

# Estudio mediante AFM de la influencia del Mn sobre el crecimiento de la calcita

## AFM study on the influence of Mn over calcite growing

J.M. ASTILLEROS (1), C.M. PINA (2), L. FERNÁNDEZ-DÍAZ (1) Y A. PUTNIS.

(1) Dpto. Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense. 28040. Madrid España

(2) Institut für Mineralogie. Universität Münster. Corrensstrassa 24. D-48149. Alemania

El conocimiento de los factores que controlan la incorporación de metales divalentes en minerales a partir de una solución acuosa resulta de enorme interés para diversas disciplinas científicas como el crecimiento cristalino, la geoquímica y las ciencias medioambientales. La presencia de determinados iones en el medio de cristalización puede alterar substancialmente el proceso de crecimiento cristalino, modificando la velocidad de avance de los escalones, la altura y forma de los mismos así como la morfología del cristal. Por otro lado, la velocidad de crecimiento normal de una cara cristalina, condicionada fundamentalmente por la sobresaturación, afecta a la incorporación de impurezas en el cristal. Todos estos aspectos han de ser tenidos en cuenta a la hora de utilizar los datos de concentración de distintos elementos en la fase cristalina para deducir composiciones de paleofluidos.

En este trabajo se estudia el efecto que ejerce el ion  $Mn^{2+}$  presente en una solución acuosa sobre el crecimiento de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita. Para ello se utilizó un microscopio de fuerza atómica (AFM) al que se le incorporó una celda de fluidos. El AFM permite observar la evolución microtopográfica de la superficie que está creciendo y valorar el efecto que tiene sobre la misma a la adición de distintos cationes. Desde este punto de vista, la microscopía de fuerza atómica se ha revelado como una herramienta de gran utilidad

para el estudio de los procesos implicados en el crecimiento cristalino, aun cuando tiene la limitación de no aportar información química de la superficie.

Los experimentos se llevaron a cabo a  $25^{\circ} C$  y presión atmosférica, utilizando como sustrato superficies recién exfoliadas. Las soluciones se prepararon por mezcla de soluciones de  $Na_2CO_3$ ,  $Cl_2Mn$  y  $Cl_2Ca$ . Se utilizaron distintas concentraciones de  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$ . Con el fin de evaluar adecuadamente el efecto de este ion se modificaron las concentraciones de  $Mn^{2+}$ , manteniéndose constante la sobresaturación con respecto a la calcita ( $\beta=5$ ). En todos los experimentos se observó que el  $Mn^{2+}$  modificaba sensiblemente la conducta de crecimiento de la calcita. Además, el incremento de la concentración de  $Mn^{2+}$  en la solución conducía a una transición en el mecanismo de crecimiento: mientras que a bajas concentraciones de  $Mn^{2+}$  el crecimiento se producía por avance de los escalones preexistentes, a altas concentraciones de  $Mn^{2+}$  el mecanismo predominante era la nucleación bidimensional. El estudio detallado de la microtopografía también permitió observar un curioso fenómeno de control estructural: cuando los escalones de crecimiento alcanzaban una superficie recién formada, el avance de los mismos sufría un frenado momentáneo, de modo que se reproducía la topografía del sustrato original. Transcurrido un tiempo, el crecimiento continuaba.

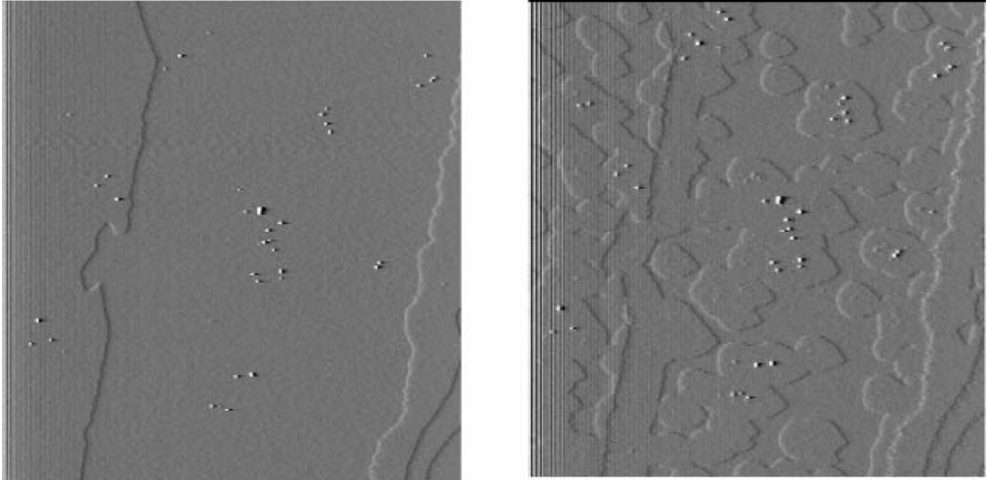


Fig.1. Las imágenes de AFM muestran el efecto que el  $Mn^{2+}$  tiene en el crecimiento sobre la superficie de la calcita. La sobresaturación de la solución acuosa con respecto a la calcita es de 5 mientras que la concentración de  $Cl_2Mn$  empleada fue de 0.05mmol/l. La foto de la izquierda muestra la superficie de la calcita antes de inyectar la solución. Tras la inyección de la misma (foto de la derecha) se observó que el crecimiento se producía por nucleación bidimensional y que el substrato ejercía un marcado control estructural. El intervalo de tiempo entre ambas imágenes es de 70 segundos.

