

CONDICIONES DE FORMACION DE ALGUNOS MINERALES OXIDADOS DE COBRE

EUGENIO RODRIGUEZ R.

Cía. Minera y Comercial Sali Hochschild S.A., Casilla 3127,
Santiago, Chile.

RESUMEN

Se han estudiado las condiciones físico-químicas en que se forman algunos minerales oxidados de cobre: atacamita, brochantita, malaquita y crisocola.

La presencia del radical oxhidrilo OH^- en la molécula de los 3 primeros minerales, permite establecer sus respectivos campos de estabilidad deduciendo, a partir de la ley de acción de las masas, la relación existente entre el pH y la concentración de cobre en las soluciones.

Tal relación no tiene en cuenta la concentración del anión respectivo (Cl^- , SO_4^{--} y CO_3^{--}), cuya influencia se analiza en base a observaciones de terreno.

Las condiciones de depositación de la crisocola no pueden deducirse por el método anterior, y han sido establecidas experimentalmente por Newberg y otros investigadores.

En todos los casos, se comenta cómo el régimen de precipitaciones y el nivel del agua subterránea influyen en la determinación de los minerales oxidados de cobre que se forman.

ABSTRACT

Physicochemical conditions for the formation of oxidized copper ores as atacamite, brochantite, malachite and chrysocola are discussed.

The presence of the hydroxile within the molecule of those minerals allow to establish their stability field, inferring the existing relation between pH and the copper concentration in the solutions, based on the law about mass interaction.

The above relation does not consider the respective anion concentration (Cl^- , SO_4^{--} and CO_3^{--}) an influence that is analyzed on the basis of field surveys.

The previous method cannot be used to infer the depositional conditions for chrysocola but they have been experimentally established by Newberg and other investigators.

For every case, comments are added about how precipitations and underground-water levels influence the determination of the oxidized copper minerals that are formed.

INTRODUCCION

Estudiando el brusco término, a poca profundidad, de una veta de cobre cuya mineralización consistía casi exclusivamente en crisocola y que presentaba pocos indicios de sulfuros lixiviados, nos hemos visto abocados a investigar las condiciones de depositación de los minerales oxidados de cobre.

La recopilación y el ordenamiento de dicha información nos tomó algún tiempo y considerando que ella podría ser de interés para algunos geólogos, hemos pensado darla a conocer.

Lo que sigue es, por consiguiente, una recopilación de la información, disponible en Chile, sobre el dominio de estabilidad de los principales

minerales oxidados de cobre, a la que hemos agregado ejemplos y comentarios basados en nuestra experiencia personal en minas chilenas.

La presencia del radical oxhidrilo OH^- en las moléculas de atacamita, brochantita y malaquita, permite establecer sus campos de estabilidad, deduciendo, a partir de la ley de acción de las masas, la relación existente entre el pH y la concentración de cobre en las soluciones.

Este método tiene algunas limitaciones que es necesario señalar:

Para utilizarlo es preciso suponer que, en el caso de la atacamita, todo el ion Cl^- proviene de la reacción $\text{CuCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2 \text{Cl}^-$, es decir, que

se cumple la condición $X_{Cu^{++}} = \frac{1}{2} X_{Cl^-}$.

Análogamente, para la brochantita es necesario suponer que todos los iones SO_4^{--} provienen de Cu^{++} , lo que implica que $X_{Cu^{++}} = X_{SO_4^{--}}$.

Los campos de estabilidad calculados son, podría decirse, los "máximos", pues la presencia en las aguas naturales de concentraciones más altas de los aniones Cl^- , SO_4^{--} y CO_3^{--} , hace que las

rectas de la Fig. 1 se desplacen hacia abajo.

Por otra parte, al trabajar con concentraciones en vez de actividades, se obtienen resultados sólo aproximados.

Las razones anotadas hacen que los campos de estabilidad calculados sólo tengan un valor relativo, que debe verificarse con las observaciones de terreno.

ATACAMITA ($Cu_4(OH)_6 Cl_2$) Y BROCHANTITA ($Cu_4(OH)_6 SO_4$)

Según Barton y Bethke (1960) la ecuación:

$4 Cu^{++} + 6 OH^- + Cl^- \rightleftharpoons Cu_4(OH)_6 Cl_2$ tiene una constante de equilibrio $K = 10^{69.4}$ a $25^\circ C$.

En un medio de $Cu Cl_2$ puro se tiene $X_{Cu^{++}} = \frac{1}{2} X_{Cl^-}$ de manera que $K = 10^{69.4} = 4^{-1} \cdot (X_{Cu^{++}})^{-6} \cdot (X_{OH^-})^{-6}$.

Tomando logaritmos y puesto que $\text{Log } X_{OH^-} = \text{pH} - 14$, se llega finalmente a la desigualdad $\text{Log } X_{Cu^{++}} \geq 2,33 - \text{pH}$, que define el campo de estabilidad de la atacamita.

La brochantita puede formarse al añadir una base a una solución de sulfato de Cu:

$4 Cu^{++} + 6 OH^- + SO_4^{--} \rightleftharpoons Cu_4(OH)_6 SO_4$

La constante de equilibrio de esta reacción vale, según Barton y Bethke (1960), $10^{68.4}$ a $25^\circ C$.

Suponiendo que todos los iones SO_4^{--} provienen de Cu^{++} se tiene que $X_{Cu^{++}} = X_{SO_4^{--}}$. Es fácil calcular el campo de estabilidad de la brochantita, definido por la recta $\text{Log } X_{Cu^{++}} \geq 3,12 - \frac{6}{5} \text{pH}$, ya que $K^{-1} = (X_{Cu^{++}})^4 \cdot (X_{OH^-})^6 \cdot X_{SO_4^{--}}$.

Análogamente se pueden calcular los dominios de estabilidad de la tenorita y la malaquita, tal como están señalados en la figura 1.

En ella se puede apreciar que, para depositarse, la atacamita requiere un ambiente más básico, mientras menor sea la concentración de cobre en la solución.

La atacamita precisa de una alta concentración de aniones Cl^- en las soluciones y tales salmueras se diluirán en regiones de abundantes precipitaciones, lo que hace de la atacamita un mineral típicamente del desierto. Por la misma razón, no se forma este mineral en la zona de fluctuación del nivel de agua subterránea.

El campo de estabilidad de la atacamita es similar al de la brochantita; que se forme uno u otro mineral depende de la actividad (o concentración) de los respectivos aniones Cl^- y SO_4^{--} .

El anión SO_4^{--} abunda en sectores donde se oxidan minerales sulfurados. Una enérgica evaporación favorece su concentración y también la de los otros aniones, pero si el SO_4^{--} está inicialmente más concentrado, alcanza primero la actividad necesaria para que se precipiten los sulfatos que, por tal razón, son minerales comunes en las paredes de las labores mineras, especialmente en las minas húmedas y piritosas.

En cambio, la concentración de aniones Cl^- en las soluciones se realiza, principalmente, por disolución de cloruros, que pueden tener diversos orígenes.

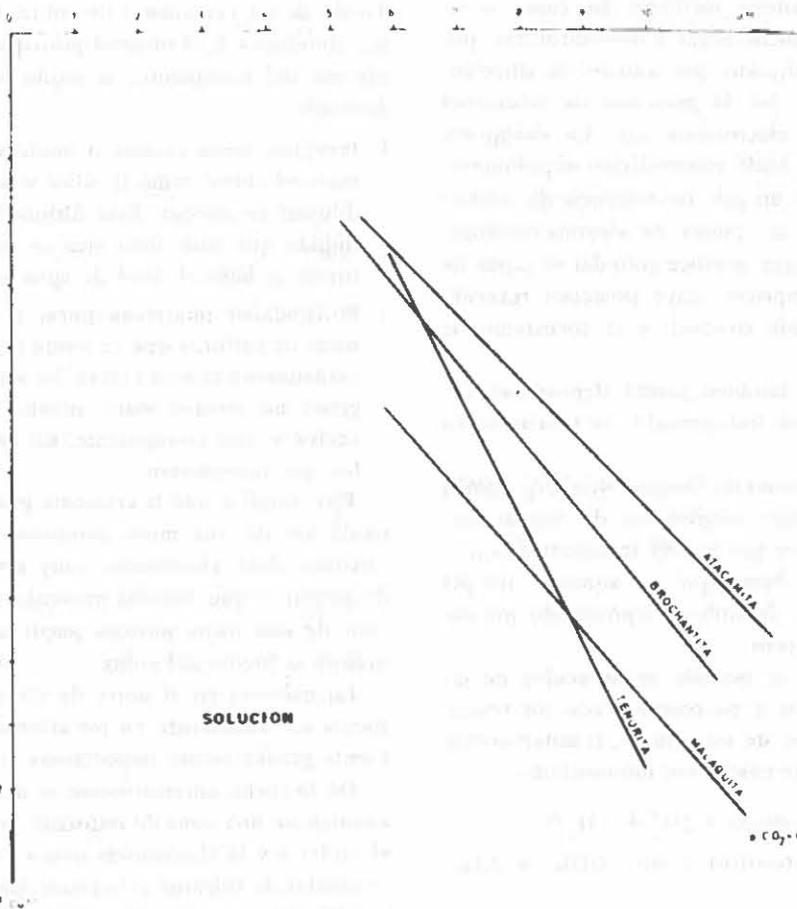
El desierto, con sus lluvias esporádicas que se infiltran a través de las zonas de óxidos de los yacimientos, donde ya no hay sulfuros y, por el contrario, abundan los cloruros solubles, es el ambiente ideal para la depositación de la atacamita.

En ambiente ácido, la atacamita sólo puede formarse a partir de soluciones con alto contenido de cobre. Al parecer, tales concentraciones no se alcanzan en presencia de sulfuros en proceso de oxidación, pues es raro observar allí atacamita.

Concluida la oxidación de los sulfuros, la atacamita es, entre los óxidos de cobre, casi siempre el último en formarse. Se deposita en grietas o fracturas abiertas por las que se puede hacer sentir, con más facilidad, la humedad de las escasas precipitaciones del desierto. En verdad, no es necesario que el agua escurra; basta que una especie de rocío humedezca ligeramente la pared de la grieta por condensación de minúsculas gotitas sobre los minerales higroscópicos.

Muchas veces, las agujas de atacamita se desarrollan sobre minerales oxidados de cobre anteriores, normalmente crisocola y malaquita.

DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DE ALGUNOS MINERALES DE COBRE EN FUNCION DEL pH Y CONCENTRACION DEL ION Cu^{++} EN LAS SOLUCIONES A 25° C. Y 1 ATMOSFERA DE PRESION



CRISOCOLA ($\text{Cu Si O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

La depositación de la crisocola no es simple y esto se debe a que la conducta de la sílice en solución no lo es. Además, la crisocola, en general, no tiene una composición química definida, como tampoco estructura cristalina. Sin embargo, la crisocola cristalina existe, aunque no es común.

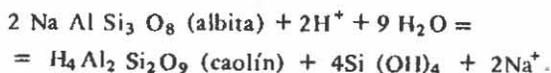
Según Newberg (1967), con pH entre 0 y 9, la sílice se disuelve como ácido monosilícico Si(OH)_4 (100 a 140 p.p.m. para sílice amorfa en agua pura a 25°C y una atmósfera de presión) y su solubilidad no depende del pH. Si éste aumenta, la solubilidad aumenta bruscamente debido a la disociación del ácido monosilícico.

Hay varias maneras mediante las cuales la sílice en solución puede llegar a sobresaturarse: por evaporación del líquido, por adición de sílice coloidal al sistema, por la presencia de soluciones concentradas de electrolitos, etc. En cualquiera de estos casos, el ácido monosilícico se polimeriza y precipita como un gel. La evidencia de terreno parece confirmar la opinión de algunos investigadores que creen que la sílice coloidal es capaz de absorber iones cúpricos, cuya posterior reacción con la sílice puede conducir a la formación de crisocola.

Sin embargo, también puede depositarse crisocola sin que sea indispensable la precipitación de sílice coloidal.

Las investigaciones de Donald Newberg (1967) muestran que, bajo condiciones de alta acidez, la sílice y el cobre pueden ser transportados juntos en solución, hasta que un aumento de pH cause la reacción de ambos, depositando un silicato de cobre amorfo.

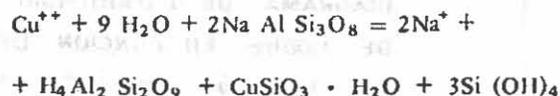
Generalmente, la pérdida de la acidez de las soluciones se debe a su reacción con los feldspatos de las rocas, de este modo, resultan arcillizados, liberando de paso ácido monosilícico.



El aumento de sílice en la solución favorece su reacción con el cobre disuelto, para formar un silicato de cobre amorfo.



Puede decirse que la formación de dicho precipitado es autocatalítica, en el sentido que, simultáneamente, se libera sílice que puede favorecer la precipitación de más silicato de cobre. Sumando las dos ecuaciones anteriores, esto se visualiza mejor:



La crisocola, como espécimen mineralógico, puede ocurrir en cualquier parte de la zona de oxidación de un yacimiento de cobre. Pero, para que sea abundante o el mineral principal en un sector extenso del yacimiento, se requieren ciertas condiciones:

1. Precipitaciones escasas o moderadas para que, tanto el cobre como la sílice y la acidez, no se diluyan en exceso. Esta última razón también impide que una zona rica en crisocola pueda formarse bajo el nivel de agua subterránea.
2. Profundidad moderada pues, a menos que la masa de sulfuros que se oxidó haya sido excepcionalmente rica en azufre, las soluciones supérgenas no pueden viajar mucho sin perder su acidez y, por consiguiente, sin precipitar el cobre que transportan.

Esto implica que la crisocola proveniente de la oxidación de una mena compuesta de bornita y calcosina debe encontrarse muy cerca de su lugar de origen, y que, aquella proveniente de la oxidación de una mena piritosa puede alejarse mucho más de la fuente del cobre.

Lo habitual en el norte de Chile es que la crisocola sea abundante en los afloramientos, y que pierda gradualmente importancia en profundidad.

De lo dicho anteriormente se desprende que el examen de una zona de crisocola, en conjunto con el carácter y la abundancia relativa de las celdillas residuales de sulfuros y la reactividad de la ganga, pueden ser, a veces, un criterio útil para apreciar el grado de erosión que presenta un yacimiento y la naturaleza que tuvo la mineralización sulfurada.

La variedad manganesífera de crisocola, llamada "copper pitch" o neotocita, abunda en los ya-

cimientos exóticos, pero también hemos observado que es relativamente común en la zona de oxidación de andesitas cloritizadas con mineralización primaria de bornita y calcosina, especialmente en las proximidades del nivel de agua subterránea.

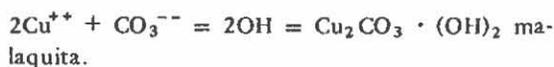
Ciertas crisocolas "desteñidas", con apariencia de haber sufrido un lavado de su contenido de cobre, podrían estar relacionadas con un fenómeno local de oxidación de sulfuros residuales, capaz

de hacer aumentar nuevamente la acidez de las aguas percolantes.

En términos generales, la depositación de la crisocola es favorecida por un pH moderado a alto; por soluciones con baja concentración de cobre (si es alta se depositan otros minerales); por una concentración alta de sílice y baja de los otros aniones, con los que el cobre forma sales insolubles.

MALAQUITA ($\text{Cu}_2 \text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_2$)

El dominio de estabilidad de la malaquita y de la azurita se puede calcular de manera similar a la usada en el caso de la atacamita y de la brochantita.



La variación de la entalpia libre de la reacción es (Kern y Weisbrod, 1964, pág. 222):

$$(\Delta G^\circ)_{298} = -46,09 \text{ K cal/mol.}$$

$$\text{Ln } K_{298} = \frac{(\Delta G^\circ)_{298}}{298 \cdot R} \text{ o sea, } \log K = 33,5$$

Aplicando la ley de acción de las masas a un sistema heterogéneo:

$$K = 10^{33,5} = X^{-2}\text{Cu}^{++} \cdot X^{-1}\text{CO}_3^{--} \cdot X^{-2}\text{OH}^-$$

Para una atmósfera con una presión parcial dada de CO_2 se puede conocer la relación entre $X\text{CO}_3^{--}$ y $X\text{OH}^-$. (Garrels, 1960, págs. 43-60).

Las relaciones anteriores permiten dibujar el diagrama de estabilidad de la malaquita.

Este diagrama muestra que la malaquita precipita cuando aguas ácidas, que contienen muy bajas concentraciones de cobre, experimentan un au-

mento en su pH como, por ejemplo, al atravesar rocas ricas en carbonatos.

La baja concentración de cobre en las soluciones, unida a un pH casi neutro, es un ambiente que fácilmente puede darse en zonas de sulfuros que se oxidan en presencia de abundante agua subterránea. De acuerdo al diagrama, la malaquita es estable en ese ambiente, pero no pueden precipitar ni la brochantita ni la atacamita. Además, por la abundancia de aguas, la concentración de los aniones respectivos es probablemente baja y esto hace aún más difícil que puedan precipitar cloruros, sulfatos y silicatos de cobre.

Por tales razones, en climas húmedos y lluviosos, la oxidación de los sulfuros de cobre da origen principalmente a malaquita. Buenos ejemplos de esto son los yacimientos de Zambia y Katanga. (Bateman, 1961 y Ellis y McGregor, 1967).

La evidencia de terreno parece mostrar que el único mineral oxidado de cobre que se puede depositar bajo el nivel de agua subterránea es la malaquita.

En el norte de Chile, donde las lluvias escasean, mucha malaquita no se forma por precipitación de cobre de soluciones, sino que se origina por reemplazo de la calcosina en la oxidación de zonas de enriquecimiento secundario.

REFERENCIAS

- BARTON, P.B.; BETHKE, P.M. 1960. American Journal of Science, V. 258 A (Bradley Volume), p. 21-34.
- BATEMAN, A. 1961. Yacimientos Minerales de rendimiento económico. Ediciones Omega, Barcelona, 565 p.
- ELLIS, N.W.; MCGREGOR, J.A. 1967. The Kalengwa copper deposit in Northwestern Zambia. Economic Geology, V. 62, p. 781-797.
- GARRELS, R.M. 1960. Mineral equilibria. Harper and Brothers, ed. New York, p. 43-60.
- KERN, M.R.; WEISBROD, M.A. 1964. Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues. Masson et Comp. ed., París.
- NEWBERG, D.W. 1967. Geochemical implications of chrysocolla-bearing alluvial gravels. Economic Geology, V. 62, p. 932-956.