



Facultad de Ciencias Geológicas



Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER EN GEOLOGÍA AMBIENTAL Y RECURSOS GEOLÓGICOS
Especialidad en recursos minerales y medio ambiente

Estudio de la estructura y reactividad de las superficies de minerales del grupo de la dolomita

Carlos PIMENTEL GUERRA
MADRID, CURSO 2011 – 2012



Facultad de Ciencias Geológicas



Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER EN GEOLOGÍA AMBIENTAL Y RECURSOS GEOLÓGICOS
Especialidad en recursos minerales y medio ambiente

Estudio de la estructura y reactividad de las superficies de minerales del grupo de la dolomita

Carlos PIMENTEL GUERRA
MADRID, CURSO 2011 – 2012

Califico el Proyecto como "Apto".

TUTOR: DR. Carlos M. PINA MARTÍNEZ

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. El problema de la reactividad de los carbonatos $M\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}$)	4
1.1.1. El problema de la dolomita.....	4
1.1.2. El problema de la kutnahorita.....	6
1.2. Estructura de las caras (104) de los carbonatos $M\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	7
2. OBJETIVOS.....	9
2.1. Estudio de las superficies (104) a escala atómica	9
2.2. Disolución	9
2.3. Crecimiento epitaxial.....	9
2.4. Nanomanipulación	10
3. MATERIALES Y MÉTODOS	11
3.1. Muestras de dolomita y kutnahorita	11
3.2. Observaciones a nanoescala.....	13
3.2.1. Resolución atómica.....	14
3.2.2. Disolución.....	15
3.2.3. Crecimiento epitaxial	15
3.2.4. Nanomanipulación.....	16
3.3. Observaciones a microescala	16
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	18
4.1. Observaciones a nanoescala.....	18
4.1.1. Resolución atómica.....	18
4.1.2. Disolución.....	21
4.1.3. Crecimiento epitaxial	22
4.1.4. Nanomanipulación.....	26

4.2. Observaciones a microescala	29
5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO	33
6. BIBLIOGRAFÍA.....	35
ANEXO	38
I. DIFRACTOGRAMAS.....	39
II. ANÁLISIS EDX.....	41

AGRADECIMIENTOS

A Carlos M. Pina por tutelarme este trabajo y darme la oportunidad de iniciarme en la carrera investigadora.

A Enrico Gnecco de IMDEA - Nanociencia por toda la ayuda proporcionada y por enseñarme los conocimientos de nanotribología y nanomanipulación necesarios para realizar parte de este trabajo.

A Alfonso Mucci por proporcionar la muestra de kutnahorita utilizada en este trabajo.

Al departamento de Cristalografía y Mineralogía por permitirme realizar el trabajo fin de máster en sus instalaciones.

Al Centro Nacional de Microscopia Electrónica por las facilidades para utilizar su equipamiento.

1. INTRODUCCIÓN

La dolomita, $MgCa(CO_3)_2$, es un mineral de gran importancia petrológica y medioambiental. Después de la calcita, constituye el carbonato más común en la naturaleza, encontrándose en cuerpos rocosos muy variados de carácter mono o polimineral. Sólo la disolución de la dolomita y la calcita suponen el 50% de la meteorización de la corteza continental, y ambos minerales participan activamente en lo que se conoce como ciclo largo del carbono (Meybeck, 1987; Ridgwell & Zeebe, 2005).

Debido a lo poco conocidos que son todavía muchos de los mecanismos que controlan la reactividad de los carbonatos en la naturaleza, los estudios experimentales a diferentes escalas de observación resultan hoy en día de fundamental importancia. En esta memoria se presenta un estudio realizado a micro y nanoescala de la estructura y reactividad de dos minerales del grupo de la dolomita. Estos minerales son carbonatos con estructura de tipo calcita en la que la mitad de iones Ca^{2+} han sido idealmente sustituidos por otro catión divalente. Los minerales que componen el grupo de la dolomita son: Dolomita, $MgCa(CO_3)_2$; Kutnahorita, $MnCa(CO_3)_2$; Ankerita, $FeCa(CO_3)_2$ y Minrecordita, $ZnCa(CO_3)_2$. Los dos minerales que han sido estudiados en el presente trabajo son: dolomita y kutnahorita, los cuales pueden considerarse como dos de los más representativos del grupo de la dolomita.

Todos los minerales del grupo de la dolomita, así como sus análogos sintéticos (como por ejemplo el $CdMg(CO_3)_2$), presentan un comportamiento anómalo de disolución y una fuerte inhibición del crecimiento. El más importante de estos problemas de reactividad es conocido desde principios del siglo XX como el "*Problema de la dolomita*" y afecta a los modelos petrogénicos propuestos para explicar la formación de numerosos macizos montañosos en todo el mundo (Lippmann, 1973).

1.1. El problema de la reactividad de los carbonatos $MCa(CO_3)_2$ (M = Mg, Mn, Fe, Zn)

1.1.1. El problema de la dolomita

Este problema consiste en el desconocimiento del origen y comportamiento de cristalización de este mineral ubicuo en la corteza terrestre que, sin embargo, es muy

escaso en sedimentos cuaternarios (Pleistoceno y Holoceno) en comparación con el resto de minerales carbonáticos. Las dolomías actuales se encuentran en ambientes muy restringidos de tipo sabkhas, lagoon y zonas mareales como, por ejemplo, el sur de Australia, Florida y Bahamas (Lippmann, 1973).

La dolomita presenta una composición química simple ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), pero no es posible sintetizarla directamente en el laboratorio a temperaturas inferiores a 100 °C, que son las temperaturas características del ciclo sedimentario (Lippmann, 1973).

La dolomita presenta también una cinética de disolución anómala, que se refleja en parte en la dificultad encontrada para determinar de manera precisa su producto de solubilidad. Así, en la literatura se pueden encontrar valores para este producto de solubilidad que varían entre 10^{-16} y 10^{-20} (Sherman & Barak, 2000; y referencias contenidas en este artículo). Las anomalías en el proceso de disolución de la dolomita quedan también evidenciadas cuando se observa la disolución a nanoescala sobre sus superficies más frecuentes, las caras (104). En estas caras, la disolución comienza con el retroceso de los bordes de escalones monomoleculares. Este retroceso es altamente anisótropo y se pueden distinguir cuatro direcciones principales de disolución independientes. Tras un tiempo de inducción también se forman pozos de disolución monocapa de forma aleatoria, los cuales pueden estar asociados parcialmente a defectos puntuales. Estos pozos se encuentran delimitados por las direcciones cristalográficas $[48\bar{1}]$ y $[\bar{4}41]$ y su crecimiento también es altamente anisótropo. Todo ello podría relacionarse con una dependencia de la velocidad de disolución de las caras (104) de la dolomita con respecto al grado de subsaturación de carácter no lineal (Higgins & Hu, 2005).

Desde que se conoce el “problema de la dolomita” se han propuesto diversas teorías, tanto para explicar el mecanismo de formación de las dolomitas en épocas pasadas como para explicar por qué no se forman dolomitas actuales. Algunas de las teorías propuestas para explicar la formación de la dolomita que se encuentran en el registro sedimentario son: (i) cristalización a partir de salmueras hipersalinas o de aguas esquizohalinas; (ii) precipitación de grandes volúmenes de dolomitas en el subsuelo debido a la circulación de aguas marinas durante largos periodos de tiempo a través de sedimentos marinos; (iii) precipitación debido a variaciones en el contenido de Ca^{2+} , Mg^{2+} y CO_3^{2-} en el agua de mar. Respecto a las teorías propuestas para explicar por qué no se forman dolomitas actuales caben destacar las siguientes: (i) deshidratación a baja velocidad del complejo $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$, lo que dificulta la incorporación del Mg^{2+} en la red cristalina a bajas presiones y temperaturas; (ii) baja concentración de sulfatos en las aguas naturales (estos sulfatos

actuarían como catalizadores) (Warren, 2000; Hu et al., 2005; y referencias incluidas en estos artículos).

Aunque ninguno de estos grupos de teorías proporciona una resolución completamente satisfactoria al problema, parece claro en todas ellas que los factores más importantes que afectan al crecimiento de la dolomita son de carácter cinético.

1.1.2. El problema de la kutnahorita

La kutnahorita también tiene una composición química simple ($\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$). Este mineral presenta, al igual que la dolomita, un complejo comportamiento de disolución. Este comportamiento se caracteriza por la formación de fases secundarias con desorden catiónico (pseudokutnahorita), carbonato de manganeso u óxidos de manganeso (Mucci, 2004). Los procesos de disolución en la kutnahorita también afectan a los bordes de escalones y producen pozos de disolución sobre la superficie, de forma similar al de la dolomita.

Los estudios realizados sobre la kutnahorita no se han centrado en el problema de la cristalización pero probablemente presente un problema de cristalización similar al que presenta la dolomita.

Recientes investigaciones sobre las superficies (104) de dolomita y kutnahorita a nanoescala demuestran que sus cinéticas anómalas, tanto de disolución como de crecimiento, se relacionan con los fenómenos que tienen lugar durante la interacción entre soluciones sub y sobresaturadas y dichas superficies (Higgins & Hu, 2005; Mucci, 2004; Pina et al., 2010). Estos estudios, aunque no han proporcionado una respuesta definitiva al problema de la dolomita, han demostrado que un conocimiento en profundidad de las superficies (104) de los minerales del grupo de la dolomita, así como de su reactividad a nanoescala en medios acuosos, pueden aportar información relevante para la resolución de este enigma mineralógico.

1.2. Estructura de las caras (104) de los carbonatos $M\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

El grupo de la dolomita es un grupo de minerales que cristaliza en el grupo espacial $R\bar{3}$ perteneciente al sistema romboédrico. Estos minerales presentan una estructura tipo calcita (Fig. 1a y b) en la que la mitad de los iones de Ca^{2+} se sustituyen por otros cationes divalentes (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}). Todos ellos tienen exfoliación perfecta según las caras (104), lo que da lugar a característicos romboedros de exfoliación. Las caras (104) presentan una red rectangular bidimensional, cuya celda unidad queda definida por las direcciones cristalográficas $[010]$ y $[42\bar{1}]$ (Fig. 1c).

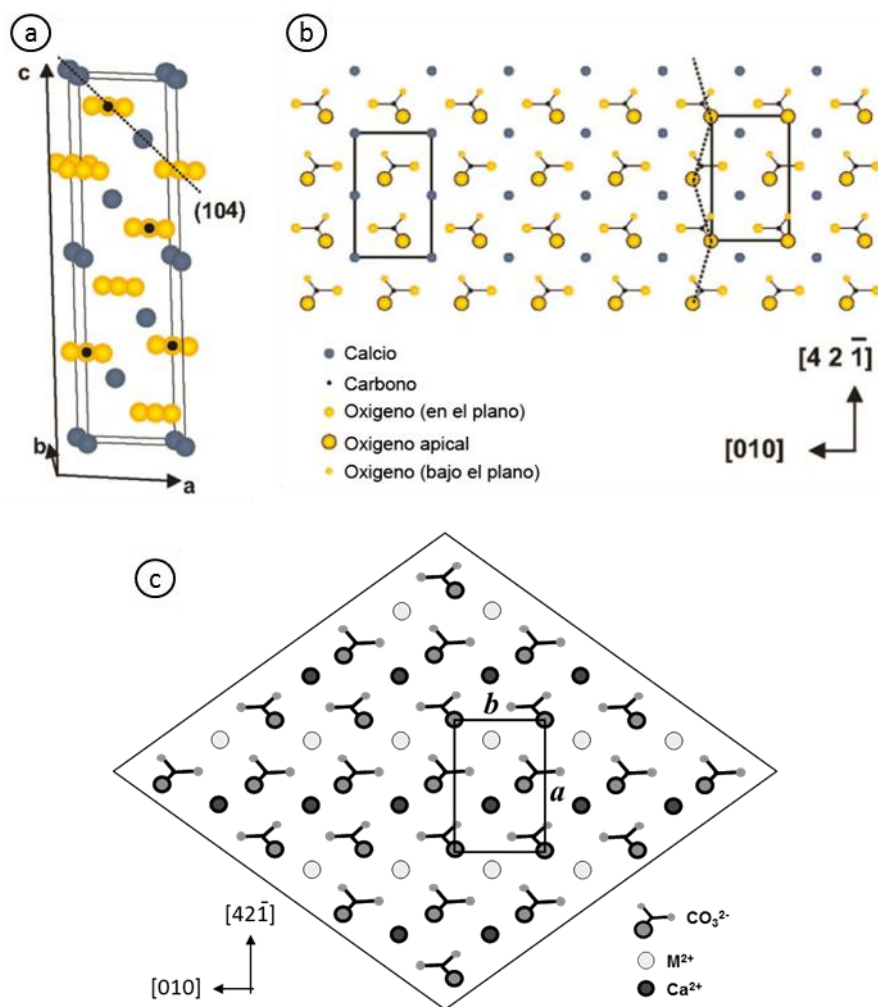


Fig 1: a) Estructura de la calcita en la que aparece indicada mediante una línea negra diagonal la traza de la cara (104) (Rode et al., 2009). b) Estructura de la superficie (104) de la calcita (Rode et al., 2009). c) Superficie (104) de los carbonatos del grupo de la dolomita (Pina et al., 2010).

La sustitución de la mitad de los iones de calcio por otros elementos hace que varíen los parámetros de red de los distintos minerales del grupo (Tabla 1).

Mineral	[010]	[421̄]	Referencia
Calcita	0,499 nm	0,810 nm	Rode et al., 2009
Kutnahorita	0,488 nm	0,784 nm	Graf, 1961
Ankerita	0,483 nm	0,776 nm	Reader et al., 1989
Minrecordita	0,482 nm	0,773 nm	Garavelli et al., 1982
Dolomita	0,481 nm	0,771 nm	Miser et al., 1987

Tabla 1: Parámetros de red de la cara (104) de la calcita y de los minerales del grupo de la dolomita.

La sustitución ordenada de cationes hace que la estructura de los minerales del grupo de la dolomita puedan considerarse como superestructuras basadas en la estructura de la calcita. De este modo, las estructuras de estos minerales pierden simetría pasando del grupo espacial $R\bar{3}c$ a $R\bar{3}$. La existencia de una superestructura se puede deducir por la presencia en el difractograma de 4 reflexiones extraordinarias que se encuentran en los minerales del grupo de la dolomita pero no en la calcita. Estas reflexiones son la 003, 010, 015 y 107 (Katsikopoulos et al., 2009, y referencias contenidas en este artículo).

2. OBJETIVOS

2.1. Estudio de las superficies (104) a escala atómica

El primer objetivo de este estudio es obtener información estructural de detalle de las superficies de exfoliación (104) de dolomita y kutnahorita. Para ello se tomarán imágenes con resolución atómica usando un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, por sus siglas en inglés) equipado con una celda de fluidos. Con las imágenes obtenidas de este estudio se pueden medir los parámetros de las celdas unitarias bidimensionales, posibles fenómenos de relajación, superestructuras, etc.

2.2. Disolución

El segundo objetivo de este estudio es obtener información sobre la disolución de estos minerales a nanoescala. Para ello se tomarán imágenes AFM de las superficies de exfoliación (104) en contacto con agua. Con las imágenes obtenidas se pueden caracterizar los mecanismos de disolución, así como estudiar la cinética de la misma.

2.3. Crecimiento epitaxial

El tercer objetivo es el estudio de los crecimientos epitaxiales, el cual permitirá una mejor comprensión de los mecanismos y la cinética de crecimiento cristalino de calcita sobre las superficies (104) de dolomita y kutnahorita. Esta investigación tiene como subobjetivos:

- A. Establecer las condiciones necesarias para que se produzca el crecimiento epitaxial de calcita.
- B. Identificar los mecanismos de crecimiento epitaxial (Frank-van-der-Merve, Stansky-Krastanov, Volmer-Weber).
- C. Determinar las relaciones cristalográficas entre la fase epitaxial y la fase sustrato.

2.4. Nanomanipulación

El cuarto, y último, objetivo es la nanomanipulación de crecimientos epitaxiales. Para ello se moverán sobrecrecimientos epitaxiales sobre las superficies (104). La nanomanipulación permitirá calcular fuerzas de adhesión entre el substrato y los crecimientos. También permitirá estudiar las particularidades de la nanomanipulación en condiciones acuosas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Muestras de dolomita y kutnahorita

Las muestras utilizadas en los experimentos han sido dos dolomitas y una kutnahorita. Las muestras de dolomita son de la localidad de Eugui, Navarra (España) y la muestra de kutnahorita es de Franklin, Nueva Jersey (EE.UU.). Las muestras han sido caracterizadas mediante difracción de rayos X y microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX) usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM6400-40kV (MEB).

La caracterización por difracción de rayos X se llevó a cabo empleando el método del polvo (DRXP). Se ha utilizado un difractómetro Siemens D-500 con una fuente de radiación Cu K α . El mineral se tritura previamente con un martillo, después se muele con un mortero de ágata y se tamiza para obtener un tamaño inferior a 63 μ m. Las muestras de dolomita presentan impurezas en su superficie por lo que, para evitar una molienda selectiva por diferencia de dureza en los minerales, es necesario moler toda la muestra. La fracción de muestra retenida por el tamiz ha de ser nuevamente molida en el mortero y hasta tamizar completamente la muestra. Sin embargo, no se han podido caracterizar estas impurezas por no presentarse en volumen suficiente.

Los difractogramas obtenidos (ver Anexo I) fueron analizados mediante el software X Powder de interpretación de diagramas de rayos X. Se realizó una identificación de los minerales que constituyen la muestra empleando la base de datos PDF-2 del *International Centre for Diffraction Data* (ICDD) y un análisis estructural.

Los análisis de DRXP indican que las dos muestras de Eugui son dolomitas (los difractogramas presentan un alto nivel de concordancia con la ficha PDF 11-0078). Los análisis muestran también que las dolomitas sólo presentan dos de los cuatro picos de superestructura (Katsikopoulos et al., 2009, y referencias contenidas en este artículo) por lo que no se pueden considerar dolomitas perfectamente ordenadas (Fig. 2). Los picos que presentan son los correspondientes a las reflexiones 101 y 015. La reflexión 101 es muy débil aunque distinguible del fondo. La media de todos los análisis químicos hechos a las muestras mediante EDAX (ver Anexo II) ha permitido calcular la siguiente fórmula química $Mg_{0.84}Ca_{1.06}Fe_{0.08}Mn_{0.01}(CO_3)_2$. Esto indica que es una dolomita casi pura con tan solo un

pequeño contenido en hierro y, en menor medida, de manganeso, ya que no se observan en todos los análisis que se han realizado.

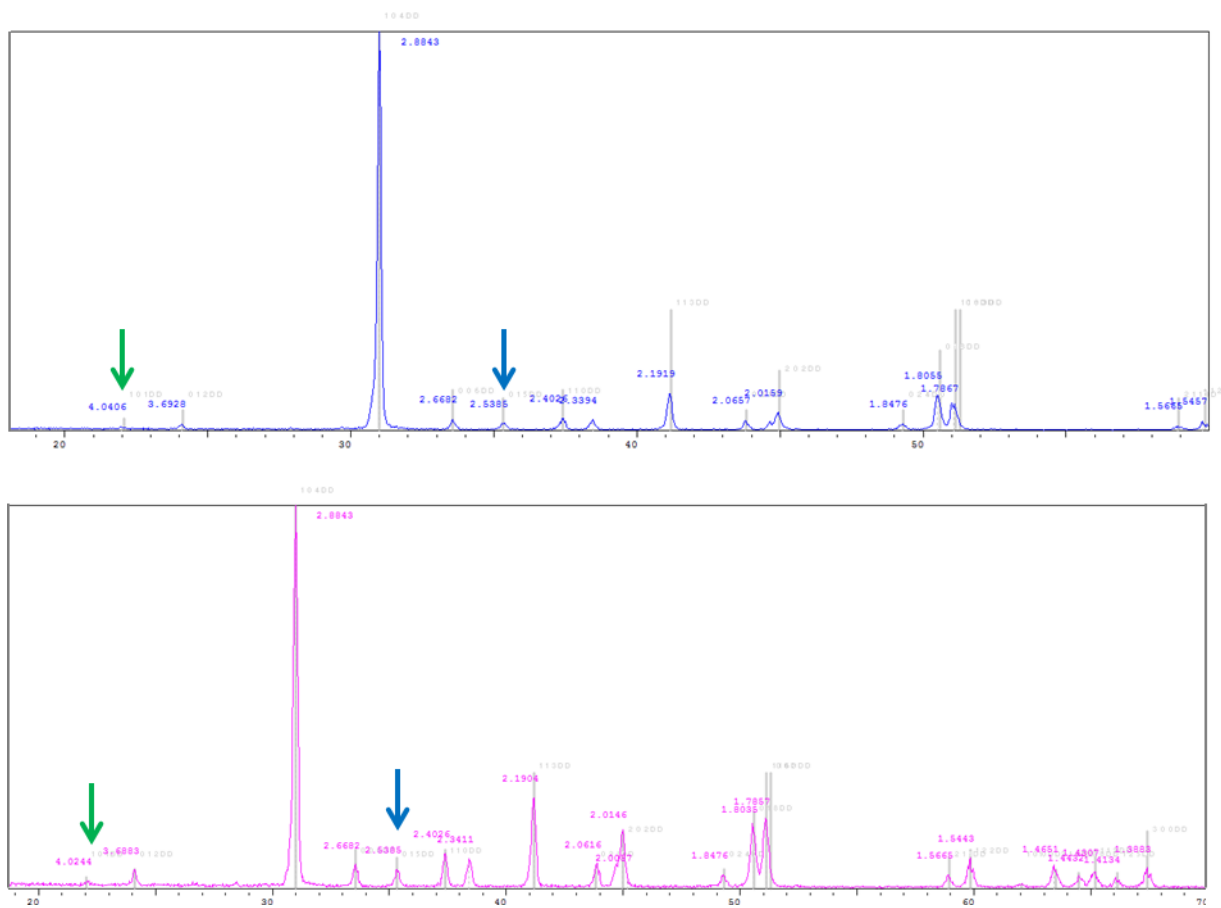


Fig 2: Difractogramas de las dos muestras de dolomita usadas en los experimentos. Las flechas de color verde indican las reflexiones 101 y las flechas azules las reflexiones 015. Los difractogramas completos se pueden encontrar en los anexos.

Los análisis de DRXP indican que la muestra de New Jersey es kutnahorita (el difractograma presenta un alto nivel de concordancia con la ficha PDF 43-0695). La muestra es una kutnahorita poco ordenada (Fig. 3), ya que los picos de superestructura (Katsikopoulos et al., 2009, y referencias contenidas en este artículo) que presenta el difractograma no son completamente distinguibles del fondo. La media de todos los análisis químicos hechos a las muestras mediante EDAX (ver Anexo II) proporcionan la siguiente fórmula química $Mn_{1.17}Ca_{0.74}Mg_{0.03}Zn_{0.03}Fe_{0.02}(CO_3)_2$. Esto indica que es una kutnahorita rica en manganeso y con impurezas de magnesio, hierro y zinc.

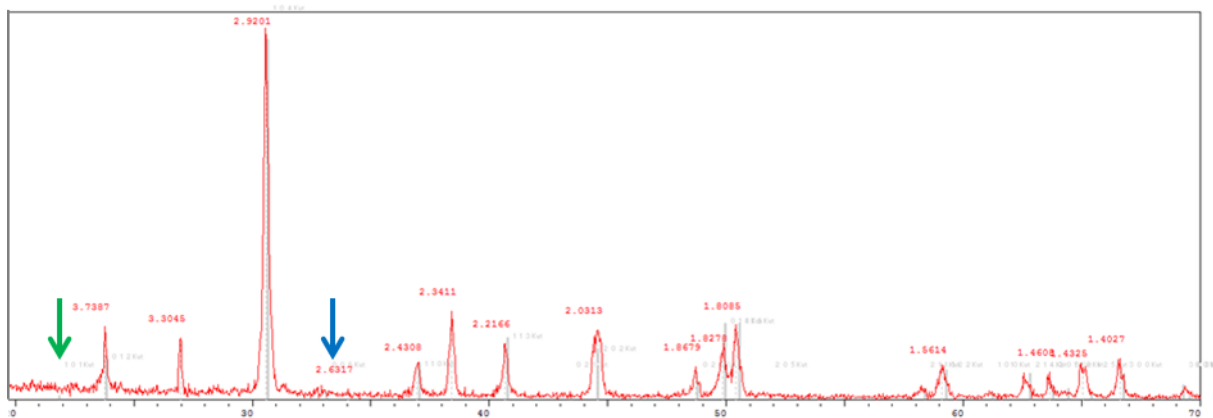


Fig. 3: Difractograma de la muestra de kutnahorita utilizada en los experimentos. Las flechas indican donde deberían encontrarse las reflexiones 101, en verde, y las reflexiones 015, en azul. El difractograma se puede encontrar en los anexos.

3.2. Observaciones a nanoescala

Los experimentos a nanoescala se realizaron utilizando un AFM (Veeco Nanoscope IIIa Multimode) equipado con un escáner piezoeléctrico de 14 x 14 μm (E) y con una celda de fluidos. Todas las imágenes se obtuvieron en modo contacto y a través del registro de las señales de altura, deflexión y fuerza lateral (fricción). Se utilizaron diversos tipos de puntas para la obtención de imágenes: puntas con flejes triangulares SNL-10 (Bruker), puntas con flejes rectangulares TESP (Bruker) y puntas con flejes largos rectangulares CSG01 (NT-MDT) (Fig. 4). Las primeras, por tener un radio de punta nominal de solo 2 nm, se utilizaron para obtener imágenes de mayor resolución. Las puntas TESP y CSG01 al tener el fleje rectangular se utilizaron para obtener principalmente imágenes de fricción. Esto se debe a que las puntas con fleje rectangular tienen una geometría más adecuada para realizar posteriores cálculos de las fuerzas de fricción. Los cristales de dolomita y kutnahorita se exfoliaron según la cara (104) inmediatamente antes de ser colocados en la celda de fluidos. En esta celda se inyecta agua desionizada (Milli-Q Millipore, resistividad 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) o las soluciones sobresaturadas que requiera el experimento.

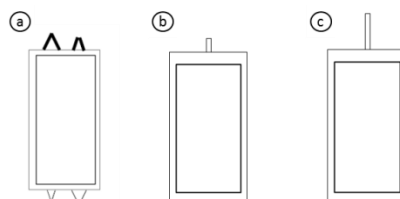


Fig 4: Esquema de los substratos de puntas utilizadas en los experimentos de AFM. a) SNL-10. b) TESP. c) CSG01

Todas las imágenes registradas se analizaron posteriormente utilizando los programas de análisis de AFM Nanoscope 5.30r3sr3 de Veeco y WSxM de Nanotec (Horcas et al., 2007).

La utilización de fluidos para la observación de las superficies minerales es una forma de evitar la capilaridad entre la punta y el substrato, con lo que se mejora la calidad de las imágenes. Esta capilaridad se puede medir mediante la obtención de curvas fuerza-distancia (Fig. 5). Estas curvas se realizan, de forma automatizada, acercando la punta del AFM al substrato (línea roja) y alejándola después (línea verde). La diferencia entre el pico rojo y la línea horizontal verde es la fuerza de adhesión entre la punta y el substrato. Cuanto mayor es esa diferencia mayor es la fuerza de adhesión y peor la calidad de los resultados (Pina & Jordan, 2010). Como puede observarse, en aire este pico es mucho mayor (Fig. 5a) que el observado en fluido (Fig. 5b).

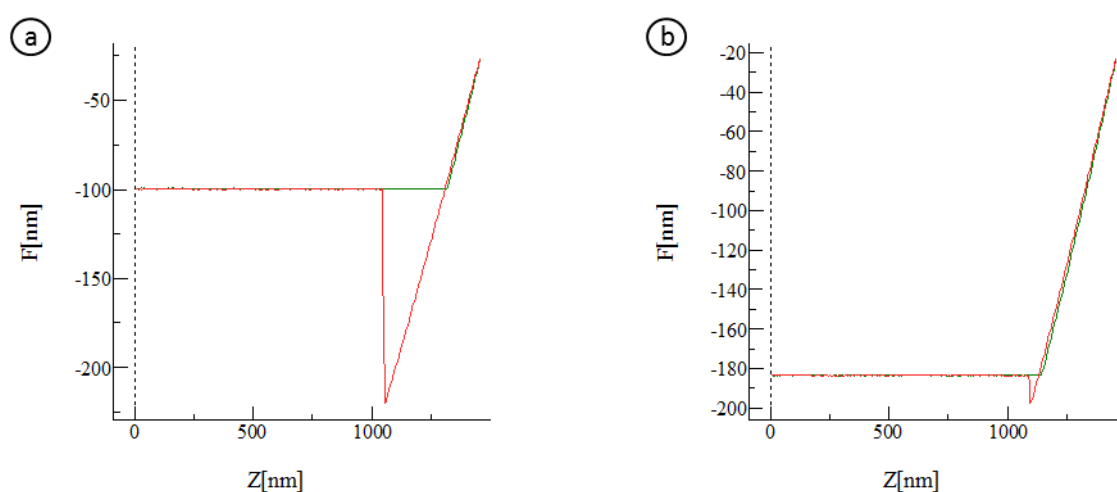


Fig. 5: Curvas de fuerza distancia tomadas sobre una misma superficie mineral. a) En aire. b) En fluido.

3.2.1. Resolución atómica

Las imágenes de resolución atómica de las caras (104) de dolomita y kutnahorita se adquirieron sumergiendo los cristales en agua desionizada. Para conseguir la resolución atómica, las áreas de barrido han de ser muy pequeñas, por lo que se tomaron imágenes de entre $5 \times 5 \text{ nm}^2$ y $50 \times 50 \text{ nm}^2$. Las imágenes que presentan mejor calidad y proporcionan información más significativa son las hechas con un área de barrido de $10 \times 10 \text{ nm}^2$. Estas imágenes se registraron con una velocidad muy alta de escaneo (61 Hz) y tomando 512 puntos por línea, que son los máximos que permite el equipo.

3.2.2. Disolución

Los experimentos de disolución se han realizado inyectando agua desionizada en la celda de fluidos del AFM. Las zonas estudiadas son los bordes de los escalones, que es donde se observan los primeros estadios de la disolución, y las superficies planas que es donde se observan pozos de disolución pasado cierto tiempo, el cual depende para cada superficie mineral. A partir de las secuencias de imágenes de disolución se pueden calcular velocidades de disolución sobre las caras (104) para la dolomita y la kutnahorita.

Estos experimentos pueden realizarse con un flujo continuo de agua desionizada o con una sola inyección de fluido en la celda. En la mayoría de los casos se ha hecho una inyección continuada al comienzo de la sesión para posteriormente dejar el agua estática dentro de la celda. De este modo se observa la evolución de la disolución a medida que el sistema se aproxima al equilibrio (saturación).

3.2.3. Crecimiento epitaxial

Para inducir la formación de los crecimientos epitaxiales sobre los sustratos de dolomita y kutnahorita se han usado soluciones sobresaturadas con respecto a calcita, las cuales se inyectaron en la celda de fluidos del AFM. Esta inyección puede hacerse de forma continua (realizándose una inyección entre cada imagen grabada), esporádica (realizándose una inyección cada cierto número de imágenes) o única (realizándose al inicio del experimento). El cálculo de las sobresaturaciones se ha realizado mediante la expresión:

$$\beta_{calcita} = \frac{a(Ca^{2+}) a(CO_3^{2-})}{(K_{sp,calcita})} \quad (1)$$

en donde $a(CO_3^{2-})$ es la actividad del ion carbonato y $a(Ca^{2+})$ es la actividad de Ca^{2+} en la solución acuosa. Las actividades se han calculado empleando el programa de especiación química PHREEQc (Parkhurst & Appelo, 1999); $K_{sp,calcita} = 10^{-8,48}$ es el producto de solubilidad de la calcita.

La formación de crecimientos epitaxiales de calcita sobre las caras (104) de la dolomita y kutnahorita se estudió in situ mediante AFM, grabando imágenes de altura, deflexión y fricción.

3.2.4. Nanomanipulación

Para realizar los experimentos de nanomanipulación primero se requiere inducir el crecimiento epitaxial, para lo que se utilizaran soluciones sobresaturadas. Cuando se tienen crecimientos epitaxiales, en este caso islas tridimensionales, se procede a manipularlos. La nanomanipulación se produce mediante la interacción entre la punta del AFM y los crecimientos epitaxiales (Fig. 6).



Fig 6: Experimentos de nanomanipulación. La punta del AFM (en negro) golpea y mueve el sobrecrecimiento epitaxial.

El primer paso es localizar la isla que se va a manipular y después aumentar el valor de la carga vertical (*Set Point*) hasta mover la isla. Estos experimentos comienzan con un *Set Point* muy bajo, evitando mover las islas en los primeros estadios de formación. Se registraron pares de imágenes de fricción con sentidos opuestas de barrido (*trace* y *retrace*), además de una imagen de topografía (*trace*) para poder medir la altura de las islas.

3.3. Observaciones a microescala

Los experimentos de crecimiento epitaxial a microescala se han realizado sobre muestras de dolomita y kutnahorita exfoliadas momentos antes de sumergirlas en soluciones sobresaturadas con respecto a calcita. Cada muestra se introdujo en un tubo de plástico con 2 ml de solución, el cual fue posteriormente tapado para evitar la evaporación de la solución. Las sobresaturaciones utilizadas variaron entre $5 < \beta_{calcita} < 55$. Los tubos se mantuvieron 24h en una estufa a temperatura ambiente. Pasadas las 24h, las muestras se extrajeron, secaron y montaron en un portamuestras de latón con cinta de carbono. Las observaciones se realizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) JEOL JSM6400-40kV. También se utilizaron muestras sin tratar como muestras de referencia para realizar análisis químicos y para comparar las superficies recién exfoliadas con las que han sido sometidas a experimentación.

El paso previo a la observación en el microscopio es metalizar las muestras con oro o grafito. El metalizado con grafito se utilizó en aquellas muestras que requerían análisis

químicos, mientras que el metalizado con oro se utilizó en aquellas muestras que no requerían análisis químicos ya que proporcionan imágenes de mayor resolución.

Las imágenes SEM se obtuvieron tanto empleando electrones retrodispersados como secundarios. El uso de electrones secundarios proporciona información de la morfología de los cristales, mientras que el uso de electrones retrodispersados da como resultado imágenes en las que se pueden observar diferencias composicionales por diferencia de contraste. En una imagen tomada con electrones retrodispersados se muestran con tonalidades claras las zonas cuya composición presenta los átomos más pesados y en tonalidades oscuras los más ligeros.

Para estos experimentos también se realizaron análisis químicos, tanto del substrato como de los crecimientos epitaxiales, usando microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDX).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Observaciones a nanoescala

Todas las observaciones y medidas a nanoescala con AFM se pueden realizar secuencialmente sobre una misma muestra. Primero se obtienen imágenes con resolución atómica de los sustratos, después se observan los procesos de disolución y, finalmente, se induce el crecimiento epitaxial de islas de calcita, susceptibles de ser manipuladas. Las condiciones de los experimentos realizados a nanoescala se recogen en la siguiente tabla (Tabla 2).

Experimento	Na ₂ CO ₃ mmol/l	CaCl ₂ mmol/l	$a(\text{CO}_3^{2-})$	$a(\text{Ca}^{2+})$	β_{calcita}	Crecimiento epitaxial	pH teórico	pH medido
N-1D	0.57	0.57	$1.894 \cdot 10^{-4}$	$3.617 \cdot 10^{-4}$	20	No	10.30	10.34
N-2D	0.64	0.64	$2.118 \cdot 10^{-4}$	$3.931 \cdot 10^{-4}$	25	No	10.33	10.31
N-3D	0.72	0.72	$2.367 \cdot 10^{-4}$	$4.273 \cdot 10^{-4}$	30	No	10.35	10.40
N-4D	0.94	0.94	$3.008 \cdot 10^{-4}$	$5.135 \cdot 10^{-4}$	45	Si	10.40	10.38
N-5D	1.5	1.5	$4.433 \cdot 10^{-4}$	$6.988 \cdot 10^{-4}$	95	Si	10.49	10.43
N-6D	1.57	1.57	$4.595 \cdot 10^{-4}$	$7.195 \cdot 10^{-4}$	100	Si	10.49	10.49
N-1K	0.57	0.57	$1.894 \cdot 10^{-4}$	$3.617 \cdot 10^{-4}$	20	No	10.30	10.24
N-2K	0.64	0.64	$2.118 \cdot 10^{-4}$	$3.931 \cdot 10^{-4}$	25	Si	10.33	----

Tabla 2: Experimentos de AFM y sobresaturaciones de las soluciones con respecto a calcita. Las siglas terminadas en D indican los experimentos realizados sobre dolomita y las terminadas con K los realizados sobre kutnahorita.

4.1.1. Resolución atómica

Las imágenes de resolución atómica que se han obtenido registrando las señales de altura, deflexión y fricción. Estas imágenes tienen como origen la interacción entre la punta y los oxígenos apicales de los grupos carbonato (Fig. 7). Si se comparan estas imágenes con un modelo teórico de la estructura de la superficie se puede observar el gran detalle que presentan, ya que muestran tanto los oxígenos apicales que definen la celda unidad como el oxígeno apical que se encuentra en el interior de la misma (Fig. 8 y 9). Las imágenes con resolución atómica tomadas con la señal de altura permiten, además representar en tres dimensiones las superficies (104) a esta escala (Fig. 9c).

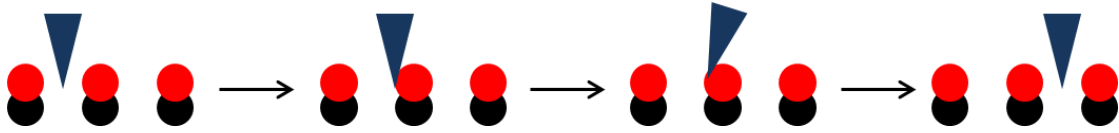


Fig. 7: Esquema de interacción entre la punta del AFM (azul) y los oxígenos apicales de los grupos carbonato (rojo). En negro carbono de los grupos carbonato.

Los análisis de imágenes de resolución atómica de las superficies (104) de dolomita y kutnahorita permiten definir una red rectangular, coherente con la disposición de los oxígenos apicales de los grupos carbonato, la cual es además similar a la observada sobre la superficie (104) de la calcita (Rode et al., 2009). La celda unidad de esta red rectangular queda definida por las direcciones cristalográficas $[42\bar{1}]$ y $[010]$. Los parámetros de red de los minerales se han calculado midiendo los espaciados según estas dos direcciones cristalográficas en más de 200 imágenes por mineral.

Los parámetros de la red bidimensional rectangular de la dolomita (Fig. 8) medidos sobre la superficie (104) son $0,83 \pm 0,01$ nm y $0,51 \pm 0,02$ nm para las direcciones $[42\bar{1}]$ y $[010]$, respectivamente (Pina et al., 2010).

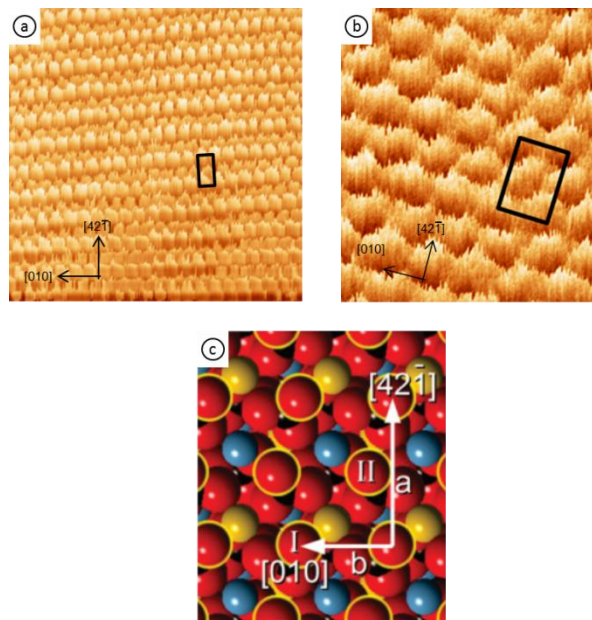


Fig. 8: a) Imagen de fricción de 10×10 nm² de la superficie (104) de la dolomita. En ella se observan los oxígenos apicales de los grupos carbonato y la celda unidad marcada en negro. b) Imagen de fricción de 5×5 nm² de la superficie (104) de la dolomita. Imagen de detalle de la superficie (104) en la que se puede observar el oxígeno apical del interior de la celda unidad. c) Proyección de la estructura tipo dolomita sobre las caras (104) (Pina et al. 2012). En rojo los oxígenos, en rojo con borde amarillo los oxígenos apicales, en negro el carbono, en azul el calcio y en amarillo los cationes divalentes.

Los parámetros de la red bidimensional rectangular de la kutnahorita (Fig. 9) medidos sobre la superficie (104) son $0,760 \pm 0,036$ para la dirección $[42\bar{1}]$ y $0,526 \pm 0,023$ para la dirección $[010]$ (Pimentel et al., 2012).

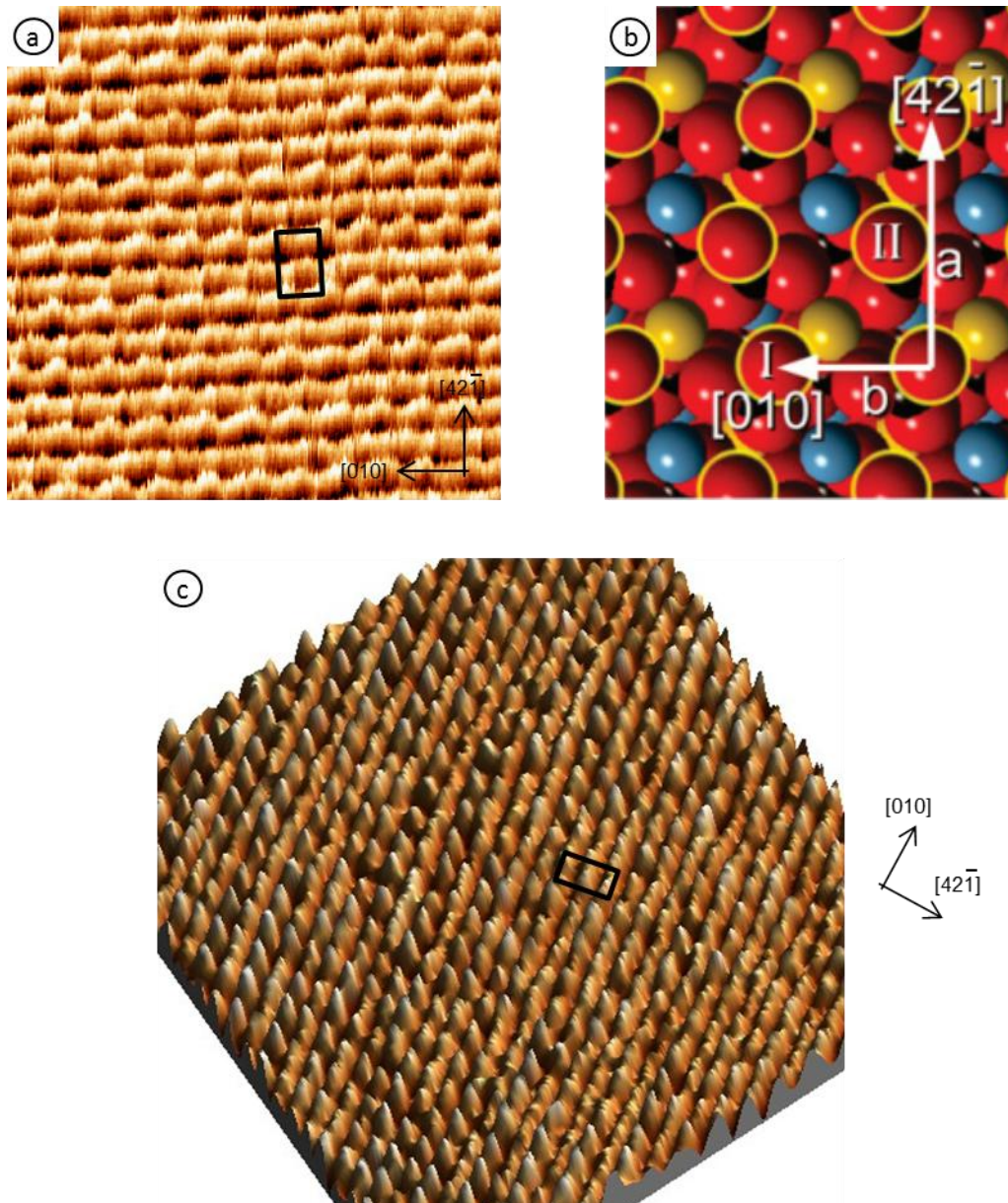


Fig. 9: a) Imagen de altura de $6 \times 6 \text{ nm}^2$ de la superficie (104) de la kutnahorita. En ella se observan los oxígenos apicales de los grupos carbonatos y la celda unidad marcada en negro. b) Proyección de la estructura tipo dolomita sobre la cara (104) (Pina et al. 2012). En rojo los oxígenos, en rojo con borde amarillo los oxígenos apicales, en negro el carbono, en azul el calcio y en amarillo los cationes divalentes. c) Imagen 3D de la superficie a escala atómica de la kutnahorita.

En ambos casos, estos parámetros de red son concordantes con los calculados a partir de las posiciones atómicas de la estructura de la dolomita y de la kutnahorita (Miser et al., 1987; Graf, 1961) no habiéndose detectado fenómenos de reconstrucción o relajación

reticular, que, sin embargo, si han sido descritos para la superficie (104) de la calcita (Rahe et al., 2012).

4.1.2. Disolución

El proceso de disolución de la dolomita y la kutnahorita comienza con la disolución de los bordes de los escalones de exfoliación. La nucleación de pozos de disolución sobre la superficie (104) ocurre tras un tiempo de inducción que es mayor para la kutnahorita que para la dolomita. Los tiempos de inducción de pozos para la dolomita se encuentran en torno a los 30 minutos y para la kutnahorita en torno a 45 min. Esta diferencia en las velocidades de disolución se puede relacionar con los productos de solubilidad de los minerales, siendo mayor el producto de solubilidad de la dolomita ($K_{sp,dolomita} = 10^{-14,82}$) que el de la kutnahorita ($K_{sp,kutnahorita} = 10^{-20,77}$).

Una vez nucleados los pozos, las velocidades de apertura de los mismos son para la dolomita de 0,024 nm/s según la dirección $[48\bar{1}]$ y de 0,020 nm/s según la dirección $[\bar{4}41]$. Para la kutnahorita estas velocidades son de 0,030 nm/s según la dirección $[\bar{4}41]$ y 0,014 nm/s según la dirección $[48\bar{1}]$. Esta diferencia entre las dos direcciones de disolución hace que los pozos en la kutnahorita tengan una morfología alargada a diferencia de los pozos en la dolomita que tienen una morfología casi equidimensional (Fig. 10a y b).

La kutnahorita presenta un proceso de disolución que puede estar acompañado de la formación de nanoestructuras de material amorfo (Fig. 10c), dado que no se ha podido identificar ninguna red bidimensional. Estas nanoestructuras de material amorfo podrían ser $MnCO_3$, óxidos de manganeso, óxidos de calcio o fases secundarias con desorden catiónico, como los observados por Mucci (2004) para sistemas cerrados en los que se disuelve kutnahorita. En la dolomita no se ha observado la formación de ninguna otra nanoestructura sobre la superficie, si bien no se puede descartar completamente la posibilidad de que se forme (Fig. 10b).

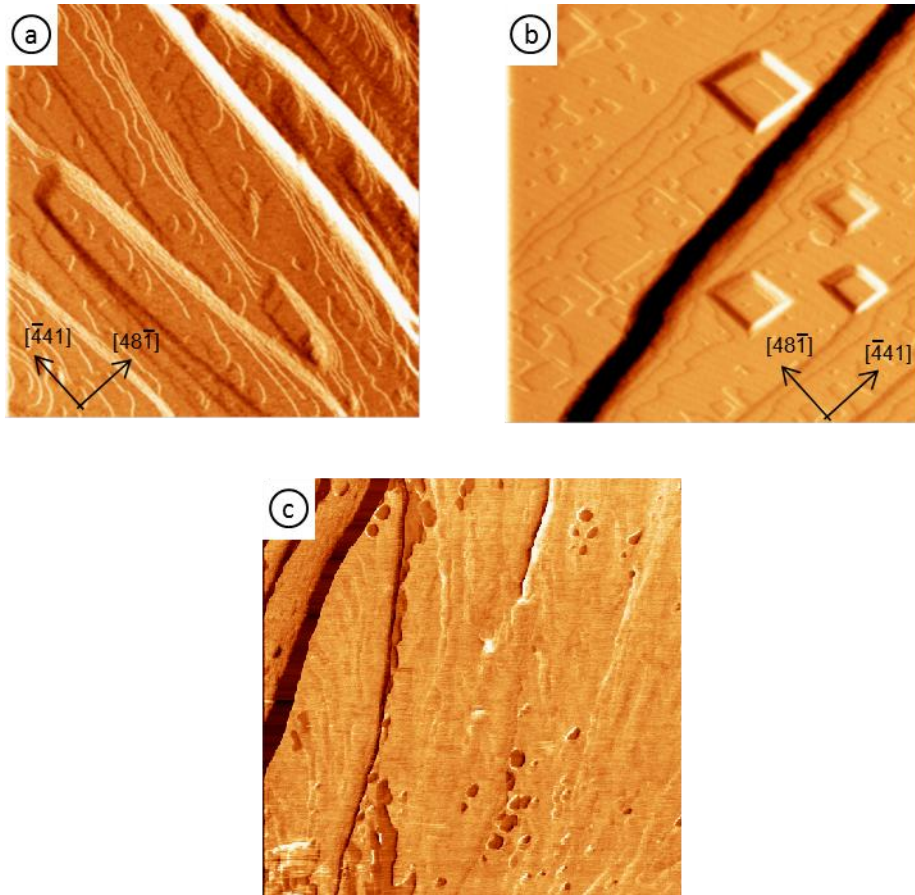


Fig. 10: a) Imagen de deflexión de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la superficie (104) de la kutnahorita en la que se pueden observar fenómenos de disolución (pozos de disolución de morfología alargada). b) Imagen de deflexión de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la superficie (104) de la dolomita en la que se pueden observar fenómenos de disolución (pozos de disolución de morfología romboédrica). c) Imagen de fricción de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de la superficie (104) de la kutnahorita en la que se puede observar la presencia de nanoestructuras de material amorfo.

4.1.3. Crecimiento epitaxial

Los crecimientos de calcita sobre las caras (104) de dolomita y kutnahorita se inducen cuando se utilizan sobresaturaciones muy altas ($\beta_{calcita} > 25$). Estos crecimientos se caracterizan por la formación de grandes islas tridimensionales romboédricas con una ordenación que evidencia el paralelismo entre las redes cristalinas de los substratos y la calcita (Fig. 11 a y b). Dicho paralelismo queda confirmado tras la comparación de las imágenes de resolución atómica de los substratos y de los sobrecrecimientos (Fig. 11 c y d).

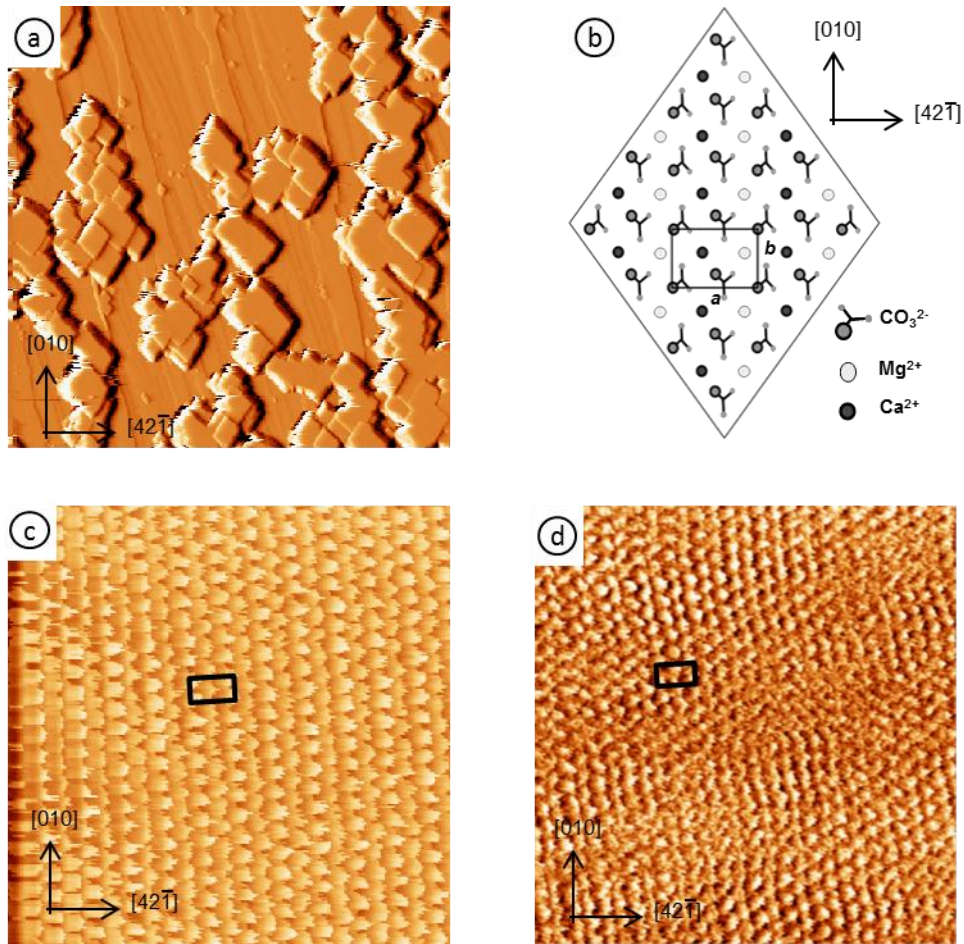


Fig 11: a) Sobrecrecimientos orientados de calcita sobre dolomita (Imagen de deflexión de $14 \times 14 \mu\text{m}^2$). b) Estructura teórica de la dolomita (Pina et al., 2010). Representa la orientación real del cristal de dolomita usado como sustrato. c) Estructura del sustrato de dolomita (Imagen de fricción de $10 \times 10 \text{nm}^2$). d) Estructura de los sobrecrecimientos de calcita (Imagen de fricción de $12 \times 12 \text{nm}^2$).

La elevada sobresaturación requerida para la formación de los crecimientos epitaxiales, así como su morfología consistente en islas tridimensionales que no recubren toda la superficie del sustrato, indican una débil adhesión sustrato-sobrecrecimiento, corroborado por los experimentos de nanomanipulación que se explicaran más adelante. Todo ello es consistente con un mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer – Weber (Fig. 12), característico de altos desajustes reticulares entre la fase epitaxial y el sustrato (Chernov, 1984).

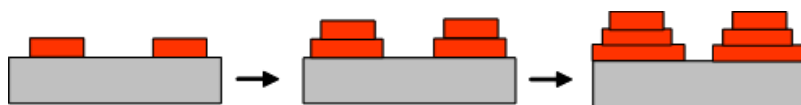


Fig. 12: Esquema del mecanismo de crecimiento epitaxial tipo Volmer – Weber.

Los crecimientos de tipo Volmer – Weber se producen porque tras la formación de una primera capa de sobrecrecimiento, la nucleación sobre ella es energéticamente favorable en comparación a la nucleación sobre el sustrato. De este modo se produce un apilamiento de capas que no cubren todo el sustrato.

El cálculo de los desajustes estructurales entre sustrato y crecimiento epitaxial se puede realizar mediante la siguiente fórmula:

$$\delta = \frac{L_{\text{sustrato}} - L_{\text{calcita}}}{L_{\text{calcita}}} \times 100 \quad (2)$$

donde L_{sustrato} son los parámetros de la red rectangular del carbonato tipo dolomita y L_{calcita} son los parámetros de la red rectangular del sobrecrecimiento de calcita, esto es, las traslaciones a lo largo de las direcciones $[42\bar{1}]$ y $[010]$ sobre la caras (104). Estos parámetros varían dependiendo del sustrato utilizado. El desajuste estructural es un parámetro que determina en buena medida el tipo de crecimiento epitaxial que se producirá y condicionará la sobresaturación mínima necesaria para que se produzca.

Los desajustes reticulares se calculan usando la ecuación (2) y los parámetros de las direcciones $[42\bar{1}]$ y $[010]$ sobre las caras (104) tanto de los sustratos (dolomita y kutnahorita) y como del sobrecrecimiento (calcita) (Miser et al., 1987; Graf, 1961; Rode et al., 2009) (ver Tabla 1).

El desajuste de la calcita sobre la kutnahorita es de -3,17% y de -2,21% para las direcciones $[42\bar{1}]$ y $[010]$, respectivamente. El desajuste de la calcita sobre la dolomita es para la dirección $[42\bar{1}]$ de -4,79% y para la dirección $[010]$ de -3,59% (Tabla 3). El desajuste entre calcita y kutnahorita es menor que el desajuste entre calcita y dolomita. El valor negativo del desajuste indica una contracción de la estructura de la calcita sobre el sustrato (Pimentel et al., 2012).

Sobrecrecimiento / Sustrato	$[42\bar{1}]$	$[010]$
Calcita / Kutnahorita	-3,17 %	-2,21 %
Calcita / Dolomita	-4,79 %	-3,59 %

Tabla 3: Desajustes estructurales entre calcita – kutnahorita y calcita – dolomita para las direcciones cristalográficas $[42\bar{1}]$ y $[010]$.

Estos desajustes reticulares son relativamente altos y comparables con los calculados para crecimientos epitaxiales entre sulfatos con estructura tipo barita (por ejemplo, celestina y anglesita sobre barita (001)) que presentan crecimientos epitaxiales del tipo Volmer – Weber (Sánchez-Pastor et al., 2005; Pina & Rico-García, 2008).

La observación del crecimiento epitaxial de calcita sobre kutnahorita a menores sobresaturaciones ($\beta_{calcita} \geq 25$) que la observada para calcita sobre dolomita ($\beta_{calcita} \geq 45$) confirma que los desajustes reticulares son un factor determinante para el mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer – Weber. Es frecuente en este tipo de mecanismo de crecimiento que la deformación de las primeras capas epitaxiales se acomode mediante la generación de dislocaciones. La frecuente observación de espirales de crecimiento en la calcita epitaxial (Fig. 13) es un indicador de la generación de estas dislocaciones.

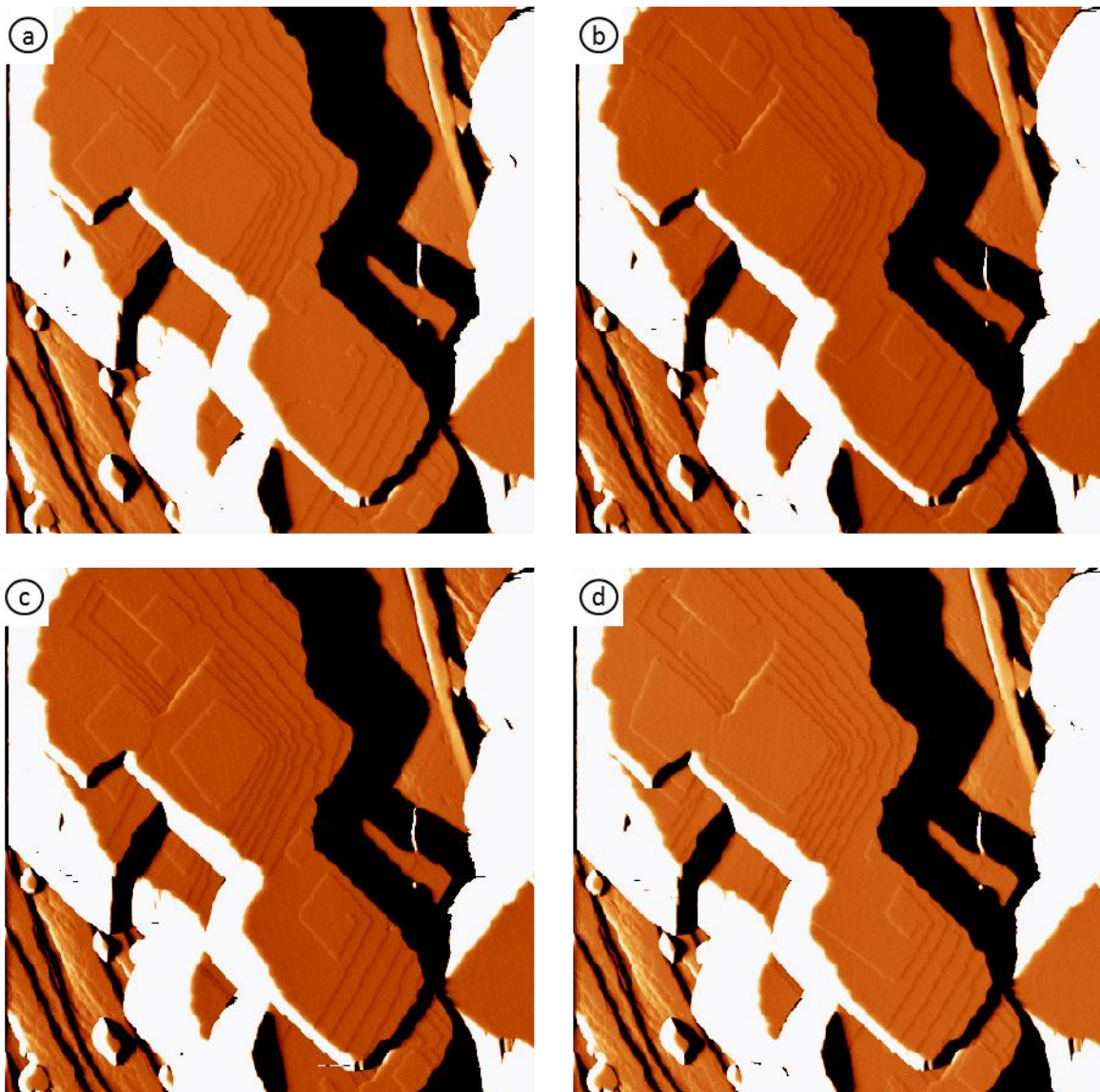


Fig 13: Crecimiento en espiral de calcita sobre dolomita. Imágenes de deflexión de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

Las velocidades medias de crecimiento vertical calculadas para el crecimiento en espiral es de 0,0033 nm/s. Esta velocidad es muy baja, lo que permite afirmar que en los primeros estadios del crecimiento epitaxial el mecanismo de crecimiento no es mediante crecimiento en espiral, sino por nucleación bidimensional.

4.1.4. Nanomanipulación

Los experimentos de nanomanipulación se realizan una vez producido el crecimiento epitaxial. Los eventos de nanomanipulación quedan registrados como líneas rectas (trazas) que cruzan la imagen de izquierda a derecha. Sobre estas trazas se realiza un perfil (Fig. 14) que servirá para calcular el valor de la fricción lateral y, posteriormente, el esfuerzo mínimo necesario para mover las islas.

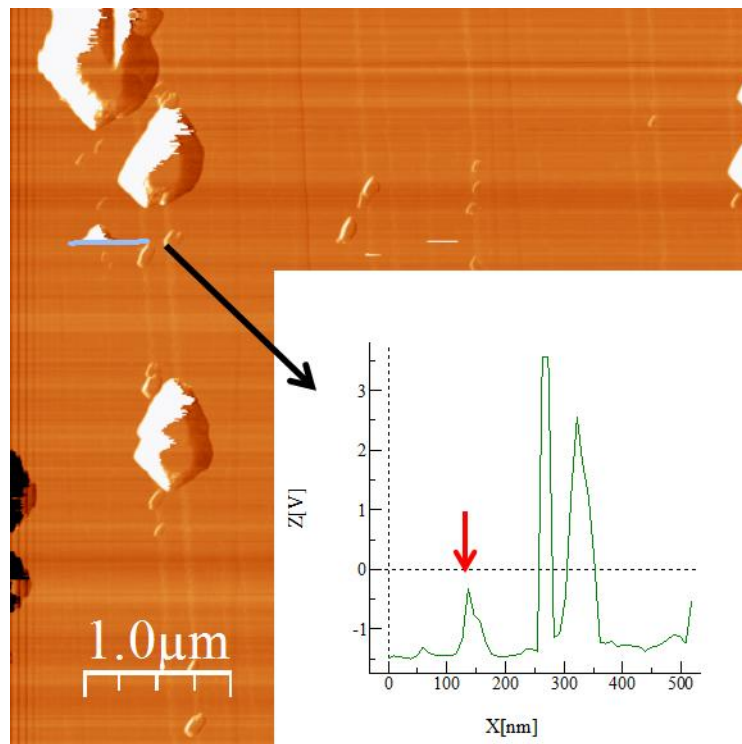


Fig. 14: Imagen de fricción con sentido *trace* de barrido y perfil. La flecha roja marca el evento de nanomanipulación de la isla de calcita. Este valor es el utilizado en el parámetro V_L de la ecuación (3).

La formula para calcular la fricción lateral es (Lüthi et al., 2005):

$$F_L = 1,5 \cdot k_L \cdot \left(\frac{h}{L}\right) \cdot S \cdot V_L \quad (3)$$

donde k_L es la constante de elasticidad de la punta del AFM, L es la longitud del fleje sobre el que está montada la punta y h la altura de la punta, S es la sensibilidad del fotodetector del AFM y V_L es la diferencia entre los picos observados en el perfil de la traza de movimiento (*trace – retrace*) dividido entre 2. El valor de fricción lateral ha de calcularse para cada imagen de una sesión de nanomanipulación. Con los valores de fricción lateral se puede calcular el esfuerzo de cizalla mediante la siguiente fórmula (Lüthi et al., 2004):

$$\tau = \frac{F_L}{A} \quad (4)$$

donde A es el área de la isla manipulada. Así, el valor calculado con (4) es el esfuerzo de cizalla mínimo necesario para mover las islas.

Utilizando la ecuación (4) se ha calculado el esfuerzo de cizalla necesario para mover las islas epitaxiales de calcita sobre la superficie (104) de dolomita. La media de los esfuerzos de cizalla medidos es de $\tau \approx 6,50$ MPa, habiéndose obtenido un valor máximo de $\tau \approx 7,01$ MPa y un valor mínimo de $\tau \approx 6,10$ MPa. Estos valores son un orden de magnitud superior a los obtenidos para los materiales lubricantes comunes (Lüthi et al., 1994), aun así siguen siendo valores relativamente bajos que apoyan el mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer – Weber.

En las imágenes de fricción obtenidas en los experimentos de nanomanipulación no se observan trazas, que si se pueden observar en las imágenes de topografía. Si se comparan estas imágenes con las publicadas en la literatura para experimentos de nanomanipulación en ultra-alto vacío (Fig. 15) se puede observar que en estas últimas si que aparecen trazas en la imágenes de fricción pero no en las de topografía (Dietzel et al., 2010). Esta traza en la señal de fricción indica que la isla es arrastrada sobre el substrato. La ausencia de las trazas en la fricción en los experimentos de nanomanipulación de islas de calcita sobre dolomita, así como, el no haberse encontrado ninguna isla tras haber sido manipulada han permitido deducir que las islas se pierden en la solución al ser movidas (Fig. 16).

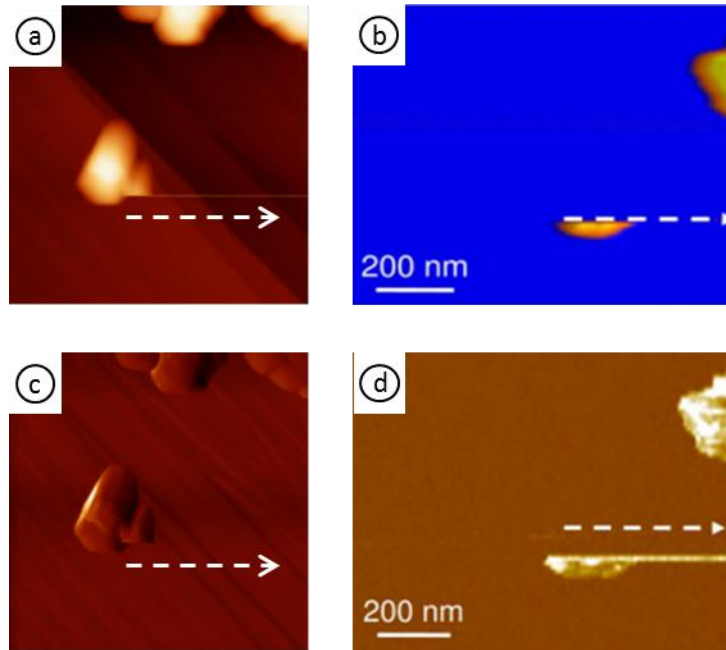


Fig. 15: a) Imagen de topografía ($5,7 \times 5,7 \mu\text{m}^2$) de islas de calcita sobre dolomita en la que se observar un evento de nanomanipulación. b) Imagen de topografía de islas de antimonio sobre grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG) en la que se observa un evento de nanomanipulación. c) Imagen de fricción ($5,7 \times 5,7 \mu\text{m}^2$) de islas de calcita sobre dolomita en la que se puede observar un evento de nanomanipulación. d) Imagen de fricción de islas de antimonio sobre HOPG en la que se observa un evento de nanomanipulación.

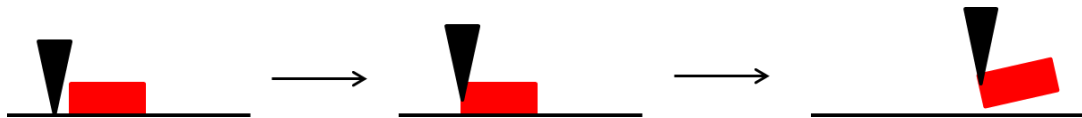


Fig. 16: Esquema de nanomanipulación en condiciones acuosas. El triangulo negro representa la punta del AFM y el rectángulo rojo la isla de calcita. La Fig. 6 representaría un evento de nanomanipulacion en UHV-AFM.

En los experimentos en los que se ha intentado mover un conjunto de islas se ha dañado el sustrato con la punta del AFM, produciendo un surco en la superficie. Los surcos obtenidos son lisos a diferencia de los obtenidos con microscopia de fuerza atómica en ultra-alto vacío (UHV-AFM) que presentan ripples (Socoliuc et al., 2003) (Fig. 17).

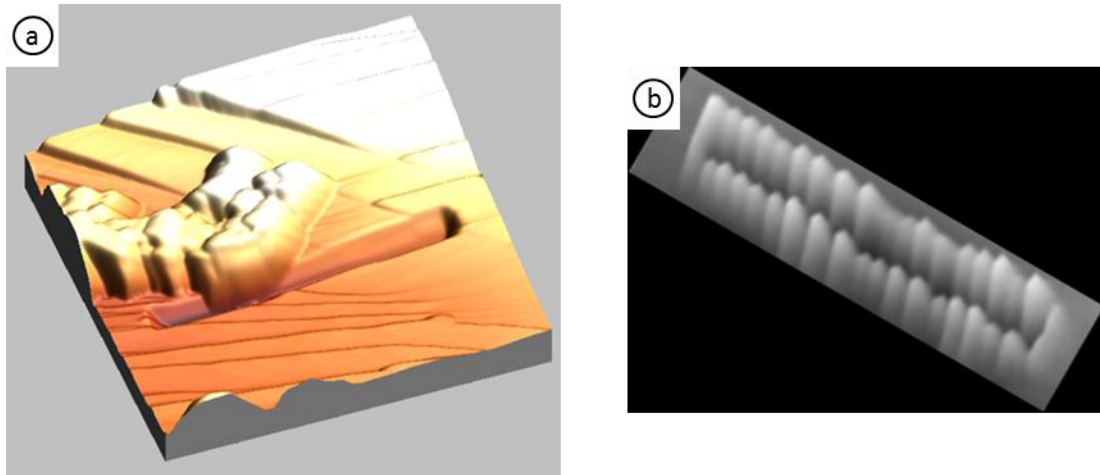


Fig. 17: a) Superficie (104) de dolomita observada en AFM con celda de fluidos. En la superficie se ha realizado un surco plano con la punta del AFM. b) Surco realizado en la superficie (001) de KBr utilizando un UHV-AFM (Socoliuc et al., 2003)

La pérdida de las islas en la solución al ser manipuladas y la ausencia de ripples en los surcos son un indicador del carácter lubricante del agua.

4.2. Observaciones a microescala

Los experimentos realizados a microescala fueron aquellos en los que las muestras estuvieron 24h sumergidas en soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a calcita. También se usaron muestras de referencia para observar la superficie de los minerales antes de realizar los experimentos. Los experimentos realizados, así como las sobresaturaciones de las soluciones con respecto a calcita utilizadas en los mismos se recogen en la Tabla 4.

Experimento	Na ₂ CO ₃ mmol/l	CaCl ₂ mmol/l	$a(\text{CO}_3^{2-})$	$a(\text{Ca}^{2+})$	β_{calcita}	Crecimiento epitaxial	pH teórico	pH medido
M-1D	0.72	0.72	$2.367 \cdot 10^{-4}$	$4.273 \cdot 10^{-4}$	30	No	10.35	10.37
M-2D	0.78	0.78	$2.547 \cdot 10^{-4}$	$4.518 \cdot 10^{-4}$	35	No	10.37	10.41
M-3D	0.85	0.85	$2.753 \cdot 10^{-4}$	$4.795 \cdot 10^{-4}$	40	No	10.38	10.38
M-4D	0.94	0.94	$3.008 \cdot 10^{-4}$	$5.135 \cdot 10^{-4}$	45	No	10.40	10.43
M-5D	1.00	1.00	$3.174 \cdot 10^{-4}$	$5.354 \cdot 10^{-4}$	50	Si	10.41	10.46
M-6D	1.05	1.05	$3.310 \cdot 10^{-4}$	$5.533 \cdot 10^{-4}$	55	Si	10.42	10.45
M-1K	0.27	0.27	$8.468 \cdot 10^{-5}$	$2.041 \cdot 10^{-4}$	5	No	10.13	10.12
M-2K	0.40	0.40	$1.317 \cdot 10^{-4}$	$2.779 \cdot 10^{-4}$	10	No	10.22	10.24
M-3K	0.50	0.50	$1.662 \cdot 10^{-4}$	$3.286 \cdot 10^{-4}$	15	No	10.27	10.30
M-4K	0.57	0.57	$1.894 \cdot 10^{-4}$	$3.617 \cdot 10^{-4}$	20	No	10.30	10.30
M-5K	0.64	0.64	$2.118 \cdot 10^{-4}$	$3.931 \cdot 10^{-4}$	25	Si	10.33	10.37
M-6K	0.72	0.72	$2.367 \cdot 10^{-4}$	$4.273 \cdot 10^{-4}$	30	Si	10.35	10.37
M-7K	0.78	0.78	$2.547 \cdot 10^{-4}$	$4.518 \cdot 10^{-4}$	35	Si	10.37	10.35
M-8K	0.85	0.85	$2.753 \cdot 10^{-4}$	$4.795 \cdot 10^{-4}$	40	Si	10.38	10.34
M-9K	0.94	0.94	$3.008 \cdot 10^{-4}$	$5.135 \cdot 10^{-4}$	45	Si	10.40	10.34
M-10K	1.00	1.00	$3.174 \cdot 10^{-4}$	$5.354 \cdot 10^{-4}$	50	Si	10.41	10.42

Tabla 4: Experimentos de SEM y sobresaturaciones de las soluciones con respecto a calcita. Las siglas terminadas en D indican los experimentos realizados con dolomita y las terminadas con K los realizados con kutnahorita.

Estos experimentos han permitido observar áreas más grandes que las estudiadas con el AFM. En las imágenes tomadas con el SEM se ha podido observar que el crecimiento de cristales epitaxiales se produce por toda la superficie mediante islas tridimensionales, que no cubren completamente el sustrato (Fig.18).

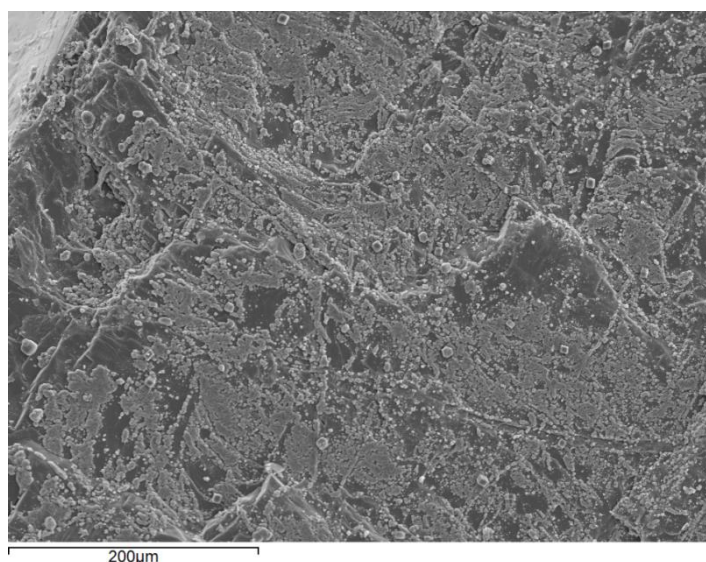


Fig. 18: Superficie (104) de kutnahorita en la que se observa que el crecimiento epitaxial de calcita no cubre homogéneamente la superficie.

Sobre las superficies (104) de la kutnahorita se produce un crecimiento de islas de calcitas con morfologías anómalas, ya que uno de los vértices del romboedro aparece redondeado (Fig. 19a). Este tipo de comportamiento también ha sido observado para la kutnahorita mediante AFM (Fig. 19b).

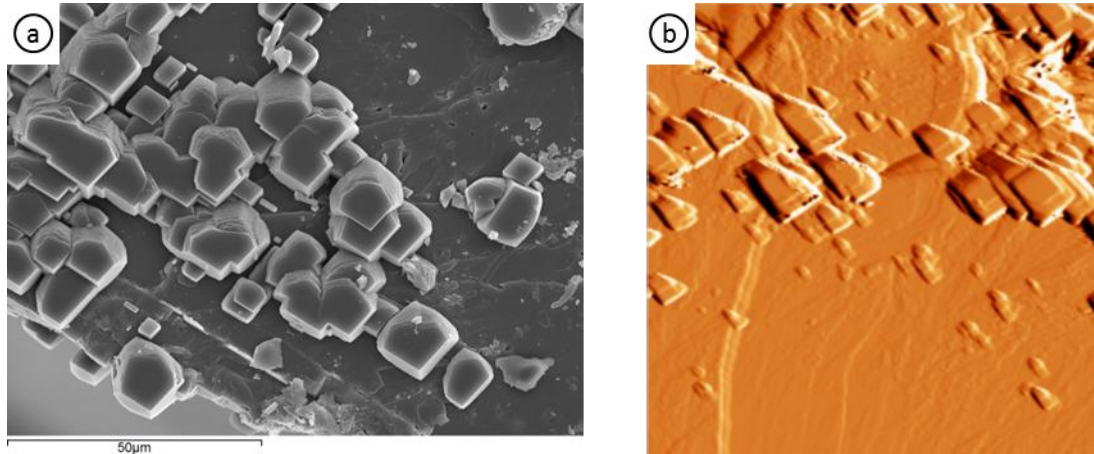


Fig 19: a) Superficie (104) de kutnahorita con islas de calcita observada mediante SEM. b) Superficie (104) de kutnahorita con islas de calcita observada mediante AFM ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$).

Sobre las superficies (104) de la dolomita el crecimiento de las islas de calcita se ha producido dando lugar a una morfología en torretas. Este crecimiento hace que se observen las caras (104) de la calcita con una disposición oblicua a la cara (104) de la dolomita (Fig. 20).

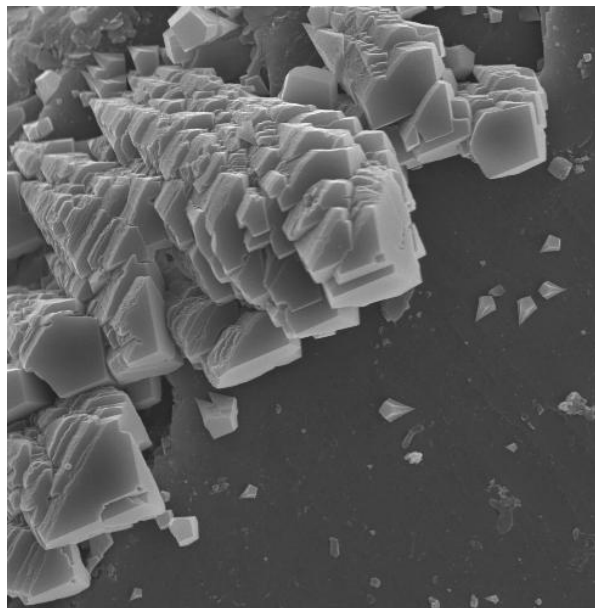


Fig. 20: Torretas de calcita sobre la superficie (104) de la dolomita ($30 \times 30 \mu\text{m}^2$).

En estos experimentos se ha observado que los crecimientos epitaxiales presentan fenómenos de disolución en sus bordes, debido a los cambios en la composición de la solución durante las 24h de duración de los experimentos.

Los análisis EDX han permitido caracterizar químicamente tanto la fase epitaxial como el sustrato (Fig. 21; Tabla 5), utilizando microanálisis por dispersión de energía de rayos X (EDX).

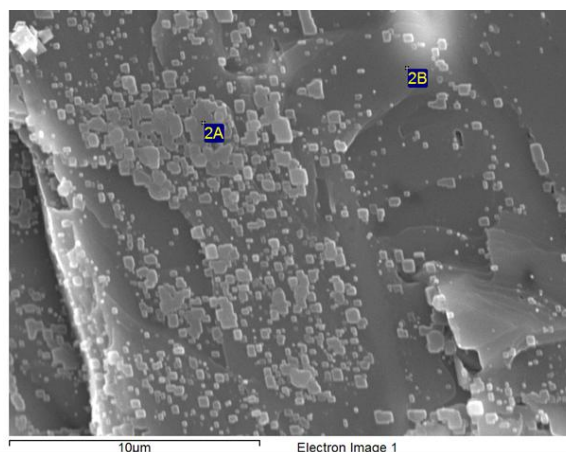


Fig. 21: Imagen de la superficie (104) de kutnahorita con crecimientos epitaxiales de calcita. El punto 2A muestra donde se ha realizado el análisis químico de las epitaxias y el 2B donde se ha realizado el de la kutnahorita.

Espectro	In stats.	O	Mg	Ca	Mn	Fe	Zn	Total
2A	Si	30.78	0.51	26.37	40.46	0.74	1.13	100.00
2B	Si	32.75	0.59	21.60	43.73	0.50	0.83	100.00
Media		31.77	0.55	23.99	42.09	0.62	0.98	100.00
Desviación Estándar		1.39	0.05	3.38	2.32	0.17	0.21	
Max.		32.75	0.59	26.37	43.73	0.74	1.13	
Min.		30.78	0.51	21.60	40.46	0.50	0.83	

Tabla 5: Resultados de los análisis realizados mediante EDX. 2A indica el análisis realizado sobre crecimientos epitaxiales de calcita. 2B indica el análisis realizado sobre la superficie de la kutnahorita. Los resultados se muestran en % en peso. Análisis realizados se pueden consultar en el anexo II.

5. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

Las conclusiones que se extraen del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Las imágenes de AFM con resolución atómica de las superficies (104) de cristales de dolomita y de kutnahorita son consistentes con las determinaciones estructurales publicadas previamente. No se han podido observar fenómenos significativos de reconstrucción o relajación reticular.
2. Los crecimientos epitaxiales de calcita sobre la superficie (104) de dolomita y kutnahorita se caracterizan por la formación de grandes islas tridimensionales que no cubren homogéneamente la superficie y por las elevadas sobresaturaciones mínimas requeridas para que se produzca el sobrecrecimiento. Todo ello indica que el mecanismo de crecimiento epitaxial es de tipo Volmer – Weber, coherente con desajustes reticulares relativamente elevados.
3. La observación mediante AFM de los crecimientos epitaxiales ha permitido inferir que la formación de dislocaciones helicoidales sobre las capas epitaxiales de calcita es un mecanismo efectivo de reducción de la tensión cuando éstas sufren una contracción.
4. Los crecimientos epitaxiales son susceptibles de ser nanomanipulados, con resultados similares a los obtenidos mediante métodos más costosos como el UHV – AFM o STM (Microscopia de efecto túnel) que requieren condiciones de vacío, lo que también conlleva largos tiempos de experimentación.
5. Los experimentos de nanomanipulación realizados han permitido calcular el esfuerzo de cizalla necesario para mover las islas ($\tau \approx 6,50$ MPa). Este valor es un orden de magnitud superior al mostrado por los materiales lubricantes más comunes. Estos datos apoyan que el mecanismo de crecimiento epitaxial es de tipo Volmer - Weber.
6. Las soluciones acuosas utilizadas actúan como un lubricante en los eventos de nanomanipulación. Este efecto lubricante se deduce por la ausencia de trazas de manipulación (indicando que la isla se ha perdido en la solución) y por la ausencia de ripples en los surcos realizados al arañar la superficie con la punta.

7. Las observaciones a microescala de los crecimientos epitaxiales muestran dos tipos distintos de crecimientos. Los crecimientos de calcita sobre la kutnahorita presentan una morfología anómala, ya que uno de los vértices aparece redondeado. Los crecimientos de calcita sobre la dolomita presentan una morfología en torretas, en las que las caras (104) de las epitaxias de calcita son oblicuas a las de la dolomita sobre la que crecen. Todos los crecimientos epitaxiales realizados durante 24 horas presentan fenómenos de disolución en los bordes que evidencian un cambio en las condiciones de la solución durante el crecimiento de la epitaxia.

El trabajo aquí presentado abre nuevas líneas de investigación futura. Entre ellas merece la pena destacar las siguientes:

El estudio de las superficies de otros minerales del grupo de la dolomita (ankerita y minrecordita) empleando el mismo protocolo experimental. Asimismo, sería interesante emplear soluciones sobresaturadas utilizando cationes divalentes que puedan entrar a formar parte de la estructura de la calcita (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , p.e.).

La realización de nuevos experimentos de nanomanipulación en los que los crecimientos epitaxiales se muevan de manera más controlada a lo largo de direcciones cristalográficas concretas.

El estudio del posible papel medioambiental de los minerales del grupo de la dolomita como agentes descontaminadores. Este estudio implicaría la realización de experimentos de crecimiento empleando soluciones que contengan iones nocivos para el medioambiente que pueden entrar a formar parte, tanto de la estructura de la calcita como de la dolomita (Pb^{2+} y Mn^{2+} , p.e.).

6. BIBLIOGRAFÍA

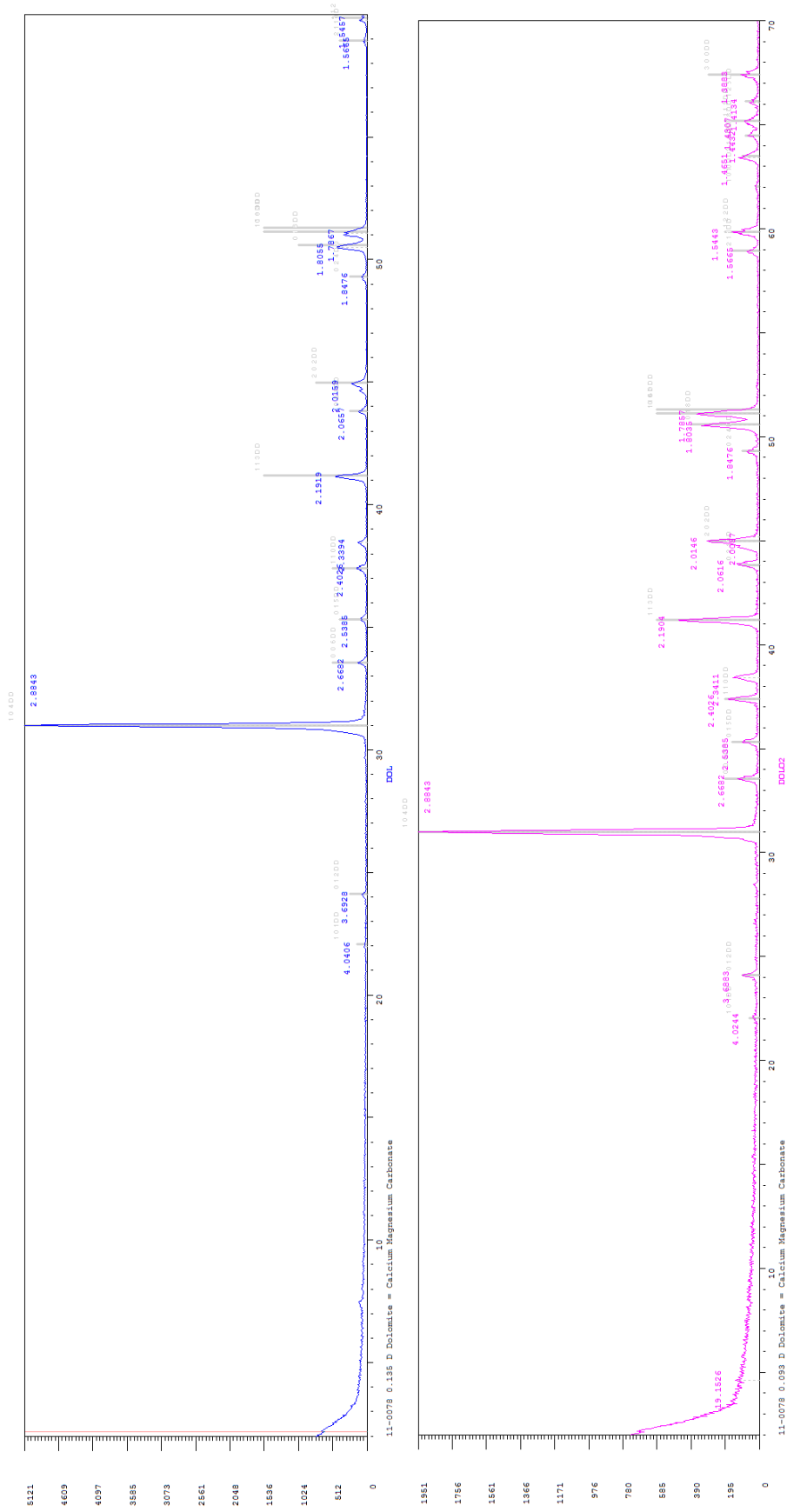
- Chernov, A.A. 1984. *Modern crystallography III: Crystal growth*. 517 págs. Springer-Verlag. Berlin.
- Dietzel, D., Mönninghoff, T., Herding, C., Feldmann, M., Fuchs, H., Stegemann, B., Ritter, C., Schwarz, U. D., & Schirmeisen, A. 2010. Frictional duality of metallic nanoparticles: Influence of particle morphology, orientation, and air exposure. *Physical review B*, **82**: 035401.
- Garavelli, C.G., Vurro, F., & Fioravanti, G.C. 1982. Minrecordite; a new mineral from Tsumeb. *The Mineralogical Record*, **13** (3): 131 – 136.
- Graf, D.L. 1961. Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, **46**: 1283-1316.
- Higgins, S.R. & Hu, X. 2005. Self-limiting growth on dolomite: Experimental observations with in situ atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (8): 2085 – 2094.
- Hu, X., Grossie, D.A., & Higgins, S.R. 2005. Growth and dissolution kinetics at the dolomite-water interface: An in-situ scanning probe microscopy study. *American Mineralogist*, **90**: 963 – 968.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J.M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., & Baro, A.M. 2007. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.*, **78**: 013705.
- Katsikopoulos, D., Fernández-González, A., & Prieto, M. 2009. Precipitation and mixing properties of the “disordered” (Mn,Ca)CO₃ solid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **73**: 6147–6161.
- Lippmann, F. 1973. *Sedimentary Carbonate Minerals*. 228 págs. Springer-Verlag. Nueva York.

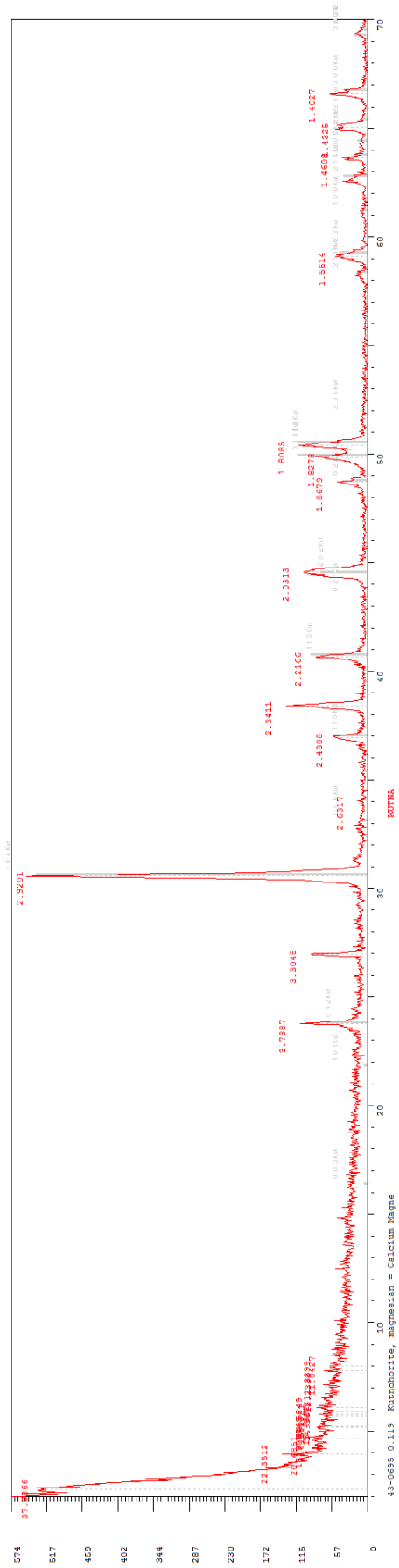
- Lüthi, R., Meyer, E., Haefke, H., Howald, L., Gutmannsbauer, W., Guggisberg, M., Bammerlin, M. & Güntherodt, H.J. 1995. Nanotribology: an UHV-SFM study on thin films of C₆₀ and AgBr. *Surface Science*, **338**: 247 – 260.
- Lüthi, R., Meyer, E., Haefke, H., Howald, L., Gutmannsbauer, W. & Güntherodt, H.J. 1994. Sled-Type motion on the nanometer scale: determination of dissipation and cohesive energies of C₆₀. *Science*, **266**: 1979 – 1981.
- Meybeck, M. 1987. Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *American Journal of Science*, **287**: 401-428.
- Miser, D. E., Swinnea, J. S. & Steinfink, H. 1987. TEM observations and X-ray crystal-structure refinement of a twinned dolomite with a modulated microstructure. *American Mineralogist*, **72**: 188-193.
- Mucci, A. 2004. The Behavior of Mixed Ca–Mn Carbonates in water and seawater: Controls of manganese concentrations in marine porewaters. *Aquatic Geochemistry*, **10**: 139–169.
- Parkhurst, D.L., & Appelo, C.A.J. 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. 312 págs. *US Geol. Surv. Water Resour. Inv. Rep. 99-4259*, Denver.
- Pimentel, C., Pina, C.M. & Gnecco, E. 2012. Crecimiento Epitaxial de Calcita sobre las Caras (104) de Dolomita y Kutnahorita. *Macla*, **16**: 166 – 167.
- Pina, C.M. & Jordan, G. 2010. Reactivity of mineral surfaces at nano-scale: kinetics and mechanisms of growth and dissolution. In: F. Brenker and G. Jordan, Eds. *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 8*, págs: 239 – 323. European Mineralogical Union.
- Pina, C.M., Miranda, R. & Gnecco, E. 2012. Anisotropic surface coupling while sliding on dolomite and calcite crystals. *Physical Review B*, **85**: 073402.
- Pina, C.M, Pimentel, C. & García-Merino, M. 2010. High resolution imaging of the dolomite (104) cleavage surface by atomic force microscopy. *Surface Science*, **604**: 1877 – 1881.

- Pina, C. M. & Rico-García, A. 2008. Observaciones a Nanoescala del Crecimiento de Anglesita sobre las Caras (001) de Barita y Celestina. *Macla*, **9**: 191 – 192.
- Rahe, P., Schütte, J. & Kühnle, A. 2012. NC-AFM contrast formation on the calcite (10-14) surface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **24**: 084006.
- Reader, R.J. & Dollase, W.A. 1989. Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mössbauer, and TEM study. *American Mineralogist*, **74**: 1159 – 1167.
- Ridgwell, A., & Zeebe, R.E. 2005. The role of the global carbonate cycle in the regulation and evolution of the Earth system. *Earth and Planetary Science Letters*, **234**: 299 – 315.
- Rode, S., Oyabu, N., Kobayashi, K., Yamada, H. & Kühnle, A. 2009. True atomic-resolution imaging of (10-14) calcite in aqueous solution by frequency modulation atomic force microscopy. *Langmuir*, **25**: 2850 – 2853.
- Sánchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L. & Putnis, A. 2005. Epitaxial growth of celestite on Barite (001) face at a molecular scale. *Surface Science*, **581**: 225-235.
- Sherman, L.A., & Barak, P., 2000. The solubility and dissolution kinetics of dolomite in Ca–Mg–HCO₃/CO₃ solutions at 25 °C and 0.1 MPa carbon dioxide. *Soil Science Society of America Journal*, **64**: 1959 – 1968.
- Socoliuc, A., Gnecco, E., Bennewitz, R., & Meyer, E. 2003. Ripple formation induced in localized abrasion. *Physical Review B*, **68**: 115416.
- Warren, J. 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, **52**: 1–81

ANEXO

I. DIFRACTOGRAMAS





Difractograma de la muestras de kutnahorita.

II. ANÁLISIS EDX

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corn.		Sigma	
O K	6.83	0.4147	45.79	0.56	64.17
Mg K	3.75	0.6256	16.65	0.24	15.35
Ca K	12.59	1.0226	34.21	0.38	19.14
Mn K	0.07	0.7873	0.24	0.10	0.10
Fe K	0.91	0.8118	3.11	0.15	1.25
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corn.		Sigma	
Mg K	17.60	0.7600	36.93	0.28	49.49
Ca K	38.91	1.0385	59.74	0.30	48.56
Mn K	0.08	0.7834	0.16	0.17	0.10
Fe K	1.62	0.8174	3.17	0.21	1.85
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corn.		Sigma	
Mg K	17.68	0.7451	35.91	0.27	48.54
Ca K	40.84	1.0410	59.36	0.30	48.67
Mn K	0.36	0.7855	0.69	0.16	0.41
Fe K	2.19	0.8196	4.04	0.21	2.38
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corn.		Sigma	
Mg K	18.17	0.7596	36.76	0.27	49.31
Ca K	40.53	1.0389	59.95	0.30	48.77
Mn K	0.14	0.7832	0.28	0.16	0.17
Fe K	1.60	0.8173	3.00	0.21	1.75
Total			100.00		

Análisis químico mediante EDX realizado sobre las dolomitas utilizadas como sustrato. Los resultados se dan en % en peso y en % en atómico.

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Mg K	0.36	0.4234	1.03	0.16	2.07
Ca K	29.79	1.1636	31.37	0.25	38.18
Mn K	47.98	0.9073	64.80	0.34	57.54
Fe K	0.81	0.9387	1.05	0.23	0.92
Zn K	1.24	0.8726	1.74	0.27	1.30
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Mg K	0.34	0.4277	0.98	0.16	1.95
Ca K	32.65	1.1600	34.26	0.26	41.34
Mn K	45.45	0.8998	61.48	0.34	54.12
Fe K	0.94	0.9319	1.23	0.23	1.06
Zn K	1.47	0.8710	2.06	0.27	1.52
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
Ca K	12.97	1.1680	30.33	0.28	37.48
Mn K	22.21	0.9119	66.54	0.40	59.98
Fe K	0.49	0.9431	1.42	0.27	1.26
Zn K	0.55	0.8741	1.70	0.38	1.29
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	8.78	0.6513	32.75	0.45	59.72
Mg K	0.11	0.4542	0.59	0.10	0.71
Ca K	9.86	1.1080	21.60	0.21	15.72
Mn K	15.61	0.8659	43.73	0.37	23.22
Fe K	0.18	0.8900	0.50	0.17	0.26
Zn K	0.29	0.8323	0.83	0.19	0.37
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	10.56	0.6563	37.24	0.44	64.22
Mg K	0.12	0.4599	0.62	0.10	0.70
Ca K	10.17	1.0976	21.42	0.21	14.75
Mn K	14.34	0.8576	38.66	0.34	19.41
Fe K	0.31	0.8812	0.81	0.16	0.40
Zn K	0.44	0.8267	1.24	0.18	0.52
Total			100.00		

Elemento	App	Intensidad	Peso%	Peso%	Atómico%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	11.02	0.6719	37.70	0.44	64.73
Mg K	0.12	0.4591	0.60	0.10	0.68
Ca K	9.92	1.0975	20.76	0.21	14.23
Mn K	14.58	0.8584	39.01	0.34	19.51
Fe K	0.26	0.8818	0.67	0.16	0.33
Zn K	0.45	0.8265	1.25	0.19	0.53
Total			100.00		

Análisis químico mediante EDX realizado sobre la kutnahorita utilizada como sustrato. Los resultados se dan en % en peso y en % en atómico.