

CRISTALIZACIÓN DE MALAQUITA EN MEDIOS POROSOS: CARACTERÍSTICAS DE LA NUCLEACIÓN Y EVOLUCIÓN MORFOLÓGICA

J.M. ASTILLEROS GARCÍA-MONGE; S. LÓPEZ-ANDRÉS; L. FERNÁNDEZ-DÍAZ y
C.M. PINA.

Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de CC. Geológicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid. España.

Las zonas de enriquecimiento y alteración de depósitos primarios de sulfuros de Cu constituyen interesantes sistemas naturales en los que, tanto las condiciones fisicoquímicas del medio, como la percolación de soluciones multicomponentes a través de medios porosos juegan un papel fundamental en la formación de minerales secundarios. En este contexto, la malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) aparece asociada con minerales como la azurita, cuprita, cobre nativo y tenorita, y como consecuencia de las reacciones entre fluidos y la ganga carbonatada. La malaquita cristaliza en el grupo espacial monoclinico $P2_1/a$, con parámetros de red $a_0 = 9,48 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,03 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,21 \text{ \AA}$ y $\beta = 98^\circ$ y suele presentarse formando agregados fibroso radiales y masas botroidales o estalactíticas. La malaquita es utilizada como roca ornamental debido a su color verde característico y en la fabricación de catalizadores, pigmentos y pesticidas (Balitsky *et al.*, 1990).

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la sobresaturación en las conductas de nucleación y crecimiento de la malaquita en un medio poroso. El sistema experimental empleado consistió en un tubo en U de 9 mm de diámetro y 16 cm de longitud. La rama horizontal de dicho tubo fue rellenada con gel de sílice cuyo pH inicial se ajustó a 5,5. Las ramas horizontales se rellenaron con soluciones acuosas de CuCl_2 y Na_2CO_3 con diferentes concentraciones (0,5M, 0,3M y 0,1M), las cuales contradifundieron a través de la columna de gel a 25 °C. El encuentro de ambos reactivos en un punto de la columna de gel tiene como consecuencia la formación de malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Las características del gel como medio poroso, en el que el transporte de materia se produce exclusivamente por difusión, quedando eliminados los fenómenos de advección y convección, permiten simular en buena medida el ambiente de cristalización de la malaquita. Como se ha puesto de manifiesto en trabajos previos (Prieto *et al.*, 1989; Pina *et al.*, 1992), en la cristalización de carbonatos, clorocarbonatos e hidroxycarbonatos la distribución de las especies de carbono tiene especial importancia, debido a que de entre las principales especies químicas ($\text{H}_2\text{CO}_3^\circ$, HCO_3^- y $\text{CO}_3^{=}$), únicamente el $\text{CO}_3^{=}$ va a participar en las reacciones de formación. Para el caso concreto de la cristalización de la malaquita se ha determinado experimentalmente el transporte de cobre y carbono a lo largo de la columna de gel, así como la evolución del pH. Con estos datos y mediante un programa de especiación química especialmente diseñado para el sistema Cu^{2+} - Cl^- - Na^+ - $\text{CO}_3^{=}$ - H_2O se ha calculado la sobresaturación en malaquita para los diferentes puntos de la columna de gel en el momento de la nucleación.

La aparición del primer precipitado de malaquita se produce en la región de la columna de difusión donde la especie $\text{CO}_3^{=}$ comienza a ser relevante. Esta región varía con la concentración inicial de los reactivos y se relaciona claramente con un cambio brusco en los valores del pH del medio. La densidad de nucleación es siempre elevada (de 20 a 50 núcleos/cm³) y las morfologías observadas han sido en todos los casos esferulíticas, mostrando una fuerte dependencia de las condiciones de partida. Así, para altas concentraciones iniciales de los reactivos, los cristales que conforman los esferulitos poseen

caras poco desarrolladas, mientras que con bajas concentraciones de partida se observa un desarrollo de formas poliédricas bien definidas. Tanto la conducta de nucleación como los desarrollos morfológicos de los cristales de malaquita pueden ser interpretados fácilmente si se considera la evolución de la sobresaturación en el medio de cristalización.

Referencias

- Balitsky, V. and Bublikova, T. (1990) Prog. Crystal Growth and Charact. 1990 vol. 21, 139.
Pina, C.M.; Prieto, M. y Fernández-Díaz, L., (1992) Bol. Soc. Esp. Min , 15-1, 1.
Prieto, M.; Fernández-Díaz, L.; López-Andrés, S. (1989) Journal of Crystal Growth. 98, 447.