

Estudio comparativo de las morfologías de crecimiento teórica y experimental de cristales de malaquita

J.M. Astilleros García-Monge; L. Fernández-Díaz; y S. López Andrés

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

ABSTRACT

The growth of malachite has been studied in a system involving the counter diffusion of Cu^{2+} and CO_3^{2-} through a silica gel column. The growth morphologies obtained are interpreted on the basis of the supersaturation evolution and compared to the theoretical morphology of malachite as derived by Donnay-Harker theory.

Key words: Malachite, crystal growth in gels, supersaturation, growth morphology, Donnay-Harker theoretical morphology.

Geogaceta, 20 (7) (1996), 1481-1483
ISSN: 0213683X

Introducción

La forma que muestra un mineral es el resultado de la interacción entre la estructura y las condiciones del medio en el que se produce su crecimiento. Por tanto, el estudio de la morfología cristalina puede resultar de gran ayuda a la hora de interpretar los distintos ambientes físico-químicos en donde se ha formado el mineral. Sin embargo, una interpretación precisa requiere un conocimiento previo de la influencia de la estructura sobre las formas cristalinas. El objetivo de este trabajo es interpretar la morfología de los cristales de malaquita (que cristaliza en el grupo espacial $P2_1/a$, con parámetros de red $a = 9.48 \text{ \AA}$, $b = 12.03 \text{ \AA}$, $c = 3.21 \text{ \AA}$ y $\beta = 98^\circ$) obtenidos mediante la técnica del gel de sílice. El control estructural sobre el hábito de la malaquita se evaluará utilizando como morfología teórica la obtenida por el método de Donnay-Harker. Las desviaciones con respecto a dicha morfología, consecuencia del proceso de crecimiento y de las diferentes condiciones de partida, se interpretarán haciendo referencia a cambios en los mecanismos de crecimiento, controlados a su vez por la evolución de la sobresaturación en el medio de cristalización.

Experimental

El dispositivo utilizado para realizar las experiencias de crecimiento consistió

en un tubo de vidrio en forma de "U", cuya rama horizontal se rellenó con gel de sílice (pH inicial = 5,5). Los reactivos CuCl_2 y Na_2CO_3 se vertieron en las ramas verticales. En dicho sistema, los reactivos contradifunden a través de la columna de gel para encontrarse y generar un precipitado o conjunto de cristallitos, como producto de la reacción. Todas las experiencias se realizaron en columnas de difusión de 14 mm de longitud y 9 mm. de diámetro. Las concentraciones utilizadas para el CuCl_2 y el Na_2CO_3 fueron 0.5 M, 0.3 M y 0.1 M. Las experiencias se realizaron enfrentando reactivos de igual con-

centración. Todos los experimentos se desarrollaron a 25°C . Los cristales fueron extraídos por manipulación mecánica tras disolver el gel de sílice con NaOH (1N).

Morfología teórica según Donnay-Harker

Aunque en la actualidad existen diversas aproximaciones a la morfología teórica (morfología basada en la teoría de PBCs (Hartman, 1955), en la relajación de superficies (Rohl, Gay 1995), en el efecto de las interacciones con el solvente (Liu *et al.*, 1995)), la morfología teórica según el método de Donnay-Harker (1937) proporciona resultados satisfactorios en la mayoría de los casos, y tiene a su favor la sencillez de su cálculo. Esta morfología se correlaciona únicamente con las características geométricas de la red (tipo de red y presencia de elementos de simetría tales como ejes helicoidales y planos de deslizamiento). En el presente trabajo se ha calculado la morfología teórica según Donnay-Harker para la malaquita. El orden de importancia de las formas es: $\{110\}$, $\{020\}$, $\{120\}$, $\{200\}$, $\{210\}$, $\{220\}$, $\{130\}$, $\{001\}$, $\{011\}$, $\{230\}$, $\{111\}$, $\{310\}$, siendo sus áreas reticulares: $48,97 \text{ \AA}^2$, $60,26 \text{ \AA}^2$, $71,57 \text{ \AA}^2$, $77,22 \text{ \AA}^2$, $82,89 \text{ \AA}^2$, $97,96 \text{ \AA}^2$, $98,29 \text{ \AA}^2$, $114,04 \text{ \AA}^2$, $117,94 \text{ \AA}^2$, $118,88 \text{ \AA}^2$, $119,07$

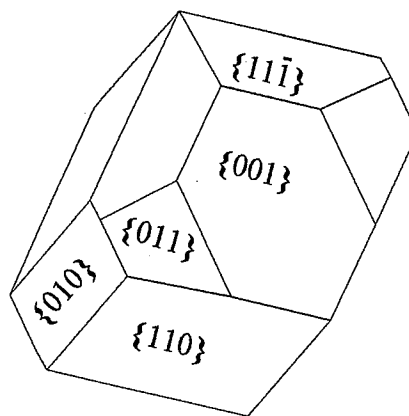


Fig. 1. Morfología teórica de la malaquita según el método de Donnay-Harker.

Fig. 1. Theoretical morphology of malachite according to Donnay-Harker method.

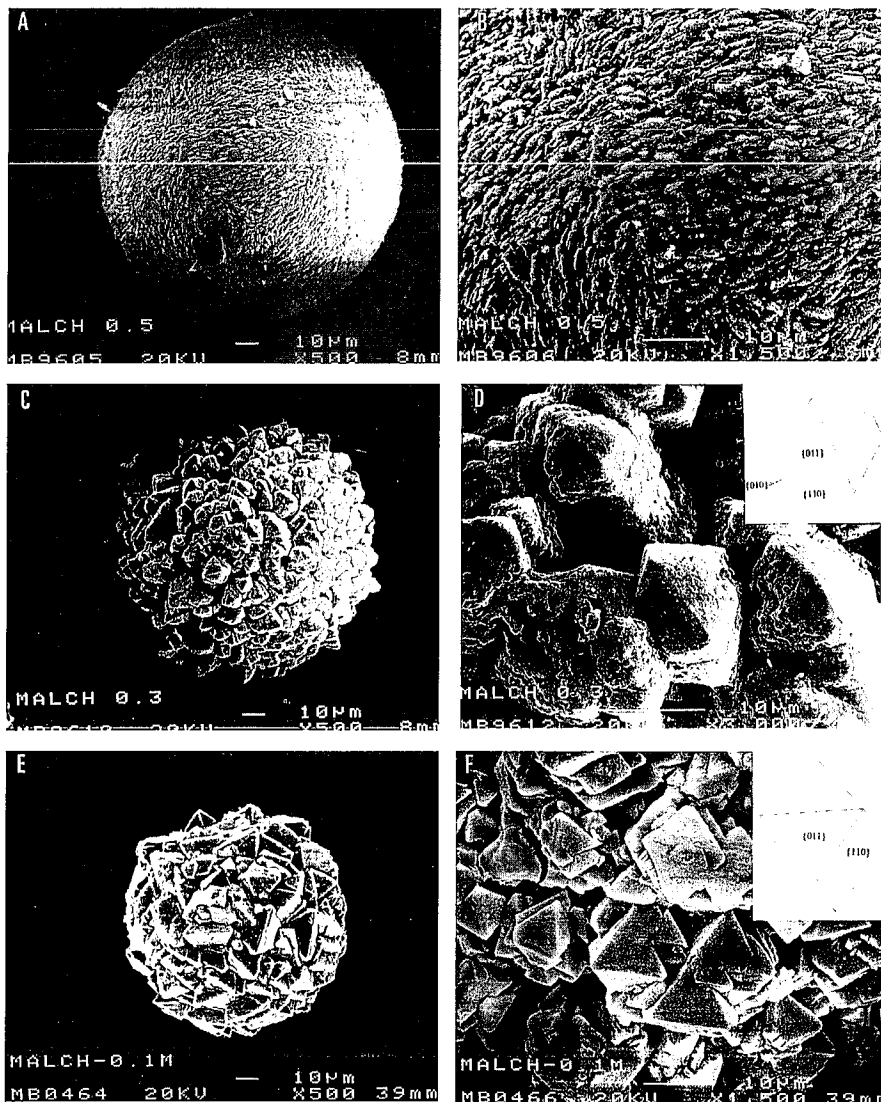


Fig. 2. Morfologías de crecimiento de la malaquita. Concentraciones iniciales de los reactivos: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CuCl}_2$: (A, B) 0.5 M, (C, D) 0.3 M, (E, F) 0.1 M.

Fig. 2. Growth morphologies of malachite. Reagents initial concentration: $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CuCl}_2$: (A, B) 0.5 M, (C, D) 0.3 M, (E, F) 0.1 M.

Å^2 , 119.69 Å^2 , respectivamente. La figura 1 muestra la morfología resultante tomando la distancia de cada cara al centro del cristal proporcional al área reticular. Se trata de un prisma elongado según el eje c, y cuyas formas dominantes son la {110} y la {010}, mientras que las formas {001}, la {011} y la {111} aparecen como caras terminales.

Morfologías experimentales. Interpretación

La figura 2 muestra las morfologías desarrolladas por los cristales de malaquita crecidos en medio gel. Como se puede observar, la morfología de creci-

miento de los cristales está fuertemente condicionada por la concentración inicial de las soluciones madre. Cuando la concentración de partida de los reactivos es elevada ($\text{CuCl}_2(0.5\text{M})\text{-Na}_2\text{CO}_3(0.5\text{M})$), la malaquita cristaliza en forma de esferulitos que muestran una superficie muy rugosa (Figuras 2A y 2B). Para concentraciones de partida inferiores ($\text{CuCl}_2(0.3\text{M})\text{-Na}_2\text{CO}_3(0.3\text{M})$), es posible distinguir algunas caras curvas sobre los esferulitos (Figuras 2C y 2D). Una disminución aún mayor de la concentración de partida ($\text{CuCl}_2(0.1\text{M})\text{-Na}_2\text{CO}_3(0.1\text{M})$), da lugar a una clara individualización de cristalitos, limitados por caras planas y lisas sobre los esferulitos (figuras 2E y 2F). Estos individuos

muestran una morfología definida por el prisma 110 y un domo difícil de precisar, pero que puede corresponder a {011} ó {111}. En todos los casos, el tamaño de los esferulitos oscila entre 100 y 150 µm.

El nivel de sobresaturación en el momento de la nucleación se relaciona, entre otros factores, con el producto de solubilidad de la sustancia que va a precipitar. Aquellas sustancias más débilmente solubles alcanzan niveles de metaestabilidad mayores. Debido a que el producto de solubilidad de la malaquita ($K_s = 10^{-33.78}$) es extremadamente bajo, es fácil comprender que su nucleación va a ocurrir a sobresaturaciones muy elevadas. A este efecto se unen las características específicas del medio de cristalización. En el sistema que nos ocupa, la transferencia de masa se produce exclusivamente por difusión, lo que también favorece que se alcancen grandes niveles de sobresaturación. Las características morfológicas de los cristales de malaquita hay que interpretarlas como resultado de un inicio de la cristalización bajo niveles de sobresaturación muy elevados. Ello determina que las primeras etapas de crecimiento se desarrollen en todos los casos en un régimen de crecimiento continuo o difuso. La evolución posterior depende del balance entre el aporte de unidades de crecimiento como consecuencia de la transferencia de masa, y el consumo debido al propio crecimiento. En los casos en los que las concentración inicial de los reactivos es menor, el consumo supera al aporte, dando lugar a un progresivo descenso en la sobresaturación. Ello implica la transición a un crecimiento dominado por la nucleación bidimensional y explica la individualización de cristalitos así como el desarrollo de caras planas en los mismos. Esta pauta, similar a la observada en la cristalización en sistemas difusión-reacción de otros carbonatos (whiterita, estroncianita (Prieto *et al.*, 1989), fosgenita y cerusita (Pina *et al.*, 1996)) se muestra en la Figura 3.

Las diferencias existentes entre la morfología teórica según Donnay-Harker y las morfologías experimentales son evidentes (Figuras 2D y 2F). Sin embargo, si se compara la morfología poliédrica de los individuos desarrollados sobre los esferulitos con la morfología teórica, se puede observar que todas las caras que aparecen ocupan los primeros lugares del orden de prelación de Donnay-Harker. Asimismo, la disminución de la sobresaturación asociada con una disminución en la concentración inicial de los reactivos se refleja en una progresiva simplificación de la morfología de los cristalitos.

Mientras que en los individuos crecidos a partir de concentraciones iniciales $\text{CuCl}_2(0.3\text{M})\text{-Na}_2\text{CO}_3(0.3\text{M})$, aparecen las caras 010, éstas han desaparecido completa-

mente en los individuos desarrollados a partir de soluciones madre $\text{CuCl}_2(0.1\text{M})\text{-Na}_2\text{CO}_3(0.1\text{M})$. A pesar de que la cara $\{001\}$ no aparece desarrollada en ninguno de los cristales, podemos considerar como buena la aproximación de Donnay-Harker.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Carlos Pina sus constructivos comentarios sobre el manuscrito. Este trabajo ha sido financiado por la dirección general científica y técnica (DGICYT), proyecto PB92-0998.

Referencias

- Donnay, J.D.H. y Harker, D. (1937). *Am. Miner.*; 22(5); 446-467.
- Prieto, M.; Fernández-Díaz, L. y López Andrés, S. J. *Crystal Growth* (1989). 98 447-460
- Hartman, P y Perdok, W. G. (1955). *Acta Cryst.*; 8, 49-52, 521-529.
- Liu, X. Y.; Boek, E. S.; Briels, W. J. y Benne-
ma, P. (1995). *Nature*; 374; 342-345.
- Pina, C.M., Fernández-Díaz, y Prieto, M. (1996). *J. Crystal Growth.*; 158; 340-345
- Rohl, A. L. y Gay, D.H. (1995). *Mineral Mag.* 59; 607-615.
- Sunagawa, I. (1987). En *Morphology of Crystals*, Part A, Ed. I. Sunagawa (Terra, Tokyo) 509-587.

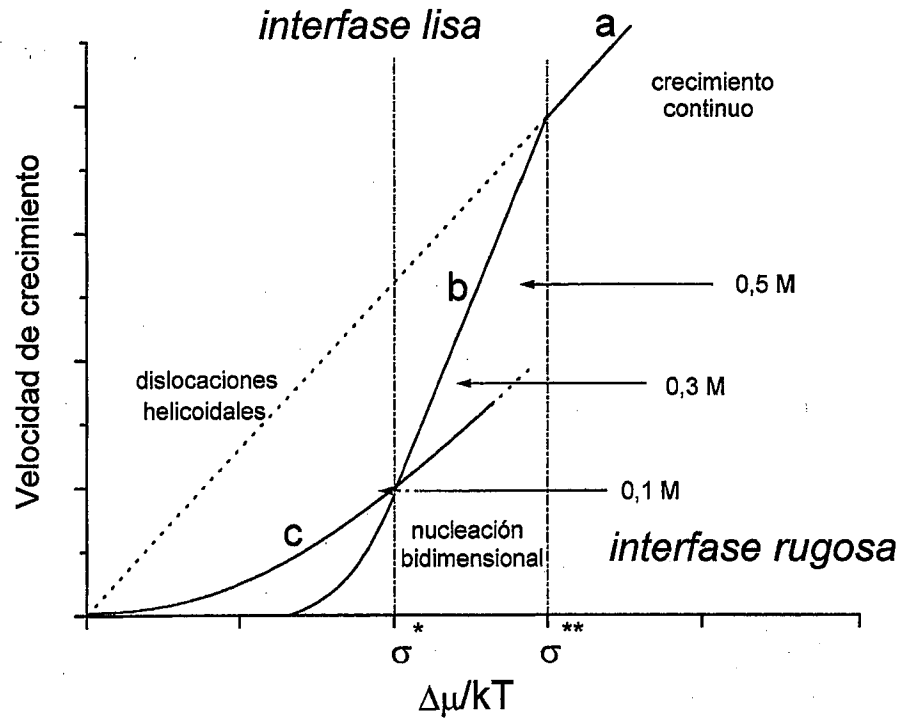


Fig. 3. Evolución de la sobresaturación y secuencias de mecanismos de crecimiento (modificado de Sunagawa, 1987).

Fig. 3. Supersaturation evolution and growth mechanism sequence (modified from Sunagawa, 1987).