

Cristalización de Zabuyelita (Li_2CO_3) sobre las Superficies (10.4) de Dolomita y Kutnohorita

/ CARLOS PIMENTEL (1,2*), ENRICO GNECCO (3), KARINE MOUGIN (4), CARLOS M. PINA (1,2)

(1) Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense de Madrid.

(2) Instituto de Geociencias (UCM-CSIC). C/ José Antonio Novais, 2. 28040, Madrid.

(3) Otto-Schott-Institut für Materialforschung. Löbdergraben 32. 07743, Jena.

(4) Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. 15, rue Jean Starcky. 680577, Mulhouse.

INTRODUCCIÓN

La zabuyelita, Li_2CO_3 , es un mineral que cristaliza en el sistema monoclinico (grupo espacial C2/c). Se trata de un mineral poco común en la naturaleza cuyas propiedades y conducta de cristalización han sido poco estudiadas. A pesar de ello, en los últimos años se ha comenzado a investigar en detalle el efecto de los cationes de litio sobre el crecimiento de los cristales calcita, CaCO_3 . Al utilizar soluciones acuosas que contienen litio se ha observado que la morfología de los cristales de calcita cambia, pasándose del romboedro característico delimitado por las caras {10.4} a una morfología donde el pinacoide {00.1} se convierte en una forma importante (Rajam y Mann, 1990; Nefyodova et al., 2000; Pastero et al., 2007). Estas llamativas modificaciones morfológicas de la calcita han llevado a algunos investigadores a estudiar el crecimiento de cristales de zabuyelita sobre las superficies (00.1) y (10.4) de calcita (Masaro et al., 2008), siendo el objetivo principal de sus investigaciones el análisis del control que ejercen las caras de los cristales de calcita sobre la nucleación de la zabuyelita, así como determinar posibles relaciones de epitaxia.

Teniendo en cuenta las analogías estructurales entre la calcita y los carbonatos dobles dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y kutnohorita ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$) cabe esperar que la superficies de estos minerales ejerzan también un efecto sobre la cristalización de la zabuyelita. Sin embargo, hasta la fecha no se ha realizado ninguna investigación sobre el crecimiento de zabuyelita sobre las superficies (10.4) de cristales de dolomita y kutnohorita. En este trabajo se presenta un estudio realizado mediante microscopia de fuerzas

atómicas (AFM) sobre los fenómenos de cristalización inducidos al poner en contacto superficies (10.4) de cristales de dolomita y de kutnohorita con soluciones acuosas con distintas concentraciones de Li_2CO_3 .

METODOLOGÍA

Las muestras de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, y kutnohorita, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, utilizadas como sustratos en estos experimentos fueron muestras naturales procedentes de Eugui (España) y Nueva Jersey (EE.UU.), respectivamente, las cuales fueron identificadas utilizando un difractor Siemens D-500.

Las observaciones de los crecimientos promovidos tras poner en contacto las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita con soluciones sobresaturadas y subsaturadas con respecto a zabuyelita se llevaron a cabo a temperatura ambiente utilizando dos microscopios de fuerza atómica (AFM): Veeco Nanoscope IIIa Multimode y Veeco Nanoscope IV Multimode, equipados ambos con celdas cerradas de fluidos y operando en modo contacto. Se emplearon escáneres piezoeléctricos de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$. Las puntas utilizadas fueron Nanoworld Arrow-Cont y Bruker SNL-10. Los cristales de dolomita y kutnohorita se exfoliaron según la cara (10.4) antes de ser colocados en las celdas de fluidos. Tras introducir el cristal en las celdas, éstas se llenaron con agua desionizada (Milli-Q Millipore, resistividad $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$) para ajustar los parámetros del AFM. Inmediatamente después, las celdas de fluidos se llenaron con soluciones subsaturadas con respecto a zabuyelita ($\beta_{\text{zab}} = 0,1$ y $\beta_{\text{zab}} = 0,5$) o con soluciones sobresaturadas con respecto a ella ($1 < \beta_{\text{zab}} < 20$). El estado de saturación con

respecto a zabuyelita de las soluciones se calculó utilizando el programa PHREEQc con la base de datos PHREEQc (Parkhurst y Appelo, 2013), añadiendo el producto de solubilidad de la zabuyelita ($K_{\text{sp}}=10^{-2,932}$, Yi et al., 2010).

En algunos casos, la cristalización producida sobre los cristales de dolomita y kutnohorita se observó *ex situ* utilizando un microscopio electrónico de barrido (SEM) Philips XL30.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al poner en contacto las caras (10.4) de dolomita y kutnohorita con soluciones con distintas sobresaturaciones con respecto a zabuyelita se observó en todos los casos la nucleación de sobrecrecimientos. Sin embargo, la evolución de los núcleos iniciales fue diferente dependiendo de si las soluciones utilizadas estaban altamente sobresaturadas, ligeramente sobresaturadas o subsaturadas.

Al utilizar soluciones con altas sobresaturaciones ($\beta_{\text{zab}} = 20$), se produjo el rápido crecimiento de cristales tridimensionales de gran tamaño, lo que impidió obtener imágenes de los mismos. Por ello, la formación de este tipo de crecimientos fue estudiada mediante SEM. En las imágenes de SEM se observaron cristales tabulares paralelos a las superficies (10.4) de los cristales que constituían el sustrato. Sobre estos cristales se formaron otros, dando lugar a complejos agregados maclados (Fig. 1). Teniendo en cuenta su morfología, estos agregados han sido interpretados como cristales maclados de zabuyelita, si bien difieren ligeramente de los cristales de zabuyelita sobrecrecidos

palabras clave: Zabuyelita, Dolomita, Epitaxia, Crecimiento Cristalino, Microscopio de Fuerza Atómica.

key words: Zabuyelite, Dolomite, Epitaxy, Crystal Growth, Atomic Force Microscopy.

sobre la superficie (10.4) de calcita previamente observados por Massaro et al. (2008), los cuales se disponen perpendicularmente a la superficie (10.4) del sustrato. Estas diferentes morfologías parecen indicar la existencia de un diferente control estructural del proceso de crecimiento cristalino dependiendo del tipo de sustrato.

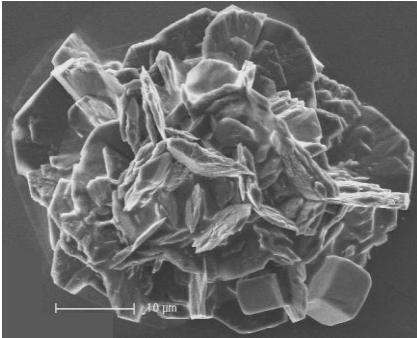


Fig. 1: Agregado de cristales de zabuyelita sobre la superficie (10.4) de un cristal de dolomita observado mediante SEM.

En los experimentos en los que se utilizaron soluciones ligeramente sobresaturadas con respecto a zabuyelita ($1 < \beta_{zab} < 5$) los núcleos bidimensionales formados cubrieron rápidamente la superficie de los sustratos. En estos experimentos se observó, además, que la punta del AFM influye sobre el proceso de crecimiento. En las áreas barridas por la punta del AFM se favorecía el crecimiento, haciendo que las superficies de los sustratos se cubriesen de forma más rápida. Este fenómeno de crecimiento inducido por la punta del AFM ha sido previamente observado por McEvoy et al. (2006) en el caso del crecimiento de las superficies (10.4) de calcita pura.

Por último, en los experimentos en los que se utilizaron soluciones subsaturadas con respecto a zabuyelita ($\beta_{zab} = 0,1$ y $\beta_{zab} = 0,5$) también se observó la nucleación de una fase sobre las superficies (10.4) de los sustratos. Esto podría deberse a que las superficies de los sustratos reducen la energía mínima para la nucleación de zabuyelita o a que la fase sobrecrecida sea otra fase distinta a la zabuyelita con respecto a la cual la disolución sí está sobresaturada. Murdaugh et al. (2007) propuso, para el crecimiento de anglesita ($PbSO_4$) y celestina ($SrSO_4$) sobre barita ($BaSO_4$), que el crecimiento de fases a partir de soluciones subsaturadas se produce debido a una

fuerte interacción entre los iones de la disolución y el sustrato, lo que produciría sobresaturaciones locales que permitirían el crecimiento de núcleos bidimensionales. Este podría ser también el mecanismo que permita la formación de núcleos bidimensionales sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita a partir de soluciones subsaturadas con respecto a zabuyelita.

Para caracterizar mejor los sobrecrecimientos observados sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita se procedió a obtener imágenes de resolución atómica de los sustratos y los sobrecrecimientos. Si bien se consiguieron imágenes de las redes cristalinas de los sustratos no fue posible obtener dichas imágenes en el caso de los sobrecrecimientos. Por ello, no se ha podido determinar la orientación relativa de las estructuras de los sustratos y sobrecrecimientos ni definir relaciones de epitaxia entre ellos. Esto puede deberse a: (I) la fase formada sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita no es zabuyelita sino alguna fase amorfa, o (II) se forma una fase cristalina (zabuyelita) pero no presenta ninguna de sus caras paralelas a la superficie del sustrato, por lo que no pueden conseguir imágenes con resolución atómica con el AFM.

CONCLUSIONES

- 1.- Las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita son altamente reactivas en contacto con soluciones de Li_2CO_3 .
- 2.- El tipo de crecimiento observado varía en función de las saturaciones empleadas. Al utilizar soluciones con altas sobresaturaciones se observa nucleación bidimensional sobre las terrazas de los sustratos, seguida de la formación de islas tridimensionales. Al utilizar soluciones ligeramente saturadas o subsaturadas se observa la nucleación bidimensional sobre las terrazas de los sustratos.
- 3.- El crecimiento de las islas bidimensionales se ve favorecido por el barrido con la punta del AFM.
- 4.- No se ha logrado obtener imágenes de resolución atómica de los sobrecrecimientos formados y, por tanto, no se han podido determinar relaciones de crecimiento epitaxial entre las fases formadas y los sustratos
- 5.- Los resultados presentados aquí

demuestran que existe una compleja fenomenología de cristalización asociada a la interacción de cristales de dolomita y kutnohorita con soluciones de carbonato de litio. Sin embargo, todavía quedan muchas cuestiones por resolver que requerirán un trabajo futuro encaminado a caracterizar en detalle los diferentes sobrecrecimientos formados y las condiciones fisicoquímicas para que se formen.

AGRADECIMIENTOS

Las observaciones de microscopia de fuerzas atómicas (AFM) y de microscopia electrónica de barrido se obtuvieron en el *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M)*. También se realizaron observaciones de AFM en el ICTS-Centro Nacional de Microscopia Electrónica (UCM). Carlos Pimentel agradece el disfrute de una beca FPU.

REFERENCIAS

- Massaro, F.R., Pastero, L., Costa, E., Sgualdino, G., Aquilano, D. (2008): Single and twinned Li_2CO_3 crystals (zabuyelite) epitaxially grown on {0001} and {1014} forms of $CaCO_3$ (calcite) crystals. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 2041–2046.
- McEvoy, A.L., Stevens, S.C., Lagnford, J.T., Dickinson, J.T. (2006): Scanning-induced growth on single crystal calcite with an atomic force microscope. *Langmuir*, **22**, 6931–6938.
- Murdaugh, A.E., Liddelow, M., Schmidt, A.M., Manne, S. (2007): Two-dimensional crystal growth from undersaturated solutions. *Langmuir*, **23**, 5852–5856.
- Nefyodova, I.V., Lyutin, V.I., Borodin, V.L., Chvanski, P.P., Leonyuk, N.I. (2000): Hydrothermal growth and morphology of calcite single crystals. *J. Cryst. Growth*, **211**, 458–460.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3—A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Tech. Meth., **6**, A43, 497 pp.
- Pastero, L., Massaro, F.R., Aquilano, D. (2007): Experimental and theoretical morphology of single and twinned crystals of Li_2CO_3 (Zabuyelite). *Cryst. Growth Des.*, **7**, 2749–2755.
- Rajam, S. & Mann, S. (1990): Selective stabilization of the (001) face of calcite in the presence of lithium. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1789–1791.
- Yi, W.T., Yan, C.Y., Ma, P.H. (2010): Crystallization kinetics of Li_2CO_3 from $LiHCO_3$ solutions. *J. Cryst. Growth*, **312**, 2345–2350.