

## INCORPORACIÓN DE BARIO SOBRE SUPERFICIES $\{10\bar{1}4\}$ DE CALCITA

J.M.Astilleros (1) , C.M. Pina (2), L. Fernández-Díaz (1) y A. Putnis (2)

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

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

Es bien sabido que la presencia de determinados iones en el medio de crecimiento puede afectar sustancialmente al proceso de cristalización, modificando la velocidad de avance de los escalones de crecimiento, la forma y altura de los mismos, así como el hábito cristalino y, lógicamente, la composición química de la fase que está creciendo (Chernov 1984; Sangwal, 1993). Resulta evidente que las características estructurales de las superficies de crecimiento (orientación y altura de los escalones, rugosidad, distribución y morfología de las PBCs (Periodic Bond Chains), etc.) juegan un papel esencial en el control de los procesos superficiales que tienen lugar en la cristalización. La microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM) permite observar en tiempo real a escala nanométrica las superficies minerales durante el crecimiento. Mediante el empleo de esta técnica es posible evaluar la interrelación entre la estructura de superficie e incorporación iónica, así como comprobar la validez de los modelos propuestos para dicho proceso (Paquette y Reeder, 1995).

En este trabajo se estudia el control estructural que las superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita ejercen sobre la incorporación de Ba a partir de solución acuosa, así como el efecto que este catión ejerce sobre los parámetros de crecimiento. Los experimentos realizados se llevaron a cabo a 25 °C en una celda de fluidos incorporada a un AFM. Las superficies utilizadas como sustrato se exfoliaron inmediatamente antes de cada experimento y las soluciones acuosas de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$  se prepararon por mezcla de soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ . Se han realizado experimentos empleando soluciones con distintos grados de sobresaturación con respecto a calcita y variando la relación  $[\text{Ba}]/[\text{Ca}]$  de las soluciones. Nuestras observaciones de AFM (ver fig. 1) muestran una clara anisotropía en el crecimiento de los escalones cristalográficamente no equivalentes de la cara  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita a partir de soluciones sobresaturadas en calcita y ricas en Ba. Así, mientras los escalones con direcciones  $[\bar{4}41]_-$ ,  $[48\bar{1}]_-$  y  $[010]_-$  apenas avanzan, los escalones paralelos, pero con sentidos de crecimiento opuestos y cristalográficamente no equivalentes,  $[\bar{4}41]_+$ ,  $[48\bar{1}]_+$  y  $[010]_+$ , crecen con velocidades en torno a 1 nm/s. Por otro lado, se observa también un aumento significativo en la altura y una modificación de la forma de los escalones de crecimiento, probablemente como consecuencia de la incorporación de  $\text{Ba}^{2+}$  en determinadas posiciones de la red cristalina. Esta incorporación selectiva es consistente con la distribución de rincones de crecimiento "abiertos", más favorables para la entrada de un catión grande como el Ba (1.34 Å), tal como propone Reeder (1996).

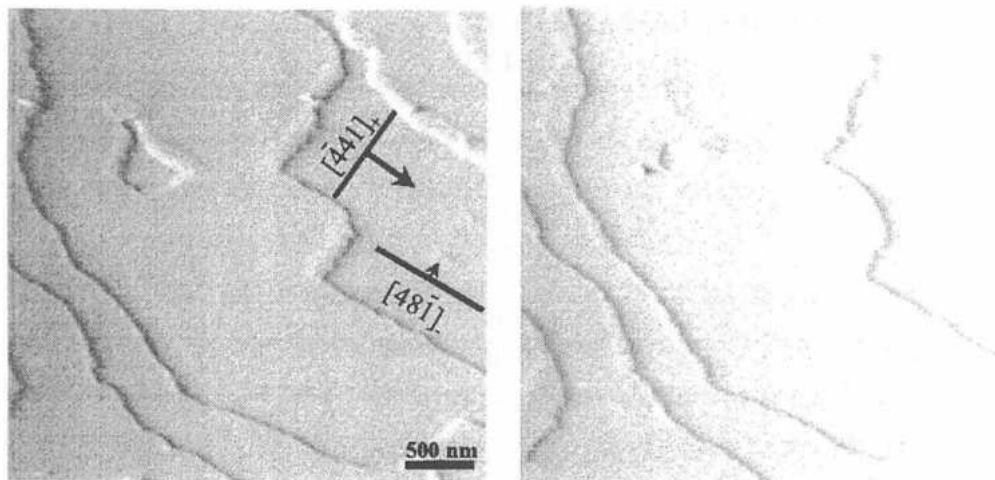


Fig.1. Imágenes de AFM mostrando el crecimiento anisótropo sobre una superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita a partir de una solución sobresaturada en calcita ( $\beta = [\text{Ca}][\text{CO}_3^{2-}]/\text{Kcal} = 5$ ) y con una concentración de bario  $[\text{Ba}] = 4 \text{ mmol/l}$ . Las direcciones cristalográficas se han indicado siguiendo la nomenclatura utilizada por Staudt et al. (1994) para los escalones cristalográficamente no equivalentes de la calcita. La altura de dichos escalones es de  $\sim 3\text{Å}$ . El intervalo de tiempo entre ambas imágenes es de 150 segundos.

### Agradecimientos

J. M. Astilleros agradece a la Universidad Complutense de Madrid la financiación, dentro del marco del programa de becas de Formación del Personal Investigador, de su estancia en la Universidad de Münster. Agradecemos a la Unión Europea el apoyo prestado con la concesión de una beca “Marie Curie” a C. M. Pina.

### Referencias

- Chernov A.A. et al. (1984). *Modern Crystallography III: Crystal Growth* (Springer, Berlin).  
 Sangwal K. (1993). *J. Crystal Growth* **128** 1236-1244.  
 Paquete J. & Reeder R.J. (1995). *Geochim. Cosmochim. Acta* **59** (4) 735-749.  
 Reeder R.J. (1996). *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (9) 1543-1552.  
 Staudt W.J., Reeder R.J. & Schoonen M.A.A. (1994). *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** 2087-2098.