

ESTUDIO DE UN MODELO TEORICO DE LA FORMACION
EN LA NATURALEZA DE LA ANTOFAGASTITA, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

RESUMEN. — En el presente trabajo se estudia teóricamente la formación de la antofagastita a partir de la alteración de sulfuros de cobre. De los datos mineralógicos se ha deducido el sistema fisicoquímico en el que se produce este mineral, estudiando el efecto que la variación de la concentración de los iones sodio y iones cloruro producen en su formación. Se delimitan las condiciones de cristalización de la antofagastita en dicho sistema.

Continuando la labor realizada en un trabajo anterior (1) se estudia la posibilidad de obtener modelos teóricos de los procesos de formación de minerales. Para simplificar el problema se estudian minerales cuya formación se realiza a temperatura ambiente, como es el caso de la cotunnita, PbCl_2 , objeto del trabajo anterior o de la antofagastita, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

I. Datos mineralógicos.

La antofagastita se ha citado con el nombre de Eriocalcita en los depósitos fumarólicos del Vesuvio y con el nombre citado primeramente en el yacimiento de Quetena en Calama (provincia de Antofagasta, Chile) (2). Las condiciones de este yacimiento son de extrema aridez con una paragénesis constituida por los minerales mas o menos solubles citados en la tabla I (3).

Todos estos minerales estan formados por:

Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Fe^{++} , Cu^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++}

Cl^- , $\text{SO}_4^{=}$, $\text{B}_2\text{O}_4^{=}$.

Solo hemos tenido en cuenta, en nuestro estudio, los iones que pueden intervenir en la formación de la antofagastita en un medio salino y árido, a partir de los productos resultantes de la oxidación de los sulfuros de cobre.

Consideramos, por lo tanto, como el responsable de la formación de la antofagastita, a un sistema termodinámico abierto, formado por una disolución acuosa a temperatura ambiente y presión atmosférica de los iones sulfato, cloruro, cúprico, y sódico. — El ion sulfato procede de la oxidación de los sulfuros —. La concentración de estos iones es tal que el sistema está saturado para ellos. El equilibrio material viene dado por un aporte de iones, una pérdida de agua por evaporación y una precipitación de las sales resultantes.

TABLA I.

Antofagastita	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Amarantita	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
Bandyilita	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{B}_2\text{O}_4) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	Atacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Chalcantita	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Copiapita	$(\text{Fe}, \text{Mg})\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20 \text{H}_2\text{O}$
Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Fibroferrita	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Halita	NaCl	Hohmanita	$\text{Fe}_2\text{SO}_4(\text{OH})_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Halotriquitita	$\text{FeAl}_2(\text{CO}_4)_4 \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$	Jarosita	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$
Kroehnkita	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Paratacamita	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
Pieromerita	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	Parabutlerita	$\text{FeSO}_4(\text{OH}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Melanterita	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	Quetenita	$\text{MgFe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Paracoquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$		
Quenstedtita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$		
Roemerita	$\text{FeFe}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$		
Silvina	KCl		
Szomolnokita	$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
Thenardita	Na_2SO_4		
Voltaita	$(\text{K}, \text{Fe})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		

II. Trabajo experimental.

Como sistema mas análogo al real se ha efectuado la evaporación de una disolución de sulfato cúprico pentahidrato y cloruro sódico, ambos de calidad para análisis, de modo que el sistema permanezca abietro respecto al agua y el equilibrio quede regulado por la presión de vapor de agua. Por las curvas de solubilidad de las sales que inter-

vienen en el proceso (4), debería cristalizar el sulfato cúprico antes que el cloruro cúprico.

Se prepararon disoluciones de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ y NaCl con las composiciones de NaCl en fracción molar de 0, 0,33, 0,52, 0,65, 0,74, 0,81, 0,86, 0,91, y 0,94. Cada una de estas mezclas fué disuelta en 75 ml de agua destilada (4.166,7 mmol) y se dejó evaporar a la temperatura de 17 - 18° C. El análisis de los cristales obtenidos se verificó mediante difracción de rayos X (Fig. 1).

Todas las sustancias encontradas son minerales citados en la mina de Quetena :

Calcantita (Calc)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Antofagastita (Anto)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Mirabilita (Mira)	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	Thenardita (Thena)	Na_2SO_4
Kroehnkita (Kroe)	$\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Halita (Hal)	NaCl
Atacamita (Atac)	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$		

La tabla II agrupa los resultados obtenidos.

Thenardita y Mirabilita pueden considerarse como una sola fase pues el equilibrio entre ambos es únicamente función de la presión de vapor de agua presente. Además la formación de la Atacamita se produce en función del pH del medio, por lo que en los casos en que se presenta debe considerarse alteración de la Antofagastita.

TABLA II.

Nº	X_{NaCl}	Calc	Anto	Mira	Tena	Kroe	Hal	Atac
0	0,00	<i>M</i>						
I	0,33	<i>m</i>	m	m	p	m		
II	0,52	<i>p</i>	m	m	?	<i>M</i>	?	p
III	0,65		m	?	m	<i>M</i>	m	p
IV	0,74		m	?	m	<i>M</i>	m	?
V	0,81		m	?	p	<i>m</i>	<i>M</i>	
VI	0,86		m	?	p	m	<i>M</i>	
VII	0,91		m	m	p	m	<i>M</i>	
VIII	0,94		m	?	p	p	<i>M</i>	

Las cantidades vienen expresadas por: p poco, m medio, M mucho.

La *cursiva* indica la primera sustancia en cristalizar.

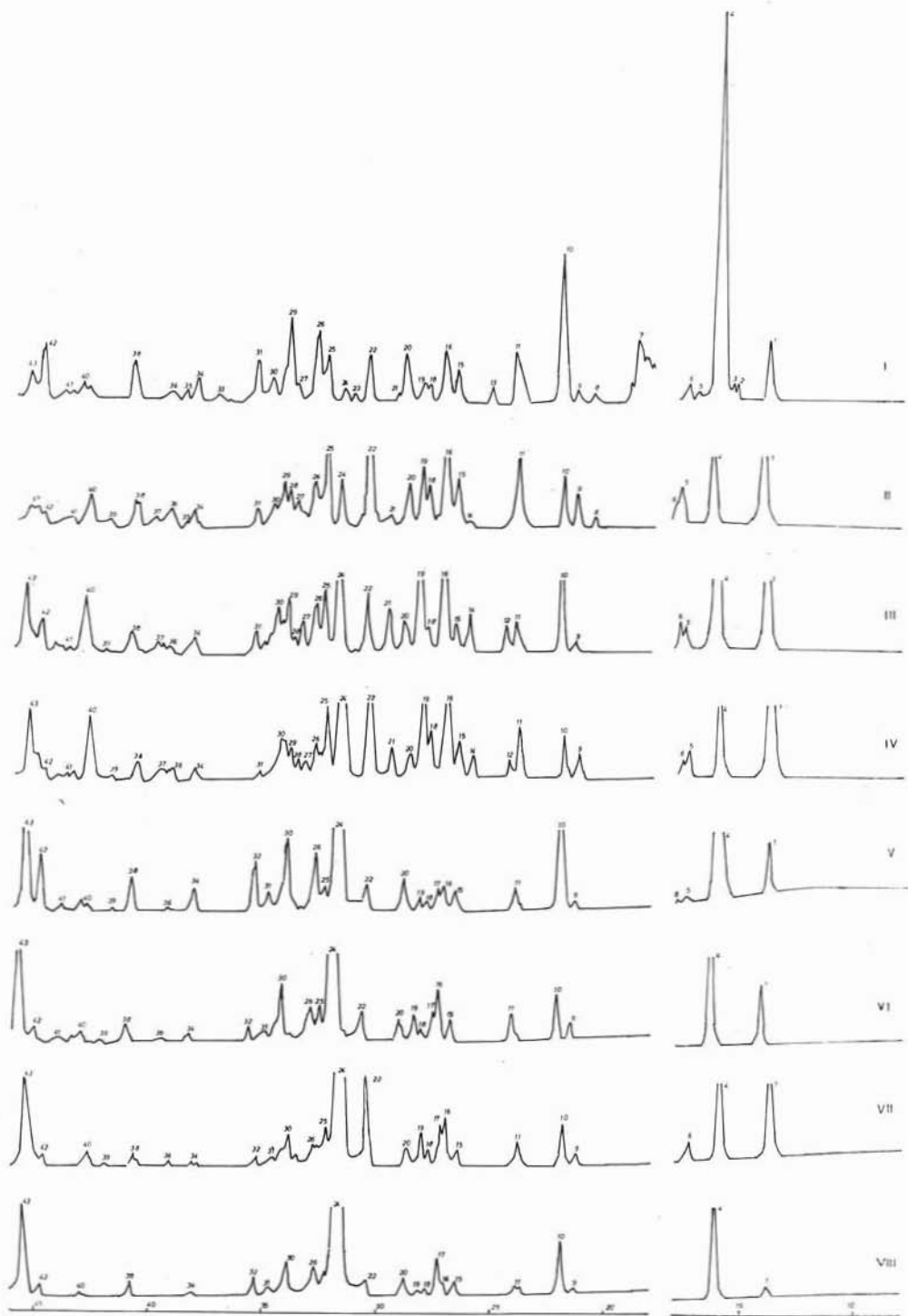
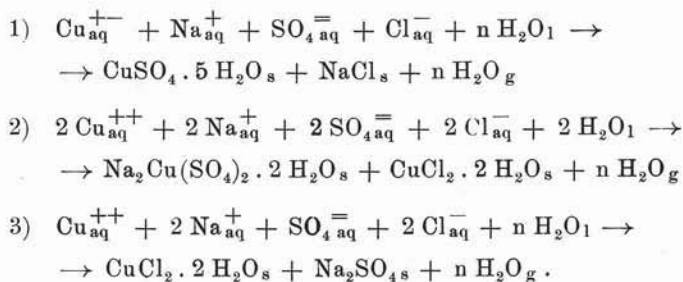


Fig. 1.

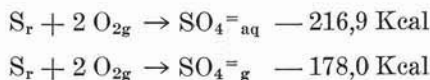
Los equilibrios químicos que se pueden establecer teniendo en cuenta que el agua está en tal proporción que podemos despreciar la cantidad retenida como agua de cristalización, son los siguientes:



III. Cálculos termodinámicos.

El ciclo de Born-Haber, análogamente a lo efectuado en el trabajo anterior (1), ha sido modificado, definiendo la energía cristalina como el calor de formación de un compuesto iónico a partir de sus iones monoatómicos o poliatómicos, y de las moléculas de agua en estado gaseoso, o sea en el estado en el cual no se producen interacciones entre las distintas partículas. Con ello consideramos las moléculas de agua y los aniones del tipo MO_x^{n-} como unidades independientes, y por lo tanto no tenemos en cuenta la energía de los enlaces covalentes presentes en el cristal al calcular la energía del campo cristalino, considerando que por ser enlaces localizados no intervienen en ella. Los datos termodinámicos empleados se resumen en la tabla III (5), (6), (7) y (8).

T se ha calculado a partir de:



El calor de formación de la calcantita se ha calculado a partir de:

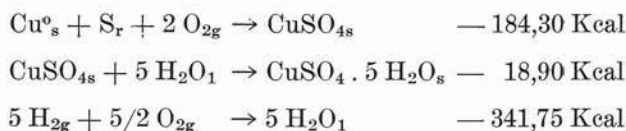


TABLA III.

	G	S	D	I	E	V	T
$\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	— 195,2						
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	— 545,0						
H_2O	— 68,35					4,46	
$\text{SO}_4^=$	— 216,9						— 38,9
Cl^-			56,9		92,5		
Cu^{++}		81,6		178,0			

Todos los valores en Kilocalorías para 298°K

G Calor de formación

S Calor de sublimación

D Energía de disociación

I Potencial de ionización

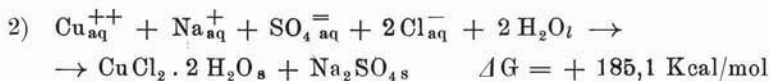
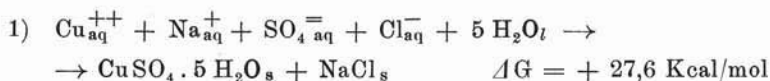
E Electroafinidad

V Calor de vaporización

T Calor de disolución en agua por mol de ion sulfato a partir de fase gaseosa.

A partir de estos valores se han obtenido los valores de las energías reticulares de la antofagastita — 568,9 Kcal y de la Calcantita — 307,1 Kcal. Como no existen en la bibliografía valores de la energía de formación de la kroehnkita no se ha podido calcular su energía cristalina.

El cálculo de la variación de energía libre para las reacciones 1 y 3 es: (6).



IV. Conclusiones.

De todo lo anterior se deduce que los procesos de formación de la calcantita, de la antofagastita y muy posiblemente de la kroehnkita no son espontáneos, realizándose su cristalización gracias a la evaporación del agua. Las redes de dichos minerales son estables como indican los

valores negativos de las energías cristalinas. La aparición de uno u otro viene condicionada por la concentración de iones cloruro en el sistema. La antofagastita aparece en presencia de concentraciones altas de ion cloruro.

Observemos que una disolución de iones cúprico en un medio oxidante como el existente en los yacimientos de estos minerales, puede cristalizar como sulfato, calcantita, cloruro, antofagastita, hidroxiclорuro, atacamita, o carbonato básicos, azurita y malaquita. La aparición de las sales básicas viene condicionada por el pH del medio. El sulfato cúprico es menos soluble que el cloruro cúprico por lo que este solo cristaliza en ausencia de los iones sulfato. Esta es la acción del cloruro sódico: eliminar del sistema los iones sulfato en forma de sales sódicas; kroehnkita — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — y thenardita — Na_2SO_4 —.

La cristalización de la antofagastita viene regulada por la concentración de iones cloruro y limitada por tres barreras geoquímicas: una barrera de potencial redox limitada por el par antofagastita/nantouquita; una barrera de pH indicada por el par antofagastita/atacamita y una barrera de concentración de iones sulfato relacionada con una variación de iones sodio correspondiente a antofagastita + kroehnkita/calcantita + halita.

Sección de Mineralogía general y Cristalquímica del Instituto «Jaime Almera» (C.S.I.C.)

BIBLIOGRAFIA

- (1) SOLANS-HUGUET J. y FONT-ALTABA M. (1967) - Boll. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol) 65, 51.
- (2) PALACHE CH., BERMAN H. y FRONDEL C. - *Dana's System of Mineralogy*. Tomo II, pág. 44 a 46, Wiley, New York (1951).
- (3) PALACHE CH. y otros - *Obra citada*. Tomo II, pág. 5, 8, 69, 75, 374, 406, 446, 453, 465, 480, 490, 502, 522, 526, 533, 535, 536, 561, 611, 612, 614, 616, 618 y 626.
- (4) MULLIN M. - *Crystallization*. Butterworths, London (1961), pág. 246 a 250.
- (5) KELLEY K. K. - Bur. Mines, 406, 81/89 (1937).
- (6) GLASSSTONE S. - *Termodinámica para químicos*. (Ed. Española) Aguilar, Madrid (1958), pág. 613 a 617.
- (7) MOELLER TH. - *Química inorgánica*. (Ed. Española) Reverté, Barcelona (1956), pág. 380 y 739.
- (8) Thermochemische Untersuchungen, Leipzig (1883) III, 320.