

**MARIE CURIE, MINERALES Y LOS
DESCUBRIMIENTOS DEL RADIO Y
LA SERIE RADIATIVA DEL
URANIO**



Cesar Menor Salvan

2016

MARIE CURIE, MINERALES Y LOS DESCUBRIMIENTOS DEL RADIO Y LA SERIE RADIATIVA DEL URANIO

César Menor-Salván

Resumen: En 1898, Pierre y Marie Curie publicaron tres descubrimientos históricos: Primero, que los minerales de uranio eran mucho más radiactivos que sus equivalentes sintéticos; segundo, el descubrimiento del polonio y por último el descubrimiento del radio. Pocos son conscientes actualmente de que las investigaciones de Marie Curie eran esencialmente mineralógicas. En éste texto, vamos a repasar la importancia de los minerales en su trabajo y recrear el descubrimiento del radio, tal como los Curie lo llevaron a cabo.

Los inicios de la era atómica

A principios del S. XIX, el gran químico sueco Jacob von Berzelius (1779-1848) observó que algunos minerales de uranio sufrían la **metamictización**, o pérdida de la estructura cristalina, debida a millones de años de emisión de radiaciones.



Mineral metamítico: brannerita, un óxido de uranio, titanio y tierras raras.

Aunque el uranio fue descubierto por el químico alemán Martin Heinrich Klaproth en 1789 y finalmente aislado en forma de metal por el francés Eugène Péligot en 1841, nadie podía explicar el fenómeno de metamictización. Aunque Berzelius intuyó que éstos minerales tenían una propiedad especial desconocida, haría falta llegar a las postrimerías del siglo XX para descubrir el secreto del uranio

y su radiactividad. En el descubrimiento de la radiactividad, nuevos elementos relacionados con ella y sus aplicaciones jugaron un papel esencial los minerales. Vamos a hacer un sencillo repaso por la Historia temprana del fenómeno físico más decisivo para nuestra sociedad, que se extiende desde la última década del siglo XIX a la primera del XX.

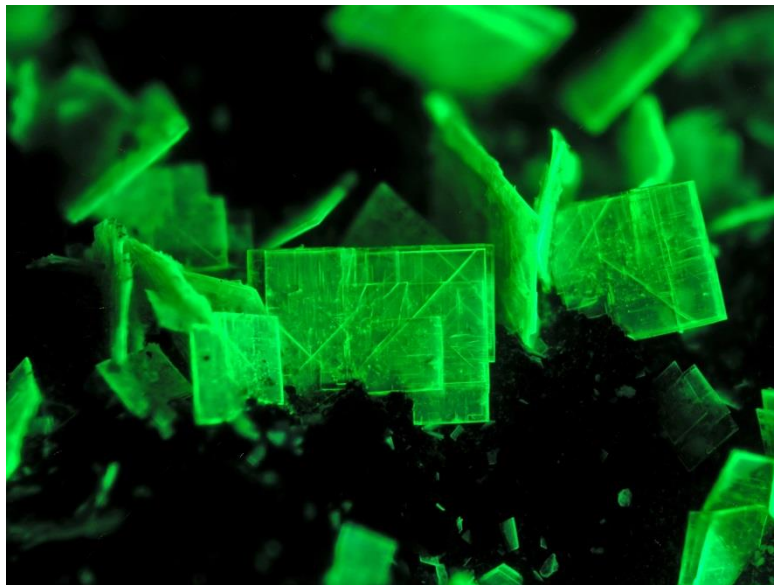
La “era atómica” comienza en una fecha muy concreta: diciembre de 1895, cuando el físico Wilhelm Roentgen publicó un descubrimiento extraordinario: cuando se enfoca un haz de electrones en la pared de vidrio de un tubo de vacío, este vidrio resplandece con una bella fluorescencia y emite una radiación sorprendente. Esta radiación es totalmente invisible, se propaga de un modo similar a la luz y atraviesa cualquier objeto que se interponga en su camino. Además impresiona las placas fotográficas al igual que la luz, pero con una propiedad interesante: si se interpone la mano puede observarse la sombra de los huesos en la placa. Este descubrimiento sentaba las bases de un método de análisis químico fundamental actualmente: la fluorescencia de rayos X (XRF). Roentgen, que en un principio mantuvo en secreto sus investigaciones por temor a que le tomaran por loco al

investigar “la luz invisible que atraviesa paredes”, finalmente envió algunas radiografías que había obtenido, junto con su estudio, al prestigioso científico francés Henri Poincaré. En su carta, Roentgen terminaba con la frase “*y ahora el Diablo ha sido liberado*”, que resultaría profética, pues era el primer paso en una historia que tendría su punto álgido medio siglo después, al final de la Segunda Guerra Mundial.

En enero de 1896, Poincaré expuso a los académicos el trabajo de su colega alemán en una sesión histórica de la Academia de Ciencias de París y expuso la hipótesis de que la fluorescencia, la fosforescencia y la emisión de radiaciones invisibles y penetrantes, que llamaron rayos X por su naturaleza desconocida, eran fenómenos asociados. El descubrimiento de la fluorescencia de rayos X por Roentgen fue uno de los raros casos en los que la tecnología precede al descubrimiento de los fenómenos naturales en la que se basa.

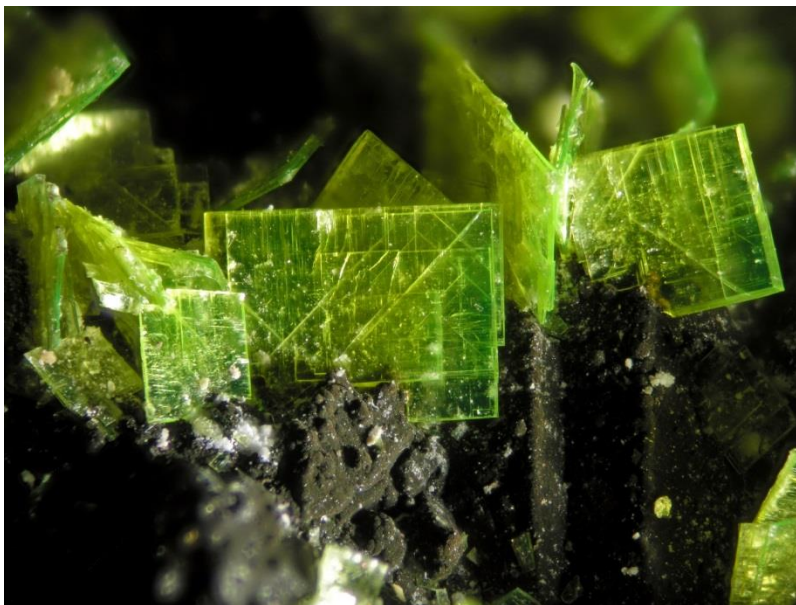
Becquerel y el descubrimiento de la radiactividad

Henri Becquerel, que estaba presente en esa sesión, llevaba mucho tiempo estudiando los fenómenos de la fluorescencia y la fosforescencia y rápidamente se puso a trabajar sobre el tema para comprobar si todas las sustancias fosforescentes emitían rayos X. Por su posición de profesor de Física en el Museo de Historia Natural de París, estaba bien equipado y disponía de una buena colección de minerales con los que trabajar. Entre las sustancias fosforescentes escogió una sal de uranio en sus experimentos: el sulfato doble de uranilo y potasio. Esta elección, así como su interés por el fenómeno de la fluorescencia y fosforescencia, no es casual: el padre de Henri, Alexandre E. Becquerel, ya había estudiado los minerales de uranio, observando la fluorescencia y fosforescencia.



Autunita (fosfato de uranilo y calcio) fotografiada con la luz emitida por su propia fluorescencia. La hipótesis de Poincaré, sobre la que trabajó Becquerel, era que la fluorescencia y fosforescencia estaba relacionada con la radiactividad. Becquerel descubrió que la

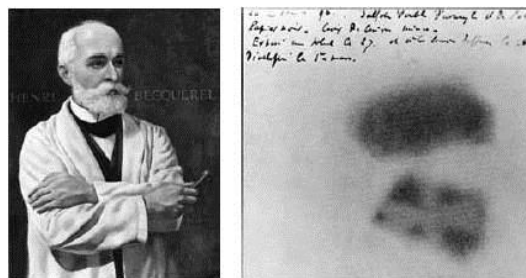
radiactividad se debía al uranio, independientemente de la fluorescencia (Muestra de la [mina Assunção](#), Portugal).



Mismo mineral de la imagen anterior, autunita (fosfato de uranio y calcio) fotografiado con iluminación normal. La fluorescencia es debida a la especie química uranilo (UO_2^{2+}) sin relación con el fenómeno de la radiactividad.

Tras “cargar” la sal de uranio por exposición al sol durante unas horas, la colocó sobre una placa fotográfica envuelta en papel negro. Tal como esperaba, la placa quedó impresionada. Al final del día, guardó las placas reveladas junto a una placa virgen y la sal de uranio en un cajón con intención de repetir el experimento, pero al día siguiente el cielo apareció nublado. Tras varios días el sol reapareció y antes de repetir el experimento quiso comprobar el estado de la placa, observando con sorpresa que estaba velada, con la forma del recipiente de la sal de uranio claramente marcada.

Becquerel comprobó que todos los compuestos y minerales de uranio, incluida la negra uraninita, independientemente de su fosforescencia o fluorescencia, emitían la misma radiación semejante a los rayos X y que llamó *rayos uránicos*.



Evidencia obtenida por Becquerel de la radiactividad: imagen de una cruz obtenida con un mineral de uranio

Becquerel, además, realizó importantes observaciones, como que los rayos desprendidos por el uranio podían volver conductores a los gases (principio sobre el que se crearían detectores como la cámara de ionización o el tubo Geiger-Muller) y también observó que los misteriosos rayos podían ser atenuados por espesores crecientes de metales. Curiosamente, sus resultados no recibieron mucha atención por parte de sus colegas, que no mostraron ningún interés ni entusiasmo por los rayos

uránicos ni supieron ver la importancia del descubrimiento. Becquerel, decepcionado por la falta de impacto de su trabajo, abandonó el estudio de la radiactividad en 1897. Tan sólo Gerhard Carl Schmidt (1865-1949) se interesó en el trabajo de Becquerel y descubrió la radiactividad de los minerales de torio en 1898, justo dos meses antes de los grandes descubrimientos de los Curie.

Marie y Pierre Curie: el comienzo de una nueva época

Las comunicaciones de Becquerel a la Academia de Ciencias no cayeron en saco roto: una joven franco-polaca acababa de encontrar un tema perfecto para su tesis doctoral: En 1897, Marie Skłodowska Curie emprendió el estudio sistemático de la radiación descubierta por Becquerel. Su marido Pierre Curie diseñó para ello el electrómetro y la primera “cámara de ionización”, un tipo de detector que aún se utiliza hoy en día, aprovechando los trabajos sobre piezoelectricidad que había realizado con cristales de cuarzo y el descubrimiento de Becquerel del poder ionizante de la radiación.

Marie Curie examinó numerosas sustancias y todos los minerales de la colección de la Escuela de Física y Química de París, mas algunas donaciones de amigos (por ejemplo, el famoso químico Moissan la cedió una muestra de uranio metálico) para ver si otras sustancias emiten radiaciones. Aprovechando el descubrimiento de la radiactividad del torio, partió de la hipótesis de que la radiactividad (término acuñado por ella misma) debía ser una propiedad de determinados elementos e hizo un descubrimiento crucial: la torbernita (llamada generalmente calcocita en aquella

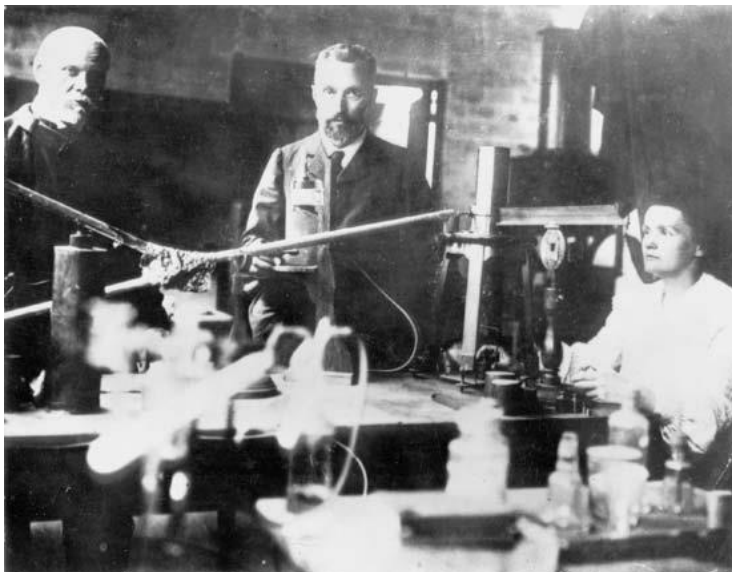
época), un fosfato natural de uranilo y cobre era mucho mas radiactiva que el uranio puro. Para corroborarlo, fabricó una torbernita sintética, pero ésta no era más activa que cualquier sal de uranio pura o que el uranio metálico. Concluyó entonces, correctamente, que los minerales de uranio deberían contener otros elementos desconocidos más radiactivos que este.

	Ampères.
Uranium légèrement carburé.....	24×10^{-12}
Oxyde noir d'uranium U^2O^3	27 »
Oxyde vert d'uranium U^3O^8	18 »
Uranates d'ammonium, de potassium, de sodium, environ.....	12 »
Acide uranique hydraté.....	6 »
Azotate d'uranyle, sulfate uraneux, sulfate d'uranyle et de potassium, environ.....	7 »
Chalcolite artificielle (phosphate de cuivre et d'uranyle).....	9 »
Oxyde de thorium en couche de 0 ^{mm} , 25 d'épaisseur.....	22 »
Oxyde de thorium en couche de 6 ^{mm} d'épaisseur.....	53 »
Sulfate de thorium.....	8 »
Fluoxytantalate de potassium.....	2×10^{-12}
Fluoxyniobate de potassium et oxyde de cérium.....	0,3 »
Pechblende de Johanngeorgenstadt.....	83 »
» de Cornwallis.....	16 »
» de Joachimsthal et de Pzibran.....	67 »
Chalcolite naturelle.....	52 »
Autunite.....	27 »
Thorites diverses..... de 2 à	14 »
Orangite.....	20 »
Samarските.....	11 »
Fergusonite, monazite, xénotime, niobite, æschinite..... de 3 à	7 »
Clèveite très active.....	

Tabla original del trabajo de Marie Curie publicado por la Academia de Ciencias de París en 1898, donde muestra el estudio sistemático de la radiactividad emitida por minerales y compuestos de uranio. El resultado mas llamativo es respecto a la chalcolita (Torbernita en su denominación actual). La torbernita natural es casi 6 veces mas radiactiva que la artificial.

Su trabajo con la radiactividad de minerales la sirvió para obtener su doctorado, con un tribunal en el que estaban dos premios Nobel que también forman parte de la Historia de la Ciencia: Gabriel Lippmann y Henri Moissan. Esta perspectiva apasionante hizo que su marido se uniera a ella y, en 1898, lograron purificar a partir de minerales de uranio una fracción que contenía un tipo de bismuto activo, un nuevo elemento muy radiactivo con

propiedades similares al bismuto al que bautizaron **polonio**. Consiguieron tras



Marie y Pierre Curie junto con Gustave Bémont. Las contribuciones de éste químico francés son olvidadas hasta el punto de que su imagen es con frecuencia recortada en ésta foto.

este éxito que los propietarios de las minas de uranio de Joachimsthal, en la República Checa (que se explotaba de modo limitado para su uso en cerámica y coloreado de vidrios) les cedieran varias toneladas de estériles del procesado de la uraninita, en los que se había extraído la mayor parte del uranio, con lo que ya tenían el primer paso de la laboriosa concentración de los elementos activos.

En 1898 habían conseguido concentrar el radio en forma de radiobarita (sulfato de bario y radio), pero esto era insuficiente para caracterizar el nuevo elemento. Tras ello emprendieron la extenuante tarea de purificar el radio, realizándolo además en precarias condiciones en un cobertizo, lograron obtener, en 1902, un decigramo de radio en forma de cloruro de radio puro (RaCl_2) a partir de la uraninita de

Joachimsthal. En la purificación emprendieron un laborioso y sumamente tedioso proceso de cristalización fraccionada, aprovechando que la solubilidad de los cloruros alcalinotérreos disminuye al aumentar la masa atómica. Es decir, el cloruro de calcio es el más soluble y la solubilidad desciende gradualmente siendo el cloruro de radio el menos soluble, cristalizando en primer lugar al evaporar la solución y enriqueciéndose los cristales gradualmente en los elementos más pesados.

El momento en el que los dos científicos observan en la penumbra del laboratorio la luminiscencia del cloruro de radio purificado es uno de los momentos más famosos de la historia de la Ciencia. El radio era tan activo que desprendía luz y calor y su radiación podía fundir hielo, convertir el oxígeno en ozono o provocar quemaduras en la piel.



Uraninita (pitchblenda) de las minas de Joachimstahl (Bohemia, Rep. Checa) de donde se extrajo el radio y polonio.

Por estos trabajos, Becquerel, P. Curie y M. Curie recibieron el premio Nobel de Física en 1903, y M. Curie recibió el premio Nobel de Química en 1911. La

puerta a la comprensión de la radiactividad, sus posibilidades prácticas y la comprensión más profunda del átomo había quedado abierta y todo fue a partir de los minerales de uranio. Una figura injustamente olvidada, tanto en los Nobel como en la Historia del descubrimiento del polonio y el radio es la del químico francés Gustave Bémont, que puso a punto las “marchas analíticas” utilizadas en el aislamiento del polonio y el radio y jugó un papel fundamental en el descubrimiento de éstos elementos.



Cristal de monacita-Ce (fosfato de cerio) de la Sierra Albarrana (Córdoba). Marie Curie observó que muchos minerales de tierras raras, como éste, eran radiactivos debido a que contenían uranio o torio.

Asociada a la investigación del radio, Marie Curie hizo otros descubrimientos también muy importantes para diferentes campos. Descubrió la radiactividad natural del potasio, que posteriormente se supo que se debe al potasio-40, isótopo de larga vida media (1278 millones de años) e investigó los efectos de la radiactividad sobre los tejidos vivos: observó los daños que puede provocar, experimentando en ella misma los efectos de la radiación (y que finalmente la llevaron a sufrir leucemia) y descubrió que el tejido tumoral sufre daños por radiación más rápida e

intensamente que el tejido sano, sentando las bases de la radioterapia.

Los minerales: protagonistas olvidados

No es casual que la torbernita (fosfato de uranilo y cobre) tuviera un papel protagonista en el inicio de la historia de la radiactividad. Es un mineral llamativo, que forma bonitos cristales de color verde, y su presencia en muchos yacimientos de cobre se conoce desde hace mucho tiempo. A diferencia de la autunita, la torbernita no es fluorescente, debido a un efecto de apantallamiento o quenching por el cobre, lo que la hizo interesante en los primeros estudios sobre radiactividad llevados a cabo en la década de 1890.

Ya en 1801 se cita la presencia de torbernita en las minas de Colmenar Viejo y Naranjo, en 1862, la cita como laminillas y cristales en las minas de cobre de Torrelodones. En 1864, Casiano del Prado señala la presencia de minerales de uranio ampliamente distribuidos en la provincia de Madrid. La presencia del uranio en la sierra madrileña era conocida prácticamente desde que Klaproth descubriera el elemento, pues en 1798 aparece la uraninita en el inventario del Real Gabinete de Historia Natural de Madrid.



Torbernita de la mina de cobre y uranio de Arroyo Trofas (Torrelodones, Madrid)

Gracias a los conocimientos adquiridos sobre el nuevo y fascinante fenómeno, José Muñoz del Castillo constituye el Laboratorio de Radiactividad en 1902, en el que comienza un estudio sistemático de la radiactividad de los yacimientos españoles y de los manantiales de aguas minerales. En 1905 descubre la radiactividad de los minerales de la mina de cobre “antigua Pilar” de Colmenarejo y en 1906 describe lo que él denomina “las 5 manchas radiactivas” en la península, que se corresponden con las principales zonas en las que encuentran minerales

radiactivos, así como la descripción de 24 manantiales cuyas aguas muestran una radiactividad más o menos elevada, entre ellas las del manantial de Vichy Catalan (Gerona) y Mondariz (Pontevedra). La primera “mancha radiactiva” descrita por Muñoz del Castillo comprende las localidades madrileñas de Colmenar Viejo, Torreloredones, Colmenarejo, Galapagar y San Rafael, en cuyos yacimientos encuentran principalmente torbernita, a la que describen como intensamente radiactiva.

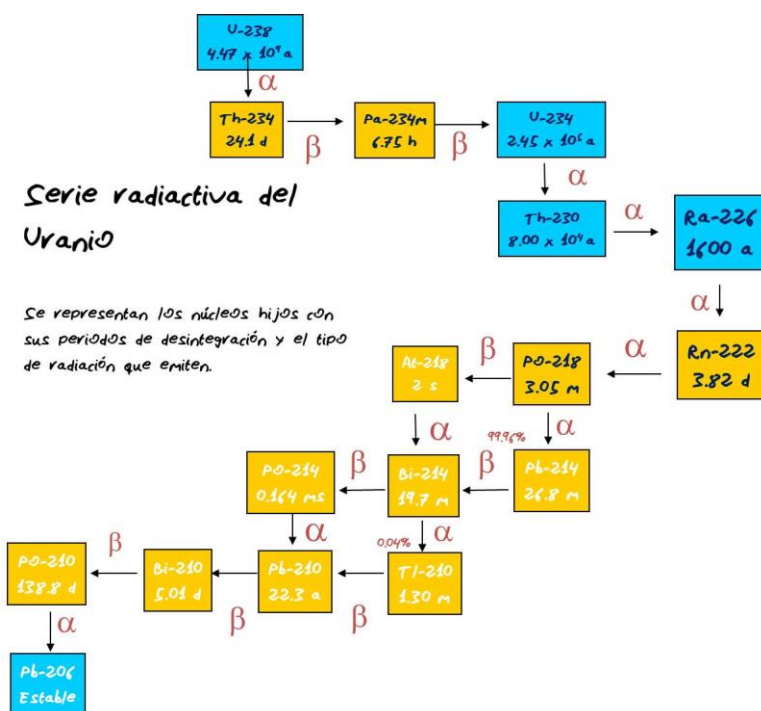


La torbernita (fosfato de uranilo y cobre) fue uno de los materiales protagonistas en el descubrimiento de la radiactividad. En la imagen, torbernita de la mina de uranio de El Berrocal (Toledo)

Salvador Calderón en 1910 comenta la frecuencia con la que aparecen los cristales de “fosfato de uranio” en la Sierra de Guadarrama y cita el trabajo de 1904 de Muñoz del Castillo en el que este autor demuestra la intensa emisión radiactiva de las torbernitas de la Sierra

de Guadarrama, en particular las procedentes de Colmenar Viejo, sugiriendo la posibilidad de que contengan “substancias más activas que el uranio” (sic).

Cuando Calderón publicó su libro en 1910, el estudio de la radiactividad en minerales de uranio ya había avanzado mucho y otro pionero, el científico estadounidense Bertram Boltwood había publicado en 1904 la demostración de que los elementos descubiertos por los Curie, el polonio y el radio, procedían de la desintegración del uranio y están presentes en todos los minerales.



Se muestran las reacciones, periodo de semidesintegración de cada isótopo y la radiación emitida en la desintegración del uranio-238, isótopo mas abundante del elemento en los átomos. Tras 4470 millones de años, el 50% de una cantidad dada de uranio-238 se ha transformado en plomo.

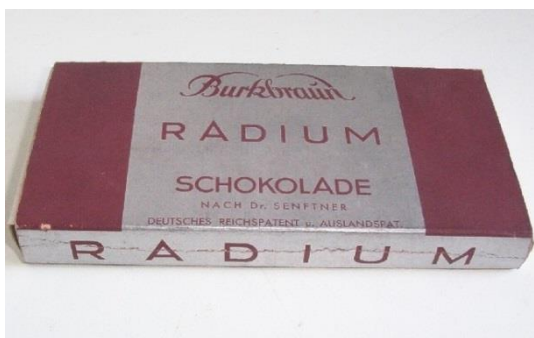
Boltwood identificó el plomo radiogénico, descubrió que el radio procedía de la desintegración de una forma de torio (a la que llamó ionio, actualmente sabemos que es el isótopo torio-230), estableció la relación genética entre el uranio, torio-230, radio y plomo y descubrió que el actinio es un producto de desintegración del uranio.

Boltwood fué el primero, en 1907, en datar la edad de rocas y minerales utilizando la relación uranio/plomo, encontrando rocas de hasta 2200 millones de años, lo que supuso una revolución, al disponer de la primera estimación veraz sobre la edad de la Tierra. Cuando Boltwood realizó su trabajo, aun muchos geólogos consideraban que la Tierra no tenía más de 100 millones de años e incluso se defendía por parte de los académicos religiosos conservadores que no tenía más de 6000 años. Por desgracia, Boltwood murió muy joven, suicidándose tras una larga y profunda depresión, lo cual impidió que, con su mente privilegiada, hiciera más descubrimientos.

Así, la presencia de elementos muy activos en minerales de uranio, descendientes de él por desintegración, era un hecho sobradamente conocido y contrastado en la comunidad científica internacional. Es difícil de explicar por qué Calderón no se hace eco de estos trabajos, cuando la hipótesis de los elementos más activos que el uranio ya se había formulado y comprobado 4 años antes del trabajo de Muñoz del Castillo. ¿Quizá debido a la tradicional desconexión de España del ambiente científico internacional? En cualquier caso, el trabajo de Muñoz del Castillo y su Laboratorio de Radiactividad ha sido una importante referencia con el comienzo del interés estratégico en los yacimientos de uranio. En los años 50 del siglo XX se constituye la Junta de Energía Nuclear (JEN), uno de cuyos trabajos más importantes es la revisión

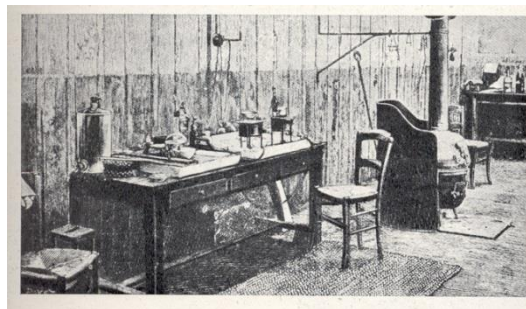
y estudio sistemático de todos los yacimientos e indicios radiactivos del país, en busca del “oro de la era nuclear”, como fue definido en cierta ocasión, sabedores de su creciente importancia estratégica.

Siguiendo la estela de trabajos similares llevados a cabo en USA, los investigadores se empeñaban en cuidadosos trabajos de campo, peinando los indicios con escintilómetros y contadores Geiger en busca de muestras de uranio, llegándose a catalogar toda aparición de minerales radiactivos en la península por pequeña que fuese. Como resultado de estos intensos trabajos, se desarrollaron yacimientos viables como las minas de la zona de Ciudad Rodrigo en Salamanca, las minas de Albalá o Andujar, entre otras. Comenzaba la *fiebre del uranio*, primero por la incipiente industria del radio, elemento al que al principio se le atribuyeron mágicas propiedades terapéuticas, llegando a venderse preparados radiactivos con radio en farmacias, y después tras el descubrimiento de la fisión nuclear.



Antes de que se conocieran los riesgos de la radiactividad, la floreciente industria del radio producía cosméticos, píldoras revitalizantes, aguas, chocolates, etc. convencidos de sus propiedades curativas y energéticas. En la imagen, chocolate con radio, para mantener la salud y la juventud, según se promocionaba en la época.

Separación y purificación del radio a partir de minerales



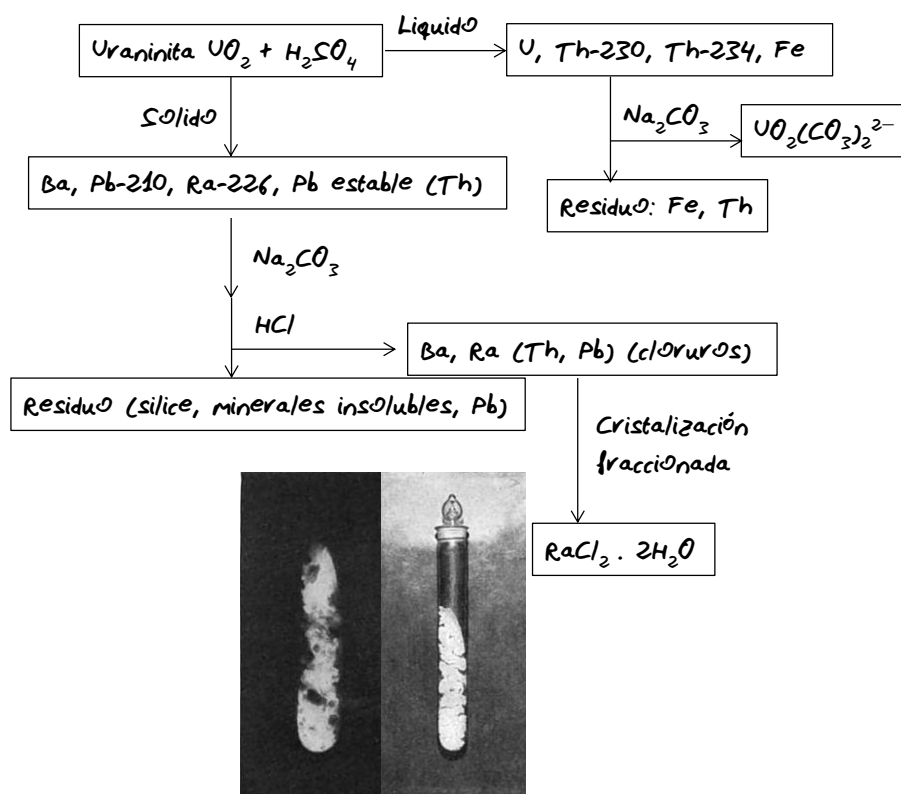
Laboratorio de Marie y Pierre Curie, donde obtuvieron el radio y polonio

En diciembre de 1898, los Curie anunciaron el descubrimiento del radio tras un complejo proceso diseñado por Gustave Bémont y Marie Curie. Actualmente, la separación de radio a partir de minerales puede parecer sencilla (aunque laboriosa), pero, en la época del descubrimiento, separar un elemento desconocido sin algunos “trucos” actuales (como la extracción con solventes orgánicos) y basándose solo en las propiedades predichas por su posible posición en la tabla periódica, averiguada tras observar que la radiactividad siempre iba acompañando al bario, era una tarea que requirió imaginación, e intenso trabajo.

Los primeros experimentos que llevaron al descubrimiento del polonio se hicieron siguiendo aproximadamente la *marcha del sulfhídrico* bien conocida por los químicos clásicos. En la separación del bario en la marcha se observaba una actividad intensa producida por el radio, análogo al bario. En la purificación del radio, el procedimiento inicial comenzaba con el *leaching* o ataque de la uraninita con ácido sulfúrico y añadiendo carbonato o cloruro de bario. El uranio se separa en forma soluble (sulfato de uranilo), junto con hierro, una impureza común. Posteriormente el uranio puede

recuperarse. En el residuo quedan minerales insolubles y una mezcla de sulfato de bario, radio y plomo (originado por la desintegración del

uranio, al igual que el radio). Hirviendo el residuo con una solución de carbonato sódico, se transforman los sulfatos en carbonatos.



Separación del radio tal como la llevaron a cabo los Curie. En las imágenes, cloruro de radio concentrado obtenido y fotografiado por Marie Curie en la oscuridad, manifestando su luminiscencia.

El residuo con carbonatos se lava y se ataca con ácido clorhídrico, lo que solubiliza el bario y el radio y el plomo (que puede quedar en el residuo si está en cantidad apreciable, debido a la baja solubilidad del PbCl_2) en forma de cloruros. La mezcla de cloruros se refinaba por cristalización fraccionada. Unos años después de la primera obtención de un decigramo de cloruro de radio puro, Marie Curie obtuvo suficiente sal de radio como para obtener una pequeña cantidad del elemento en forma de metal, aislado mediante electrolisis.



Visualización de la diferencia entre la actividad del uranio y el radio. Peróxido de uranio puro (izquierda) es 10 veces menos

activo que el sulfato de bario con el radio contenido en la misma cantidad de mineral.

Con el comienzo del interés por el radio, Marie Curie introdujo modificaciones en el procedimiento, mejorando la purificación. Con posterioridad, el proceso quedó obsoleto y la introducción de métodos como el intercambio iónico simplificó la separación del elemento. Marie y Pierre Curie no vislumbraron el interés de sus estudios más allá de la propia Ciencia y no imaginaron que toda una industria se iba a desarrollar tras su descubrimiento, por lo que nunca patentaron la purificación del radio, lo que podría haber sido una fuente de una inmensa fortuna para ellos. Al contrario, sentaron las bases del mundo que les iba a suceder y sus hallazgos, que se iniciaron con humildad, estudiando minerales de una colección, llevaron a una revolución causada por el uranio y sus propiedades, con sus luces y sombras y que tuvo su momento álgido en 1945. Su trabajo configuró la sociedad y política mundial del siglo XX con infinidad de aplicaciones de su trabajo en medicina, ingeniería e investigación.

Sobre el autor: C. Menor Salván es Doctor en Química, astrobiólogo e investigador científico en el Georgia Institute of Technology (Atlanta, USA). Fotografías de minerales realizadas por el autor. Fotografías históricas utilizadas son dominio público.

Referencias

Becquerel A.H. (1896) Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. CR Acad Paris, 122, 501-503.

Becquerel A.H. (1903) On radioactivity, a new property of the matter. Nobel Lecture. Elsevier Publishing Company. Amsterdam. 19 p.

Burns P.C., Finch R., Eds. (1999) Uranium: Mineralogy, geochemistry and the environment. Reviews in Mineralogy vol. 38.

Calderón S. (1910) Los Minerales de España, Tomo II. Junta para Ampliación de Estudios e Investigaciones Científicas. Madrid. 563 p.

Curie M., Debierne, A. (1910) Sur le radium métallique. CR Acad Paris, 151, 523-525.

Curie, M. Lippmann G. (1898) Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. Gauthier-Villars.

Curie M. (1911) Radium and the new concepts in chemistry. Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921. Elsevier Publishing Company. Amsterdam.

Curie P. (1905) Radioactive substances, especially radium. Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921. Elsevier Publishing Company. Amsterdam.

Curie P., Curie M., Bémont G. (1898) Sur une nouvelle substance fortement radioactive contenue dans la pechblende. CR Acad Paris, 127, 1215-1217.

Ewing R.C. (1999) Radioactivity and the 20th century. Reviews in Mineralogy 38, 1-21.

Muñoz del Castillo J. (1905) Una mina radiactiva en Colmenarejo. Revista Minera, 215-216.

Muñoz del Castillo J. (1906) Yacimientos y manantiales radioactivos de España. Boletín de la Real Sociedad Española de Historia Natural 6, 84-87.

Petelenz B. (2013) Marie Skłodowska Curie: on the shoulders of giants, thinking outside the box. Chemik 67, 675-682.

Soddy F. (1920) Radioactivity. Annual Reports on the Progress of Chemistry. 244-280.

Weeks M.E. (1956) Discovery of the elements, 6^a ed. J. Chem Ed., Easton, PA

Experimento: separación del radio a partir de mineral de uranio

Para reproducir el trabajo de Marie Curie a pequeña escala, se pueden seguir los mismos pasos con algunas simplificaciones y modificaciones. Para ello, tomamos mineral rico en uranio, como uraninita, y se sigue el siguiente proceso, que no debe reproducirse fuera de un laboratorio equipado con campana de gases y material de protección adecuado, ya que se requiere el uso de ácidos:

- Pulverización

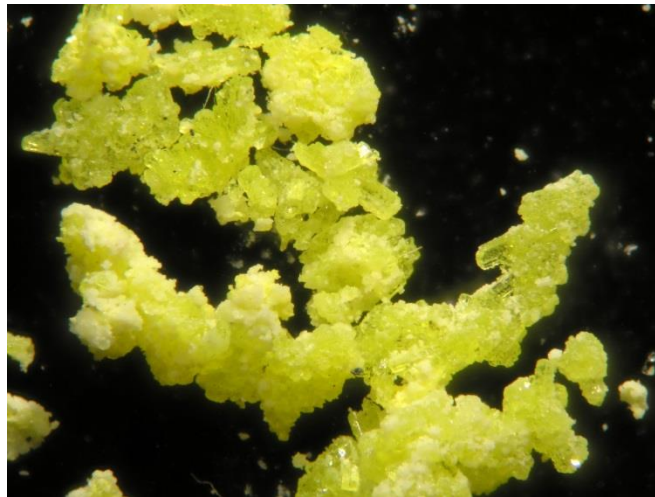


Material de partida: roca rica en uraninita de la mina de uranio de Bel Air, en Francia (Foto: J.M. Johannet)

- Ataque hirviendo a reflujo con ácido nítrico al que se le añade cloruro o carbonato de bario (aprox. 1 gramo por cada 50 gramos de material de partida) y ácido sulfúrico (aprox. un 10% de la cantidad de ácido nítrico usada). El proceso desprende NO_2 , tóxico:



- Se filtra la disolución de color amarillo canario a rojo parduzco que contiene uranio en forma de uranilo (UO_2^{2+}) y hierro y se guarda para recuperar el uranio. En ésta disolución se puede recuperar el uranio por:
 - Precipitación del hierro con carbonato sódico. El uranio permanece en disolución en forma de complejo carbonatado.
 - Extracción del nitrato de uranilo con tributilfosfato al 10% en queroseno
 - Si la disolución contiene mucho sulfato (al hacer el leaching con ácido sulfúrico por ejemplo) cristaliza sulfato de uranilo al dejarla reposar:

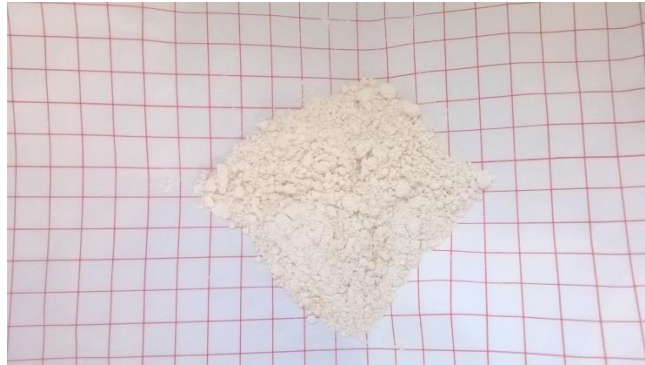


- A partir de la disolución de uranio libre de hierro, se puede recuperar el uranio en forma de peróxido o uranato. Estos compuestos se conocen como *yellow cake* y son el primer paso en la obtención del uranio como combustible nuclear:



- El residuo, que contiene prácticamente toda la radiactividad del mineral original, se hierve con una solución concentrada de carbonato sódico, a reflujo, durante al menos dos horas.
- Se filtra y se guarda la solución, que todavía contendrá uranio en forma de complejo uranil carbonato.
- Se ataca el residuo con ácido clorhídrico concentrado y se filtra. La disolución contiene bario, radio y plomo. Se concentra hasta un volumen de unos 50 ml y

se añaden unas gotas de una solución saturada de sulfato sódico o sulfato amónico. Precipita el sulfato de bario, arrastrando el radio y plomo:

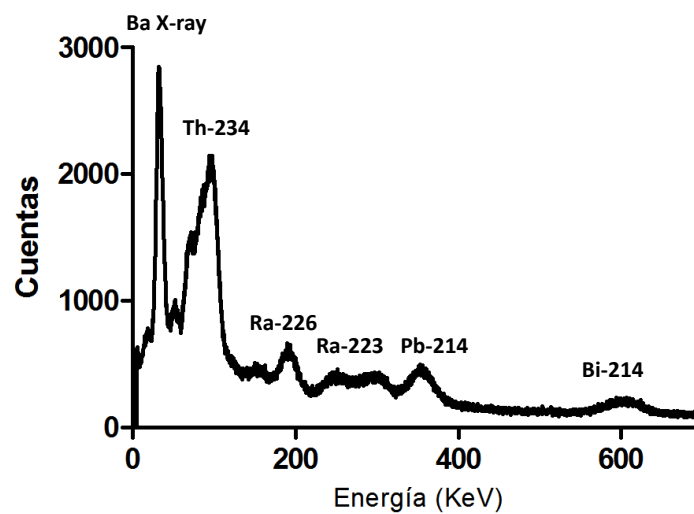


El sulfato de bario, plomo y radio se seca y se guarda en una ampolla sellada:



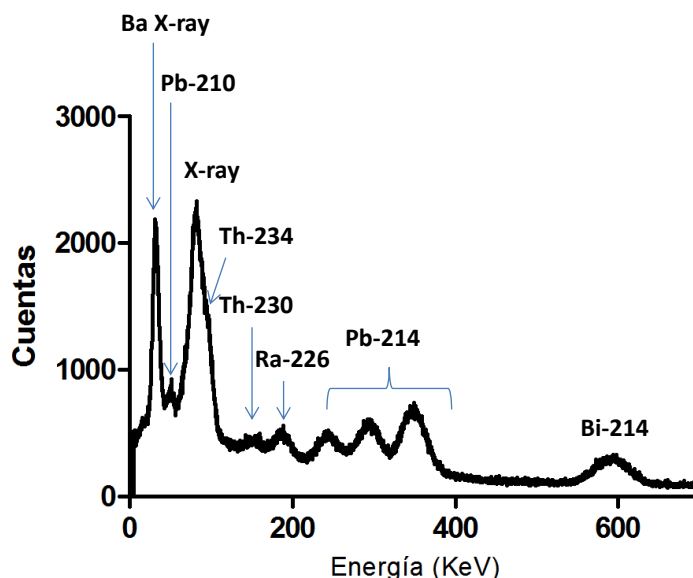
En él se puede observar la evolución de su radiactividad mediante espectrometría gamma, que aumenta tras sellar la muestra y entrar en equilibrio con sus productos de desintegración plomo-214 y bismuto-214.

Primer análisis del material mediante espectrometría gamma, que permite identificar los elementos radiactivos presentes en la muestra:



La muestra contiene torio-234, que no se separa del todo durante el proceso y que tiene un periodo de semidesintegración de 24.1 días, radio-223, producto de desintegración del uranio-235 natural (periodo 11.43 días), radio-226 procedente del uranio-238 natural y sus productos de desintegración. La muestra emite rayos X producidos por la estimulación de los átomos pesados presentes: bario, plomo, torio y radio.

Al cabo de tan solo un mes, el espectro gamma muestra la práctica desaparición del torio-234:



Los elementos radiactivos presentes solo pueden detectarse mediante espectrometría gamma, dada la pequeñísima cantidad en la que se encuentran. El análisis de la composición del producto obtenido mediante espectrometría de rayos X confirma que se trata de un sulfato de bario y plomo (producto estable final no radiactivo de la desintegración del uranio)

