

# Crecimiento Epitaxial de Calcita Sobre las Caras (104) de Dolomita y Kutnahorita

/ CARLOS PIMENTEL (1), CARLOS M. PINA (1\*), ENRICO GNECCO (2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.

(2) Instituto Madrileño de Estudios Avanzados, IMDEA Nanociencia, 28049 Madrid.

## INTRODUCCIÓN

La dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , es, después de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), el carbonato más importante en la superficie terrestre. Está presente en cuerpos rocosos de distintos tamaños formados por varios minerales o mayoritariamente por dolomita (dolomías). Sin embargo, no se encuentra fácilmente en sedimentos pleistocenos y actuales, apareciendo sólo en ambientes de tipo lagoon o mareales en zonas muy cálidas. En el laboratorio no es posible sintetizarla a partir de soluciones sobresaturadas por debajo de los  $100^\circ\text{C}$ , que son las temperaturas características del ciclo sedimentario. Los problemas relacionados con la nucleación y crecimiento de la dolomita en medios naturales y en el laboratorio reflejan la reactividad anómala de las superficies de este mineral y se resumen en la literatura como "el problema de la dolomita" (Lippmann, 1973).

La reactividad anómala en medios acuosos no es exclusiva de las superficies de dolomita y también la presentan otros minerales con la misma estructura. Por ejemplo, la kutnahorita,  $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ , muestra en agua un complejo comportamiento de disolución que parece estar controlado por la formación de fases secundarias con desorden catiónico (probablemente pseudokutnahorita y carbonatos de Mn y Ca con distintas estequiometrías) (Mucci, 2004).

En este trabajo se presentan observaciones de microscopia de fuerza atómica (atomic force microscopy, AFM) realizadas sobre las superficies (104) de dolomita y kutnahorita en contacto con agua y soluciones sobresaturadas con respecto a calcita. Las imágenes de AFM obtenidas en agua muestran detalles estructurales de estas superficies. Por otro lado, el empleo de soluciones sobresaturadas ha permitido inducir el crecimiento epitaxial de

calcita sobre las superficies (104), tanto de dolomita como de kutnahorita. El análisis de las características del crecimiento epitaxial, así como de los factores que lo controlan aporta nueva información sobre la reactividad de las superficies de estos dos minerales.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las observaciones de las superficies de dolomita y kutnahorita se llevaron a cabo empleando un AFM (Veeco Nanoscope IIIa Multimode) equipado con una celda de fluidos y operando en modo contacto. Se ha empleado un escáner piezoeléctrico de  $14 \times 14 \mu\text{m}$  (E) y puntas Bruker SNL-10. Los cristales de dolomita y kutnahorita fueron exfoliados según la cara (104) inmediatamente antes de ser colocados en la celda de fluidos. En esta celda se inyectaron agua desionizada (Milli-Q Millipore, resistividad  $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ ) y soluciones sobresaturadas con respecto a calcita. Se tomaron imágenes de altura, deflexión y fricción, correspondientes a áreas de barrido de entre  $14 \times 14 \mu\text{m}$  y  $5 \times 5 \text{ nm}$ . Las imágenes se analizaron con los programas Nanoscope 5.30r3sr3 y WSxM (Horcas et al, 2007).

El crecimiento cristalino se promovió mediante la inyección de soluciones acuosas con elevadas sobresaturaciones con respecto a calcita:  $\beta_{\text{calcita}} = [a(\text{Ca}^{2+})a(\text{CO}_3^{2-})/K_{\text{sp,calcita}}] = 20-100$  (donde  $a(\text{Ca}^{2+})$  y  $a(\text{CO}_3^{2-})$  son las actividades iónicas y  $K_{\text{sp,calcita}}$  es el producto de solubilidad de la calcita). Las soluciones fueron preparadas pocos minutos antes de cada inyección y las sobresaturaciones se calcularon usando el programa PHREEQc. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Estructura de las Superficies (104) de Dolomita y Kutnahorita

Las imágenes de alta resolución de las superficies (104) de la dolomita y la kutnahorita tomadas en agua muestran una red rectangular coherente con la disposición de los oxígenos apicales de los grupos carbonato, de forma similar a lo observado en las superficies (104) de calcita (Rode et al., 2009). Estos grupos carbonato se alinean según las direcciones cristalográficas  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ . Esta disposición puede distinguirse en los tres tipos de imágenes registradas: altura, deflexión vertical y fricción (ver Figs. 1 y 2).

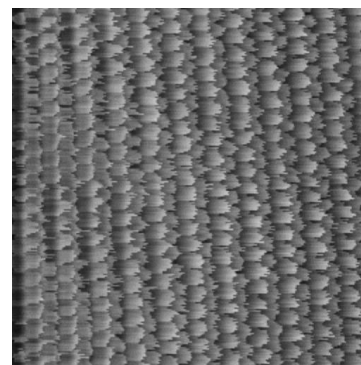


Fig. 1. Estructura de la superficie (104) de un cristal de dolomita. Imagen de fricción:  $10 \times 10 \text{ nm}$ .

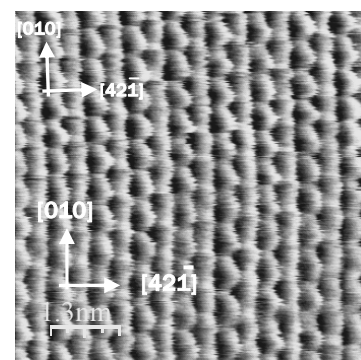


Fig. 2. Estructura de la superficie (104) de un cristal de kutnahorita. Imagen de deflexión:  $6,5 \times 6,5 \text{ nm}$ .

Los parámetros de la red bidimensional rectangular de la dolomita medidos sobre la superficie (104) son  $0,83 \pm 0,01 \text{ nm}$  para la dirección  $[42\bar{1}]$  y  $0,51 \pm 0,02 \text{ nm}$  para la dirección  $[010]$  (Pina et al., 2010). Los parámetros de red de la

kutnahorita, también medidos sobre la cara (104), son  $0,760 \pm 0,036$  nm y  $0,526 \pm 0,023$  nm para las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , respectivamente. En ambos casos, estos parámetros de red son concordantes con los calculados a partir de las posiciones atómicas de la estructura de la dolomita y la kutnahorita (Miser et al., 1987; Graf, 1961) y no ha sido posible observar fenómenos de reconstrucción o relajación reticular como los descritos para la cara (104) de calcita (Rahe et al., 2012).

### Experimentos de Crecimiento Epitaxial

El crecimiento epitaxial de calcita sobre caras (104) de dolomita y kutnahorita se observa únicamente cuando las sobresaturaciones de las soluciones con respecto a calcita son altas ( $\beta_{\text{calcita}} > 25$ ). Este se caracteriza por la formación de grandes islas tridimensionales con una orientación que refleja el paralelismo de las redes cristalinas de los sustratos y la calcita (ver Fig. 3).

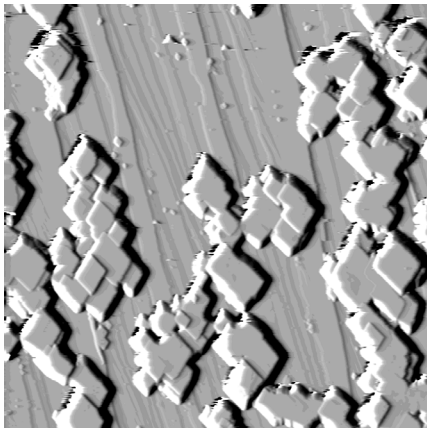


Fig. 3. Islas tridimensionales orientadas de calcita creciendo sobre una superficie (104) de dolomita. Imagen de deflexión:  $14 \times 14 \mu\text{m}$ .

La elevada sobresaturación mínima requerida para el desarrollo de crecimiento epitaxial, y el que éste consista en islas tridimensionales sin que exista un recubrimiento homogéneo de las caras (104) de dolomita y kutnahorita, indican una débil adhesión sustrato-sobrecrecimiento. Esta débil adhesión se confirma por el hecho de que ha sido posible desplazar algunos cristales de calcita sobre las superficies de dolomita y kutnahorita al aumentar la fuerza vertical de la punta del AFM. Todas estas observaciones son consistentes con un mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer-Weber, característico de altos desajustes reticulares sustrato-sobrecrecimiento. El desajuste reticular para las dos epitaxias estudiadas se ha calculado mediante:

$$\delta = \frac{L_{\text{dol/kut}} - L_{\text{calcita}}}{L_{\text{calcita}}} \times 100$$

donde  $L_{\text{dol/kut}}$  son los parámetros de la red rectangular de la dolomita o la kutnahorita y  $L_{\text{calcita}}$  son los parámetros de la red rectangular de la calcita, esto es, las traslaciones a lo largo de las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  sobre las caras (104) (Graf, 1969; Miser, 1987; Rode et al., 2009).

El desajuste de la calcita sobre la kutnahorita es de -3,17 % según la dirección  $[42\bar{1}]$  y de -2,21% según la dirección  $[010]$ . El desajuste de la calcita sobre la dolomita es mayor que sobre la kutnahorita: -4,79% según la dirección  $[42\bar{1}]$  y -3,59% según la dirección  $[010]$  (el signo negativo indica una contracción de la estructura de la calcita sobre el sustrato).

Estos desajustes reticulares son relativamente altos y similares a los calculados para algunas de las epitaxias entre sulfatos con estructura tipo barita (por ejemplo, celestina y anglesita sobre barita (001)) y para los cuales también se ha observado un mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer-Weber (Sánchez-Pastor et al., 2005; Pina & Rico-García, 2008). La observación del crecimiento epitaxial de calcita sobre kutnahorita a menores sobresaturaciones que sobre dolomita confirma que los desajustes reticulares son un factor determinante de la operación del mecanismo Volmer-Weber. Además, en este tipo de mecanismo es frecuente que la deformación de las primeras capas epitaxiales se acomode mediante la generación de dislocaciones. Una evidencia indirecta de la presencia de de estas dislocaciones es la frecuente observación de espirales de crecimiento sobre las islas de calcita.

### CONCLUSIONES

- Las observaciones de AFM de la estructura de las superficies (104) de la dolomita y la kutnahorita son consistentes con las determinaciones estructurales publicadas previamente, sin que se hayan observado fenómenos de reconstrucción o relajación reticular significativos.
- La epitaxia de calcita sobre dolomita y kutnahorita se caracteriza por la formación de grandes islas tridimensionales que no cubren la superficie homogéneamente y por las elevadas sobresaturaciones mínimas

para que se produzca el crecimiento. Ello sugiere un mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer-Weber, coherente con desajustes reticulares relativamente elevados.

- Las observaciones de AFM del crecimiento epitaxial también han permitido inferir que la formación de dislocaciones helicoidales sobre las capas epitaxiales de calcita es un mecanismo de reducción de la tensión cuando éstas sufren una contracción.

### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a A. Mucci por haber proporcionado la muestra de kutnahorita utilizada en este trabajo. Todas las observaciones de AFM se realizaron en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica. Los autores también agradecen el trabajo de J.M. Herrero y de dos revisores anónimos.

### REFERENCIAS

Graf, D.L. (1969): *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*. *Am. Mineral.* **46** (1961) 1283-1316.

Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baró, A.M. (2007): *WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology*. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 013705.

Lippmann, F. (1973): *Sedimentary Carbonates*. Springer, Berlin. 228 p.

Miser, D. E., Swinnea, J. S., Steinfink, H. (1987): *TEM observations and X-ray crystal-structure refinement of a twinned dolomite with a modulated microstructure*. *Am. Mineral.* **72**, 188-193.

Mucci, A. (2004): *The behavior of mixed Ca-Mn carbonates in water and seawater: Controls of manganese concentrations in marine porewaters*. *Aquat. Geochem.* **10**, 139-169.

Pina, C.M., Pimentel, C., García-Merino, M. (2010): *High resolution imaging of the dolomite (104) cleavage surface by atomic force microscopy*. *Surface Science*, **604**, 1877-1881.

Pina, C. M. & Rico-García, A. (2008): *Observaciones a Nanoescala del Crecimiento de Anglesita sobre las Caras (001) de Barita y Celestina*. *Macla* **9**, 191 - 192.

Rahe, P., Schütte, J., Kühnle, A. (2012): *NC-AFM contrast formation on the calcite (10-14) surface*. *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 084006.

Rode, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H., Kühnle, A. (2009): *True atomic-resolution imaging of (10-14) calcite in aqueous solution by frequency modulation atomic force microscopy*. *Langmuir*, **25**, 2850-2853.

Sánchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2005): *Epitaxial growth of celestite on Barite (001) face at a molecular scale*. *Surface Science* **581**: 225-235.