

## Color y Radioactividad en Zircones

JULIO RODRIGUEZ MARTINEZ Y JESUS THOMAS GOMEZ

### Introducción

El ortosilicato de zirconio, zircón, puede presentar una interesante variabilidad en sus propiedades físicas, especialmente en el color, en función de varios factores, como son el grado de radioactividad, condición de cristalización, alteración e impurezas.

Por estas razones el estudio de las propiedades físicas y estabilidad estructural del zircón resulta altamente sugestivo.

La radioactividad del zircón radica fundamentalmente en la presencia de Th que puede sustituir isomórficamente al Zr, llegando a constituir la thorita y el zircón una serie isomórfica completa.

El uranio existente en la red, contribuye también de manera importante a la radioactividad del mineral. En algunas variedades se ha encontrado hasta un 3 por ciento de uranio y cerca de un 13 por ciento de thorio.

En algunos zircones, como consecuencia de la radiación total recibida, se produce un daño estructural, proporcional a la radiación, que afecta sensiblemente al color.

En el presente trabajo consideramos la relación entre la radioactividad de varios zircones y la estabilidad del color que poseen frente a diversas fuentes de energía.

### Descripción de las muestras

Zircón del Brasil (de nuestra colección de minerales radioactivos). Los cristales de color verde azulado poseen un tamaño próximo al centímetro y forma redondeada por la erosión, con algunas cavidades en la su-

perficie de las caras; aristas redondeadas. Brillo vítreo, fractura concoidea y dureza muy alta (próxima a 8 de la escala de Mohs).

Zircón del Museo de Ciencias Naturales de Madrid (facilitado por el Sr. Bayón). Posee un color pardo y los cristales son de medio centímetro aproximadamente. Presenta algunas muestras de erosión, pero conservando algunas aristas y formas prismáticas apuntadas en pirámides. Brillo craso, fractura concoidea, y dureza muy alta (próxima a 8 de la escala de Mohs).

Zircón de Expailly (Francia). Cristales de color rojo con cierta proporción de magnetita (13,4 %), que separamos con un imán. Formas algo erosionadas, pero se pueden ver prismas apuntados por pirámides. El tamaño es de 1-2 mm., con brillo acaramelado, fractura concoidea, algo translúcidos, y de elevada dureza (aproximadamente 8 de la escala de Mohs).

#### Medida de Radioactividad

Se empleó un contador Geiger-Müller, de ventana terminal de mica, operando a 650 voltios. Se utilizaron 0,300 g del mineral finamente dividido y extendido uniformemente en el portamuestras, situado en la ranura número 1.

Los valores obtenidos, descontada la radiación de fondo, son los siguientes:

Zircón del Brasil ... ..	41,6	cuentas	por	minuto/g
Zircón del Museo ... ..	366,6	"	"	"
Zircón de Expailly ... ..	581,7	"	"	"

Estas cuentas se deben en su totalidad a la radiación beta, ya que la alfa queda absorbida por efecto del aire y de la ventana de mica, y de la gamma sólo se mide con este tipo de contador el 1 por ciento.

La energía máxima del zircón de Expailly es 1,53 Mev, en tanto que la del zircón del Museo sólo vale 1,3 Mev, lo que supone un mayor poder de penetración para las partículas beta del zircón de Expailly.

#### Estabilidad del color

Al soplete. Por la acción del soplete durante pocos minutos se observa el siguiente cambio de color:

Zircón del Brasil: verde-azulado	—————→	gris azulado
Zircón del Museo: pardo	—————→	gris claro
Zircón de Expailly: rojo	—————→	incolore

Calentamiento gradual. Hasta 200°C no hay variación de color en ningún caso. A 400°C el zircón del Museo presenta ligera coloración amarillo-grisácea, y el de Expailly muestra una acusada decoloración a rosa. El zircón del Brasil no se decolora hasta 700°C, con pérdida parcial del brillo y color gris-azulado. A 800°C se hace amarillo-salmón, y a 900°C amarillo-grisáceo. El zircón del Museo se conserva amarillo-grisáceo hasta 900° C. El zircón de Expailly a partir de 400° C se presenta de un color rosa más o menos pálido, si bien algunos cristales mantienen tono rojizo.

Luz ultravioleta (1). Se observan los siguientes cambios de color :

Zircón del Brasil : verde-azulado	—————→	azul-grisáceo
Zircón del Museo : pardo	—————→	pardo-grisáceo
Zircón de Expailly : rojo	—————→	rojo

Fuente de radio. Los cristales se sometieron durante 72 horas a la acción de una intensa fuente de radio (2) (facilitada por el Dr. Garcia Valdecasas en el Hospital Clínico) :

Zircón del Brasil : verde-azulado	—————→	gris oscuro
Zircón del Museo : pardo	—————→	pardo oscuro
Zircón de Expailly : rojo	—————→	rojo

Ya en las primeras 24 horas se inicia un ligero cambio de color en el zircón del Brasil, volviéndose algo gris. El zircón de Expailly conserva su color rojo inicial.

*Curva de deshidratación.* En el zircón del Brasil, y en el del Museo no se encuentra prácticamente variación de peso como consecuencia del tratamiento térmico hasta 900°C. El zircón de Expailly, por el contrario, pierde una importante cantidad de agua a partir de 400° C; la forma de la curva viene representada en la figura 1. Hasta 500° C se pierde un 11,7 % de H<sub>2</sub>O, y después de una corta meseta comprendida entre 500° C y 600° C se pierde todavía un 3,6 % de H<sub>2</sub>O. Este hecho demuestra la existencia de dos tipos de agua unidos a la pared por fuerzas distintas. Posiblemente el H<sub>2</sub>O que se pierde por bajo de 600° C tenga todavía carácter dipolar, mientras que el 3,6 por ciento restante debe tener configuración tetraédrica, de-

(1) Lámpara Philips ML 160 W.

(2) Placa de 10 mg. de radio filtrada por metal monel de 0,1 mm. de espesor.

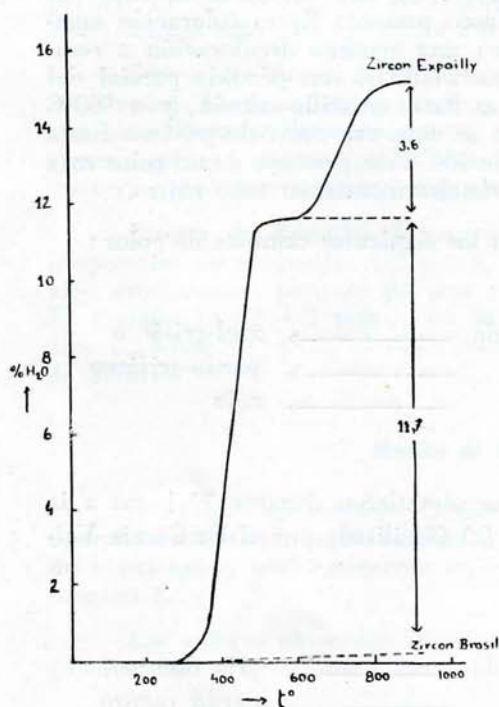


Figura 1.—Curva de deshidratación

bida a su unión con iones de mayor densidad de carga eléctrica; de acuerdo con Forslind ese enlace se puede asemejar al enlace apolar. La pérdida del primer tipo de agua supone paralelamente una pérdida de color, del que debe ser responsable al menos en parte.

Como consecuencia de la compacidad estructural no existe agua de imbibición que debería perderse principalmente a 100° C.

Las moléculas de H<sub>2</sub>O deben quedar retenidas por los enlaces libres creados por efecto de la emisión radioactiva.

#### *Análisis térmico diferencial.*

Nos ha permitido comprobar que no existe reorganización estructural de tonalidad térmica detectable. La pérdida de agua y de color en el círculo de Expailly no supone una reorganización estructural apreciable como pudiera pensarse.

### Discusión

La estabilidad de los tres tipos de zircón considerados en este trabajo es elevada, sin que se observen síntomas de isotropización por efecto de la radioactividad. Los altos valores de dureza y densidad (3) corresponden a los del zircón normal no alterado.

Sin embargo el alto contenido en agua del zircón de Expailly hace pensar en la existencia de valencias libres producidas por el efecto ionizante de las radiaciones alfa, beta y gamma, y especialmente por efecto del retroceso de los núcleos radioactivos al emitir esas radiaciones. Las moléculas de agua tienen un carácter fuertemente dipolar e incluso tetraédrico, razón por la que se necesitan temperaturas superiores a 300° C para

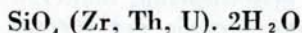
(3) Las densidades medias, determinadas con el picnómetro, han sido: Zircón del Brasil, 1,88; zircón del Museo, 1,92; y zircón de Expailly, 1,90.

lograr su separación de la red; la forma de la curva de deshidratación indica la existencia de dos tipos de agua unidas a la malla cristalina por fuerzas distintas. El primer tipo de agua, es decir, la que se pierde por debajo de 600° C, pueden representar el daño estructural existente; el segundo tipo de agua se pierde desde 600° C en adelante y puede representar la existencia de cierto grado de recristalización.

Según Frondel los zircones alterados contienen una considerable cantidad de agua, pudiéndose representar sus fórmulas por:  $Zr(SiO_4)_{1-x}(OH)_x$ . Por efecto del calentamiento se pierden los OH y se origina una recristalización del mineral, detectable por rayos X y por análisis térmico diferencial.

Nosotros no encontramos síntomas de esa recristalización en el presente caso al perderse el agua, ya que ni el análisis térmico diferencial da el pico exotérmico correspondiente, ni el análisis por rayos X evidencia diferencia de cristalización entre la muestra natural y las calentadas a 580° C y 900° C.

Por espectroscopia infrarroja hemos encontrado ausencia de OH, debiendo el agua estar al estado de  $H_2O$  fuertemente polarizada o con configuración tetraédrica, y se pierde sin causar una reorganización apreciable en la red. La fórmula del mineral debe ser:



**Color.** El color más estable frente a diversas radiaciones es el rojo del zircón de Expailly (véase la tabla I). Sin embargo la pérdida de las primeras porciones de agua a 400° y 500° C le afecta considerablemente, lo que indica que el color rojo radica en esas moléculas de agua ligadas a la red con menor fuerza y por tanto más susceptibles de deformación con absorción de radiación verde.

TABLA I

## Variación del color por la acción de diferentes energías

	Color inicial	Luz ultravioleta	Radio	Calentamiento 900° C
Zircón Brasil	verde-azulado	azul-grisáceo	gris oscuro	amar-grisáceo
Zircón Museo	pardo	pardo-grisáceo	pardo oscuro	amar-grisáceo
Zircón Expailly	rojo	rojo	rojo	rosa

El tránsito a color rosa representa la mayor rigidez de las moléculas de agua restantes. Por la acción del soplete se pierde toda el agua y el mineral se hace incoloro. Al radicar el color en las moléculas de agua ligadas a la red, se comprende la estabilidad del mismo frente a la luz ultravioleta y otras radiaciones.

El color inicial del zircón del Brasil y del Museo se afecta en todos los casos tendiendo hacia el tono gris y oscuro por efecto de las radiaciones, lo que indica que, a causa de la energía recibida, aumenta la facilidad de la red para la absorción de radiaciones luminosas. Este hecho indica que el color inicial radica en los efectos reticulares de corto rango, causados por el proceso radioactivo u otras causas. Por efecto de la radiación exterior se logra aumentar esos defectos que actúan como centros de color. El tratamiento térmico, por el contrario los retrograda o anula.

### Conclusiones

En los minerales estudiados no se observan señales de isotropización, y las propiedades físicas, como dureza y densidad, tienen valores normales.

El zircón de Expailly a pesar de su radioactividad y alto contenido en agua posee una buena cristalización, inalterable por tratamiento térmico hasta 900° C. El agua está retenida por fuerzas de distinto valor, debido a los enlaces rotos por la radioactividad. No existen grupos OH.

El calentamiento hace que se desplace la absorción luminosa hacia radiaciones más energéticas, produciendo una posible anulación de centros de color.

La radiación ultravioleta, y las  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  del radio, aumentan el daño reticular y el color se hace más oscuro al producirse una gama muy diversa de daños reticulares reforzados.

En el zircón de Expailly las moléculas de agua deben ejercer una acción protectora frente a la luz ultravioleta y radio. El color sólo se modifica por la acción del calor que ocasiona la deshidratación del mineral.

### RESUMEN

Se relacionan la radioactividad y la estabilidad de color de tres tipos de zircón frente a diversas fuentes de energía (calor, luz ultravioleta y fuente de radio). Los cambios de color nos permiten, junto con la curva de deshidratación y el análisis térmico diferencial, deducir la influencia de la radioactividad de las muestras sobre la estructura responsable de color. Se demuestra la existencia de  $H_2O$ , y la ausencia de OH, en el zircón de Expailly.

## R É S U M É

La radioactivité est en rapport avec la stabilité de la couleur de trois sortes de zircon face à diverses sources d'énergie (chaleur, rayons ultra-violet, et source de radium). Les changements de couleur nous permettent, avec la courbe de déshydratation et l'analyse thermique différentielle, d'en déduire l'influence de la radioactivité des échantillons sur la structure responsable de la couleur. On démontre l'existence d' $H_2O$  et l'absence de OH, dans le zircon d'Expailly.

## ZUSAMMENFASSUNG

Sie berichten über die Radioaktivität und die Farbbeständigkeit von drei Typen Zircon und den Widerstand zu verschiedenen Quellen der Energie (Hitze, ultraviolette Strahlen, Radium). Der Farbwechsel gestattet uns, verbunden mit der Kurve der Wasserentziehung und der Verschiedenheit der termischen Analyse, die Untersuchung, ob der Einfluss der Radioaktivität der Muster über die Gliederung der Farbe verantwortlich ist. Sie weisen die Existenz von  $H_2O$  und den Mangel von OH in zircon von Expailly nach.

## BIBLIOGRAFIA

- PABST, A., *Am. Mineral.* 37, 137-157 (1952).  
HAYASE, I., *Miner. Journ.* 1, 3, 147 (1954).  
PELLES, S., *Bull. Soc. Franc. Min.* 1-3, 447, (1954).  
FRONDEL, C., 2 *Nuclear Engineering and Science Conference, paper no. 57*  
-Nesc- 32 (1957).