

Zirkoon: in lichtjaren gemeten

door Axel Emmermann
axel.emmermann@telenet.be

Zirkoon is voor geologen een uiterst belangrijk mineraal. Het is een van de belangrijkste mineralen voor het dateren van gesteenten en sedimenten. Zirkoon is namelijk op alle fronten een 'overlever'. Dit silicaat van zirkonium, $ZrSiO_4$, is erg hard en chemisch vrij inert. Daardoor is het mineraal zeer erosiebestendig. Het heeft bovendien een hoog smeltpunt en dat is voor geologen zowat de 'kers op de taart'. Die combinatie van eigenschappen zorgt er namelijk voor dat zirkoonkristallen of -korrels onveranderd verschillende metamorfose-cycli kunnen doorstaan. Zirkoon is daardoor niet erg zeldzaam. We vinden het vrijwel overal terug in kleine korreltjes in sedimenten, vulkanische uitvloeiingen, plutonische en metamorfe gesteenten.

Geologische klok

Waarom is zirkoon eigenlijk zo'n goede geologische klok? Wel, bij zijn ontstaan neemt zirkoon vrijwel altijd kleine hoeveelheden uranium en thorium op in het kristalrooster. Die twee elementen zijn radio-isotopen: ze maken het kristal radioactief. Telkens wanneer een uranium- of thoriumatoom uiteenvalt stuurt het een pakketje straling door het kristal. Die straling beschadigt de strakke organisatie van het kristal in de onmiddellijke omgeving van het uiteengevallen atoom. De energie van de straling is groot genoeg om elektronen weg te slaan van atomen, waardoor chemische bindingen verbroken kunnen worden en radicalen ontstaan. Die elektronen kunnen ingevangen worden op 'lege plaatsen' in het kristalrooster. Dat elektron plus het radicaal gaan bepaalde golflengten van doorvallend licht absorberen en op die manier het kristal een kleur geven. Zulke sites in een door straling beschadigd kristal worden dan ook f-centers genoemd (naar het Duitse woord: farbenzentern). Met het verstrijken van de tijd gaan zirkoonkristallen dus stralingsschade accumuleren waardoor ze dof en ondoorzichtig worden. Die schade is echter niet onomkeerbaar! Door het kristal te verwarmen tot op enkele honderden graden, waardoor het kristalrooster hevig gaat trillen, wordt de stralingsschade teniet gedaan. Dit betekent echter ook dat de ingevangen elektronen van de f-centers gaan recombineren met de vrije radicalen. Hierbij zetten die elektronen hun potentiële energie om in fotonen, een verschijnsel dat we kennen als thermoluminescentie. De mate waarin zirkoonkristallen gaan oplichten bij verhitting is dus een indicatie voor de ouderdom van het gesteente waarin ze voorkomen, vooropgesteld dat het om een vulkanisch gesteente gaat.

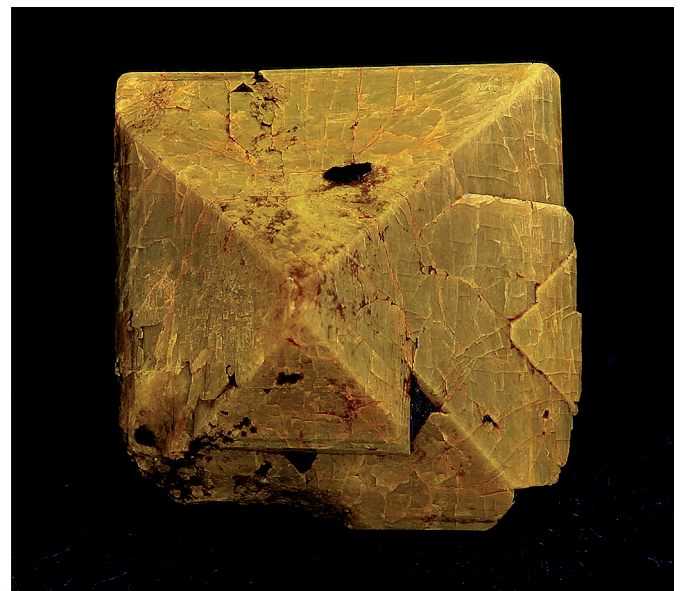
Sedimentgesteente

Voor zirkoonkristalletjes in sedimentgesteente ligt de situatie iets anders. Het accumuleren van f-centers in zirkoonkristallen is namelijk vergelijkbaar met het lopen van een chronometer. Hoe meer tijd verstrijkt, hoe meer f-centers je aantreft in het kristal. Zoals elke goede chronometer kan je deze accumulatie ook resetten. Gewoon zonlicht heeft genoeg energie om de vrije elektronen in de f-centers terug op hun plaats te laten vallen. Als je dus kleine zirkoonkristalletjes blootstelt aan zonlicht, verliezen zij hun thermoluminescentie. Wanneer zirkoonhoudend gesteente erodeert vormt zich zirkoonzand. Dit zware zand wordt tussen het moment van de erosie en de afzetting in placers blootgesteld aan daglicht. Immers, wanneer zirkoonkorreltjes door water of wind uit het moedergesteente geërodeerd worden verblijven zij gedurende enige tijd in de open lucht en worden dus blootgesteld aan het licht van de zon. Kleine en niet te donker gekleurde kristalletjes worden op die manier zo goed als volledig ontdaan van stralingsschade (donkere of door insluitingen troebele en grote kristallen laten niet voldoende licht door om daardoor gereset te worden). Wanneer ze ingesloten

worden in sedimenten worden ze opnieuw afgesloten van het licht en begint de geologische stralingsteller weer te lopen. Deze meting van de thermoluminescentie is zo nauwkeurig dat men er reeds in geslaagd is sedimentatie te dateren die slechts 175 jaar oud is (Ameland-zand waarvan de sedimentatiegeschiedenis bekend is. De meting gaf 183 jaar op, netjes binnen de geschatte foutenmarge). Men hoopt binnenkort, met aangepaste instrumentatie, zelfs extreem jonge sedimentatie te kunnen dateren: tot minimaal één jaar oud! Dit zou natuurlijk bijzonder nuttig kunnen blijken in het opsporen van milieudelicten.

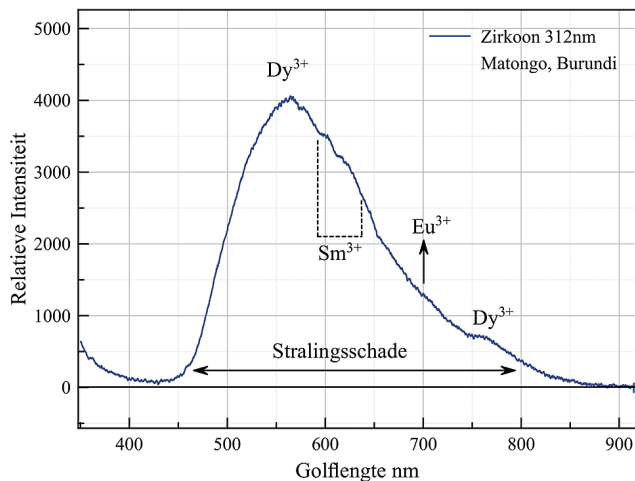
Roosterfouten en zeldzame aarden

Zirkoon is, naast thermoluminescent, ook kathodeluminescent en vertoont vaak een fraaie fluorescentie onder korte- en middengolf-UV. Er zijn reeds flink wat theorieën geopperd om de fluorescentie van zirkoon te verklaren, van hafnium tot mangaan en zeldzame aarden. Manuel Robbins heeft het in 'Fluorescence, Gems and Minerals under Ultraviolet Light' over dysprosium als meest waarschijnlijke kandidaat. A.S. Marfunin schrijft in zijn boek 'Spectroscopy Luminescence and Radiation Centers in Minerals' over een "breedbandemissie in het gele en rode gebied van het spectrum" ten gevolge van stralingsschade aan het kristalstelsel. Wanneer we de foto bekijken valt het inderdaad op dat het kristal sterk metamict is. Metamictisatie is een verschijnsel waarbij het kristalrooster van een kristal gedeeltelijk wordt afgebroken door radioactieve straling van de ingesloten of intrinsiek aanwezige radio-isotopen. Metamictic kristallen zijn vaak dof en donker gekleurd. Afb. 1. Gorobets & Rogojine vermelden in hun referentietabellen dan weer een aantal zeldzame aarden. De waarheid is waarschijnlijk een mengsel van dat alles. Het spectrum vertoont inderdaad een brede piek, zoals



Afb. 1. Zirkoon, Matongo, Burundi onder MW-UV. Stacked focus image. Afmeting 12mm. Foto: Axel Emmermann

Marfunin beschrijft. Op deze piek vinden we een aantal kleinere pieken en piekverbredingen terug waarvan de golflengten direct aan de referentietabel kunnen worden gelinkt in het 'Luminescent Spectra of Minerals – Reference Book' van Gorobets &



Afb. 2. Emissiespectrum van zirkoon, Matongo, onder 312 nm UV bij kamertemperatuur. Meting en grafiek: Axel Emmermann (MKA).

Rogojine (afb. 2). De oorzaak van de fluorescentie van dit specimen is dus hoogstwaarschijnlijk een mix van roosterfouten door straling en de aanwezigheid van zeldzame aarden, met driewaardig dysprosium als hoofdrolspeler.

Bronnen

- H.J. van Es, promotie Universiteit Groningen. *Thermoluminescence dating of sediments using mineral zircon.*
- Manuel Robbins, *Fluorescence, Gems and Minerals under Ultraviolet Light.*
- A.S. Marfunin, *Spectroscopy Luminescence and Radiation Centers in Minerals.*
- Gorobets & Rogojine, *Luminescent Spectra of Minerals – Reference Book.*

Wat is fluorescentie?

Fluorescentie is een vorm van luminescentie waarbij een stof bestraald wordt met licht van een bepaalde golflengte en dan zelf licht van een (meestal) langere golflengte gaat uitzenden. Absorptie van fotonen met een bepaalde golflengte leidt in een dergelijk geval tot de bijna onmiddellijke uitzending van fotonen met een meestal langere golflengte. Het uitzenden van licht door de bestraalde substantie eindigt bijna ogenblikkelijk na het stopzetten van de bestraling. Dit onderscheidt fluorescentie van fosforescentie, waarbij het uitzenden van licht nog enige tijd doorgaat nadat de exciterende bestraling beëindigd werd. Traditioneel spreken we van fluorescentie wanneer aan enkele voorwaarden voldaan wordt:

Ten eerste dient de exciterende straling van elektromagnetische oorsprong te zijn, dat wil zeggen: fotonen. Sommige stoffen fluoresceren wanneer zij bestraald worden met elektronen. We spreken dan echter niet van fluorescentie maar van luminescentie, meer bepaald kathodeluminescentie. Ten tweede dient de uittredende straling in het zichtbare gebied van het spectrum te liggen. Gemakshalve spreken we echter tegenwoordig ook van fluorescentie wanneer het uitgezonden licht in het UV of infrarode deel van het spectrum valt. Er zijn slechts weinig mineralen bekend waarvan de kleur in gewoon licht gelijk is aan de fluorescentiekleur. Robijn is hier een goed voorbeeld van. Bij de meeste mineralen is er echter geen relatie tussen de kleur bij daglicht en de kleur van de fluorescentie.

Veel mineralen zijn nog niet ontdekt

door A.J. (Tom) van Loon
Valle del Portet 17, 03726 Benitachell, Spanje
Geocom.VanLoon@gmail.com

Momenteel kennen we bijna 5000 officieel door de International Mineralogical Association erkende mineralen. Regelmatig worden er nog nieuwe mineralen ontdekt, meestal als minuscule insluitsels in andere mineralen. Maar tussen de ruim 1500 mineralen die volgens een recente Amerikaanse studie ergens op aarde nog op ontdekking liggen te wachten, moeten er ook nog mineralen met 'normale' (met het blote oog zichtbare) afmetingen zijn. Alleen zijn die waarschijnlijk heel zeldzaam.

Robert Hazen is een mineraloog die telkens weer de aandacht weet te trekken doordat hij met zijn team mineralen op een wat ongebruikelijke manier benadert. Het is dan ook meer dan terecht dat er inmiddels een mineraal, hazeniet ($\text{KNaMg}_2(\text{PO}_4) \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), naar hem is vernoemd (afb. 1). Hazen leidde onder meer uit kwikmineralen af hoe die mineralen in de loop der tijd zijn 'geëvolueerd' tot steeds meer soorten [1]. Ook bestudeerde hij hoe vanaf het ontstaan van het zonnestelsel steeds meer mineralen konden ontstaan door nieuwe omstandigheden op de aarde, met name door de toename van zuurstof in de atmosfeer [2].

Nu heeft Hazen weer een bijzonder artikel gepubliceerd, waarin hij verklaart waarom nog veel mineralen (en dat moeten er volgens zijn theoretische benadering maar liefst 1563 zijn) tot nu toe niet zijn gevonden.

De verspreiding van mineralen

Sommige mineralen komen bijna overal voor. Kwarts is daarvan het meest bekend omdat een groot deel van de aardkorst eruit is opgebouwd. De aardmantel bestaat echter bijna volledig uit bridgmaniet [3]. Kwarts komt in de aardmantel waarschijnlijk niet voor, terwijl bridgmaniet juist uiterst schaars is in de aardkorst. Dat hangt uiteraard samen met de omstandigheden waaronder mineralen kunnen bestaan en stabiel zijn. Zo vormden veel in de aardkorst voorkomende mineralen zich pas nadat de aarde een zuurstofrijke atmosfeer kreeg, waardoor oxidatieprocessen konden optreden. De zuurstofrijke atmosfeer schiep ook mogelijkheden voor leven. Biologische processen zijn, volgens de huidige inzichten, (mede)verantwoordelijk voor het ontstaan van ongeveer twee derde van alle mineralen die we nu kennen. Van biologische processen afhankelijke mineralen werden