

# INTERACCIÓN A NANOESCALA ENTRE LAS SUPERFICIES {1014} DE LA CALCITA Y SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN Cd

C. PÉREZ-GARRIDO <sup>(1)</sup>, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ <sup>(1)</sup>, C.M. PINA <sup>(1)</sup> Y M. PRIETO <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.

<sup>(2)</sup> Dpto. Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

## INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas superficiales por distintos metales es un problema que está adquiriendo una importancia creciente tanto en países industrializados como en vías de desarrollo (Dudley et al., 1988; Zachara et al. 1991). En concreto, la contaminación por  $Cd^{2+}$  es especialmente perjudicial, ya que este metal se incorpora fácilmente al ciclo alimentario y tiene graves consecuencias sobre la salud pública. Es por ello que durante las últimas décadas se ha intentado desarrollar metodologías que permitan eliminar de forma efectiva metales pesados de las aguas, que los inmovilicen y que eviten que puedan incorporarse en el futuro a los ciclos geoquímicos. Varias publicaciones recientes han demostrado que es posible eliminar el cadmio disuelto en el agua mediante la formación de la solución sólida  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$  sobre las superficies de los polimorfos del  $CaCO_3$ , calcita y aragonito, (Fernández-González et al. 1999, Prieto et al. 2003, Cubillas et al. 2005). El fenómeno implica la disolución parcial de las superficies de  $CaCO_3$  y la precipitación de términos ricos en cadmio de la solución sólida  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$ . Se puede hablar, por tanto, de un proceso de disolución-cristalización en el que las fuerzas conductoras son la subsaturación con respecto a la fase original (calcita o aragonito) y la sobresaturación con respecto a la solución sólida  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$ . En el caso de las superficies de calcita, la solución sólida crece como una capa homogénea que tiene carácter epitaxial y que aísla progresivamente al sustrato de calcita de la solución acuosa, evitando que la disolución progrese indefinidamente. En consecuencia, transcurrido un cierto tiempo, la superficie de los cristales de calcita deja de ser eficaz para eliminar el cadmio de la solución acuosa (Prieto et al. 2003).

El objetivo de este trabajo es estudiar mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) las distintas etapas de la reacción entre la superficie {1014} de la calcita y soluciones acuosas que contienen distintas concentraciones de  $Cd^{2+}$ .

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron *in situ* sobre superficies {1014} de calcita obtenidas por exfoliación de cristales naturales de calidad óptica (espató de Islandia). Los cristales recién exfoliados se colocaron en la celda de fluidos del AFM (Digital Instruments Multimode) y, antes de cada experimento, se hizo pasar agua desionizada MilliQ

con el fin de limpiar la superficie y ajustar los parámetros del AFM. Esto condujo a una ligera disolución de la superficie {1014} de la calcita, con un pequeño retroceso de los escalones de exfoliación y formación de pozos de disolución. Posteriormente, se llenó la celda con una solución acuosa de  $CdCl_2$ , la cual se mantuvo estática. De este modo, se permitió que el sistema evolucionara hacia el equilibrio. Esta evolución se registró tomando imágenes de la superficie a intervalos de un minuto. Se prestó especial atención a los cambios sufridos por la morfología de los pozos de disolución y a la formación y crecimiento de islas bidimensionales. Las secuencias de imágenes obtenidas permitieron tomar medidas sistemáticas de velocidad de retroceso de los escalones previamente existentes sobre la superficie de la calcita y de velocidad de crecimiento de las islas que se forman sobre la misma. Las composiciones de las soluciones acuosas utilizadas y la duración de cada experimento se muestran en la Tabla 1. Una vez finalizado cada experimento, los cristales de calcita se extrajeron de la celda del AFM, se secaron rápidamente con aire a presión y se observaron mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM 6400). La composición de las islas bidimensionales se analizó utilizando un Link-Analytical (EDS).

Experimento	Concentración de $CdCl_2$ (mmol/l)	Duración (minutos)
1	0,05	90
2	0,025	120
3	0,01	60
4	0,005	150

Tabla 1: Concentración de las soluciones de cadmio y duración de los experimentos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Acoplamiento disolución-cristalización

Las observaciones realizadas muestran que al poner en contacto una superficie {1014} de calcita con una solución acuosa que contiene  $Cd^{2+}$  se inicia un proceso acoplado en el que la disolución de la superficie de calcita es acompañada por la formación de una capa bidimensional de la solución sólida  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$ . Este proceso puede interpretarse como un fenómeno de sorción por «coprecipitación» de superficie, en el cual la disolución

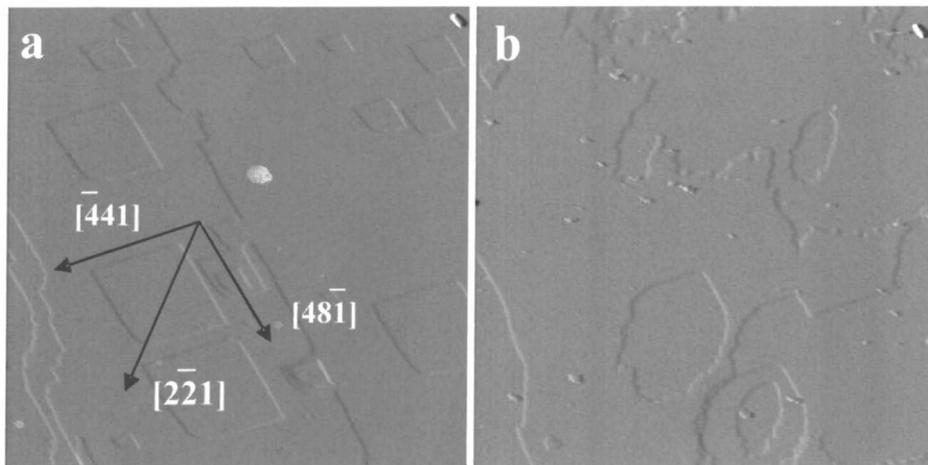


Figura 1: a) Imagen de AFM de una superficie {1014} de calcita en contacto con agua destilada en la que se observa la formación de pozos de disolución. b) Imagen de AFM de la superficie de calcita en contacto con una solución con una concentración 0,025 mmol/l de CdCl<sub>2</sub>, mostrando pozos de disolución con forma de elipse. Las imágenes tienen un tamaño de 5 x 5 micras y han sido tomadas registrando la señal de deflexión.

de la superficie de calcita, término más soluble, aporta CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> al medio y conduce al progresivo aumento de la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a los términos ricos en cadmio, y más insolubles, de la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. Una vez que se supera la sobresaturación crítica, comienza la formación de islas bidimensionales de espesor nanométrico sobre la superficie de calcita. Estas islas tienen, presumiblemente, una composición rica en cadmio y su crecimiento implica el consumo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la solución acuosa. Dicho consumo hace aumentar el grado de subsaturación de la solución acuosa con respecto al sustrato de calcita, permitiendo que progrese su disolución. De este modo, se establece un mecanismo de retroalimentación positiva en el que la disolución de la calcita conduce a la formación de una capa de Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. El crecimiento de esta capa favorece a su vez la disolución de la calcita. Sin embargo, la existencia de una relación epitaxial entre la superficie {1014} de la calcita y la capa nanométrica de solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> determina que la superficie de la calcita quede, a partir de un determinado momento, aislada de la solución acuosa. Esto impide que progrese su disolución y conduce a la detención de la transformación vía-solvente. Estas observaciones a nanoescala confirman el mecanismo propuesto por Prieto et al. (2003).

**Características nanotopográficas**

Durante el desarrollo de esta transformación vía-solvente se producen una serie de modificaciones de las características nanotopográficas de la superficie de calcita

que merecen ser comentadas. La primera modificación afecta a la morfología de los pozos de disolución, que pasan de tener la característica forma de rombo cuando la superficie está en contacto con agua pura (figura 1a) a adoptar una forma pseudoelíptica, con el radio mayor paralelo a la dirección {221}, es decir, a la bisectriz obtusa del rombo inicial, cuando la superficie está en contacto con una solución que contiene Cd<sup>2+</sup> (figura 1b). Esta modificación es el resultado de la desaparición de los vértices del rombo correspondientes a los ángulos agudos y de un aumento de la rugosidad de los escalones {441}<sup>+</sup> y {481}<sup>+</sup> (según la notación de Staudt et al. 1994). Esta modificación morfológica también va asociada a una modificación de la velocidad de disolución de la superficie de calcita.

La formación de núcleos bidimensionales tiene lugar durante el primer minuto del experimento en todos los casos estudiados. Estos núcleos se forman orientados, preferentemente sobre los escalones de los pozos de disolución, y muestran una morfología elongada, que sigue la orientación de la diagonal mayor de los pozos formados anteriormente (figuras 2a y 2b).

**Cinética del proceso**

Los núcleos bidimensionales tienen un desarrollo inicial muy rápido en altura, hasta alcanzar un espesor de aproximadamente 3 nm, el cual se mantienen más o menos constante posteriormente. A partir de ese momento, las islas avanzan lateralmente, coalesciendo para formar una capa homogénea que recubre la superficie.

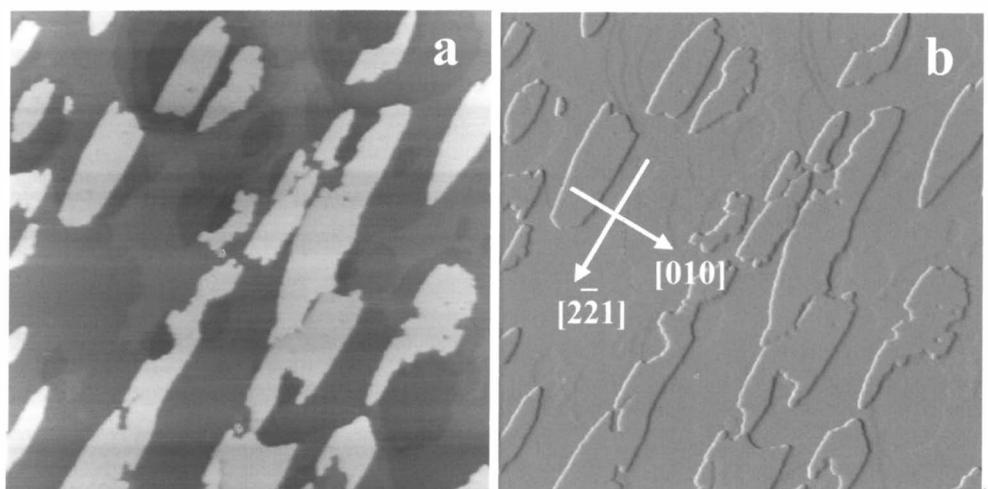


Figura 2: a) Imagen de altura de AFM mostrando la superficie de calcita en contacto con una solución de 0,025 mmol/l de CdCl<sub>2</sub>, registrando la señal de altura, correspondiendo los tonos más claros a zonas de mayor altura y los oscuros a zonas más bajas. b) Imagen de deflexión de la misma zona. En ambos casos la anchura de las imágenes es de 5 x 5 micras.

En el momento de iniciarse la formación de islas bidimensionales sobre la superficie {1014} de la calcita, la solución acuosa tiene una relación Cd/Ca muy elevada, ya que su contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  procede exclusivamente de la disolución del sustrato. Por tanto, las islas deben de tener una composición muy próxima al término extremo otavita ( $\text{CdCO}_3$ ). El avance lateral de estas islas muy ricas en cadmio sobre la superficie de calcita resulta energéticamente menos favorable que el crecimiento de sucesivas capas, que seguirán siendo muy ricas en cadmio, sobre dichas islas. Así, durante las primeras etapas del crecimiento, se produce un engrosamiento considerable de las islas, mientras que su avance lateral es escaso. Durante el proceso de engrosamiento se consume cadmio, mientras que continúa la disolución de la calcita, aportando calcio a la solución. En consecuencia, la relación Cd/Ca de la solución disminuye, lo que debe conducir a un enriquecimiento en calcio de las

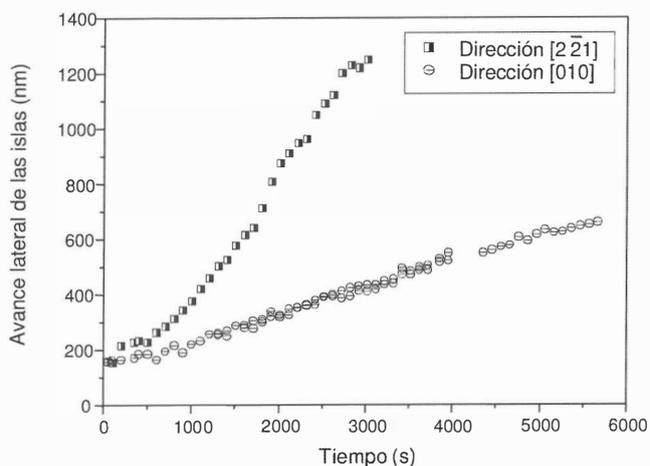


Figura 3: Avance lateral de las islas frente al tiempo sobre un sustrato de calcita en contacto con una solución de 0,025 mmol/l de  $\text{CdCl}_2$ .

islas. La aproximación de la composición de las islas a la del sustrato de calcita reduce el desajuste entre las redes cristalinas del sustrato y el sobrecrecimiento, favoreciendo el avance lateral de las islas.

Como puede observarse en la Figura 3, el avance de las islas es muy anisótropo, con una velocidad media de 0,4 nm/s a lo largo de la dirección {221} y de 0,1 nm/s a lo largo de la dirección [010] para una concentración inicial de 0,025 mmol/l de  $\text{CdCl}_2$ . En todos los casos estudiados, la velocidad de avance lateral de las islas en la dirección {221} es cuatro veces mayor que en la dirección [010]. Dicha anisotropía es consistente con un control estructural del avance de las islas bidimensionales de  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  sobre la superficie {1014} de la calcita.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto CGL2004-02869). Carlos Pérez-Garrido agradece el disfrute de una beca para la Formación de Personal Investigador (Ministerio de Educación y Ciencia).

## REFERENCIAS

- Cubillas, P., Köhler, S., Prieto, M., Causserand, C. y Oelkers, E. H. (2005). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 5459-5476.
- Dudley, L. M., Malean, J. E., Sims, R. C. y Jurinak, J. J. (1988). *Soil. Sci.*, 145, 207-214.
- Fernández-González, A., Prieto, M., Putnis, A. y López-Andrés, S. (1999). *Min. Mag.*, 63, 331-343.
- Prieto, M., Cubillas, P. y Fernández-González, A. (2003). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 3859-3869.
- Staudt, W. J., Reeder, R. J. y Schoonen, M. A. A., (1994). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2087-2098.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E. y Resch C. T. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1549-1562.