

# Crecimiento de la Superficie (104) de Calcita en Presencia de Sílice Disuelta

/CARLOS M. PINA (1\*), CASJEN MERKEL (2), GUNTRAM JORDAN (2)

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

(2) Dept. f. Geo- u. Umweltwissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität, 80333 Múnich (Alemania)

## INTRODUCCIÓN.

La presencia en rocas sedimentarias de cristales de calcita y otros carbonatos con determinadas morfologías es considerada frecuentemente como indicativa de actividad biológica (Vasconcelos et al., 1995). En algunos casos, el aspecto de los cristales y agregados cristalinos encontrados en medios sedimentarios es tan diferente de las morfologías cristalográficas que se da por hecho que éstos únicamente han podido generarse mediante la participación de microorganismos. Este argumento ha sido llevado tan lejos que incluso se ha empleado como una prueba fundamental del origen biológico de ciertos agregados de carbonatos encontrados en meteoritos procedentes de Marte (McKay et al., 1996). Sin embargo, las morfologías de los carbonatos, y en particular de la calcita, pueden variar mucho cuando en el medio de cristalización existen únicamente componentes inorgánicos que perturban el comportamiento de crecimiento cristalino (Fernández-Díaz et al., 2006). Bajo determinadas condiciones, la perturbación del crecimiento puede ser tan extrema que conduce a la formación de monocristales y agregados cristalinos de carbonatos con un sorprendente aspecto biomórfico, a pesar de haberse formado en total ausencia de actividad biológica (Hyde et al., 2004).

Entre los componentes inorgánicos que parecen tener una elevada capacidad de modificar las morfologías de los carbonatos se encuentra la sílice. Recientemente se ha demostrado que la presencia de sílice disuelta en los medios de cristalización puede conducir a la formación de carbonatos con morfologías fractales y biomórficas (Imai et al., 2003; García-Ruiz et al., 2003). Aunque el efecto de la sílice

sobre la morfología de los carbonatos es evidente, se sabe poco acerca de los procesos de superficie (inhibición del crecimiento, incorporación, adsorción, etc.) que regulan los cambios morfológicos observados.

En este trabajo presentamos un estudio preliminar del efecto que tiene la sílice disuelta sobre el crecimiento de las caras {104} de la calcita a nanoescala. Los resultados obtenidos permiten afirmar que la sílice se comporta como un potenciador del avance de monoescalones de calcita cuando su concentración es baja y como un moderado inhibidor del crecimiento cuando su concentración es más elevada. Además, el efecto de la sílice sobre las velocidades de avance de los monoescalones es anisótropa y no afecta por igual a escalones con diferente orientación cristalográfica. Esto último se traduce en cambios progresivos en la nanotopografía de la superficie (104) de calcita, los cuales podrían relacionarse con la formación de determinadas morfologías cristalinas macroscópicas.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los experimentos de crecimiento de calcita en presencia de sílice se llevaron a cabo en un microscopio de fuerza atómica (Digital Instruments Multimode AFM) equipado con una celda de fluidos y operando en modo contacto. Los cristales de calcita fueron exfoliados sobre la cara (104) antes de cada experimento y colocados en la celda de fluidos. El crecimiento cristalino se promovió inyectando soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a calcita (en el intervalo de sobresaturaciones  $2,8 < \beta_{\text{calcita}} = [a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})] / K_{\text{sp, calcita}} < 16$ ; en donde  $a(\text{Ca}^{2+})$  y  $a(\text{CO}_3^{2-})$  son las actividades de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en

la solución acuosa, calculadas con el programa de especiación química PHREEQC, y  $K_{\text{sp, calcita}} = 10^{-8,48}$  es el producto de solubilidad de la calcita). Para cada sobresaturación con respecto a calcita se realizaron una serie de experimentos en los que la solución acuosa contenía concentraciones crecientes de  $\text{NaSiO}_3$  (entre 0 ppm y 200 ppm). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y el pH de las soluciones se ajustó a  $10,2 \pm 0,2$ . El proceso de crecimiento se siguió en todos los casos mediante la adquisición de imágenes de altura y de deflexión a intervalos de un minuto aproximadamente. Para cada par sobresaturación-concentración de  $\text{NaSiO}_3$  se midieron sobre las secuencias de imágenes las velocidades de avance de los escalones a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas.

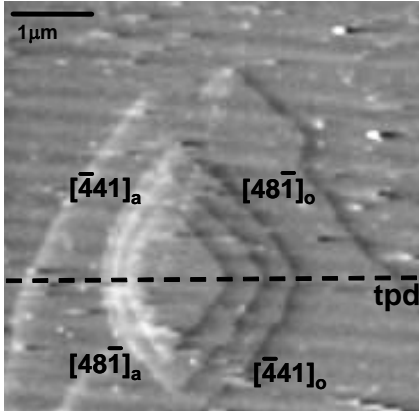
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura 1 se muestra una superficie (104) de calcita crecida en presencia de sílice disuelta. Como puede verse, los escalones denominados agudos aparecen curvados y formando un borde escarpado. Además, sobre estos escalones se observa la acumulación de partículas (probablemente formadas por sílice parcialmente polimerizada). Estas observaciones a nanoescala indican, por tanto, que la presencia de sílice afecta a la cinética de propagación de los escalones de calcita. Esto queda confirmado por las medidas de velocidades de avance monoescalones realizadas. La figura 2 muestra las velocidades de crecimiento de los escalones obtusos y agudos en función de la concentración de Si en la solución acuosa y para diferentes sobresaturaciones con respecto a calcita. Como puede verse en los gráficos, la sílice hace incrementar la

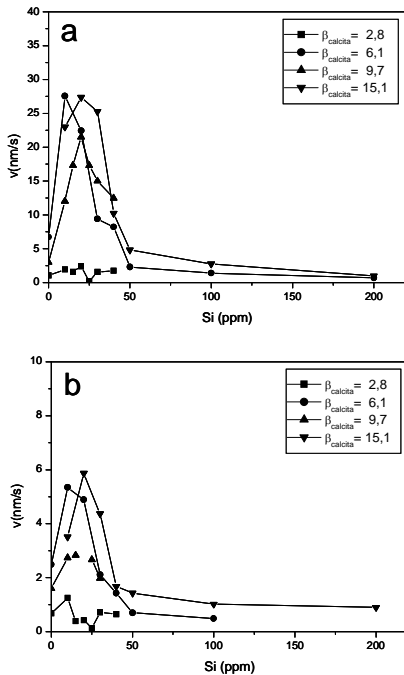
**palabras clave:** Crecimiento cristalino a partir de solución acuosa, inhibición del crecimiento, calcita, microscopía de fuerza atómica.

**key words:** Crystal growth from aqueous solution, growth inhibition, calcite, atomic force microscopy

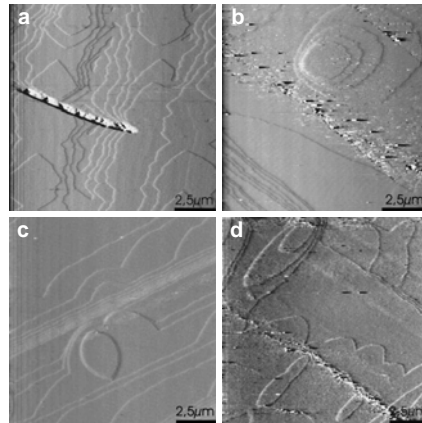
velocidad de avance de los escalones cuando su concentración es baja. Sin embargo, por encima de una concentración crítica de sílice (que depende de la sobresaturación con respecto a calcita) se aprecia un efecto inhibitor del crecimiento.



**fig. 1.** Imagen de AFM de una superficie (104) de calcita en la que se observan varios escalones de crecimiento. Esta superficie creció a partir de una solución con una sobresaturación con respecto a calcita  $\beta_{\text{calcita}} = 9,8$  y una concentración de sílice de 30 ppm. En la imagen se indican las direcciones cristalográficas de los escalones obtusos y agudos, así como la disposición de la traza del plano de deslizamiento que los relaciona (tpd).



**fig. 2.** Velocidades de crecimiento de monoescalones sobre la superficie (104) de la calcita en función de la concentración de sílice en la solución acuosa. (a) escalones obtusos y (b) escalones agudos.



**fig.3.** Superficies (104) de calcita crecidas a partir de una solución con una sobresaturación con respecto a calcita  $\beta_{\text{calcita}} = 9,7$  y concentraciones crecientes de sílice. (a)  $[Si] = 0$  ppm; (b)  $[Si] = 15$  ppm; (c)  $[Si] = 25$  ppm; (d)  $[Si] = 100$  ppm.

La reducción en las velocidades de los escalones de calcita puede atribuirse a la adsorción de sílice sobre sus bordes. Por otro lado, el incremento en la velocidad de avance de escalones observado para concentraciones de  $\text{NaSiO}_3$  por debajo de  $\sim 20$  ppm puede deberse a un aumento de la cinética de integración de unidades de crecimiento inducido por alguno de los complejos solubles de la sílice, el cual superaría a su efecto inhibitor (mediante bloqueo de las posiciones de rincón) para bajas concentraciones.

La modificación de la cinética de propagación de los escalones sobre las superficies (104) de calcita debida a la presencia de sílice tiene también un claro reflejo morfológico. Así, a medida que aumenta la concentración de sílice, se observa un cambio en la forma de las islas bidimensionales. Este cambio consiste, fundamentalmente, en el alargamiento progresivo de dichas islas según la dirección  $[42\bar{1}]$ , es decir, según la dirección de la traza del plano de deslizamiento sobre la superficie (104) de calcita, a medida que aumenta la concentración de sílice (ver figura 3).

Como puede verse al comparar las figuras 2 y 3, el alargamiento de las islas bidimensionales tiene lugar a la vez que se produce la progresiva disminución de la velocidad de propagación de los escalones. Además, la forma de las islas tiende a ser más redondeada, desapareciendo el vértice entre los escalones agudos y obtusos. Esta última observación sugiere una adsorción preferente de la sílice disuelta sobre las posiciones de rincón que separan escalones agudos y obtusos.

Finalmente, puede indicarse que la consecuencia morfológica macroscópica del efecto de la sílice sobre el crecimiento de las caras {104} de la calcita, sería la estabilización de las caras {010} y el desarrollo de hábitos cristalinos alargados según el eje c. Un efecto morfológico similar ha sido propuesto por Davis et al. (2004) para los cristales de calcita crecidos en presencia de  $\text{Mg}^{2+}$ .

**AGRADECIMIENTOS.**

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (número de proyecto: HA2006-0022).

**REFERENCIAS.**

Davis, K.J., Dove, P.M., Wasylenki, L.E., De Yoreo, J.J. (2004): Morphological consequences of differential  $\text{Mg}^{2+}$  incorporation at structurally distinct steps on calcite. *Am. Mineral.*, **89**, 714–720.

Fernández-Díaz, L., Astilleros, J.M., Pina, C.M. (2006): The morphology of calcite crystals grown in a porous médium doped with divalent cations. *Chemical Geology*, **225**,314– 321.

García-Ruiz, J. M., Hyde, S.T., Carnerup, A.M., Christy, A.G., Van Kranendonk, M.J., Welham, N.J. (2003): Self-assembled silica-carbonate structures and detection of ancient microfossils. *Science*, **302**, 1194–1197.

Hyde, S.T., Carnerup, A.M., Larsson, A.K., Christy, A.G., Garcia-Ruiz, J.M. (2004): Self-assembly of carbonate-silica colloids: between living and non-living form *Physica A-Statistical Mechanics and its Applications*, **339**, 24-33.

Imai, H., Terada, T., Yamabi, S. Self-organized formation of a hierarchical self-similar structure with calcium carbonate (2003): *Chem. Commun.*, **4**, 485 484.

McKay, D.S. , Gibson, E.K., Thomas-Kerpta, K.L., Vali, H., Romanek, C.S. Clement, S.J., Chiller, X.D.F., Macchiling, C.R. Zare, R.N (1996): Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science*, **273**, 924–930.

Vasconcelos, C., McKenzie, J.A., Bernasconi, S., Grujic, D. & Tien A.J. (1995): Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, **37**, 220–222.