

*A lo largo de los pasados decenios hemos asistido al desarrollo de diversas técnicas analíticas y de tratamiento de imágenes susceptibles de ser empleadas en el estudio de las fases sólidas y de las interfases sólido-fluido. La aplicación de algunas de estas técnicas a la investigación in situ de procesos que, como la disolución y el crecimiento de cristales, tienen lugar cuando una superficie mineral está en contacto con una solución acuosa, proporciona una información muy rica y extremadamente interesante. En este trabajo presentamos una selección de experimentos en los que se aplica la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), los cuales fueron diseñados para investigar los diversos aspectos que tienen lugar durante la interacción entre soluciones acuosas y superficies minerales. En el mismo se presentan, también, las conclusiones generales derivadas por otros autores, en relación con los mecanismos moleculares que controlan las mencionadas interacciones. Además, se subraya la importancia de la aplicación de estas técnicas y metodología de estudio para entender los procesos de biomineralización o la búsqueda de aplicaciones para hacer frente a diferentes problemas ambientales.*

*During the last decades an important number of analytical and imaging techniques that may be used to study solid phases or fluid-solid interfaces has been developed. The application of some of these techniques to the in situ investigation of processes that, like dissolution and crystal growth, occur when a mineral surface is in contact with an aqueous solution is providing most interesting information. Here we present a selection of some significant Atomic Force Microscopy (AFM) experiments designed to study different aspects of the interaction between aqueous solutions and mineral surfaces. In this work we also discuss the general conclusions that different authors have drawn on the molecular mechanisms controlling these interactions. Moreover, the importance of this type of studies to understand biomineralization processes and seek for solutions to different environmental problems is highlighted.*

# La Reactividad de las Superficies Minerales en Contacto con Soluciones Acuosas

/ JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE (1), NURIA SÁNCHEZ PASTOR (2), LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ (1)

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía; Facultad CC. Geológicas, Universidad Complutense de Madrid; C/ José Antonio Novais, 2; Ciudad Universitaria, 28040 – Madrid  
(2) Department für Geo- und Umweltwissenschaften; Ludwig-Maximilians-Universität; Theresienstrasse 41; 80333 – München, Alemania

## INTRODUCCIÓN

Las técnicas analíticas y de microscopía desarrolladas durante las últimas dos décadas (*Espectroscopía Electrónica de rayos X o XPS, Microscopio de Efecto Túnel o STM, Microscopía de Fuerza Atómica o AFM, etc.*) han permitido abordar el estudio a escala molecular de las características de las superficies minerales y de su evolución como consecuencia de su interacción con distintos tipos de fluidos. Los resultados obtenidos hasta el momento han evidenciado que dichas interacciones controlan procesos tan fundamentales como el crecimiento, la disolución y la alteración de los minerales (*Vaughan, 1995*), además de jugar un papel fundamental en el desarrollo de todas aquellas transformaciones minerales que ocurren *vía solvente*. A estos procesos hay que añadir las interacciones que se producen entre las superficies minerales y las moléculas orgánicas, además de directamente con distintos microorganismos (*Konhauser, 2007*).

Por otro lado, cada vez resulta más evidente que las interacciones mineral-fluido afectan de manera sustancial al fun-

cionamiento de ciclos geoquímicos globales y locales, están involucradas en el establecimiento del nivel de calidad de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, del grado de fertilidad y productividad de los suelos y controlan en buena medida la migración de residuos tóxicos (*Traina y Laperche, 1999; Hochella et al., 2005*). Por tanto, no resulta exagerado decir que las reacciones que tienen lugar en la interfase mineral-fluido a una escala nanoscópica tienen implicaciones en el desarrollo de fenómenos que van desde la escala microscópica hasta la planetaria (*Vaughan y Patrick, 1999*).

La técnica que, probablemente, está aportando más información para comprender el comportamiento a nanoescala de las superficies minerales en contacto con soluciones acuosas es la microscopía de fuerza atómica. El AFM posee varias ventajas con respecto a otros microscopios (*figura 1*) cuyo uso en la investigación mineralógica está más extendido. En primer lugar, no requiere operar en condiciones de vacío. En segundo lugar, tiene una enorme resolución, que puede alcanzar la escala atómica. Finalmente, al acoplarse a una celda especial que permite poner

en contacto las superficies de los minerales con atmósferas o con fluidos acuosos de distinta composición, es posible seguir in situ y en tiempo casi real la evolución de su nanotopografía. Por tanto, esta técnica está permitiendo observar procesos de disolución y crecimiento cristalino a una escala inimaginable hace pocos años. La reducción en la escala de observación ya ha aportado una valiosa información que ha permitido confirmar teorías que habían adquirido el carácter de clásicas pero que, sin embargo, estaban pendientes de ser contrastadas con datos experimentales. Al mismo tiempo, las nuevas observaciones han abierto amplias perspectivas que, para materializarse en nuevos conceptos, requerirán en los próximos años un esfuerzo renovado, tanto de trabajo experimental como de interpretación. Probablemente, los resultados que se obtengan obligarán a cambiar algunos enfoques o pondrán en entredicho ideas sobre las que hasta ahora existía consenso. Esta situación debe resultar un estímulo para los investigadores cuya labor se centra en el estudio de la reactividad de las superficies minerales.

En este trabajo se presentan algunos aspectos fundamentales del comporta-

**palabras clave:** Microscopía de Fuerza Atómica, AFM, Crecimiento Cristalino.

**key words:** Atomic Force Microscopy, AFM, Crystal Growth.

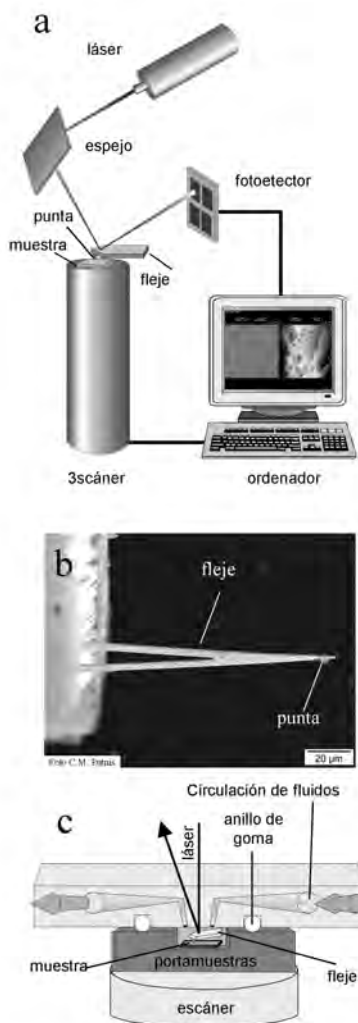


fig. 1. El funcionamiento de un AFM (a) se basa en las fuerzas de interacción existentes entre una punta muy afilada (b), situada en el extremo de un fleje, y los átomos de la superficie del material. El esquema de funcionamiento de este microscopio es el siguiente: La muestra se sitúa sobre un escáner piezoeléctrico, que controlado por un ordenador, permite aproximarla a la punta. Una vez alcanzada la distancia adecuada, se efectúa un barrido de la superficie a la vez que un haz de rayos láser incide sobre el fleje. De este modo, las flexiones laterales y verticales del fleje producidas por la interacción punta-superficie provocan variaciones en la dirección del haz luminoso. Estas variaciones son recogidas por un fotodetector y mediante un procesamiento adecuado, el ordenador las convierte en un mapa microtopográfico a escala nanométrica. La resolución que se puede obtener es del orden de 10Å en la horizontal y de 0,1Å en la vertical. Para trabajar con líquidos es necesario incorporar como acceso a una celda para fluidos (c).

miento de las superficies minerales, considerándose desde la perspectiva de estudios recientes que se han llevado a cabo empleando la microscopía de fuerza atómica. No se pretende llevar a cabo una revisión completa de toda la investigación realizada en este campo en los últimos años, sino proporcionar una visión general de los mecanismos moleculares a través de los cuales las superficies minerales interactúan con su entorno. El trabajo está organizado de la siguiente forma: en primer lugar, se describe cómo las superficies minerales se disuelven mediante el retroceso

de escalones monomoleculares y la formación de pozos de disolución de profundidad nanométrica. A continuación, se explica cómo se produce el crecimiento cristalino de partir de soluciones sobresaturadas, tanto mediante la nucleación de islas bidimensionales como por el desarrollo de espirales en torno a dislocaciones helicoidales. En tercer lugar se presentan algunos ejemplos que ilustran las características del crecimiento cristalino a partir de soluciones multicomponentes y en presencia de impurezas inorgánicas y orgánicas. Finalmente, se describen las características de los fenómenos de acoplamiento entre reacciones de disolución y crecimiento que tienen lugar sobre algunas superficies minerales a escala molecular y que pueden jugar un papel relevante tanto en el desarrollo de procesos de reemplazamiento mineral como en la contaminación y descontaminación de aguas naturales.

### ESCALONES MOLECULARES Y REACTIVIDAD MINERAL

Las caras de exfoliación de algunos minerales (por ejemplo, calcita, barita y yeso) se han revelado especialmente adecuadas para ser estudiadas mediante AFM. A escala nanométrica, una superficie mineral recién exfoliada muestra escalones paralelos a determinadas direcciones cristalográficas, las cuales normalmente coinciden con cadenas de enlace fuertes (*Periodic Bond Chains* o PBCs; Hartman y Perdok, 1955) (figura 2). Estos escalones se generan al propagarse la fractura a través del cristal durante la exfoliación y tienen alturas de unos pocos ångstroms, coincidiendo con múltiplos o submúltiplos del espaciado reticular del plano que los contiene. Con frecuencia, los escalones son monomoleculares. Como se explicará más adelante, los escalones monomoleculares también pueden generarse sobre las superficies cristalinas mediante nucleación bidimensional o a partir dislocaciones helicoidales. Independientemente de su origen, los escalones monomoleculares juegan un papel fundamental en la disolución y el crecimiento de las superficies minerales, que tienen lugar, respectivamente, a través de su retroceso y de su avance.

La reactividad de los escalones, y por tanto la reactividad de las superficies cristalinas, está determinada por las llamadas posiciones de rincón (kink sites), caracterizadas por su geometría y el número de enlaces insaturados que contienen. En concreto, la reactividad

de un escalón depende del número de posiciones de rincón que posee, de la configuración cristaloquímica de dichas posiciones y de su cinética de generación y propagación. Así, la disolución de una superficie mineral tiene lugar por el retroceso de escalones monomoleculares. Este retroceso es una consecuencia de la nucleación de posiciones de rincón y de la propagación de éstas a lo largo del borde del escalón. Por el contrario, el crecimiento de una superficie tiene lugar mediante el avance de escalones al incorporarse unidades de crecimiento (iones, átomos o moléculas) a las posiciones de rincón. Por tanto, la observación y cuantificación de los cambios que se producen en la nanotopografía de una superficie mineral durante su disolución o durante su crecimiento (esto es, generación, avance y retroceso de escalones monomoleculares) proporciona información acerca de la reactividad mineral.

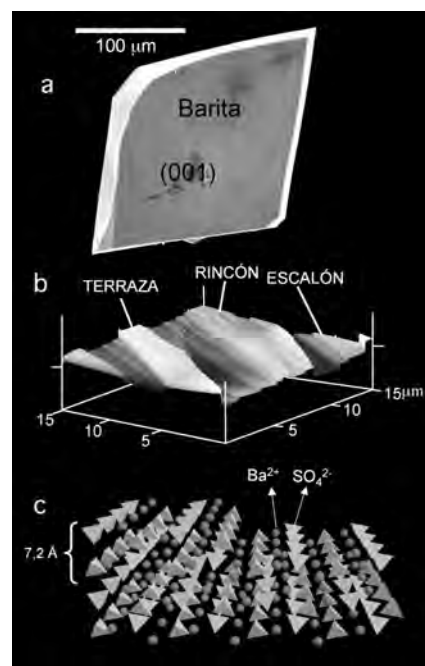


fig. 2. La imagen de SEM (a) muestra un cristal típico de barita cuya cara principal es la (001). La observación de dicha superficie con un AFM revela el aspecto de la superficie de un cristal de barita tras exfoliarlo según esta cara (b). En este caso, los escalones tienen una altura de 7,2 Å (la altura de una celda unidad) y delimitan zonas planas o terrazas. La proyección de la estructura de la barita muestra la disposición de los átomos en terrazas y escalones (c). Los escalones, y concretamente las posiciones de rincón distribuidas a lo largo de los mismos, son los lugares más activos y en donde tendrán lugar preferentemente los procesos de disolución y crecimiento. Estos escalones se disponen paralelos a PBCs de la estructura.

### DISOLUCIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS SUPERFICIES MINERALES

La cuantificación de los procesos de disolución y crecimiento a escala molecular tiene como primer prerrequisito la evaluación del estado de saturación de la solución acuosa con respecto a la

fase mineral objeto de estudio. De este modo, el grado de subsaturación o sobresaturación va a constituir el parámetro de referencia fundamental para estudiar la cinética de generación, avance y retroceso de escalones moleculares. Para el caso de soluciones acuosas de compuestos iónicos binarios la sobresaturación se puede cuantificar mediante la siguiente expresión:  $\beta = a(A^-) \cdot a(B^+) / K_{sp}$  en donde  $a(A^-)$  y  $a(B^+)$  son las actividades de los iones en la solución y  $K_{sp}$  el producto de solubilidad termodinámico del compuesto. Las soluciones acuosas para las que  $\beta < 1$  estarán subsaturadas y aquellas para las que  $\beta > 1$  se encontrarán sobresaturadas con respecto a la fase mineral.

### Disolución Mineral

La disolución de una superficie cristalina en agua pura es uno de los casos más simples de interacción entre un mineral y un fluido. El estudio a escala molecular de este proceso ha permitido observar que se produce de forma ordenada, con los escalones moleculares inicialmente presentes en la superficie retrocediendo, al tiempo que en las regiones planas entre escalones (*terrazas*) se forman pozos de disolución. De todos modos, las características estructurales (*de simetría y cristalografías*) de la fase mineral juegan un papel muy importante en el desarrollo del proceso de disolución. Estas características definen la morfología de los pozos de disolución y controlan la orientación de los escalones monomoleculares durante su retroceso, así como la velocidad a la que dicho retroceso se produce.

Aunque los pozos de disolución se forman sobre la superficie del cristal con

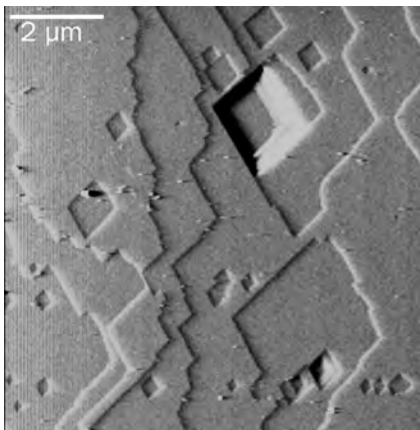


fig 3. Superficie de  $(10\bar{1}4)$  de calcita en contacto con agua. Se pueden distinguir dos tipos de pozos de disolución: pozos someros, que se pueden relacionar con la existencia de defectos puntuales y que a largo plazo controlan el proceso de disolución, y pozos profundos, que se asocian con la emergencia de dislocaciones.

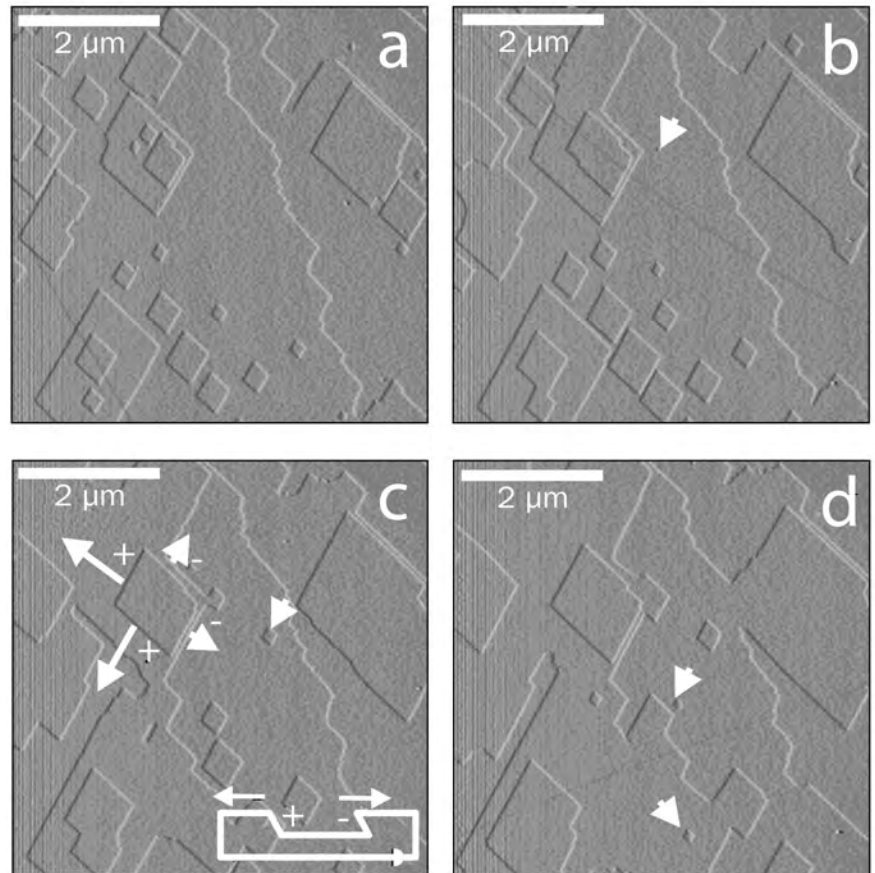


fig 4. Secuencia de disolución de la cara  $(10\bar{1}4)$  de calcita. A pesar de tratarse de un mineral muy poco soluble ( $K_{sp} = 10^{-8,48}$ ), el AFM es capaz de apreciar este proceso durante el breve tiempo que dura la toma de esta secuencia (100 segundos). La disolución se produce mediante el retroceso de los escalones moleculares y por la generación y crecimiento de los pozos de disolución (flechas pequeñas). La longitud de las flechas más gruesas en (c) es proporcional a la velocidad de disolución. La altura de los escalones es de 3 Å y corresponde al espesor de una monocapa.

una distribución más o menos aleatoria, los defectos de la red cristalina que afloran en la superficie constituyen lugares preferentes para la nucleación de estos pozos. Si el pozo de disolución se origina sobre un defecto puntual (vacante atómica, impureza, etc.) su profundidad será reducida (algunos ángstroms), coincidiendo normalmente con el espesor de una monocapa. Por el contrario, cuando un pozo se origina en el punto de emergencia de una dislocación helicoidal, su profundidad es mayor, internándose en el cristal hasta una profundidad que se corresponde con el espesor de un cierto número de monocapas (figura 3).

Probablemente, el mineral cuya disolución se ha estudiado con más detalle a escala molecular es la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) (Hillner et al., 1992; Jordan y Rammensee, 1998). Los cristales de calcita tienen exfoliación perfecta según las caras de romboedro  $\{10\bar{1}4\}$ . Cuando estas superficies se ponen en contacto con agua ligeramente ácida empiezan a disolverse rápidamente por retroceso de los escalones de exfoliación y por generación y crecimiento de

pozos de disolución, los cuales tienen una forma de rombo característica, con lados paralelos a la dirección  $\langle 441 \rangle$ . En la (figura 4) se muestra una típica secuencia de disolución a escala molecular de una superficie  $(10\bar{1}4)$  de calcita. Debido a que los escalones que limitan los pozos de la calcita no son todos equivalentes se pueden distinguir dos tipos: escalones positivos,  $[441]_+$  y  $[48\bar{1}]_+$ , con rincones abiertos y que retroceden rápidamente, y escalones negativos  $[441]_-$  y  $[48\bar{1}]_-$ , los cuales presentan rincones más cerrados y retroceden muy despacio (notación de Staud et al., 1994). La mayor accesibilidad del solvente a las posiciones de rincón situadas en los escalones positivos determina las diferencias de comportamiento de los escalones observadas durante la disolución de la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita.

Numerosos estudios han demostrado que la morfología de los pozos de disolución puede modificarse en función de la composición de la solución acuosa en la que tiene lugar la disolución. Este fenómeno está ampliamente documentado en el caso de la disolución de la

superficie de exfoliación de la calcita, en la cual los pozos en forma de rombo adquieren una forma parcialmente redondeada en contacto con soluciones acuosas ligeramente básicas (Jordan *et al.*, 2001 y referencias incluidas en este trabajo). También la presencia de moléculas orgánicas (por ejemplo, aminoácidos y/o carboxilatos) en la solución tiene efectos significativos en la forma de los pozos de disolución de la calcita (Orme *et al.*, 2001). De forma similar, la modificación de la forma de los pozos de la calcita se ha observado cuando la disolución tiene lugar en soluciones que contienen cantidades muy pequeñas de algunos metales divalentes. Por ejemplo, la disolución de la superficie de exfoliación de la calcita en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  se caracteriza por la formación de pozos alargados según la dirección  $[4\bar{2}1]$ . Estos pozos muestran contornos rugosos y su evolución morfológica se puede relacionar con la existencia de fenómenos de adsorción diferencial de este catión en los distintos tipos de rincones existentes en los escalones originales del rombo (Pérez-Garrido *et al.*, 2007).

La modificación de la forma de los pozos de disolución no es un fenómeno exclusivo de la calcita, sino que se ha observado en otras superficies minerales. Así, por ejemplo, también se produce un cambio morfológico en los pozos que se generan en la superficie (001) de la celestina ( $\text{SrSO}_4$ ) cuando ésta se disuelve en presencia de iones carbonato. Mientras que la disolución de celestina en agua pura se caracteriza por la formación de pozos triangulares, cuando este proceso tiene lugar en contacto con soluciones que contienen iones carbonato, los pozos adquieren una morfología pseudoelíptica (Sánchez-Pastor *et al.*, 2007). Un comportamiento similar ha sido descrito por Risthaus *et al.* (2001) para la disolución de la superficie (001) de celestina en soluciones con una alta concentración de NaCl. De acuerdo con estos autores, la presencia de  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Na}^+$  en la solución acuosa aumenta la estabilidad los escalones paralelos a la dirección  $[010]$  en comparación a la de otros escalones que limitan los pozos triangulares. Ello conduce a un alargamiento de los pozos según dicha dirección.

La presencia de determinados iones y moléculas orgánicas en la solución, además de afectar a la morfología de los pozos, puede producir una aceleración o deceleración del proceso de

disolución. La cuantificación de las velocidades de disolución a escala molecular bajo distintas condiciones fisicoquímicas puede emplearse para obtener velocidades macroscópicas de disolución mineral (Jordan y Rammensee, 1998).

### Crecimiento Cristalino de Fases Puras

Los cristales en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas crecen por la incorporación ordenada de unidades de crecimiento (iones, átomos o moléculas) a los escalones de su superficie. A nanoescala, esta incorporación tiene como consecuencia el avance lateral de escalones de exfoliación

encima de un cierto valor.

Sin embargo, cuando la sobresaturación de la solución es inferior a  $\beta^*$ , las superficies cristalinas también pueden crecer indefinidamente. Esta es una circunstancia que se constató experimentalmente en un primer momento y que permaneció sin una explicación satisfactoria durante la primera mitad del siglo XX. El problema se resolvió de forma teórica cuando Burton, Cabrera y Frank (1951) demostraron que la emergencia de dislocaciones helicoidales en las superficies cristalinas constituye una fuente continua de escalones, que funciona incluso a muy bajas sobresaturaciones (figura 5).

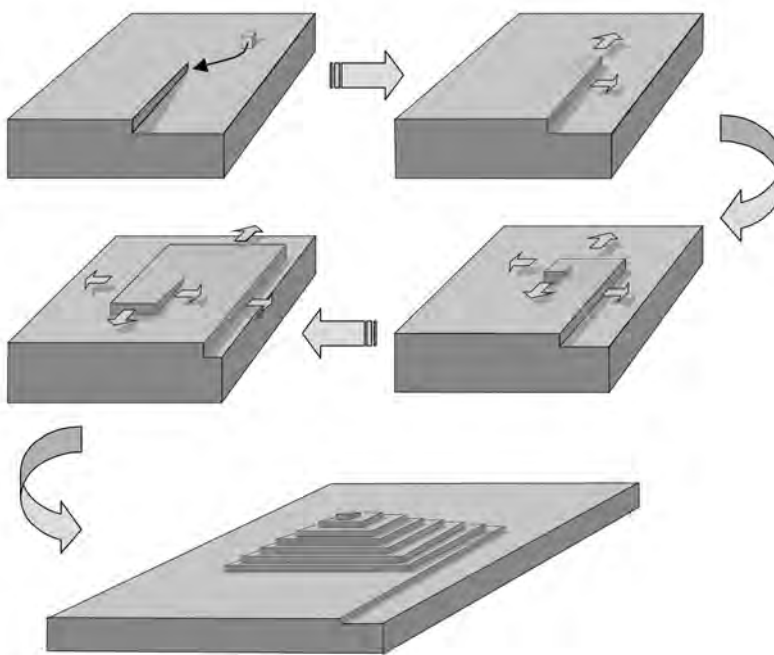


fig 5. La presencia de dislocaciones helicoidales permite el crecimiento cristalino a bajas sobresaturaciones. En el esquema se ilustra cómo la incorporación de unidades de crecimiento en el escalón con origen en el centro de la dislocación genera a su vez nuevos escalones y posiciones de rincón, con lo que el proceso de crecimiento puede perpetuarse. El resultado final es el desarrollo de espirales de crecimiento.

monomoleculares sobre las caras cristalinas. Este avance conduce irremediablemente a la desaparición de los escalones cuando éstos llegan al borde del cristal. Si no se generaran nuevos escalones, el proceso de crecimiento se pararía. Sin embargo, por encima de un determinado nivel de sobresaturación,  $\beta^*$ , específico para cada fase y cada cara cristalina, tiene lugar la formación espontánea sobre la superficie de los cristales de núcleos bidimensionales limitados por escalones monomoleculares. Por tanto, la nucleación bidimensional constituye un mecanismo de generación continua de escalones sobre las superficies cristalinas, que operará mientras que el nivel de sobresaturación de la solución se mantenga por

La existencia de dislocaciones helicoidales, así como la formación y avance lateral de islas bidimensionales sobre las superficies de los cristales en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas, se observó de forma directa con anterioridad a la aplicación del AFM al estudio del crecimiento cristalino. De hecho, la microscopía óptica con contraste de fase por efecto Nomarski (DIC) también permite visualizar las características de las superficies cristalinas, con una muy buena resolución vertical (Sunagawa, 1987; Sangwal y Rodríguez-Clemente, 1991). Sin embargo, la reducción de la escala de observación que implica la utilización del AFM, así como la posibilidad de seguir los procesos de crecimiento *in situ*,

está permitiendo el estudio detallado de la cinética de crecimiento cristalino a escala molecular. Los resultados obtenidos hasta ahora muestran que los modelos de crecimiento por nucleación bidimensional y por espirales localizadas sobre dislocaciones helicoidales son esencialmente válidos. No obstante, las observaciones realizadas con AFM muestran ciertos efectos cinéticos, debidos fundamentalmente a la anisotropía de los escalones monomoleculares y a restricciones de simetría. Estos efectos no se consideran en los modelos clásicos del crecimiento cristalino, que se han desarrollado, lógicamente, considerando la circunstancia más sencilla, la de una estructura cúbica idealizada. A continuación se describen algunos de los efectos que se han observado en las superficies de dos de los minerales minerales cuyo crecimiento cristalino a escala molecular está mejor estudiado: la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita y la superficie (001) de la barita. Estos dos casos se pueden considerar ya modelos de referencia. La comprensión que se ha alcanzado de su comportamiento está sirviendo de base para comprender el comportamiento de disolución y crecimiento de otras superficies minerales todavía poco exploradas.

Al igual que en el caso de la disolución, el crecimiento de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita está condicionado por sus características cristalográficas. La calcita cristaliza en el grupo espacial romboédrico  $R\bar{3}c$  con parámetros de red  $a_0 = 4,9896$  y  $c_0 = 17,061$ . De acuerdo con la teoría de Hartman y Perdok, el plano  $\{10\bar{1}4\}$  contiene las cadenas de enlace (PBCs) más fuertes de la estructura de esta fase mineral, que discurren a lo largo de las direcciones  $\langle 4\bar{4}1 \rangle$  (Heijnen, 1985). Los escalones de crecimiento en esta superficie se disponen paralelos a dichas direcciones. No obstante, estas direcciones no tienen todas características idénticas. Como ya se ha comentado en la sección anterior, estos pares de direcciones se designan como  $[\bar{4}41]_+$  y  $[\bar{4}81]_+$ , con rincones más abiertos, y  $[441]$  y  $[481]_-$ , con rincones más cerrados. La accesibilidad de los iones a los distintos tipos de escalones está controlada por su distinta geometría. Ello determina, lógicamente, diferencias en la velocidad con la que avanzan los dos tipos de escalones durante el crecimiento cristalino (Hillner et al., 1992; Gratz et al., 1993) y, por tanto, condiciona que el crecimiento de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita sea marcadamente anisótropo, al igual que ocurre con su diso-

lución. Así, los escalones paralelos a las direcciones positivas avanzan rápidamente, mientras que los paralelos a las direcciones negativas se desplazan muy despacio.

También la conducta de crecimiento de las superficies de exfoliación de la barita ( $\text{BaSO}_4$ ) ha sido estudiada exhaustivamente (Bosbach et al., 1998; Pina et al., 1998a; Pina et al., 1998b). La barita cristaliza en el grupo espacial rómbico  $Pnma$  con parámetros de red:  $a = 8,88 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,46 \text{ \AA}$  y  $c = 7,15 \text{ \AA}$ . Sus cristales presentan exfoliación perfecta según los planos (001) y  $\{210\}$ . El plano (001) de la barita está constituido por dos subcapas elementales con una altura de media celda unidad cada una (3,5 Å). Estas dos subcapas están rotadas una con respecto a otra  $180^\circ$ , y se relacionan a través de un eje helicoidal

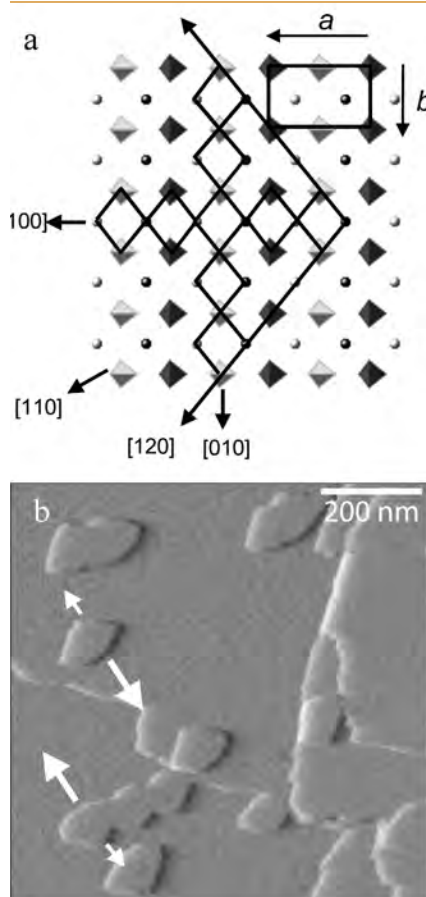


fig 6.(a) Proyección de la capa (002) a lo largo de la dirección [001], donde se indican las principales cadenas de enlace periódico o PBCs y el contorno de la celda elemental ortorrómbica. (b) Cuando la sobresaturación supera cierto umbral, sobre la superficie se forman islas (núcleos bidimensionales), cuyo crecimiento y coalescencia conduce a la formación de una monocapa que recubre la superficie original por completo. El crecimiento del cristal resulta de la sucesiva nucleación y crecimiento de islas bidimensionales. La altura de estas islas es de 3,6 Å. Todas muestran una morfología en abanico característica y capas sucesivas se encuentran rotadas  $180^\circ$  con respecto a las islas formadas en una capa inmediatamente inferior. Las flechas negras indican la anisotropía en la velocidad de crecimiento de las islas. Como se puede observar, la morfología de las islas está controlada por las direcciones de PBC contenidas en este plano y que se muestran en la figura 6a.

$2_1$  paralelo al eje c del cristal. Además, dentro de estas subcapas elementales existen cadenas de enlaces  $\text{Ba-SO}_4$  a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$ ,  $\langle 120 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$ . Estas direcciones de enlaces fuertes muestran, sin embargo, diferencias evidentes. Así, mientras las cadenas paralelas a las direcciones  $\langle 120 \rangle$  están constituidas por enlaces rectos, a lo largo de las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$  discurren cadenas en zig-zag de enlaces  $\text{Ba-SO}_4$  (figura 6a).

Para sobresaturaciones moderadamente altas ( $\beta_{\text{barita}, (001)}^* \geq 7,0$ ), el crecimiento de las caras (001) de la barita está controlado por el mecanismo de nucleación bidimensional. Sobre esta cara se forman, por tanto, núcleos bidimensionales con una altura de 3,5 Å. Esta altura corresponde a la mitad del espaciado del plano (001) en la barita. Los núcleos muestran una forma de abanico que está limitada por escalones rectos paralelos a dos direcciones  $\langle 120 \rangle$  y un escalón curvo. La bisectriz del ángulo definido por las dos direcciones  $\langle 120 \rangle$ , que corta al escalón curvo en su punto medio, coincide con la dirección [100]. Los núcleos bidimensionales muestran un crecimiento muy anisótropo, avanzando muy rápidamente según la perpendicular al lado curvo, mientras que el vértice definido por las direcciones  $\langle 120 \rangle$  se desplaza unas diez veces más despacio. La coalescencia de las islas bidimensionales conduce a que se complete una monocapa. Puesto que la estructura de la barita presenta un eje helicoidal  $2_1$  perpendicular a la cara (001), los núcleos bidimensionales que se forman en la siguiente monocapa muestran la forma de abanico girada  $180^\circ$  con respecto a los que, por coalescencia, dieron lugar a la capa subyacente (figura 6b). La forma de los núcleos bidimensionales que se forman sobre la superficie (001) de la barita es una consecuencia directa de las características estructurales de este mineral. Así, los lados rectos de los núcleos se disponen paralelos a las PBCs rectas ( $\langle 120 \rangle$ ), mientras que su escalón curvo está controlado por las PBCs en zig-zag ( $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 010 \rangle$ ). Por otro lado, la altura de los núcleos bidimensionales coincide con el espesor de la capa elemental que contiene a dichas PBCs (Hartman y Perdok, 1955; Hartman y Strom, 1989). La explicación cualitativa de la forma de las islas bidimensionales (001) ha sido apoyada por los resultados de simulaciones de dinámica molecular basadas en cálculos de energías de fijación de iones individuales sobre diferentes posiciones de la red de la barita. Estas simulaciones,

además de explicar la anisotropía de crecimiento observada experimentalmente, han demostrado que la forma de abanico es energéticamente más favorable (Pina et al., 1998a).

Como ya se ha mencionado, el crecimiento por nucleación bidimensional tiene lugar a sobresaturaciones relativamente altas. Para sobresaturaciones inferiores a ( $\beta^*_{barita} = 7,0$ ) no es posible la formación de núcleos bidimensionales sobre la cara (001) y el crecimiento sólo podrá tener lugar a través del desarrollo de espirales en torno al punto de emergencia de dislocaciones helicoidales.

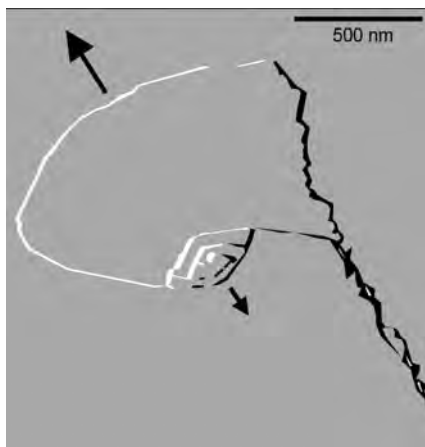


fig. 7. El crecimiento en espiral a partir de la presencia de dislocaciones helicoidales no siempre transcurre de una manera tan ideal como se muestra en el esquema de la figura 5. Como demuestran nuestras observaciones de AFM, los modelos de crecimiento clásicos son muy generales y a veces resultan insuficientes para explicar lo que realmente ocurre a escala nanométrica sobre las superficies minerales. El esquema realizado basado en una imagen de AFM (Pina et al., 1998) revela cómo la autoinhibición del crecimiento debido a restricciones estructurales puede limitar la expansión de las monocapas que se forman a partir espirales de crecimiento sobre la cara (001) de la barita. Las flechas indican la anisotropía en la velocidad de avance de la primera capa monomolecular de la espiral.

La figura 7 muestra un esquema del desarrollo de una espiral de crecimiento a partir de una dislocación helicoidal cuyo eje es perpendicular a la superficie (001) de la barita, cuando esta superficie se encuentra en contacto con una solución acuosa con una sobresaturación ( $\beta^*_{barita} \leq 7,0$ ). Como se puede observar, el desarrollo lateral de esta espiral aparece restringido a una región limitada de la superficie. Sólo la primera capa monomolecular que se forma parece extenderse con cierta libertad sobre la superficie (001), reproduciendo la forma de abanico de las islas bidimensionales. La anisotropía de crecimiento ya descrita para estas islas (alternancia de direcciones de avance rápido y lento de los escalones monomoleculares) restringe de forma clara el crecimiento de las dislocaciones helicoidales. Ello convierte al mecanismo de crecimiento espiral en muy poco efectivo

en el caso de la superficie (001) de la barita. Este comportamiento se ha designado autoinhibición estructural de las espirales de crecimiento (Pina et al., 1998a).

Los resultados descritos, referidos tanto a la calcita como a la barita, hacen pensar que cada cara de un cristal va a mostrar una conducta de crecimiento con características nanotopográficas y cinéticas propias, además de indicar que las conductas de crecimiento de las distintas superficies minerales están controladas por su estructura y la energía de sus enlaces químicos. Este control cristalquímico determina que las predicciones de los modelos clásicos de crecimiento cristalino (espiral y nucleación bidimensional) no permitan describir completamente los fenómenos observados en estructuras más o menos complejas. La información de que se dispone sobre como crecen distintas superficies minerales todavía es reducida. Sin embargo, ya empieza a resultar evidente que para explicar algunas conductas será necesario reconsiderar algunos aspectos de los modelos teóricos tradicionales.

### Crecimiento Cristalino a partir de Soluciones Multicomponentes

En la sección anterior se ha mostrado que cuando se observa a escala molecular el crecimiento de las caras de minerales con estequiometría sencilla y fija es bastante complejo. Sin embargo, esta complejidad aumenta enormemente cuando las nuevas capas de crecimiento tienen una composición diferente, en mayor o menor medida, de la del sustrato. Se trata, en este caso, del crecimiento de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas multicomponentes.

El primer problema que plantea el estudio del crecimiento cristalino en sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA) es la evaluación de la sobresaturación. Actualmente existen dos formulaciones alternativas para cuantificar el grado de sobresaturación de una solución acuosa con respecto a una solución sólida (Prieto et al., 1993; Astilleros et al., 2003a). Ambas se basan en generalizaciones del concepto de producto de solubilidad y consideran que dicho producto es una función de la composición de la solución sólida. Como se verá en las siguientes subsecciones, el hecho de que una solución acuosa con composición fija presente una distribución de sobresaturaciones con respecto al intervalo de composiciones de una solución sólida tiene

implicaciones importantes en lo que se refiere a la conducta de crecimiento cristalino.

### Modificación de la Orientación de los Escalones de Crecimiento.

La incorporación selectiva de cationes en diferentes posiciones puede modificar la estabilidad de los escalones de crecimiento. Esto tiene como consecuencia más directa el cambio en las velocidades relativas de los distintos escalones existentes sobre una superficie cristalina, lo que a su vez se puede traducir en cambios morfológicos en los cristales. En el apartado *Crecimiento Cristalino de Fases Puras* se han descrito las características de los escalones que controlan el crecimiento de la superficie de la calcita a escala molecular. Estas características también permiten justificar el comportamiento de dicha superficie cuando crece a partir de soluciones acuosas que contienen cationes divalentes distintos del  $Ca^{2+}$ . Aquellos cationes cuyo tamaño es menor que el del  $Ca^{2+}$  se incorporan más fácilmente en los escalones paralelos a direcciones negativas, que contiene rincones más cerrados. La situación contraria se produce cuando los cationes que se incorporan tienen un tamaño mayor que el del  $Ca^{2+}$ . La incorporación preferente de los distintos tipos de iones divalentes en los distintos tipos de rincones puede tener un efecto muy marcado sobre las características nanotopográficas de la superficie de exfoliación de la calcita, con la estabilización de escalones paralelos a nuevas direcciones. Por ejemplo, el estudio de Davis et al. (2004) del comportamiento de crecimiento a nanoscala de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  a partir de soluciones que contienen  $Mg^{2+}$  ha mostrado que la presencia de este ión ejerce un fuerte efecto inhibitor del crecimiento, lo que se traduce en el desarrollo de rugosidad en los escalones paralelos a las direcciones negativas  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . Este comportamiento se relaciona con las diferencias en la proporción en la que se incorpora el  $Mg^{2+}$  en los distintos tipos de escalones. Además, la inhibición del crecimiento afecta fundamentalmente a los vértices en los que se ponen en contacto las direcciones positivas y negativas. En estos puntos se encuentran regiones con composiciones diferentes, lo que genera tensión en la red cristalina. El resultado es la aparición de nuevos escalones, paralelos a la dirección  $[42\bar{1}]$ . La aparición de escalones nuevos a escala molecular se traduce en modificaciones morfológicas

significativas a escala micro y macroscópica. Así, los cristales de calcita que incorporan una cierta cantidad de  $Mg^{2+}$  sustituyendo al  $Ca^{2+}$  en la estructura, muestran un hábito alargado según la dirección [001]. Además, el desarrollo relativo de la forma  $\{10\bar{1}4\}$  se reduce, al tiempo que aparecen nuevas caras, con carácter vicinal, en zona con el eje  $c$  (Fernández-Díaz et al., 1996). Se ha observado que el crecimiento de cristales de calcita en presencia de distintos cationes menores que el  $Ca^{2+}$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ) conduce a la formación de cristales alargados según la dirección del eje  $c$  y con características similares a las observadas en el caso de los cristales crecidos en presencia de  $Mg^{2+}$  (Fernández-González et al., 1999; Fernández-Díaz et al., 2006).

#### Engrosamiento o Disminución de la Altura de los Escalones.

La incorporación preferente de cationes de diferente tamaño en determinados escalones monomoleculares puede conducir al engrosamiento y a la disminución de la altura de dichos escalones. Este efecto ha sido observado con AFM en superficies de calcita y de barita. Cuando la calcita crece a partir de soluciones sobresaturadas que contienen concentraciones relativamente elevadas de cationes más grandes que el calcio ( $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ), también se produce una incorporación selectiva, que en este caso tiene lugar fundamentalmente en los escalones positivos, con rincones más abiertos. En concreto, el  $Ba^{2+}$  tiene un radio iónico de 1,34 Å, un 35% mayor que el del

$Ca^{2+}$ . Esta diferencia de tamaño va a condicionar que la incorporación de dicho catión sea muy limitada (Tesoriero y Pankow, 1996) y tenga lugar casi de forma exclusiva en dichos escalones positivos. Las observaciones de AFM del crecimiento de calcita a partir de soluciones acuosas con relaciones  $[Ba^{2+}]/[Ca^{2+}]$  elevadas ( $\approx 6$ ) muestran que, efectivamente, sólo los escalones positivos avanzan de manera perceptible y que, además, su grosor se incrementa de forma marcada, pasando de 3 Å (espesor de una monocapa de calcita) a 4,6 Å (Astilleros, et al., 2000; Fernández-Díaz et al., 2002) (figura 8). La diferencia de altura entre los escalones originales de calcita y los nuevos escalones (1,6 Å) resulta difícil de justificar considerando exclusivamente la incorporación de  $Ba^{2+}$  en posiciones de red, es decir, sustituyendo al  $Ca^{2+}$ . Es posible que esta incorporación tenga lugar además en posiciones de no-red (Pingitore, 1986), si bien el crecimiento de carbonatos dobles de calcio y bario en continuidad estructural con la superficie de la calcita tampoco puede descartarse. Un efecto idéntico se ha observado cuando el catión que se incorpora es el  $Sr^{2+}$ . En este caso, el incremento del grosor del escalón es menor, en torno a 1,2 Å, lo que resulta lógico si se tiene en cuenta que este catión es considerablemente más pequeño (1,18 Å) que el  $Ba^{2+}$  (Astilleros et al., 2003b). Esta modificación de la altura de las monocapas va acompañada por un progresivo desarrollo de lóbulos en los escalones, que también se correlaciona con cambios macroscópicos en el hábito de

los cristales de calcita (Fernández-Díaz et al., 2006).

Cuando el catión que se incorpora en la estructura cristalina durante el crecimiento de una solución sólida es pequeño se puede observar el efecto contrario al explicado anteriormente, es decir, una disminución en la altura de los escalones monomoleculares. Ese es el caso, por ejemplo, del crecimiento de composiciones ricas en Sr de la solución sólida  $Ba_xSr_{1-x}SO_4$  sobre un sustrato (001) de barita pura (Yuhang et al., 2007). Una incorporación elevada de  $Sr^{2+}$ , cuyo radio iónico es mucho menor que el del  $Ba^{2+}$ , determina que el avance de escalones monomoleculares de  $Ba_xSr_{1-x}SO_4$  en continuidad estructural con los escalones de exfoliación de la barita conduzca a la formación de terrazas con menor altura que las de barita pura. Esta disminución de altura aumenta con la relación de  $Sr^{2+}/Ba^{2+}$  en la solución acuosa a partir de la cual se produce el crecimiento.

#### Transición en el Mecanismo de Crecimiento.

La presencia en una solución acuosa de pequeñas cantidades de un ión susceptible de incorporarse fácilmente a la estructura de la fase pura para formar una solución sólida, produce invariablemente un incremento del nivel de sobresaturación de dicha solución acuosa con respecto a las composiciones intermedias de la solución sólida. Este es un fenómeno que tiene lugar independientemente de que los términos intermedios puedan ser más solubles que la

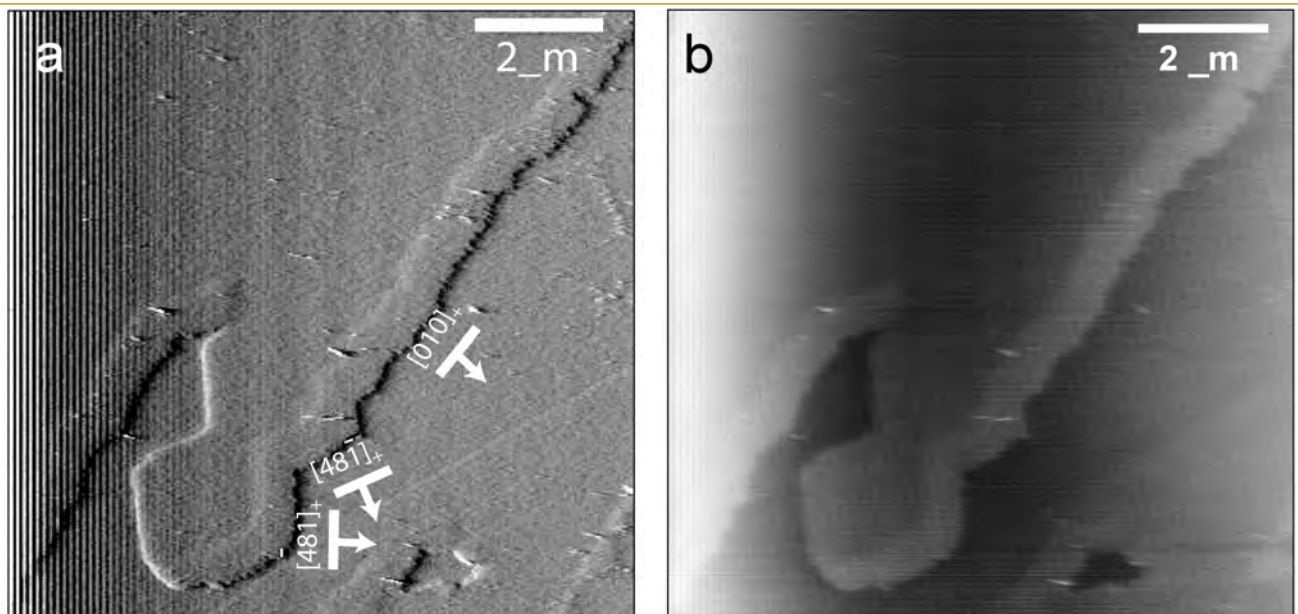


fig 8. Imágenes de AFM de altura (a) y de flexión lateral (b) que muestran el engrosamiento de los escalones positivos de la calcita al incorporar bario durante su crecimiento.

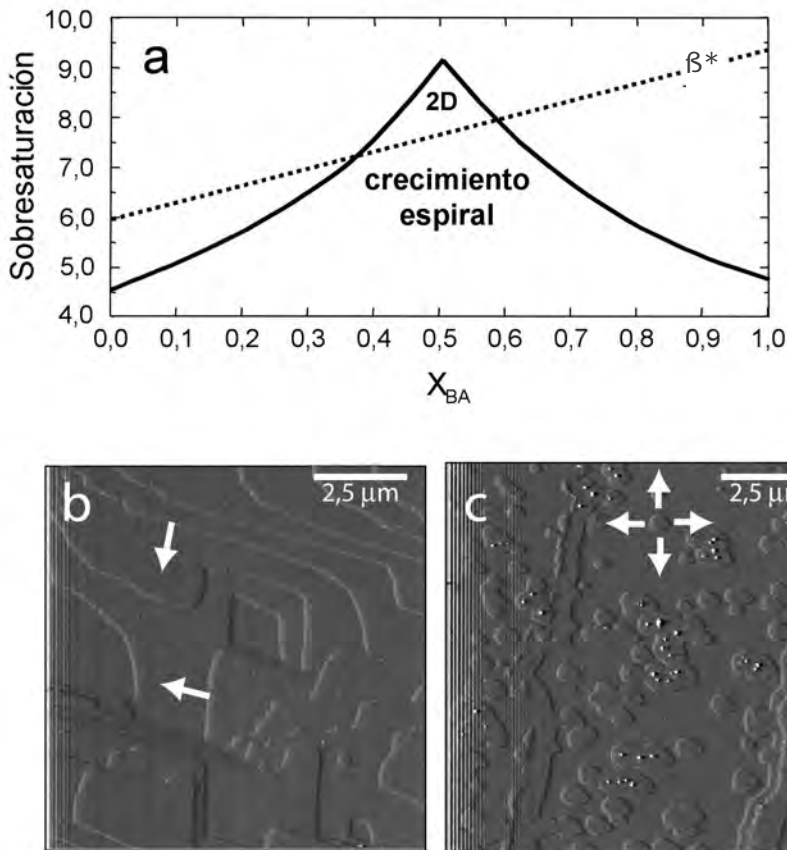


fig 9. (a) El gráfico muestra la distribución de sobresaturaciones de una solución acuosa AB-AC-H<sub>2</sub>O con respecto a las distintas composiciones de una solución sólida ideal. El valor de la sobresaturación se ha calculado utilizando las aproximación de Astilleros et al. (2003), que permiten determinarlo que se conoce como "sobresaturación termodinámica". También existe otra formulación que permite calcular la "sobresaturación estequiométrica" en este tipo de sistemas (Prieto et al., 1993). En el ejemplo, sólo podrán crecer mediante nucleación bidimensional (2D) sólidos cuya composición se encuentre comprendida entre los puntos de intersección de la línea de sobresaturación transicional, β\* con las curvas de sobresaturación. Cualquier otra composición de la solución sólida sólo podrá crecer mediante crecimiento espiral o, alternativamente, mediante avance lateral de escalones. Las imágenes de AFM ilustran esta circunstancia: (b) Cuando la sobresaturación es moderada (β = 5), la calcita sólo crece mediante avance lateral de escalones. (c) Sin embargo, la presencia de cantidades traza de Mn ([MnCl<sub>2</sub>] = 0,05 mmol/L) en la solución acuosa produce un incremento de la sobresaturación con respecto a determinadas composiciones de la solución sólida (Mn,Ca)CO<sub>3</sub>. Ello se traduce en un aumento en la velocidad de avance de los escalones, al tiempo que tiene lugar una transición en el mecanismo de crecimiento, formándose islas bidimensionales.

fase pura (Prieto et al., 1993; Astilleros et al., 2003a). De ello se derivan consecuencias muy interesantes. Una de las más significativas es que una determinada solución sólida puede crecer a pesar de que la solución acuosa se encuentre subsaturada con respecto a los dos términos puros. Otra consecuencia importante es que se puedan producir transiciones en el mecanismo de crecimiento. Como se ha indicado anteriormente, se puede definir un valor de sobresaturación (β\*) que marca la transición del crecimiento controlado por dislocaciones helicoidales al crecimiento controlado por nucleación bidimensional. Cuando se consideran sistemas solución sólida-solución acuosa (SS - SA), a cada miembro final de la solución sólida le corresponde un valor de sobresaturación transicional y se puede asumir que para los sólidos de composiciones intermedias la sobresaturación transicional varía de forma lineal con la composición (Pina et al.,

2000). Además, una solución acuosa con una composición determinada tendrá un valor de sobresaturación distinto para cada composición posible de la solución sólida. La figura 9a muestra las curvas de sobresaturación de una solución acuosa dada con respecto a los distintos miembros de una solución sólida de composición general B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>A. La línea recta discontinua que aparece superpuesta define el valor de la sobresaturación transicional (β\*) para todas las composiciones posibles de un sólido de la serie B<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>A. Los sólidos con composiciones comprendidas entre los dos puntos de intersección entre dicha línea recta y las curvas de sobresaturación pueden crecer a través de un mecanismo de nucleación bidimensional. Por el contrario, las composiciones de la solución sólida para las cuales la solución muestra una sobresaturación por debajo de dicha línea, solo crecerán si existen dislocaciones helicoidales en el sustrato. Esta circunstancia implica

que una superficie cristalina puede crecer mostrando heterogeneidades composicionales en distintas zonas, dependiendo de cómo se produzca el crecimiento en cada punto.

Las observaciones realizadas mediante AFM han mostrado que la adición de pequeñas cantidades de cationes, como el Sr<sup>2+</sup> y el Mn<sup>2+</sup> puede inducir la transición en el mecanismo de crecimiento dominante en la superficie (001) de la barita (Pina et al., 2000) y en la {1014} de la calcita (Astilleros et al., 2003b), respectivamente (figura 9a y 9b).

### Inhibición del Crecimiento por Impurezas Inorgánicas y Orgánicas.

La inhibición del crecimiento cristalino por efecto de impurezas añadidas a la solución es un fenómeno frecuentemente observado. Este comportamiento, del que existen numerosas evidencias macroscópicas, se ha explicado habitualmente considerando dos posibles modelos: (i) la adsorción de iones o moléculas en los bordes de los escalones o sobre las terrazas (Cabrera y Vermilyea, 1958) o (ii) la incorporación isomorfa de impurezas en el cristal, que puede provocar un incremento de la solubilidad del mismo. Esto último conduce a una disminución de la sobresaturación efectiva de la solución acuosa (van Enckefort y van den Berg, 1998) y, consecuentemente, de la velocidad de avance de los escalones. A continuación se considerarán estos dos modelos de crecimiento cristalino en presencia de impurezas desde la perspectiva de algunas observaciones de AFM recientes.

### Inhibición del Crecimiento por Impurezas Inorgánicas

Los modelos de crecimiento en presencia de impurezas han permitido durante décadas justificar los resultados obtenidos a partir de medidas macroscópicas de velocidad de crecimiento de múltiples fases. Sin embargo, estos modelos no proporcionan una explicación completa de las observaciones a nanoescala del avance lateral de escalones moleculares en presencia de impurezas inorgánicas. Las medidas de velocidad de avance de los escalones en distintos sistemas utilizando soluciones acuosas con distintos niveles de sobresaturación y distintas concentraciones de impurezas inorgánicas (Astilleros et al., 2003c, Sánchez-Pastor et al., 2006) han mostrado en todos los casos un comportamiento singular, que sugiere que el sustrato



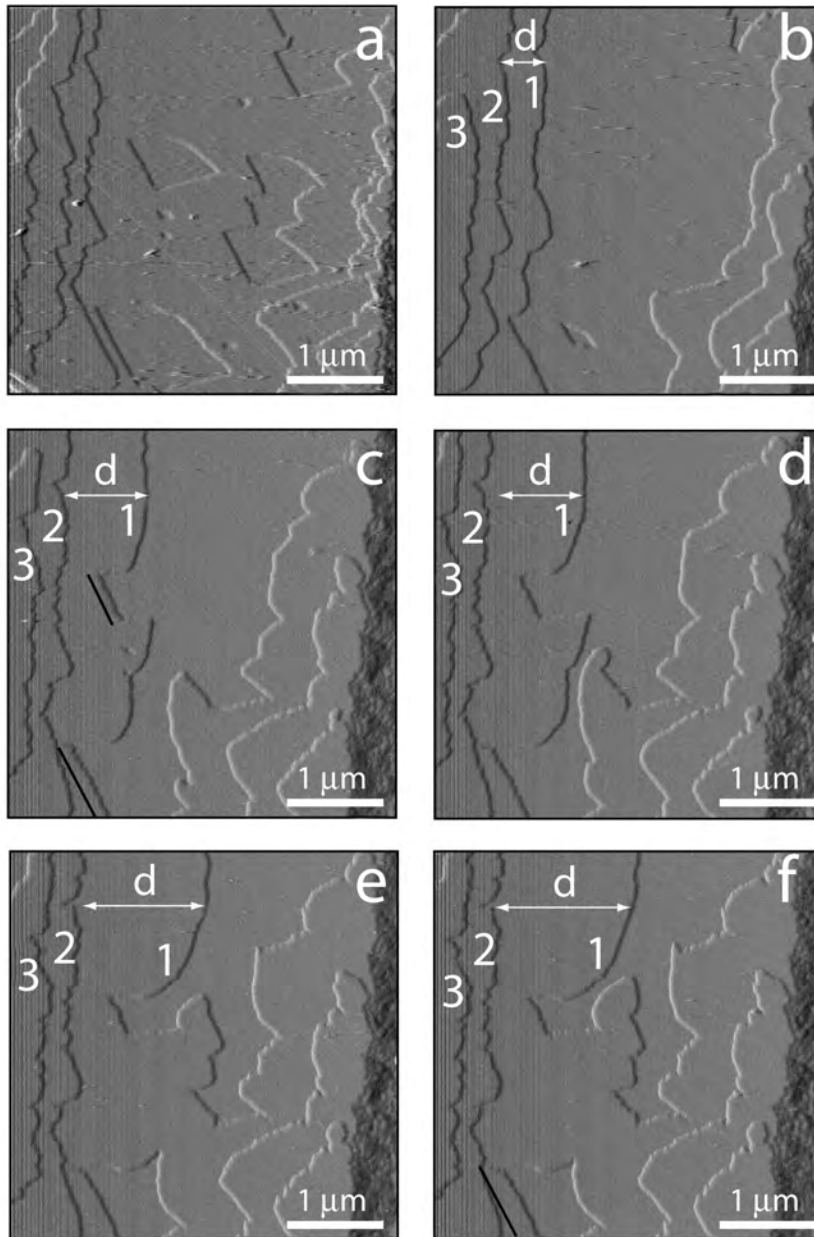


fig 10. La secuencia ilustra el efecto plantilla para el caso del crecimiento de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita en presencia de Mg y en contacto con una solución sobresaturada con respecto a la calcita ( $\beta = 5$ ) y con un contenido en Mg de 0,75 mmol/L. Como se puede observar en la secuencia de imágenes, tras inyectar la disolución (a) se produce el avance lateral de escalones ricos en Mg sobre la superficie pura de calcita (b). Mientras que el escalón 1 avanza rápidamente sobre el sustrato original, los escalones 2 y 3 (que avanzan sobre la superficie rica en magnesio generada durante el avance del primer escalón) lo hacen más lentamente (la distancia  $d$  entre el escalón 1 y 2 aumenta progresivamente) (e-f). Se puede apreciar además cómo los escalones al avanzar bordean la superficie recién formada durante el crecimiento, reproduciendo las aristas de los pozos de disolución preexistentes. El resultado es una superficie muy parecida a la de partida. Transcurrido un cierto periodo de tiempo, los escalones superan la barrera formada por la superficie generada en el inicio del experimento. En este punto, la velocidad de avance de los escalones se reduce significativamente y sus bordes pasan de ser rectos a mostrar contornos curvos.

juega un papel activo en la evolución posterior del sistema. Este comportamiento viene caracterizado por los siguientes fenómenos: (a) crecimiento rápido de la primera monocapa sobre el sustrato original del mineral puro, seguido de (b) una disminución, que puede ser abrupta o progresiva, de la velocidad de avance de los escalones que crecen sobre la primera monocapa de la solución sólida. Este comportamiento se produce incluso cuando la solución acuosa tiene niveles de

sobresaturación que permitirían el crecimiento de cualquier término de la solución sólida. Además, siempre se observa la reproducción de la nanotopografía del sustrato original. Este fenómeno se ha denominado “efecto plantilla” (Astilleros et al., 2003c), ya que la nanotopografía original actúa como una plantilla que determina la evolución posterior del sistema y tiene un carácter tanto más marcado cuanto mayor es la concentración de la impureza en la solución acuosa (figura 10).

Aunque por el momento no se ha dado una explicación enteramente satisfactoria para el efecto “plantilla”, parece cada vez más claro que este fenómeno se relaciona con la existencia de diferencias composicionales y, en consecuencia, de propiedades elásticas entre el sustrato del mineral original y las capas. La diferencia de radio iónico entre los iones que se sustituyen determina distorsiones en la red cristalina de la monocapa que avanza. En consecuencia, la superficie de la terraza que se genera es irregular. Además se modifican los parámetros de red y por tanto la altura del escalón. Estos factores actúan como una barrera para el avance de nuevas capas de crecimiento sobre las superficies recién formadas. Esta explicación se ha visto refrendada por los resultados obtenidos por distintos autores en experimentos de crecimiento de heteroepitaxias (Sánchez-Pastor et al., 2005; Shtukenberg et al., 2005; Higgins y Hu, 2005).

#### Inhibición del Crecimiento por Impurezas Orgánicas.

Las cinéticas de crecimiento cristalino pueden verse también modificadas por la presencia de moléculas o impurezas orgánicas. El efecto de las moléculas orgánicas se debe generalmente a la fijación de éstas en posiciones específicas de las superficies minerales en las que reconocen similitudes de carga, estereoquímicas y/o estructurales. Ello altera las características químicas de dichas posiciones, lo que puede inhibir la incorporación de unidades de crecimiento a las superficies minerales.

Uno de los grupos de moléculas más eficaces a la hora de modificar la conducta de disolución y crecimiento de ciertos minerales es el de los ácidos fosfónicos. Por ejemplo, las observaciones del crecimiento de la superficie (001) de barita en presencia de distintos ácidos fosfónicos ha mostrado que estas moléculas tienen un marcado efecto inhibitor del crecimiento. Esta inhibición tiene lugar a través de un mecanismo de adsorción en lugares específicos de la superficie. La eficacia en la inhibición varía de unos ácidos a otros, lo que se puede relacionar con su número de grupos funcionales y con la distancia entre los mismos (Pina et al. 2004)

La absorción de moléculas orgánicas sobre lugares específicos de la superficie y su efecto en la conducta de crecimiento también ha sido estudiado con considerable detalle para el caso de la

superficie {10 $\bar{1}$ 4} de la calcita (Mann et al., 1990). Algunos trabajos recientes (Orme et al., 2001) han demostrado que ciertas moléculas orgánicas quirales, como el ácido aspártico D y L, pueden interactuar de forma asimétrica con los distintos escalones de la cara {10 $\bar{1}$ 4} de la calcita. Esta anisotropía en la interacción a escala nanométrica conduce a modificaciones en la energía libre de los distintos escalones, lo que a su vez se traduce en cambios morfológicos a escala macroscópica. De este modo, los cristales de calcita crecidos en presencia de uno u otro enantiómero pasan a mostrar hábitos enantioméricos, aún cuando la estructura de la calcita no muestra características quirales.

### PROCESOS DE DISOLUCIÓN-CRISTALIZACIÓN Y REEMPLAZAMIENTO MINERAL

En ocasiones, la interacción entre una superficie mineral y una solución acuosa conduce al desarrollo de un proceso acoplado de disolución del sustrato y cristalización sobre el mismo de una fase nueva. La disolución de la fase inicial sobresatura al sistema con respecto a la fase nueva. La nucleación y el crecimiento de ésta aumenta la subsaturación de la solución con respecto a la fase original, acelerando su disolución. De este modo, se establece un bucle de retroalimentación positiva entre la disolución de la fase original y la cristalización de la nueva fase. En un cierto momento, las velocidades de ambos procesos se equilibran.

Los procesos de disolución-cristalización acoplados pueden conducir al desarrollo de fenómenos de reemplazamiento mineral (Putnis, 2002). El reemplazamiento de una fase mineral por otra es un fenómeno muy extendido en la naturaleza y que puede tener lugar en cualquier ambiente geológico cuando se producen cambios en las condiciones de temperatura-presión-composición. La presencia en el medio de un fluido (generalmente acuoso) que actúa como interfase y catalizador facilita el reemplazamiento mineral al aportar un camino alternativo para el desarrollo de una transformación. Debido a que el acoplamiento entre las reacciones de disolución y cristalización es esencialmente un proceso local, las superficies minerales juegan un papel fundamental en su desarrollo. Por ello, el estudio de estos procesos a escala molecular va a permitir comprenderlos mejor.

Un ejemplo de proceso de disolución-cristalización observable a escala molecular es el que experimentan las superficies {001} del mineral fosgenita (Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

(Pina et al., 2000). Las imágenes de AFM de estas caras muestran invariablemente escalones de exfoliación de 8,8 Å de altura que corren paralelos a las dos direcciones perpendiculares y equivalentes cristalográficamente <100>. Además, las caras {001} de la fosgenita muestran escalones de exfoliación de 8,8 Å de altura paralelos a <100> y son muy reactivas. De hecho, la humedad atmosférica es suficiente para iniciar una ligera disolución de esa superficie, dando lugar a la formación de pozos de disolución someros con forma cuadrada.

Cuando la cara (001) de fosgenita se pone en contacto con una solución acuosa carbonatada, su disolución se inicia de forma casi instantánea. La disolución de fosgenita implica el aumento de la concentración de los iones Pb<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en la lámina de solución próxima a la superficie. Ello tiene como consecuencia la saturación progresiva de dicha lámina con respecto a uno de los minerales de plomo más comunes, la cerusita (PbCO<sub>3</sub>). Como el producto de solubilidad de esta fase es muy bajo (K<sub>sp</sub> = 10<sup>-12,8</sup>) y la solución inicial contiene ya una cierta cantidad de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, un pequeño incremento en la concentración de los iones Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y Pb<sup>2+</sup> como consecuencia de la disolución de fosgenita tiene como consecuencia un aumento rápido de la sobresaturación con respecto a cerusita. Superado cierto valor de sobresaturación, la cerusita nuclea sobre la superficie y su crecimiento posterior consume el Pb<sup>2+</sup> y el CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la capa de solución más próxima a la superficie del cristal original. La solución se subsatura entonces localmente con respecto a fosgenita, acelerándose su disolución, que aporta más Pb<sup>2+</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a la solución acuosa. De este modo, también se acelera el crecimiento de los cristales de cerusita, cerrándose el ciclo de realimentación positiva entre los procesos de disolución y cristalización (figura 11).

Más recientemente se ha estudiado mediante AFM la interacción entre la superficie (001) de la celestina (SrSO<sub>4</sub>) y soluciones carbonatadas. Esta interacción conduce a un proceso de disolución de la celestina que va acompañado por la nucleación y crecimiento epitaxial sobre su superficie de islas de estroncianita (SrCO<sub>3</sub>). Las nuevas islas guardan una relación epitaxial con el sustrato de celestina y, también en este caso, se ha comprobado que la formación de núcleos de estroncianita produce una aceleración de la disolución de la superficie de celestina y viceversa. De nuevo,

se observa el establecimiento de un bucle de retroalimentación positiva entre disolución y cristalización (Sánchez-Pastor, 2007; Sánchez-Pastor et al., 2007).

Aunque el modelo general de funcionamiento de las reacciones de disolución-cristalización susceptibles de conducir al desarrollo de procesos de reemplazamiento mineral pueda parecer bastante sencillo, su caracterización completa está todavía pendiente. Ello se debe, en gran medida, a que no resulta fácil encontrar casos cuya simplicidad y cinética permita abordar su estudio experimentalmente. Sin embargo, las reacciones de reemplazamiento son frecuentes en ambientes naturales y muchas de ellas implican a minerales muy reactivos y de composición sencilla. Este es el caso del reemplazamiento de yeso por calcita, que está involucrado en la formación de grandes volúmenes de carbonatos diagenéticos (Anadón et al., 1992; Sanz-Rubio et al., 2001) y cuya cinética

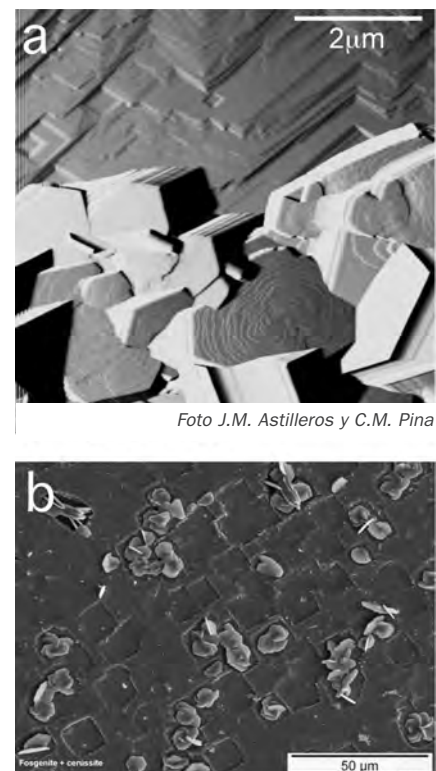


fig 11. La imagen de AFM (a) muestra la disolución de fosgenita (Pb<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y el crecimiento simultáneo de cerusita (PbCO<sub>3</sub>) como consecuencia de la interacción con una solución ligeramente carbonatada. Sobre la superficie (001) de la fosgenita comienzan a aparecer pequeños cristales pseudo-hexagonales (cerusita), alrededor de los cuales la superficie de fosgenita cambia drásticamente su pauta de disolución: los escalones dejan de retroceder ordenadamente, presentando frentes muy irregulares que dan lugar a "barrancos moleculares". Ello es debido a que el consumo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y Pb<sup>2+</sup> acelera la disolución de las regiones de fosgenita próximas a los cristales de cerusita. La imagen de SEM (b) muestra una vista general de la superficie que permite apreciar cómo la formación de pozos de disolución en la fosgenita está asociada espacialmente con el crecimiento de cristales de cerusita. Este proceso puede conducir al reemplazamiento completo de la fosgenita por la cerusita.

es suficientemente rápida como para que el desarrollo del proceso se pueda seguir experimentalmente. Este proceso, que ha sido estudiado extensamente combinando distintas escalas de observación, se desarrolla a través de una secuencia de reacciones entre polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  y conduce a la formación de pseudomorfos de yeso constituidos por un agregado de cristales de calcita (Fernández-Díaz et al., 2006b, 2007). Otro proceso de disolución-cristalización que ha sido estudiado a escala molecular mediante AFM es la formación de yeso sobre la superficie de cristales de calcita como consecuencia de la interacción con aguas ácidas. Esta reacción conduce a la pasivación de dicha superficie. La caracterización completa de este proceso puede permitir desarrollar estrategias de conservación de la piedra en el patrimonio histórico (Booth et al., 1997; Wilkins et al., 2001).

Los estudios experimentales de procesos que implican el acoplamiento de reacciones de disolución y cristalización han mostrado que la existencia o ausencia de relaciones cristalográficas entre las fases minerales inicial y producto puede afectar de forma significativa al desarrollo del proceso (Putnis et al., 2006; Putnis y Putnis, 2007). Cuando estas relaciones existen, los cristales de la fase producto crecen guardando relaciones epitaxiales con el sustrato, aislándolo progresivamente de la solución acuosa y conduciendo finalmente a situaciones de equilibrio parcial (Rodríguez-Blanco, 2006). Estas situaciones se caracterizan porque la solución acuosa se encuentra en equilibrio con la fase producto que se ha formado sobre la fase original, pero no está en equilibrio con ésta última (Rodríguez-Blanco et al., 2007). Por el contrario, la ausencia de relaciones cristalográficas entre las fases original y producto facilita el desarrollo de los procesos de disolución-cristalización, al favorecer el acceso de la solución acuosa a la interfase entre la superficie original y los cristales de la fase producto. En este mismo sentido juega la generación de microporosidad en los procesos de reemplazamiento mineral. Esta microporosidad es el resultado del balance entre los volúmenes molares de las fases involucradas en el proceso cuando el volumen molar de la fase producto es menor y el proceso de disolución-cristalización se desarrolla con preservación del hábito del cristal original. La existencia de microporosidad permite la percolación de la solución acuosa hasta la interfase, garantizando el avance del reemplazamiento a una velocidad

más o menos constante. La cinética global del proceso resulta del balance entre un importante número de factores: el espesor de la capa reemplazada, la porosidad de la misma, las relaciones texturales entre los cristales que la constituyen y la evolución química de la solución reactiva (Putnis et al., 2007; Putnis y Putnis, 2007).

### IMPLICACIONES DE LA DISOLUCIÓN Y EL CRECIMIENTO CRISTALINOS EN LOS PROBLEMAS MEDIOAMBIENTALES

El estudio de los procesos de disolución y cristalización mineral está aportando una información especialmente significativa para el desarrollo de las Ciencias Medioambientales. Ello es debido a que muchos de los elementos químicos susceptibles de liberarse al medio como consecuencia de este tipo de procesos se pueden considerar potencialmente contaminantes. En concreto, los metales pesados, que deberían estar presentes en los medios naturales en concentraciones muy bajas, han ido aumentando su concentración en entornos concretos de manera progresiva como consecuencia del desarrollo de la actividad minera e industrial. La alteración química de las aguas debido a actividades industriales se asocia normalmente a un aumento de la acidez, que puede provocar la disolución de determinados minerales muy sensibles a las condiciones de pH (como es, por ejemplo, el caso de los carbonatos) y, en consecuencia, la liberación a la hidrosfera de aquellos elementos contaminantes que estos minerales pudieran contener en su estructura. Por otro lado, el aumento continuado de la concentración de elementos tóxicos de diversos orígenes ha tenido, puntualmente, carácter catastrófico en localizaciones geográficas concretas. En estos casos, elementos cuyas menas están generalmente alejadas de todo contacto con la atmósfera e hidrosfera son liberados rápidamente si se realiza un tratamiento inadecuado de los residuos derivados del beneficiado mineral o tiene lugar un accidente, como ocurrió en 1998 en Aznalcollar al romperse una presa de contención de la balsa de decantación de la mina de pirita. Paradójicamente, el problema, la contaminación resultante de la explotación de los recursos mineros o consecuencia de diversas actividades industriales, puede resolverse en alguna medida a través de mecanismos similares a los que lo han originado. Así, cada vez resulta más evidente que es posible utilizar las superficies de los minerales para la remediación medioambiental. En concreto, la

interacción superficie mineral-solución acuosa da lugar a procesos de sorción (ya sean éstos de absorción, adsorción o precipitación de superficie) que eliminan a ciertos elementos de la fase acuosa. La sorción de elementos contaminantes puede ser un mecanismo de descontaminación de aguas especialmente eficaz cuando conduce a la inmovilización de dichos elementos, de manera prolongada en el tiempo, en el interior de una estructura cristalina. Debido a su abundancia y, sobre todo, a su elevada reactividad química, muchos investigadores han centrado sus trabajos en el estudio del comportamiento de los polimorfos del carbonato de calcio, calcita y aragonito, en contacto con soluciones acuosas que contienen contaminantes. La disolución de estos minerales produce una rápida modificación de las propiedades fisicoquímicas de la solución acuosa en las proximidades de la interfase (incremento de pH, aporte del ión  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Como consecuencia de esa modificación de condiciones fisicoquímicas, puede tener lugar un incremento muy marcado de la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a una o varias fases para las que estaba previamente subsaturada. El resultado es que sobre la superficie del mineral original se desarrollan distintos procesos de sorción. Probablemente, el más efectivo para la eliminación de contaminantes es la precipitación/coprecipitación de carbonatos ((Me,Ca) $\text{CO}_3$  (Me=metal)), hidroxycarbonatos, óxidos e hidróxidos. En concreto, se ha demostrado que los dos polimorfos del  $\text{CaCO}_3$ , calcita y aragonito, eliminan de forma eficaz y permanente Pb, Cd o Hg de aguas naturales (Godolitsas et al., 2003a y b; Prieto et al., 2003). De todos modos, como ya se comentó anteriormente, la existencia de relaciones epitaxiales entre el sustrato mineral original y el sorbato (la fase que incorpora al elemento contaminante) puede determinar diferencias sustanciales en la efectividad de distintas fases minerales para la remediación medioambiental.

Además de iones inorgánicos, las aguas naturales pueden contener distintos tipos de complejos de carácter orgánico. Estos complejos afectan sensiblemente a los procesos de interacción sólido-solución acuosa. Dentro de este tipo de compuestos se incluyen los quelatos, cuyo origen es fundamentalmente antropogénico. Durante muchos años, los fosfatos (normalmente polifosfatos) han sido uno de los componentes principales de los detergentes. La utilidad de los fosfatos deriva de su capacidad para reaccionar con el calcio y el magnesio, evitando de

esta manera la formación de precipitados que puedan impedir la correcta acción de los productos de limpieza. Una concentración alta de fosfatos en un medio natural conduce a su eutrofización y, por tanto, a una proliferación descontrolada de microorganismos que alteran las normales condiciones físico-químicas. Por ello, en los últimos tiempos, los fosfatos han sido reemplazados por agentes quelantes, como el ácido nitrilotriacético ( $N(CH_2COOH)_3$ , NTA) o el ácido etilendiaminotetraacético ( $(CH_2N(CH_2COOH)_2)_2$ , EDTA), en la fabricación de algunos detergentes. Sin embargo, los quelatos tampoco son totalmente inocuos. Su efecto negativo deriva de que poseen un enorme potencial para liberar al medio acuático metales pesados como Pb, Cd y Hg que pudieran estar inmovilizados en los sedimentos (Stumm y Morgan, 1996; Howard, 1998). La fuerte afinidad que muestran estos metales para formar complejos con este tipo de sustancias, unida a la rapidez con la que se degradan dichos complejos, hace que la utilización de este tipo de productos pueda ejercer un efecto muy negativo sobre la evolución de las condiciones medioambientales en distintas zonas.

Finalmente, no hay que olvidar que en un escenario como el que se plantea en la actualidad, con la amenaza latente de un incremento generalizado de la temperatura media del planeta y con un horizonte, como consecuencia directa del cambio climático, de regiones cada vez más extensas con problemas de abastecimiento de agua, el desarrollo de estrategias que permitan descontaminar aguas naturales para convertirlas en aptas para el consumo humano cobra una importancia sustancial. Desde este punto de vista, los estudios de los procesos de interacción entre las superficies minerales y las soluciones acuosas, sin dejar de tener un interés evidente para el avance de la ciencia básica, se revelan como enormemente significativos desde el punto de vista de la ciencia aplicada. Así, al tiempo que los resultados obtenidos con este tipo de estudios están permitiendo contrastar la validez de los modelos clásicos del crecimiento cristalino, matizar su aplicación en determinadas circunstancias y, en todo caso, mejorarlos, también deben contribuir en un futuro inmediato, como de hecho ya está ocurriendo, a desarrollar estrategias de remediación medioambiental que se basen en la utilización de las propiedades de las superficies minerales. El éxito de esta tarea requerirá combinar observaciones realizadas a distintas escalas, que vayan

desde la nanoscópica a la meso-macroscópica, considerando de forma global fenómenos moléculares, relaciones entre fases minerales (tanto desde el punto de vista de la estabilidad termodinámica y grado de reactividad de las mismas como de sus características cristalográficas) y aspectos texturales.

## REFERENCIAS

Anadón, P., Rosell, L. & Talbot, M.R. (1992) Carbonate replacement of lacustrine gypsum deposits in two Neogene continental basins, eastern Spain. *Sediment. Geol.* 78, 201-216.

Astilleros, J.M, Pina, C. M., Fernández-Díaz, L. & Putnis, A. (2000). The effect of barium on calcite {1014} surfaces during growth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2965-2972.

-, -, - & - (2003a). Supersaturation functions in binary solid solution-aqueous solution systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 1601-1608.

-, -, - & - (2003b). Metastable phenomena on calcite {1014} surfaces growing from  $Sr^{2+}$ - $Ca^{2+}$ - $CO_3^{2-}$  aqueous solutions. *Chem. Geol.* 193, 93-107.

-, -, - & - (2003c). Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions. *Surf. Sci.* 545, L767-L773.

Booth, J., Hong Q., Compton, R.G., Prout, K. & Payne, R.M. (1997). Gypsum overgrowths passivate calcite to acid attack. *J. Colloid. Interf. Sci.* 192, 207-214.

Bosbach, D., Hall, C. & Putnis, A. (1998) Mineral precipitation and dissolution in aqueous solution: In situ microscopic observations on barite (001) with Atomic Force Microscopy. *Chem. Geol.* 151, 143-160.

Burton, W.K. Cabrera, N. & Frank, F.C. (1951) The growth of crystals and the equilibrium structures of their surfaces, *Philos. T. Roy. Soc. A* 243, 299-358.

Cabrera, N. & Vermilyea, D.A. (1958) en: R.H. Doremos, B.W. Roberts, D. Turnbull (Eds.), *Growth and Perfection of Crystals*, Chapman & Hall, London, 393 pp.

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

Fernández-Díaz, L., Putnis, A., Prieto, M., & Putnis, C.V. (1996) The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *J. Sedimentary Res.* 66, 482-491.

-, Astilleros, J.M. & Pina, C. M. (2002) *Aplicación de la Microscopía de Fuerza*

Atómica al estudio de la cristalización de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Sec. Geol.)* 97 (1-4), 67-82.

-, - & - (2006a). The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations. *Chem. Geol.* 225 (3-4), 314-321.

-, Pina, C.M., Astilleros, J.M. & Sánchez-Pastor, N. (2006b). Secuencias de transformación en el reemplazamiento de yeso por  $CaCO_3$ . *Macla* 6, 191-192.

-, -, - & - (2007). The replacement of gypsum by  $CaCO_3$  polymorphs: Reaction steps and formation of pseudomorphs. *Goldschmidt Conference Abstracts 2007*, A273.

Fernández-González, A. & Prieto, M. (1999) Concentric zoning patterns in crystallizing (Cd,Ca) $CO_3$  solid solutions from aqueous solutions. *Miner. Mag.* 63, 331-343.

Godelitsas, A., Astilleros, J.M, Hallam, K, Harissopoulous, S. & Putnis, A. (2003a) Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions. *Environ. Sci. Technol.* 37, 3351-3360.

-, -, -, Löns, J. & Putnis, A. (2003b) Microscopic and spectroscopic investigation of the calcite surface interacted with Hg(II) in aqueous solutions. *Mineral. Mag.* 67 1193-1204.

Gratz, A.J., Hillner, P.E. & Hansma, P.K. (1993) Step dynamics and spiral growth on calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 491-495.

Hartman, P. & Perdok, W.G. (1955) On the relations between structure and morphology of crystals. I. *Acta Cryst.* 8, 49-52.

- & Strom, C.S. (1989) Structural morphology of crystals with the barite ( $BaSO_4$ ) structure: a revision and extension. *J. Cryst. Growth* 97, 501-512.

Heijnen, W.M.M. (1985) The morphology of gel grown calcite. *N. Jb. Miner. Mh.* 8, 357-362.

Higgins, H. & Hu, X. (2005) Self-limiting growth on dolomite: Experimental observations with in situ atomic force microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2085-2094.

Hillner, P.E., Gratz, A.J., Manne, S. & Hansma, P.K. (1992) Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology* 20, 359-362.

Hochella Jr., M. F., Moore, J. N., Putnis, C.V., Putnis, A., Kasama, T. & Eberl, D.D. (2005) Direct observation of heavy metal-mineral association from the Clark Fork River Superfund Complex: Implications for metal transport and bioavailability. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1654-1663.

- Howard, A.G. (1998) Aquatic environmental chemistry. Oxford Chemistry Primers 57. Oxford University Press, 90 pp.
- Jordan, G. & Rammensee, W. (1998). Dissolution rates of calcite (10 4) obtained by scanning force microscopy: microtopography-based dissolution kinetics on surfaces with anisotropic step velocities. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 941-947.
- \_, Higgins S.R., Eggleston C.M., Knauss K.G. & Schmahl W. (2001). Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM): Step orientation and kink dynamics. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4257-4266.
- Konhäuser, K. (2007) Introduction to geomicrobiology. Blackwell Publishing, Malden (EEUU), p. 425.
- Mann, S., Didymus, J. M., Sanderson, N. P., Heywood, B. R. & Samper, E. J. A. (1990) Morphological influence of functionalized and non-functionalized D-alpha, omega-dicarboxylates on calcite crystallization. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 86*, 1873-1880.
- Orme, C.A., Noy, A., Wierzbicki, A., McBride, M.T., Grantham, M., Teng, H.H., Dove, P.M. & De Yoreo, J.J. (2001) Formation of chiral morphologies through selective binding of amino acids to calcite surface steps. *Nature* 411, 775-779.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina C.M. & Prieto M. (2007). In situ AFM observations of the interaction between calcite (10 4) surfaces and Cd-bearing aqueous solutions. *Surface Science* (enviado).
- Pina, C.M. Becker, U. Risthaus, P. Bosbach, D. & Putnis, A. (1998a) Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite, *Nature* 395, 483-486.
- \_, Bosbach, D., Prieto, M., & Putnis, A. (1998b) Microtopography of the barite (001) face during growth: AFM observations and PBC theory *J. Crystal Growth* 187, 119-125.
- \_, Fernández-Díaz, L. Prieto, M. & Putnis, A. (2000) In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallisation reaction: the phosgenite-cerussite transformation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 215-221.
- \_, Putnis, C.V., Becker, U., Biswas, S., Carroll, E.C., Bosbach, D. & Putnis, A. (2004) An atomic force microscopy and molecular simulations study of the inhibition of barite growth by phosphonates. *Surf. Sci.* 553, 61-74.
- Pingitore, N.E., Jr. (1986) Modes of coprecipitation of Ba<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> with calcite. *En Geochemical Processes at Mineral Surfaces* (Ed. J.A. Davis and K.F. Hayes); ACS Symp. Ser., 323, 574-586.
- Prieto, M, Cubillas, P. & Fernández-González, A. (2003) Uptake of dissolved Cd by biogenic and abiogenic aragonite: a comparison with sorption onto calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3859-3869.
- \_, Putnis, A. & Fernández-Díaz, L. (1993) Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: zoning in (Ba,Sr)SO<sub>4</sub>. *Geol. Mag.* 130, 289-299.
- Putnis A. (2002) Mineral replacement reactions: from macroscopic observations to microscopic mechanism. *Mineralogical Magazine* 66, 689-708.
- \_, Niedermeier D.R.D. & Putnis C.V. (2006). From epitaxy to topotaxy: The migration of reaction interfaces through crystals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, A166.
- Putnis, A. & Putnis, C.V. (2007) The mechanisms of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase. *J. Solid State Chem.* 180, 1783-1786.
- Putnis C.V., Geisler T., Schmid-Beurmann P, Stephan T. & Giampaolo C. (2007). An experimental study of the replacement of leucite by analcime. *Am. Mineral.* 92, 19-26.
- Risthaus, P., Bosbach, D., Becker, U. & Putnis, A. (2001) Barite scale formation and dissolution at high ionic strength studied with Atomic Force Microscopy. *Colloids Surf., A* 191/3, 201-214.
- Rodríguez-Blanco, J.D. (2006) Interacción de As (V) con yeso a diferentes rangos de pH. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo, 145 pp.
- \_, Jiménez, A. & Prieto, M. (2007) Oriented overgrowth of pharmacolite (CaHAsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) on gypsum (CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O). *Crystal Growth Design* 7,2756 - 2763
- Sangwal, K. & Rodríguez-Clemente, R. (1991). Surface morphology of crystalline solids. *Trans Tech Publications* (Suiza), 405 pp.
- Sánchez-Pastor, N. (2007) Cristalización secuencial de sulfatos y carbonatos de barrio y estroncio a partir de soluciones acuosas: Relaciones entre morfología cristalina, composición química y fenómenos de superficie a escala molecular. Tesis Doctoral Europea. Universidad Complutense de Madrid, 178 pp.
- \_, Pina, C.M., Astilleros, J.M., Fernández-Díaz, L. & Putnis, A. (2005) Epitaxial growth of celestine on barite (001) face a molecular scale. *Surf. Sci.* 581/2-3, 225-235.
- \_, \_ & Fernández-Díaz, L. (2007) Interaction between celestite (001) face and carbonate-bearing aqueous solutions: A combined AFM and SEM study. *Surf. Sci.* 601, 2973-2982.
- \_, \_ & Astilleros, J.M. (2006) The effect of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on the growth of barite {001} and {210} surfaces: an AFM study. *Surf. Sci.* 600, 1369-1381.
- Sanz-Rubio, E., Sánchez-Moral, S., Cañaveras, J.C., Calvo, J.P. & Rouchy, J.M. (2001). Calcitization of Mg-Ca carbonate and Ca sulphate deposits in a continental Tertiary basin (Calatayud Basin, NE Spain). *Sediment. Geol.* 140, 123-142.
- Shtukenberg, A.G., Astilleros, J.M & Putnis, A. (2005) Nanoscale observations of epitaxial growth of hashemite on barite (001). *Surf. Sci.* 590, 212-223.
- Staudt, W.J., Reeder, R.J. & Schoonen, M.A.A. (1994) Surface structural controls on compositional zoning of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in synthetic calcite crystals, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2087-2098.
- Stumm, W. & Morgan J.J. (1996) Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, Inc., 1024 pp.
- Sunagawa, I. (Ed.) (1987) Morphology of crystals, Part A. Terra, 365 pp.
- Tesoriero, A. J. & Pankow, J.F. (1996) Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> to calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1053-1063.
- Traina, S.J. & Laperche, V. (1999) Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96, 3365-3371.
- Van Enckevort, W.J.P. & Van den Berg, A.C.J.F. (1998) Impurity blocking of crystal growth: a Monte Carlo study, *J. Crystal Growth* 183, 441-455.
- Vaughan, D.J. & Patrick, R.A.D. (eds) (1995) *Mineral Surfaces*. (Mineralogical Society Series 5) London, England: Chapman & Hall, 370 pp.
- Wilkins, S.J., Compton, R.G., Taylor, M.A. & Viles, H.A. (2001). Channel flow cell studies of the inhibiting action of gypsum on the dissolution kinetics of calcite: A laboratory approach with implications for field monitoring. *Journal of Colloidal Interface Science* 236, 354-361.
- YuHang, C., Asenjo, A., Sánchez-Pastor, N., Fernández-Díaz, L., Gómez, J. & Pina, C. (2007) Growth of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>SO<sub>4</sub> on barite (001) face. *Surf. Sci.* 601, 381-389.