

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS**  
**Departamento de Cristalografía y Mineralogía**



**ESTUDIO A MULTIESCALA DE LA  
INTERACCIÓN ENTRE POLIMORFOS DE  $\text{CaCO}_3$   
(CALCITA Y ARAGONITO) Y SOLUCIONES  
ACUOSAS CON METALES CONTAMINANTES  
(Cd, Mn, Cu).**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Carlos Pérez Garrido**

Bajo la dirección de los doctores

José Manuel Astilleros García-Monge  
Lourdes Fernández Díaz  
Manuel Prieto Rubio

**Madrid, 2011**

**ISBN: 978-84-694-2813-9**

© Carlos Pérez Garrido, 2010



***Estudio a multiescala de la interacción entre  
polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  (calcita y aragonito) y soluciones  
acuosas con metales contaminantes (Cd, Mn, Cu)***

***Tesis Doctoral***

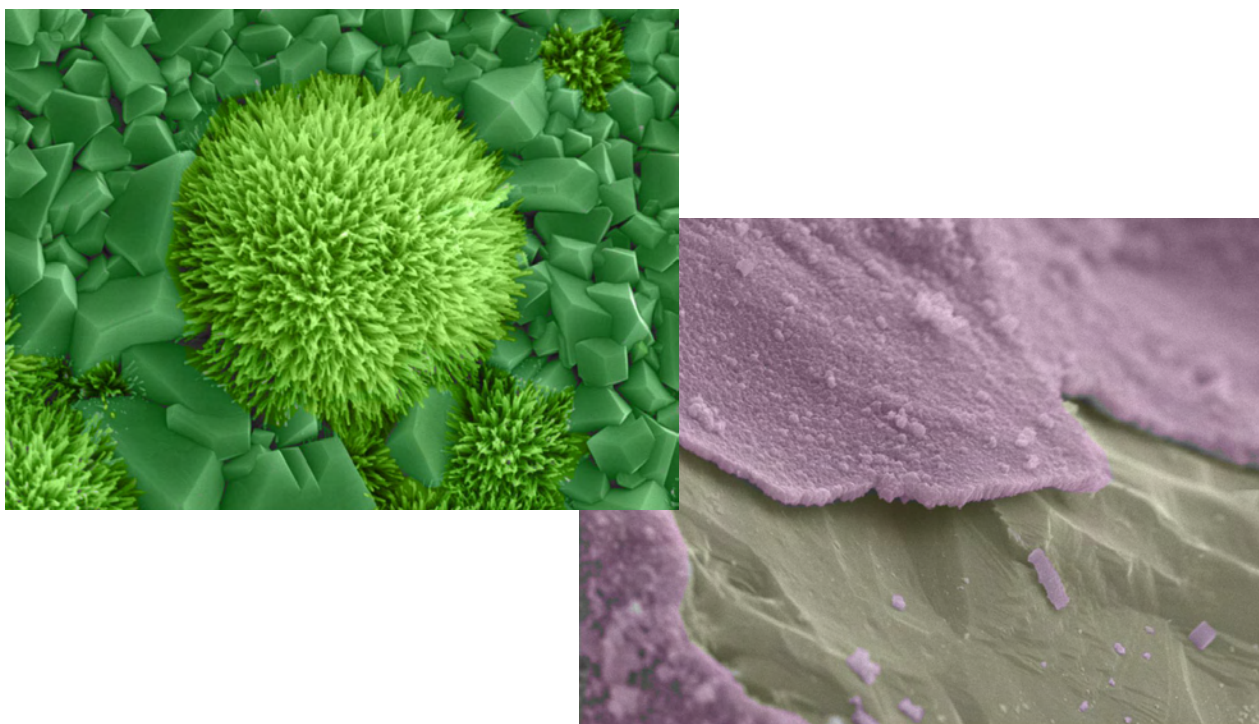
***Carlos Pérez Garrido***

***Madrid, 2010***



Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Geológicas  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía

*Estudio a multiescala de la interacción entre polimorfos de  
CaCO<sub>3</sub> (calcita y aragonito) y soluciones acuosas con metales  
contaminantes (Cd, Mn, Cu)*



***Tesis Doctoral  
Carlos Pérez Garrido  
Madrid, 2010***

***Directores  
Dr. José Manuel Astilleros García-Monge  
Dra. Lourdes Fernández Díaz  
Dr. Manuel Prieto Rubio***



*Estudio a multiescala de la interacción entre polimorfos de CaCO<sub>3</sub> (calcita y aragonito) y soluciones acuosas con metales contaminantes (Cd, Mn, Cu)*

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid (UCM) y ha estado financiada por la beca predoctoral FPI BES-2005-7116, del Ministerio de Educación y Ciencia y de los proyectos CGL2007-65523-C02-01 (MECI) y CAM2006-91048 (CAM-UCM). También se contó con financiación adicional para desarrollar una estancia de cuatro meses en la State University of New York (SUNY) en Stony Brook, Nueva York, Estados Unidos, durante el año 2007, y una estancia de cuatro meses en la University of Athens, Atenas, Grecia, durante el año 2008.

Esta memoria es presentada por Carlos Pérez Garrido para optar al grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Madrid, Julio de 2010

El Doctorando,

Carlos Pérez Garrido

Los Directores,

Dr. José Manuel Astilleros

Dra. M<sup>a</sup> Lourdes Fernández Díaz

Dr. Manuel Prieto Rubio



*A mi familia y amigos*



## AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a las personas que me han ayudado a la realización de esta tesis doctoral, tanto a nivel profesional como personal, porque sin ellas todo este trabajo no sería el que es.

En primer lugar a mis directores de tesis Dr. José Manuel Astilleros, Dra. Lourdes Fernández y Dr. Manuel Prieto por permitirme trabajar con ellos, así como su apoyo para que este trabajo salga adelante.

Al Dr. Richard Reeder y todo su equipo (Andrea, Yuanzhi, Paul, James), a David por esos partidos de fútbol, Keeley, Mike, Patti y Tommy.

Al Dr. Athanasios Godelitsas por su hospitalidad y su ayuda a pesar de los problemas técnicos (maldito RBS), a Konstantina, Kostas, Vasilis, Platon, Elias, Franceska, y esos frappé maravillosos.

A todo el Departamento de Cristalografía y Mineralogía y en especial a Conchi que siempre está ahí para lo que necesitemos. A los técnicos del Centro de Microscopía Luís Brú y del CAI de Ciencias Químicas.

A la gente del Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo, en especial a Angelines, Amalia, Juan Diego, André, Dionysios, Joana.

A los becarios que han vivido conmigo todos estos momentos en el despacho Virgi, Rubén, Nuria, Omid, Juan, Juncal, temporalmente Carolina, Rubén, Laura, Lorena y también de los otros departamentos Andrea, Laura y Sole, Manuel, Ana, Ángela, Paquito, Rebeca, Carlos, Belén, Alicia, Mari Carmen y especialmente a Blanca por el tiempo compartido.

A mis compañeros de carrera que tantas hora hemos pasado en la cafetería Antonio, Miguel, Richy Carmona, Gesulo, Max, Ramón.

A mis amigos del barrio, Zapa, Gerardo, Vela, David, Adri, Juan, Carol, Diego, Lucy, Riki, Juanma, Karlitros, Alberto, Fernando, Josué, Jose, Vadillo, Molly, Wally, Yoli, aunque sé que les interesa más bien poco todo esto y que para ellos soy sólo un pedrólogo.

Tampoco puede faltar un agradecimiento a toda mi familia, a mis padres, a mi hermano, mis abuelos, que siempre se han preocupado e interesado por mí.

Y por último, un agradecimiento muy especial a Laura por hacerme tan feliz durante estos últimos meses.

A todos ellos (y los que faltan), Gracias.

The image features a dark olive green background. On the left side, there is a series of overlapping, semi-transparent rectangular blocks in shades of yellow and red, arranged in a stepped, staircase-like pattern. The word "Abstract" is written in a white, italicized serif font, centered horizontally in the middle of the page.

*Abstract*



## Introduction

The extensive processes of industrialization have led to the progressive increase of the concentration of contaminant substances in the environment. This increase is frequently caused by an inappropriate treatment of the wasted materials increasing toxic metal concentration and their bioavailability in soils, sediments and aquatic environments (Dudley *et al.*, 1988; Zachara *et al.*, 1991; Traina and Laperche, 1999). In recent years, the progressive society awareness of environmental issues and the passing of restrictive laws are leading the search of strategies specifically designed to develop efficient remediation methods and environmental attenuation strategies.

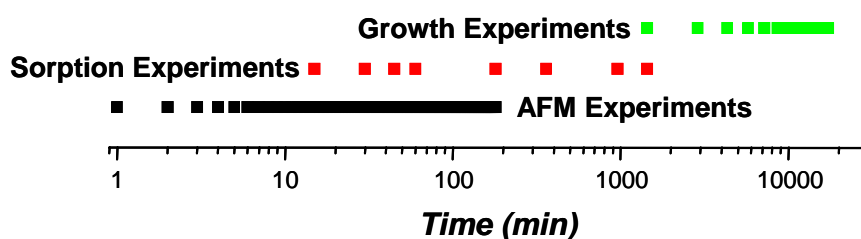
The effectiveness of several methods that involve water-surface mineral interaction to remediate environmental pollution by toxic metals has been proved (Davis *et al.*, 1987; Elzinga and Reeder, 2002; Prieto *et al.*, 2002; Bailey *et al.*, 2005; He and Traina, 2005; Hamdona and Al Hadad, 2007). Among them, those crystallization processes leading to the formation of solid solutions from aqueous solutions (SS-AS systems) deserve especial attention, since the incorporation of harmful metals in the crystal lattice of minerals strongly reduces their bioavailability, avoiding their assimilation by life organisms. Among the wide variety of mineral groups capable to remove inorganic pollutants, rhombohedral carbonates, which form solid solutions with  $(\text{Me,Ca})\text{CO}_3$  structure ( $\text{Me} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ , etc.), have been extensively studied and proposed as effective divalent metal removals from contaminated waters (Zachara *et al.*, 1991; Garin *et al.*, 2003; Godelitsas *et al.*, 2003; Elzinga *et al.*, 2006; Alexandratos *et al.*, 2007; Katsikopoulos *et al.*, 2008). In this group, only calcite and aragonite have a relevant role in pollutant removal due to their extended availability (Reeder, 1983) and their high reactivity in contact with aqueous solutions bearing toxic metals (Davis *et al.*, 1987; Fuller and Davis, 1987; Böttcher, 1997; Prieto *et al.*, 2003; Cubillas *et al.*, 2005).

Although there is abundant information about this phenomena using macro-, micro- and nanoscopic perspectives in an independent way (Astilleros *et al.*, 2002, 2003; Lea *et al.*, 2003; Freij *et al.*, 2004; Jun *et al.*, 2005), a comprehensive study that combines the macroscopic and molecular observations was still missed. In the work presented here, nanoscopic aspects of this interaction have been studied using atomic force microscopy (AFM). The nanoscopic approach using AFM has been complemented with the application of micro- and macroscopic techniques such as scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS), which had provided important information for the in depth characterization of the newly-formed phases. This study is,

therefore, timely and will help to draw a wider picture of the factors that control the interaction between aqueous solutions containing contaminant metals and the surfaces of the main calcium carbonate polymorphs, as well as the variety of processes involved in such interaction (inhibition processes, evolution towards equilibrium, dissolution-precipitation processes).

## Experimental

Different experimental procedures have been followed combining several techniques for the study of the interaction of  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{CuCl}_2$  solutions with calcite and aragonite crystals. Each technique has provided information about the development of a range of processes at different spatial and time scales (*Fig. R1*). Thereby, interaction processes occurring at small scale and short times, such as nucleation, growth, dissolution or inhibition processes can be studied by AFM. On the other hand, information about the development of sorption processes, which are kinetically slower and involve the entire bulk solution and the surface of the crystals in contact with the solution, can be obtained from macroscopic experiments. Finally, the temporal evolution of the new formed phases, which depending of their stability can transform into other, has been established by macroscopic interaction experiments of growth.



*Fig. R1- Scheme of observation times for the different types of experiments carried out. Time is represented in logarithmic scale.*

The different macroscopic interaction experiments were prepared using natural crystals of aragonite and calcite as well as  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  and  $\text{CuCl}_2$  pure grade reagents to prepare the different aqueous solutions. All the metal-bearing aqueous solutions were allowed to equilibrate with atmosphere but those containing manganese, in which case the solutions were purged with  $\text{N}_2(\text{g})$  to avoid changes in the oxidation state. Afterwards, macroscopic closed batch-type experiments were carried out by placing 2 g of crushed calcite or aragonite crystals in a millimeter size range (1.0 – 1.6 mm) and 100 mL of metal-bearing aqueous solution in an Azlon beaker. The system was kept at room temperature ( $25 \pm 1$  °C) and continuously stirred. After specific reaction periods, ranging from 0.25 to 72 hours, the

experiments were stopped and a small portion of the solution was immediately extracted, filtered and analyzed. The evolution of the aqueous solution composition was monitored using titration, atomic absorption spectroscopy (Philips PYE-UNICAM SP9) and ICP –AES (iCAP 6000 Thermo). The correspondent fragments of calcite and aragonite were recovered from the solution and their surfaces were imaged by SEM and analyzed using EDS (Jeol JSM 6400 with Link EDS) and XRD (Philips X`Pert MPD, CuK $\alpha$ ).

The interaction between calcite and aragonite crystals and metal-bearing solutions was further studied carrying out experiments in which single crystals were putted in contact with static solutions in reaction vessels. The interaction was prolonged during periods ranging from 1 to 12 days. Afterwards, the crystals were separated from the solution and analyzed by SEM, EDS and XRD.

Finally, the general view was complemented with nanoscopic observations. With this aim, fragments of natural calcite crystals (Island Spar grade, size 3x3x0.5 mm), freshly cleavaged along (10 $\bar{1}$ 4), were used to conduct AFM experiments (Digital Instruments, Nanoscope® IIIa Multimode). The crystals were placed into the fluid cell of the AFM and put in contact with the different aqueous solutions prepared just before the beginning of each experiment. The interaction of the calcite surface in contact with the aqueous solutions was recorded by a systematic capture of images on intervals of 50-60 seconds, which provided a sequence of the entire interaction process. Samples of calcite crystals used in CdCl<sub>2</sub> and MnCl<sub>2</sub> AFM experiments were analyzed by micro X-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF) and X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES) in a synchrotron facility (National Synchrotron Light Source, Brookhaven National Laboratory, Upton, New York, USA) to obtain the spatial distribution of Cd and Mn on the calcite surface as well as the composition of the precipitates formed on it.

## **CaCO<sub>3</sub> – CdCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system**

### ***Cd: Macroscopic interaction experiments***

Macroscopic interaction experiments of calcite and aragonite substrates with CdCl<sub>2</sub> solutions showed an important decrease in Cd<sub>tot</sub> concentration during the first hours of interaction. This decrease is higher when aragonite crystals were used. In this case, the Cd<sup>2+</sup> concentration measured for periods lower than 10 hours was below the detection limit of AAS. In contrast, the sorption of Cd<sup>2+</sup> by calcite was much more limited since Cd<sub>tot</sub>

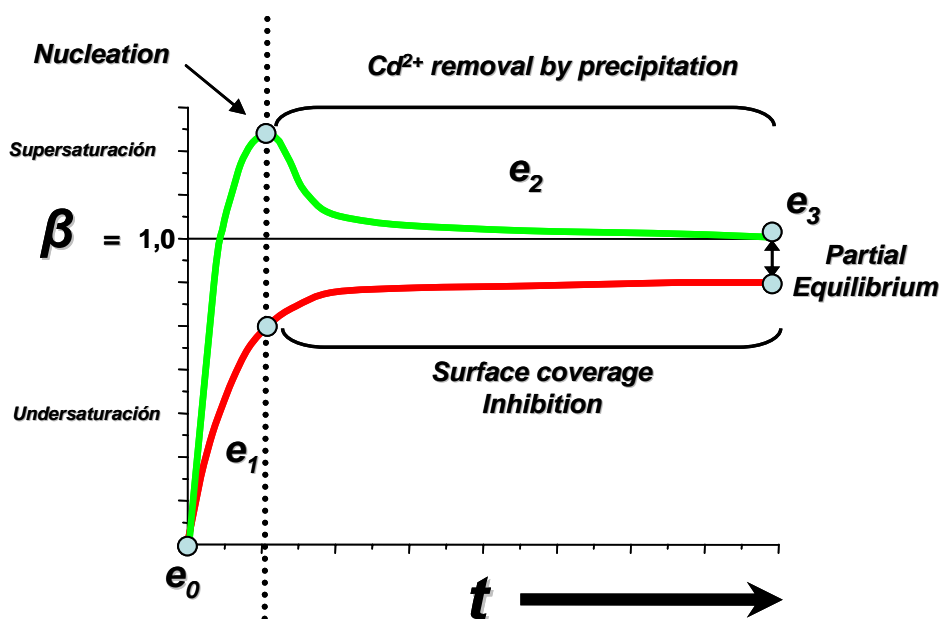
concentration remained above the detection limit of AAS even after periods as long as 72 hours.

Simultaneously to the decline of  $Cd_{tot}$  concentration, an increase in  $Ca_{tot}$  concentration, alkalinity and pH occurred as a consequence of substrate dissolution. In the case of the interaction with aragonite fragments, these parameters increased very rapidly during the first hours of interaction. Subsequently, the increase rate slowed down, approaching a steady state, characterised by ion concentrations and pH values that depend on the initial  $CdCl_2$  concentration used. The evolution of physicochemical parameters in the case of the interaction with calcite crystals followed a similar path. However, the final  $Ca_{tot}$  concentration, alkalinity and pH of the reagent solution were much lower after interaction with calcite than with aragonite.

Moreover, the supersaturation of the aqueous solution with respect to the solid phases of  $CaCO_3$  (calcite and aragonite) and  $CdCO_3$  (otavite) was calculated. In both cases, the supersaturation with respect to otavite ( $\beta_{otavite}$ ) increased rapidly, reaching  $\beta_{otavite} > 1$  during the very initial stages of the interaction (minutes). Once the supersaturation with respect to otavite reached a maximum, it started to decline, approaching values close to saturation. In addition, when substrates of aragonite were used,  $\beta_{calcite}$  increased during the first hours of interaction, following a reduction in the increase rate. This increase stopped before the saturation of the solution with respect to calcite was reached. However, when calcite substrates were used, the solution remained undersaturated with respect to this phase, even after the interaction had been prolonged for long periods.

The processes involved in the interaction between  $CaCO_3$  substrates and  $CdCl_2$  aqueous solutions can be summarised as follows (**Fig. R2**). Initially,  $e_0$ , the aqueous solution is undersaturated with respect to all solid phases (aragonite, calcite and otavite, as well as any  $Cd_xCa_{1-x}CO_3$  solid solution). As soon as the interaction between the Cd-bearing solution and the mineral fragments starts,  $CO_3^{2-}$  and  $Ca^{2+}$  are released to the solution due to the substrate dissolution. Consequently, an important increase in the supersaturation with respect to the different phases ( $e_1$ ) occurs. Since otavite is a very insoluble, the supersaturation with respect to this phase increases very rapidly. The nucleation and precipitation of a new Cd-rich phase readily occurs once the supersaturation maximum is reached (**MAX**). The nucleation and precipitation process ( $e_2$ ) causes the removal of  $Cd^{2+}$  from the aqueous solution and the consequent progressive decrease in  $\beta_{otavite}$ . On the other hand, the  $\beta_{calcite}$  (as well as  $\beta_{aragonite}$ ) begins to increase gradually. However, when calcite substrates were used as explained above, the solution never reaches saturation with respect to any of these phases, but a plateau value that corresponds to undersaturation conditions ( $\beta_{calcite}$ ,  $\beta_{aragonite} \ll 1.0$ ). Regarding the

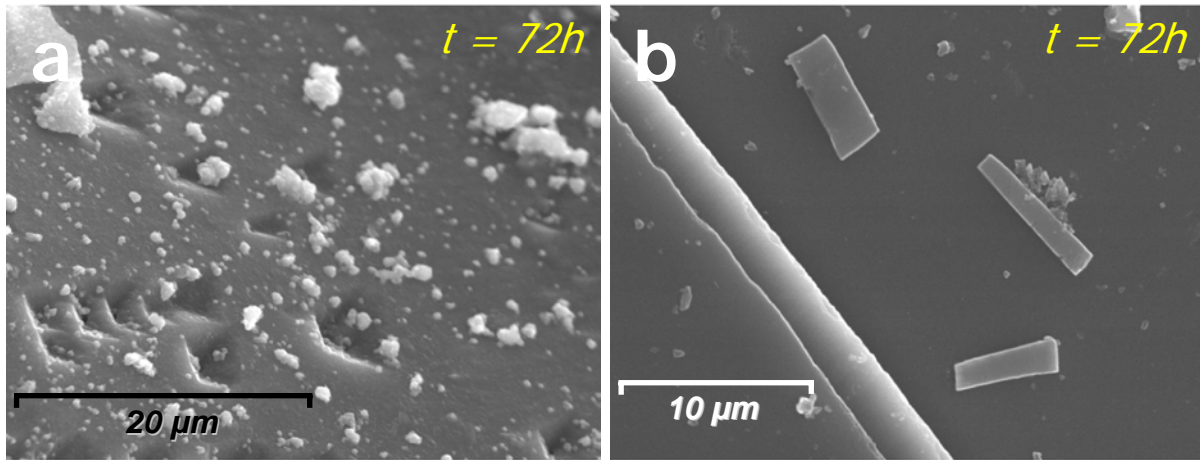
saturation state of the solution with respect to otavite, when the aqueous solution reaches equilibrium ( $\beta_{\text{otavite}} = 1.0$ ) ( $e_3$ ) before much,  $\text{Cd}^{2+}$  still remains in the solution. This behaviour can be explained as a consequence of the epitaxial growth of otavite on calcite substrate, which armours the surface from further interaction with aqueous solution (see Cd: AFM experiments section). The armouring of the substrate also explains that the solution does not reach saturation with respect to calcite. Although the otavite overgrowth does not show epitaxial relationships with aragonite, the progressive increase in the thickness of this overgrowth also ends with the armouring of the substrate. At this point the system reaches that can be defined as “*partial equilibrium*”.



**Fig. R2-** Idealized scheme which shows the sequence of processes occurring in the interaction of  $\text{Cd}^{2+}$  aqueous solutions and  $\text{CaCO}_3$  substrates, by means of a supersaturation versus time plot. Green line = otavite, red line = calcite.

The observation of the surface of aragonite crystals by SEM confirms the formation of precipitates, which occupy limited extensions and are mainly concentrated within cracks and fractures in the substrate (**Fig. R3a**). These observations are consistent with the chemical evolution of the system described above. The formation of these precipitates on the aragonite surface is a consequence of the substrate dissolution in contact with the aqueous solutions, which release  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions that rapidly react with  $\text{Cd}^{2+}$  ions. The reaction between  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions leads to the formation of nuclei of the  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution, which precipitate onto crystal surfaces. The coupling of dissolution-precipitation phenomena is characteristic of solvent mediated transformations.

The SEM imaging of calcite crystals do not evidence the formation of precipitates (**Fig. R3b**). AFM experiments provide useful information to understand the behaviour of the system in this case.

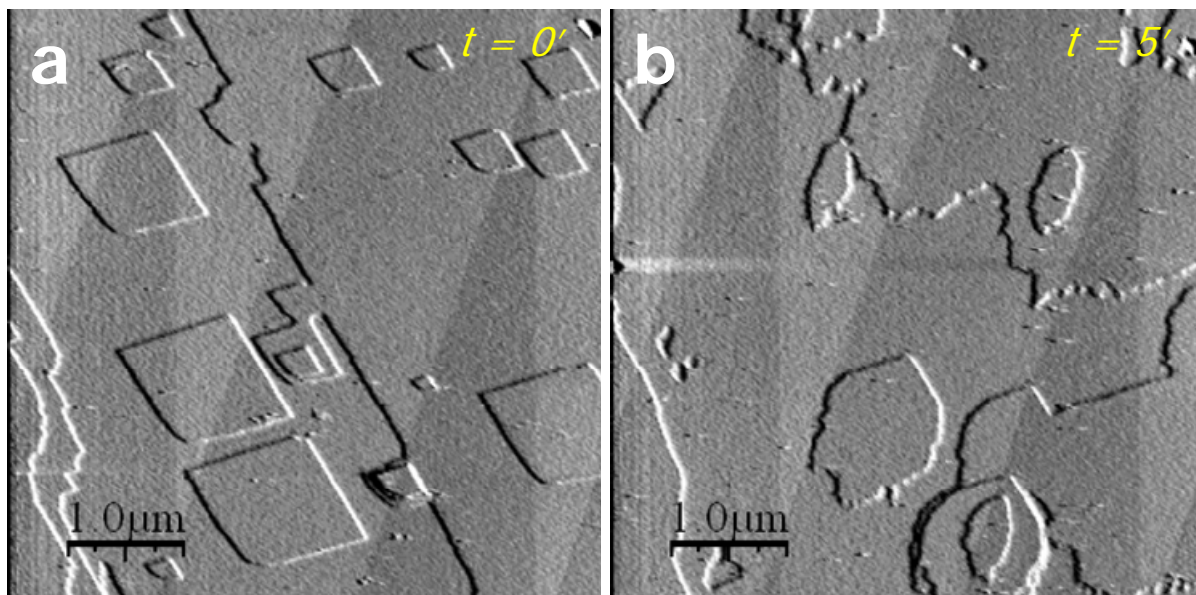


**Fig. R3-** SEM images of a) aragonite surface reacted with an aqueous solution of  $\text{CdCl}_2 = 0,1 \text{ mmol/L}$  showing precipitates onto the surface and the presence of signs of dissolution, and b) clear calcite surface reacted with an aqueous solution of  $\text{CdCl}_2 = 0,1 \text{ mmol/L}$ .

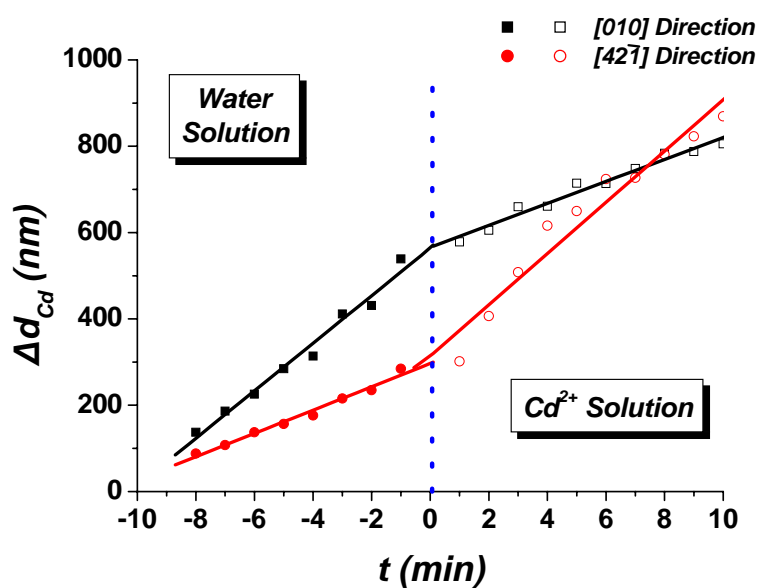
### **Cd: AFM Experiments**

Two concomitant processes occur after putting in contact  $\text{CdCl}_2$  aqueous solutions with calcite ( $10\bar{1}4$ ) surfaces: 1) calcite surface dissolution, and 2) nucleation and growth processes in the surface.

During dissolution, an increase in the  $[\bar{4}41]_+$  and  $[48\bar{1}]_+$  steps roughness is observed. This leads to a progressive change in the original shape of calcite etch pits, which initially show a rhombus-like morphology to rapidly evolve to pseudoelliptical shapes elongated along  $[42\bar{1}]$  direction (**Fig. R4**). The shape evolution is a consequence of the modification of edges orientation. Shortly after dissolution starts, only the obtuse angles defined by  $[\bar{4}41]_-$  and  $[48\bar{1}]_-$  directions remain unchanged, whereas new steps parallels to  $[42\bar{1}]$  develop. By comparing the dissolution rates obtained in these experiments with those measured in the presence of pure water, one can conclude an increase of  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  with respect to  $v_{dis}^{[010]}$ . Thus, while in pure water  $v_{dis}^{[010]} > v_{dis}^{[42\bar{1}]}$ , in contact with  $\text{CdCl}_2$  aqueous solutions the situation is reverse (**Fig. R5**).



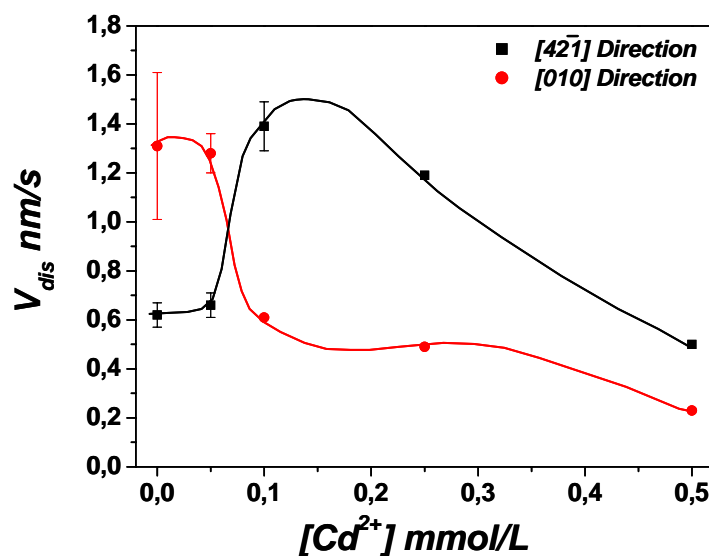
**Fig. R4-** AFM images (lateral deflection) showing the nanotopography of a calcite surface after interaction with an aqueous solution of  $\text{CdCl}_2 = 0.025 \text{ mmol/L}$ . The upper right corner of each image shows the time (in minutes) alter the injection of the Cd-rich aqueous solution.



**Fig. R5-** Changes in expansion rates ( $\Delta d_{ca}$ ) of an etch pit when there is a change from a free cadmium aqueous solution to an aqueous solution of  $\text{CdCl}_2 = 0.025 \text{ mmol/L}$ .

Moreover, a decrease of the total dissolution rates has been observed when a  $\text{CdCl}_2$  aqueous solution is used, in comparison with calcite ( $10\bar{1}4$ ) substrate dissolution in pure water (**Fig. R6**). The  $v_{dis}^{[010]}$  and  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  rates decrease gradually with time, until reaching values close to zero in a short period. Consequently, etch pits expansion rates decrease faster in presence of  $\text{Cd}^{2+}$  and this behaviour is directly correlates to the  $\text{CdCl}_2$  concentration. This fact necessarily has to be related with a preferential uptake of  $\text{Cd}^{2+}$  in specific sites onto calcite

(10 $\bar{1}$ 4) surface. It causes the blocking of these positions, and for hence, the inhibition of calcite surface dissolution. These results agree well with previous works conducted to study the inhibition of mineral surfaces by cationic metals in solution (Lasaga, 1998; Ganor and Lasaga, 1998). Moreover, the results obtained point out the existence of a critical value for Cd<sup>2+</sup> concentration, below which the dissolution rate is the same as in pure water (< 0.005 mmol/L). This result is also in good agreement with theoretical models that predict two regimes of dissolution in presence of impurities (Ganor and Lasaga, 1998): 1) a regime with low concentration of impurities and a not significant inhibitor effect, and 2) a regime with high concentration of impurities, where the dissolution is significantly inhibited.



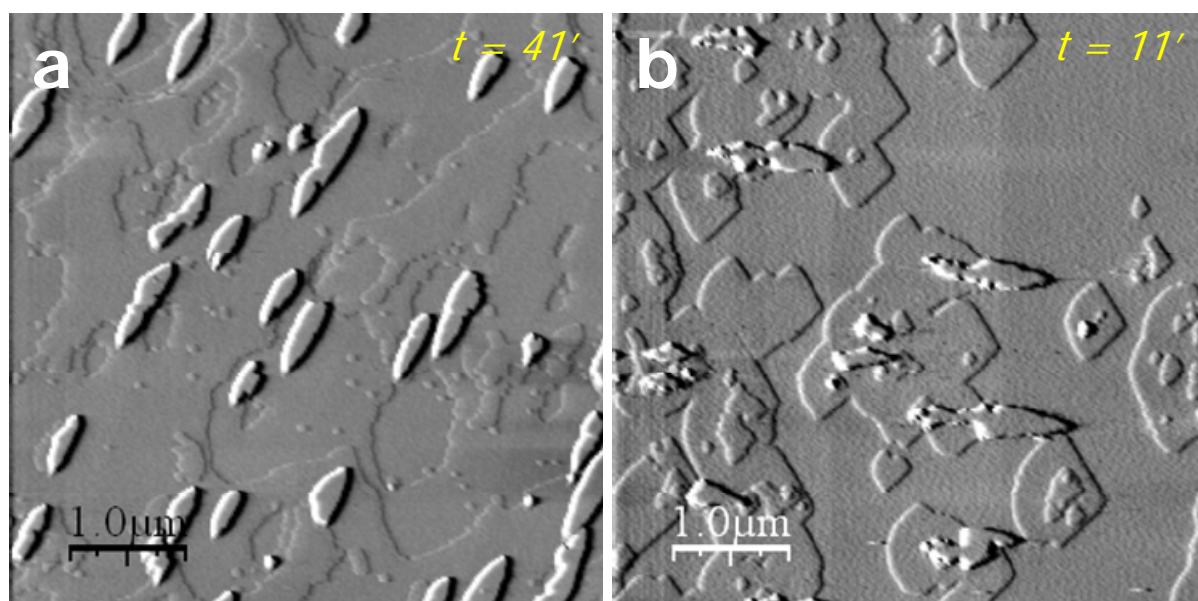
**Fig. R6-** Dissolution rates,  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  and  $v_{dis}^{[010]}$ , for different CdCl<sub>2</sub> concentrations used.

Simultaneously to dissolution processes, the formation of precipitates of a new phase onto calcite surfaces was observed. Taking into account the growth characteristics of these precipitates, two different types of precipitates can distinguished: 1) three-dimensional nuclei (several monolayers in height), which are a feature common to all the concentrations studied, and 2) two-dimensional nuclei (one monolayer in height) followed by the growth of three-dimensional nuclei, a feature exclusively observed when CdCl<sub>2</sub> ≥ 0.05 mmol/L.

Independently of the concentrations used, a rapid and intense interaction between substrate and aqueous solution occurs. As a consequence, the formation of precipitates on the surface occurs almost instantaneously (t < 1 min) in all the cases. These precipitates show a very fast development in height, 2.75 ± 0.25 nm (**Fig. R7a**). Subsequently, the three-dimensional nuclei grow laterally, covering the surface. Since the growth of these nuclei

mainly occurs by lateral expansion, the three-dimensional islands keep an almost constant height. The lateral expansion is clearly anisotropic, with leads to the formation of three-dimensional islands elongated along  $[42\bar{1}]$  direction. A similar pattern of anisotropic growth has also been observed by Lea *et al.* (2003) and Pérez-Garrido *et al.* (2009) in the cases of the formation of epitaxial islands of kutnahorite ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) and rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) on calcite  $\{10\bar{1}4\}$  faces, respectively. These authors related this growth pattern to the “softer” elastic properties of  $[42\bar{1}]$  in comparison to  $[010]$  direction in calcite and dolomite-type carbonates. Another factor that contribute to the elongating of otavite islands along  $[42\bar{1}]$  possibly relates to the preferential inhibition of growth at the corners where obtuse and acute steps join, i.e. where regions with different types of kinks contact each other. Such inhibition also explains the stabilization of steps parallel to  $[42\bar{1}]$ .

The characteristics of the epitaxial growth described are in good agreement with the Volmer-Weber epitaxial growth model (Chernov, 1984). When the  $\text{CdCl}_2$  concentration is high, the growth of three-dimensional islands leads to their coalescence, forming a homogeneous layer that covers the substrate. This layer avoids the interaction between the aqueous solution and the original calcite surface, stopping the process.



**Fig. R7** – AFM images (lateral deflection) of calcite surfaces after interaction with solutions of a)  $\text{CdCl}_2 = 0.025 \text{ mmol/L}$  showing the growth of three-dimensional islands and b)  $\text{CdCl}_2 = 0.05 \text{ mmol/L}$  showing the growth of two-dimensional ( $0.36 \text{ nm}$ ) and three-dimensional islands ( $2.50 \text{ nm}$ ).

In addition to the growth of three-dimensional islands, for aqueous solutions with  $\text{CdCl}_2 \geq 0.05 \text{ mmol/L}$  the growth of two-dimensional islands has been observed (**Fig. R7b**). These islands have a thickness of a single monolayer ( $0.36 \text{ nm}$ ) and show a perfect rhombus-like shape, bounded by well defined edges, identical to those of pure calcite. The

characteristics of this epitaxial growth are in agreement with a Stranski-Krastanov epitaxial growth model (Chernov, 1984). The two-dimensional islands rapidly grow to form a homogeneous layer. Subsequently, three-dimensional islands nucleate above this layer. While the three-dimensional islands expand laterally, the two-dimensional layer begins to dissolve soon after ( $\approx 45$  min) until they totally vanish. The dissolution of this two-dimensional layer can be promoted by the accumulation of stress that a coherent interface between the substrate and the Cd-rich monolayer would cause. A highly defective monolayer will have energy excess (Shtukenberg *et al.*, 2005) and, consequently, will become more soluble.

### **CaCO<sub>3</sub> – MnCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O system**

#### ***Mn: Macroscopic interaction experiments***

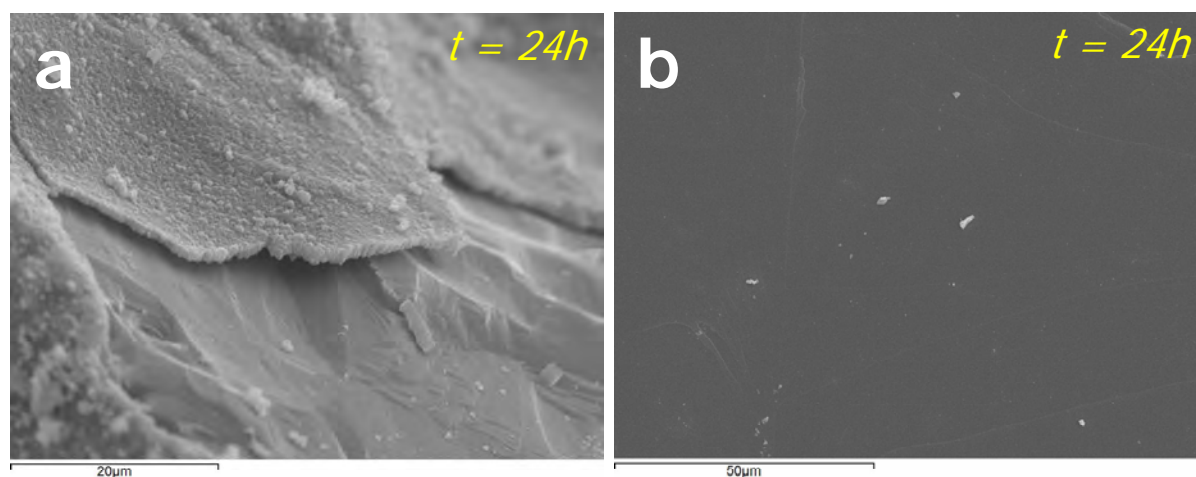
In the macroscopic experiments of interaction a reduction of Mn<sub>tot</sub> concentration was observed few minutes after putting in contact the aqueous solution with the aragonite crystals. While the decrease of Mn<sub>tot</sub> concentration was clearly observed using aragonite crystals, in the case of calcite the aqueous solution did not seem to undergo a significant change, showing values close to initial MnCl<sub>2</sub> concentration even after long interaction times. In this way, the percentage of Mn removed from the aqueous solution when the initial MnCl<sub>2</sub> concentration was 10.0 mmol/L is only 11%, while for lower MnCl<sub>2</sub> concentration, this value is reduced to 1.3% and 0.8% for MnCl<sub>2</sub> = 5.0 and 2.5 mmol/L, respectively.

From measurements of Ca<sub>tot</sub> released to the solution from the substrate dissolution it can be concluded that there is a direct relationship between the initial Mn<sub>tot</sub> concentration and final Ca<sub>tot</sub> concentration. However, the amount of Ca<sub>tot</sub> released by calcite crystals during dissolution is around to 53 lower than the released by aragonite crystals.

The dissolution of calcite and aragonite crystals leads to a rapid increase of the supersaturation of the aqueous solution with respect to rhodochrosite ( $\beta_{\text{rhodochrosite}}$ ) during the first minutes of interaction. For all the concentrations studied,  $\beta_{\text{rhodochrosite}}$  reaches values above the saturation limit less than 1 hour after the beginning of the interaction.  $\beta_{\text{rhodochrosite}}$  evolves to reach a maximum, which is followed by a gradual decrease of this parameter toward saturation limit. In the case of the experiments in which the MnCl<sub>2</sub> solutions interact with calcite fragments, the evolution of  $\beta_{\text{calcite}}$ , increases rapidly at the very beginning of the reaction to reach a “plateau” at values significantly below saturation. A similar behaviour is observed in the case of the interaction between the MnCl<sub>2</sub> solutions and aragonite fragments.

A direct observation of the surface of aragonite crystals evidences the precipitation of new phases, which appear as darkened areas on aragonite surfaces. By observations carried out by SEM two different types of precipitates can be distinguished: 1) rhombohedral precipitates forming a homogeneous crust onto the surface, **Fig. R8a** (rhodochrosite), and 2) fibrous precipitates forming a delicate network. This second type of precipitates is interpreted as corresponding to manganese hydroxides. The size and extension of the rhombohedral precipitates increase along time, to form a micrometric crust ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ) that almost totally covers the surface of aragonite crystals. EDS analyses conducted in these precipitates yields a high concentration of Mn and C, which supports that they most probably consist of  $\text{MnCO}_3$ . This interpretation is further confirmed by the rhombohedral morphology of the individuals forming the precipitate. In spite of the unambiguous presence of precipitates on the aragonite surfaces, XRD analyses only detected the phase corresponding to the substrate. This could be due to the high substrate:precipitate ratio, which disguises the detection of the last one.

However, SEM imagining does not show evidences of any precipitation process when the  $\text{MnCl}_2$  solutions interact with calcite substrates (**Fig. R8b**).



**Fig. R8**– SEM images of a) aragonite and b) calcite crystals reacted with an aqueous solution of  $\text{MnCl}_2 = 10.0 \text{ mmol/L}$  during a period of 24 hours of interaction.

The precipitation process observed onto aragonite surfaces is controlled by the substrate dissolution. During the process, both  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions are released to the aqueous solution and react rapidly with  $\text{Mn}^{2+}$  cations present in the solution. This reaction between  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  leads to the formation of  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution nuclei (close to the end-member rhodochrosite), which are located onto the crystal surfaces. This group of phenomenon can be described as a solvent-mediated transformation, where the solid phase reacts with the aqueous solution providing the units growth for the formation of the new phase. However, although the aqueous solution rapidly reaches values of  $\beta_{\text{rhodochrosite}} > 1.0$  and

part of the  $\text{Mn}^{2+}$  precipitate as  $\text{MnCO}_3$ , the surface continues to dissolve, which causes an increase of pH. This increase promotes the formation of  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , which is the responsible for the gradual darkening of the aragonite crystal surface.

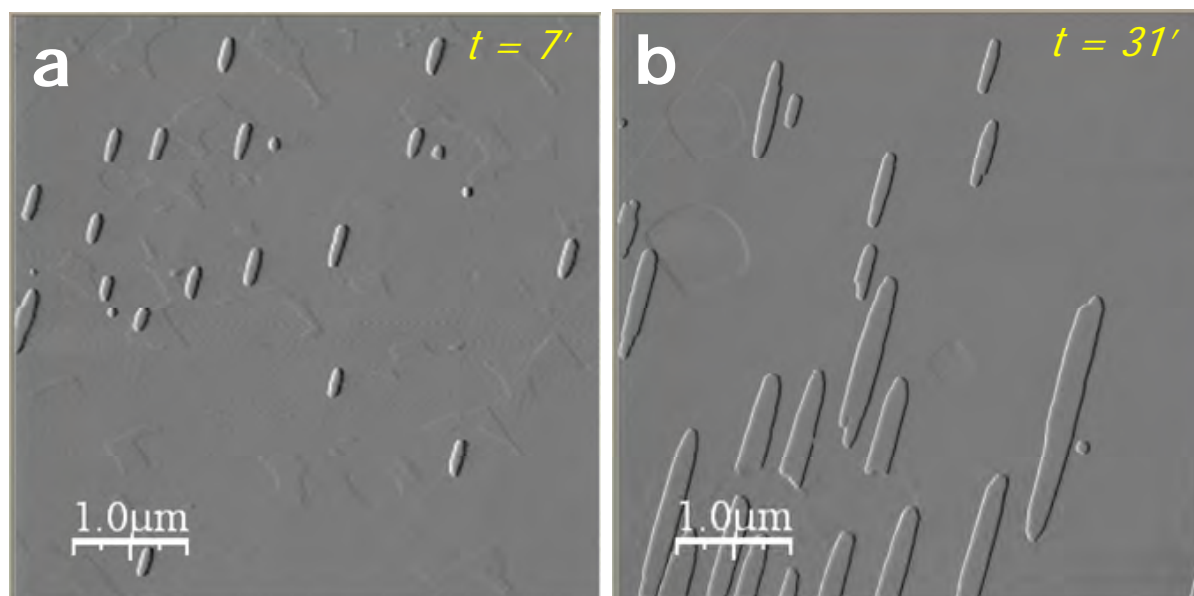
### ***Mn: AFM Experiments***

With the aim of understanding the behaviour observed in the case of the interaction between  $\text{MnCl}_2$  solutions and calcite crystals, AFM experiments have been conducted. Two types of experiments have been carried out. In the first type of experiment, initially undersaturated  $\text{MnCO}_3$  aqueous solutions (free of  $\text{CO}_3^{2-}$ ) were used. In the second one, aqueous solutions supersaturated with respect to  $\text{MnCO}_3$  (by addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) were used. The combination of both kinds of experiments allowed one to observe the development of several surface processes. Among these processes, the following can be mentioned: 1) dissolution processes of calcite (10 $\bar{1}$ 4) surfaces in presence of  $\text{MnCl}_2$  (undersaturated solutions), 2) inhibition processes of calcite dissolution (supersaturated solutions), 3) precipitation processes of low adhesion nuclei onto high reactivity sites (supersaturated solutions), and 4) precipitation and epitaxial growth of three-dimensional islands onto the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface (under- and supersaturated solutions).

When undersaturated  $\text{MnCO}_3$  solutions were used, a high etch pits nucleation density was observed. The measured etch pits density has a mean value of  $1.50 \pm 0.18$  etch pits/ $\mu\text{m}^2$ . This value is comparatively higher than the observed for calcite surfaces in contact with pure water ( $0.27 \pm 0.18$  etch pits/ $\mu\text{m}^2$ ). In spite of the higher etch pit density, these etch pits grow at rates substantially lower than in pure water. Several authors have described similar patterns of etch pits formation on the calcite surfaces in contact with a variety of metal cations (Schosseler *et al.*, 1997; Arvidson *et al.*, 2006; Vinson *et al.*, 2007; Ruiz-Agudo *et al.*, 2009, 2010). The increase in the etch pits density has been related to high metal hydration enthalpies (in the case of Mn, this is  $\Delta H_{\text{Mn}^{2+}} = -1845.6$  kJ/mol; Phillips and Williams, 1965), which leads to competition for the hydration water on calcite surface ( $\Delta H_{\text{Ca}^{2+}} = -1592.4$  kJ/mol; Phillips and Williams, 1965). This competition promotes a constant generation of etch pits (Vinson *et al.*, 2007). However, this phenomenon does not provide a conclusive explanation when the aqueous solution is supersaturated with respect to rhodochrosite.

In addition to the dissolution processes, formation of epitaxial precipitates onto the calcite (10 $\bar{1}$ 4) surface is observed. These precipitates rapidly develop in height to reach around  $2.36 \pm 0.24$  nm, after which their growth is mainly controlled by lateral spreading. The

growth of these precipitates is highly anisotropic, with  $v_{gr}^{[42\bar{1}]} > v_{gr}^{[010]}$ . As a consequence, the islands develop morphologies elongated along the direction of faster growth,  $[42\bar{1}]$  direction (**Fig. R9**).

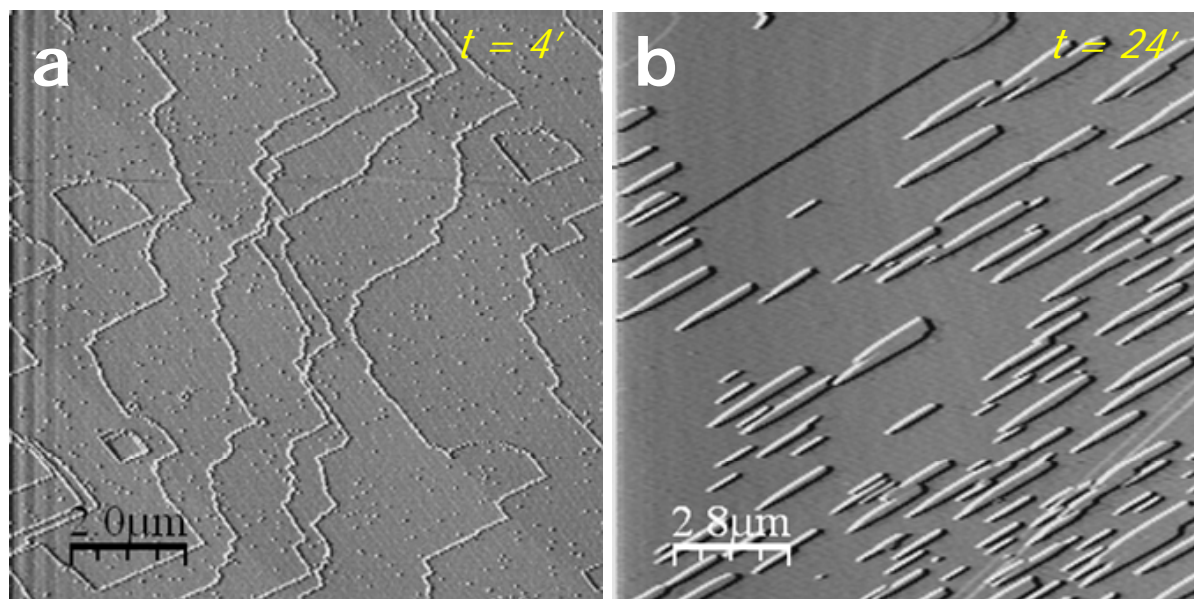


**Fig. R9** - AFM images (lateral deflection) of calcite surfaces interaction with solutions of a)  $\text{MnCl}_2 = 7.5$  mmol/L showing the growth of three-dimensional islands oriented along  $[42\bar{1}]$  direction.

In the case of the experiments carried out using solutions supersaturated with respect to  $\text{MnCO}_3$ , was not observed dissolution of the substrate, in spite of the fact that the aqueous solutions were initially undersaturated with respect to calcite in all the cases. The absence of dissolution can be explained as a consequence of intense ion adsorption on calcite surfaces, followed by a rapid diffusion of these ions toward specific kink sites, where surface complexes similar to the ones formed in the bulk solution ( $\text{MnCO}_3^0$ ) will form. The formation of these complex will block the active sites in calcite surface, determining their stabilization and preventing both the retreat of cleavage steps and the formation of new etch pits.

In the experiments using supersaturated solutions, the formation of two different types of precipitates onto calcite  $(10\bar{1}4)$  surfaces was observed. The type of precipitated observed depended on the initial  $\beta_{\text{rhodochrosite}}$ . When the supersaturation was very high ( $\beta_{\text{rhodochrosite}} > 120$ ), precipitates preferentially formed on cleavage steps and etch pits edges, decorating them (**Fig. R10a**). These precipitates nucleated immediately after the injection of the  $\text{MnCl}_2$  aqueous solution in the AFM fluid cell but disappear soon after ( $< 10$  min). The slight friction of the AFM tip during the calcite surface scanning contributes to the removal of these nuclei. These nuclei could correspond to manganese hydroxides, since the pH of the solution is relatively high (Shock *et al.*, 1997). Thereby, the supersaturation of the aqueous solution with respect to  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  increases rapidly due to an increase of the pH by the addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Moreover, the fact that the bond lengths for O-O and O-Metal in the calcite structure are similar to the bond lengths of manganese hydroxides (Jun *et al.*, 2005) would facilitate the epitaxial formation of this type of nuclei.



**Fig. R10-** AFM images of calcite surface interaction with a) a supersaturated  $MnCO_3$  solution ( $MnCl_2 = 0.2$  mmol/L and  $Na_2CO_3 = 0.2$  mmol/L) showing the formation of disperse precipitates depicting the calcite etch pits. b) Three-dimensional islands growing from a supersaturated  $MnCO_3$  solution ( $MnCl_2 = 0.1$  mmol/L and  $Na_2CO_3 = 0.3$  mmol/L).

The second type of precipitates always forms, irrespective the initial supersaturation of the aqueous solution. These precipitates show identical characteristics as those described for the three-dimensional islands observed in the experiments conducted using undersaturated aqueous solutions. Three-dimensional islands grow oriented along specific crystallographic directions on calcite ( $10\bar{1}4$ ) surface (**Fig. R10b**), with the faster growth corresponding to the direction parallel to  $[42\bar{1}]$  in the substrate. Similar growth characteristics have been previously described for the  $CaCO_3 - CdCl_2 - H_2O$  system. Therefore, an identical explanation can be drawn in this case: The growth anisotropy is favoured by the “softer” elastic constants along  $[42\bar{1}]$  in comparison to those of  $[010]$  direction in the structure of calcite and dolomite-type carbonates. In addition, a possible kinetic effect should also be considered. This kinetic effect relates to a decrease in the velocities of growth of (+/-) kinks, where the obtuse and acute angles joint, and explains the stabilization of edges parallel to  $[42\bar{1}]$  in the islands. As explained previously for the formation of Cd-rich islands, the epitaxial growth observed in this case shows typical characteristics of the Volmer-Weber epitaxial model (Chernov, 1984).

When the initial  $\text{MnCl}_2$  concentration in the solution is high enough, the growth of three-dimensional islands leads to their coalescence, forming a homogeneous crust that completely covers the original substrate. The formation of this layer determines the end of the interaction process, with the solution being in equilibrium with respect to the new precipitates but not with the calcite substrate.

A selection of calcite crystals used previously in AFM experiments were analyzed by micro x-ray fluorescence ( $\mu$ -XRF) in a synchrotron facility. The data obtained showed a preferential distribution of manganese in calcite cleavage steps. X-ray near edge spectroscopy (XANES) spectrums of these precipitates confirms that precipitates are compounds of Mn(II), ruling out the formation of Mn(III) or Mn(IV) oxides. Moreover, the XANES spectrums showed intermediate characteristics of standard kutnahorite and rhodochosite spectrums. In spite of the existence of certain dissolution in the experiments carried out from undersaturated solutions, the amount of  $\text{Ca}^{2+}$  present in the three-dimensional islands should be very low. On the other hand, the precipitates formed onto the calcite surface from supersaturated solutions should be terms very close to pure  $\text{MnCO}_3$  endmember of the  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution, since the dissolution of the substrate can be dismissed and almost no  $\text{Ca}^{2+}$  can be released to the fluid.

For hence, the formation of a nanometric layer of  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution onto the calcite surface, isolates the substrate from the aqueous solution and prevents the development of the dissolution-precipitation process, in a similar way to the behaviour observed in the case of the  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  system. This process explains the inefficiency of calcite in Mn-removal.

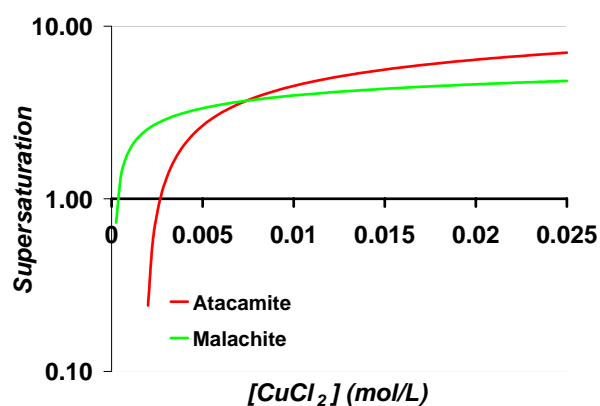
## **$\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system**

### ***Cu: Macroscopic interaction experiments***

Macroscopic interaction experiments of  $\text{CaCO}_3$  substrates with  $\text{CuCl}_2$  aqueous solution showed that the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  from the solution shows characteristics that depend on the initial  $\text{CuCl}_2$  concentration used. When higher  $\text{CuCl}_2$  concentrations (5.0 mmol/L) were used, the decrease of  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  in the solution approaches 96% and 94% after interaction with aragonite and calcite substrates, respectively, during 24 hours. However, when aqueous solution of  $\text{CuCl}_2 = 1.0$  mmol/L were used, the removal of  $\text{Cu}^{2+}$  by aragonite and calcite was much more reduce, around 52% and 12%, respectively. Since the Cu-uptake process involves the dissolution of the substrate and, consequently, the release of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  to the

aqueous solution, the concentration of  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  after a specific interaction period also relates to the initial  $\text{CuCl}_2$  concentration. For higher  $\text{CuCl}_2$  the final values of  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  were 3.864 and 3.735 mmol/L for aragonite and calcite, respectively. These values differ from those expected in an aqueous solution saturated with respect to calcite ( $\text{Ca}^{2+} = 0.5564$  mmol/L), considering the alkalinity of the solution. This necessarily means that a significant part of the carbonate released to the solution, as a consequence of the substrate dissolution process, is immediately removed due to the formation of a solid carbonate phase. For lower initial  $\text{CuCl}_2$  concentrations, the values in  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  concentration were close to the expected values.

For all the  $\text{CuCl}_2$  concentrations used, the supersaturation of the  $\text{CuCl}_2$  solutions with respect to different  $\text{Cu}^{2+}$  phases ( $\beta_{\text{atacamite}}$  and  $\beta_{\text{malachite}}$ ) increased quickly, to reach a maximum after 15 minutes since the beginning of the experiment. Beyond this point, the supersaturation declined. The same evolution pattern was observed both when calcite or aragonite crystals were used. However, the change in the supersaturation depended on the initial  $\text{CuCl}_2$  concentration in the solution. When the highest  $\text{CuCl}_2$  concentration was used, the aqueous solution rapidly became supersaturated with respect to atacamite, while remaining undersaturated with respect to malachite (*Fig. R11*). However, the situation reversed as the reaction time increased, i.e. the aqueous solution became supersaturated with respect to malachite. In all cases, irrespective the initial  $\text{CuCl}_2$  concentration, the solution reaches  $\beta_{\text{calcite}}$  values far below the saturation.

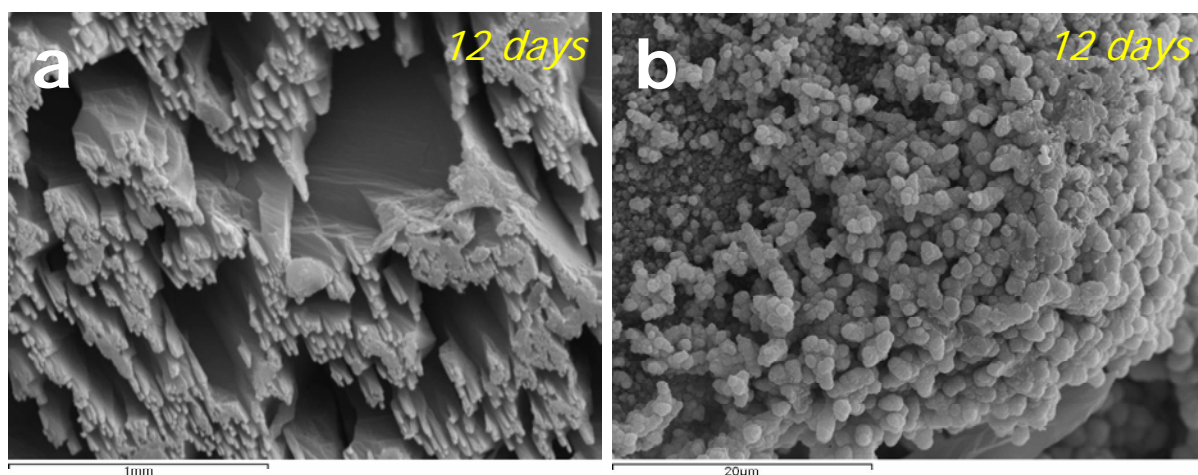


*Fig. R11*- Supersaturation with respect to atacamite (red line) and malachite (green line) for the different  $\text{CuCl}_2$  concentrations in the aqueous solution ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm. and saturated with respect to  $\text{CaCO}_3$ ).

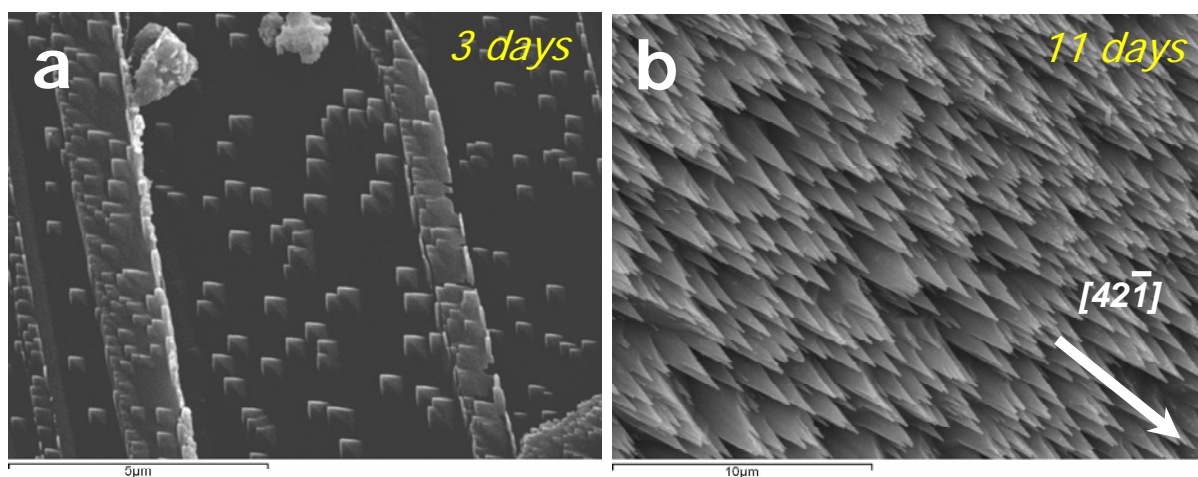
The surfaces of aragonite and calcite crystals removed from the  $\text{CuCl}_2$  solutions were coated by a greenish precipitate for long interaction periods. For  $\text{CuCl}_2$  concentrations of 1.0 mmol/L, XRD analysis indicated that the precipitates formed on both calcite and aragonite surfaces consisted of malachite. However, when the initial  $\text{CuCl}_2$  in the solution was higher (5.0 mmol/L), different phases were identified depending on both the interaction time and

substrate type: 1) Botallackite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) was identified after short reaction times with aragonite substrates. In the case of calcite it was not possible to identify any diffraction peak other than of those corresponding to the substrate. 2) For long reaction times, XRD patterns on the calcite substrates showed reflections corresponding to malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) and also paratacamite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). In the case of aragonite, malachite and also clinoatacamite ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) was identified whereas the reflections of the previously detected botallackite were absent.

The study of the crystals by SEM revealed evident signs of both dissolution and precipitation of crystals randomly oriented and distributed on the surface of aragonite fragments (*Fig. R12*). On the calcite surfaces, well defined “pyramidal” morphologies were observed. These morphologies evolved with time. For short interaction times, these “pyramids” appear as patches of scarce development both in height and in length ( $< 1 \mu\text{m}$ ). However, for long periods of interaction, these morphologies appear well developed and homogeneously distributed throughout the substrate surface, with their apexes oriented along  $[42\bar{1}]$  direction (*Fig. R13*).

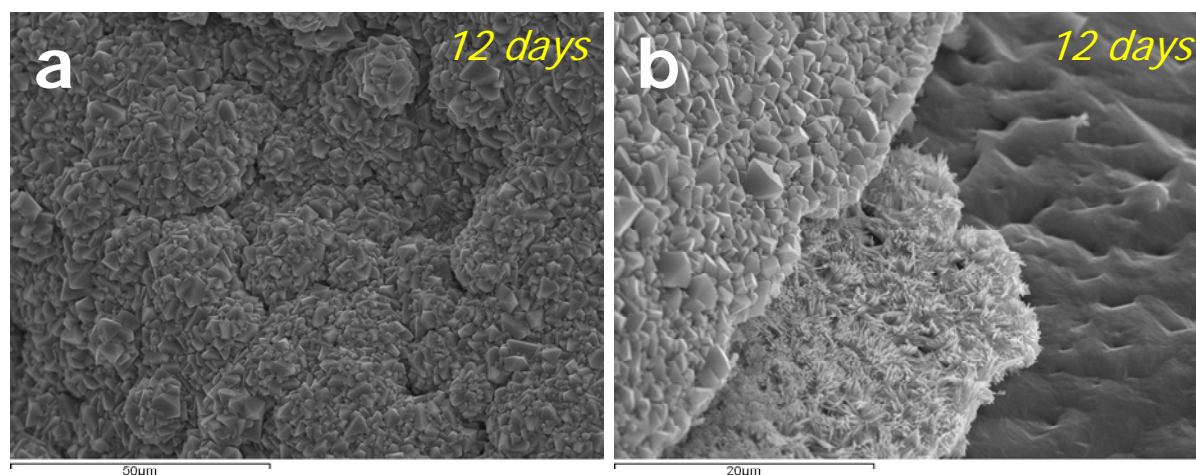


*Fig. R12-* Surface of aragonite in contact with an aqueous solution of  $\text{CuCl}_2 = 1.0 \text{ mmol/L}$  during 12 days of interaction showing a) corrosion features by dissolution and b)  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (paratacamite) precipitates formation.



**Fig. R13-** SEM images of calcite surfaces in contact with aqueous solutions of  $\text{CuCl}_2 = 0.1 \text{ mmol/L}$  (a) and  $1.0 \text{ mmol/L}$  (b). The arrow in (b) shows the orientation of the “V” shapes along  $[421]$  direction of calcite substrate.

Finally, for long interaction periods and high  $\text{CuCl}_2$  concentration ( $5.0 \text{ mmol/L}$ ), precipitates covering the entire surface were observed (**Fig. R14a**). EDS analyses showed the presence of Cl, which points to these precipitates as having the composition  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Other type of precipitates were also observed below the crust of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  crystals. These second type of precipitate was characterized by spherulitic morphologies and a composition close to that of malachite as deduced from EDS analysis (**Fig. R14b**). These results further confirm that  $\text{Cu}^{2+}$  sorption mainly occurs as a result of dissolution-precipitation processes, involving the formation of Cu-rich solid phases onto the substrate surfaces (calcite or aragonite).

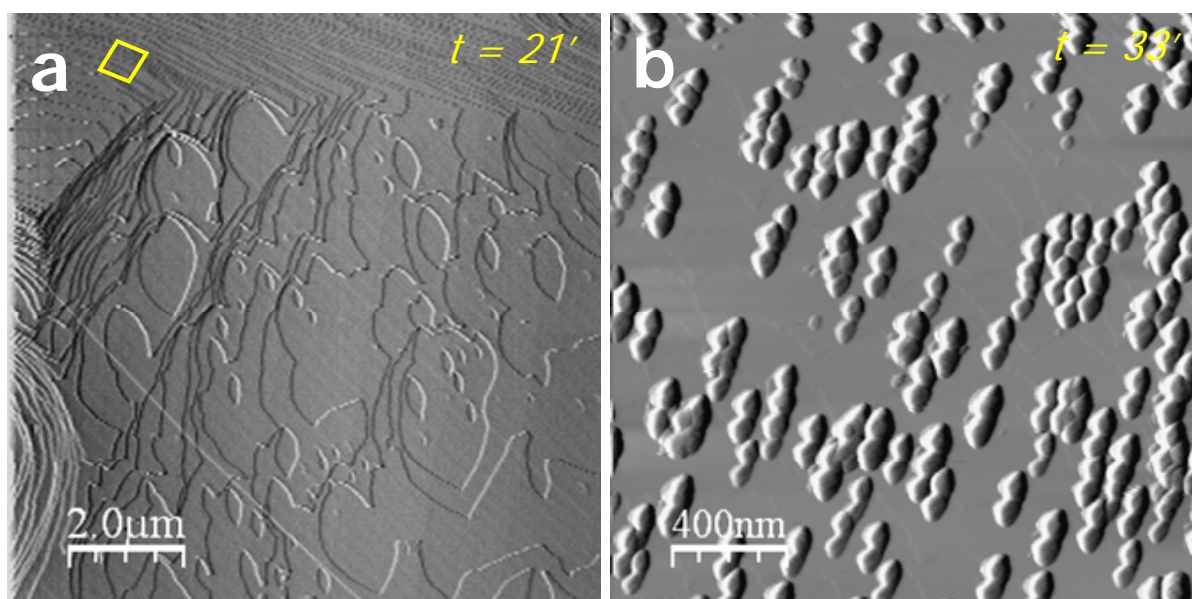


**Fig. R14-** SEM images of aragonite surface reacted with an aqueous solution of  $\text{CuCl}_2 = 5.0 \text{ mmol/L}$  showing the surface totally covered by  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precipitates, and b) the aragonite surface dissolved (right), lower malachite layer (middle) and upper paratacamite-clinoatacamite layer (left).

### **Cu: AFM Experiments**

The dissolution of the calcite surface in contact with  $\text{CuCl}_2$  was characterized by the rapid formation of etch pits and by the retreat of the original cleavage steps. The density of etch pits was higher than observed in pure water. Moreover, the retreat of the edges of these steps was highly anisotropic, with rates of  $1.13 \text{ nm/s}$  along  $[010]$  direction and  $2.42 \text{ nm/s}$  along  $[42\bar{1}]$  direction. Both values were significantly higher than those measured in pure water. The increase in dissolution rates and etch pit nucleation density can be related to the low pH values of  $\text{CuCl}_2$  solutions ( $\text{pH} < 5.7$ ), since low amounts of  $\text{Cu}^{2+}$  in the solution modify significantly the solution pH (**Fig. R15**). In addition to the changes in the dissolution kinetics, the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  modified the shape of the calcite etch pits, which become

rounded. This shape modification can be related to a reduction of the retreat rates in the regions where obtuse and acute steps joint, (+/-) kinks. That leads to a progressive curving of the edges close to this angle (**Fig. R16a**).



**Fig. R16-** AFM images of calcite surfaces interacted with  $\text{CuCl}_2$  solutions showing a) calcite dissolution features (yellow rhombus represent the disposition of a rhombohedral etch pit formed in pure water), and b) formation of nuclei of a new phase growing epitaxially on the calcite substrate. The upper right corner of each image shows the time (in minutes) after the injection of the Cu-rich aqueous solution.

In addition to the intense substrate dissolution, new precipitates formed on the calcite substrate. They showed a clear epitaxial relationship with the substrate. Although chemical composition of these precipitates can not be determined by AFM measures, a rich  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  solid phase can be assumed, probably malachite. Moreover, the precipitates formed acts as a shield against the dissolution of the calcite substrate. The precipitates showed an apparent growth in height, that is more a consequence of the dissolution of the calcite substrate around the new nuclei than to their own growth (**Fig. R16b**).

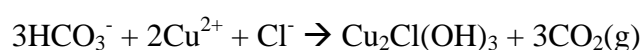
For the sake of simplicity, a complete description of the sequence of processes observed for the interaction of  $\text{CaCO}_3$  substrates and  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions is summarized and illustrated in **Fig. R17**.

The dissolution of calcite and aragonite substrates after their interactions with  $\text{CuCl}_2$  aqueous solutions leads to the release of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{CO}_3^{2-}$  ions to the system and a gradual increase of the solution pH. The dissolution features observed by AFM show a change in the etch pits shape in contact with  $\text{CuCl}_2$  solution and the rapid formation of precipitates in the surface (**Fig. R17b**). In the experiments carried out in this work it is confirmed that  $\text{Cu}_{\text{tot}}$

concentration in the solution does not undergo a significant decrease during the first 60 minutes of interaction. Therefore, it can be concluded that  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption onto  $\text{CaCO}_3$  surface play a secondary role in Cu-removal from solution in comparison with the co-precipitation of Cu-bearing solid phases onto the  $\text{CaCO}_3$  substrate. Several authors had pointed out a very fast sorption process during the first moments of interaction generally attributed to adsorption reactions (McBride, 1980; Franklin and Morse, 1983; Kornicker *et al.*, 1985). After this, the sorption process gradually slows down. This second sorption process is ascribed to the precipitation reactions occurring onto calcite surfaces (McBride, 1980). However, in spite of this secondary role of  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption onto  $\text{CaCO}_3$  surface, a preferential adsorption during dissolution, as observed by AFM, can be considered responsible for the specific nanotopographic changes observed on calcite cleavage surface (**Fig. R16a**).

After these sorption processes, it takes place the formation of epitaxial precipitates on the surfaces. These precipitates alter the dissolution pattern, forming a shield against calcite substrate dissolution, whose are the responsible for the “*pyramidal*” morphologies observed in macroscopic experiments (**Fig. R17c**).

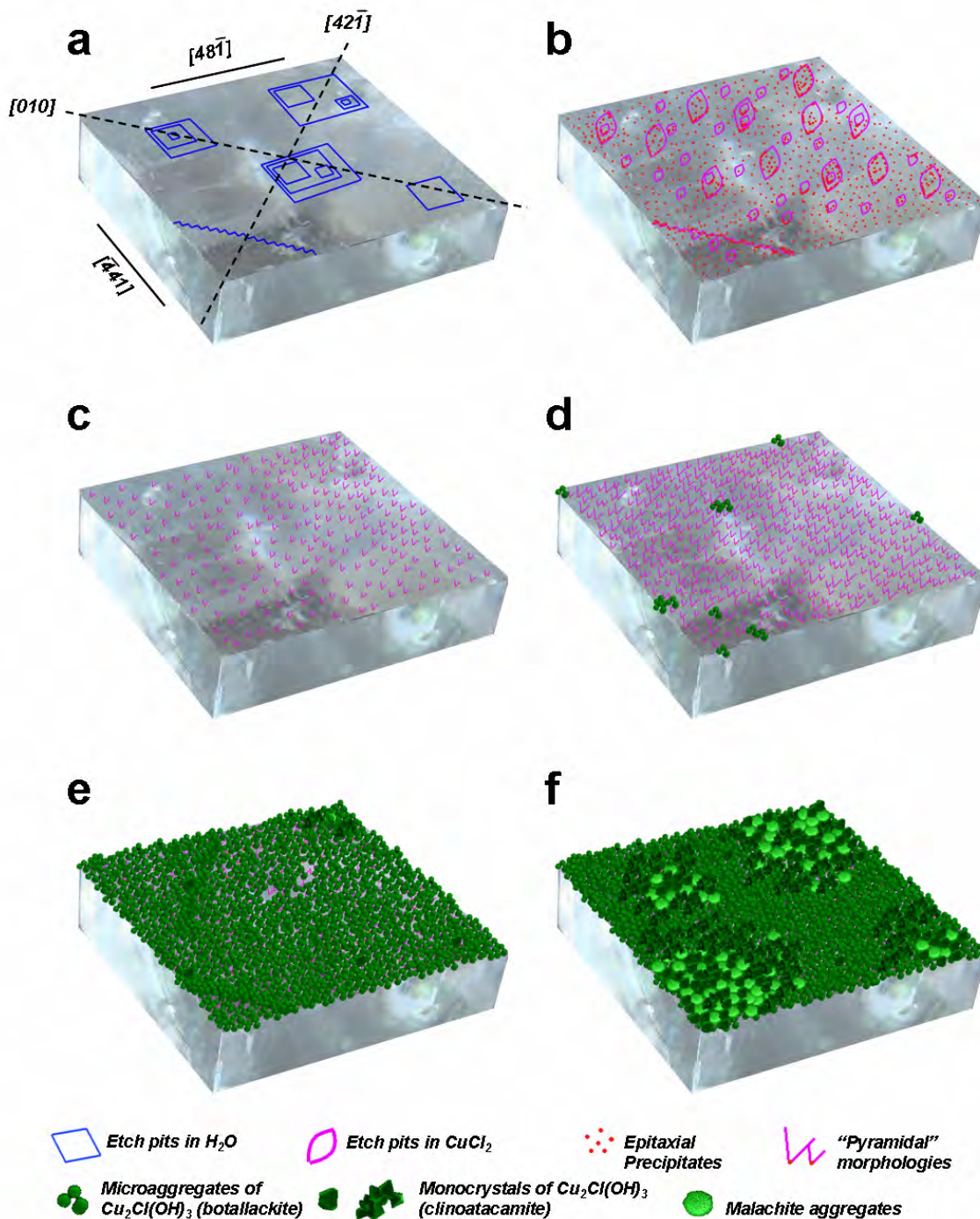
As the interaction progresses, the precipitation of new solid phases onto the surfaces occurs (**Fig R17d**). This process is a direct consequence of the changes undergone by the physicochemical properties of the aqueous solution, characterized by a gradual increase in its pH due to the release of carbonate ions from the substrate to the aqueous solution. It causes an increase of the supersaturation of the aqueous solution with respect to a range of solid phases containing  $\text{Cu}^{2+}$ . The formation of the different Cu-bearing solid phases can be related to the ratio  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Cl}^-]:[\text{OH}^-]$ , the reaction time and the temperature (Pollard *et al.*, 1989). In our experiments, the formation of different polymorphs of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  or malachite is conditioned by the ratio  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  in the aqueous solution. Thereby, the formation of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precipitates occurs when  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratios are high. On the contrary, the precipitation of malachite is produced when the  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratios are low, since under these conditions the supersaturation with respect to malachite is always higher than with respect to any  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  phase. In the experiments performed with low initial  $\text{CuCl}_2$  concentrations (1.0 mmol/L), where the  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratio is lower than 2, a direct precipitation of malachite occurs. However, in the experiments with higher  $\text{CuCl}_2$  concentrations (5.0 mmol/L) this ratio is always above 7. It leads to the precipitation of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  phases followed by an important decrease of the pH, which is due to the removal of  $\text{HCO}_3^-$  groups during the process, according to the reactions:





Such decrease in the pH leads to the reactivation of the substrate dissolution, increasing the amount of  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  released to the environment.

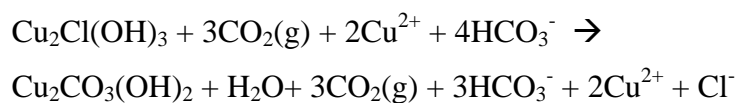
The precipitation of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  can occur as a wide variety of polymorphs: botallackite, clinoatacamite, atacamite and paratacamite. The precipitates observed in the first moments of interaction correspond to botallackite. During the interaction, these precipitates become unstable due to a gradual change in the solution properties (pH,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ), inducing the transformation of botallackite into another  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  phase. The transformation sequence of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  polymorphs defined by Pollard *et al.* (1989) follows the order botallackite  $\rightarrow$  atacamite  $\rightarrow$  paratacamite, being the later the more stable phase. In addition, the stability of the formed  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  phase is conditioned by the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  in the system, which can act as an inhibitor of the atacamite – paratacamite transformation. More recent works by Jambor *et al.* (1996) have demonstrated the existence of another  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  polymorph, clinoatacamite. This study characterized the new phase and suggested that paratacamite can only form when certain metal impurities (Zn, Ni) are present in the aqueous solution and substitute Cu in the structure. According to these authors, clinoatacamite only occurs in the absence of those impurities. The analyses carried out in the present study have evidenced the formation of botallackite in the early stages of the interaction. However, after long time interaction (12 days) crystals of paratacamite as well as clinoatacamite were observed.



**Fig. R17-** Sequence of processes occurred in the  $\text{CaCO}_3$  surfaces (calcite surface represented) as a consequence of the interaction of  $\text{CuCl}_2$  solutions ( $\text{CuCl}_2 = 5.0 \text{ mmol/L}$ ).

At this stage (**Fig. R17e**), the  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  in the solution is reduced as a consequence of the precipitation of the Cu-bearing solid phases, until reaching values close to zero after 24 hours of interaction. However, the  $\text{CO}_3^{2-}$  concentration and, for hence, the pH, increase as a consequence of substrate dissolution. Simultaneously,  $\text{Cl}^-$  concentration and the  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratio decrease.

Finally, the transformation of the  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precipitates to fibrous aggregates of malachite occurs when the  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratio is sufficiently low (**Fig. R17f**), according to the reactions:



, which can be adjusted as:



This transformation mainly takes place where the  $[\text{CO}_3^{2-}]$  is higher, i.e. between the layers of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precipitates and the  $\text{CaCO}_3$  substrate. In addition, this transformation is a consequence of the destabilization of the less stable phase of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , botallackite. This is confirmed by the absence of diffraction peaks corresponding to this phase in the samples corresponding to long interaction times. As a consequence of this destabilization, the  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratio increases again, promoting the a new growth of the stable  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  phases.



# Índice

Agradecimientos.....	VII
Abstract .....	XI
Índice .....	XXXV
<b>1a</b> Introducción .....	1
<b>1a.1</b> Aspectos generales .....	3
<b>1a.2</b> Objetivos .....	7
<b>1a.3</b> Estructura de la tesis .....	9
<b>1b</b> Introduction .....	11
<b>1b.1</b> General aspects .....	13
<b>1b.2</b> Objectives .....	27
<b>2</b> Metodologías .....	19
<b>2.1</b> Introducción a las metodologías empleadas.....	21
<b>2.2</b> Experimentos macroscópicos de interacción en reactor cerrado con agitación constante .....	22
<b>2.3</b> Experimentos macroscópicos de crecimiento en reactor cerrado con solución estática .....	24
<b>2.4</b> Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	25
<b>2.5</b> Técnicas de identificación y caracterización de los sólidos.....	26
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	26
2.5.2 Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX).....	27
2.5.3 Micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -XRF) y espectroscopía de absorción de rayos X (XANES) mediante radiación sincrotrón.....	28
<b>2.6</b> Análisis de datos .....	30
<b>3</b> Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	33
<b>3.1</b> Información general .....	35

3.1.1	Introducción a los sistemas solución sólida – solución acuosa (SS-SA) .....	35
3.1.2	Equilibrio en los sistemas SS-SA. Aplicación al sistema $\text{CaCO}_3\text{-CdCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .....	35
<b>3.2</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>40</b>
3.2.1	Cd: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CdCl}_2$ con cristales de aragonito .....	40
3.2.1.1	Evolución de las concentraciones de $\text{Cd}_{\text{tot}}$ y $\text{Ca}_{\text{tot}}$ .....	43
3.2.1.2	Variación de la alcalinidad y del pH .....	45
3.2.1.3	Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas....	48
3.2.1.4	Análisis SEM y DRX .....	50
3.2.2	Cd: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CdCl}_2$ con cristales de calcita .....	52
3.2.2.1	Evolución de las concentraciones de $\text{Cd}_{\text{tot}}$ y $\text{Ca}_{\text{tot}}$ .....	53
3.2.2.2	Variación de la alcalinidad y del pH .....	55
3.2.2.3	Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas....	58
3.2.2.4	Análisis SEM y DRX .....	59
3.2.3	Cd: Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	60
3.2.3.1	Introducción sobre la interacción de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) en agua pura.....	61
3.2.3.2	Disolución de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita en presencia de $\text{Cd}^{2+}$ .....	63
3.2.3.3	Nucleación y crecimiento de precipitados de $\text{Cd}^{2+}$ sobre la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de calcita .....	67
3.2.4	Análisis de $\mu\text{-XRF}$ y XANES de las superficies de calcita.....	75
<b>3.3</b>	<b>Discusión</b> .....	<b>76</b>
3.3.1	Sorción y mecanismos de precipitación de la solución sólida $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ sobre la superficie de aragonito y calcita .....	76
3.3.2	Procesos de la interacción de la superficie de exfoliación de la calcita y soluciones acuosas que contienen $\text{Cd}^{2+}$ observados mediante AFM .....	78
3.3.2.1	Procesos de disolución de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita en presencia de $\text{Cd}^{2+}$ ...	78
3.3.2.2	Crecimiento de islas epitaxiales sobre la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita.....	81
3.3.2.3	Composición química de los precipitados y equilibrio parcial .....	85
<b>4</b>	<b>Sistema <math>\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}</math></b> .....	<b>89</b>
<b>4.1</b>	<b>Información general</b> .....	<b>91</b>
4.1.1	Termodinámica del sistema.....	91
<b>4.2</b>	<b>Resultados</b> .....	<b>95</b>

4.2.1 Mn: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $MnCl_2$ con cristales de aragonito .....	95
4.2.1.1 Evolución de las concentraciones de $Mn_{tot}$ y $Ca_{tot}$ .....	96
4.2.1.2 Variación de la alcalinidad y del pH .....	99
4.2.1.3 Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas..	102
4.2.1.4 Análisis SEM y DRX .....	104
4.2.2 Mn: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $MnCl_2$ con cristales de calcita .....	110
4.2.2.1 Evolución de las concentraciones de $Mn_{tot}$ y $Ca_{tot}$ .....	111
4.2.2.2 Variación de la alcalinidad y del pH .....	115
4.2.2.3 Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas..	118
4.2.2.4 Análisis SEM y DRX .....	120
4.2.3 Mn: Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	122
4.2.3.1 Interacción de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de calcita en contacto con soluciones acuosas subsaturadas en $MnCO_3$ .....	123
4.2.3.2 Interacción de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de calcita en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas en $MnCO_3$ .....	134
4.2.4 Análisis de $\mu$ -XRF y XANES de las superficies de calcita.....	141
<b>4.3 Discusión .....</b>	<b>143</b>
4.3.1 Sorción y precipitación de términos ricos en $Mn^{2+}$ sobre la superficie de aragonito y calcita .....	143
4.3.2 Procesos de la interacción de $Mn^{2+}$ observados mediante AFM.....	143
4.3.2.1 Efectos del $Mn^{2+}$ en la disolución de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita .....	144
4.3.2.2 Procesos de inhibición de la disolución de la calcita en presencia de soluciones inicialmente sobresaturadas en $MnCO_3$ .....	145
4.3.2.3 Procesos de precipitación sobre la superficie (10-14) de la calcita en presencia de soluciones sub- y sobresaturadas en $MnCO_3$ .....	146
4.3.2.4 Relaciones estructurales de los precipitados y mecanismos de crecimiento epitaxial	149
4.3.3 Influencia de las relaciones precipitado-substrato en la capacidad de sorción de Mn por las superficies de aragonito y calcita .....	153
<b>5 Sistema <math>CaCO_3 - CuCl_2 - H_2O</math> .....</b>	<b>155</b>
<b>5.1 Información general .....</b>	<b>157</b>
5.1.1 Antecedentes .....	158

<b>5.2 Resultados</b> .....	<b>159</b>
5.2.1 Cu: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de CuCl <sub>2</sub> con cristales de aragonito .....	159
5.2.1.1 Evolución de las concentraciones de Cu <sub>tot</sub> y Ca <sub>tot</sub> .....	161
5.2.1.2 Variación de la alcalinidad y del pH .....	164
5.2.1.3 Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas..	166
5.2.2 Cu: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de CuCl <sub>2</sub> con cristales de calcita .....	168
5.2.2.1 Evolución de las concentraciones de Cu <sub>tot</sub> y Ca <sub>tot</sub> .....	169
5.2.2.2 Variación de la alcalinidad y del pH .....	172
5.2.2.3 Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas..	175
5.2.3 Cu: Experimentos de crecimiento con soluciones estáticas de CuCl <sub>2</sub> sobre cristales de aragonito y calcita.....	177
5.2.3.1 Análisis de los precipitados mediante DRX.....	178
5.2.3.2 Análisis de SEM sobre aragonito .....	180
5.2.3.3 Análisis de SEM sobre calcita .....	184
5.2.4 Cu: Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	189
5.2.4.1 Disolución de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita en presencia de CuCl <sub>2</sub> .....	189
5.2.4.2 Nucleación y crecimiento de precipitados de Cu <sup>2+</sup> sobre la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita .....	193
<b>5.3 Discusión</b> .....	<b>195</b>
5.3.1 Mecanismos de precipitación y composición química de los precipitados durante la interacción de soluciones que contienen Cu <sup>2+</sup> y cristales de aragonito y calcita .....	195
5.3.2 Procesos de la interacción de Cu <sup>2+</sup> observados mediante AFM .....	200
5.3.2.1 Procesos de disolución de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita en presencia de Cu <sup>2+</sup> ....	200
5.3.2.2 Crecimientos epitaxiales sobre la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita .....	203
<b>6 Efectividad del CaCO<sub>3</sub> en remediación medioambiental</b> .....	<b>205</b>
<b>6.1 Diferencias en la efectividad del aragonito y calcita como eliminadores de metales     contaminantes de soluciones acuosas: Factores estructurales y fisicoquímicos</b> 207	
<b>7a Conclusiones</b> .....	<b>211</b>
<b>7a.1 Sistema CaCO<sub>3</sub> – CdCl<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O</b> .....	<b>213</b>

---

7a.2 Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	214
7a.3 Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	215
<b>7b Conclusions</b> .....	<b>219</b>
7b.1 $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.....	221
7b.2 $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.....	222
7b.3 $\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system.....	223
<b>8 Bibliografía</b> .....	<b>227</b>
<b>9 Anexo</b> .....	<b>251</b>





# *Introducción*

## ***Capítulo 1a***



## 1a.1- Aspectos generales

El enorme desarrollo industrial experimentado desde comienzos del siglo XX, tanto por los países del primer mundo como en vías de desarrollo, ha producido y sigue produciendo un importante aumento de la concentración de sustancias contaminantes en el medioambiente. Este hecho se debe a que el desarrollo industrial conlleva la generación de residuos que con frecuencia no son tratados debidamente. Entre estos residuos se incluyen los metales tóxicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ...), los cuales son liberados al medio de forma incontrolada, elevándose su concentración en suelos, sedimentos superficiales y ambientes acuáticos. Como consecuencia de ello, se reduce la calidad medioambiental al sobrepasarse los niveles máximos de concentración establecidos por diferentes organizaciones (**Tabla 1.1**) hasta llegar a alcanzar niveles peligrosos para la salud (Dudley *et al.*, 1988; Zachara *et al.*, 1991; WHO 1992, 1998, 1999; Callender, 2003; Gray, 2008). Gracias a la progresiva toma de conciencia de la sociedad, en los últimos años se han potenciado estrategias eficientes orientadas a reducir las concentraciones de estos contaminantes. Consecuencia de ello es la existencia de numerosas líneas de investigación cuyo denominador común es la búsqueda de estrategias eficientes de remediación y atenuación medioambiental. Es importante señalar que la toxicidad de un contaminante está más relacionada con la capacidad de esa sustancia para ser asimilada por los organismos (biodisponibilidad) que con la concentración total del contaminante en un cierto ambiente. Por lo tanto, la reducción del efecto contaminante de una sustancia no implica necesariamente que deba ser retirada de la biosfera (Traina y Laperche, 1999). Para diseñar estrategias que permitan reducir la biodisponibilidad de un contaminante

<b>Elemento</b>	<b>World Health Organization</b>	<b>US Environmental Protection Agency</b>	<b>European Commission</b>
<b>Arsénico</b>	0,010 <sup>2</sup>	0,010	0,010
<b>Cadmio</b>	0,003	0,005	0,005
<b>Cobre</b>	2,000	1,300	2,000
<b>Cromo</b>	0,050 <sup>2</sup>	0,100	0,050
<b>Manganeso</b>	0,400 <sup>1</sup>	0,050 <sup>1</sup>	0,050 <sup>1</sup>
<b>Mercurio</b>	0,001	0,002	0,001
<b>Plomo</b>	0,010	0,015 <sup>1</sup>	0,010

**Tabla 1.1-** Valores estándar primarios de los niveles máximos de concentración (en mg/L) en aguas potables para diferentes elementos contaminantes (en Gray, 2008). <sup>1</sup> Valores estándar secundarios por encima de los cuales pueden causar efectos en el gusto, olor o color del agua. <sup>2</sup> Efectos conocidos sobre la salud limitados, valores provisionales.

se deben de tomar en cuenta un gran número de factores fisicoquímicos como la dureza y la alcalinidad del agua, la fuerza iónica, el pH y el potencial redox, la formación de ligandos complejos con componentes de la materia orgánica, etc (Moore, 1991).

Existen numerosos mecanismos que han demostrado ser eficaces en la remediación de la contaminación ambiental por metales tóxicos. Entre ellos, se ha comprobado que los procesos de cristalización que implican la formación de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas (sistemas SS-SA) son potencialmente efectivos, ya que permiten inmovilizar dichos metales en estructuras cristalinas, evitando su asimilación por los organismos vivos. Las superficies minerales juegan un papel fundamental en la formación de soluciones sólidas como consecuencia de la interacción de fluidos contaminados. Los procesos involucrados en la eliminación de contaminantes por las superficies minerales se denominan genéricamente como procesos de “sorción” (Sposito, 1986; Brown *et al.*, 1995; Prieto *et al.*, 2003). Tales procesos pueden afectar no sólo a la estructura y la composición de las capas superficiales del sólido sino también las propiedades macroscópicas del volumen del cristal. Los procesos de sorción pueden desarrollarse a través de mecanismos distintos tales como “adsorción”, “absorción”, “precipitación” y “co-precipitación” (Sposito, 1986). El término “adsorción” se refiere a la incorporación de iones de la solución acuosa sólo en las capas superficiales más externas. Como resultado se produce una delgada capa de espesor atómico sobre la superficie del cristal, la cual incorpora el ión contaminante. Por otro lado, el término “absorción” implica la difusión de iones hacia capas más profundas dentro del volumen del cristal. En este caso, la difusión de iones al interior del cristal a través de la interfase induce modificaciones tridimensionales que afectan tanto a la composición como a la estructura cristalina del sólido. Por último, en los procesos de “precipitación” y “co-precipitación”, el substrato se recubre parcial o totalmente por una capa tridimensional de un nuevo sólido. En el caso de “precipitación”, el sólido se forma directamente desde una solución acuosa, la cual contiene las especies apropiadas disueltas y se debe encontrar sobresaturada con respecto a la fase sólida específica. Cuando en la fase que cristaliza se incorporan especies químicas provenientes tanto de la solución acuosa como de la disolución del mineral (disolución – recristalización), el proceso se denomina “co-precipitación” (Zachara *et al.*, 1991; Böttcher, 1998).

Dentro de todos estos procesos de sorción, el mecanismo de co-precipitación resulta especialmente efectivo en la eliminación de metales tóxicos de aguas contaminadas. Mediante

este mecanismo se produce la incorporación del elemento contaminante en una estructura mineral formando una solución sólida. Cuando dicha solución sólida es un sólido débilmente soluble, el contaminante puede quedar almacenado de forma segura en la estructura de la fase cristalina, reduciéndose de forma marcada su disponibilidad y biodisponibilidad química.

La formación de soluciones sólidas en la mayoría de los medios naturales se produce a partir de soluciones acuosas con un elevado número de componentes, dando lugar a cristales con una cierta cantidad de impurezas iónicas en la estructura cristalina. Estas impurezas no sólo afectan a la composición de la fase sólida y acuosa, sino también tienen un efecto importante sobre los procesos de cristalización mineral. La presencia de una pequeña cantidad de impurezas en el medio cristalino puede, además, modificar el hábito cristalino (Davey, 1986; van Rosmalen y Bennema, 1990; Sangwal y Rodríguez-Clemente, 1991; Fernández-Díaz *et al.*, 2006), la velocidad de crecimiento de las caras de un cristal (Davey y Mullin, 1974; Chernov y Malkin, 1988; Owczarek y Sangwal, 1990), variar las velocidades de avance de los escalones (Yokotami *et al.*, 1987; Huttenhuis y Oudenampsen, 1988; Astilleros *et al.*, 2003), alterar los procesos de nucleación y precipitación, inducir la formación de fases metaestables (Fernández-Díaz *et al.*, 1996; Astilleros *et al.*, 2000), provocar cambios en el mecanismo de crecimiento (Pina *et al.*, 2000b), formación de cristales con complicados zonados composicionales (Allègre *et al.*, 1981; Putnis *et al.*, 1992; Prieto *et al.*, 1997; Holten *et al.*, 2000), etc. Por todo esto, la formación de soluciones sólidas es un proceso dependiente de varias propiedades fisicoquímicas, por ejemplo, el radio iónico y la electronegatividad de los iones sustituyentes, las propiedades estructurales del volumen del cristal, sobresaturación, composición de la fase sólida y acuosa, etc. Dependiendo de las características de estabilidad de la solución sólida, el elemento contaminante puede quedar inmovilizado, con escasas posibilidades de volver al medio. Por consiguiente, el estudio de un sistema solución sólida – solución acuosa (SS-SA) es una tarea compleja que, entre otras cosas, requiere conocer de forma precisa sus propiedades termodinámicas.

Existen gran cantidad de grupos de minerales con posibilidades de inmovilizar contaminantes, como los carbonatos (Davis *et al.*, 1987; Elzinga y Reeder, 2002), sulfatos (Prieto *et al.*, 2002; Hamdona y Al Hadad, 2007), arcillas (Isoyama y Wada, 2007), zeolitas (Misaelides *et al.*, 1998; Orechovska *et al.*, 1999; Ahmed *et al.*, 2006), fosfatos (Bailey *et al.*, 2005), óxidos (He y Traina, 2005), etc. En concreto, la formación y las características de los carbonatos romboédricos que al cristalizar forman soluciones sólidas del tipo  $(\text{Me,Ca})\text{CO}_3$

(Me = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, etc.) han sido extensamente estudiadas. Estas fases han sido propuestos como potenciales almacenadores de cationes metálicos divalentes y, por tanto, de utilidad para la eliminación de los mismos de aguas contaminadas (Zachara *et al.*, 1991; Garin *et al.*, 2003; Godelitsas *et al.*, 2003; Elzinga *et al.*, 2006; Alexandratos *et al.*, 2007; Katsikopoulos *et al.*, 2008).

El grupo de los carbonatos incluye más de 60 minerales, los cuales tienen como unidad estructural esencial el grupo aniónico CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Dentro de este grupo, solamente calcita y aragonito poseen una importancia destacada para actuar como inmovilizadores de contaminantes, tanto por su disponibilidad (son minerales comunes en suelos y sedimentos, Reeder, 1983) como por su alta reactividad en contacto con soluciones acuosas que contengan metales tóxicos (Zachara *et al.*, 1991; Böttcher, 1997; Godelitsas *et al.*, 2003). La interacción entre soluciones acuosas que contienen metales tóxicos y la superficie de los dos polimorfos más importantes del CaCO<sub>3</sub>, calcita y aragonito, ha sido estudiada por diversos autores. Estos estudios han puesto de manifiesto que esta interacción “metal disuelto-superficie de carbonato” conduce al desarrollo de procesos de sorción (Davis *et al.*, 1987; Fuller y Davis, 1987) y que estos procesos muestran características distintas para los distintos pares metal-calcita o metal-aragonito. Por tanto la eficacia de las superficies de calcita y aragonito como eliminadores de metales contaminantes de las aguas es diferente para un mismo metal y varía dependiendo del metal (Prieto *et al.*, 2003; Cubillas *et al.*, 2005).

En trabajos previos se habían estudiado los procesos de interacción entre soluciones acuosas que contienen metales contaminantes y superficies de calcita y aragonito, abordando de forma independiente aspectos macroscópicos o nanoscópicos (Astilleros *et al.*, 2002; Lea *et al.*, 2003; Jun *et al.*, 2005). Sin embargo, un estudio en el que se combinaran observaciones a las distintas escalas estaba pendiente de ser realizado. La combinación de la información que se deriva de las observaciones a distintas escalas permite alcanzar una mejor comprensión de los fenómenos de resultan de esta interacción: procesos de inhibición, evolución hacia el equilibrio, fenómenos de disolución-precipitación, etc.

En este trabajo se han realizado experimentos que han aportado información de carácter macro y microscópico tanto de la evolución química de las soluciones acuosas como de las características de la fase sólida neoformada. La caracterización de las fases sólidas se ha realizado combinando técnicas de imagen, difracción y espectroscópicas. Finalmente, en el

caso de las superficies de calcita, se ha completado la visión de los fenómenos que tienen lugar durante su interacción con soluciones que contienen metales contaminantes con la información proporcionada por la microscopía de fuerza atómica (AFM), que tiene carácter molecular. Esta técnica permite realizar observaciones “*in situ*” y en la última década se ha revelado como una herramienta extremadamente útil para el estudio de los procesos que resultan de la interacción superficie mineral-fluido (Hillner *et al.*, 1992a, b; Pina *et al.*, 2000a; Davis *et al.*, 2000, 2001, 2004; Jordan *et al.*, 2001, 2007; Astilleros *et al.*, 2002, 2003; Lea *et al.*, 2003; Godelitsas *et al.*, 2003; Freij *et al.*, 2004; Sánchez-Pastor *et al.*, 2005, 2006; Ruiz-Agudo *et al.*, 2009, 2010). La combinación de distintas escalas de observación en el estudio de los procesos de interacción superficie mineral-solución acuosa constituye el valor añadido fundamental de este trabajo.

## 1a.2- Objetivos

La tesis doctoral que aquí se presenta se centra en el estudio de los fenómenos que resultan de la interacción entre la superficie de cristales de los dos polimorfos más abundantes del  $\text{CaCO}_3$ , calcita y aragonito, y soluciones acuosas que contienen distintas concentraciones de tres metales divalentes potencialmente tóxicos: cadmio, manganeso y cobre. El objetivo fundamental de este estudio es establecer la eficacia de las superficies de estos minerales como sorbentes de estos elementos e interpretar las diferencias que se observan en esta eficacia, ya sea entre las superficies de las dos fases para un mismo metal o entre la sorción de distintos metales por la misma fase, en base a argumentos termodinámicos, cinéticos, cristalográficos, texturales, etc. Como consecuencia de la complejidad de los procesos que tienen lugar durante la sorción de metales divalentes por las superficies de calcita y aragonito, este estudio ha implicado enfrentarse a una variedad de problemas fisicoquímicos y cristalográficos en condiciones ambientales.

Para alcanzar el objetivo expuesto se han debido alcanzar diversos objetivos parciales y llevar a cabo una variedad de tareas, que se resumen a continuación:

- a) Comparar el grado de eficacia como eliminadores de metales contaminantes de las superficies de calcita y aragonito, sobre la base de la evolución química de las soluciones que contienen estos metales en contacto con los

cristales de calcita o aragonito durante tiempos concretos. La información requerida se ha derivado de experimentos macroscópicos en reactores cerrados.

- b) Estudiar la formación de “sorbatos” sobre monocristales de aragonito y calcita en contacto con soluciones que contienen cadmio, manganeso o cobre, prestando especial atención a la composición, estructura y morfología a escala de las fases neoformadas, así como a la influencia de la sobresaturación en la formación de estas fases y de los cambios en las condiciones fisicoquímicas en la solución en el desarrollo de posibles transformaciones vía solvente.
- c) Estudiar a escala nanoscópica las características de la interacción entre soluciones que contienen cadmio, manganeso o cobre y la superficie de exfoliación de calcita, atendiendo a los fenómenos de disolución y cristalización que tienen lugar de forma simultánea y las relaciones cristalográficas entre las fases neoformadas y el sustrato.
- d) Alcanzar conclusiones basadas en las observaciones realizadas a distintas escalas sobre las causas subyacentes en el diferente grado de eficacia que muestran calcita y aragonito como eliminadores de metales contaminantes de la solución acuosa.

### 1a.3- Estructura de la tesis

La tesis se ha estructurado en función de los diferentes sistemas estudiados. Antes de pasar a describir los resultados obtenidos en cada uno de ellos, en el *Capítulo 2* se describen las técnicas empleadas para la caracterización de estos sistemas, con una descripción detallada de cada metodología empleada.

En los *Capítulos 3, 4 y 5* se describen los diferentes sistemas estudiados,  $\text{CaCO}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCO}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Dentro de cada uno de estos capítulos, la estructura ha sido la siguiente:

- a) Una introducción al problema que genera una alta concentración de cada elemento en medios naturales, junto con aspectos de carácter general y una revisión de las características termodinámicas de cada sistema, de acuerdo con la información disponible actualmente en la literatura.
- b) Presentación de los resultados obtenidos en los distintos experimentos, así como los derivados de la caracterización de las fases neoformadas, mediante distintas técnicas (microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-x, microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de absorción de rayos-x sincrotrón).
- c) Por último, se discuten los resultados obtenidos en cada sistema.

En el *Capítulo 6*, se comparan las efectividades de calcita y aragonito como eliminadores de los distintos metales disueltos del medio fluido. En el *Capítulo 7* se presentan las conclusiones extraídas de este estudio y, finalmente, en el *Capítulo 8* se enumera la bibliografía consultada.





# *Introduction*

## ***Chapter 1b***



## 1b.1- General aspects

The extensive processes of industrialization, in which most countries of both the first world and the developing regions have been involved during the 20th century, have led to the progressive increase of the concentration of contaminant substances in the environment. This increase, which continues nowadays, is frequently caused by an inappropriate or insufficient treatment of the wasted materials resulting from a wide variety of industrial activities. These wastes include toxic metals, like  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , etc, whose concentration in soils, sediments and aquatic environments has been increased up to hazardous levels for the biosphere and human health (*Table 1.1*) due to their uncontrolled released in numerous areas (Dudley *et al.*, 1988; Zachara *et al.*, 1991; WHO 1992, 1998, 1999; Callender, 2003; Gray, 2008). In recent years, the progressive society awareness of environmental issues and the passing of restrictive laws are leading the search of efficient strategies specifically designed to develop efficient remediation methods and environmental attenuation strategies.

<b>Element</b>	<b>World Health Organization</b>	<b>US Environmental Protection Agency</b>	<b>European Commission</b>
<b>Arsenic</b>	0.010 <sup>2</sup>	0.010	0.010
<b>Cadmium</b>	0.003	0.005	0.005
<b>Copper</b>	2.000	1.300	2.000
<b>Chromium</b>	0.050 <sup>2</sup>	0.100	0.050
<b>Lead</b>	0.010	0.015 <sup>1</sup>	0.010
<b>Manganese</b>	0.400 <sup>1</sup>	0.050 <sup>1</sup>	0.050 <sup>1</sup>
<b>Mercury</b>	0.001	0.002	0.001

**Table 1.1-** Maximum contaminant levels (in mg/L) for primary drinking water of several inorganic contaminants (in Gray, 2008). <sup>1</sup> Secondary drinking water standard that may cause consumer complaints (such as taste, odour, or colour) in drinking waters. <sup>2</sup> Provisional guideline values, as there are evidence of hazard, but the available information on health effects is limited.

It is worth to note that the toxicity of contaminants is mainly determined by their capability to be assimilated by organism (bioavailability) rather than by their actual concentration in natural media. Thus, in order to reduce the harmfulness of a pollutant it can not necessarily be required its disposal from the biosphere (Traina and Laperche, 1999). To design strategies for reducing the bioavailability of pollutants can be a more efficient strategies that will require to take into account physicochemical factors like water hardness, alkalinity, ionic strength, pH and redox potential, possible formation of complexes with organic matter, etc. (Moore, 1991).

The effectiveness of several methods that involve water-surface mineral interaction to remediate environmental pollution by toxic metals has been proved. Among them, those crystallization processes lead to the formation of solid solutions from aqueous solutions (SS-AS systems) deserve especial attention, since the incorporation of harmful metals in the crystal lattice of minerals strongly reduces their bioavailability, avoiding their assimilation by life organisms.

The processes involved in the removal of inorganic pollutants by mineral surfaces are usually defined as “sorption” processes (Sposito, 1986; Brown *et al.*, 1995; Prieto *et al.*, 2003). These processes do not only affect the structure and the composition of the outer layers in the solid, but also the macroscopic properties of the crystal bulk. The sorption processes can take place through different mechanisms such as “adsorption”, “absorption”, “precipitation” and “co-precipitation” (Sposito, 1986). The “adsorption” term refers to ion incorporation on the outer layers of the solid phase surface. As a result, an atomic thin layer is formed on the crystal surface. “Absorption” implies the ion diffusion towards deeper layers of the crystal bulk. In this case, the ion diffusion towards the inner crystal through the interface induces three-dimensional changes which affect both the composition and the crystal structure of the solid. Finally, in “precipitation” and “co-precipitation” processes, the substrate is partially or totally covered by a three-dimensional layer with its own individualized crystalline structure. In the “precipitation” case, the solid crystallizes directly from an aqueous solution supersaturated with respect to the specific solid. The process is referred to as “co-precipitation” (Zachara *et al.*, 1991; Böttcher, 1998) when the crystallized phase incorporates chemical species coming from both the aqueous solution and the mineral dissolution (dissolution-recrystallization). Among the sorption processes, the co-precipitation mechanism results especially effective. Through this mechanism the pollutant element is incorporated into the mineral structure to form a solid solution. If the solid solution forms a sparingly soluble phase, the pollutant can be safely stored in the crystalline structure, consequently reducing its availability and chemical bioavailability.

In most natural environments, the formation of solid solutions occurs in supersaturated aqueous solutions that contain an elevated number of components (multicomponent solutions). This situation determines the uptake of impurities, which are incorporated into the crystal structure during growth. This uptake both influence the composition of the newly

formed solid and the aqueous phases from which it grows and the processes occurring on the mineral-aqueous solution interface. The presence of low amounts of impurities in the crystalline environment can also modify the crystal habit (Davey, 1986; van Rosmalen and Bennema, 1990; Sangwal and Rodríguez-Clemente, 1991; Fernández-Díaz *et al.*, 2006), change the growth rate of crystal faces (Davey and Mullin, 1974; Chernov and Malkin, 1988; Owczarek and Sangwal, 1990), cause changes in step spread rates (Yokotami *et al.*, 1987; Huttenhuis and Oudenampsen, 1988; Astilleros *et al.*, 2003), alter nucleation and precipitation processes, induce changes in the growth mechanism (Pina *et al.*, 2000b), and promote the formation of crystals with complicated compositional zoning patterns (Allègre *et al.*, 1981; Putnis *et al.*, 1992; Prieto *et al.*, 1997; Holten *et al.*, 2000). The composition of solid solutions results of a balance between a number of factors, ranging several physicochemical properties of the solid, like the ionic radii and electronegative of the substituting ions, the structural properties of crystal bulk, etc, to the supersaturation and the composition of the fluid phase. Once a solid solution is formed, its subsequent stability depends, to a large extent, on the thermodynamic properties of the specific SS-AS system. In the last analysis, this stability will determine the effectiveness of the newly formed solid as a pollutant sequester. Therefore, the study of the formation and stability of solid solutions from aqueous solutions (SS-AS) is a tricky work that, among other things, require a precise knowledge of their thermodynamic properties.

There exist a wide variety of mineral groups with a high capability to immobilize inorganic pollutants, such as carbonates (Davis *et al.*, 1987; Elzinga and Reeder, 2002), sulphates (Prieto *et al.*, 2002; Hamdona and Al Hadad, 2007), clays (Isoyama and Wada, 2007), zeolithes (Misaelides *et al.*, 1998; Orechovska *et al.*, 1999; Ahmed *et al.*, 2006), phosphates (Bailey *et al.*, 2005), oxides (He and Traina, 2005), etc. Specifically, rhombohedral carbonates, which form solid solutions with  $(M,Ca)CO_3$  structure ( $M = Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , etc.), have been extensively studied and proposed as effective divalent metal removals from contaminated waters (Zachara *et al.*, 1991; Garin *et al.*, 2003; Godelitsas *et al.*, 2003; Elzinga *et al.*, 2006; Alexandratos *et al.*, 2007; Katsikopoulos *et al.*, 2008).

The carbonate mineral group is formed by more than 60 natural minerals, which have the  $CO_3^{2-}$  group as the fundamental structural unit. In this group, only calcite and aragonite, the most important polymorphs of  $CaCO_3$ , have a relevant role in pollutant removal due to their extended availability (they are common minerals in soils and sediments, Reeder, 1983)

and their high reactivity in contact with aqueous solutions bearing toxic metals (Zachara *et al.*, 1991; Böttcher, 1997; Godelitsas *et al.*, 2003). As a result, the interaction of aqueous solutions bearing pollutant metals with both polymorphs has been studied by different authors following a range of approaches. These studies have revealed that different sorption mechanisms can operate (Davis *et al.*, 1987; Fuller and Davis, 1987) and that important differences in effectiveness exist between calcite and aragonite as pollutant sequesters (Prieto *et al.*, 2003; Cubillas *et al.*, 2005).

Although the phenomena occurring during the interaction of calcite and aragonite and pollutant metal-bearing solutions have been studied using macro-, micro- and nanoscopic perspectives in an independent way (Astilleros *et al.*, 2002; Lea *et al.*, 2003; Jun *et al.*, 2005), a comprehensive study that combines the macroscopic and molecular observations was still missed. This study is, therefore, timely and will help to draw a wider picture of the factors that control the interaction between aqueous solutions containing contaminant metals and the surfaces of the main calcium carbonate polymorphs, as well as the variety of processes involved in such interaction (inhibition processes, evolution towards equilibrium, dissolution-precipitation processes).

In the work presented here, nanoscopic aspects of this interaction have been studied using atomic force microscopy (AFM). In the last decade, this technique has turned into a very useful tool for the study of crystal growth processes, since it allows to “*in situ*” record the changes undergone by mineral surfaces at atomic scale during their growth or dissolution. The application of this technique is also contributing to test the validity of different aspects of the classic theories of crystal growth (Volmer, 1939; Burton and Cabrera, 1949; Cabrera and Burton, 1949; Frank, 1949) and evaluate the influence of the surface structure and its microtopography on its own development and the development of other phases (Pina *et al.*, 2000a; Davis *et al.*, 2000, 2001, 2004; Astilleros *et al.*, 2002, 2003; Lea *et al.*, 2003; Godelitsas *et al.*, 2003; Freij *et al.*, 2004; Sánchez-Pastor *et al.*, 2005, 2006). The nanoscopic approach using the atomic force microscopy has been complemented with the application of micro- and macroscopic techniques such as scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS), which had provided important information for the in depth characterization of the newly-formed phases.

## 1b.2- Objectives

This Ph.D. thesis is focused on the study and interpretation of the crystallization phenomena occurring in the  $\text{CaCO}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  systems. The study of these phenomena has involved approaching a wide variety of physicochemical and crystallographic problems. In addition, I have tried to unravel the mechanisms of metal uptaking on calcite and aragonite surfaces. The combination of different observation scales has constituted the bases to reach this aim.

This main objective consists of the following partial objectives:

- a) Comparing the effectiveness of calcite and aragonite surfaces as pollutant removers from the chemical evolution of the aqueous solutions containing such contaminant metals in contact with calcite and aragonite surface during determined periods. The required information has been derived from macroscopic batch-type experiments.
- b) Studying the formation of “sorbates” onto calcite and aragonite monocrystals in contact with solutions containing cadmium, manganese or copper, taking in account the composition, structure and morphology of the neoformed phases, such as the influence of supersaturation in the formation of those phases and the physicochemical changes in the solution.
- c) Studying at nanoscale the interaction features between cadmium, manganese or copper solutions and the cleavaged calcite surface, taking in account the simultaneous dissolution y crystallization processes and the crystallographic relationships between the neoformed phases and the substrate.
- d) Obtaining conclusions based on the observations carried out at several scales of the subjacent causes in the different degree of efficiency showed by calcite and aragonite as pollutant removals from aqueous solutions.





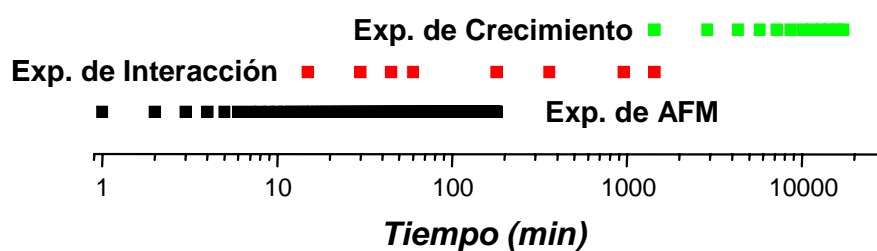
# *Metodologías*

## ***Capítulo 2***



## 2.1- Introducción de las metodologías empleadas

Para la realización de los experimentos de interacción de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  con cristales de calcita y aragonito, y con el fin de caracterizar los procesos que tienen lugar en la interfase mineral-solución, se ha seguido un protocolo experimental en el que se han combinado diferentes técnicas. Cada una de estas técnicas ha aportado información sobre el desarrollo de los procesos que ocurren en la interfase mineral-solución acuosa a diferentes escalas geométrica y temporal. La **Fig 2.1** muestra la relación de la duración de los experimentos con la escala de observación. Así, resulta posible estudiar los procesos de interacción que tienen lugar a muy pequeña escala y en tiempos muy cortos, como la nucleación y el crecimiento de pequeñísimos espesores de fases nuevas sobre la superficie del mineral que actúa como substrato, la disolución de ese substrato y los fenómenos de inhibición del crecimiento cristalino, llevando a cabo observaciones mediante AFM. Por otro lado, se puede estudiar la cinética de los procesos de sorción, monitorizando la evolución química de la solución acuosa durante el desarrollo de experimentos macroscópicos de interacción durante largos periodos de tiempo. Por último, mediante experimentos macroscópicos de crecimiento se obtiene información sobre la evolución temporal de las fases neoformadas, que pueden desarrollar transformaciones a otras fases, caracterizando los sorbatos formados sobre las superficies de calcita y aragonito tras periodos de interacción cuya duración puede variar desde pocas horas a semanas.



**Fig. 2.1-** Representación de los tiempos de observación para los diferentes tipos de experimentos llevados a cabo. El tiempo está representado en escala logarítmica.

## 2.2- Experimentos macroscópicos de interacción en reactor cerrado con agitación constante

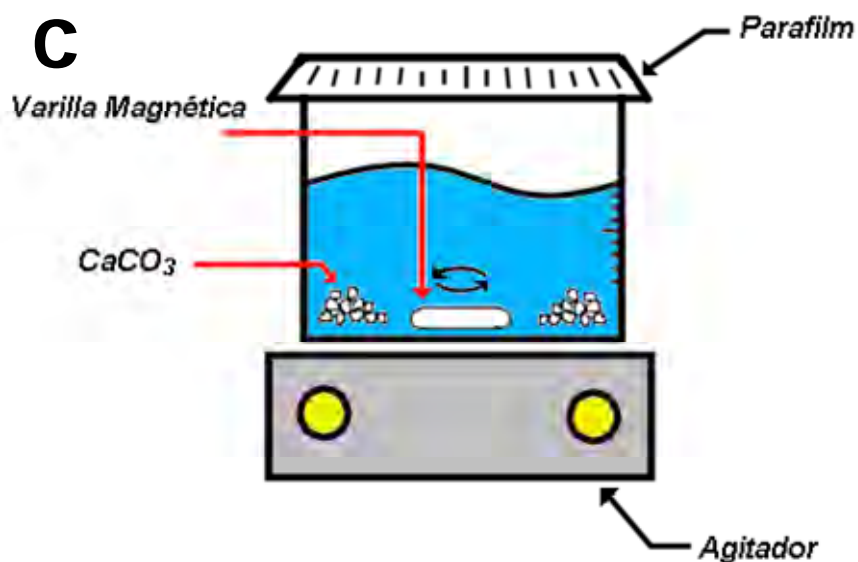
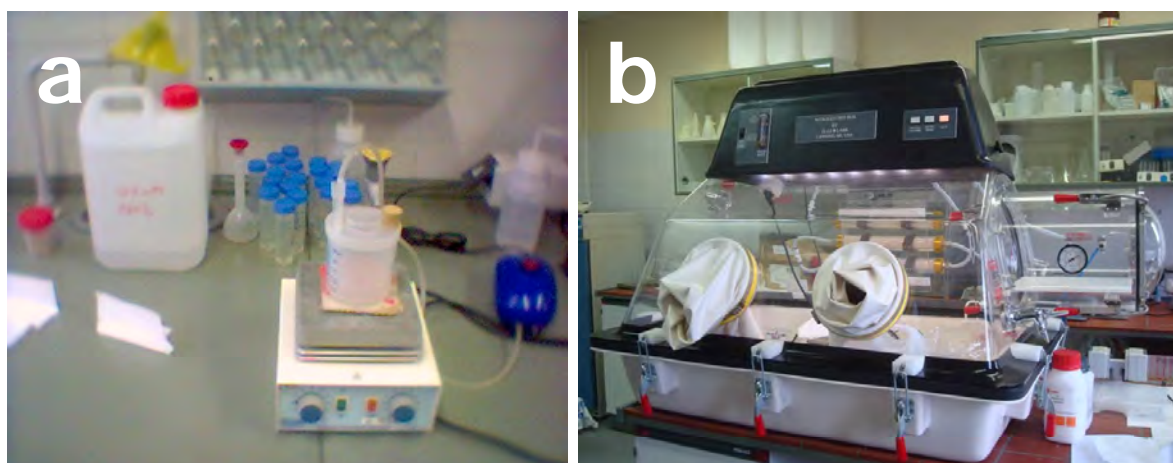
Para los experimentos macroscópicos de interacción se utilizaron cristales naturales de aragonito (Minglanilla, España) y calcita (cristales con calidad “*Espato de Islandia*” de Chihuahua, Méjico). La preparación fue similar para ambos tipos de muestra, y consistió en la fragmentación de los cristales mediante un mortero y su posterior tamizado. El tamaño de los cristales que se han utilizado se situó entre los 1,6 y 1,0 mm de diámetro. Una vez obtenidos los cristales del tamaño deseado, se seleccionaron ópticamente aquellos que presentaban un aspecto más translúcido. Con el fin de eliminar posibles impurezas adheridas a la superficie de los cristales, estos fueron lavados repetidas veces en alcohol etílico mientras se sometían al efecto de ultrasonidos.

Para la preparación de las soluciones se utilizaron reactivos comerciales Panreac de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y agua desionizada Milli-Q (resistividad = 18,2  $\Omega/\text{cm}$ ). Una vez preparadas las respectivas soluciones se dejaron equilibrar con la atmósfera, excepto en el caso de las soluciones de  $\text{MnCl}_2$ , a través de las cuales se burbujeó  $\text{N}_2(\text{g})$  durante al menos 1 hora con el fin de reducir al máximo la cantidad de  $\text{O}_2$  presente en la solución y evitar de esta forma el cambio de estado de oxidación del manganeso.

Posteriormente, se hicieron reaccionar 100 mL de las respectivas soluciones con  $2,000 \pm 0,001$  g de fragmentos de calcita o aragonito, en reactores Azlon®. La temperatura se mantuvo constante a  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  durante la duración de cada experimento. Los reactores se mantuvieron continuamente agitados mediante agitadores magnéticos a una velocidad aproximada de 150-300 rpm. Para evitar la pérdida de solvente por evaporación, los reactores se sellaron con Parafilm®. En el caso de los experimentos con  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , todo este procedimiento se realizó dentro de una cámara en atmósfera de  $\text{N}_2$ , evitándose de este modo la interacción de  $\text{O}_2$  con las soluciones acuosas. El dispositivo utilizado se muestra en la **Fig. 2.2**.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción para cada experimento se separaron los cristales de la solución. Los cristales recuperados de los reactores se secaron en una estufa a

50 °C y se guardaron para su posterior análisis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).



**Fig. 2.2-** a) Fotografía del dispositivo utilizado en los experimentos de sorción. b) Cámara de nitrógeno para la realización de los experimentos con  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo). c) Esquema del dispositivo utilizado en los experimentos de sorción.

De la solución resultante se filtraron 50 mL para el análisis del pH y alcalinidad mediante titración con HCl (CRISON Compact Titrator, con electrodo de pH incorporado, **Fig. 2.3a**). El resto de la solución se reservó para el posterior análisis de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y del metal en cuestión ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$ ). Los análisis de la concentración de estos cationes se han realizado mediante AAS (Espectroscopía de Absorción Atómica, **Fig. 2.3b**) con un espectrofotómetro por llama de acetileno Philips PYE UNICAM SP9, en el caso de las muestras con  $\text{Cd}^{2+}$ , y por ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission

Spectroscopy, **Fig. 2.3c**), usando un espectrómetro de plasma iCAP 6000 Thermo, en el caso de las muestras con  $Mn^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ . Las concentraciones de  $Ca^{2+}$  se han medido mediante la técnica utilizada para el correspondiente metal (AAS =  $Cd^{2+}$ , ICP-AES =  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ). Las soluciones patrón utilizadas para calibrar los espectrofotómetros se prepararon a partir de soluciones comerciales (Panreac) de concentración 1000 ppm.



**Fig. 2.3-** a) Titrador CRISON Compact Titrator. b) Espectrómetro de absorción atómica Philips PYE UNICAM SP9. c) ICP-AES modelo iCAP 6000 Thermo. (Departamento de Geología de la Universidad de Oviedo).

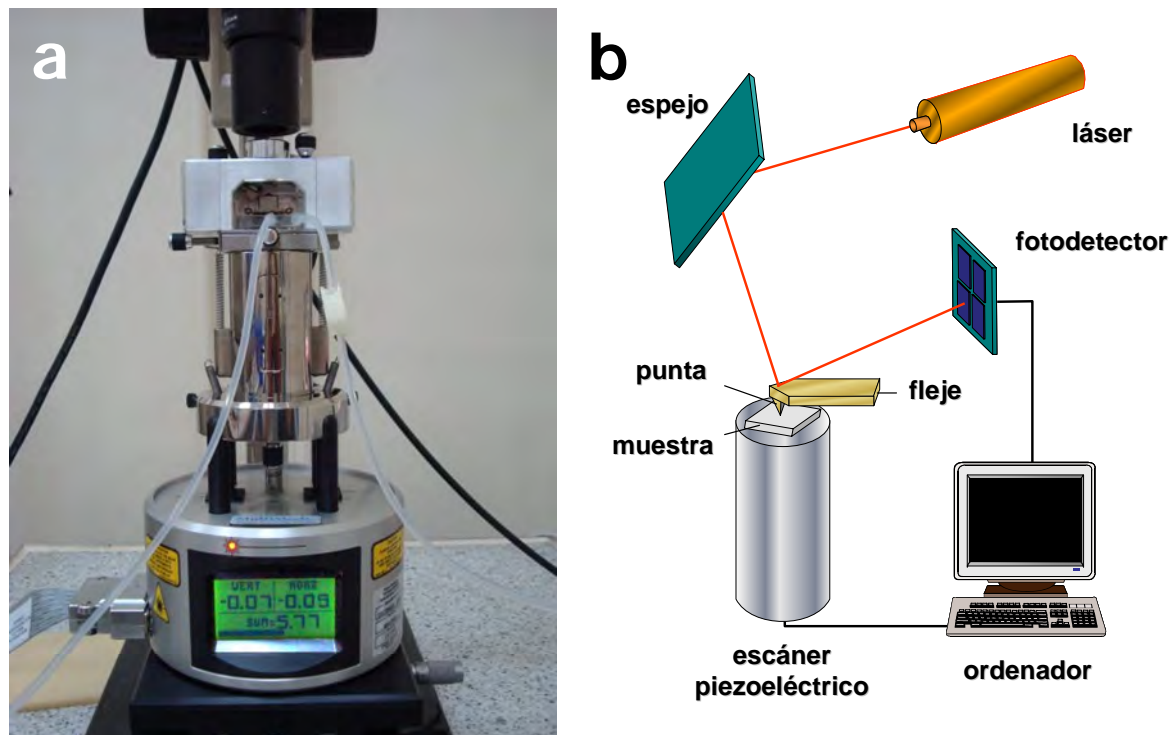
### **2.3- Experimentos macroscópicos de crecimiento en reactor cerrado con solución estática**

Para estos experimentos se utilizaron cristales de calcita y aragonito puestos en contacto con soluciones estáticas en vasos de precipitado durante tiempos de reacción que van de 1 a 12 días. Para la realización de estos experimentos se utilizaron 0,1 g de cristales (de calcita o aragonito) de tamaño comprendido entre 1,6 y 1,0 mm de diámetro, lo más translucidos posible, y se pusieron en contacto con 50 mL de la respectiva solución. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los cristales se separaron de la solución, se secaron y se guardaron para el posterior análisis de sus superficies. Para el análisis de las características morfológicas de las fases neoformadas sobre la superficie de los cristales de calcita y de aragonito se empleó un microscopio electrónico de barrido (Jeol JSM 6400) equipado con un analizador de energías dispersivas (Link EDS), que permite obtener datos semi-cuantitativos del quimismo de dichas fases neoformadas. En aquellos casos en los que los precipitados formados sobre la superficie alcanzaron un crecimiento significativo, las fases presentes se

analizaron por difracción de rayos X, mediante el método del polvo (Philips X`Pert MPD radiación  $\text{CuK}\alpha$ ).

## 2.4- Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Para la realización de los experimentos de microscopía de fuerza atómica se utilizaron cristales naturales de calcita (Espato de Islandia) exfoliados según el plano  $(10\bar{1}4)$ . Una vez obtenidos los cristales del tamaño deseado ( $3 \times 3 \times 0,5$  mm), se colocaron en el interior de una celda de fluidos de un AFM (Digital Instruments, Nanoscope® IIIa Multimode). El dispositivo utilizado se muestra esquematizado en la *Fig. 2.4*.



*Fig. 2.4- a) Microscopio de fuerza atómica equipado con celda de fluidos (Centro de Microscopía Luís Bru, UCM). b) Esquema de funcionamiento de un AFM.*

Las soluciones utilizadas se prepararon minutos antes del comienzo de cada experimento, utilizando reactivos comerciales Panreac de  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y agua desionizada (Milli-Q). Antes de iniciar los experimentos se hizo pasar agua desionizada sobre la superficie del cristal para ajustar los parámetros del microscopio y limpiar dicha superficie de posibles impurezas adheridas.

Una vez ajustados los parámetros y obtenida una buena superficie, la celda de fluidos se rellenó con la solución acuosa correspondiente. La interacción entre la superficie y la solución acuosa se registró mediante la toma sistemática de imágenes a intervalos de 50-60 segundos, obteniéndose una secuencia completa del proceso de interacción. Todas las imágenes AFM obtenidas se tomaron en modo de fuerza constante, registrando simultáneamente las señales de altura y deflexión lateral. Se utilizaron puntas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Veeco NP-S10) con una constante de fuerza nominal  $k = 0,06-0,58 \text{ N/m}$ . Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

Posteriormente, se realizaron medidas sistemáticas sobre las imágenes adquiridas (retroceso de los escalones de exfoliación, expansión de los pozos de disolución, densidad de nucleación de pozos de disolución y precipitados, avance lateral y vertical de los núcleos de las fases neoformadas, etc.), que permitieron seguir la evolución de los cambios acaecidos durante todo el proceso de interacción de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita con las soluciones acuosas. Con el objetivo de comparar los datos obtenidos con un patrón de referencia, se han realizado medidas adicionales con soluciones libres de contaminante (agua desionizada Milli-Q) durante tiempos de reacción equivalentes a los utilizados en los experimentos con contaminante.

## 2.5- Técnicas de identificación y caracterización de los sólidos

### 2.5.1- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los cristales obtenidos tanto en los experimentos de sorción como en los experimentos de crecimiento en solución libre se examinaron y analizaron usando un microscopio electrónico de barrido JEOL-6400 (*Fig. 2.5*), equipado con detectores de electrones retrodispersados (BSE) y secundarios (SE). Los análisis semicuantitativos de las fases observadas se obtuvieron mediante un microanalizador de energías dispersivas de rayos X (EDS) (INCA Energy 200) incorporado en el microscopio y equipado con un detector de silicio (138eV, 5,9keV de resolución), el cual está ajustado con una ventana ultra fina, permitiendo la detección de oxígeno. Las características externas y las morfologías de los precipitados se estudiaron a partir de imágenes de electrones secundarios utilizando una tensión de aceleración de 20 kV.

Las muestras se prepararon pegando una pequeña cantidad de cristales sobre un portamuestras de latón con cinta de carbono doblemente adhesiva. Posteriormente se procedió a la metalización de las muestras con oro, para lo que se empleó un metalizador de alto vacío (0,05 milibares de atmósfera de argón) EMITECH modelo K550X, aplicándose tiempos de 240 segundos y una corriente de 25mA.



*Fig. 2.5-* Microscopio electrónico de barrido JEOL-6400 equipado con un detector de energías dispersivas INCA Energy 200 (Centro de Microscopía Luís Bru, UCM).

### 2.5.2- Difracción de rayos X por el método de polvo (DRX)

La caracterización de las fases cristalinas formadas de los distintos experimentos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X por el método de polvo (**Fig. 2.6**). Los análisis de DRX se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert MPD, barriéndose el rango de ángulos  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $80^\circ$  en pasos de  $0,02^\circ$ . La radiación utilizada fue la  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1,5418 \text{ \AA}$ ), filtrada con un monocromador curvado de Cu. Para obtener mayor precisión, el difractómetro se

calibró entre análisis sucesivos usando un estándar de silicio (Si) externo. El estudio de los difractogramas se realizó usando el programa *PowderCell for Windows 2.4*.



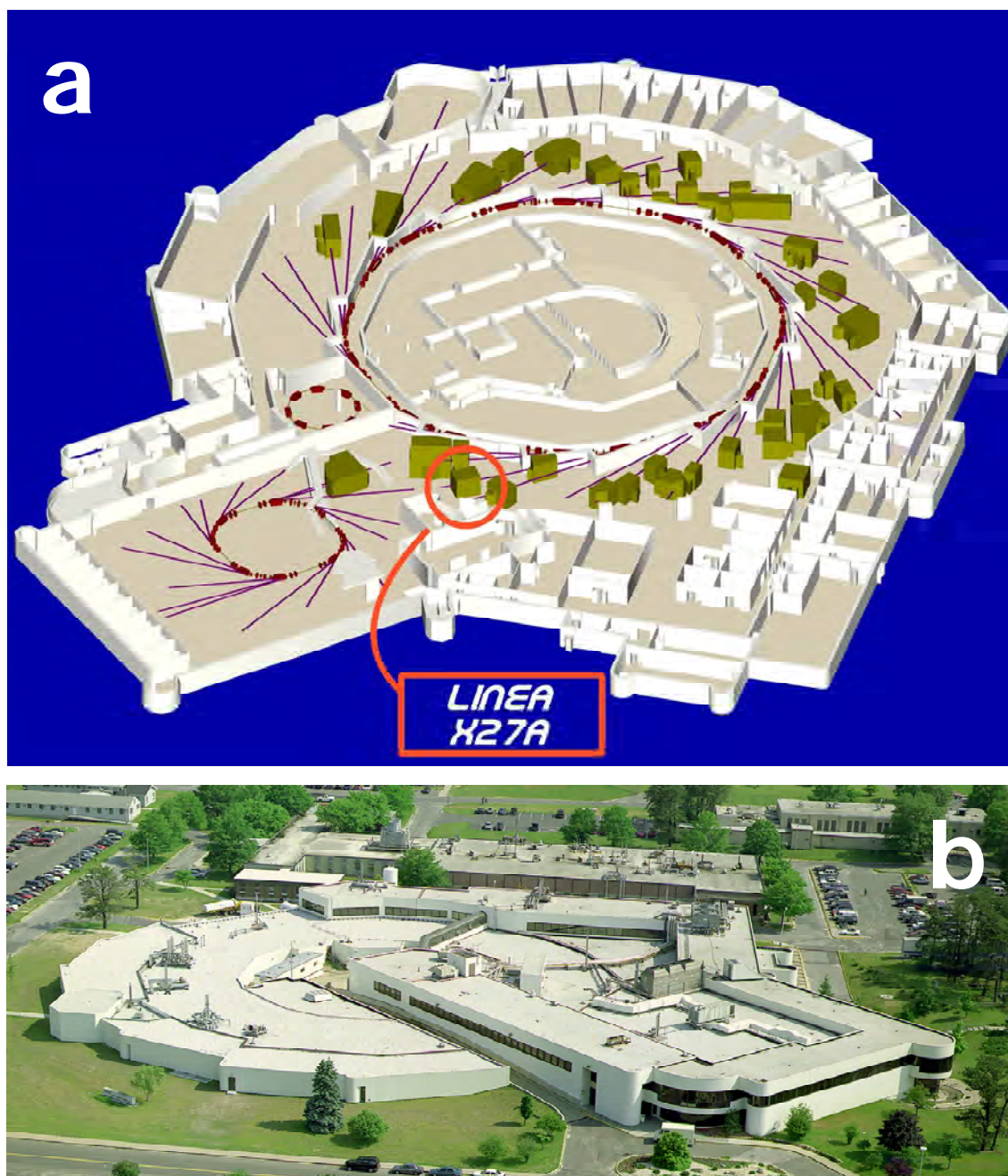
*Fig. 2.6- Difractómetro Philips X'Pert Pro X-Ray (CAI Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Químicas, UCM).*

### **2.5.3- Micro-fluorescencia de rayos-X ( $\mu$ -XRF) y espectroscopía de absorción de rayos X (XANES) mediante radiación sincrotrón**

Esta caracterización se aplicó exclusivamente a muestras de calcita que habían reaccionado con soluciones con distintas concentraciones de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ . Muestras de calcita seleccionadas de los experimentos de AFM se utilizaron para llevar a cabo un estudio posterior de la superficie reaccionada mediante micro-fluorescencia de rayos-x ( $\mu$ -XRF). Los cristales (0,8 – 1,0 mm de espesor) se montaron en discos de cristal de sílice de alta pureza usando pegamento epoxy EPOTEK 301. La superficie de crecimiento ( $10\bar{1}4$ ) se dispuso paralela al disco y mostrando la cara que se encontraba en contacto con la solución.

La concentración y distribución espacial de los elementos en la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de los cristales de calcita se determinó usando la línea X27A del National Synchrotron Light Source (NSLS) en Brookhaven National Laboratory (BNL), Upton, New York, USA (*Fig. 2.7*). Las muestras se posicionaron a  $45^\circ$  del haz de rayos X y sobre las mismas se enfocó un

haz de rayos X monocromático (foco de  $5 \times 15 \mu\text{m}$ ). La señal de fluorescencia de rayos X se detectó mediante un detector de Ge de estado sólido Canberra de 13 elementos posicionado a  $90^\circ$  del haz. Un par de espejos Kirkpatrick-Baez, combinados con un cristal desarmonizador al 10%, proporcionó un alto nivel de rechazo armónico. Los mapas composicionales se realizaron sobre la cara  $(10\bar{1}4)$  con un tamaño de píxel de  $10 \mu\text{m}$  y tiempos de adquisición de 2-3 segundos por píxel.



**Fig. 2.7-** a) Esquema del sincrotrón NSLS y disposición de las diferentes líneas. b) Vista exterior del complejo (fotos tomadas de [www.nsls.bnl.gov](http://www.nsls.bnl.gov)).

Además de los datos de  $\mu$ -XRF, se recogieron espectros XANES en localizaciones representativas de los cristales de calcita estudiados, los cuales se compararon con espectros de los compuestos de referencia para manganeso y cadmio, respectivamente, ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ). Los espectros se tomaron a temperatura ambiente en el pico de absorción del Mn (k-edge = 6539 eV), usando un par de cristales monocromadores de Si(111), y del Cd (k-edge = 26700 eV), usando monocromadores de Si(100). El monocromador se desarmonizó para 30-35% de rechazo armónico. La resolución del monocromador en el pico de absorción fue de 0,5 eV. Las concentraciones absolutas de Mn y Cd se determinaron por análisis de estandarización, con parámetros instrumentales determinados usando un estándar de cristal de anortita. Los errores relativos estimados de las concentraciones son aproximadamente un 1%. Una descripción del procedimiento analítico se puede encontrar en Lu *et al.* (1989). La reducción de los datos y ajustes se realizaron con el paquete informático WinXAS 3.11 (Ressler, 1997), usando procedimientos estándares.

## 2.6- Análisis de datos

Para la realización de los cálculos, el análisis de los datos, el procesado de las imágenes y las representaciones gráficas presentadas en esta tesis, se han utilizado una amplia variedad de programas informáticos científicos. Entre ellos cabe destacar las siguientes herramientas:

**MathCAD 2001 Professional.** Este software se utilizó en los sistemas  $\text{CaCO}_3\text{-CdCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCO}_3\text{-MnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  con el fin de implementar las ecuaciones necesarias para llevar a cabo: (1) la representación de las propiedades termodinámicas de las soluciones sólidas estudiadas (energías, coeficientes de actividad, huecos de miscibilidad, curvas de Lippmann y Roobeboom), y (2) el cálculo de las funciones de sobresaturación en relación con la composición de la fase sólida [funciones  $\beta(x)$  y  $\delta(x)$ ].

**PowderCell for Windows 2.4.** Este programa permite el análisis de los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X en polvo y se utilizó principalmente para identificar la naturaleza y estructura cristalina de los precipitados obtenidos, así como indexar las reflexiones principales de las diferentes fases.

**PHREEQC Interactive 2.13.2.** Este software hidro-geoquímico se utilizó para el cálculo de la especiación y de los índices de saturación de las soluciones acuosas con respecto a las fases sólidas precipitadas. Además, los productos de solubilidad de las fases calcita, aragonito, otavita, rodocrosita, atacamita, malaquita, incluidos en las bases de datos de este programa (**Inll.dat**) se han utilizado para el posterior cálculo de la sobresaturación.

**Origin 6.1.** Este programa informático se utilizó para las representaciones gráficas de los datos, los ajustes a funciones, así como para el análisis de los datos y cálculos estadísticos.

**Atoms v. 6.1.2.** La principal utilidad de este programa es la proyección de estructuras cristalinas. Se ha empleado para comparar las características estructurales entre los substratos de calcita con las de planos concretos de las fases neoformadas. Esta comparación ha ayudado a comprender el desarrollo de determinadas relaciones de epitaxia.

**NanoScope® III v5.30r3.sr3.** Este programa se empleó para el tratamiento de las imágenes obtenidas por AFM. Con este programa se pudo medir el crecimiento en tres dimensiones de las fases observadas, así como velocidades de disolución del substrato a lo largo de determinadas direcciones.

**WinXAS 3.11.** Este programa se utilizó para el análisis de los espectros de absorción XANES. Con este programa se calibraron los espectros para la energía de enlace del elemento analizado, así como la normalización de los valores y la comparación con las diferentes muestras patrón.

Además de todo este conjunto de programas, se utilizaron programas comerciales para la edición y el procesado de las imágenes.





*Sistema*  
 *$\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$*

***Capítulo 3***



### 3.1- Información general

#### 3.1.1- Introducción a los sistemas solución sólida – solución acuosa (SS-SA)

Desde un punto de vista químico, una solución sólida se puede definir como la sustitución de uno de los iones (o grupos iónicos) dentro de la estructura cristalina de un mineral, por otro tipo de ión de diferente naturaleza, dando lugar en su conjunto a una única fase cristalina. Los sistemas solución sólida-solución acuosa (SS-SA) han sido estudiados por diferentes autores, quienes han propuesto distintos modelos, tanto para definir y representar el equilibrio termodinámico en dichos sistemas (Lippmann, 1980; 1982; Glynn y Reardon, 1990) y para describir el grado de desequilibrio (Prieto *et al.*, 1993; Astilleros *et al.*, 2003) como para explicar y predecir la evolución del sistema SS-SA, ya sea a partir de soluciones acuosas subsaturadas (disolución, Thortenson y Plummer, 1977; Glynn *et al.*, 1990; Glynn, 2000) o sobresaturadas con respecto a un rango composicional (crecimiento, Prieto *et al.*, 1993, Prieto, 2009). El modelo desarrollado por Lippmann es el más apropiado para representar los distintos estados termodinámicos que pueden definirse en un sistema SS-SA y, por tanto, para explicar los procesos de precipitación de soluciones sólidas en estos sistemas (Glynn y Reardon, 1990; Glynn *et al.*, 1990), por lo que ha sido aplicado por distintos autores al estudio de diferentes sistemas SS-SA (Prieto *et al.*, 1993; 1997; Fernández-González *et al.*, 1999; Astilleros *et al.*, 2001; Katsikopoulos *et al.*, 2009).

#### 3.1.2- Equilibrio en los sistemas SS-SA. Aplicación al sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Para describir la solubilidad de una solución sólida se requieren expresiones que relacionen las actividades de los miembros finales en la solución sólida con las actividades de los iones constituyentes en la fase acuosa. A continuación, se describe el equilibrio en los sistemas SS-SA, siguiendo el modelo de Lippmann (1980) y aplicándolo al sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

El equilibrio del sistema estudiado viene dado por dos condiciones que se cumplen simultáneamente:

$$\alpha(\text{Ca}^{2+}) \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{CaCO}_3} \cdot X_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \quad (3.1)$$

$$\alpha(\text{Cd}^{2+}) \cdot \alpha(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{CdCO}_3} \cdot X_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3} \quad (3.2)$$

donde  $\alpha(\text{CO}_3^{2-})$ ,  $\alpha(\text{Ca}^{2+})$  y  $\alpha(\text{Cd}^{2+})$  son las actividades de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución acuosa,  $K_{\text{CaCO}_3}$  y  $K_{\text{CdCO}_3}$  son los productos de solubilidad de los miembros finales puros,  $X_{\text{CaCO}_3}$  y  $X_{\text{CdCO}_3}$  son las fracciones molares de los miembros finales  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CdCO}_3$  en la solución sólida. Finalmente,  $\gamma_{\text{CaCO}_3}$  y  $\gamma_{\text{CdCO}_3}$  son los coeficientes de actividad de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CdCO}_3$ , respectivamente, los cuales determinan la idealidad o no de una solución sólida. En este caso la formación de la solución sólida entre  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CdCO}_3$  es de carácter ideal. Es decir, la sustitución de  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Cd}^{2+}$  resulta termodinámicamente estable para todo el rango de concentraciones, siendo los coeficientes de actividad de los componentes en el sólido,  $\gamma_{\text{CaCO}_3}$  y  $\gamma_{\text{CdCO}_3}$ , iguales a 1,0 (Ley de Raoult).

La solubilidad de una solución sólida se puede describir mediante el producto de solubilidad total ( $\Sigma\Pi$ ) (Lippmann, 1980), que corresponde a la suma de los productos de solubilidad parcial que contribuyen cada uno de los miembros finales de la solución sólida. En el equilibrio termodinámico, el valor del producto de actividad total equivale a un producto de solubilidad total, dado por:

$$\Sigma\Pi = \alpha(\text{CO}_3^{2-}) \cdot [\alpha(\text{Ca}^{2+}) + \alpha(\text{Cd}^{2+})] \quad (3.3)$$

Combinando las ecuaciones (3.1) y (3.2) con la (3.3) se obtiene la expresión del valor del producto de solubilidad total en el equilibrio,  $\Sigma\Pi_{\text{eq}}$ , que es una función de la composición de la solución sólida. A esta relación se la conoce como “*solidus*” (3.4), ya que  $\Sigma\Pi_{\text{eq}}$  está expresado en función de la composición del sólido ( $X_{\text{CaCO}_3}$ ). El  $\Sigma\Pi_{\text{eq}}$  también puede expresarse en función de la composición de la solución acuosa. En ese caso, la expresión se denomina “*solutus*” (3.5). Las ecuaciones (3.4) y (3.5) pueden representarse gráficamente de manera conjunta utilizando un eje de abscisas con una doble escala sobreimpuesta ( $X_{\text{CaCO}_3}$  para la curva “*solidus*” y  $X_{\text{Cd, aq}}$  para la curva “*solutus*”). El diagrama resultante se denomina diagrama de Lippmann (Glynn y Reardon, 1990) y puede usarse para predecir la solubilidad

de cualquier término de una solución sólida, además de describir la distribución de equilibrio de los iones entre la fase sólida y la fase acuosa.

$$\Sigma\Pi_{\text{eq}} = K_{\text{CaCO}_3} \cdot X_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} + K_{\text{CdCO}_3} \cdot X_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3} \quad (3.4)$$

$$\Sigma\Pi_{\text{eq}} = \frac{1}{\frac{X_{\text{Cd,aq}}}{K_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3}} + \frac{X_{\text{Ca,aq}}}{K_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3}}} \quad (3.5)$$

donde la fracción de actividad de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en la solución acuosa,  $X_{\text{Cd,aq}}$  y  $X_{\text{Ca,aq}}$ , viene dado por:

$$X_{\text{Cd,aq}} = \frac{\alpha(\text{Cd}^{2+})}{\alpha(\text{Ca}^{2+}) + \alpha(\text{Cd}^{2+})} \quad (3.6)$$

$$X_{\text{Ca,aq}} = \frac{\alpha(\text{Ca}^{2+})}{\alpha(\text{Ca}^{2+}) + \alpha(\text{Cd}^{2+})} \quad (3.7)$$

De esta forma, tomando los valores de los productos de solubilidad de los dos términos extremos ( $10^{-8,49}$  para la calcita, Plummer y Busenberg, 1982; y  $10^{-12,1}$  para la otavita, Stipp *et al.*, 1993), y considerando el sistema como una solución sólida completa de carácter ideal ( $\gamma_{\text{CaCO}_3} = \gamma_{\text{CdCO}_3} = 1$ , Königsberger *et al.*, 1991) se puede construir el correspondiente diagrama de Lippmann (**Fig. 3.1**).

Trazando líneas horizontales se obtienen los pares de equilibrio SS-SA. En la **Fig. 3.1** se muestra un ejemplo, en el que una solución acuosa con una reducida fracción de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $X_{\text{Cdaq}} = 0,1$ ) está en equilibrio con un sólido de composición prácticamente  $\text{CdCO}_3$  puro ( $X_{\text{CdCO}_3} \approx 1,0$ ).

Además, a partir de los pares de equilibrio SS-SA del diagrama de Lippmann se puede construir un diagrama de la composición de la solución sólida ( $X_{\text{CdCO}_3}$ ) que estará en equilibrio termodinámico con una determinada solución acuosa ( $X_{\text{Cd,aq}}$ ) para un determinado valor de  $\Sigma\Pi_{\text{eq}}$ . A este diagrama se le conoce como diagrama de Roozeboom (Mullin, 1993),

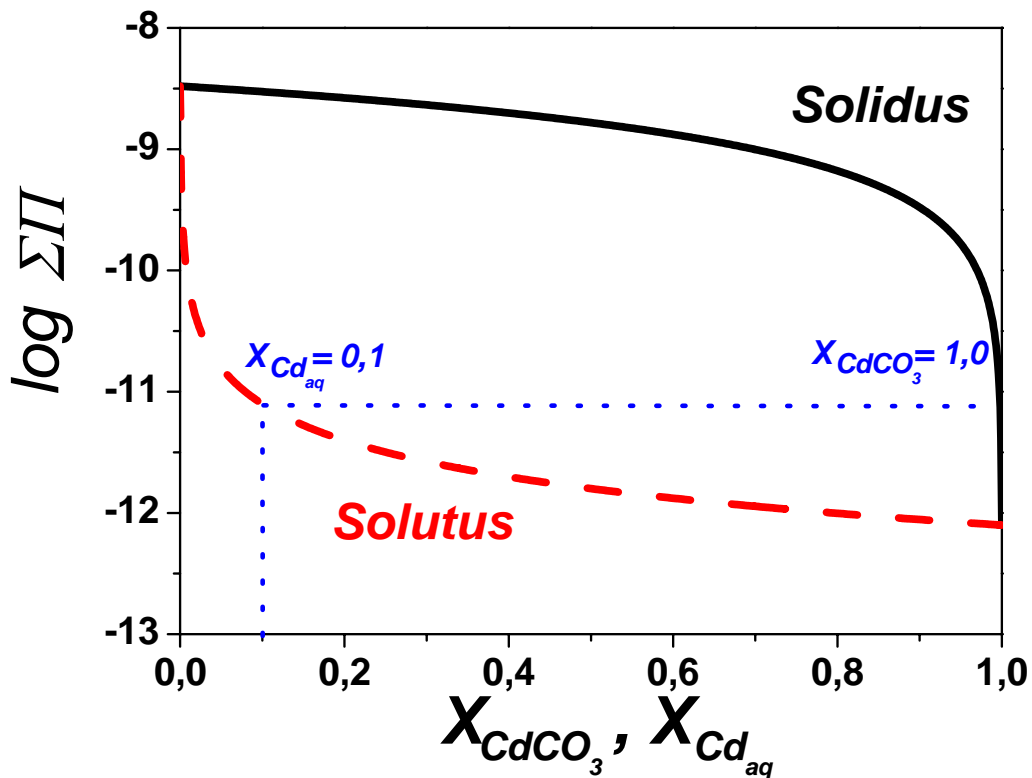


Fig. 3.1- Diagrama de Lippmann para el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ \text{C}$  y presión atmosférica. Los valores de  $X_{\text{Cd, aq}}$  y  $X_{\text{CdCO}_3}$  representan un ejemplo de par de equilibrio SS-SA (ver explicación en el texto).

donde  $X_{\text{CdCO}_3}$  se obtiene de la combinación de las ecuaciones (3.4) y (3.5) (Prieto *et al.*, 1997):

$$X_{\text{CdCO}_3} = \frac{K_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot X_{\text{Cd, aq}}}{(K_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} - K_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3}) \cdot X_{\text{Cd, aq}} + \gamma_{\text{CdCO}_3} \cdot K_{\text{CdCO}_3}} \quad (3.8)$$

De esta forma, el diagrama de Roozeboom en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  (Fig. 3.2) muestra la distribución de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  entre las fases sólida y acuosa, es decir, la partición de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  entre la fase sólida y la fase acuosa en el equilibrio termodinámico. Asimismo, el grado de curvatura de la función nos muestra la existencia de una distribución preferente de uno de los iones, en este caso el  $\text{Cd}^{2+}$ , hacia la fase sólida (Prieto *et al.*, 1997). La forma tanto de las curvas de “solidus” y “solutus” representadas en el diagrama de Lippmann como de la curva de Roozeboom depende en gran medida de los productos de solubilidad de los extremos puros y del grado de idealidad de la solución sólida. Asimismo, cuando la cristalización se produce en condiciones alejadas del equilibrio, la forma

de la “curva de Roozeboom experimental” difiere de la teórica, atenuándose su grado de curvatura (Mullin, 1993; Prieto *et al.*, 1997).

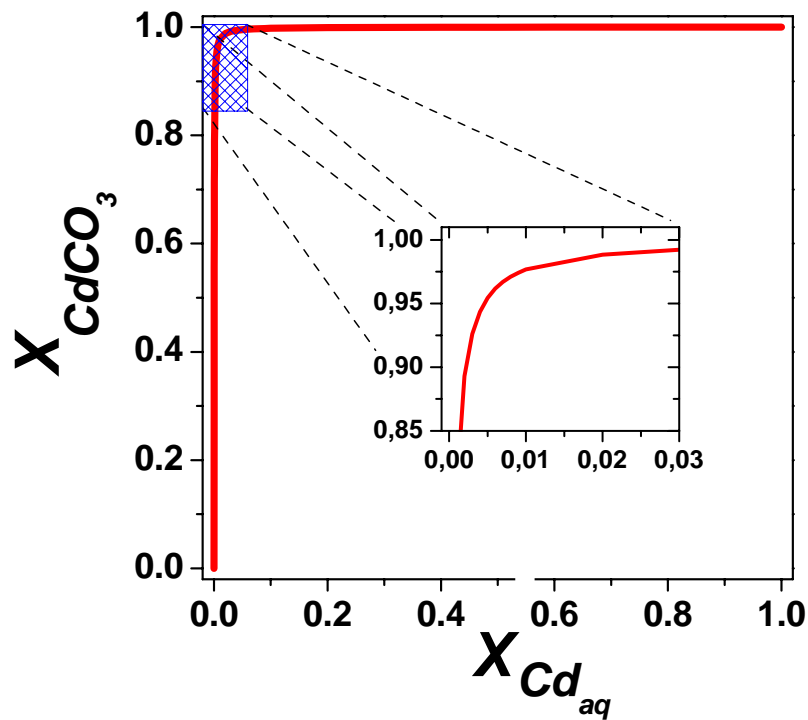


Fig. 3.2- Diagrama de Roozeboom teórico para el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , en el que se muestran la fracción de cadmio en la fase sólida,  $X_{\text{CdCO}_3}$ , en equilibrio con la fracción de cadmio en solución,  $X_{\text{Cd, aq}}$ .

Otro concepto relacionado con la distribución de los iones entre las fases sólida y acuosa es el de coeficiente de reparto de equilibrio ( $D_{\text{Ca/Cd}}$ ), que en el sistema estudiado viene dado por:

$$D_{\text{Ca/Cd}} = \frac{\frac{X_{\text{CaCO}_3}}{\alpha(\text{Ca}^{2+})}}{\frac{X_{\text{CdCO}_3}}{\alpha(\text{Cd}^{2+})}} \quad (3.9)$$

El valor de  $D_{\text{Ca/Cd}}$  indica hacia que fase se produce la distribución preferente del ión  $\text{Ca}^{2+}$ , siendo ésta hacia la fase sólida cuando  $D_{\text{Ca/Cd}} > 1$ . Por tanto, la incorporación preferente hacia el sólido del ión  $\text{Cd}^{2+}$  se corresponde con  $D_{\text{Ca/Cd}} < 1$ . En el caso de que  $D_{\text{Ca/Cd}} = 1$ , no existe fraccionamiento preferente y ambos iones se incorporarán al sólido en la misma proporción estequiométrica en la que se encuentran en la solución acuosa.

## 3.2- Resultados

### 3.2.1- Cd: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CdCl}_2$ con cristales de aragonito

Con el fin de conocer las proporciones de cadmio disuelto en la solución acuosa, cuantificar la efectividad del aragonito en la eliminación del contaminante y evaluar los procesos ocurridos tanto en la solución como en la superficie de los cristales, se llevaron a cabo series de experimentos macroscópicos de sorción. La evolución del sistema se ha seguido analizando las concentraciones de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{tot}}$ , el pH, así como la alcalinidad de las soluciones. Asimismo, con estos datos y con ayuda del programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999; Allison *et al.*, 1991), se ha calculado la sobresaturación de la solución con respecto a las diferentes fases implicadas (en este caso, calcita, aragonito y otavita). Esta sobresaturación se define de una forma general a través de la expresión:

$$\beta_{\text{otavita}} = \frac{\alpha(\text{Cd}^{2+} \cdot a(\text{CO}_3^{2-}))}{K_{\text{CdCO}_3}}, \quad (3.10)$$

donde el numerador corresponde al producto de las actividades de los iones en solución ( $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Cd}^{2+}$ ) y  $K_{\text{CdCO}_3}$  es el producto de solubilidad de la fase sólida. Cuando los potenciales químicos de los componentes son iguales tanto en el sólido como en la solución acuosa, la sobresaturación con respecto a la fase sólida considerada toma el valor de 1, y se dice, en ese caso, que la solución acuosa está saturada con respecto a la fase sólida  $\text{CdCO}_3$ . Cualquier valor de  $\beta$  distinto de 1 corresponde a una situación de desequilibrio.

La sobresaturación de una solución acuosa con respecto a una fase de composición estequiométrica tiene un valor único. Sin embargo, cuando se trata de fases de composición variable, como es el caso de las soluciones sólidas, la sobresaturación de una solución acuosa no puede ser expresada por un único valor, sino que toma valores diferentes para cada una de las composiciones posibles del sólido. Estos valores se pueden describir a través de una función  $\beta(x)$ . Así, en el caso del sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , la función del nivel de sobresaturación (Prieto *et al.*, 1993) vendrá dada por la expresión:

$$\beta(x) = \frac{a(\text{Cd}^{2+})^x \cdot a(\text{Ca}^{2+})^{(1-x)} \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{(x \cdot K_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3})^x + ((1-x) \cdot K_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3})^{(1-x)}} \quad (3.11)$$

donde  $x$  es  $X_{\text{CdCO}_3}$  y  $(1-x)$  es  $X_{\text{CaCO}_3}$ . Por otra parte, una forma alternativa de evaluar la sobresaturación en un sistema SS-SA ha sido propuesta por Astilleros *et al.* (2003) donde la sobresaturación ( $\delta$ ) viene dada por:

$$\delta(X_{\text{CdCO}_3}) = \frac{a(\text{Cd}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{X_{\text{CdCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CdCO}_3} \cdot K_{\text{CdCO}_3}} \quad (3.12)$$

$$\delta(X_{\text{CaCO}_3}) = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{X_{\text{CaCO}_3} \cdot \gamma_{\text{CaCO}_3} \cdot K_{\text{CaCO}_3}} \quad (3.13)$$

Estas funciones consideran no solo la composición de la fase final termodinámicamente estable, sino también la composición del primer núcleo.

Las **Tablas 3.1-3** resumen los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos macroscópicos de sorción llevados a cabo.

Exp.	t	pH	Alc.	Ca <sub>tot</sub>	Cd <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
1Cd Inicial	0	6,50	0,00	0,000	0,100	0,0000	0,0000	0,0044	0,0
1-15`a-c	0,25	6,74	0,12	0,150	0,041	0,0012	0,0009	1,3804	58,9
1-30`a-c	0,5	6,82	0,16	0,226	0,049	0,0029	0,0021	2,5704	51,2
1-45`a-c	0,75	6,75	0,19	0,226	0,049	0,0030	0,0021	2,6303	50,6
1-001Ha-c	1	7,01	0,22	0,327	0,050	0,0087	0,0063	5,4954	49,8
1-001H30a-c	1.5	7,12	0,30	0,622	0,041	0,0275	0,0200	7,4131	59,0
1-002Ha-c	2	7,19	0,36	0,526	0,022	0,0331	0,0240	5,6234	78,2
1-003Ha-c	3	7,30	0,44	0,560	0,013	0,0550	0,0398	5,3703	86,7
1-004Ha-c	4	7,03	0,47	0,787	0,015	0,0437	0,0309	3,3884	85,0
1-005Ha-c	5	7,67	0,61	0,628	0,006	0,1995	0,1413	7,2444	94,3
1-007Ha-c	7	7,76	0,64	1,153	0,008	0,4365	0,3162	12,8825	91,7
1-009Ha-c	9	7,74	0,75	1,001	0,002	0,4365	0,3090	3,8905	97,8
1-012Ha-c	12	7,81	0,91	1,012	0,001	0,6166	0,4467	3,4674	98,6
1-016Ha-c	16	7,72	0,92	0,681	<i>l.d.</i>	0,3548	0,2570	--	≈ 100
1-024Ha-c	24	7,84	0,99	1,236	<i>l.d.</i>	0,8511	0,6166	--	≈ 100
1-032Ha-c	32	7,96	1,24	0,804	<i>l.d.</i>	0,9550	0,6761	--	≈ 100
1-048Ha-c	48	8,12	0,85	1,009	<i>l.d.</i>	1,1482	0,8318	--	≈ 100
1-072Ha-c	72	8,05	1,17	1,915	<i>l.d.</i>	2,3442	1,6596	--	≈ 100

**Tabla 3.1-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de CdCl<sub>2</sub> inicial = 0,1 mmol/L.  $t$  = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Cd<sub>tot</sub> = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución; *l.d.* = valores por debajo del límite de detección.

Exp.	t	pH	Alc.	Ca <sub>tot</sub>	Cd <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
Cd Inicial	0	6,50	0,00	0,000	0,044	0,0000	0,0000	0,0017	0,0
Cd0.25a-c	0,25	6,28	0,12	0,129	0,043	0,0004	0,0003	0,4169	2,5
Cd0.5a-c	0,5	6,40	0,18	0,184	0,041	0,0010	0,0007	0,7586	6,5
Cd0.75a-c	0,75	6,90	0,23	0,316	0,040	0,0068	0,0045	2,8184	9,4
Cd1a-c	1	6,72	0,25	0,402	0,034	0,0062	0,0041	1,7378	22,5
Cd1.5a-c	1.5	6,79	0,31	0,592	0,029	0,0126	0,0083	1,9953	35,4
Cd2a-c	2	6,93	0,38	0,535	0,023	0,0191	0,0126	2,6915	48,7
Cd4a-c	4	7,00	0,52	1,042	0,018	0,0562	0,0372	3,1623	59,3
Cd9a-c	9	7,63	0,70	1,186	<i>l.d.</i>	0,3631	0,2399	--	≈ 100
Cd12a-c	12	8,05	0,73	0,996	<i>l.d.</i>	0,8511	0,5623	--	≈ 100
Cd16a-c	16	8,05	0,50	0,961	<i>l.d.</i>	0,5623	0,3715	--	≈ 100
Cd24a-c	24	7,74	0,85	1,577	<i>l.d.</i>	0,7080	0,4677	--	≈ 100
Cd36a-c	36	7,92	0,93	1,138	<i>l.d.</i>	0,8710	0,5754	--	≈ 100
Cd48a-c	48	7,98	0,81	1,166	<i>l.d.</i>	0,8913	0,5888	--	≈ 100
Cd72a-c	72	8,10	0,87	1,000	<i>l.d.</i>	1,1220	0,7413	--	≈ 100

**Tabla 3.2-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inicial = 0,05 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Cd<sub>tot</sub> = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución; *l.d.* = valores por debajo del límite de detección.

Exp.	t	pH	Alc.	Ca <sub>tot</sub>	Cd <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
2Cd Inicial	0	6,50	0,00	0,000	0,010	0,0000	0,0000	0,0004	0,0
2Cd0.25a-c	0,25	7,38	0,15	0,140	<i>l.d.</i>	0,0065	0,0043	--	≈ 100
2Cd0.5a-c	0,5	7,95	0,20	0,157	<i>l.d.</i>	0,0339	0,0224	--	≈ 100
2Cd0.75a-c	0,75	8,88	0,24	0,218	<i>l.d.</i>	0,4169	0,2754	--	≈ 100
2Cd1a-c	1	7,95	0,27	0,109	<i>l.d.</i>	0,0316	0,0209	--	≈ 100
2Cd1.5a-c	1,5	8,59	0,34	0,145	<i>l.d.</i>	0,2239	0,1479	--	≈ 100
2Cd2a-c	2	8,13	0,35	0,210	<i>l.d.</i>	0,1175	0,0776	--	≈ 100
2Cd4a-c	4	8,98	0,43	0,273	<i>l.d.</i>	1,1220	0,7413	--	≈ 100
2Cd6a-c	6	8,79	0,40	0,203	<i>l.d.</i>	0,5370	0,3548	--	≈ 100
2Cd9a-c	9	8,49	0,50	0,248	<i>l.d.</i>	0,4266	0,2818	--	≈ 100
2Cd12a-c	12	8,12	0,44	0,678	<i>l.d.</i>	0,4169	0,2754	--	≈ 100
2Cd16a-c	16	8,33	0,46	0,521	<i>l.d.</i>	0,5495	0,3631	--	≈ 100
2Cd24a-c	24	8,42	0,39	1,079	<i>l.d.</i>	1,0715	0,7080	--	≈ 100
2Cd48a-c	48	8,88	0,34	0,526	<i>l.d.</i>	1,3183	0,8710	--	≈ 100
2Cd72a-c	72	7,61	0,76	0,984	<i>l.d.</i>	0,3162	0,2089	--	≈ 100

**Tabla 3.3-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inicial = 0,01 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Cd<sub>tot</sub> = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución; *l.d.* = valores por debajo del límite de detección.

**3.2.1.1- Evolución de las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$**

Las Fig. 3.3-5 muestran la evolución de la concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo para los diferentes experimentos de sorción realizados. Se puede observar un importante descenso de la concentración del  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  presente en la solución acuosa durante las primeras horas del experimento. El tiempo requerido en cada caso para que la concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  alcance niveles por debajo del límite de detección del aparato (espectrómetro de absorción atómica) depende de la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$  en la solución. En el caso de los experimentos llevados a cabo con una concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$  de 0,01 mmol/L (Fig. 3.5), la concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  medida se sitúa por debajo del límite de detección para tiempos de reacción inferiores a 0,25 horas. Para concentraciones mayores de  $\text{CdCl}_2$  (Fig. 3.3-4), este límite se alcanza al cabo de unas pocas horas (10 y 6 horas para los experimentos de 0,1 y 0,05 mmol/L, respectivamente).

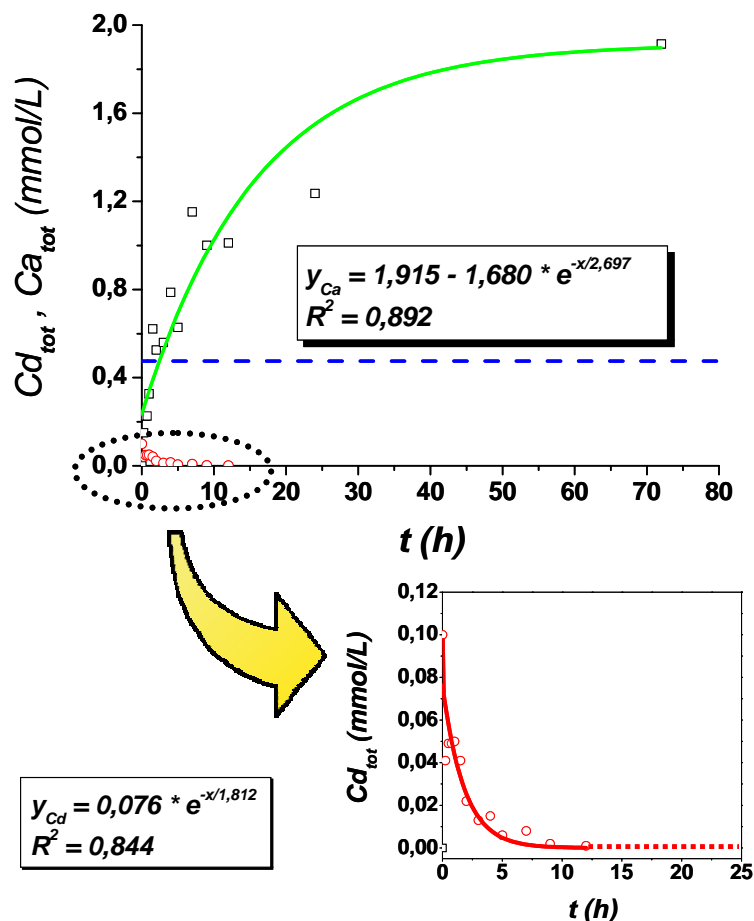
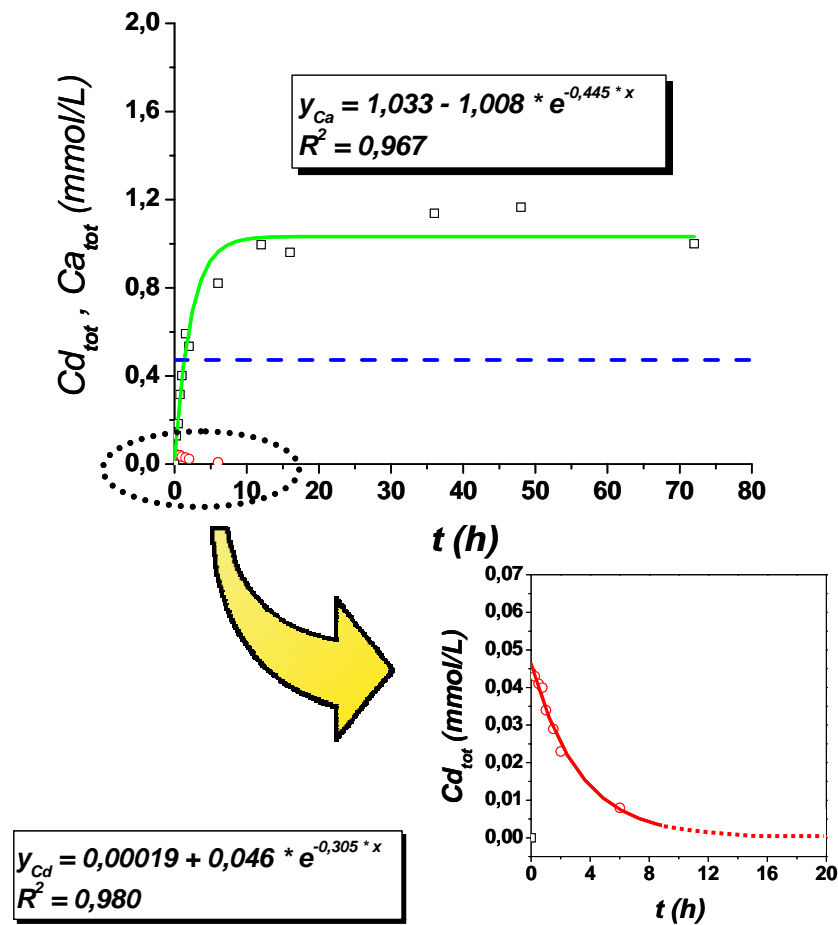


Fig. 3.3-. Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,1$  mmol/L. La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.

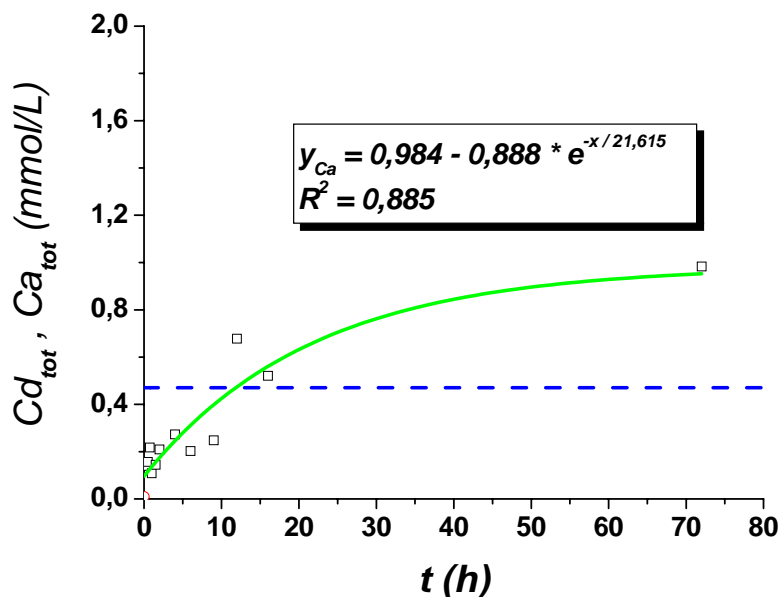
Estas variaciones de concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  frente al tiempo se pueden ajustar a funciones de descenso exponencial. Esta función muestra un descenso rápido en las primeras horas de reacción, seguido de una suave reducción de la concentración hasta alcanzar un valor próximo a cero para tiempos de reacción prolongados. Por lo tanto, para las concentraciones estudiadas, se produce la eliminación total de cadmio de la solución (o al menos, la concentración de este metal en la solución queda por debajo del límite de detección de la absorción atómica), en periodos de tiempo relativamente cortos.



**Fig. 3.4.** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,05 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

En cuanto a la evolución de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en estos experimentos, se observa un aumento rápido durante las primeras horas. Como es lógico, este incremento está relacionado con la disolución de los cristales de aragonito en contacto con la solución. Como se puede observar en las **Fig. 3.3-5**, se parte de soluciones donde la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  es

igual a cero. Según transcurre el tiempo, esta concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  va aumentando hasta alcanzar un valor que se mantiene aproximadamente constante para tiempos más prolongados de interacción.



**Fig. 3.5-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (la concentración se sitúa por debajo del límite de detección del AAS) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,01$  mmol/L. La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.

### 3.2.1.2- Variación de la alcalinidad y del pH

Las Fig. 3.6-8 muestran la variación de la alcalinidad con respecto al tiempo para las tres concentraciones iniciales de cadmio consideradas. Estas figuras muestran claramente como la alcalinidad aumenta rápidamente y de manera constante durante las primeras horas de interacción. Posteriormente, la velocidad de aumento de la alcalinidad se reduce, hasta alcanzar un valor constante que depende de la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$  utilizada (1,20, 0,95 y 0,60 mmol/L para soluciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,1, 0,05$  y  $0,01$  mmol/L, respectivamente). Estos límites se alcanzan más rápidamente cuanto mayor es la concentración inicial de cadmio en la solución. De esta forma, en los experimentos realizados con las concentraciones de partida más altas (0,1 y 0,05 mmol/L), las alcalinidades máximas se alcanzan en periodos de tiempo relativamente cortos (16-24 horas), mientras que para concentraciones iniciales de

cadmio más bajas (0,01 mmol/L), no se alcanza un valor constante de alcalinidad hasta transcurridos varios días (> 72 horas).

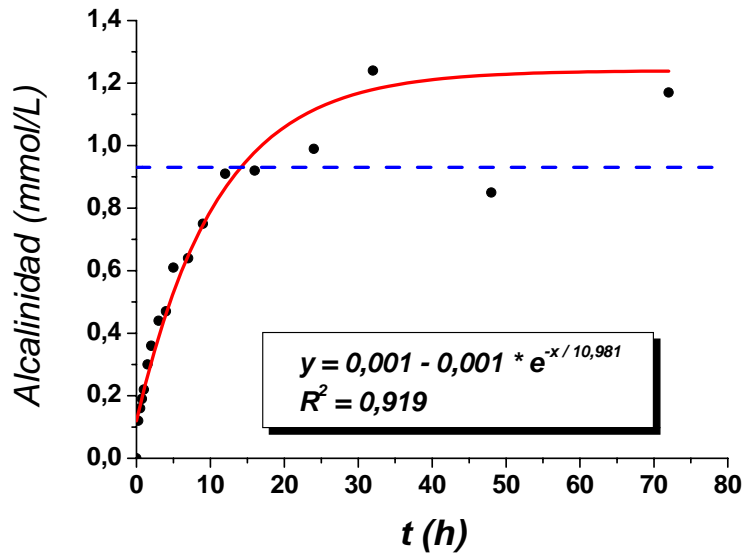


Fig. 3.6- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,1$  mmol/L. La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.

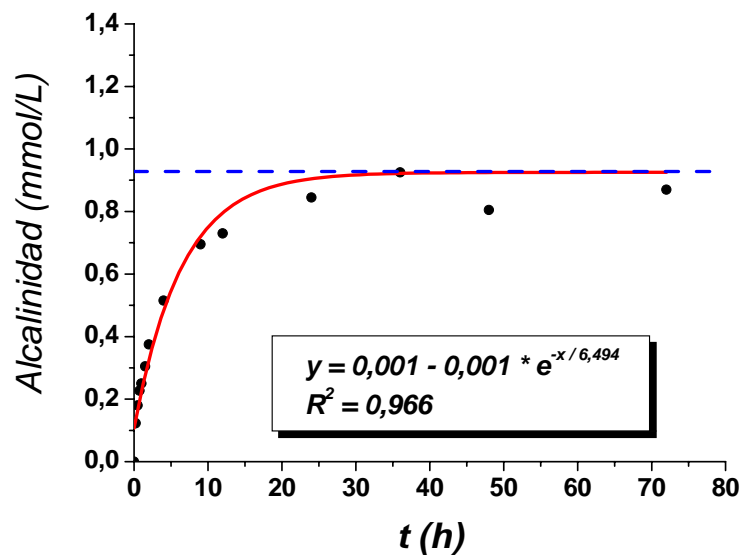
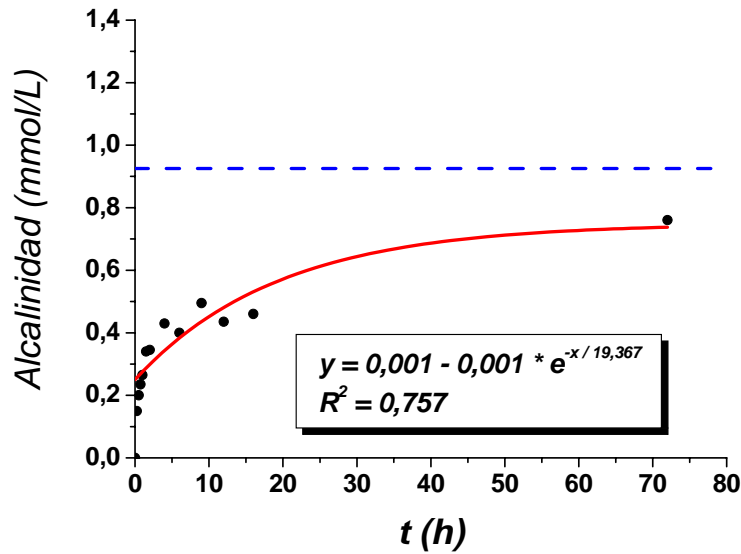
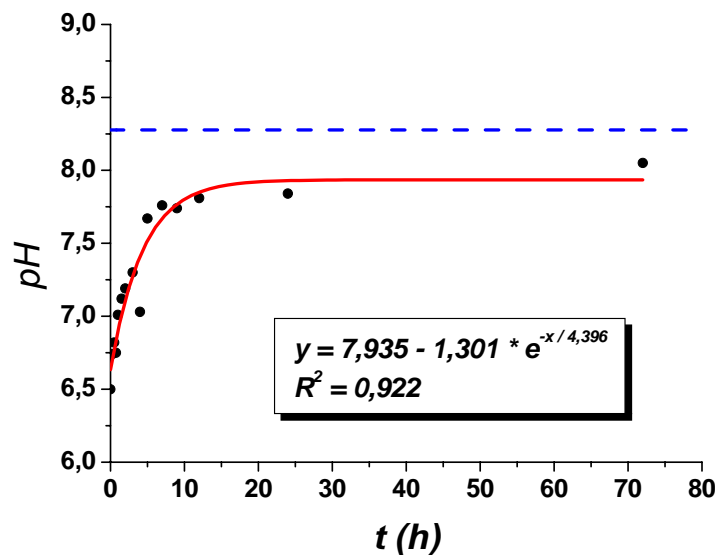


Fig. 3. 7- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,05$  mmol/L. La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.

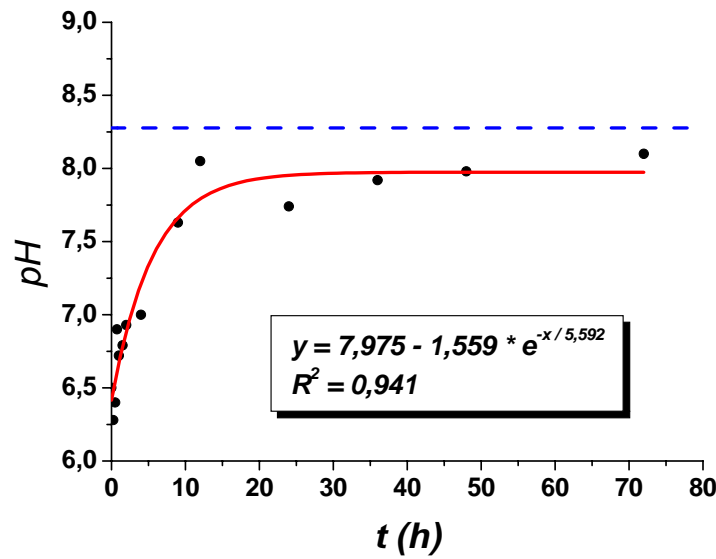


**Fig. 3.8-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,01 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

El pH muestra una tendencia parecida a la observada en la evolución de la alcalinidad (**Fig. 3.9-10**). De esta forma, se produce un aumento rápido del pH al inicio de los experimentos, seguido de un incremento más lento. Para tiempos de reacción prolongados, el pH de la solución se estabiliza en valores entre 8,0 y 8,5.



**Fig. 3.9-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CdCl}_2 = 0,1 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa el pH máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .



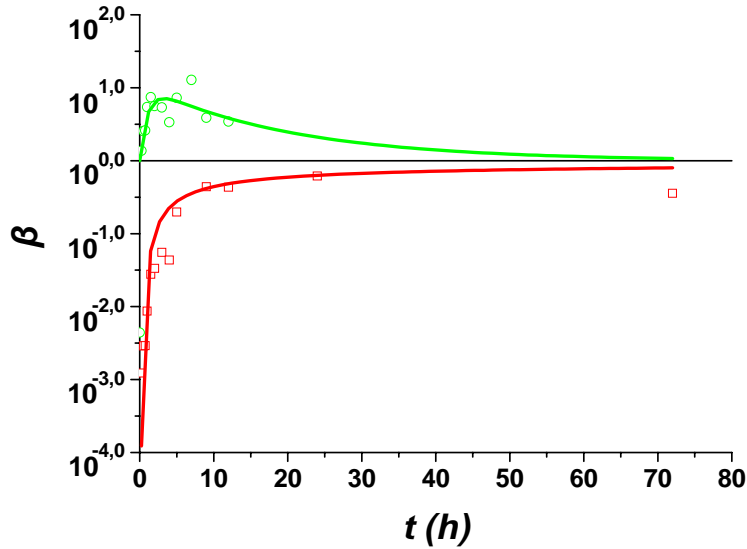
**Fig. 3.10-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CdCl}_2 = 0,05 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa el pH máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

### 3.2.1.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

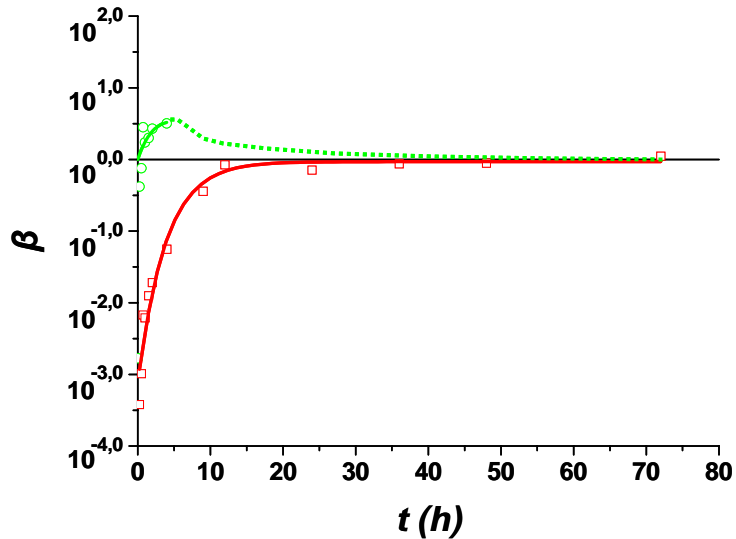
Las **Fig. 3.11-12** muestran la evolución de la sobresaturación de la solución con respecto a las fases  $\text{CdCO}_3$  ( $\beta_{\text{otavita}}$ ) y  $\text{CaCO}_3$  ( $\beta_{\text{calcita}}$ ) para los experimentos realizados con aragonito. Estos valores fueron calculados utilizando los datos de concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Cd}_{\text{tot}}$ , pH y alcalinidad obtenidos previamente y aplicando el programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En todos los casos, la solución se encontraba subsaturada con respecto a todas las fases consideradas en el momento de iniciarse los experimentos ( $t = 0$ ).

Como se puede observar en la **Fig. 3.11**, la sobresaturación con respecto a otavita ( $\beta_{\text{otavita}}$ , línea roja) aumenta rápidamente, situándose de forma inmediata en valores por encima de la saturación (línea horizontal,  $\beta = 1,0$ ). El máximo de sobresaturación se alcanza en un tiempo de interacción corto ( $t < 1$  hora). A continuación, la sobresaturación de la solución con respecto a otavita desciende, aproximándose a la saturación. Para las diferentes concentraciones, se observa que los valores máximos de sobresaturación alcanzados son tanto

más altos cuanto mayor es la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$  en la solución. Igualmente, cuanto menor es la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$ , el sistema tarda más tiempo en alcanzar la sobresaturación máxima.



**Fig. 3.11-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y otavita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  de concentración 0,1 mmol/L.

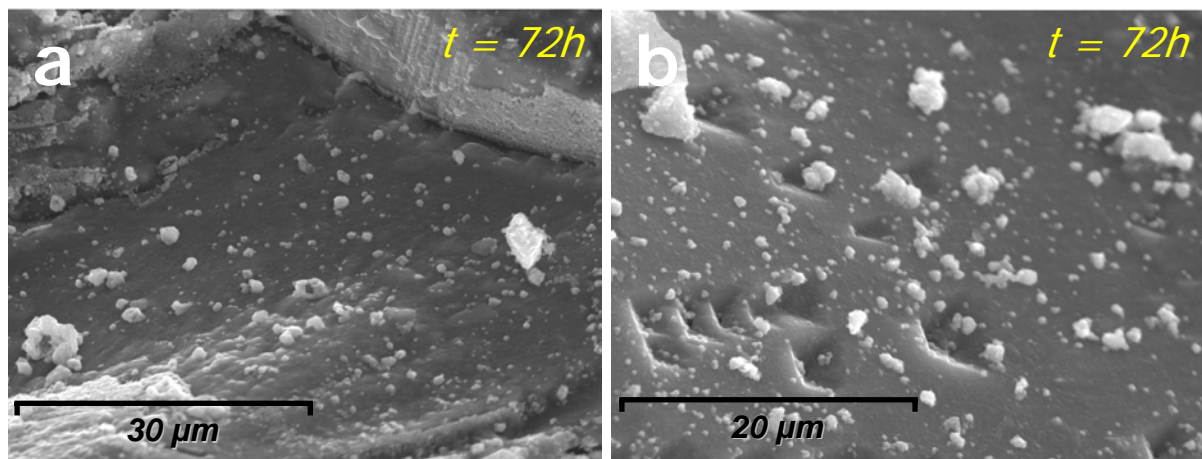


**Fig. 3.12-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y otavita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  de concentración 0,05 mmol/L.

Aunque también se ha calculado la evolución de la sobresaturación para el aragonito, con el fin de simplificar la visualización de los datos, la sobresaturación con respecto a esta fase no se ha representado, ya que su evolución es idéntica al de la calcita, pero con valores de sobresaturación ligeramente inferiores, ya que es una fase ligeramente más soluble. Como se puede observar en las *Fig. 3.11-12*, los valores de  $\beta_{\text{calcita}}$  de la solución acuosa aumentan paulatinamente hasta alcanzar niveles próximos a la saturación ( $\beta = 1,0$ ).

### 3.2.1.4- Análisis SEM y DRX

Una vez transcurrido el tiempo de reacción para cada experimento, las soluciones acuosas se separaron de los fragmentos de aragonito. Estos fragmentos, se secaron y se guardaron para su posterior análisis bajo microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Bajo microscopio electrónico de barrido se puede observar sobre los fragmentos de aragonito la formación de precipitados de pequeña extensión, distribuidos preferentemente en el interior de grietas y fracturas de los cristales (*Fig. 3.13*). Los análisis de DRX de polvo (*Fig. 3.14*) de estos cristales no muestran la presencia de ninguna fase diferente a aragonito, debido probablemente a la pequeña cantidad del nuevo precipitado dispuesto sobre la superficie.



*Fig. 3.13-* Imágenes de microscopio electrónico de barrido de la superficie de aragonito interaccionada con soluciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,1 \text{ mmol/L}$  durante 72 horas. Las imágenes muestran la presencia de pequeños precipitados distribuidos de forma aleatoria sobre la superficie. a) Exp. 1-072Ha, b) Exp. 1-072Hb.

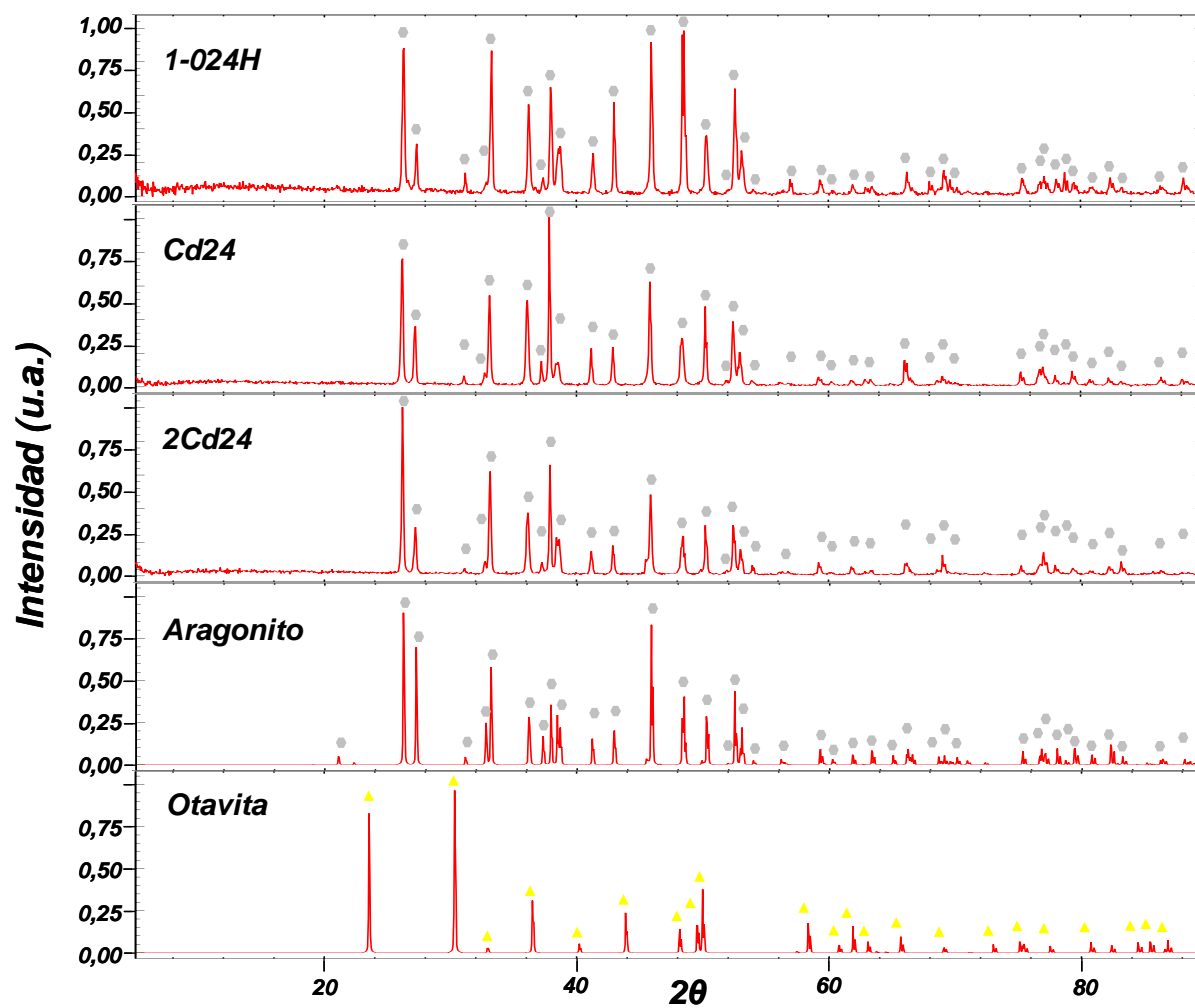


Fig 3.14- Difractogramas de las muestras interaccionadas con soluciones de  $\text{CdCl}_2$  de 0,1 (1-024H), 0,05 (Cd24) y 0,01 mmol/L (2Cd24), durante 24 horas. También se muestran los difractogramas de las fases aragonito y otavita como referencia.

### 3.2.2- Cd: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CdCl}_2$ con cristales de calcita

Por otro lado, se han realizado experimentos utilizando fragmentos de calcita, con el fin de comparar el comportamiento de sorción de cadmio sobre estos dos polimorfos. Las *Tablas 3.4-6* resumen los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos realizados usando cristales de calcita.

Exp.	t	pH	Alc.	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Cd}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
Inicial	0	5,66	0,00	0,000	0,049	0,0000	0,0000	0,0027	0,0
CAL05-15a-c	0,25	6,34	0,07	0,020	0,043	0,0000	0,0000	0,3548	12,5
CAL05-30a-c	0,5	6,65	0,09	0,026	0,043	0,0001	0,0001	0,9333	11,4
CAL05-45a-c	0,75	6,60	0,08	0,029	0,044	0,0001	0,0001	0,7413	10,9
CAL05-60a-c	1	6,53	0,10	0,038	0,045	0,0002	0,0001	0,8128	7,4
CAL05-90a-c	1,5	7,10	0,13	0,040	0,047	0,0009	0,0006	3,9811	4,7
CAL05-3a-c	3	6,58	0,10	0,039	0,043	0,0002	0,0001	0,8710	11,5
CAL05-4a-c	4	6,75	0,10	0,040	0,043	0,0003	0,0002	1,2883	11,9
CAL05-6a-c	6	7,05	0,13	0,040	0,042	0,0007	0,0005	3,2359	13,7
CAL05-9a-c	9	6,79	0,13	0,050	0,043	0,0005	0,0004	1,8197	11,4
CAL05-12a-c	12	6,95	0,12	0,046	0,040	0,0006	0,0005	2,2387	18,2
CAL05-16a-c	16	6,79	0,10	0,038	0,044	0,0003	0,0002	1,4454	9,7
CAL05-24a-c	24	6,55	0,22	0,067	0,021	0,0007	0,0005	0,8710	56,5
CAL05-32a-c	32	6,55	0,18	0,066	0,025	0,0005	0,0004	0,8511	48,4
CAL05-48a-c	48	6,51	0,17	0,068	0,027	0,0005	0,0003	0,7763	45,3
CAL05-72a-c	72	6,67	0,21	0,084	0,017	0,0011	0,0008	0,8913	64,5

*Tabla 3.4- Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inicial = 0,05 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución.*

Exp.	t	pH	Alc.	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Cd}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
Inicial	0	5,65	0,00	0,000	0,025	0,0000	0,0000	0,0005	0,0
CAL025-16a-c	16	6,78	0,13	0,048	0,019	0,0005	0,0004	0,8128	20,6
CAL025-24a-c	24	6,60	0,20	0,069	0,007	0,0007	0,0005	0,3090	69,9
CAL025-32a-c	32	6,66	0,21	0,068	0,010	0,0008	0,0006	0,5129	58,8
CAL025-48a-c	48	6,71	0,22	0,075	0,009	0,0011	0,0008	0,5496	62,6
CAL025-72a-c	72	6,72	0,20	0,078	0,006	0,0011	0,0008	0,3388	75,1

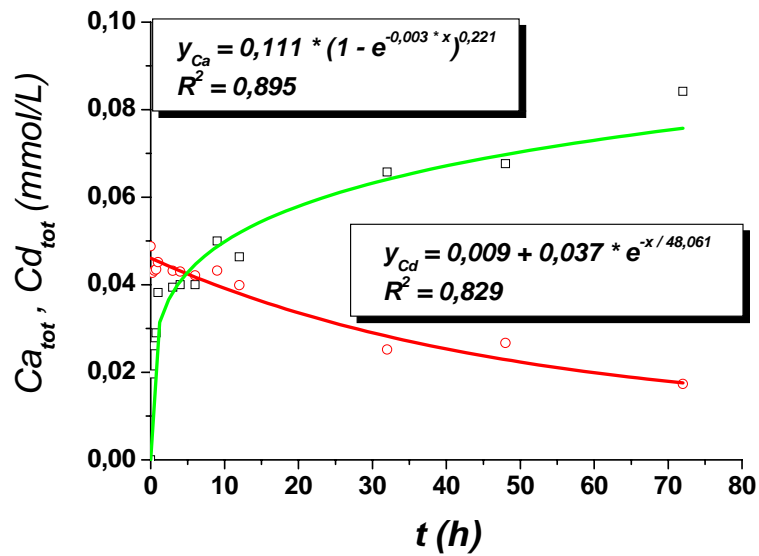
*Tabla 3.5- Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inicial = 0,025 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución.*

Exp.	t	pH	Alc.	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Cd}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{otavita}}$	Efect. %
Inicial Cd0.01	0	5,63	0,00	0,000	0,008	0,0000	0,0000	0,0005	0,0
CAL01-15a-c	0,25	6,87	0,08	0,025	0,006	0,0002	0,0001	0,2138	19,1
CAL01-30a-c	0,5	6,79	0,09	0,030	0,007	0,0002	0,0002	0,2042	16,9
CAL01-45a-c	0,75	6,81	0,10	0,032	0,006	0,0003	0,0002	0,2239	21,3
CAL01-60a-c	1	6,68	0,11	0,037	0,006	0,0003	0,0002	0,1820	21,3
CAL01-90a-c	1,5	6,97	0,11	0,028	0,007	0,0004	0,0003	0,3981	11,3
CAL01-3a-c	3	7,74	0,23	0,041	0,005	0,0068	0,0048	3,3884	36,9
CAL01-4a-c	4	7,33	0,13	0,048	0,006	0,0017	0,0012	0,8318	30,8
CAL01-6a-c	6	7,21	0,14	0,051	0,005	0,0015	0,0011	0,6026	39,1
CAL01-9a-c	9	7,01	0,17	0,062	0,005	0,0014	0,0010	0,5012	33,6
CAL01-12a-c	12	8,12	0,14	0,053	0,003	0,0123	0,0089	2,8184	63,8
CAL01-16a-c	16	8,76	0,23	0,053	0,002	0,0832	0,0589	12,8825	74,2
CAL01-24a-c	24	6,55	0,20	0,067	0,001	0,0006	0,0005	0,0407	86,6
CAL01-48a-c	48	6,67	0,26	0,090	0,002	0,0014	0,0010	0,1122	78,0
CAL01-72a-c	72	6,55	0,24	0,076	0,001	0,0008	0,0006	0,0603	83,4

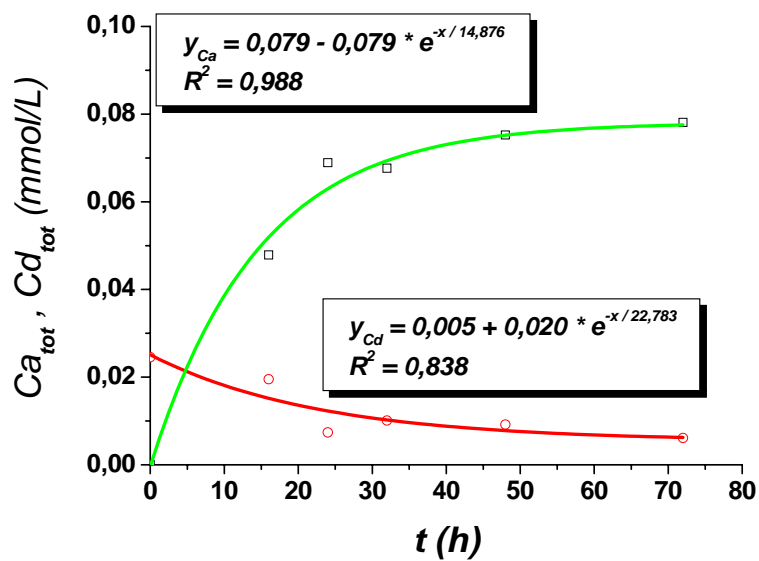
**Tabla 3.6-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inicial = 0,01 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  = Concentración de cadmio en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de cadmio de la solución.

### 3.2.2.1- Evolución de las concentraciones de $\text{Cd}_{\text{tot}}$ y $\text{Ca}_{\text{tot}}$

Al contrario de lo observado en el caso del aragonito, la sorción de cadmio sobre calcita es muy limitada. Las **Fig. 3.15-17** muestran las variaciones en las concentraciones de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo, para las tres concentraciones iniciales de  $\text{CdCl}_2$  utilizadas. En estas gráficas se observa que la cinética de sorción del cadmio sobre calcita es muy lenta en comparación a la del aragonito. Además, en ninguno de los experimentos llevados a cabo con calcita la concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  se ha reducido por debajo del límite de detección de la absorción atómica, incluso para tiempos de reacción prolongados. Otra característica relevante es que cuanto menor es la concentración de  $\text{CdCl}_2$ , menor es la proporción de cadmio eliminado y más lento es el proceso de sorción. Así, para concentraciones iniciales de  $\text{CdCl}_2$  de 0,05 mmol/L, el tiempo requerido para que la concentración se reduzca hasta 0,01 mmol/L es de 12 horas, para 0,025 mmol/L se requieren entre 16 y 24 horas, y, por último, para concentraciones de partida de 0,01 mmol/L, el tiempo requerido es superior a 72 horas. Por tanto, la eliminación de cadmio utilizando calcita es lenta y limitada, incluso a muy bajas concentraciones.



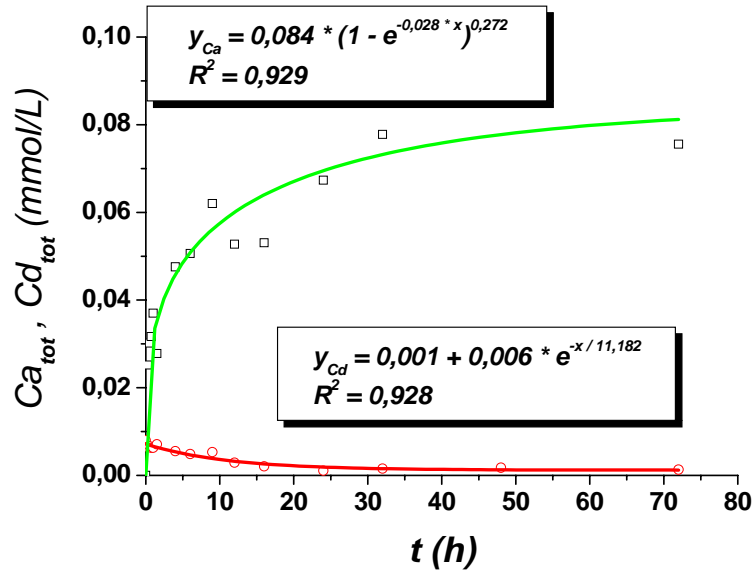
**Fig. 3.15** -. Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,05$  mmol/L.



**Fig. 3.16**-. Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,025$  mmol/L.

En cuanto a la evolución de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ , se observa una pauta similar a la observada para el caso del aragonito. Existe un aumento rápido de la concentración en los primeros instantes de reacción, seguido de un periodo en el que la concentración se

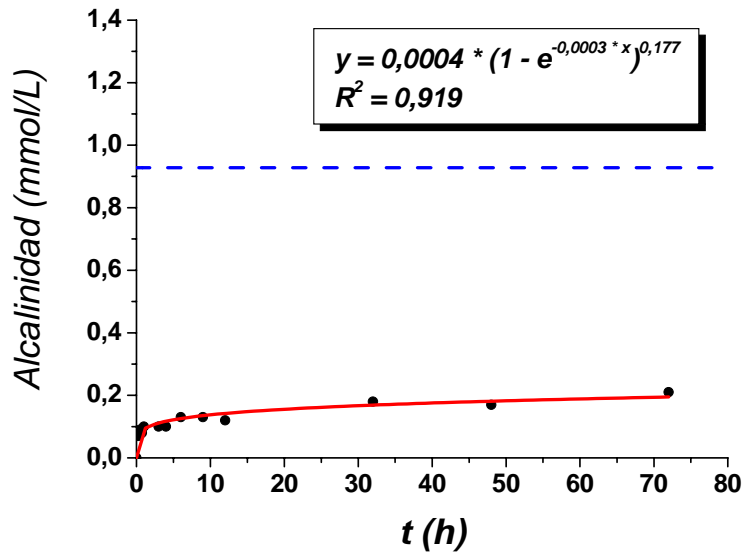
incrementa más lentamente, hasta alcanzar un nivel donde la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  permanece estable. A pesar de ello, los niveles finales de concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ , son apreciablemente menores que los alcanzados en la interacción con aragonito.



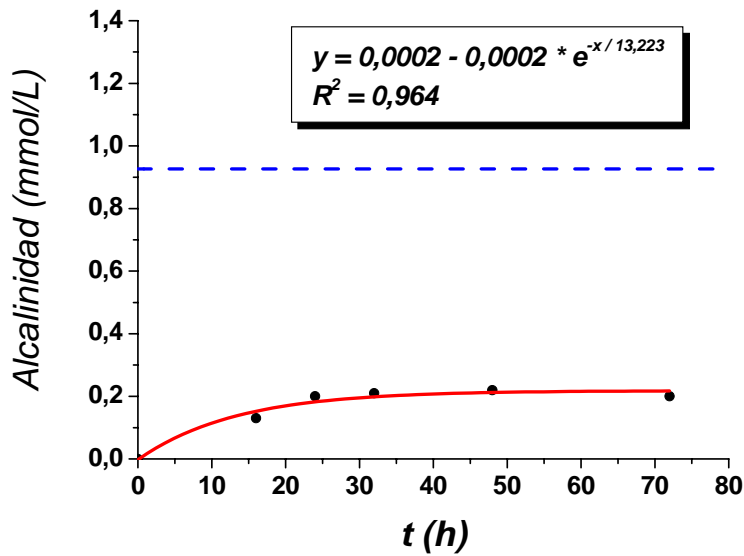
**Fig. 3.17-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CdCl}_2 = 0,01$  mmol/L.

### 3.2.2.2- Variación de la alcalinidad y del pH

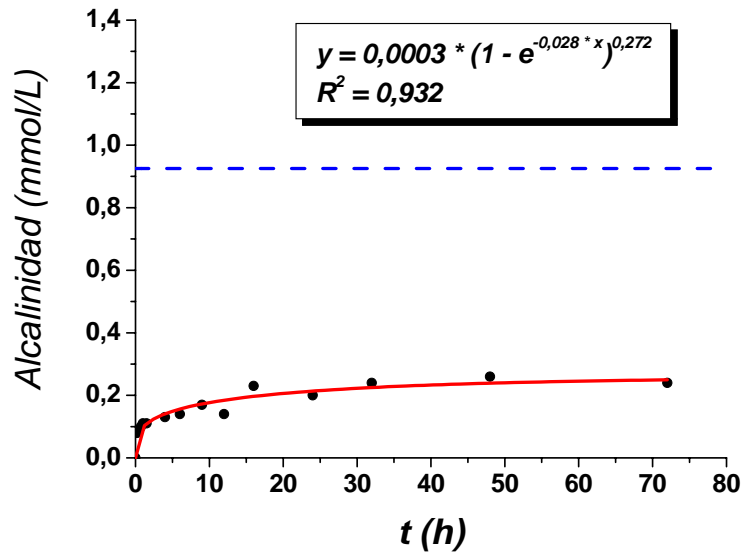
La variación de la alcalinidad con el tiempo para los experimentos con calcita se puede observar en las **Fig. 3.18-20**. Para las tres concentraciones estudiadas se han obtenido valores de alcalinidad y evoluciones similares. Esta evolución consistió, como en casos anteriores, en un aumento rápido, durante los primeros minutos, seguido de un suave incremento para tiempos de reacción prolongados. A pesar de que la pauta de variación de la alcalinidad es similar a la observada en los experimentos con aragonito, la concentración de especies carbonatadas disueltas es menor, alcanzándose unos valores que en ningún caso superan los 0,25 mmol/L. Comparando el parámetro entre los dos polimorfos, se observa una importante diferencia entre los valores de alcalinidad que se alcanzan en cada caso: valores entre 3 y 4 veces más altos en el caso del aragonito que para calcita.



**Fig. 3.18-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,05 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

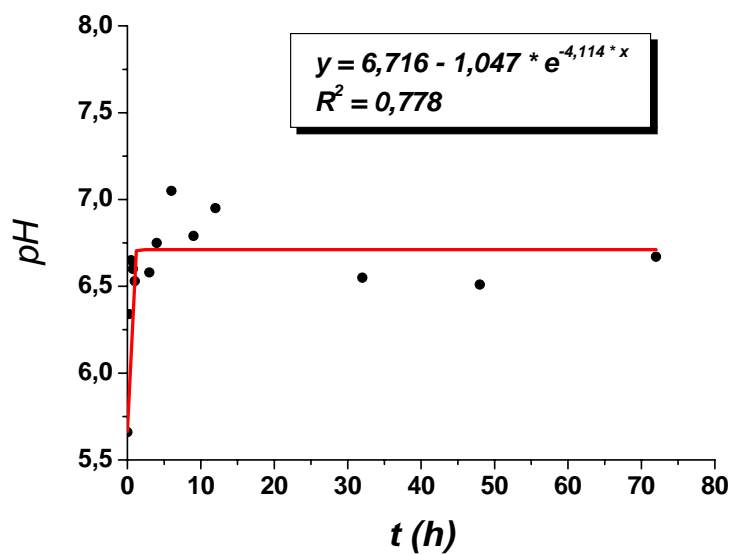


**Fig. 3.19-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,025 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

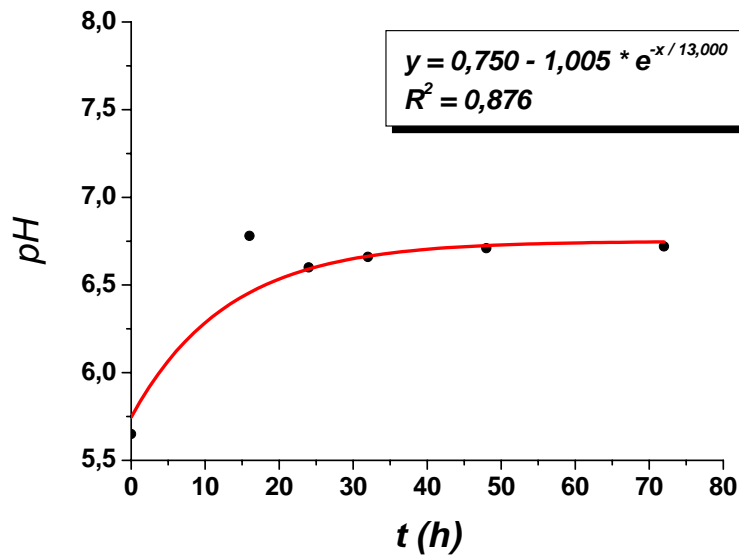


**Fig. 3.20-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,01 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  y con una  $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5} \text{ atm}$ .

Un comportamiento similar se observa al comparar los valores de pH en las soluciones para los diferentes substratos, **Fig. 3.21**. Así, se observa un ligero incremento inicial, hasta alcanzarse un “plateau” para valores de pH entre 6,6 y 6,8. Como se ve, el pH final alcanzado en este caso es muy inferior al pH de las soluciones en las que se han utilizado fragmentos de aragonito (pH entre 8,0 y 8,5).



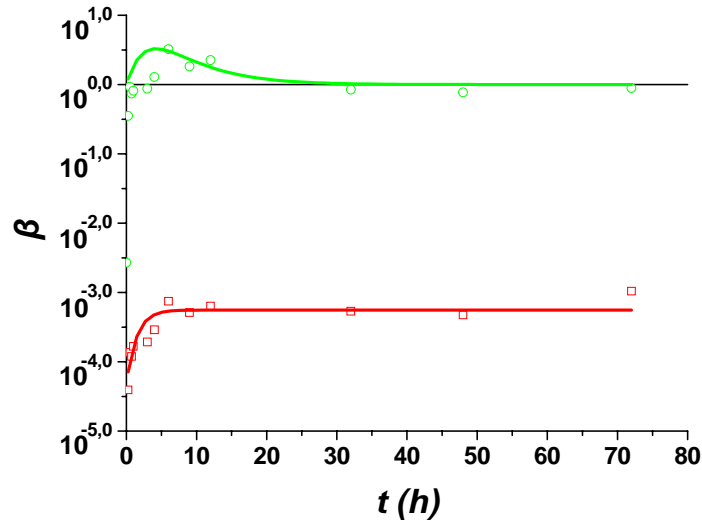
**Fig. 3.21-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CdCl}_2 = 0,05 \text{ mmol/L}$ .



**Fig. 3.22-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CdCl}_2 = 0,025 \text{ mmol/L}$ .

### 3.2.2.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

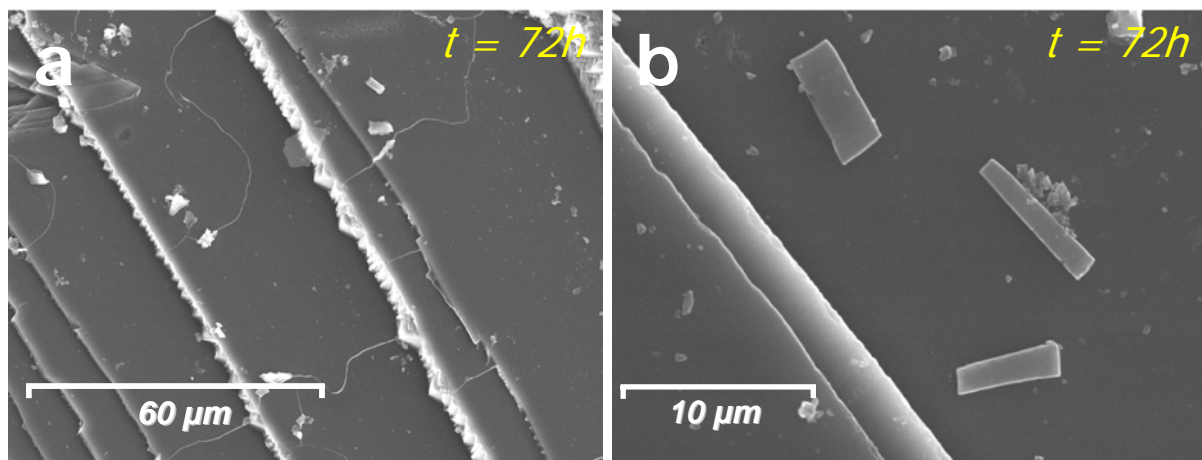
En la **Fig. 3.23** se muestra la evolución de la sobresaturación de la solución acuosa en otavita ( $\beta_{\text{otavita}}$ ) y calcita ( $\beta_{\text{calcita}}$ ). La sobresaturación con respecto a otavita ( $\beta_{\text{otavita}}$ ) aumenta rápidamente hasta situarse en valores por encima de la saturación (línea horizontal,  $\beta = 1,0$ ) en los primeros minutos de reacción. Una vez llegados a un máximo de sobresaturación, los valores empiezan a descender hasta situarse en valores próximos a la saturación. Este comportamiento también se observa en los experimentos en los que se han utilizado fragmentos de aragonito. Sin embargo, al comparar la evolución que presenta la sobresaturación con respecto a calcita ( $\beta_{\text{calcita}}$ ), se observa una clara diferencia. Mientras que en los experimentos llevados a cabo con aragonito (**Fig. 3.11-12**) la sobresaturación con respecto a calcita aumenta hasta alcanzar valores próximos a la saturación ( $\beta = 1,0$ ), no ocurre lo mismo en los experimentos llevados a cabo con calcita (**Fig. 3.23**). En este segundo caso, la sobresaturación con respecto a ambos polimorfos del  $\text{CaCO}_3$  se sitúa en valores que corresponden a la subsaturación, incluso para tiempos de reacción muy prolongados.



**Fig. 3.23-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y otavita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  de concentración 0,05 mmol/L.

### 3.2.2.4- Análisis SEM y DRX

Una vez transcurrido el tiempo de reacción correspondiente para cada experimento, los fragmentos de calcita se separaron de las soluciones acuosas para su posterior análisis bajo microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. En la **Fig. 3.24** se puede observar como la superficie de los cristales no muestra signos de formación de precipitados. Los análisis de DRX tampoco mostraron signos de la presencia de ninguna fase diferente a la calcita (**Fig. 3.25**).



**Fig. 3.24-** Imágenes de microscopio electrónico de barrido de la superficie de calcita interaccionada con soluciones de  $\text{CdCl}_2 = 0,05$  mmol/L durante 72 horas. a) Exp. CAL05-72b, b) Exp. CAL05-72c.

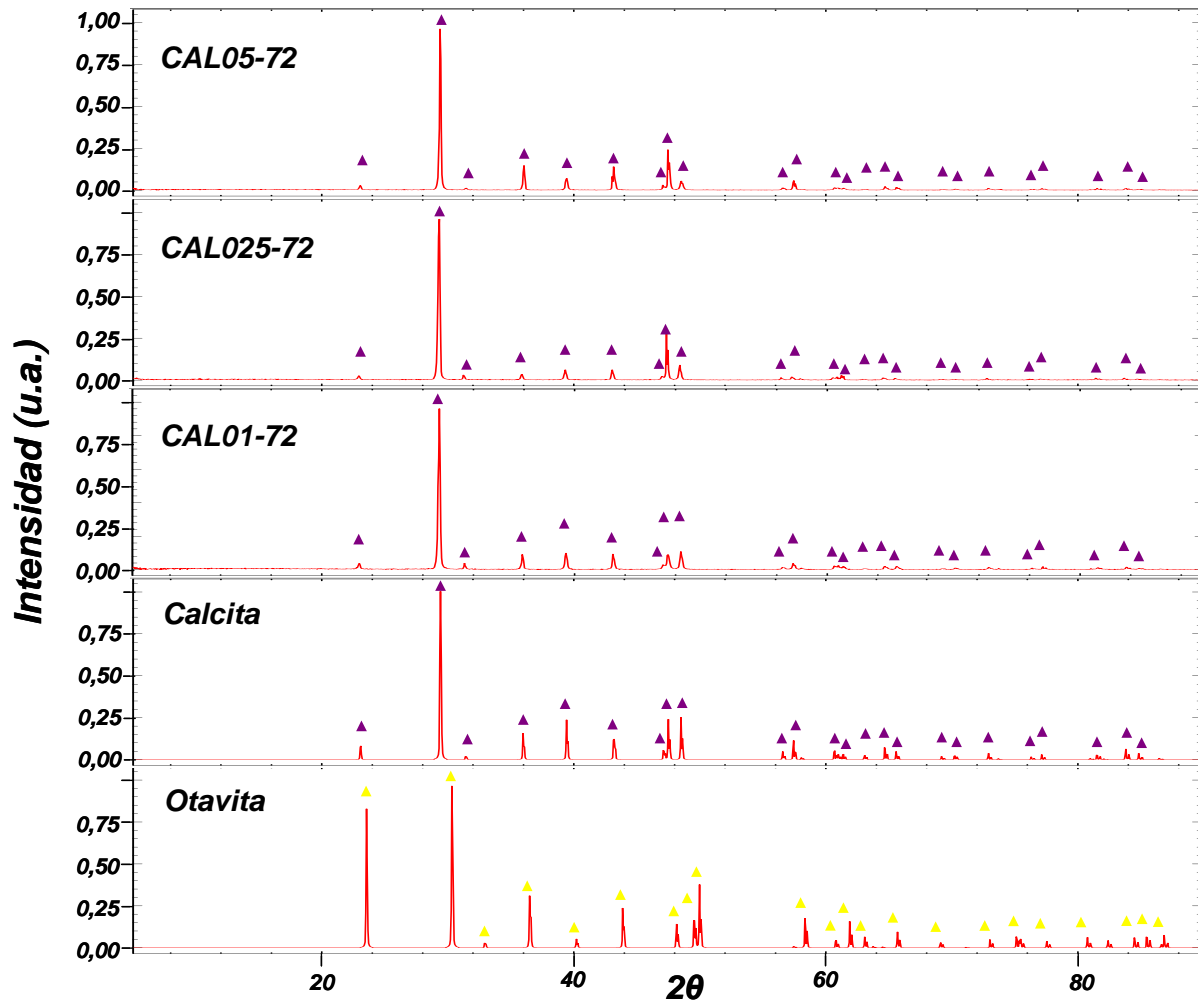


Fig 3.25- Difractogramas de las muestras interaccionadas con soluciones de  $\text{CdCl}_2$  de 0,05 (CAL05-72), 0,025 (CAL025-72) y 0,01 mmol/L (CAL01-72), durante 72 horas. También se muestran los difractogramas de las fases calcita y otavita como referencia.

### 3.2.3- Cd: Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

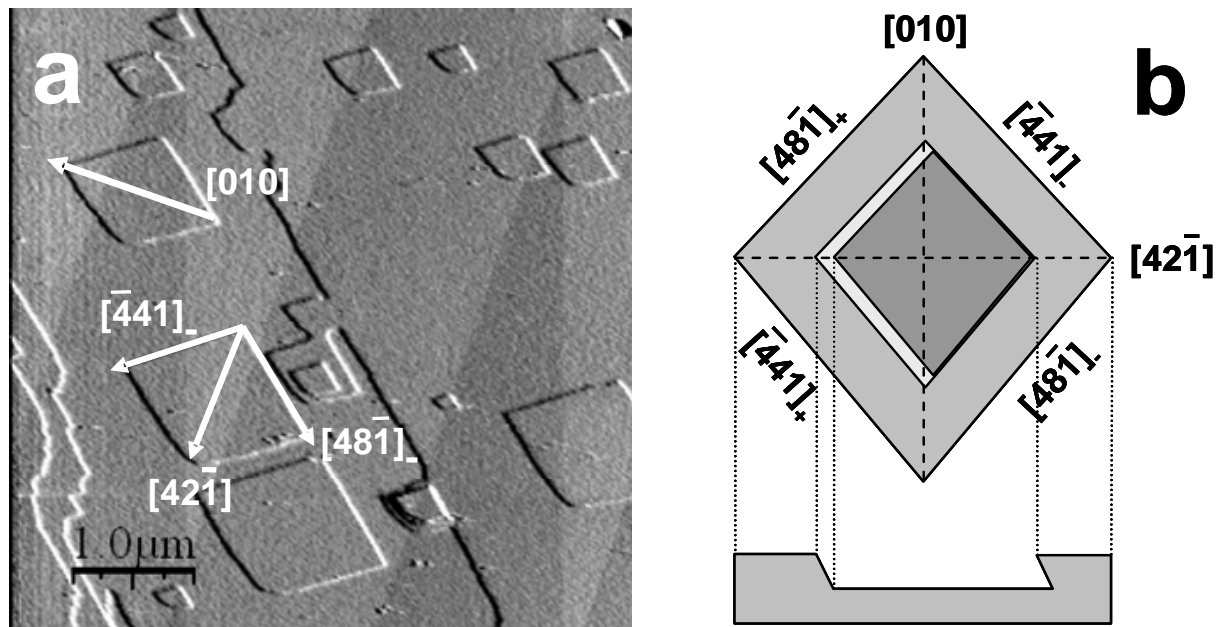
Para el estudio de la interacción de soluciones de  $\text{CdCl}_2$  con calcita se han llevado a cabo una serie de experimentos de microscopía de fuerza atómica (AFM). Como se ha comentado anteriormente, esta técnica permite obtener datos topográficos de la superficie a escala nanométrica y observar la evolución de dicha superficie a lo largo del tiempo. La metodología empleada se encuentra descrita en el *Capítulo 2*. Los experimentos realizados se muestran en la *Tabla 3.7*.

Exp.	$\text{CdCl}_2$	$v_{dis}^{[42\bar{1}]}$	$e_{dis}^{[42\bar{1}]}$	$v_{dis}^{[010]}$	$e_{dis}^{[010]}$	$r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$
Agua	0,000	0,62	0,05	1,31	0,30	0,47
Cd005a-c	0,005	0,66	0,05	1,28	0,08	0,51
Cd01a-e	0,010	1,16	0,57	0,25	0,14	4,59
Cd025a-e	0,025	1,50	0,22	0,29	0,04	5,16
Cd05a-g	0,050	0,45	0,11	0,15	0,02	3,02

**Tabla 3.7-** Experimentos de AFM sobre calcita para las diferentes concentraciones de  $\text{CdCl}_2$  utilizadas (en mmol/L). Se representa también las velocidades (en nm/s) de disolución,  $v_{dis}^{[hkl]}$ , junto con su correspondiente desviación estándar,  $e_{dis}^{[hkl]}$ ;  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  relación morfológica entre las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  de los pozos de disolución.

### 3.2.3.1- Introducción sobre la interacción de la superficie $(10\bar{1}4)$ en agua pura

En cuanto a las medidas realizadas de las tasas de disolución del sustrato  $(10\bar{1}4)$  de la calcita, tanto para el caso de disolución en agua pura como en contacto con soluciones acuosas que contienen  $\text{Cd}^{2+}$ , se han calculado siempre en condiciones estáticas. Con el objetivo de comparar los datos obtenidos con un patrón de referencia, se han realizado experimentos de interacción de la superficie de la calcita en ausencia de contaminante



**Fig. 3.26-** a) Imagen AFM de una superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita en contacto con agua desionizada, mostrando pozos de disolución limitados por los escalones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . b) Esquema de la distribución de los escalones de ángulo obtuso y agudo junto a un perfil a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$ .

Para ello, se hizo pasar agua destilada sobre el cristal, lo que condujo a una leve disolución de la superficie, evidenciada por la formación de pozos de disolución y el retroceso en los escalones de exfoliación. Los pozos de disolución formados muestran una forma romboédrica típica, limitada por las direcciones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$  (**Fig. 3.26**).

Como otros autores han demostrado en trabajos previos (Hillner *et al.*, 1992; Gratz *et al.*, 1993; Dove y Hochella, 1993; Liang y Baer, 1997; Teng *et al.*, 2000), los pozos de disolución de la calcita en agua pura muestran velocidades de disolución diferentes para las diferentes direcciones cristalográficas que los limitan. Así, aquellos escalones que se disponen definiendo un ángulo obtuso con la superficie ( $102^\circ$ ), retroceden a una velocidad mayor que aquellos que forman un ángulo agudo con la superficie ( $78^\circ$ ). Esta disposición proporciona una mayor accesibilidad del solvente en aquellos escalones que forman un ángulo obtuso con la superficie (Hillner *et al.*, 1992; Liang *et al.*, 1996a; Teng *et al.*, 1998), lo que explica la mayor velocidad de disolución. Con el objeto de diferenciar esta característica en los escalones con igual índice, se utilizan subíndices positivos o negativos según estos escalones formen un ángulo obtuso o agudo con la superficie (Staudt *et al.*, 1994).

La diferente velocidad de disolución de los escalones permite establecer con precisión y de una forma sencilla los índices y la orientación de los principales ejes cristalográficos contenidos en el plano  $(10\bar{1}4)$ , como se muestra en la **Fig. 3.26**.

Al poner en contacto soluciones acuosas conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  con la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita se desarrolla un conjunto de fenómenos de interacción relacionados entre sí. Dentro de este conjunto de fenómenos nos centraremos en los siguientes:

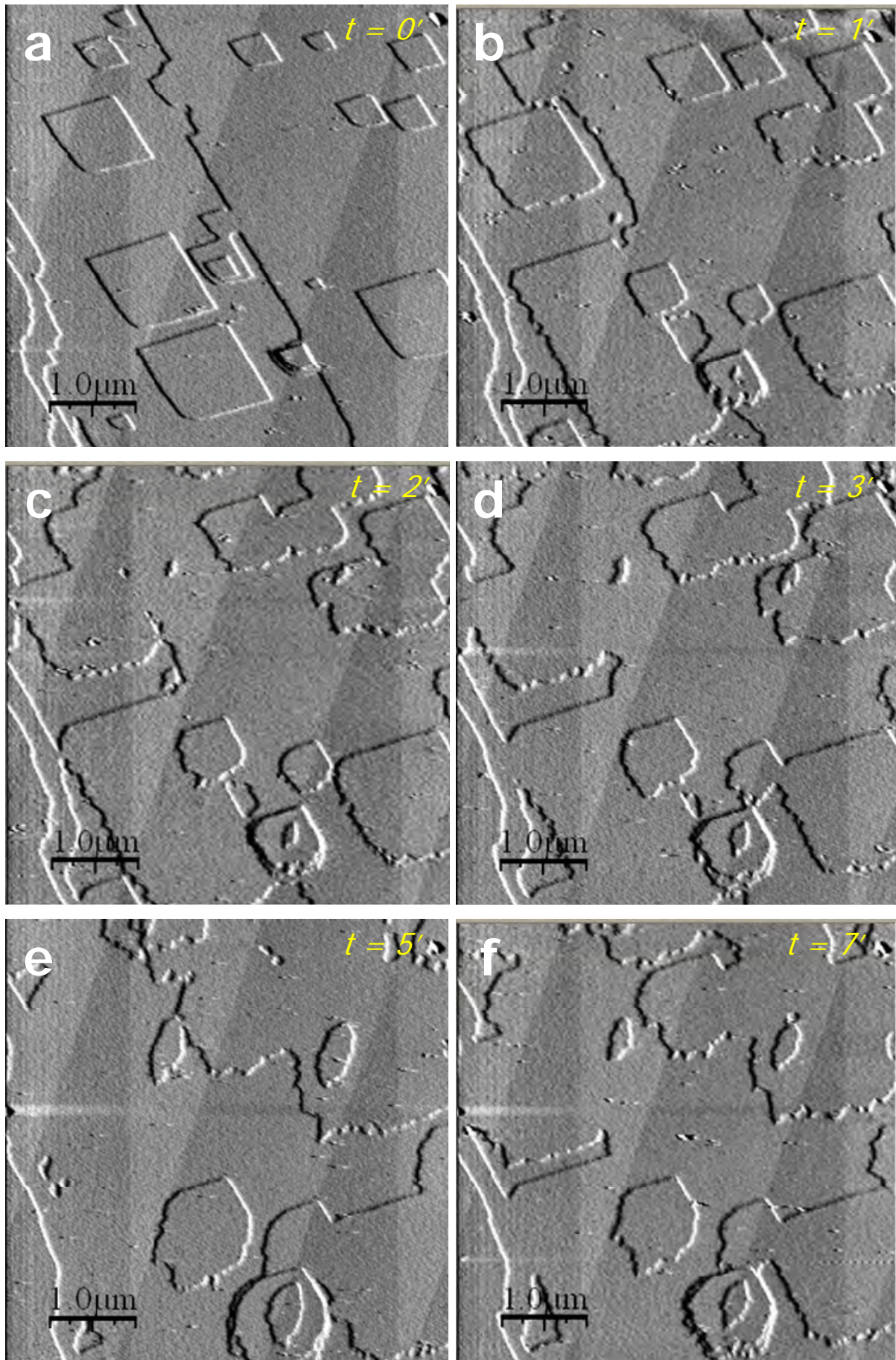
- Disolución de la superficie de la calcita: Cambios en la morfología de los pozos de disolución y de las velocidades de disolución.
- Procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie de la calcita: Formación de monocapas, formación de islas tri-dimensionales, recubrimiento, diferentes velocidades de crecimiento.

### 3.2.3.2- Disolución de la superficie $(1\bar{0}\bar{1}4)$ de la calcita en presencia de $\text{Cd}^{2+}$

En la *Fig. 3.27* podemos observar la evolución de las formas de disolución de la superficie de la calcita en presencia de una solución de  $\text{CdCl}_2$  con una concentración de 0,025 mmol/L. En ella se pueden apreciar claramente varios pozos de disolución definidos por las direcciones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , formados durante la disolución en agua pura. Una vez que la superficie de calcita entra en contacto con la solución que contiene  $\text{Cd}^{2+}$  (*Fig. 3.27b*) se observa un incremento de la velocidad de disolución del sustrato, la cual se produce fundamentalmente por retroceso preferente de los escalones  $[\bar{4}41]_+$  y  $[48\bar{1}]_+$ . Según progresa la disolución, se observa un aumento de la rugosidad de los escalones en las direcciones antes mencionadas, lo cual conlleva la pérdida de los ángulos originales del rombo. Solo los ángulos obtusos definidos por  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$  de cada pozo de disolución permanecen inalterados durante la disolución. Esto conduce a que las formas inicialmente romboédricas de los pozos evolucionen hacia formas pseudoelípticas alargadas según la dirección  $[42\bar{1}]$  (*Fig. 3.27c*). Además, como consecuencia de esta disolución, se desarrollan nuevos bordes rectos paralelos a la dirección  $[42\bar{1}]$ .

Hay que destacar que debido al contorno irregular de los pozos de disolución en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$ , las tasas de expansión no han sido medidas por el avance perpendicular de los escalones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , sino por la variación de la longitud de las dos diagonales principales,  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ . Esto ha permitido comparar las observaciones llevadas a cabo en agua pura y las llevadas a cabo conteniendo diferentes concentraciones iniciales de  $\text{CdCl}_2$ . De esta forma, y utilizando la relación entre las direcciones  $[42\bar{1}]/[010]$ ,  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$ , se han obtenido medidas comparativas de las tasas de disolución para los dos casos.

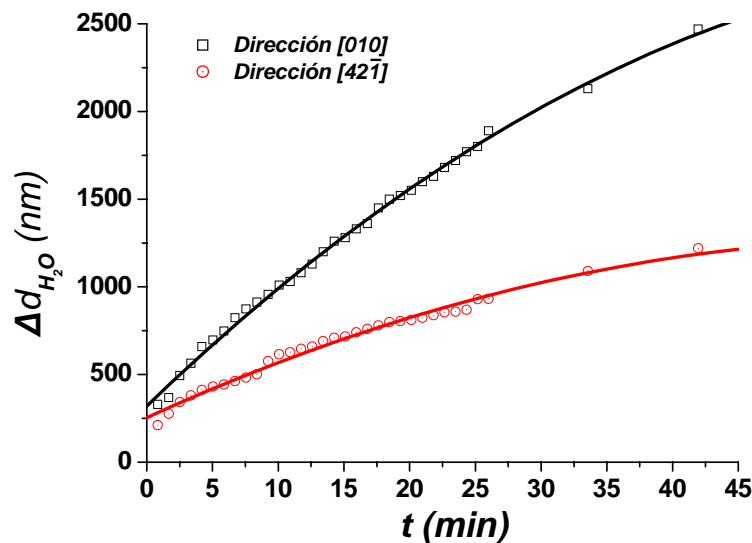
La *Fig. 3.28* muestra el aumento en la longitud de las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  de un pozo de disolución en contacto con agua pura. Las velocidades de disolución ( $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$ ,  $v_{dis}^{[010]}$ ) determinadas toman valores de 0,7 y 1,0 nm/s, respectivamente, para los momentos iniciales. Con el progreso de la disolución, las tasas de disolución van reduciéndose lentamente según se va alcanzando la saturación de la solución con respecto a calcita. Así, después de un periodo de 45 minutos, los pozos de disolución se expanden a 0,3 y 0,4 nm/s a lo largo de las



**Fig. 3.27-** Imágenes AFM (deflexión lateral) mostrando la interacción de una superficie de calcita y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  (Exp. Cd025b). En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{Cd}^{2+}$ .

direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , respectivamente. A pesar del cambio de  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  y  $v_{dis}^{[010]}$  con el tiempo,  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  posee un valor constante de 0,7.

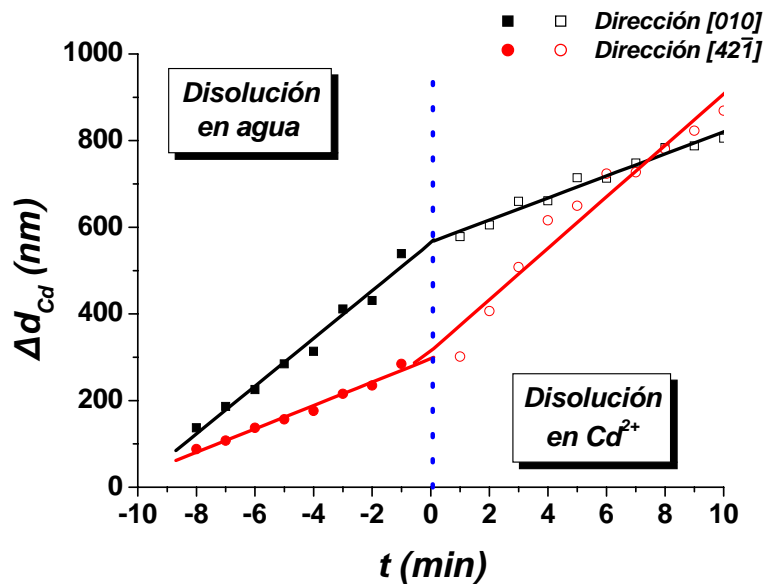
Por el contrario, las  $v_{dis}^{[hkl]}$  en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  muestran unos valores significativamente inferiores. Esta diferencia se hace más evidente cuanto mayor es la concentración de  $\text{CdCl}_2$  utilizada. De esta forma, en los primeros momentos de la interacción con soluciones de 0,05 mmol/L de  $\text{CdCl}_2$ ,  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  y  $v_{dis}^{[010]}$  alcanzan valores de  $0,45 \pm 0,11$  y  $0,15 \pm 0,02$  nm/s, los cuales se aproximan a cero después de un corto periodo de tiempo (15 min). Por el contrario, usando soluciones de 0,005 mmol/L,  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  y  $v_{dis}^{[010]}$  se mantienen en valores próximos a los medidos para la disolución en agua pura (**Tabla 3.7**). Además, para todas las concentraciones estudiadas se cumple que  $v_{dis}^{[42\bar{1}]} > v_{dis}^{[010]}$ , lo que conduce a que los pozos de disolución se hagan más alargados según la dirección  $[42\bar{1}]$ , alcanzando valores de  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  superiores a 3,0.



**Fig. 3.28-** Evolución de la anchura según las direcciones  $[010]$  y  $[42\bar{1}]$ ,  $\Delta d_{\text{H}_2\text{O}}$ , de un pozo de disolución de calcita en contacto con agua destilada.

Como resumen de las características de disolución en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  se pueden destacar estos dos aspectos:

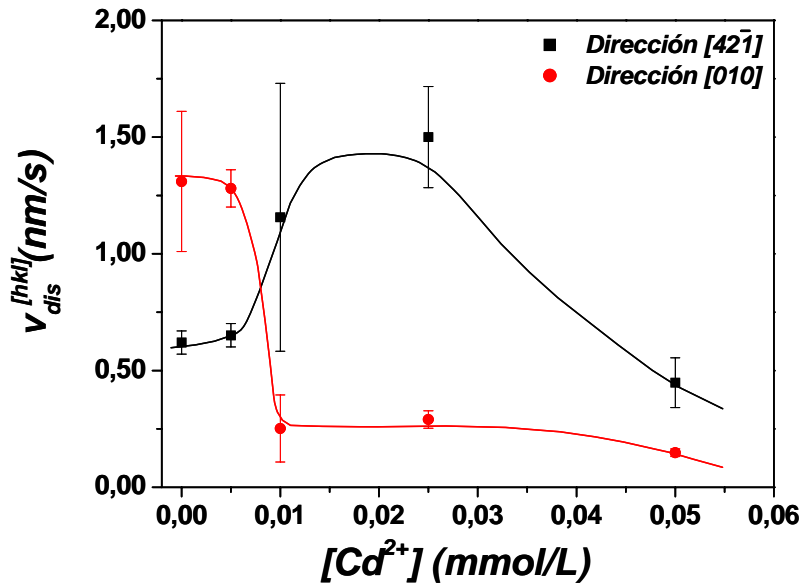
1) Mientras que en agua pura  $v_{dis}^{[010]} > v_{dis}^{[42\bar{1}]}$ , en contacto con soluciones acuosas que contienen  $\text{Cd}^{2+}$  esta relación se invierte. Este comportamiento dispar se puede observar en la **Fig. 3.29**, la cual muestra las tasas de expansión medias,  $\Delta d_{Cd}$ , a lo largo de estas direcciones durante 10 minutos de disolución. De esta manera, mientras la dirección rápida de disolución en agua pura es la [010], ésta se convierte en la dirección lenta cuando la superficie está en contacto con soluciones acuosas que contienen  $\text{Cd}^{2+}$ . Como consecuencia de ello, la forma original de rombo de los pozos de disolución pasa a ser pseudoelíptica tras un corto periodo de tiempo, con el eje mayor del pozo paralelo a la dirección  $[42\bar{1}]$ . Esta dirección coincide con la bisectriz del ángulo obtuso del romboedro original. En todos los casos, los pozos de disolución elípticos mantienen bordes rectos en la proximidad de uno de los ángulos obtusos originales, mientras que el resto experimenta un aumento de rugosidad, lo cual se hace más evidente según progresa la disolución.



**Fig. 3.29-** Cambio en las tasas de expansión  $\Delta d_{Cd}$  de un pozo de disolución cuando se pasa de una solución libre de cadmio a una con una concentración de 0,025 mmol/L. El tiempo = 0 marca el momento de la inyección de la solución que contiene cadmio.

2) Se observa un descenso marcado en velocidad de disolución con respecto a la disolución en agua pura cuando la superficie de la calcita ( $10\bar{1}4$ ) está en contacto con una solución acuosa que contiene cadmio. Además, la tasa de disolución se va haciendo más baja a medida que progresa el experimento, hasta alcanzar valores

próximos a cero transcurrido un breve periodo de tiempo. La **Fig. 3.30** muestra esta disminución en  $v_{dis}^{[010]}$  y  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$ . Como se puede observar, a partir de un cierto periodo se produce un cambio brusco en la velocidad de disolución. Este periodo de tiempo depende de la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$ , comprendiéndose entre 3 y 10 minutos.



**Fig. 3.30-** Velocidades de disolución,  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  y  $v_{dis}^{[010]}$ , para las diferentes concentraciones iniciales de  $\text{Cd}^{2+}$  utilizadas.

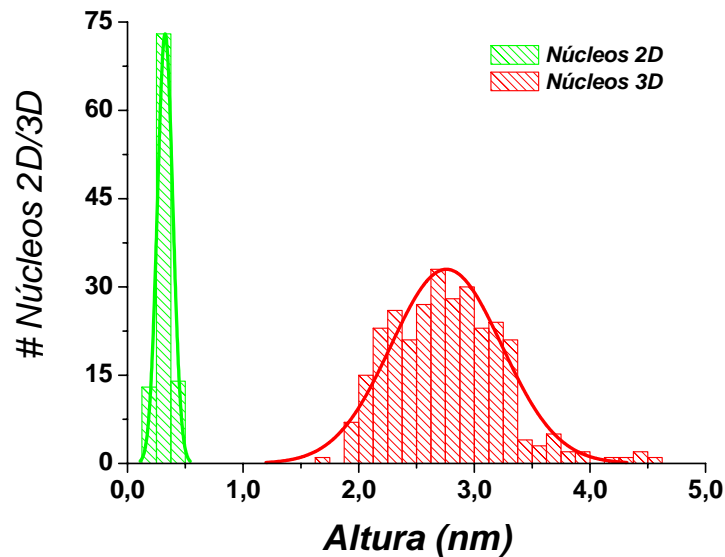
### 3.2.3.3- Nucleación y crecimiento de precipitados de $\text{Cd}^{2+}$ sobre la superficie $(1\bar{0}\bar{1}4)$ de calcita

Simultáneamente a los procesos de disolución, se observa la formación de precipitados de una nueva fase sobre la superficie de la calcita. En la formación de estos precipitados se han observado dos comportamientos diferentes:

- Cuando la concentración de  $\text{CdCl}_2$  en la solución acuosa se encuentra por debajo de 0,05 mmol/L, condiciones en las que se forman núcleos de un carácter tridimensional con una altura de varias monocapas.

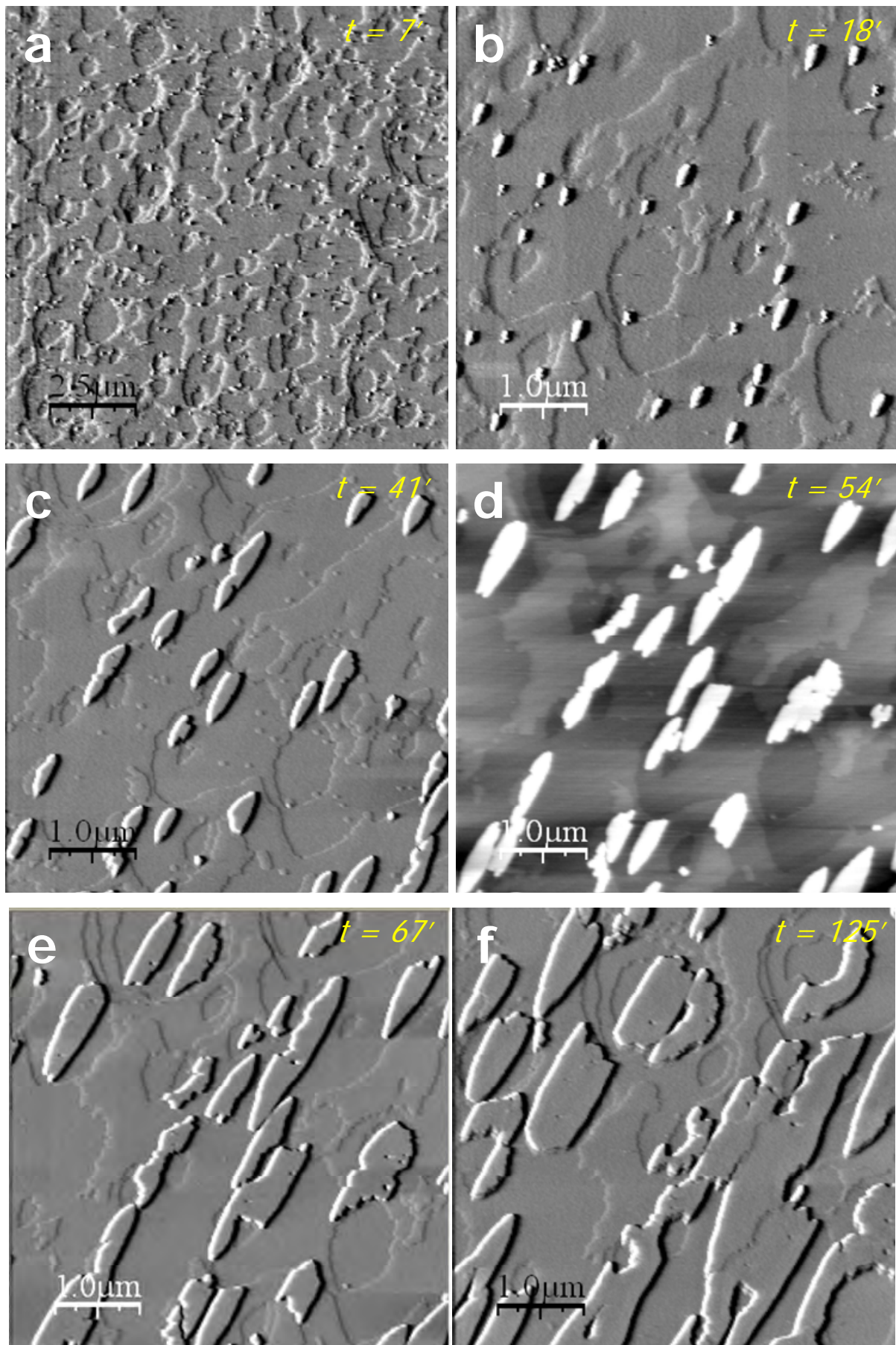
- Cuando la concentración de  $\text{CdCl}_2$  en la solución acuosa es mayor o igual a 0,05 mmol/L, en cuyo caso se observa la formación de núcleos bidimensionales (con una altura de una monocapa) y posteriormente núcleos tridimensionales.

En el primer caso, estos precipitados se presentan como pequeños núcleos con una altura media de  $2,75 \pm 0,25$  nm (**Fig. 3.31**), y aparecen inmediatamente después de la inyección de la solución rica en  $\text{Cd}^{2+}$  en la celda de fluidos. Debido a la altura que presentan, los núcleos a partir de ahora serán referidos como islas tridimensionales, de acuerdo con la terminología usada por Chernov (1984) para describir el crecimiento epitaxial. La nucleación de estas islas se produce preferentemente sobre los bordes de escalón.

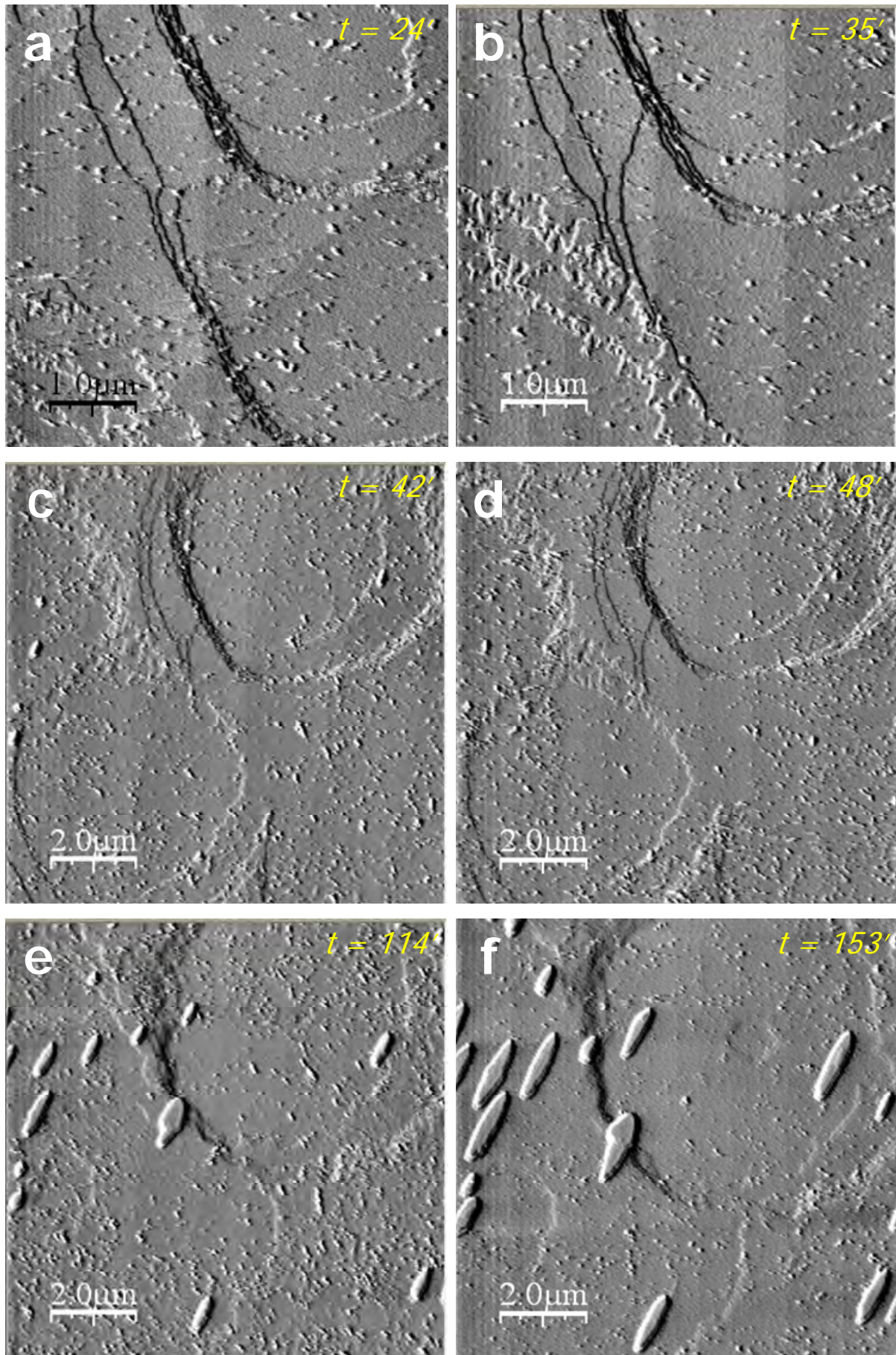


**Fig. 3.31-** Histograma mostrando la distribución de las alturas de los núcleos bidimensionales (áreas verdes, 100 datos) y tridimensionales (áreas rojas, 300 datos) medidos de los experimentos AFM de calcita en contacto con soluciones ricas en  $\text{Cd}^{2+}$ .

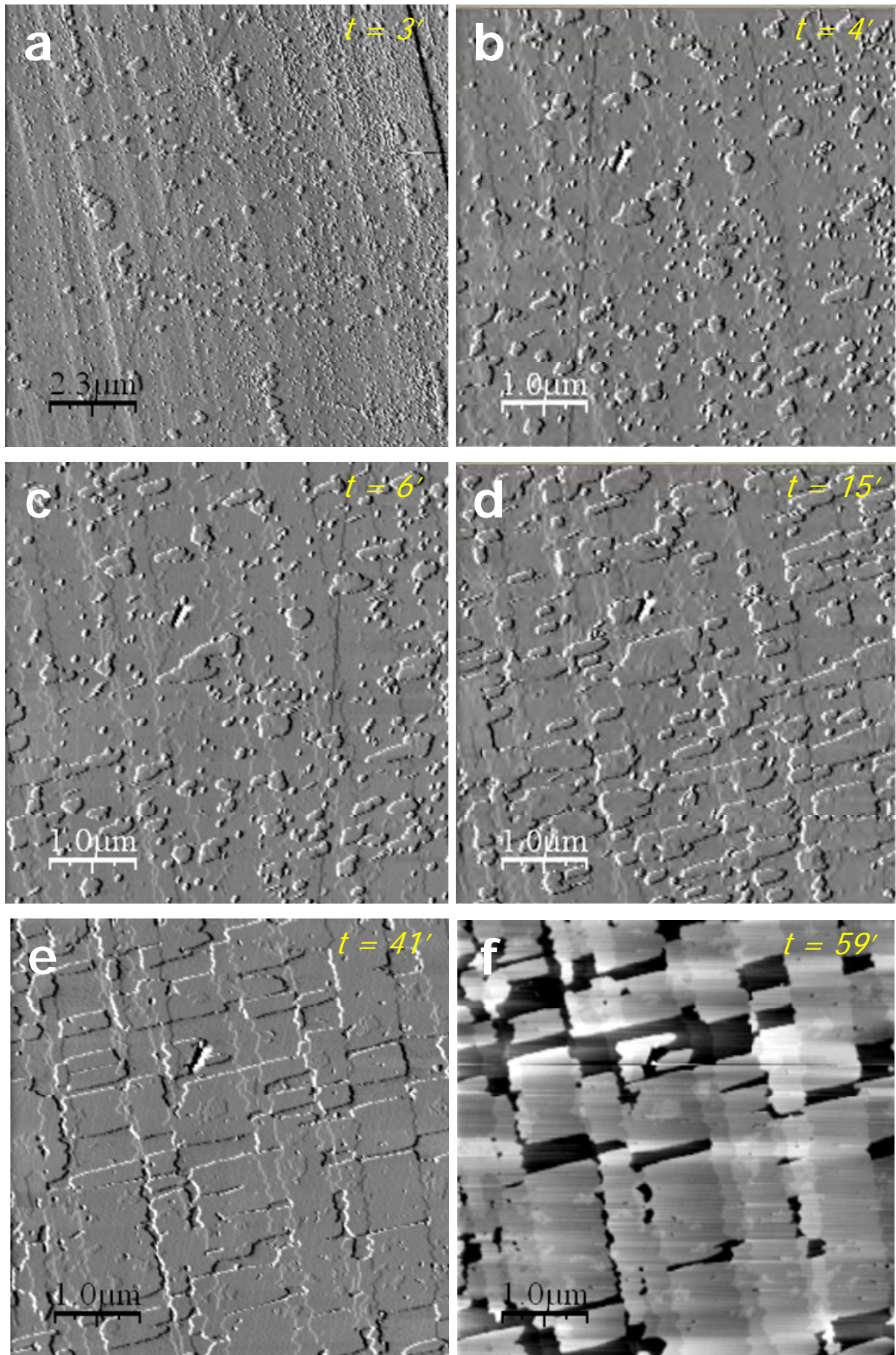
Como se puede ver en la **Fig. 3.32** (concentración de  $\text{CdCl}_2 = 0,025$  mmol/L), según transcurre el tiempo, las islas tridimensionales aumentan de tamaño, recubriendo poco a poco la superficie de la calcita. Durante este proceso de crecimiento las islas mantienen valores de altura constantes ( $2,75 \pm 0,25$  nm, **Fig. 3.32b**), lo que indica que el crecimiento se produce únicamente por expansión lateral. Esta expansión lateral de las islas no es uniforme en todas las direcciones, existiendo una notable anisotropía de crecimiento. En la **Fig. 3.32c** se muestra que todas estas islas adoptan morfologías alargadas y, además, aparecen orientadas paralelamente a la dirección  $[42\bar{1}]$  del sustrato. Estas características morfológicas se



**Fig. 3.32-** Imágenes AFM (deflexión lateral excepto d) señal de altura) mostrando la interacción de una superficie de calcita y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  (Exp. Cd025a). En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Fig. 3.33-** Imágenes AFM (deflexión lateral) mostrando la interacción de una superficie de calcita y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  (Exp. Cd005a). En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{Cd}^{2+}$ .



**Fig. 3.34-** Imágenes AFM (deflexión lateral excepto f) señal de altura) mostrando la interacción de una superficie de calcita y una solución acuosa de  $\text{CdCl}_2$  (Exp. Cd01e). En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{Cd}^{2+}$ .

aprecian mucho mejor al reducir la concentración de  $\text{CdCl}_2$ , como puede verse en la **Fig. 3.33**, obtenida tras inyectar una solución con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  de 0,005 mmol/L. Si se considera la orientación de estas islas con respecto a las direcciones cristalográficas principales del substrato de calcita, se puede concluir que la dirección de mayor crecimiento de las islas coincide con la dirección  $[42\bar{1}]$  del substrato.

En cuanto a la cinética de crecimiento de las islas, se ha observado que las velocidades de crecimiento,  $v_{cre}^{[hkl]}$ , dependen de la concentración de  $\text{CdCl}_2$  en la solución acuosa, siendo más rápida cuanto mayor es ésta. Los valores de  $v_{cre}^{[42\bar{1}]}$  fueron de  $0,46 \pm 0,15$  nm/s para las concentraciones de  $\text{CdCl}_2$  más altas (0,05 mmol/L), mientras que en los experimentos con menor concentración de  $\text{CdCl}_2$  (0,005 mmol/L),  $v_{cre}^{[42\bar{1}]}$  decreció hasta  $0,21 \pm 0,11$  nm/s. Estos valores se han obtenido para todos los casos durante los primeros 10 minutos de crecimiento, en los que la velocidad de avance de las islas se mantuvo constante. Los datos de crecimiento medidos para las diferentes concentraciones utilizadas se muestran en la **Tabla 3.8**.

Cuando la concentración de  $\text{CdCl}_2$  utilizada es lo suficientemente alta, el crecimiento de las islas tridimensionales puede llevar a su coalescencia, formándose una capa nanométrica que recubre la superficie (**Fig. 3.34**). Esta capa evita que prosiga la interacción de la solución con la superficie de la calcita, determinando el final del proceso. Además, el crecimiento de las islas está condicionado por la nanotopografía de la superficie sobre la que se desarrollan, deteniéndose su avance cuando éstas alcanzan barreras topográficas, como, por ejemplo, los escalones. Debido a que todos los precipitados poseen la misma altura y crecer únicamente

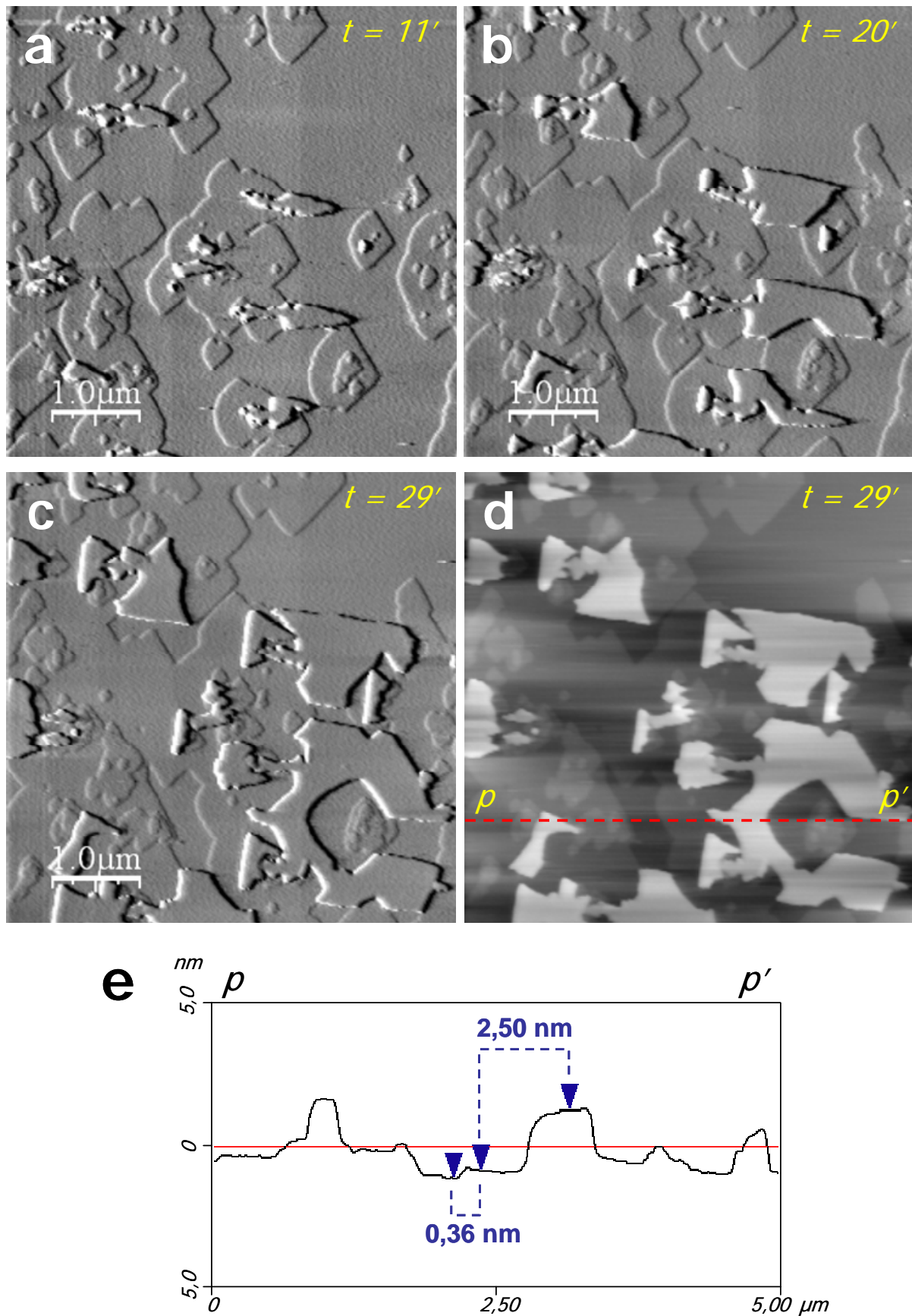
Exp.	$\text{CdCl}_2$	$\beta_{ini}$	$\beta_{max}$	$v_{cre}^{[42\bar{1}]}$	$e_{cre}^{[42\bar{1}]}$	$v_{cre}^{[010]}$	$e_{cre}^{[010]}$
Agua	0,000	0,0000	0,00	--	--	--	--
Cd005a-c	0,005	0,0003	40,74	0,21	0,11	0,06	0,01
Cd01a-e	0,010	0,0006	81,28	0,11	0,06	0,03	0,02
Cd025a-e	0,025	0,0014	204,17	0,20	0,08	0,05	0,01
Cd05a-g	0,050	0,0028	407,38	0,46	0,15	0,19	0,04

**Tabla 3.8-** Experimentos de AFM sobre calcita para las diferentes concentraciones de  $\text{CdCl}_2$  utilizadas (en mmol/L). Se representa también:  $\beta_{ini}$  sobresaturación inicial de la solución acuosa conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  equilibrada con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm);  $\beta_{max}$  la sobresaturación máxima que se alcanzaría si la solución se saturase en  $\text{CaCO}_3$  (datos obtenidos a través del programa PHREEQC); velocidad (en nm/s) de crecimiento de los núcleos tridimensionales,  $v_{cre}^{[hkl]}$ , junto con su correspondiente desviación estándar,  $e_{cre}^{[hkl]}$ .

sobre las terrazas planas, la coalescencia de las islas conduce a la reproducción de las características nanotopográficas de la superficie original. Este proceso a nanoescala, denominado “Efecto Plantilla”, ha sido observado en estudios previos de interacción de soluciones ricas en  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{SO}_4^{2-}$  con calcita (Astilleros *et al.*, 2002; 2003; 2006; Vavouraki *et al.*, 2008) y de soluciones ricas en  $\text{Sr}^{2+}$  y en  $\text{CO}_3^{2-}$  con barita (Astilleros *et al.*, 2002; 2006; Sánchez-Pastor *et al.*, 2006).

Por otra parte, de manera similar a lo que ocurre con las tasas de crecimiento, se ha observado que existe una relación directa entre la densidad de nucleación de las islas y el contenido de  $\text{CdCl}_2$  de la solución acuosa, siendo mayor la densidad de núcleos formados cuanto mayor es la concentración de  $\text{CdCl}_2$  utilizada (0,14 núcleos/ $\mu\text{m}^2$  para concentraciones de 0,005 mmol/L y superiores a 1,00 núcleos/ $\mu\text{m}^2$  para concentraciones de 0,05 mmol/L).

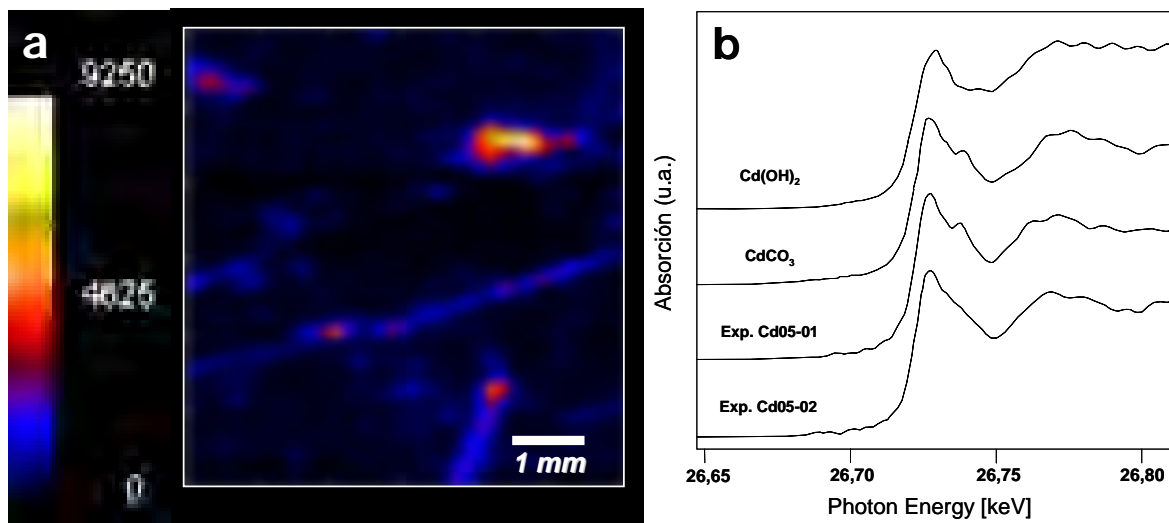
Para soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  igual o mayor que 0,05 mmol/L, además del crecimiento de islas tridimensionales se ha observado el crecimiento de islas bidimensionales (**Fig. 3.35e**), que se forman durante los primeros minutos de interacción, y poseen una altura media de 0,36 nm (**Fig. 3.31**). Estas islas bidimensionales tienen el espesor correspondiente a una monocapa y presentan forma de rombo perfecta, idéntica a la que se observa en el crecimiento de calcita a partir de soluciones en agua pura. Estos rombos están limitados por escalones bien definidos y paralelos a las direcciones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . Estas islas bidimensionales se expanden rápidamente sobre la superficie, coalesciendo y formando una capa. Seguidamente, las islas tridimensionales ( $2,75 \pm 0,25$  nm de altura), nuclean sobre esta capa. Las islas bi- y tridimensionales crecen simultáneamente durante un intervalo de tiempo, llegando a recubrir casi por completo la superficie. Aun así, transcurrido un breve periodo ( $\approx 35$  minutos), el crecimiento de las islas bidimensionales se detiene, mientras que las islas tridimensionales continúan creciendo. A partir de este momento, comienza la disolución de las islas bidimensionales, que acaban por desaparecer, conservándose únicamente las islas tridimensionales sobre la superficie. Para los casos de soluciones con una concentración de  $\text{CdCl}_2$  inferior a 0,05 mmol/L no se ha observado la formación de islas bidimensionales sobre la superficie, desarrollándose únicamente islas tridimensionales. La **Fig. 3.35a-c** muestra la secuencia de imágenes de AFM de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de calcita en contacto con soluciones de  $\text{CdCl}_2$  de concentración 0,05 mmol/L, donde se pueden observar los dos tipos de precipitados creciendo simultáneamente.



**Fig. 3.35-** Imágenes de AFM de la interacción de calcita con soluciones acuosas de  $\text{CdCl}_2$  de concentración  $0,05 \text{ mmol/L}$ , tras 30 minutos de interacción (Exp. Cd05c). a-c) Imágenes de deflexión lateral, d) Imagen de altura y e) Perfil a lo largo de la línea  $p-p'$  mostrando la diferencia de altura entre las islas bidimensional ( $0,36 \text{ nm}$ ) y las islas tridimensionales ( $2,50 \text{ nm}$ ).

### 3.2.4- Análisis de $\mu$ -XRF y XANES de las superficies de calcita

Para comprobar la naturaleza de los precipitados formados sobre la superficie de la calcita, se realizaron una serie de análisis utilizando radiación sincrotrón sobre cristales previamente utilizados en los experimentos de AFM (Exp. Cd05a-g). De esta forma se obtuvo un mapa de distribución del cadmio (**Fig. 3.36a**) sobre la superficie de la calcita mediante micro-fluorescencia de rayos X ( $\mu$ -XRF). En este mapa composicional vemos como el cadmio se distribuye de manera preferencial sobre los grandes bordes de escalón de la superficie (tonos azules), siendo su desarrollo más escaso (prácticamente indetectable) sobre las zonas de terraza (tonos negros).



**Fig. 3.36-** a) Mapa de distribución de Cd sobre la superficie de la calcita del Exp. Cd05-01 (escala en número de cuentas de Cd) b) Perfiles de absorción de rayos-x (XANES) de las muestras y los espectros de referencia  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  y  $\text{CdCO}_3$ .

Se han obtenido espectros XANES de las zonas con una mayor distribución de Cd, (**Fig. 3.36b**). Esta técnica ha permitido confirmar la naturaleza de los precipitados comparando los espectros obtenidos con patrones de referencia. Para este caso en particular se han utilizado patrones de referencia de hidróxido de cadmio,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , y otavita,  $\text{CdCO}_3$ . Estos espectros muestran un pico de absorción para los compuestos de  $\text{CdCO}_3$  a  $\approx 26728,1$  eV, mientras que para la formación del hidróxido este valor se desplaza hacia  $\approx 26730,1$  eV. Además, la otavita presenta un pico característico a  $\approx 26738,3$  eV y una depresión pronunciada a  $\approx 26748,0$  eV. Comparando los espectros obtenidos con los espectros de referencia de Cd utilizados, se comprueba la correspondencia entre las características de los espectros de las muestras y las del espectro patrón de la otavita.

### 3.3- Discusión

La interacción de los polimorfos del carbonato cálcico, calcita y aragonito, con soluciones acuosas que contiene  $\text{Cd}^{2+}$  conduce a un conjunto de procesos interrelacionados, que incluyen la disolución, adsorción del cadmio sobre la superficie y la formación de nuevas fases sólidas sobre estos substratos.

#### 3.3.1- Sorción y mecanismos de precipitación de la solución sólida $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ sobre la superficie de aragonito y calcita

A través de los resultados obtenidos en los experimentos macroscópicos de interacción de soluciones que contienen  $\text{Cd}^{2+}$  y cristales de aragonito y calcita, se ha obtenido información que indica que la sorción de cadmio por estos minerales se produce fundamentalmente mediante un proceso de precipitación de términos ricos en  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  sobre la superficie de los cristales utilizados (calcita o aragonito). Este proceso de precipitación es consecuencia de una serie de procesos que se inicia con la disolución del substrato en contacto con la solución con  $\text{Cd}^{2+}$ , lo que libera iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  a la solución. La reacción con los iones  $\text{Cd}^{2+}$  ya presentes en el medio conduce a la formación de núcleos de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , los cuales se disponen sobre la superficie de los cristales. Este conjunto de fenómenos se puede describir como una transformación vía solvente, donde la fase que reacciona con la solución acuosa se disuelve aportando las unidades estructurales para formar una nueva fase sólida. Para el caso en el que se han utilizado cristales de calcita como reactivo, esta transformación vía solvente se genera entre fases con idéntica estructura. No ocurre lo mismo utilizando aragonito como reactivo, el cual presenta una estructura diferente a la del nuevo precipitado, el cual posee estructura de tipo calcita.

En la *Fig. 3.37* se muestra de forma idealizada la secuencia de procesos durante la interacción de soluciones acuosas que contiene  $\text{Cd}^{2+}$  con cristales de  $\text{CaCO}_3$ . De esta forma, antes de la interacción ( $e_0$ ) tenemos que el sistema se encuentra subsaturado para todas las fases (aragonito, calcita y otavita, así como cualquier término de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ). Seguidamente, una vez puestos en contacto los sólidos con la solución acuosa, el carbonato cálcico comienza a disolverse rápidamente, lo que produce un rápido aumento de la

concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio y, consecuentemente, un aumento importante de la sobresaturación de la solución con respecto a las diferentes fases ( $e_1$ ). Como se puede ver, este aumento en la sobresaturación se produce de una forma más intensa para el término otavita ( $\beta_{\text{otavita}}$ ) debido a su bajo producto de solubilidad, llegando a situarse en valores muy por encima de la saturación. Una vez alcanzado un máximo de sobresaturación (este valor es directamente proporcional a la concentración inicial de  $\text{CdCl}_2$ ) se produce la nucleación y precipitación de la nueva fase (**MAX**). El proceso de nucleación y crecimiento de la fase rica en cadmio ( $e_2$ ) conlleva la eliminación de parte del  $\text{Cd}^{2+}$  presente en la solución, lo que ocasiona un descenso paulatino del valor de  $\beta_{\text{otavita}}$ . Por otro lado, el aumento en el valor de  $\beta_{\text{calcita}}$  (al igual que el  $\beta_{\text{aragonito}}$ ) se produce de forma más lenta y los valores que se alcanzan quedan siempre por debajo de la saturación. Al final del proceso ( $e_3$ ) se alcanza una situación en la que la solución acuosa se encuentra en equilibrio con la fase precipitada ( $\beta_{\text{otavita}} = 1,0$ ), habiéndose eliminado la mayor parte del  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución. Sin embargo, dependiendo del substrato utilizado, la superficie de los cristales puede quedar completamente recubierta por estos nuevos precipitados (en el caso de la calcita), lo que impide que se llegue a alcanzar el equilibrio con respecto a estas fases ( $\beta_{\text{calcita}}, \beta_{\text{aragonito}} < 1,0$ ), definiendo lo que se conoce como “*equilibrio parcial*”.

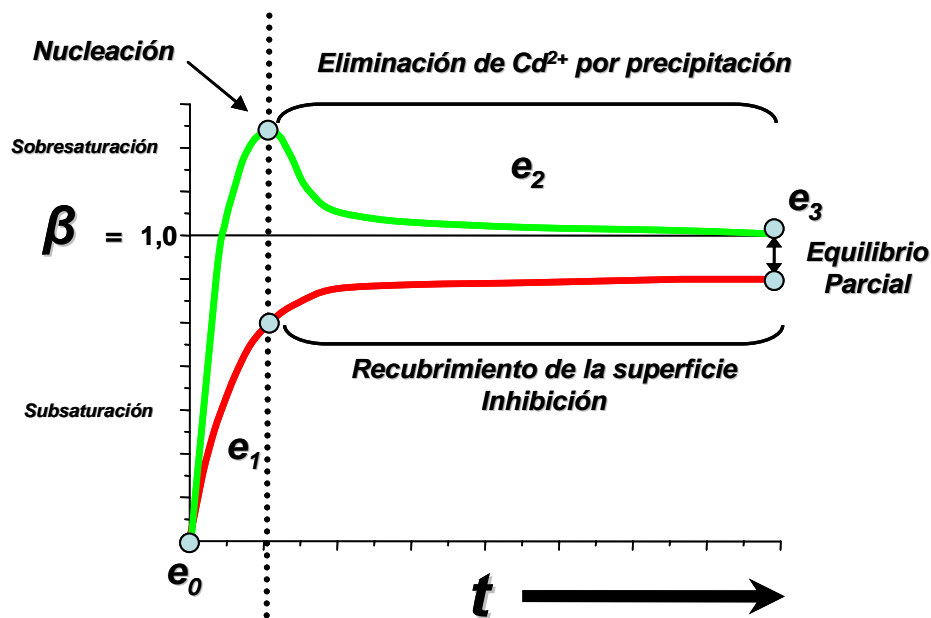


Fig. 3.37- Esquema idealizado donde se muestra la secuencia de procesos de interacción de soluciones acuosas conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  con carbonato cálcico, a través de la evolución de la sobresaturación con respecto al tiempo. Línea verde = otavita. Línea roja = calcita.

Como se puede concluir de los valores máximos de  $\beta_{\text{otavita}}$  alcanzados, ni en los experimentos en los que se han empleado fragmentos de aragonito ni en los que se utilizaron cristales de calcita se han alcanzado valores de  $\beta_{\text{otavita}} > 13$ , (*Tablas 3.1-6*). Estos valores de sobresaturación son insuficientes como para inducir la formación de núcleos en el seno de la solución acuosa, es decir, lo que se conoce como nucleación homogénea. Puesto que todos los términos de la solución sólida calcita-otavita son débilmente solubles, el nivel de sobresaturación requerido para que se produzca la nucleación homogénea de algún término debe ser muy alto (Berner, 1971; Mullin, 1993). En concreto, en el caso de la calcita pura, el valor de sobresaturación que define el límite entre nucleación homogénea y heterogénea (sobre un substrato) se sitúa en aproximadamente  $\beta_{\text{calcita}} = 26$  (Mullin, 1993). Teniendo en cuenta que la otavita posee un producto de solubilidad de más de tres órdenes de magnitud inferior, este límite entre la nucleación homogénea y heterogénea tiene que ser muy superior. Podemos asumir que para términos intermedios de la solución sólida, este valor variará de forma aproximadamente lineal con la composición. En consecuencia, es razonable pensar que toda la precipitación de la solución sólida durante los experimentos, ha debido producirse sobre la superficie original de los cristales de aragonito y calcita.

### **3.3.2- Procesos de interacción entre la superficie de exfoliación de la calcita y soluciones acuosas que contienen $\text{Cd}^{2+}$ observados mediante AFM**

#### ***3.3.2.1- Procesos de disolución de la superficie $(10\bar{1}4)$ de la calcita en presencia de $\text{Cd}^{2+}$***

Como previamente se explicó en la sección de resultados, en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  los pozos de disolución pierden su típica forma de rombo, y adquieren formas pseudoelípticas, con el eje largo paralelo a  $[42\bar{1}]$  y el corto paralelo a  $[010]$ . Este cambio de forma es consecuencia de la inversión de las tasas de expansión de los pozos a lo largo de las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , en contraste con las que muestran en agua pura (*Fig. 3.26*). De acuerdo a estos resultados, las tasas de expansión de los pozos de disolución se reducen mucho más rápidamente en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  y este comportamiento se hace más evidente cuando la concentración de  $\text{CdCl}_2$  se incrementa. Este hecho se puede relacionar con la incorporación preferencial de  $\text{Cd}^{2+}$  en lugares específicos de la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita, determinando el bloqueo de estas posiciones. De esta forma, en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  solo los

bordes paralelos a  $[\bar{4}41]$ . o  $[48\bar{1}]$ . permanecen inalterados cerca de la esquina que definen (ver **Fig. 3.27**). Estas direcciones corresponden a escalones que forman un ángulo agudo con la superficie, es decir, los escalones con rincones más cerrados. El hecho de que solo estas esquinas se preservan durante la disolución en presencia de  $\text{Cd}^{2+}$  sugiere que ocurre un importante grado de adsorción preferencial en los escalones agudos, permaneciendo estables durante el proceso de disolución. En contraste, los escalones obtusos se disuelven más rápidamente, perdiendo progresivamente los bordes  $[\bar{4}41]_+$  y  $[48\bar{1}]_+$ , dando escalones con forma aserrada.

Otro aspecto del cambio de forma de los pozos que merece ser destacado es la aparición de nuevos escalones, orientados según la dirección  $[42\bar{1}]$ . Al igual que ocurre en los procesos de crecimiento cristalino, el aumento de la rugosidad de la superficie durante la disolución es una consecuencia visible de la adsorción de impurezas iónicas en lugares específicos. De esta forma, la adsorción de metales en los rincones de los escalones puede formar una barrera que impida la disolución de estos. Por tanto, la rugosidad observada a lo largo de los escalones obtusos puede explicarse si se considera que a lo largo de los mismos se produce una incorporación menos intensa de  $\text{Cd}^{2+}$  en comparación con los bordes con escalones agudos (Wasylenki *et al.*, 2005), donde el  $\text{Cd}^{2+}$  quedan más retenido. Existen numerosos trabajos que apuntan a una sorción preferencial de cationes metálicos divalentes (como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) en los diferentes tipos de rincones de calcita, obtusos o agudos (Staudt *et al.*, 1994; Paquette y Reeder, 1995; Reeder, 1996). Estos estudios demuestran que el proceso de sorción está controlado por el grado de desajuste en el tamaño iónico de cada uno de ellos en comparación con el  $\text{Ca}^{2+}$  (radio iónico = 1,00 Å). En el caso del  $\text{Cd}^{2+}$  (radio iónico = 0,97 Å) existe una ligera incorporación preferencial sobre los escalones agudos, al igual que otros cationes con radio iónico menor que el  $\text{Ca}^{2+}$ . Diferentes investigaciones han estudiado la sorción de este catión en la superficie de exfoliación de la calcita, concluyendo que la distribución preferencial del  $\text{Cd}^{2+}$  en escalones agudos es muy limitada, solo 1,3 veces más que en los escalones obtusos, de acuerdo con los resultados obtenidos por Reeder (1996), que utilizó microanálisis de fluorescencia de rayos-X con una fuente de radiación sincrotrón (SXRFMA), y muy pequeña o ninguna de acuerdo con Hay *et al.* (2003), que realizó medidas de fricción lateral con un microscopio de fuerza atómica (LFM). Estos resultados no parecen ajustarse demasiado bien con los cambios tan marcados que se observan en la forma de los pozos de disolución cuando se disuelven en contacto con soluciones que contienen  $\text{Cd}^{2+}$ . A pesar de esto, este efecto selectivo de la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  probablemente ocurra de una

forma más viable en los escalones obtusos, los cuales presentan una disposición más accesible al solvente.

Hay que tener en cuenta, además, el carácter microtopográfico de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita. Se trata de una cara de tipo F, con dos PBCs (“*cadena de enlace periódico*”) rectos y muy estables según las direcciones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , y otros dos a lo largo de  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , mucho más rugosos, ondulados y, por consiguiente, menos estables (Heijnen, 1985; Staudt *et al.*, 1994; Paquette y Reeder, 1995). Como se ha mencionado, la expansión de los pozos ocurre con mayor rapidez a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$ , perpendicularmente al PBC menos estable, la dirección  $[010]$ . Consecuentemente, los pozos de disolución se deforman según  $[42\bar{1}]$ , apareciendo nuevos bordes paralelos a esta dirección. Según Davis *et al.* (2004), la dirección  $[42\bar{1}]$  puede estabilizarse por la inhibición preferencial del crecimiento (o en este caso disolución) en las esquinas donde los escalones obtusos (positivos) y agudos (negativos) se juntan, es decir, donde regiones con diferente tipo de rincón entran en contacto. Así, la distribución de las diferentes posiciones de rincón, de acuerdo a la situación geométrica y cristalográfica de los escalones, controla la adsorción del  $\text{Cd}^{2+}$  y el movimiento de los diferentes escalones en su presencia.

Es evidente, por tanto, que la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  en la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita afecta de manera importante a la disolución de esta superficie. Es un hecho conocido que la adsorción de impurezas en rincones de crecimiento puede ejercer un efecto inhibitor en la disolución de superficies minerales (Lasaga, 1998; Ganor y Lasaga, 1998). Como ejemplo, diferentes estudios macroscópicos han demostrado que, en presencia de cationes que forman carbonatos menos solubles que la calcita, existe una inhibición de la disolución de la calcita que es inversamente proporcional a la solubilidad del carbonato del metal específico. Es decir, que cuanto más insoluble es el carbonato que forma dicho metal, más efectivo es éste como inhibidor de la disolución de la calcita (Terjesen *et al.*, 1961). La baja solubilidad del carbonato de cadmio ( $K_{\text{CdCO}_3} = 10^{-12.1}$ ), junto con el efecto inhibitor observado en la disolución de la calcita, confirman este comportamiento (Hay *et al.*, 2003). Además, otros cationes de menor radio iónico que el del  $\text{Ca}^{2+}$ , como son el  $\text{Mn}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$ , parecen ejercer una influencia similar en la disolución de la calcita (Lea *et al.*, 2001; Arvidson *et al.*, 2006). Por otro lado, los resultados obtenidos indican que existe un valor crítico de concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución acuosa, por debajo del cual la disolución de la calcita se produce a

aproximadamente la misma velocidad que en agua destilada ( $< 0,005$  mmol/L). Este resultado encaja bien con los modelos teóricos que predicen dos regímenes de disolución en presencia de impurezas (Ganor y Lasaga, 1998):

- 1) Un régimen de disolución donde la concentración de la impureza está por debajo de una concentración determinada, en el cual el efecto inhibitor de esa impureza es despreciable.
- 2) Un régimen de disolución donde la concentración de la impureza está por encima de una concentración determinada, donde la disolución se inhibe de forma significativa.

### 3.3.2.2- Crecimiento de islas epitaxiales sobre la superficie $(1\bar{0}\bar{1}4)$ de la calcita

A partir de los datos obtenidos mediante AFM, se observa la existencia de una clara relación epitaxial entre los precipitados de nueva formación y la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita. Como se ha comprobado a partir de los datos obtenidos mediante XANES, las islas tienen una composición muy rica en  $\text{Cd}^{2+}$  y próxima a la del término otavita pura. Puesto que calcita y otavita son isoestructurales (grupo espacial  $R\bar{3}c$ ) con parámetros de red muy similares,  $a_0 = 4,988$  Å y  $c_0 = 17,068$  Å para calcita (Maslen *et al.*, 1995) y  $a_0 = 4,923$  Å  $c_0 = 16,287$  Å para otavita (Borodin *et al.*, 1979), el ajuste entre el substrato de calcita y las islas que crecen sobre él sería relativamente bueno. Los desajustes de la red lineal entre el substrato y el sobrecrecimiento a lo largo de una determinada dirección vienen dados por la expresión:

$$\mu_{[hkl]} = \frac{d_{[hkl]}^{\text{calcita}} - d_{[hkl]}^{\text{otavita}}}{d_{[hkl]}^{\text{calcita}}} \cdot 100 \quad (3.15)$$

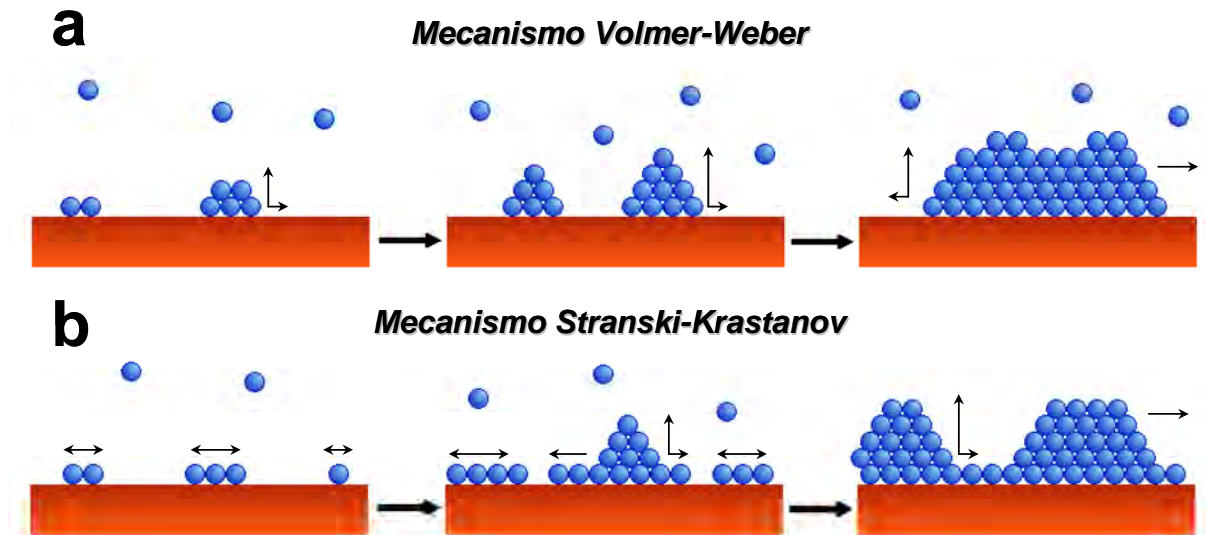
De esta forma, para precipitados de otavita pura estos desajustes en la red son de 1,36% a lo largo de  $[010]$ , 1,97% a lo largo de  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , 2,90% a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$  y un ligero desplazamiento de  $0,88^\circ$  en el ángulo entre  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . Sin embargo, la escasa diferencia entre los parámetros de una y otra red no explican la marcada anisotropía de crecimiento que presentan estos precipitados. Las islas no muestran bordes paralelos a  $[\bar{4}41]$  o  $[48\bar{1}]$ , pero su forma parece estar controlada por el PBC menos importante,  $[42\bar{1}]$ , es decir, la

dirección donde el desajuste de la red es mayor. Este tipo de crecimiento (islas elongadas según la dirección  $[42\bar{1}]$ ) ha sido observado también por Lea *et al.* (2003) y Pérez-Garrido *et al.* (2009) en los precipitados de kutnahorita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) y rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ) formados sobre la cara  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita a partir de soluciones que contienen  $\text{Mn}^{2+}$ . Estos autores relacionan este hecho con el valor de las constantes elásticas en las estructuras de los carbonatos romboédricos, tanto en el caso de los que tienen estructura tipo calcita como los que tienen estructura tipo dolomita. Estas constantes elásticas tienen valores más bajos para la dirección  $[42\bar{1}]$  que para la dirección  $[010]$ . Este factor también puede ayudar a explicar las características morfológicas de las islas de otavita que crecen epitaxialmente sobre calcita. A pesar de que el mayor desajuste entre las estructuras de calcita y otavita se produce a lo largo de  $[42\bar{1}]$ , siendo alrededor de un 15% mayor que a lo largo de  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$  y de un 25% mayor que a lo largo de  $[010]$ ,  $[42\bar{1}]$  es la dirección de alargamiento de las islas. El valor de las constantes elásticas puede compensar este desajuste. Al efecto de la diferencia entre las constantes elásticas se puede sumar un efecto cinético. Este efecto cinético derivaría de un descenso de las velocidades de crecimiento en las esquinas (+/-), donde se encuentran los escalones obtusos y agudos, es decir, a lo largo de  $[010]$ . El efecto debe ser también un alargamiento de la isla perpendicular a  $[010]$ , es decir, según  $[42\bar{1}]$ . Este mismo efecto se ha explicado en la *Sección 3.3.2.1* en relación con el cambio en la forma de los pozos durante la disolución.

En cuanto a la rápida expansión vertical de las islas, que determina que adquieran un carácter tridimensional, con un espesor constante  $2,75 \pm 0,25$  nm, y que se ha observado en todos los experimentos, se puede interpretar que es consecuencia del balance energético que se establece entre la expansión lateral y el aumento en altura. Este fenómeno ha sido observado por otros autores mediante observaciones de AFM realizadas ex-situ, los cuales muestran medidas de altura similares de islas creciendo sobre las superficies de calcita en contacto con soluciones conteniendo  $\text{Cd}^{2+}$  (Chada *et al.*, 2005). Durante los primeros instantes tras la aparición de núcleos sobre la superficie de calcita, el crecimiento en la vertical de las islas debe estar favorecido energéticamente en comparación con su avance lateral sobre el sustrato de diferente composición (calcita). No obstante, alcanzada una altura límite, el balance energético es más favorable si el crecimiento está dominado por la expansión lateral, que pasa a ser el mecanismo de crecimiento más eficiente (**Fig. 3.38**). Este tipo de crecimiento epitaxial muestra las características típicas del mecanismo Volmer-Weber

(Chernov, 1984). Este mecanismo es característico de una baja adhesión entre el sustrato y el precipitado, lo que apunta a que la interfase sustrato-precipitado sea semi-coherente en lugar de coherente.

En los experimentos llevados a cabo con soluciones con una alta concentración de  $\text{CdCl}_2$  (0,05 mmol/L), el desarrollo de las islas muestra particularidades que requieren que se discutan independientemente. Como ya se explicó, en este caso los primeros precipitados poseen el espesor de una monocapa (0,36 nm) y recubren rápidamente la mayor parte de la superficie de la calcita. Sobre ellos se forman a continuación islas tridimensionales. Las características de este crecimiento epitaxial corresponden al modelo Stranski-Krastanov (Chernov, 1984). El mecanismo Stranski-Krastanov es característico de una mayor adhesión entre sustrato y sobrecrecimiento que el de tipo Volmer-Weber. Por otro lado, la morfología de las islas bidimensionales (monocapa) difiere considerablemente de la que muestran las islas tridimensionales. De hecho, las islas bidimensionales tienen forma de rombo, muy similar a la que muestran las islas bidimensionales de calcita sobre calcita. Puesto que sólo se han observado islas bidimensionales previas a las tridimensionales en los experimentos en los que se utilizó una concentración de  $\text{CdCl}_2$  más elevada, parece que el predominio de uno u otro mecanismo está controlado por factores cinéticos, fundamentalmente la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a la otavita (especialmente durante los momentos iniciales del proceso). Debido que, tanto la monocapa como las islas tridimensionales deben ser de la misma naturaleza (cerca del término otavita pura), sería de esperar que el proceso de crecimiento continuara por acumulación de monocapas sucesivas. Por tanto, la explicación cinética puede no ser suficiente, pudiendo estar involucrados otro tipo de parámetros. Esta monocapa tiene un carácter metaestable, tendiendo a disolverse pasado un cierto periodo de tiempo ( $\approx 45$  min), mientras que las islas tridimensionales continúan su crecimiento. Este comportamiento parece indicar que la energía de tensión acumulada por el ajuste coherente entre la monocapa y el sustrato es muy alta (Shtukenberg *et al.*, 2005). Ello resultaría de una elevada acumulación de defectos, que haría esa monocapa más soluble que las islas tridimensionales, siendo el comportamiento esperable en estas circunstancias, la disolución de la monocapa al tiempo que progresa el crecimiento de las islas tridimensionales. La existencia de una interfase coherente en el caso de las islas bidimensionales está apoyada por la pequeña diferencia entre los parámetros de red entre calcita y otavita y por la morfología que presentan las islas bidimensionales, con bordes bien definidos paralelos a  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . Así, la energía de tensión coherente se ve minimizada por la relajación de la superficie en comparación con



**Fig. 3.38-** a) Mecanismos de crecimiento epitaxial a) tipo Volmer-Weber, crecimiento desde el primer momento de islas tridimensionales, b) tipo Stranski-Krastanov, crecimiento inicial de islas bidimensionales seguido de crecimiento de islas tridimensionales.

la energía de tensión que se acumula cuando las capas se apilan unas sobre otras. En cualquier caso, este exceso de energía parece ser suficiente para impedir la formación de una monocapa coherente cuando la concentración de  $\text{CdCl}_2$  es inferior a 0,05 mmol/L. Por tanto, se puede concluir que el crecimiento de islas bidimensionales sólo se produce en condiciones de alta sobresaturación, aunque su crecimiento con el tiempo parece estar energéticamente desfavorecido con respecto al crecimiento de las islas tridimensionales semi-coherentes que crecen simultáneamente. Aun así, la razón última por la cual el crecimiento epitaxial de una fase sobre un sustrato con el cual el desajuste de red es reducido se produce a través de islas multicapa constituye un problema abierto, que deberá ser abordado en el futuro.

Como consecuencia de la formación de esta delgada capa, el sustrato queda aislado en gran medida de la solución acuosa, con lo que el proceso de interacción se paraliza cuando solo una pequeña cantidad de  $\text{Cd}^{2+}$  ha sido eliminado del fluido. Como se ha indicado anteriormente, los experimentos han sido llevados a cabo sin flujo a través de la celda, lo que en principio, debería conducir a una progresiva aproximación del sistema hacia el equilibrio. Sin embargo, cuando el proceso de eliminación de  $\text{Cd}^{2+}$  de la fase fluida se detiene, en realidad el sistema no se encuentra lejos de haber alcanzado el equilibrio. A pesar de esto, el termino “*equilibrio parcial*” (Helgeson, 1968) se puede usar para describir la situación alcanzada, en la cual el sólido inicial, en este caso el sustrato de calcita, queda aislado de la

solución acuosa por un recubrimiento de un segundo sólido que sí está en equilibrio con el fluido. Este concepto será explicado más detalladamente en el siguiente apartado.

### 3.3.2.3- Composición química de los precipitados y equilibrio parcial

Aunque los experimentos de AFM no proporcionan información sobre la composición química de los precipitados, a partir de los datos obtenidos mediante absorción de rayos-X utilizando radiación sincrotrón (XANES), de los datos obtenidos por otros autores llevados a cabo por otros métodos (Chiarello *et al.*, 1997; Prieto *et al.*, 2003; Chada *et al.*, 2005) y de consideraciones termodinámicas, se puede asumir que la composición de las islas es próxima al término puro otavita dentro de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ . Además de los datos obtenidos mediante XANES de este trabajo, la presencia de precipitados con una composición próxima a otavita pura está apoyada por los resultados obtenidos de las observaciones mediante espectroscopía fotoeléctrica de rayos-X (XPS) llevada a cabo por Chada *et al.* (2005) sobre la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita después de haber estado en contacto con una solución acuosa que contiene  $\text{Cd}^{2+}$  durante tiempos de reacción prolongados (superiores a 4 semanas). Por otra parte, consideraciones puramente termodinámicas apuntan en la misma dirección. Cuando se considera una solución sólida, la sobresaturación no tiene un único valor, sino que es una función de la composición del sólido (Prieto *et al.*, 1993). Por tanto, para una composición determinada de la solución acuosa se puede definir un valor concreto de sobresaturación para cada término de la serie  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ . En el caso que nos ocupa, la función de sobresaturación mostrará un máximo muy próximo a la composición de otavita pura, al menos durante los periodos iniciales del proceso de nucleación y crecimiento de las islas sobre la superficie de calcita. Este hecho queda también puesto de manifiesto al considerar el elevado coeficiente de distribución de equilibrio del  $\text{Cd}^{2+}$ . En concreto, asumiendo una solución sólida ideal (Königsberger *et al.*, (1991), este coeficiente viene dado por:

$$D_{\text{Cd}} = \frac{\frac{X_{\text{Cd}}}{[\text{Cd}^{2+}]}}{\frac{X_{\text{Ca}}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \frac{K_{\text{cal}}}{K_{\text{ota}}} = 4168 \quad (3.16)$$

Este valor tan elevado de  $D_{\text{Cd}}$  implica una fuerte tendencia de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  a incorporarse en la solución sólida, tal como aparece reflejado en el diagrama de Roozeboom (**Fig. 3.2**). Por otro lado, la distribución de un ión entre una solución acuosa y una solución sólida no solo está controlada por la termodinámica del sistema, sino que además está influida por efectos de tipo cinético (Mucci y Morse, 1983; 1990; Paquette y Reeder, 1995), entre los que destaca el nivel de sobresaturación con respecto a los distintos términos en el momento de la nucleación (Fernández-González *et al.*, 1999). Un alto nivel de sobresaturación tiene el efecto de aproximar la composición del sólido a la del líquido, pudiéndose determinar coeficientes de distribución experimentales (Prieto *et al.*, 1997). En cualquier caso, en el sistema que estamos considerando, incluso en estas situaciones, el grado de distribución del ión  $\text{Cd}^{2+}$  hacia la solución sólida sigue siendo muy importante, como establecieron Tesoriero y Pankow (1996), quienes determinaron experimentalmente valores de  $D_{\text{Cd}}$  entre 1000 y 4500, teniendo en cuenta consideraciones de tipo cinético.

Centrándonos en la evolución del sistema, hay que considerar que la proporción  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  en la solución acuosa al comienzo de los experimentos es igual a cero. En este punto, la solución está subsaturada con respecto a calcita y el substrato empieza a disolverse, liberando iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  a la solución acuosa. A pesar de haberse liberado una pequeña cantidad de  $\text{CO}_3^{2-}$  en el medio, la solución acuosa se sobresatura rápidamente en los términos ricos en  $\text{Cd}^{2+}$  de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , de forma que se puede superar la sobresaturación crítica para la formación de núcleos ricos en este catión mucho antes de alcanzarse la saturación con respecto a la calcita. Este hecho es debido a la gran diferencia en los productos de solubilidad de una y otra fase, lo cual conlleva a la nucleación y crecimiento de la fase más insoluble (otavita), consumiendo parte del  $\text{CO}_3^{2-}$  liberado por la calcita. A pesar de no tener datos composicionales de la solución acuosa durante los experimentos de AFM, en el momento de la nucleación podemos esperar que la proporción  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$  en la solución acuosa sería, como máximo, la correspondiente a la saturación con respecto a la calcita ( $\text{Ca}^{2+} = 0,0575$  mmol/L). Calculando la  $X_{\text{Ca, aq}}$  para estos casos extremos a partir del programa de especiación geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) tendríamos unas  $X_{\text{Ca, aq}}$  de 0,55 y 0,92 para soluciones con 0,05 y 0,005 mmol/L de concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente. De acuerdo con el diagrama de Lippmann (**Fig. 3.1**), tales  $X_{\text{Ca, aq}}$  deben determinar la formación de núcleos extremadamente ricos en  $\text{Cd}^{2+}$ . De esta forma, las composiciones de equilibrio para los sólidos deben estar en el rango entre  $X_{\text{CdCO}_3} = 0,997$ ,

para soluciones iniciales de 0,05 mmol/L y  $X_{\text{CdCO}_3} = 0,976$  para soluciones de 0,005 mmol/L (Fig. 3.39). Además, como se muestra en la Fig. 3.39, el máximo en la función de sobresaturación correspondiente ( $\beta_{\text{max}}$ ) (Prieto *et al.*, 1993), ocurre para sólidos con las composiciones mencionadas arriba. Ya que los valores de  $\text{Ca}^{2+}$  para los tiempos de reacción estudiados deben encontrarse por debajo de la saturación con respecto a calcita ( $\text{Ca}^{2+} \ll 0,0575$  mmol/L), estos datos nos indican que la composición de las islas debería ser todavía más próxima al término otavita pura.

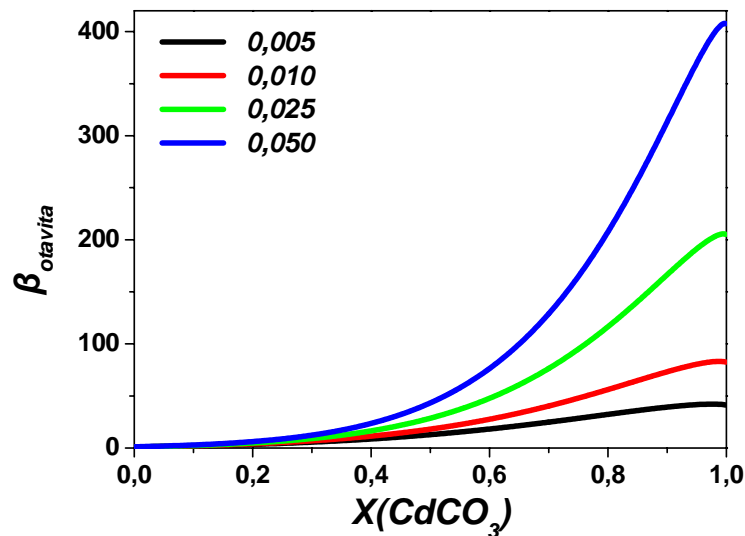


Fig. 3.39- Curvas de sobresaturación deducidas ( $\beta_{\text{otavita}}$ ) para las diferentes soluciones acuosas de  $\text{CdCl}_2$  (en mmol/L). Para todos los casos el máximo de sobresaturación se encuentra próximo al término otavita pura.

Por último, dado que los experimentos se llevaron a cabo sin flujo a través de la celda de fluidos, el sistema debería aproximarse al equilibrio progresivamente. Sin embargo, según pasa el tiempo de interacción, las islas tridimensionales ricas en  $\text{Cd}^{2+}$  se van uniendo hasta llegar a recubrir la superficie de la calcita por una capa de espesor uniforme, deteniéndose el proceso de interacción de la superficie y la formación (y crecimiento) de nuevos precipitados. Obviamente, en este estado el sistema no está en equilibrio, ya que la solución acuosa todavía presenta una concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  considerablemente alta. Sin embargo a pesar de que el sustrato de calcita no se encuentra en equilibrio con la solución, los precipitados formados sobre la superficie si lo están. Para esta situación se puede emplear el término “*equilibrio parcial*” (Helgeson, 1968), donde el sólido inicial queda aislado de la solución acuosa por un sólido secundario que lo recubre, el cual está en equilibrio con el fluido.

Estas observaciones nanoscópicas están de acuerdo con las observaciones macroscópicas realizadas por Prieto *et al.* (2003) y Cubillas *et al.* (2005), quienes estudiaron el descenso en la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en función del tiempo en experimentos de reactores cerrados microscópicos llevados a cabo reaccionando fragmentos de calcita con soluciones acuosas con alta concentración de  $\text{Cd}^{2+}$ . En todos los casos, estos autores observaron que la incorporación de  $\text{Cd}^{2+}$  por la calcita se vuelve insignificante cuando la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en el fluido es todavía alta, lo cual contrasta con los extremadamente bajos niveles de concentración que podrían ser esperados de los cálculos termodinámicos. Después de tiempos prolongados de interacción, la solución acuosa alcanza el equilibrio con la otavita, pero se encuentra subsaturada con respecto a calcita. Esta es una situación típica de equilibrio parcial, en el cual la superficie de la calcita queda aislada de la solución acuosa, impidiendo su disolución. La buena coincidencia y el pequeño espesor de la capa superficial observada por AFM se ajustan a estas observaciones macroscópicas.



*Sistema*  
 *$\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$*

***Capítulo 4***



## 4.1- Información general

El manganeso es un metal común en la corteza terrestre ( $\approx 0,1\%$ , Graedel, 1978), que juega un papel fundamental en los procesos bióticos (Freeland-Graves *et al.*, 1987; Friedman *et al.*, 1987; Wedler, 1994). En décadas recientes se ha producido un aumento, que prosigue, de la concentración de este metal en el medio natural. Este aumento se relaciona con el desarrollo de procesos industriales como la fabricación de aceros, plásticos, fertilizantes y con su utilización como aditivo en las gasolinas, sustituyendo al plomo (Moore, 1991; WHO, 1999; Crossgrove y Zheng, 2004). Este incremento de la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  en ciertos ambientes, sobre todo acuáticos, ha hecho surgir la preocupación por el efecto que estas altas concentraciones puedan tener en la biosfera. En consecuencia, se han empezado a desarrollar estudios dirigidos a explorar vías de reducción del efecto contaminante de este metal. Entre estos estudios destacan los orientados a reducir la disponibilidad de manganeso en medios naturales mediante la precipitación a partir de soluciones acuosas de sólidos cristalinos que puedan alojarlo en su estructura. Para ello se ha explorado la viabilidad de diferentes tipos de materiales, como carbonatos, silicatos, óxidos... (Bilinski *et al.*, 1996; Bamforth *et al.*, 2006). Por otro lado, la síntesis de compuestos de manganeso está cobrando relevancia por su gran utilidad para la fabricación de aparatos electrónicos. En particular, resulta especialmente interesante la obtención de compuestos de manganeso a través de procesos que lleven asociado un bajo coste económico, como por ejemplo, la precipitación a partir de soluciones acuosas en condiciones próximas a las que se encuentran en la superficie terrestre. En el caso particular del  $\text{MnCO}_3$ , los estudios centrados en la síntesis de esta fase a través de diversas técnicas a partir de soluciones acuosas son numerosos (Wang y Li, 2003; Yang *et al.*, 2007; Lei *et al.*, 2009; Cui *et al.*, 2009; Yang *et al.*, 2009). Sin embargo, la cristalización de esta fase en condiciones ambientales ha sido poco estudiada (Lea *et al.*, 2001; Katsikopoulos *et al.*, 2009).

### 4.1.1- Termodinámica del sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

A partir de muestras naturales y sobre bases de datos experimentales, algunos autores han considerado la existencia de una solución sólida completa entre calcita y rodocrosita en condiciones ambientales (Fubini y Stone, 1983; Jacobsen y Postma, 1989; Böttcher, 1998). Esta solución sólida resulta de la sustitución del calcio por manganeso en la estructura de la

calcita y el hecho de que pudiera ser completa resulta interesante, dado que el radio iónico del  $\text{Ca}^{2+}$  es un 20% mayor que el del  $\text{Mn}^{2+}$ . De hecho, a pesar de la aparente sencillez de este sistema, las propiedades termodinámicas de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  no están aún definitivamente establecidas.

La solución sólida entre calcita y rodocrosita posee, en realidad, un evidente carácter no-ideal. Esto quiere decir que los coeficientes de actividad de los dos extremos de la solución sólida ( $\gamma_{\text{CaCO}_3}$  y  $\gamma_{\text{MnCO}_3}$ ) varían con la composición. A partir de las series de expansión de Guggenheim (1937) (4.1) y utilizando las expresiones de Redlich y Kister (Redlich y Kister, 1948) es posible obtener una cuantificación de estos coeficientes de actividad de los componentes de la fase sólida (4.2 y 4.3).

$$G^E = X_{\text{CaCO}_3} X_{\text{MnCO}_3} RT [a_0 + a_1 (X_{\text{CaCO}_3} - X_{\text{MnCO}_3}) + a_2 (X_{\text{CaCO}_3} - X_{\text{MnCO}_3})^2 + \dots] \quad (4.1)$$

$$\ln \gamma_{\text{CaCO}_3} = X_{\text{MnCO}_3}^2 [a_0 - a_1 (3X_{\text{CaCO}_3} - X_{\text{MnCO}_3}) + a_2 (X_{\text{CaCO}_3} - X_{\text{MnCO}_3})(5X_{\text{CaCO}_3} - X_{\text{MnCO}_3}) + \dots] \quad (4.2)$$

$$\ln \gamma_{\text{MnCO}_3} = X_{\text{CaCO}_3}^2 [a_0 - a_1 (3X_{\text{MnCO}_3} - X_{\text{CaCO}_3}) + a_2 (X_{\text{MnCO}_3} - X_{\text{CaCO}_3})(5X_{\text{MnCO}_3} - X_{\text{CaCO}_3}) + \dots] \quad (4.3)$$

donde  $G^E$  es el exceso de energía libre,  $R$  la constante universal de los gases (8,31434 J/mol·K),  $T$  la temperatura (en °K) y  $X_{\text{CaCO}_3}$  y  $X_{\text{MnCO}_3}$  la fracción molar de los miembros  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$  respectivamente. El número de parámetros requeridos para describir correctamente la variación de los coeficientes de actividad de la fase sólida depende del carácter de la solución sólida, que podrá ser “regular” o “sub-regular” (Hildebrand, 1936; Thompson y Waldbaum, 1969). En el caso de una solución sólida “regular”, todos los parámetros de Guggenheim son iguales a cero, excepto el primero,  $a_0$ . Sin embargo, para describir una solución sólida “sub-regular” son necesarios al menos dos de estos parámetros. Una vez determinados los coeficientes de actividad, es posible construir el correspondiente Diagrama de Lippmann (**Fig. 4.1**). Una observación detallada de este diagrama para la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  muestra la existencia de un punto peritéctico, situado en

composiciones próximas al término calcita. En este punto la fase acuosa está simultáneamente en equilibrio con dos fases sólidas que representan los dos extremos de un hueco de miscibilidad. Este hueco de miscibilidad dentro de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  ha sido descrito por diferentes autores (Lippmann, 1980; deCapitani y Peters, 1981; Capobianco y Navrotsky, 1987; McBeath *et al.*, 1998), aunque existe una amplia discrepancia respecto a su extensión. Los estudios más recientes realizados en este sistema bajo condiciones de temperatura ambiente (Katsikopoulos *et al.*, 2009) definen un hueco de miscibilidad que se sitúa entre los valores de  $X_{\text{MnCO}_3} = 0,13$  y  $0,98$ . Otros autores (deCapitani y Peters, 1981; McBeath *et al.*, 1998) han propuesto la existencia de un doble hueco de miscibilidad, cuyas dos regiones están separadas por el campo de estabilidad de una fase ordenada de composición  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$ , el carbonato doble kutnahorita. El mineral kutnahorita se ha descrito en la naturaleza y presenta una estructura tipo dolomita. Los valores propuestos para el hueco de miscibilidad del sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  se ajustan bastante bien a los mostrados por cristales naturales de  $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$  (Winter *et al.*, 1981). Aun así, las relaciones de estabilidad con respecto al resto de fases romboédricas de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  no están del todo claras. Otros estudios recientes (Antao y Reeder, 2007; Katsikopoulos *et al.*, 2009) muestran que en sistemas de baja temperatura y alta sobresaturación la precipitación de

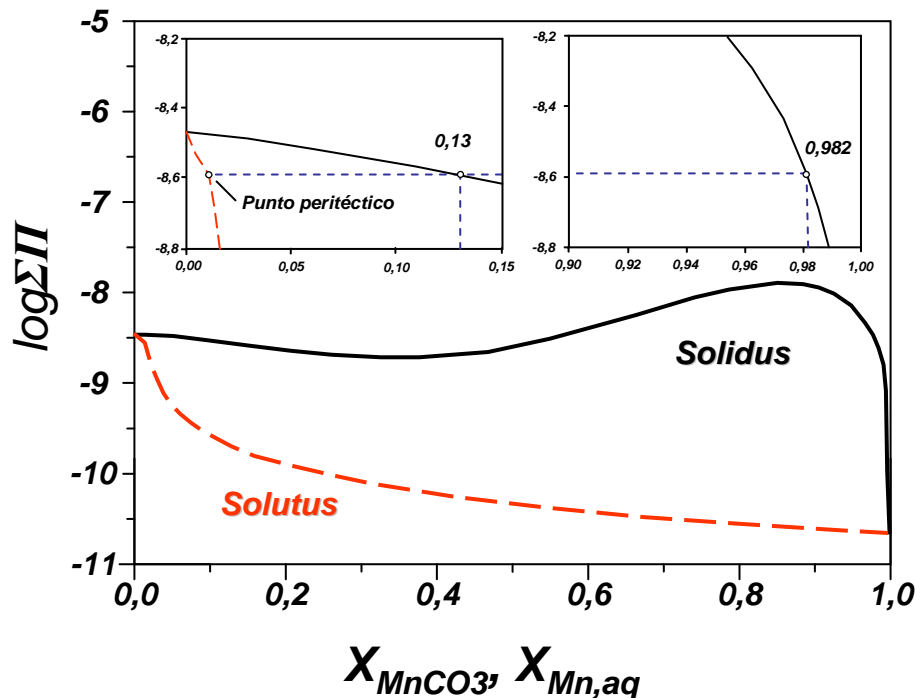
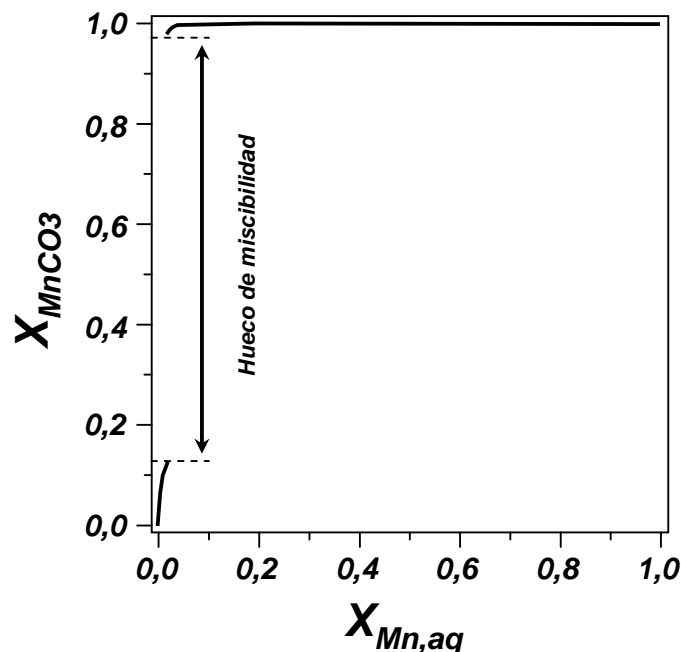


Fig. 4.1- Diagrama de Lippmann metaestable para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . (Parámetros de Guggenheim,  $a_0 = 3,93$ ;  $a_1 = 1,97$ ; y  $a_2 = -2,19$ ; Katsikopoulos *et al.*, 2009).

una fase desordenada metaestable de kutnahorita (“*pseudokutnahorita*”) es más probable que la de la fase ordenada (kutnahorita, propiamente dicha), en la que los átomos de calcio y manganeso se distribuyen en capas catiónicas alternantes, como corresponde a una estructura tipo dolomita.

A partir de este diagrama de Lippmann se puede representar la composición de la fase sólida que estará en equilibrio termodinámico con la fase acuosa mediante un diagrama de Roozeboom (*Fig. 4.2*). Este diagrama de Roozeboom metaestable muestra una fuerte tendencia del manganeso hacia la fase sólida, resultado de la amplia diferencia entre los productos de solubilidad de la calcita y la rodocrosita (a pesar de existir una alta variabilidad de  $K_{\text{ps}_{\text{rodocrosita}}}$  dentro de la literatura científica, con valores que van de  $10^{-9,43}$  (McBeath *et al.*, 1998) a  $10^{-12,51}$  (Jensen *et al.*, 2002)). Así, cuando la composición de la fase acuosa se encuentra cerca del punto peritético, pequeñas variaciones en la proporción  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  afectarán enormemente a la composición del sólido. Esta marcada distribución preferente del manganeso hacia la fase sólida ha sido deducida a partir de datos calorimétricos por Katsikopoulos *et al.* (2009), los cuales consideran valores de  $D_{\text{Mn,eq}} \approx 5400$ . Estos valores están de acuerdo con otros valores de  $D_{\text{Mn,eq}}$  obtenidos por autores previos como Lorens (1981) y Zachara (1991). En condiciones de alta sobresaturación, la incorporación preferente a la fase sólida se atenúa, aunque sigue siendo marcada. Es decir, que incluso en condiciones alejadas del equilibrio, el sólido que cristaliza incorpora preferentemente al manganeso.



*Fig. 4.2-* Diagrama de Roozeboom de la solución sólida  $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$  en el equilibrio termodinámico. Las composiciones dentro del hueco de miscibilidad no han sido representadas.

## 4.2- Resultados

### 4.2.1- Mn: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{MnCl}_2$ con cristales de aragonito

Las *Tablas 4.1-3* resumen los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos macroscópicos de interacción llevados a cabo para cada concentración inicial de Mn.

Exp.	t	pH	Alc	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Mn}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{rodocrosita}}$	Efect. %
10INICIAL	0	6,05	0,00	0,000	11,489	0,0000	0,0000	0,007	--
10ARA.25	0,25	6,26	0,19	0,096	10,676	0,0002	0,0002	2,512	7,08
10ARA.5	0,5	7,68	0,69	0,154	10,748	0,0191	0,0135	141,254	6,45
10ARA.75	0,75	6,96	0,63	0,248	10,386	0,0081	0,0059	37,154	9,60
10ARA1	1	6,23	0,27	0,362	10,324	0,0011	0,0008	3,236	10,14
10ARA3	3	6,73	0,82	1,010	9,437	0,0269	0,0195	26,915	17,86
10ARA6	6	6,64	0,49	1,593	8,813	0,0209	0,0151	12,589	23,29
10ARA16	16	6,50	0,45	2,625	8,474	0,0229	0,0166	7,943	26,25
10ARA24	24	6,61	0,45	2,675	8,700	0,0295	0,0214	10,471	24,28

*Tabla 4.1-* Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 10,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  = Concentración de manganeso en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

Exp.	t	pH	Alc	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Mn}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{rodocrosita}}$	Efect. %
INICIAL	0	6,00	0,00	0,000	5,006	0,0000	0,0000	0,0045	--
5ARA.25	0,25	6,24	0,26	0,109	4,886	0,0004	0,0003	1,9499	2,40
5ARA.5	0,5	6,05	0,36	0,171	4,693	0,0006	0,0004	1,6596	6,26
5ARA.75	0,75	6,32	0,24	0,220	4,682	0,0009	0,0006	2,0417	6,47
5ARA1	1	5,92	0,34	0,351	4,622	0,0008	0,0006	1,1482	7,67
5ARA3	3	6,41	0,45	0,959	4,523	0,0087	0,0062	4,4668	9,64
5ARA6	6	6,70	0,64	1,475	3,991	0,0363	0,0257	10,7152	20,27
5ARA16	16	6,56	0,55	1,927	3,357	0,0302	0,0214	5,7544	32,93
5ARA24	24	6,80	0,85	2,241	3,176	0,0912	0,0661	14,1254	36,55

*Tabla 4.2-* Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 5,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  = Concentración de manganeso en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

Exp.	t	pH	Alc	Ca <sub>tot</sub>	Mn <sub>tot</sub>	β <sub>calcita</sub>	β <sub>aragonito</sub>	β <sub>rodocrosita</sub>	Efect. %
INICIAL	0	6,00	0,00	0,000	2,712	0,0000	0,0000	0,0028	--
2.5ARA.25	0,25	6,11	0,31	0,092	2,461	0,0004	0,0003	1,0000	9,26
2.5ARA.5	0,5	6,30	0,62	0,149	2,615	0,0017	0,0012	3,2359	3,59
2.5ARA.75	0,75	6,38	0,41	0,196	2,663	0,0018	0,0013	2,6303	1,81
2.5ARA1	1	6,43	0,30	0,271	2,634	0,0020	0,0014	2,1380	2,89
2.5ARA3	3	6,57	0,55	0,664	2,149	0,0123	0,0087	4,3652	20,77
2.5ARA6	6	6,81	0,63	1,024	2,030	0,0372	0,0263	7,9433	25,17
2.5ARA16	16	7,24	0,95	1,669	1,460	0,2344	0,1698	22,3872	46,17
2.5ARA24	24	6,82	0,65	1,897	1,308	0,0724	0,0513	5,3703	51,79

Tabla 4.3- Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 2,5 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Mn<sub>tot</sub> = Concentración de manganeso en solución (mmol/L); β = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

#### 4.2.1.1- Evolución de las concentraciones de Mn<sub>tot</sub> y Ca<sub>tot</sub>

Las Fig. 4.3-5 muestran la evolución de la concentración de Mn<sub>tot</sub> y Ca<sub>tot</sub> con respecto al tiempo para todos los experimentos de interacción realizados. Como se puede observar, a los pocos minutos de poner en contacto los fragmentos de aragonito con la solución acuosa, se produce en todos los casos una reducción de la concentración de Mn<sub>tot</sub> en la misma.

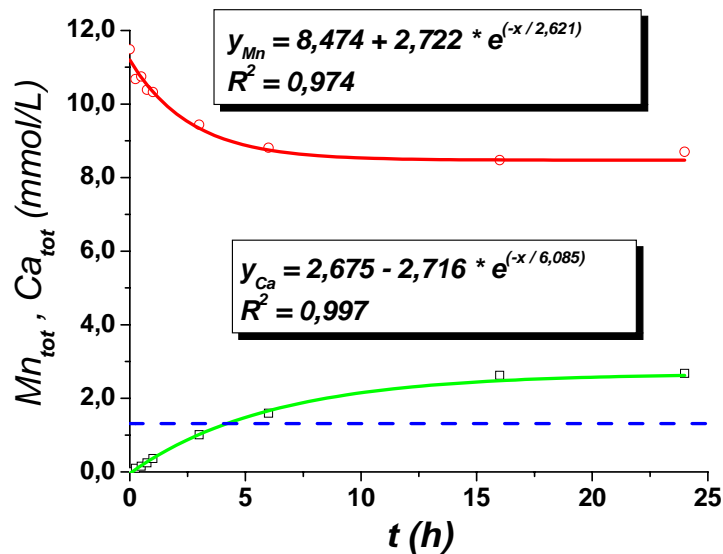


Fig. 4.3- Variación de la concentración de Ca<sub>tot</sub> (línea verde) y Mn<sub>tot</sub> (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 10,0$  mmol/L. La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

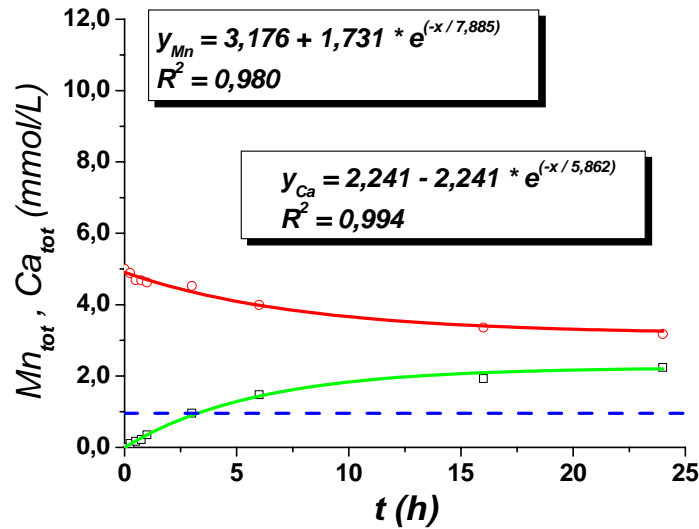


Fig. 4.4- Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

Este descenso en la concentración de  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  depende de la concentración inicial, observándose un descenso más marcado cuanto mayor es la concentración de partida. De esta forma, para lograr que la concentración de  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  en la solución se reduzca en  $1,0 \text{ mmol/L}$  se necesita un tiempo de interacción de 3, 6 y 16 horas dependiendo de si la concentración

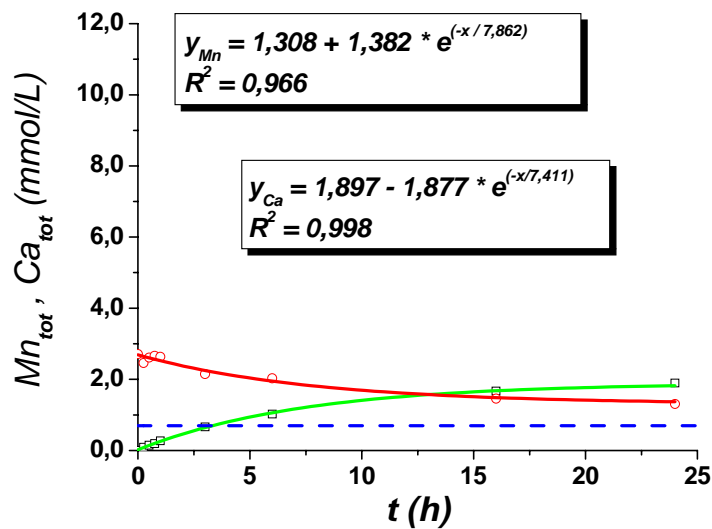
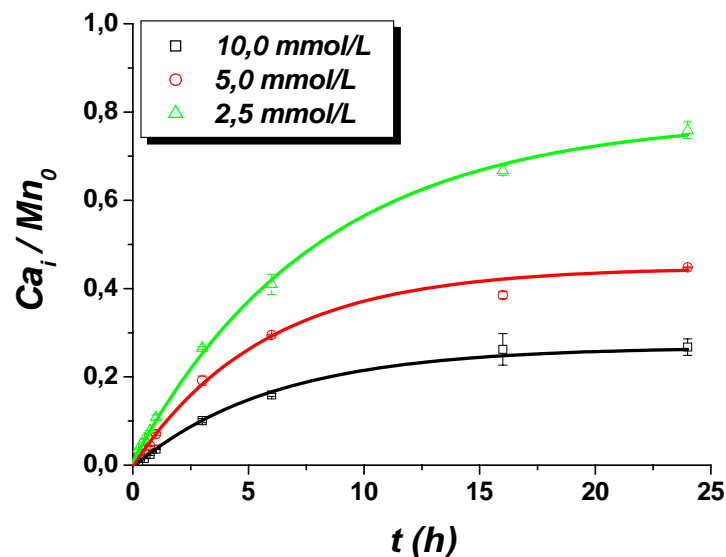


Fig. 4.5- Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  (línea verde) y  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  (línea roja) con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

inicial es de 10,0, 5,0 ó 2,5 mmol/L, respectivamente. Aun así, los valores finales de  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  alcanzados tras 24 horas de interacción se encuentran muy por encima de los niveles máximos recomendados para aguas de consumo humano (límite 0,4 mg/L = 0,0073 mmol/L, *Tabla 1.1*).

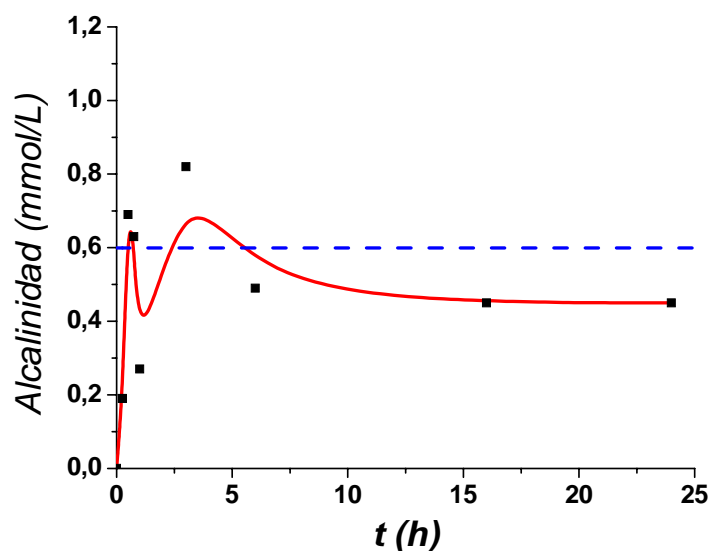
En cuanto a la evolución de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en estos experimentos, se observa un aumento paulatino de la concentración a medida que aumenta el tiempo de reacción (línea verde *Fig. 4.3-5*). Como es lógico, este aumento está relacionado con la disolución de los cristales de aragonito en contacto con la solución. Este aumento en la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  se produce de una forma más rápida para tiempos de reacción cortos, reduciéndose progresivamente la velocidad a la que el calcio es liberado a la solución para tiempos de reacción más prolongados. Otra característica observada son los altos valores de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  tras 24 horas de interacción, mayores que los correspondientes a una solución acuosa saturada en  $\text{CaCO}_3$  (línea azul *Fig. 4.3-5*). De las figuras se desprende que la cantidad total de calcio liberado a la solución acuosa es más alta cuanto mayor es la concentración inicial de manganeso. Sin embargo, si se normalizan estos valores según la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  utilizada ( $\text{Ca}_i / \text{Mn}_0$ , *Fig. 4.6*) se comprueba que la liberación de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  a la solución acuosa es proporcionalmente mayor cuanto menor es la concentración de  $\text{MnCl}_2$  utilizada.



*Fig. 4.6- Variación de la concentración de calcio normalizada según la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  utilizada ( $\text{Ca}_i / \text{Mn}_0$ ), para los diferentes tiempos de reacción (en horas).*

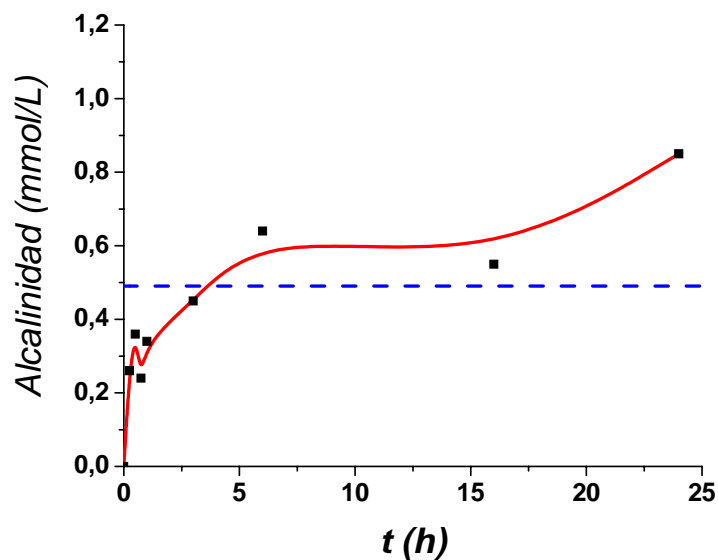
#### 4.2.1.2- Variación de la alcalinidad y del pH

Las *Fig. 4.7-9* muestran la variación de la alcalinidad con respecto al tiempo, para las tres concentraciones consideradas. A pesar de los valores tan dispersos que parecen mostrar, se pueden distinguir algunas pautas comunes a los tres experimentos. En concreto, en todos los casos se observan dos máximos en los valores de alcalinidad. El primero se produce a los pocos minutos de reacción ( $\approx 30$ -45 minutos). Seguidamente, tiene lugar un descenso rápido de la alcalinidad, alcanzándose un mínimo para después volver a aumentar su valor. La pauta de aumento y evolución posterior varía dependiendo de la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$ . Así, cuando la concentración de  $\text{MnCl}_2$  es alta, se alcanza un nuevo máximo de alcalinidad de forma rápida, para producirse una caída posterior. Cuando la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  es más baja, el incremento de alcalinidad se produce de forma más lenta y el segundo máximo aparece apenas definido (*Fig. 4.8-9*)

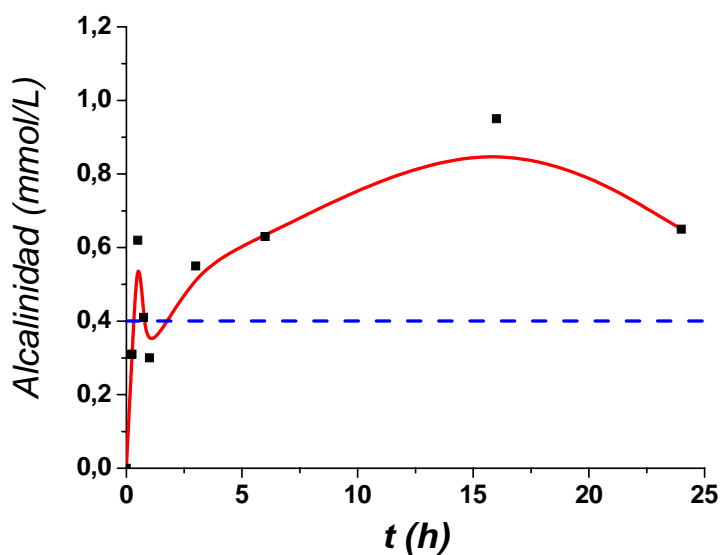


*Fig. 4.7-* Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

Al igual que ocurre con la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ , tras un corto periodo de interacción se alcanzan valores de alcalinidad que se sitúan por encima de los valores que deberían corresponder a una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  (línea azul).

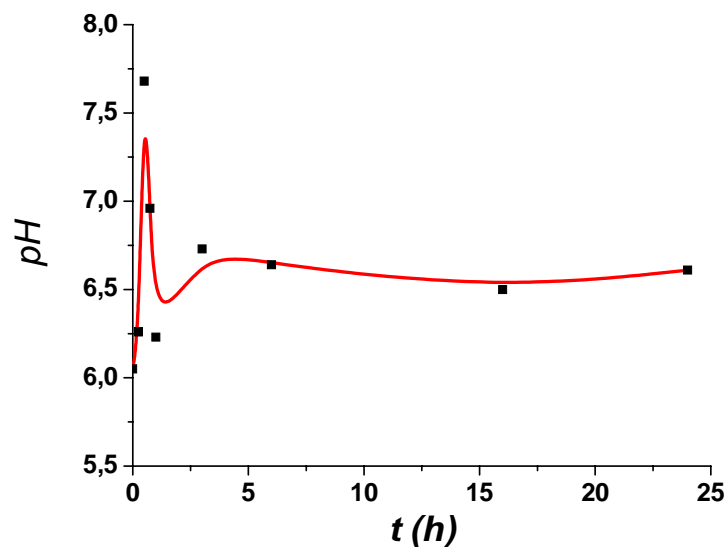


**Fig. 4.8-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

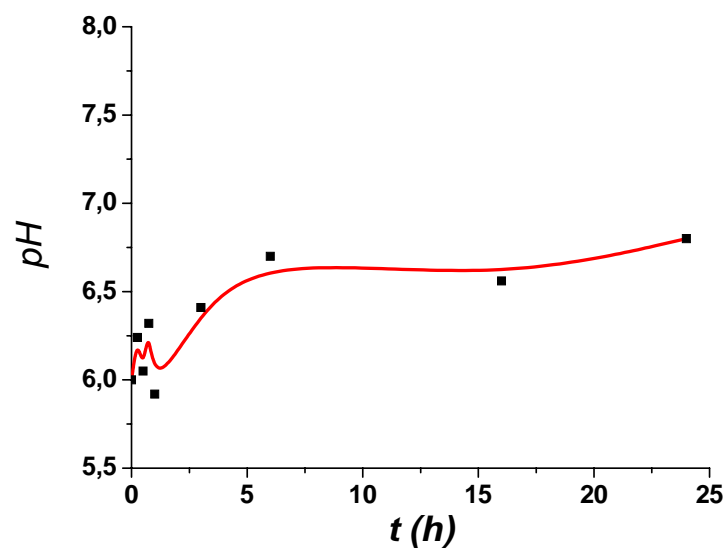


**Fig. 4.9-** Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

Conjuntamente, los valores de pH presentan unas pautas similares a las observadas para la evolución de la alcalinidad, como muestran las **Fig. 4.10-12**. Los pHs medidos en estos experimentos a distintos tiempos de interacción toman valores entre 5,9 y 7,7.



**Fig. 4.10-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$ .



**Fig. 4.11-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

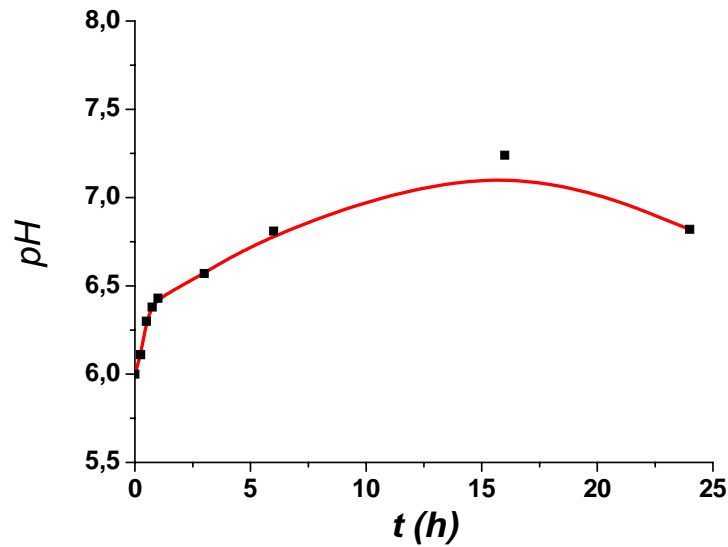


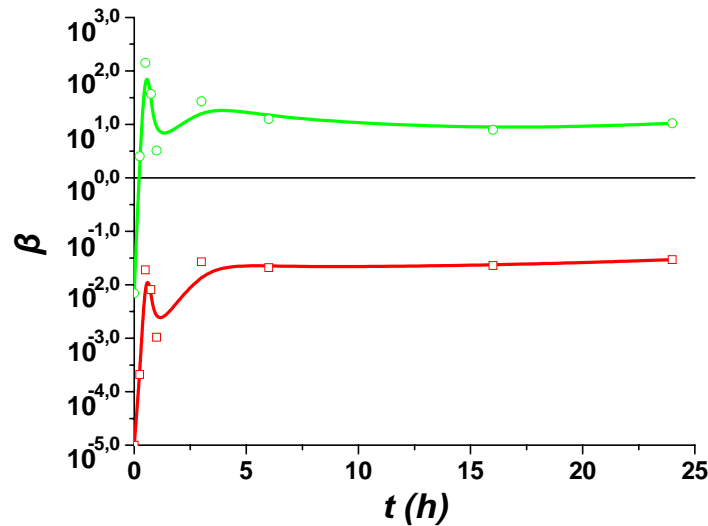
Fig. 4.12- Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ .

#### 4.2.1.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

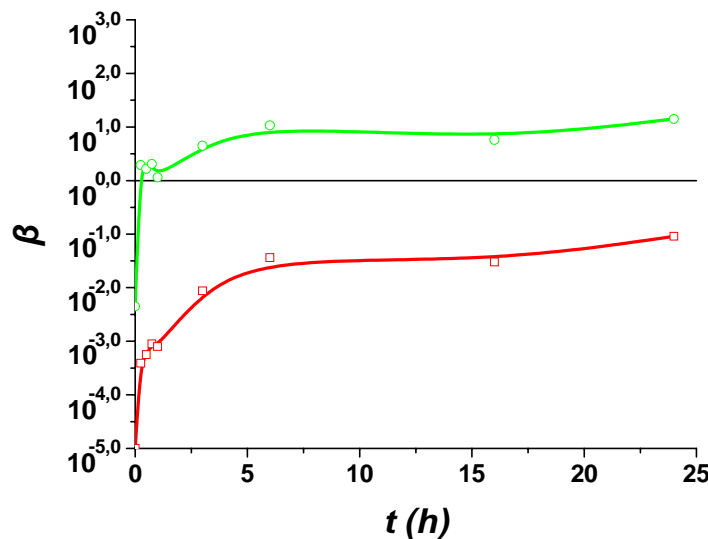
Las Fig. 4.13-15 muestran la evolución de la sobresaturación de las fases  $\text{MnCO}_3$  ( $\beta_{\text{rodocrosita}}$ ) y  $\text{CaCO}_3$  ( $\beta_{\text{calcita}}$ ) para los experimentos realizados con aragonito. Estos valores se obtuvieron a partir de los datos de concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{tot}}$ , pH y alcalinidad obtenidos previamente (Tablas 4.1-3) y aplicando el programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999) utilizando valores de producto de solubilidad de calcita =  $10^{-8,49}$  y rodocrosita =  $10^{-11,13}$ . Todas las soluciones de partida ( $t = 0$ ) se encontraban subsaturadas ( $\beta < 1,0$ ) con respecto a cualquier fase sólida.

Como se puede observar, la sobresaturación con respecto a rodocrosita ( $\beta_{\text{rodocrosita}}$ ) aumenta rápidamente hasta situarse en valores por encima de la saturación (línea horizontal,  $\beta = 1,0$ ) en los primeros minutos de la reacción para todas las concentraciones de partida estudiadas. Además, se alcanza un máximo de sobresaturación con respecto a rodocrosita antes de una hora, considerando como tiempo cero el momento de inicio de la interacción de los cristales con la solución. A continuación, se inicia un descenso de  $\beta_{\text{rodocrosita}}$ , que se aproxima a valores cercanos a la saturación. Seguidamente, la sobresaturación con respecto a

rodocrosita vuelve a aumentar hasta alcanzar otro máximo próximo a un  $\beta_{\text{rodocrosita}} = 10$ . Una vez alcanzado este segundo máximo de saturación, se produce un leve descenso del  $\beta_{\text{rodocrosita}}$ . Este descenso se produce tanto más tarde cuanto menor es la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  considerada. En ninguno de los experimentos se observa que el sistema se equilibre con rodocrosita ( $\beta_{\text{rodocrosita}} = 1,0$ ).

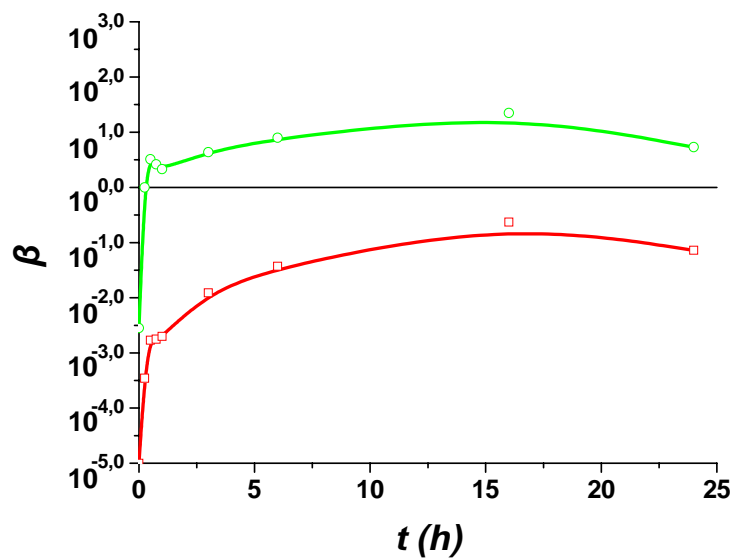


**Fig. 4.13-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 10,0 mmol/L.



**Fig. 4.14-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 5,0 mmol/L.

En cuanto a la evolución de la sobresaturación de la solución con respecto a las fases aragonito y la calcita (los valores de  $\beta_{\text{aragonito}}$  no se representan en las figuras), ésta aumenta rápidamente durante los primeros momentos de interacción. Posteriormente, dependiendo de la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$ , se observan diferentes pautas de la evolución de la solución, con valores de  $\beta_{\text{calcita}}$  aproximándose más a la saturación cuanto menor es la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$ , aunque sin llegar a alcanzarla en ninguno de los casos, ni tras 24 horas de reacción. Así, para concentraciones de 10,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$  se observa como, tras 3 horas de interacción, la  $\beta_{\text{calcita}}$  llega a estabilizarse en valores muy alejados de la saturación ( $\beta_{\text{calcita}} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ ).

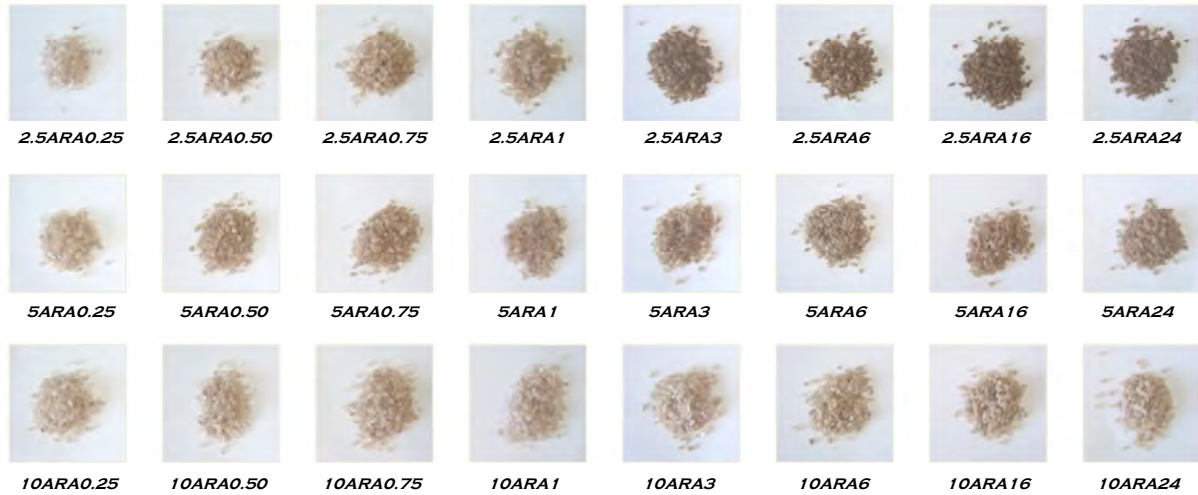


**Fig. 4.15-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 2,5 mmol/L.

#### 4.2.1.4- Análisis SEM y DRX

Una vez transcurrido el tiempo máximo de reacción definido para cada experimento, las soluciones acuosas se separaron de los fragmentos de aragonito. Estos fragmentos se secaron y se guardaron para su posterior análisis bajo microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

Antes de realizar los análisis bajo SEM y DRX se pudo observar que tras la interacción con las diferentes soluciones, los cristales mostraban un cambio en la tonalidad de su superficie, pudiéndose apreciar este cambio a simple vista (**Fig. 4.16**).



**Fig. 4.16-** Aspecto de los fragmentos de aragonito tras los diferentes periodos de interacción (de izq. a der.: 0,25 – 0,5 – 0,75 – 1 – 3 – 6 – 16 – 24 horas), para las diferentes concentraciones estudiadas (de arriba abajo: 2,5 – 5,0 – 10,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ ).

Como muestra la **Fig. 4.16**, los cristales muestran un progresivo recubrimiento por precipitados de color marrón a medida que aumenta el tiempo de interacción. Este oscurecimiento de los cristales se produce más rápidamente cuando la concentración de partida es menor. Así, en los experimentos en los que se han utilizado soluciones con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  de 2,5 mmol/L, los cristales mostraron un intenso recubrimiento marrón de su superficie. Por otro lado, los cristales de los experimentos con una concentración mayor de  $\text{MnCl}_2$  (10,0 mmol/L) mostraron un aspecto considerablemente más “limpio”, presentando un menor recubrimiento de precipitados marrones para idénticos tiempos de interacción.

Una parte de estos cristales fueron analizados mediante difracción de rayos-X. Los resultados de estos análisis se muestran en la **Fig. 4.17**. En estos difractogramas se puede comprobar como las muestras analizadas no presentan signos evidentes de la presencia de compuestos conteniendo manganeso (ya sea carbonatos, óxidos, hidróxidos...), a pesar de la clara presencia de estos tanto a simple vista como bajo microscopía electrónica de barrido. Este hecho puede ser debido a la alta proporción de sustrato con respecto a precipitado, lo cual encubriría la señal de las otras fases.

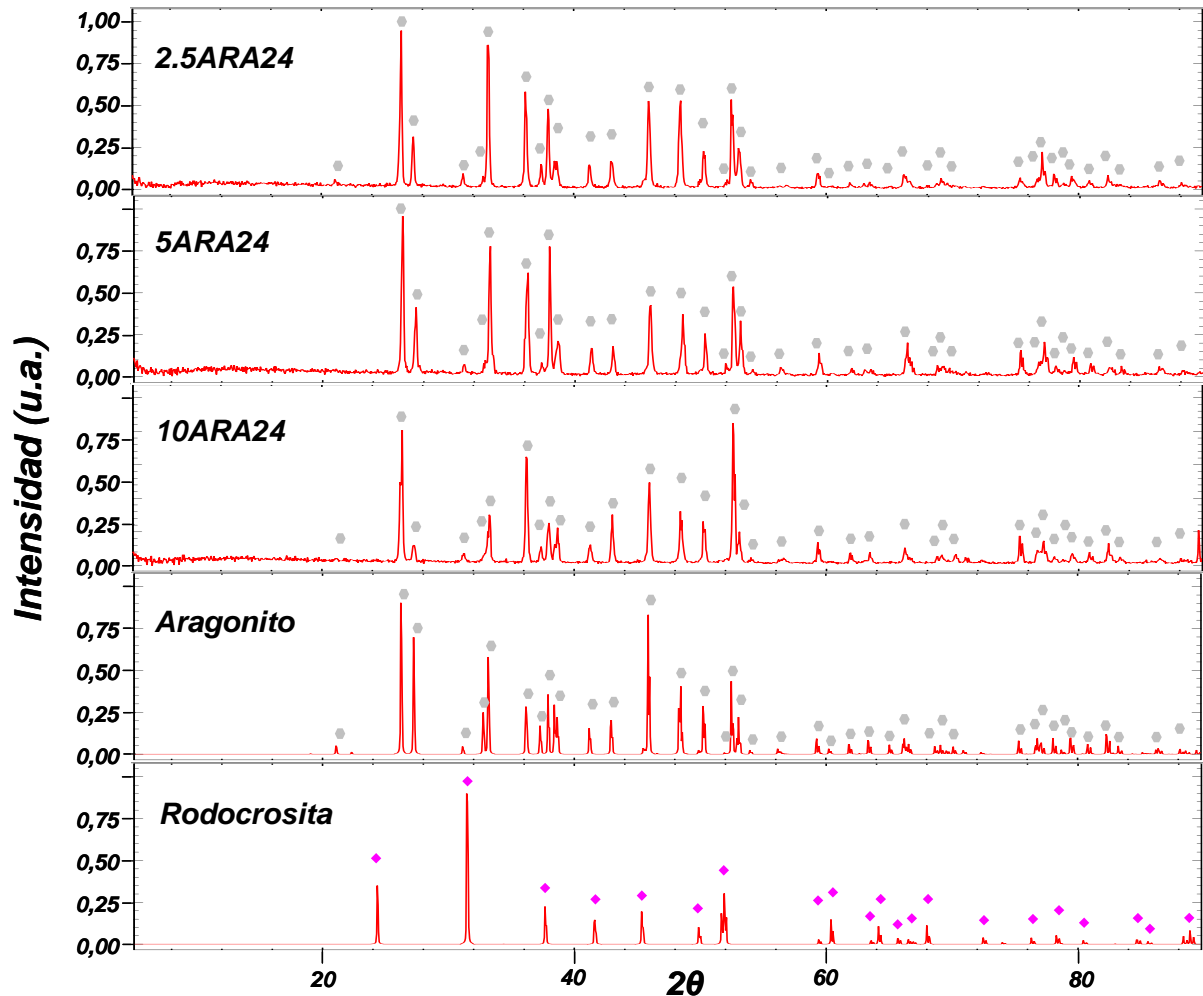


Fig. 4.17- Difractogramas de las muestras de aragonito interaccionadas con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 2,5$  (2.5ARA24), 5,0 (5ARA24) y 10,0 mmol/L (10ARA24), durante 24 horas. También se muestran los difractogramas de las fases aragonito y rodocrosita como referencia.

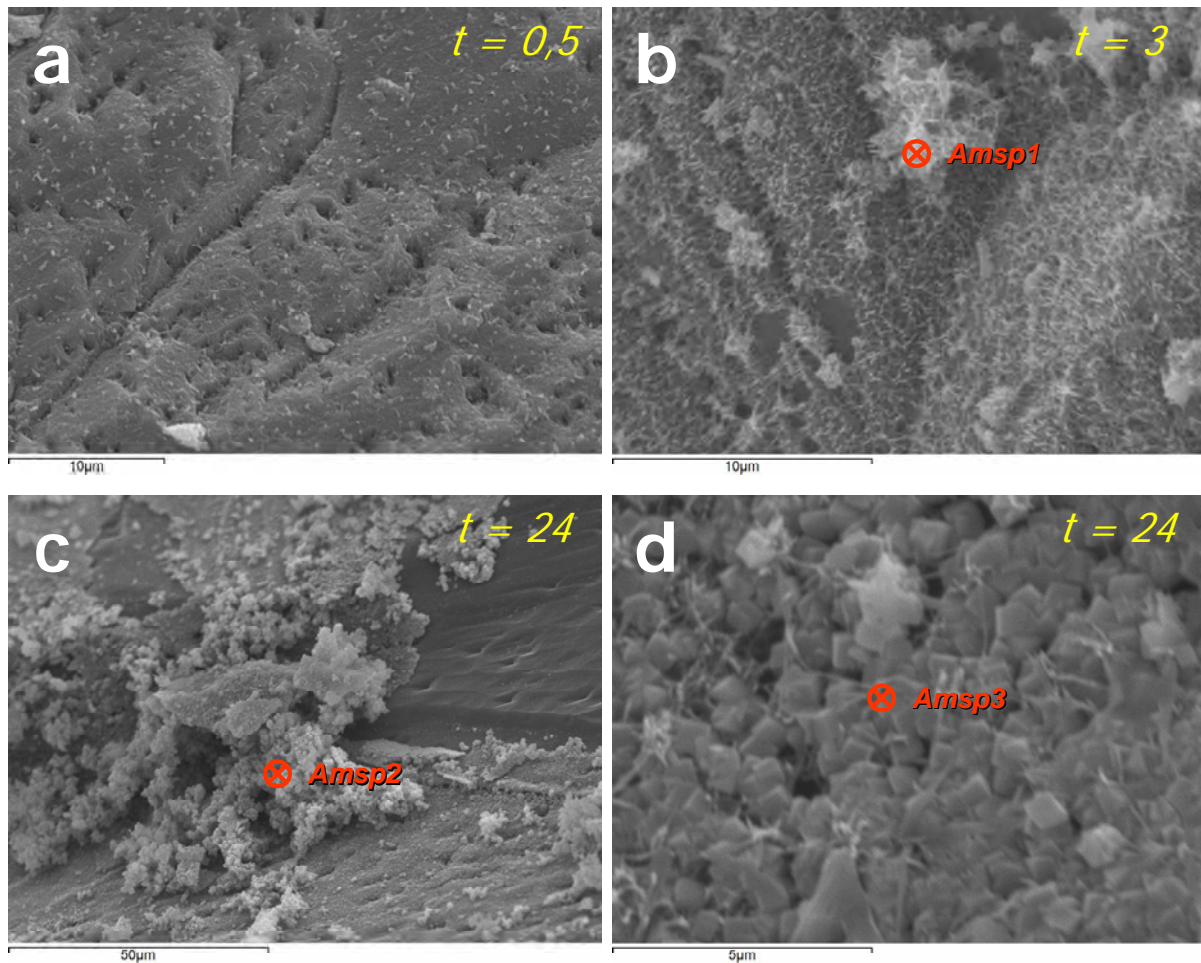
Aun así, las imágenes obtenidas mediante SEM confirman la formación, en todos los casos, de precipitados sobre la superficie de los fragmentos de aragonito. Además, se han realizado análisis de energías dispersivas (EDS) sobre estos precipitados para confirmar (de forma cualitativa) la presencia de fases conteniendo manganeso (*Tabla 4.4*).

En la *Fig. 4.18* se muestran diferentes superficies de aragonito interaccionadas con una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2 = 2,5$  mmol/L. En ellas se puede observar la presencia de precipitados desde estadios muy tempranos (*Fig. 4.18a*). Estos precipitados van aumentando de tamaño y extensión a medida que aumenta el tiempo de reacción, hasta llegar a recubrir casi por completo la superficie. Como se puede observar en la *Fig. 4.18d*, estos precipitados

Análisis	Muestra	t	$\text{MnCl}_2$	C	Ca	Cl	Mn	O
Amsp1	2.5ARA3	3	2,5	11,88	47,87	--	14,17	26,08
Amsp2	2.5ARA24	24	2,5	18,34	4,29	--	28,76	48,61
Amsp3	2.5ARA24	24	2,5	15,30	18,10	--	13,97	52,63
Amsp4	5ARA24	24	5,0	17,41	10,85	--	28,34	43,40
Amsp5	10ARA24	24	10,0	15,23	37,36	--	1,69	45,72
Amsp6	10ARA24	24	10,0	--	9,08	0,48	37,45	53,00
Amsp7	10ARA24	24	10,0	34,10	3,49	--	37,13	25,28

**Tabla 4.4-** Microanálisis en % atómico de C, Ca, Cl, Mn y O de diferentes precipitados formados sobre la superficie de la calcita para las diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  (en mmol/L) y diferentes tiempos de reacción (en horas).

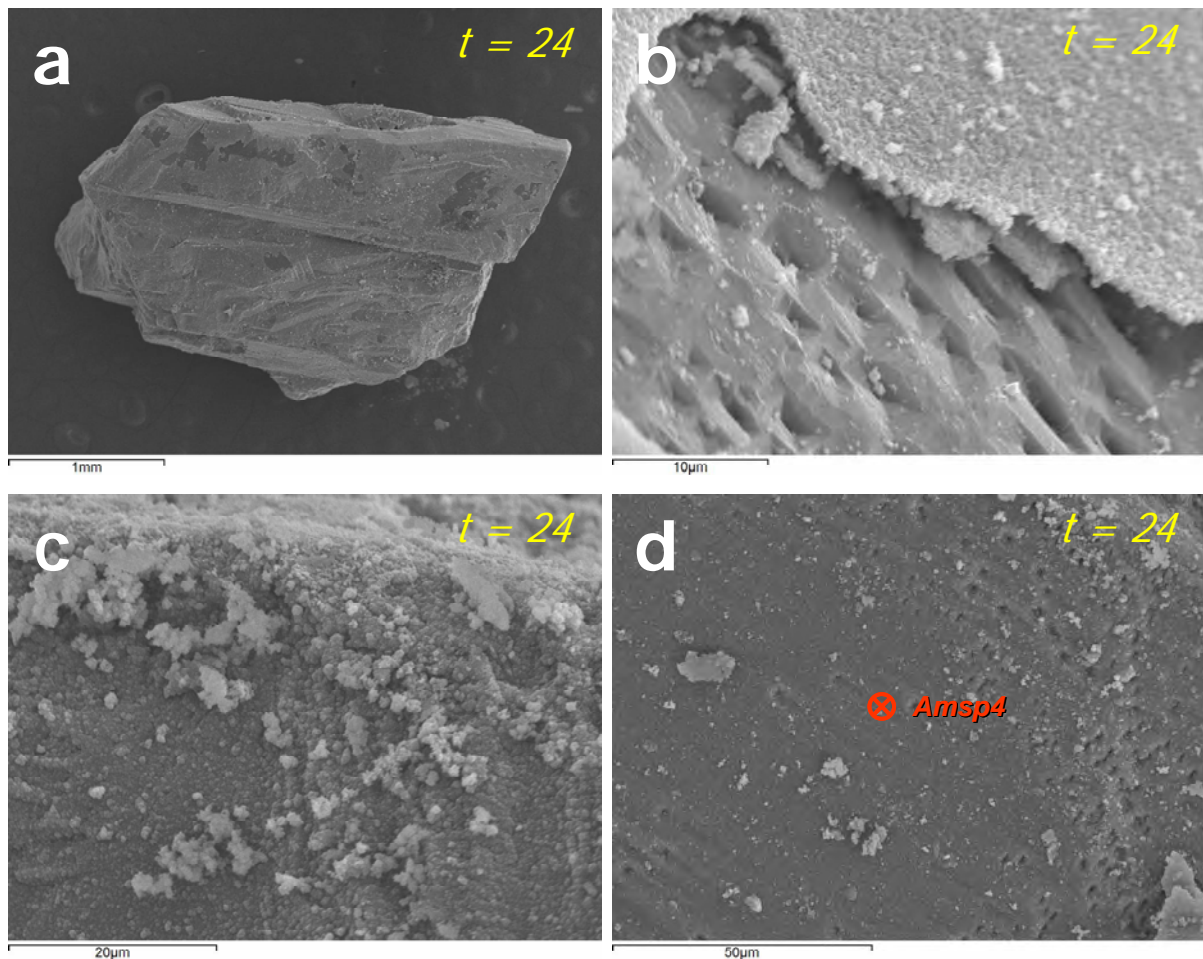
muestran una morfología definida de pequeños romboedros dispuestos de forma aleatoria sobre la superficie. A pesar de no tener información exacta de la naturaleza de estos precipitados, la alta proporción de Mn y C, junto con una baja cantidad de Ca observada en los análisis de energías dispersivas (EDS), así como las morfologías cristalinas que presentan,



**Fig. 4.18-** Imágenes de SEM de aragonitos interaccionados con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$  tras diferentes tiempos de reacción (en horas).

apuntan hacia una fase de tipo carbonatado ( $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ ). Sin embargo, estos cristales están acompañados por pequeños precipitados formando una red entrelazada, los cuales se observan desde estadios muy tempranos de la interacción (**Fig. 4.18b**). La disposición diferente de estos precipitados con respecto a los anteriores también parece indicar que su naturaleza es distinta.

Al aumentar la concentración de  $\text{MnCl}_2$  (5,0 y 10,0 mmol/L), las características de los precipitados son idénticas, aunque aumenta la extensión de los mismos (**Fig. 4.19-20**). Así, tras 24 horas de interacción, la capa de precipitado formado sobre la superficie aumenta su espesor (1-2  $\mu\text{m}$ ). Bajo esta capa se encuentra el substrato del aragonito, en el cual se pueden observar signos claros de disolución (pozos de disolución, **Fig. 4.19b, 4.20c**).



**Fig. 4.19-** Imágenes de SEM de aragonitos interaccionados con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$  tras diferentes tiempos de reacción (en horas).

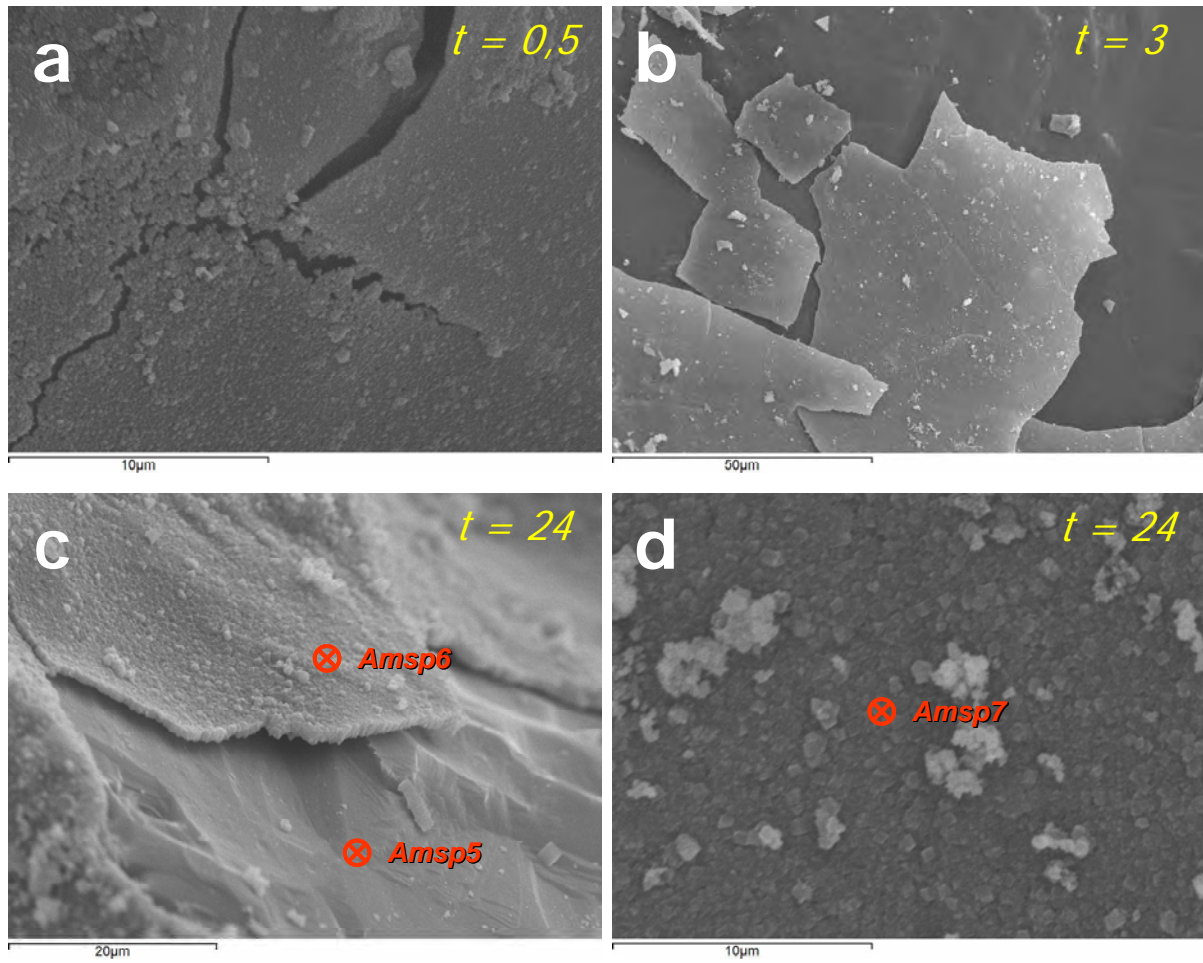


Fig. 4.20- Imágenes de SEM de aragonitos interaccionados con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$  tras diferentes tiempos de reacción (en horas).

#### 4.2.2- Mn: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{MnCl}_2$ con cristales de calcita

Con el fin de comparar el comportamiento de la interacción de soluciones que contienen  $\text{Mn}^{2+}$  sobre los principales polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  se han llevado a cabo experimentos de interacción con fragmentos de calcita. Las **Tablas 4.5-7** resumen los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos para cada concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$ .

Exp.	t	pH	Alc	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Mn}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{rodocrosita}}$	Efect. %
INICIAL	0	6,05	0,00	0,000	11,489	0,0000	0,0000	0,0071	--
10CAL.25	0,25	6,13	0,15	0,032	9,907	0,0001	0,0000	1,4125	13,77
10CAL.5	0,5	6,18	0,30	0,036	10,531	0,0001	0,0000	3,3113	8,34
10CAL.75	0,75	6,10	0,14	0,030	9,974	0,0000	0,0000	1,2303	13,19
10CAL1	1	6,11	0,14	0,031	10,435	0,0000	0,0000	1,3183	9,17
10CAL3	3	6,76	0,58	0,039	10,447	0,0008	0,0006	22,3872	9,07
10CAL6	6	6,19	0,15	0,042	9,716	0,0001	0,0000	1,5849	15,44
10CAL16	16	6,11	0,30	0,054	10,382	0,0001	0,0001	2,7542	9,64
10CAL24	24	6,25	0,33	0,054	10,199	0,0002	0,0002	4,1687	11,23

**Tabla 4.5-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 10,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  = Concentración de manganeso en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

Exp.	t	pH	Alc	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Mn}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{rodocrosita}}$	Efect. %
INICIAL	0	6,00	0,00	0,000	5,006	0,0000	0,0000	0,0045	--
5CAL.25	0,25	6,19	0,19	0,028	4,729	0,0001	0,0001	1,2303	5,53
5CAL.5	0,5	6,09	0,14	0,032	4,892	0,0001	0,0000	0,7413	2,27
5CAL.75	0,75	6,10	0,18	0,035	4,947	0,0001	0,0001	0,9772	1,16
5CAL1	1	6,22	0,15	0,043	4,794	0,0001	0,0001	1,0471	4,24
5CAL3	3	6,21	0,15	0,045	4,907	0,0001	0,0001	1,0471	1,96
5CAL6	6	6,19	0,43	0,051	4,962	0,0003	0,0002	2,9512	0,87
5CAL16	16	6,25	0,20	0,076	5,005	0,0002	0,0002	1,5488	0,01
5CAL24	24	6,19	0,20	0,078	4,940	0,0002	0,0001	1,3490	1,31

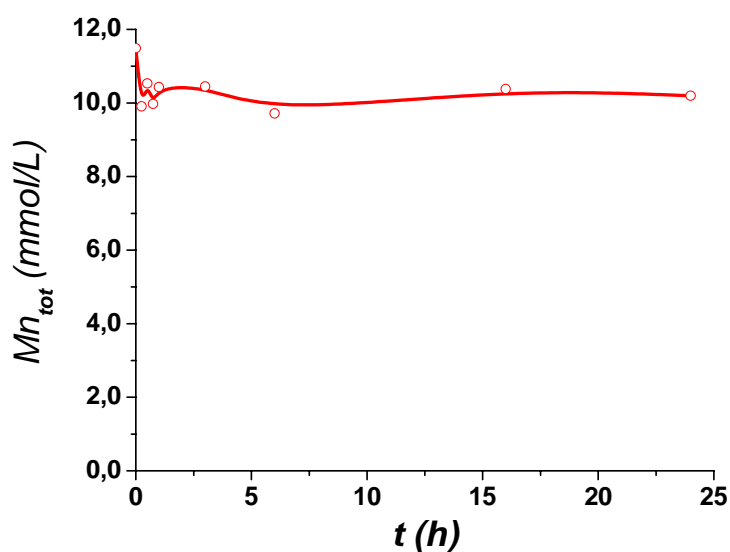
**Tabla 4.6-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 5,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  = Concentración de manganeso en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

Exp.	t	pH	Alc	Ca <sub>tot</sub>	Mn <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{aragonito}}$	$\beta_{\text{rodocrosita}}$	Efect. %
INICIAL	0	6,00	0,00	0,000	2,818	0,0000	0,0000	-2,55	--
2.5CAL.25	0,25	5,81	0,20	0,038	2,694	0,0001	0,0000	-0,45	4,39
2.5CAL.5	0,5	5,93	0,13	0,035	2,745	0,0000	0,0000	-0,51	2,58
2.5CAL.75	0,75	6,05	0,15	0,035	2,735	0,0001	0,0000	-0,33	2,94
2.5CAL1	1	6,21	0,15	0,041	2,760	0,0001	0,0001	-0,17	2,07
2.5CAL3	3	6,17	0,15	0,049	2,770	0,0001	0,0001	-0,21	1,71
2.5CAL6	6	6,33	0,48	0,061	2,805	0,0006	0,0004	0,46	0,45
2.5CAL16	16	6,30	0,22	0,082	2,761	0,0003	0,0002	0,09	2,00
2.5CAL24	24	6,23	0,23	0,091	2,762	0,0003	0,0002	0,04	1,97

**Tabla 4.7-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  inicial = 2,5 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Mn<sub>tot</sub> = Concentración de manganeso en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución.

#### 4.2.2.1- Evolución de las concentraciones de Mn<sub>tot</sub> y Ca<sub>tot</sub>

Las Fig. 4.21-23 muestran la evolución de las concentraciones de Mn<sub>tot</sub> de las soluciones acuosas tras interactuar con cristales de calcita. Como puede apreciarse, el comportamiento es muy diferente al observado en experimentos realizados con aragonito. Mientras que los cristales de aragonito reducen significativamente la concentración de Mn<sub>tot</sub>, la concentración de este elemento en la solución acuosa apenas varía después de interactuar



**Fig. 4.21-** Variación de la concentración de Mn<sub>tot</sub> con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 10,0$  mmol/L.

con cristales de calcita. Así, para concentraciones iniciales de  $\text{MnCl}_2$  de 10,0 mmol/L, el porcentaje eliminado del medio tras 24 horas es de tan solo un 11 %, mientras que para concentraciones menores (5,0 y 2,5 mmol/L) estos valores no superan el 2 %, . Por lo tanto, se puede considerar que la capacidad de la calcita para eliminar manganeso en solución acuosa es prácticamente nula.

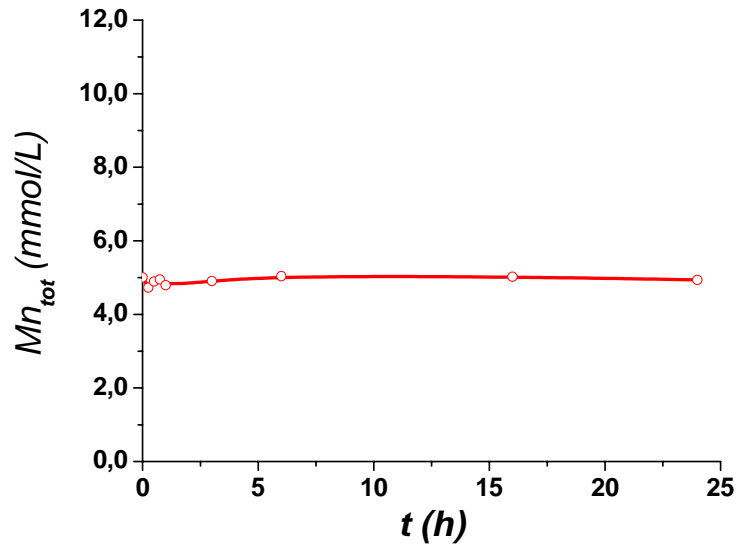


Fig. 4.22- Variación de la concentración de  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

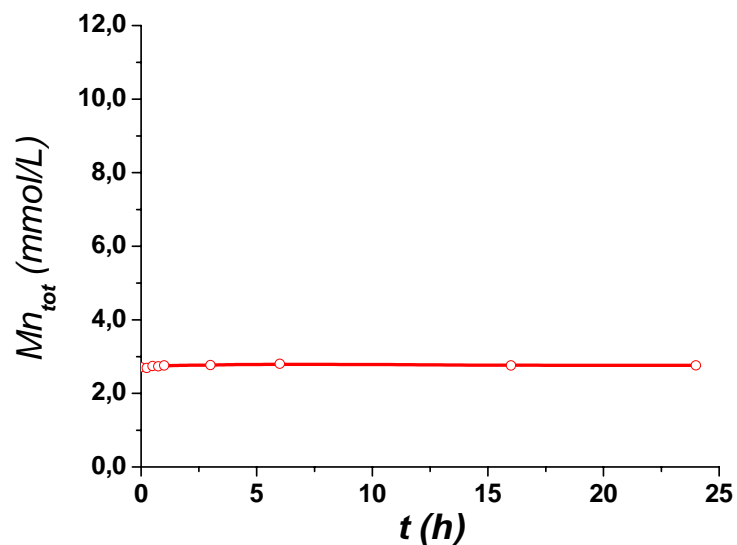
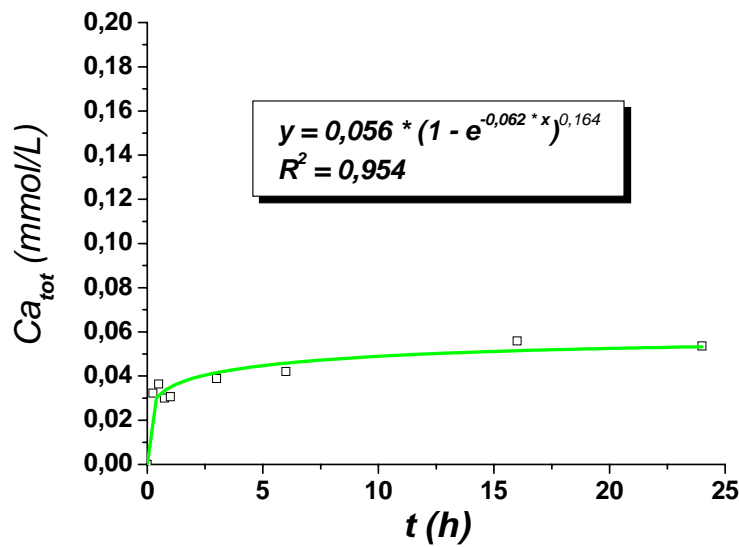
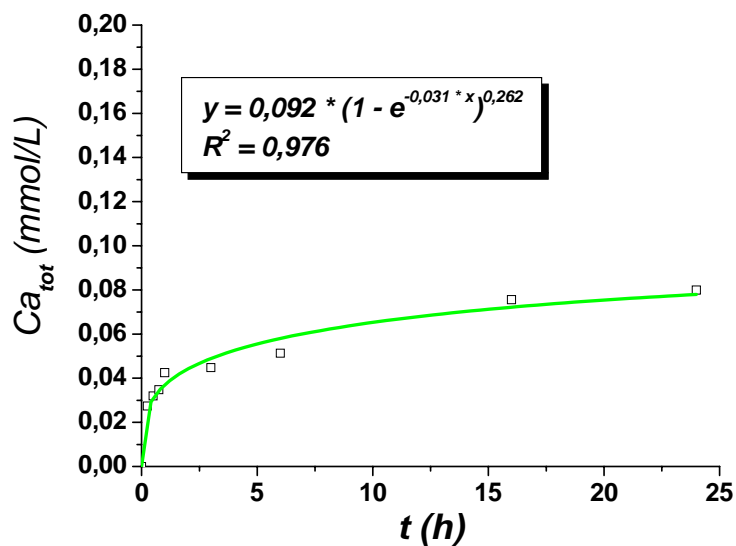


Fig. 4.23- Variación de la concentración de  $\text{Mn}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ .

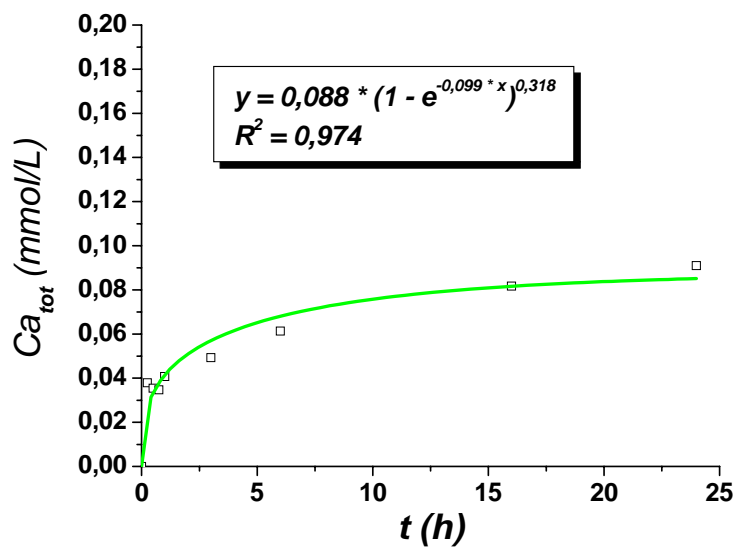
Por otro lado, las **Fig. 4.24-26** muestran la evolución simultánea de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en función del tiempo para las diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  empleadas. En ellas se observa cómo la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  aumenta rápidamente en los primeros 15 minutos de interacción, para después aumentar de una forma muy pausada. Si se comparan estos valores con los obtenidos en los experimentos con aragonito, se puede concluir que la



**Fig. 4.24-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$ .



**Fig. 4.25-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .



**Fig. 4.26-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ .

liberación de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  al medio es muy inferior (entre 21 y 53 veces menor). Además, esta liberación se produce fundamentalmente durante los primeros minutos de la interacción (<15 minutos), siendo el aumento posterior menos significativo.

#### 4.2.2.2- Variación de la alcalinidad y del pH

Las Fig. 4.27-29 muestran la variación de la alcalinidad para las tres soluciones estudiadas. Todas ellas presentan una variación poco regular, diferenciándose únicamente un máximo muy evidente para tiempos comprendidos entre 3 y 6 horas. Además, se puede observar que la evolución de la alcalinidad es prácticamente idéntica para las soluciones con concentraciones de 5,0 y 2,5 mmol/L.

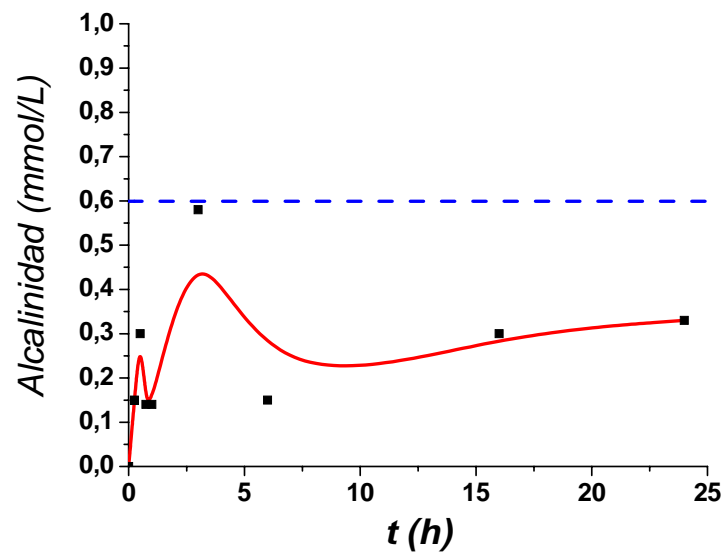


Fig. 4.27- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 10,0$  mmol/L. La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

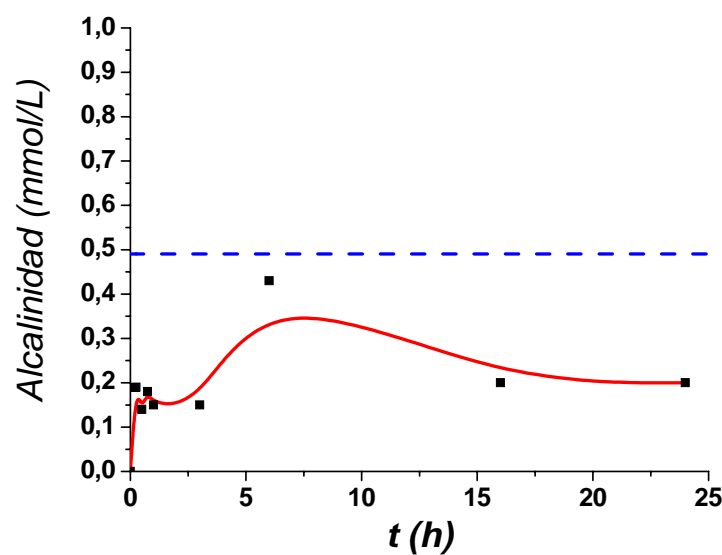
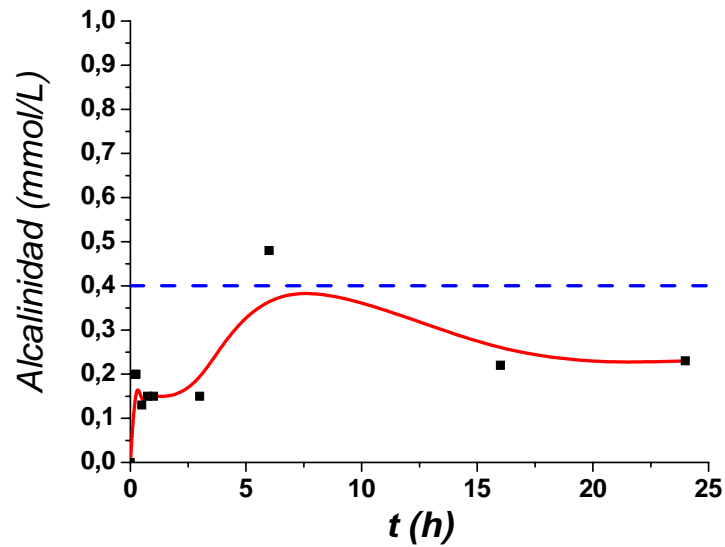
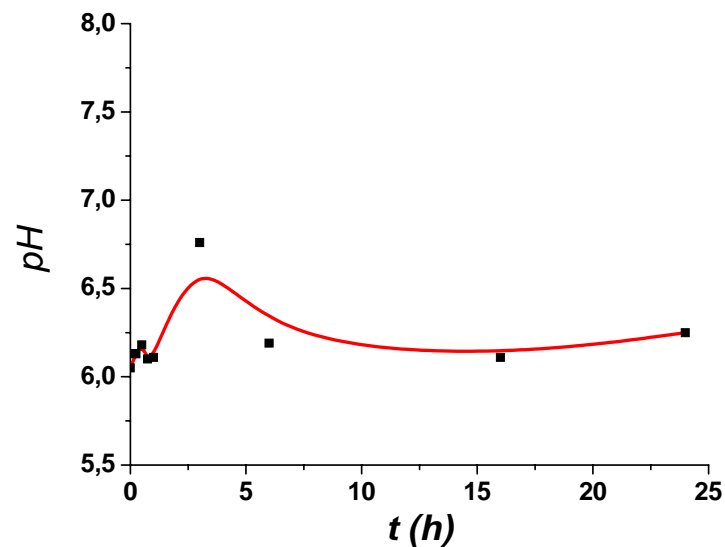


Fig. 4.28- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 5,0$  mmol/L. La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

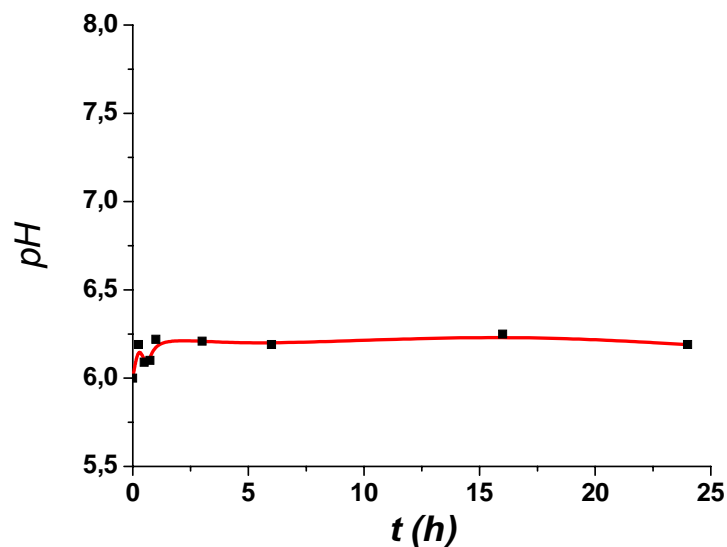


*Fig. 4.29- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la alcalinidad máxima esperada para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .*

La evolución del pH para las diferentes concentraciones iniciales de  $\text{MnCl}_2$  sigue una pauta similar a la evolución de la alcalinidad. Como se observa en las *Fig. 4.30-32*, el pH se mantiene para todos los casos en un rango comprendido entre 5,8 y 6,7. Estos valores son inferiores a los determinados en el caso de la interacción con cristales de aragonito. Tras 24

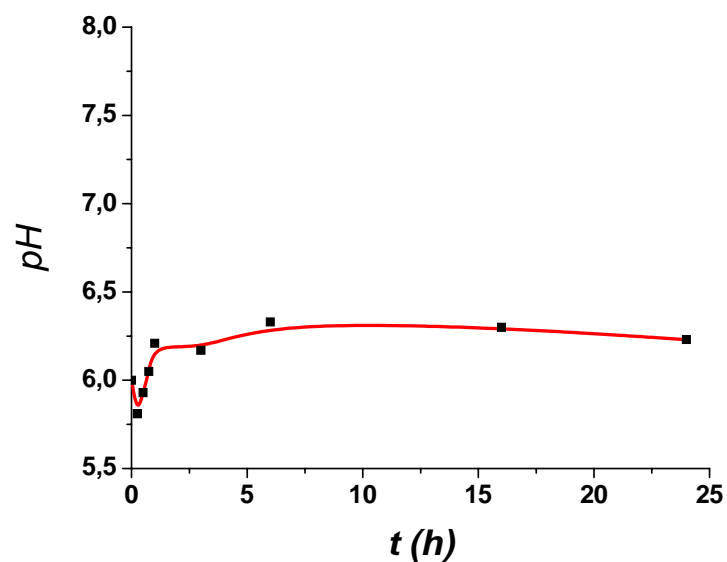


*Fig. 4.30- Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$ .*



**Fig. 4.31-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

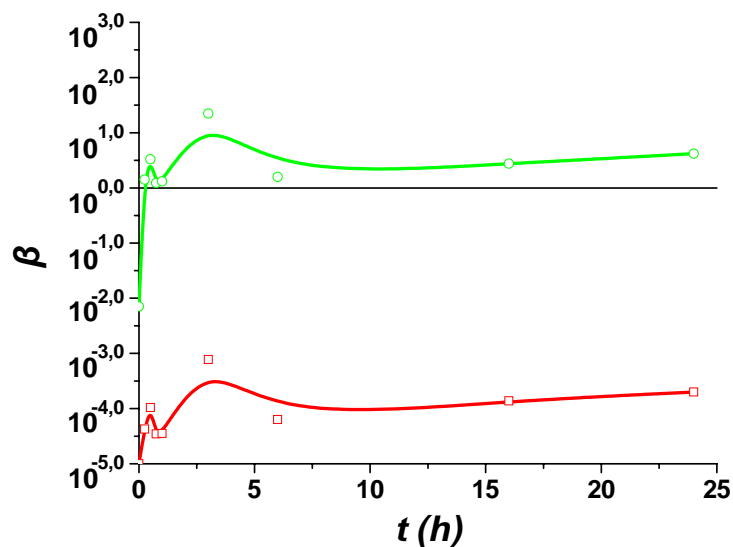
horas de interacción, el pH alcanza un “estado estable”, situándose en torno a 6,2 independientemente de la concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  utilizada.



**Fig. 4.32-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2 = 2,5 \text{ mmol/L}$ .

### 4.2.2.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

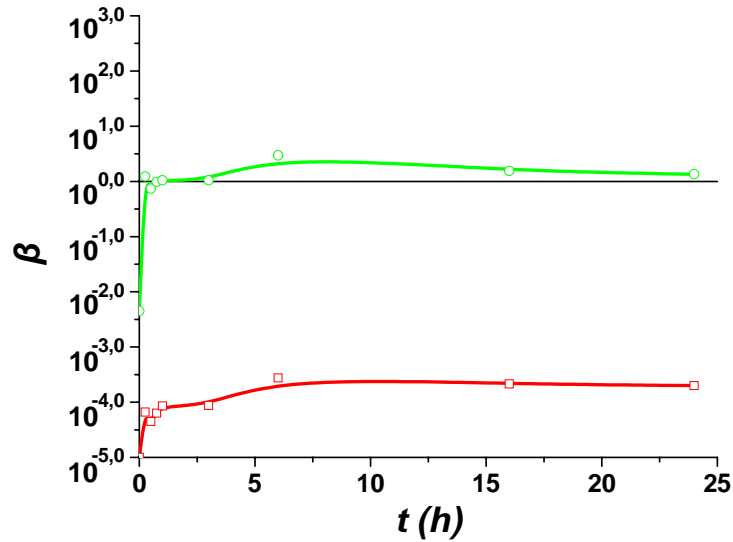
Para todos los experimentos, tras 15 minutos de interacción, la sobresaturación de la solución con respecto a rodocrosita ( $\beta_{\text{rodocrosita}}$ ) se sitúa por encima del nivel de saturación, excepto en el caso de la concentración inicial de 2,5 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$  (*Fig. 4.33-35*). Estos valores se incrementan paulatinamente hasta alcanzar un máximo, el cual se sitúa en torno a las 3 horas para experimentos de concentración 10,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ , y en torno a 6 horas para los experimentos de menor concentración. Una vez alcanzado este punto de máxima sobresaturación, los valores caen hasta situarse en valores próximos a la saturación. Sin embargo, al utilizar soluciones acuosas con una concentración de  $\text{MnCl}_2$  de 10,0 mmol/L, tras una brusca caída de la sobresaturación después del máximo, la sobresaturación continúa aumentando lentamente (*Fig. 4.33*). Si se observa en detalle, este ligero aumento también se aprecia en los experimentos en los que se han utilizado fragmentos de aragonito.



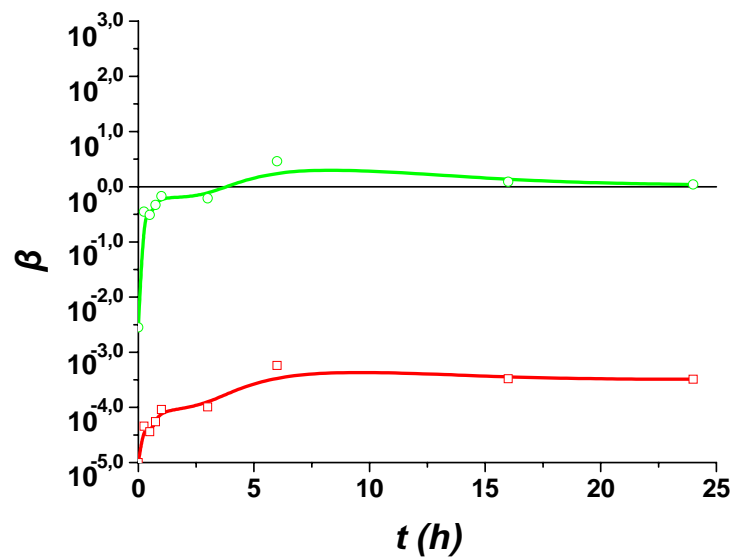
*Fig. 4.33-* Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 10,0 mmol/L.

El sistema permanece en todo momento muy lejos de la saturación con respecto a calcita (*Fig. 4.33-35*). En los momentos iniciales de la interacción, la sobresaturación aumenta hasta alcanzar valores que posteriormente se mantienen constantes y que se sitúan próximos a  $10^{-4}$ . Si se compara la pauta de variación de  $\beta_{\text{calcita}}$  en estos experimentos con la

observada en los experimentos en los que la interacción tiene lugar con fragmentos de aragonito, se observan diferencias significativas, destacando que en este otro caso (*Fig. 4.13-15*) los valores de  $\beta_{\text{calcita}}$  se sitúan entre  $3 \cdot 10^{-2}$  y  $10^{-1}$ , unos dos ordenes de magnitud mayores.



*Fig. 4.34-* Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 5,0 mmol/L.



*Fig. 4.35-* Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea roja) y rodocrosita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 2,5 mmol/L.

#### 4.2.2.4- Análisis SEM y DRX

Analizando los fragmentos de calcita utilizados tras la finalización de cada experimento (**Fig. 4.36**) se puede observar como los cristales no presentan ninguna evidencia externa de la formación de precipitados sobre su superficie, mostrando a simple vista un aspecto inalterado.



**Fig. 4.36-** Aspecto de los fragmentos de calcita tras los diferentes periodos de interacción (de izq. a der.: 0,25 – 0,5 – 0,75 – 1 – 3 – 6 – 16 – 24 horas), para las diferentes concentraciones estudiadas (de arriba abajo: 2,5 – 5,0 – 10,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ ).

Los análisis de difracción de rayos-X de polvo realizados sobre los cristales de calcita no muestran la presencia de fases diferentes a la del sustrato (**Fig. 4.37**), al igual que ocurría con los cristales de aragonito. Un análisis más detallado de estos cristales bajo microscopía electrónica de barrido también muestra que su superficie está aparentemente inalterada, sin presencia visible de nuevos precipitados (**Fig. 4.38**).

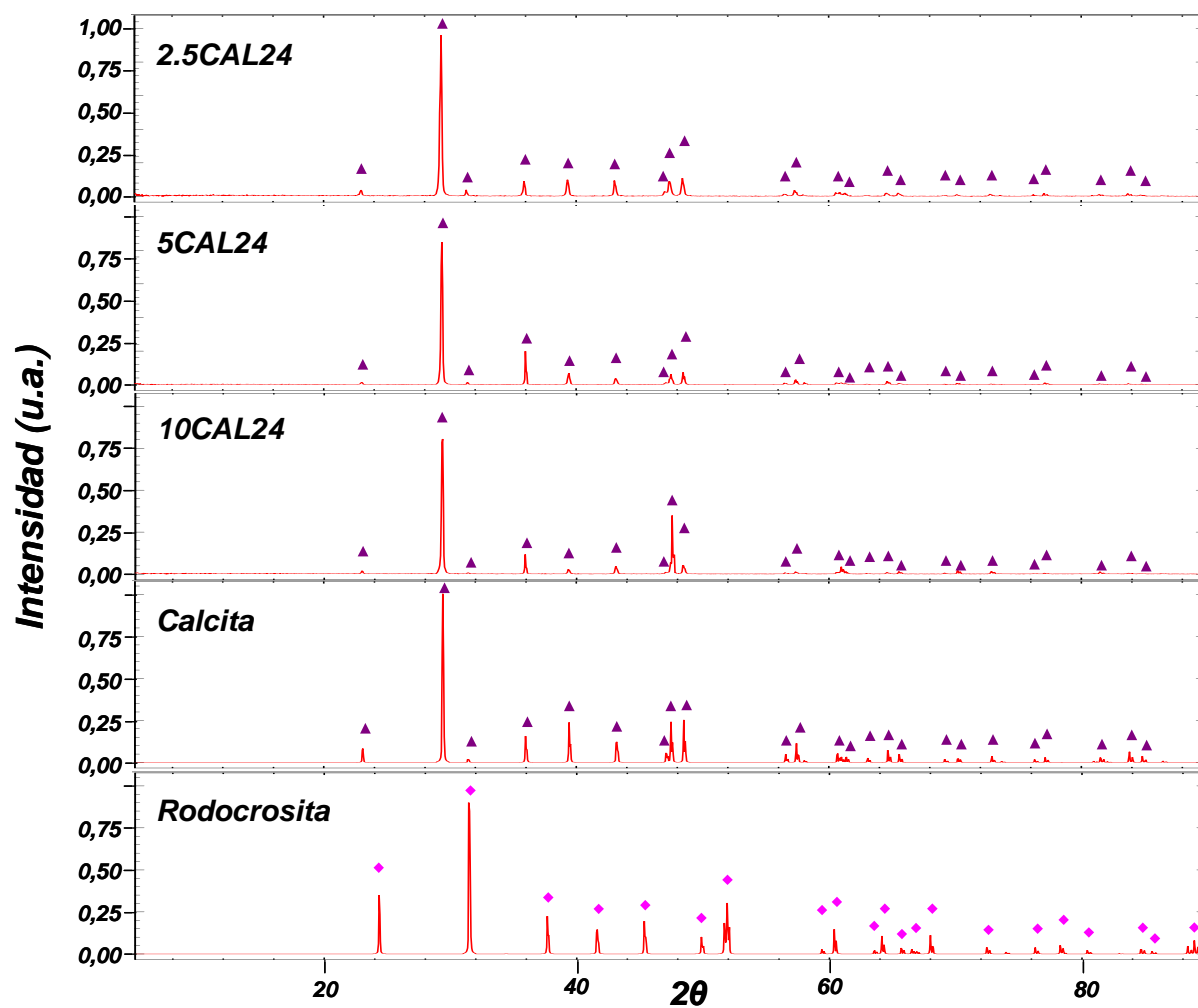
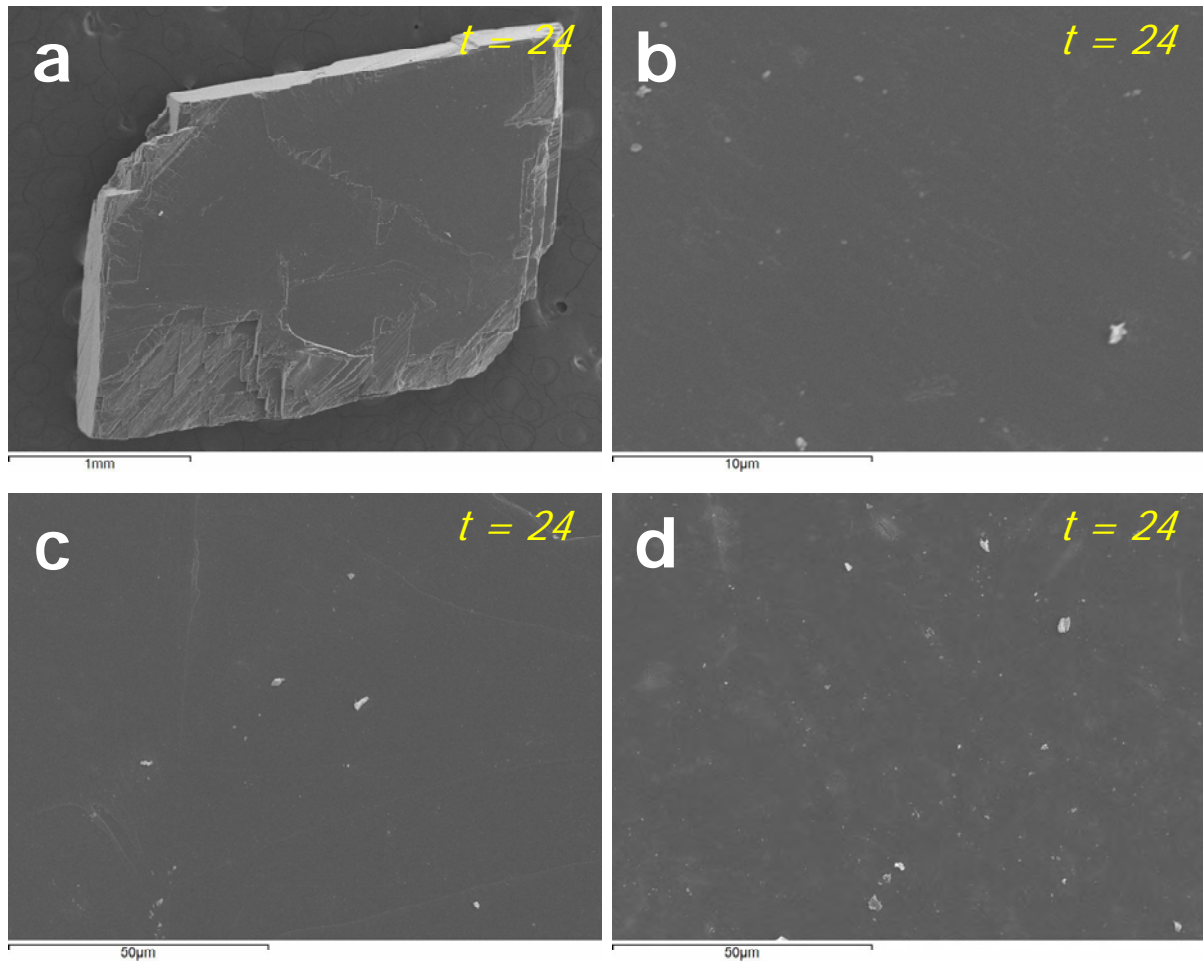


Fig. 4.37- Difractogramas de las muestras de calcita interaccionadas con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 2,5$  (2.5CAL24), 5,0 (5CAL24) y 10,0 mmol/L (10CAL24), durante 24 horas. También se muestran los difractogramas de las fases *calcita* y *rodocrosita* como referencia.



**Fig. 4.38-** Imágenes de SEM de la superficie de fragmentos de calcita interaccionados con soluciones de  $\text{MnCl}_2 = 10,0 \text{ mmol/L}$  (a y b),  $5,0 \text{ mmol/L}$  (c) y  $2,5 \text{ mmol/L}$  (d) para diferentes tiempos de reacción (en horas).

#### 4.2.3- Mn: Experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

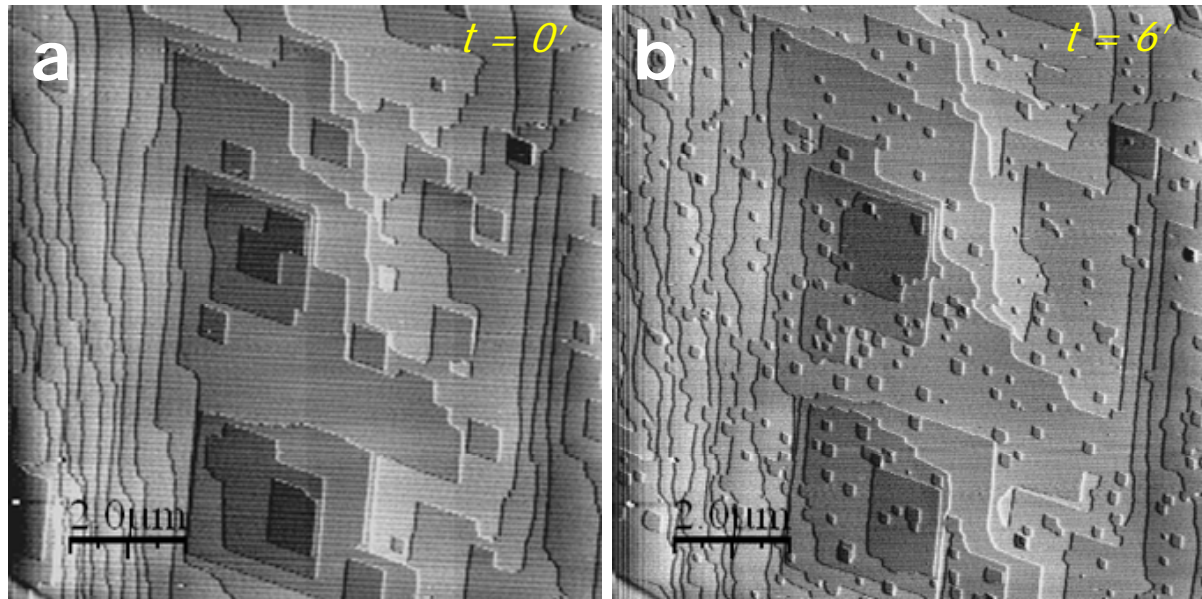
Con el fin de comparar y obtener una visión más amplia de los procesos involucrados en la interacción de soluciones acuosas ricas en  $\text{Mn}^{2+}$  con la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita, se llevaron a cabo dos tipos distintos de experimentos. Por una parte se utilizaron soluciones acuosas subsaturadas con respecto a rodocrosita, es decir, libres de iones  $\text{CO}_3^{2-}$ . En el segundo caso, las soluciones acuosas que se emplearon se encontraban sobresaturadas con respecto a la rodocrosita (por adicción de  $\text{CO}_3^{2-}$  a la solución inicial), con el fin de evaluar la influencia de este parámetro.

#### **4.2.3.1- Interacción de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita en contacto con soluciones acuosas subsaturadas en $\text{MnCO}_3$**

Al poner soluciones acuosas ricas en  $\text{Mn}^{2+}$  en contacto con la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita se producen una serie de fenómenos de interacción, entre los que se distinguen dos procesos fundamentales:

- Disolución de la superficie de la calcita. Se han considerado los cambios en la morfología de los pozos de disolución, tasas de disolución, aumento en la densidad de nucleación de pozos de disolución, etc.
- Procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie de la calcita. En este caso se ha estudiado la formación de islas tridimensionales, recubrimiento de la superficie original de calcita, evolución del sistema hacia estados de equilibrio.

Los procesos de disolución de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita en presencia de una solución rica en  $\text{Mn}^{2+}$  están caracterizados por la formación de pozos de disolución y por el retroceso de macro-escalones originados en el proceso de exfoliación de la muestra. Al comparar el comportamiento que se observa en este caso (**Fig. 4.39b**,  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ ) con el de la superficie de la calcita en contacto con agua destilada (**Fig. 4.39a**), se puede observar que la tasa de nucleación de pozos de disolución es mucho mayor. Aunque en muchos de los casos no ha sido posible obtener valores de densidad de pozos de disolución (principalmente por la formación de precipitados recubriendo la superficie), en aquellos en los que sí se han realizado estas medidas (**Tabla 4.8**) se ha evidenciado un aumento cuando la superficie de calcita se encuentra en contacto con soluciones que contienen  $\text{Mn}^{2+}$ . Así, mientras que en contacto con agua destilada ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ ) se ha determinado un valor medio de  $0,27 \pm 0,18 \text{ pozos}/\mu\text{m}^2$ , estos se incrementan hasta  $1,50 \pm 0,18 \text{ pozos}/\mu\text{m}^2$  cuando la superficie entra en contacto con la solución rica en  $\text{Mn}^{2+}$  ( $\rho_{\text{Mn}}$ ). La coalescencia de pozos al progresar la disolución reduce la densidad de los mismos para tiempos prolongados de interacción.



**Fig. 4.39-** Imágenes AFM combinando la señal de altura con la de deflexión lateral. a) Previa al contacto con soluciones de  $\text{MnCl}_2$ , b) después del contacto con una solución de  $\text{MnCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ . Los colores más oscuros corresponden a zonas topográficamente más deprimidas.

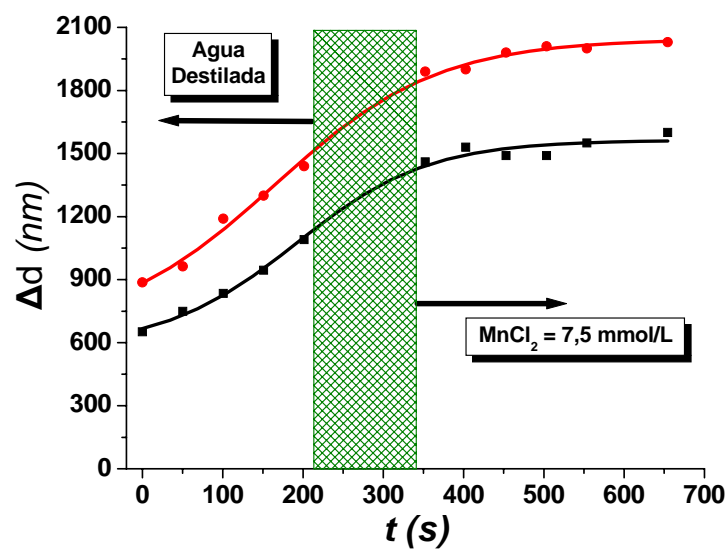
Exp.	$\text{MnCl}_2$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}(t_0)$	$\rho_{\text{Mn}}(t_1)$	$\rho_{\text{Mn}}(t_2)$	$\rho_{\text{Mn}}(t_3)$
Mn10(1)	10,0	0,04	1,02 (5)	1,33 (13)	--
Mn75(2)	7,5	0,10	2,14 (10)	1,42 (21)	--
Mn75(3)	7,5	--	0,47 (1)	2,06 (10)	1,60 (19)
Mn75(4)	7,5	1,16	2,40 (16)	--	--
Mn75(5)	7,5	0,03	0,49 (9)	1,45 (18)	--
Mn50(2)	5,0	0,15	1,20 (9)	2,09 (18)	--
Mn50(4)	5,0	0,15	2,43 (6)	0,87 (12)	--

**Tabla 4.8-** Medidas de densidad de nucleación de pozos de disolución ( $\text{pozos}/\mu\text{m}^2$ ) para las diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  (en  $\text{mmol/L}$ ) de los experimentos AFM.  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(t_0)$ , densidad de pozos de disolución previa a la inyección de la solución conteniendo  $\text{Mn}^{2+}$  ( $t = 0$ ).  $\rho_{\text{Mn}}(t)$ , densidad de pozos de disolución medido tras la inyección de  $\text{Mn}^{2+}$  en el sistema. Entre paréntesis se representa el tiempo de interacción (en minutos).

A pesar de que en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  se produce un incremento en la densidad de nucleación de pozos de disolución, la expansión de los mismos tiene lugar a velocidades considerablemente inferiores a las medidas en agua pura. Los valores de tasas de disolución según las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  para las diferentes concentraciones estudiadas se muestran en la **Tabla 4.9**. Al comparar estos valores de disolución con los medidos en agua destilada se evidencia este descenso. La **Fig. 4.40** muestra la evolución de un mismo pozo de disolución antes y después de la interacción con una solución que contenía  $\text{Mn}^{2+}$  (7,5  $\text{mmol/L}$ ). Una vez

Exp.	$\text{MnCl}_2$	$v_{dis}^{[42\bar{1}]}$	$e_{dis}^{[42\bar{1}]}$	$v_{dis}^{[010]}$	$e_{dis}^{[010]}$	$r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$
Mn10(1-4)	10,0	0,382	0,054	0,333	0,116	1,145
Mn75(1-3)	7,5	0,374	0,064	0,410	0,065	0,914
Mn50(1-3)	5,0	0,274	0,101	0,287	0,108	0,954
Mn25(1-6)	2,5	0,215	0,028	0,227	0,027	0,945

**Tabla 4.9-** Experimentos AFM mostrando las diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  estudiadas (en  $\text{mmol/L}$ ), las velocidades de expansión de los pozos de disolución (en  $\text{nm/s}$ ) según las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  ( $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$ ,  $v_{dis}^{[010]}$ ), las desviaciones estándar de las velocidades ( $e_{dis}^{[42\bar{1}]}$ ,  $e_{dis}^{[010]}$ ) y la relación  $[42\bar{1}]/[010]$  ( $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$ ) para cada concentración.

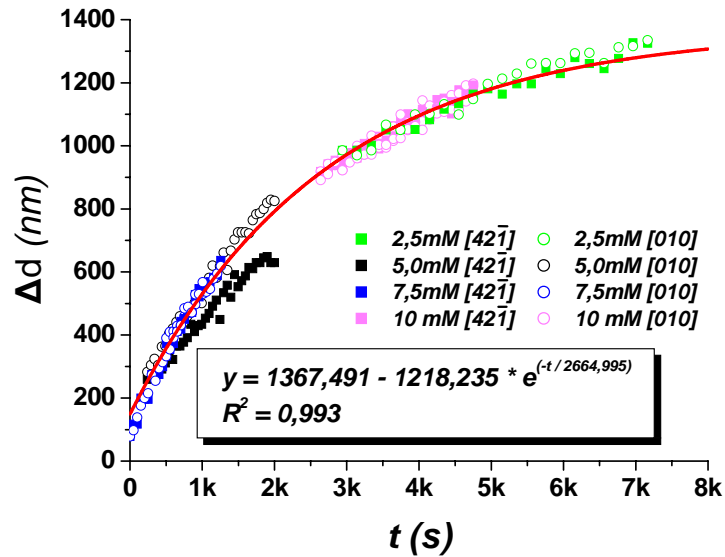


**Fig. 4.40-** Tasas de expansión ( $\Delta d$ ) de un mismo pozo de disolución antes y después de la interacción con una solución de  $7,5 \text{ mmol/L}$  de  $\text{MnCl}_2$ . La parte sombreada del gráfico corresponde al periodo de inyección de la solución. La línea roja corresponde a la dirección  $[010]$  y la línea negra a la dirección  $[42\bar{1}]$ .

en contacto con la solución rica en  $\text{Mn}^{2+}$ , la velocidad de expansión de los pozos de disolución ( $\Delta d$ ) se reduce lentamente a medida que aumenta el tiempo de interacción, como se puede observar en la **Fig. 4.41**. Además, en esta figura se aprecia como la velocidad de disolución para un tiempo determinado posee valores similares, independientemente de la concentración de  $\text{MnCl}_2$ , dentro del rango de concentraciones empleado en este trabajo. Por tanto, el ajuste de este conjunto de datos a una función permite describir el cambio en la velocidad de expansión de los pozos de disolución ( $V_{dis}$ ) con el tiempo y estimar su valor para un tiempo  $t$  (en segundos) determinado. La expresión obtenida es la siguiente:

$$V_{\text{dis}} \text{ (nm/s)} = 1367,491 - 1218,235 \cdot e^{(-t / 2664,995)} \quad (4.4)$$

con un error cuadrático  $R^2 = 0,993$ .



**Fig. 4.41-** Evolución de las tasas de expansión de los pozos de disolución ( $\Delta d$ ) en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  para las diferentes concentraciones estudiadas, desde momentos después de la inyección ( $t = 0$ ) hasta tiempos superiores a 2 horas.

Otra característica observada en el proceso de expansión de los pozos de disolución fue el desarrollo de un ligero cambio en su morfología. Este cambio se evidencia más claramente al llevar a cabo un estudio estadístico de las relaciones  $[42\bar{1}] / [010]$  ( $r_{\text{dis}}^{[42\bar{1}]/[010]}$ ) de los pozos de disolución para cada una de las concentraciones estudiadas (**Fig. 4.42**) y compararlas con las medidas realizadas en ausencia de  $\text{Mn}^{2+}$ . El histograma muestra que  $r_{\text{dis}}^{[42\bar{1}]/[010]}$  aumenta ligeramente cuando la superficie de exfoliación de la calcita está en contacto con soluciones ricas en  $\text{Mn}^{2+}$ , pasando de un valor de  $0,743 \pm 0,061$  en agua destilada, a un valor medio de  $0,879 \pm 0,109$  en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$ . Este aumento en  $r_{\text{dis}}^{[42\bar{1}]/[010]}$  se manifiesta en una morfología menos rómbica de los pozos de disolución. Los valores de  $r_{\text{dis}}^{[42\bar{1}]/[010]}$  muestran valores similares independientemente de la concentración de  $\text{MnCl}_2$  utilizada.

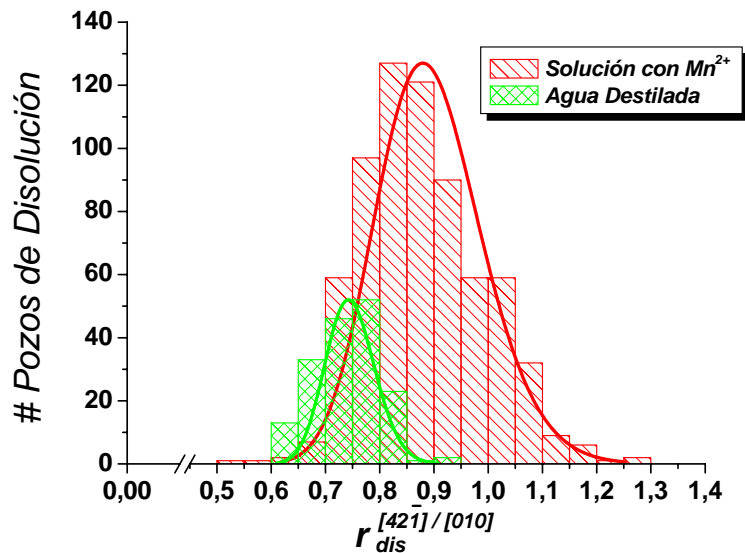


Fig. 4.42- Histograma con la distribución de  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  de los pozos de disolución, en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  (áreas rojas, 673 pozos) y en agua destilada (áreas verdes, 170 pozos).

Simultáneamente a la disolución de la superficie, se observa la formación de precipitados equidimensionales, los cuales se forman inmediatamente después de la inyección de la solución acuosa rica en  $\text{Mn}^{2+}$  en la celda de fluidos. Estos precipitados se disponen mayoritariamente cerca de bordes de escalón y pozos de disolución, siendo menor su abundancia en zonas de terraza. Además, destaca el hecho de que estos precipitados muestran un significativo desarrollo vertical. Las medidas de altura realizadas sobre estos precipitados (Fig. 4.43) indican que rápidamente alcanzan un valor medio de  $2,36 \pm 0,24$  nm, el cual se mantiene aproximadamente constante durante todo el proceso de interacción (Fig. 4.44e).

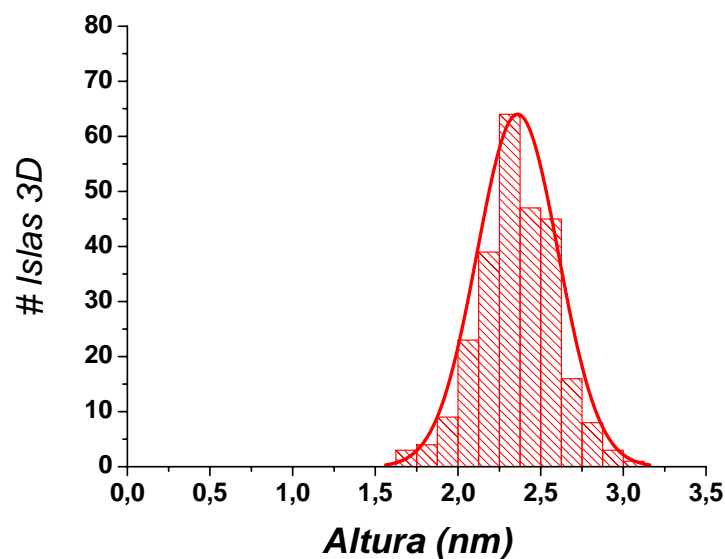
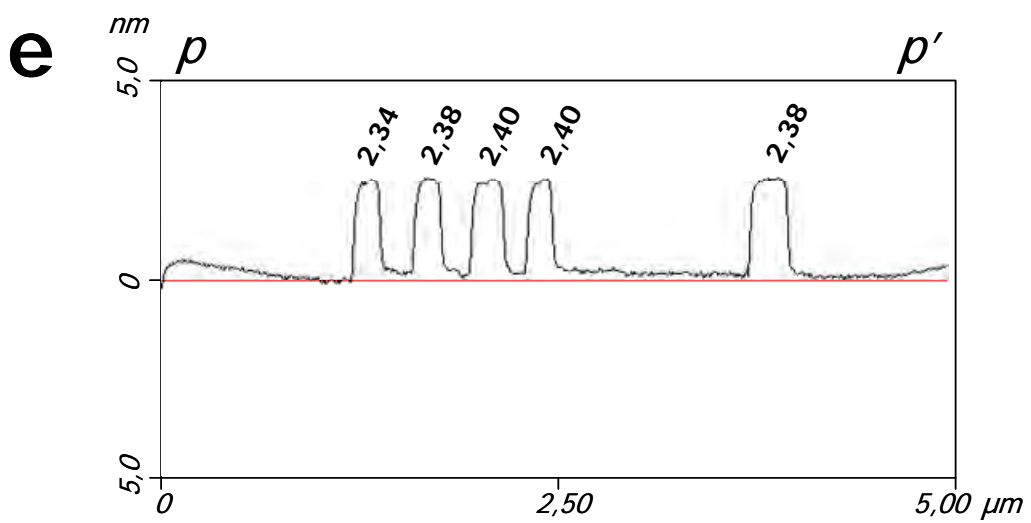
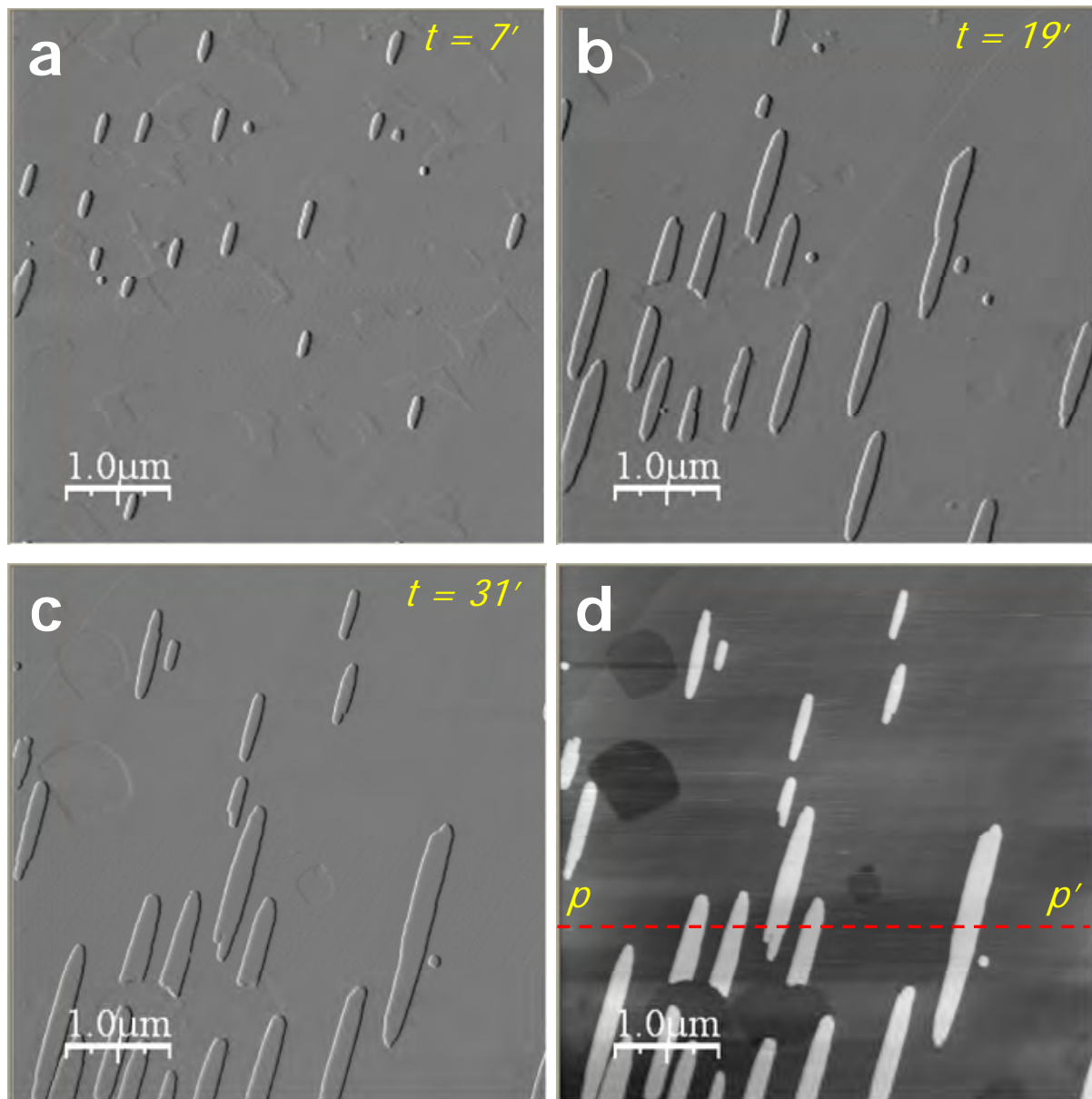


Fig. 4.43- Histograma mostrando la distribución de las alturas de las islas tridimensionales en los experimentos realizados con soluciones subsaturadas en  $\text{MnCO}_3$  (263 datos).



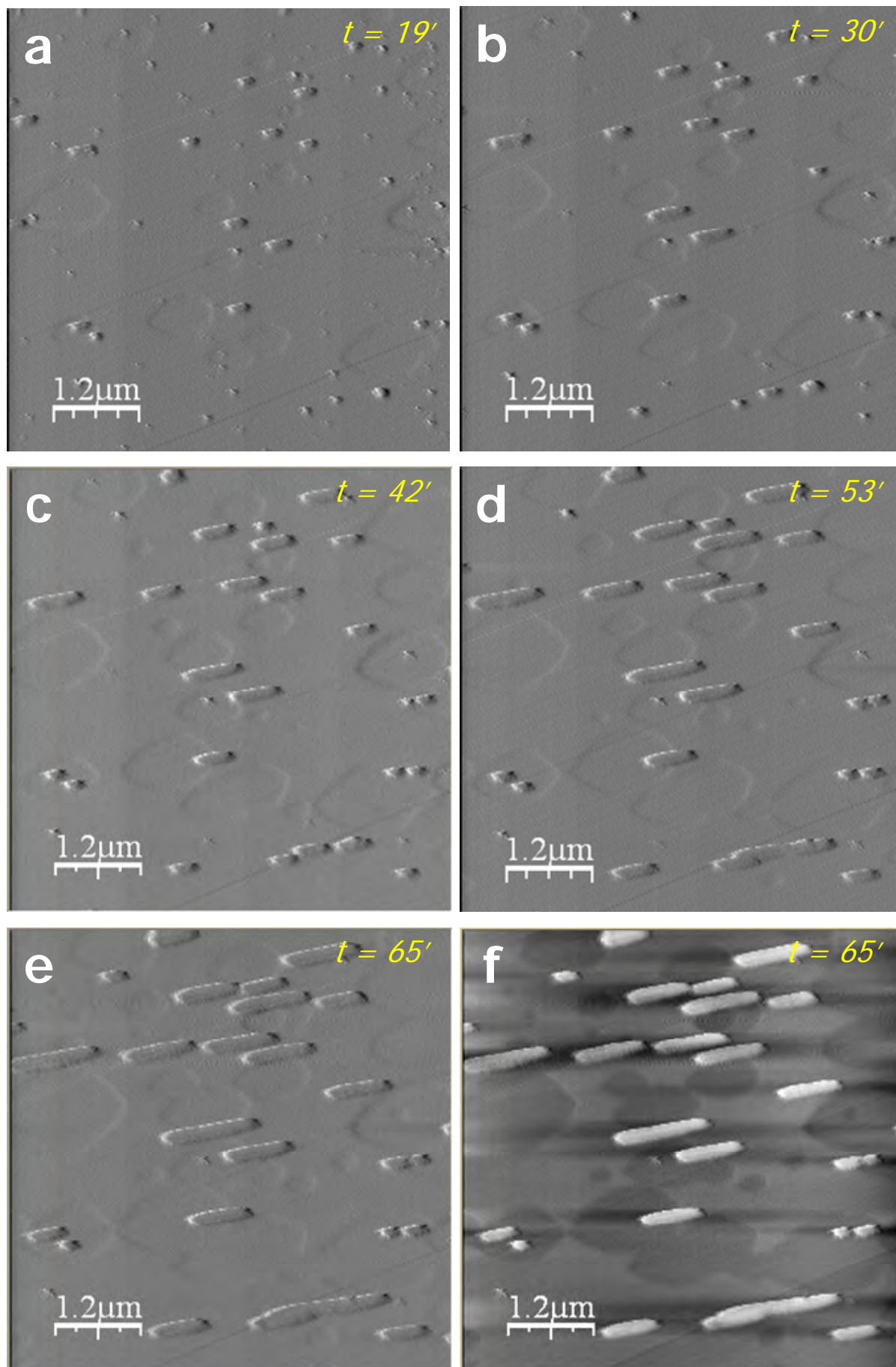
**Fig. 4.44-** Imágenes de AFM mostrando la evolución de la superficie de la calcita en contacto con una solución de  $\text{MnCl}_2 = 7,5 \text{ mmol/L}$ . a) b) c) Imágenes de deflexión lateral, d) imagen de altura, e) perfil sobre la línea p-p' mostrando la altura constante de los precipitados.

A medida que progresa la interacción entre la superficie y la solución acuosa, los precipitados formados sobre la superficie se expanden lateralmente. Este crecimiento tiene lugar simultáneamente a la disolución del sustrato. En la secuencia mostrada en la **Fig. 4.45**, se puede ver la disposición de estos precipitados en diferentes momentos de la interacción. Según transcurre el tiempo, estos núcleos aumentan progresivamente de tamaño y pierden el carácter equidimensional que presentaban en los primeros instantes. También puede apreciarse un aumento progresivo del tamaño de los pozos de disolución.

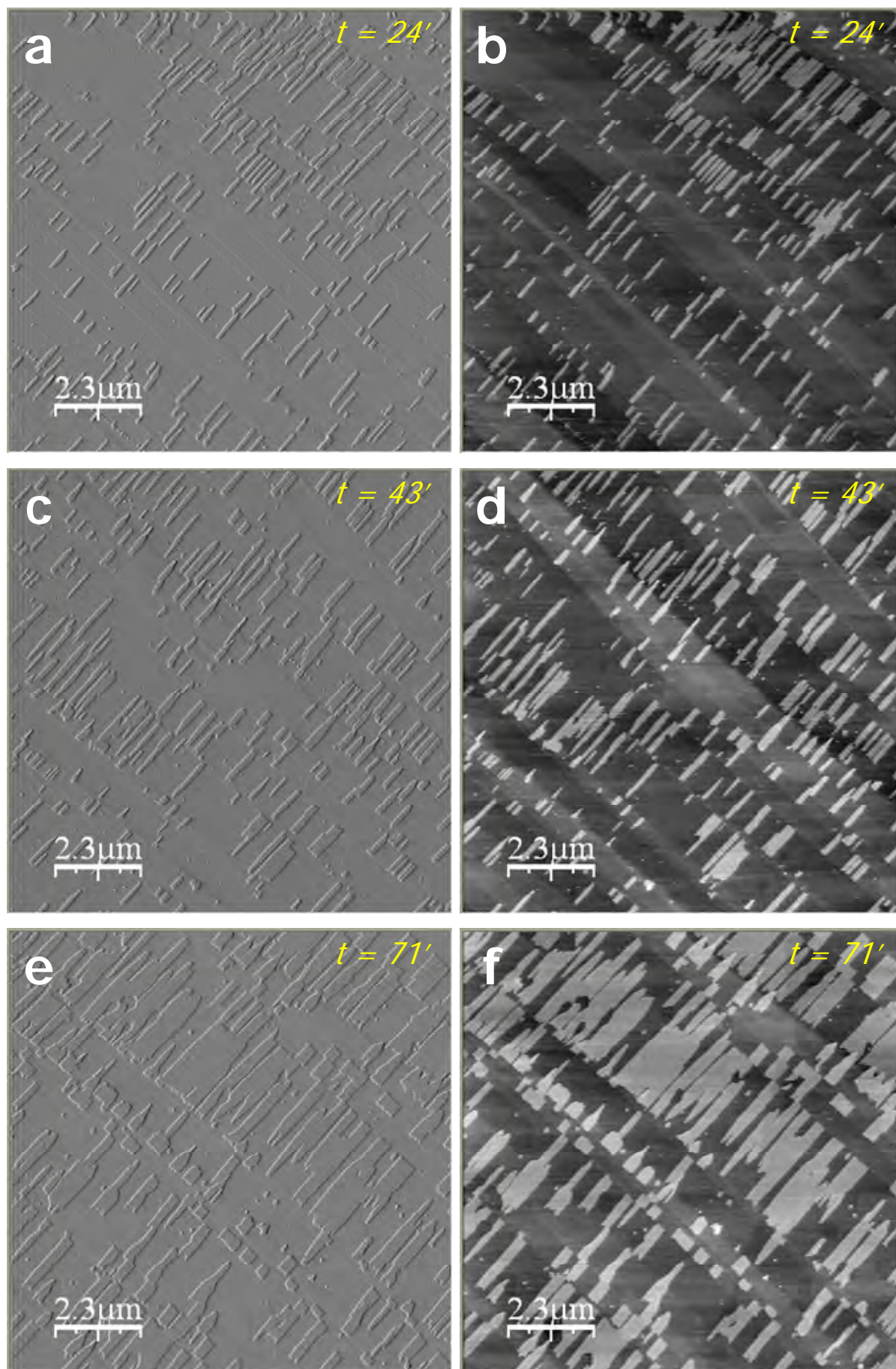
El avance lateral anisótropo se produce en direcciones cristalográficas concretas, siendo  $v_{cre}^{[42\bar{1}]} > v_{cre}^{[010]}$  (**Tabla 4.10**). Como consecuencia, las islas adoptan morfologías elongadas según la dirección de crecimiento más rápido, la  $[42\bar{1}]$ . Esta anisotropía en el crecimiento se produce en todos los casos estudiados e independientemente de la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  utilizada (**Tabla 4.10** y **Fig. 4.44-48**). Si se comparan las medidas de velocidad de las islas para las diferentes concentraciones estudiadas, no parece existir una relación clara entre concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  y velocidad de crecimiento, al menos para el rango de concentraciones empleado. Sin embargo, comparando la relación entre la velocidad de avance según la dirección  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , ( $r_{cre}^{[42\bar{1}]/[010]}$ ), se puede observar que cuanto menor es la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  en el medio, más estilizadas son estas islas (**Fig. 4.46-47**). La expansión de las islas se produce de forma continua hasta que los precipitados alcanzan algún tipo de barrera estructural (bordes de escalón, pozos de disolución, otros precipitados), lo que provoca que se detenga su avance en esa dirección. De esta forma, a medida que aumenta el tiempo de reacción, tiene lugar la coalescencia de las islas, alcanzándose una situación en la que toda la superficie original de la calcita queda recubierta por una capa homogénea de precipitado (**Fig. 4.48**).

Exp.	$\text{MnCl}_2$	$v_{cre}^{[42\bar{1}]}$	$e_{cre}^{[42\bar{1}]}$	$v_{cre}^{[010]}$	$e_{cre}^{[010]}$	$r_{cre}^{[42\bar{1}]/[010]}$
<b>Mn10(1-4)</b>	10,0	0,213	0,031	0,054	0,028	3,967
<b>Mn75(1-3)</b>	7,5	1,325	0,198	0,261	0,073	5,069
<b>Mn50(1-3)</b>	5,0	0,346	0,080	0,055	0,017	6,272
<b>Mn25(1-6)</b>	2,5	1,114	0,621	0,140	0,106	7,930

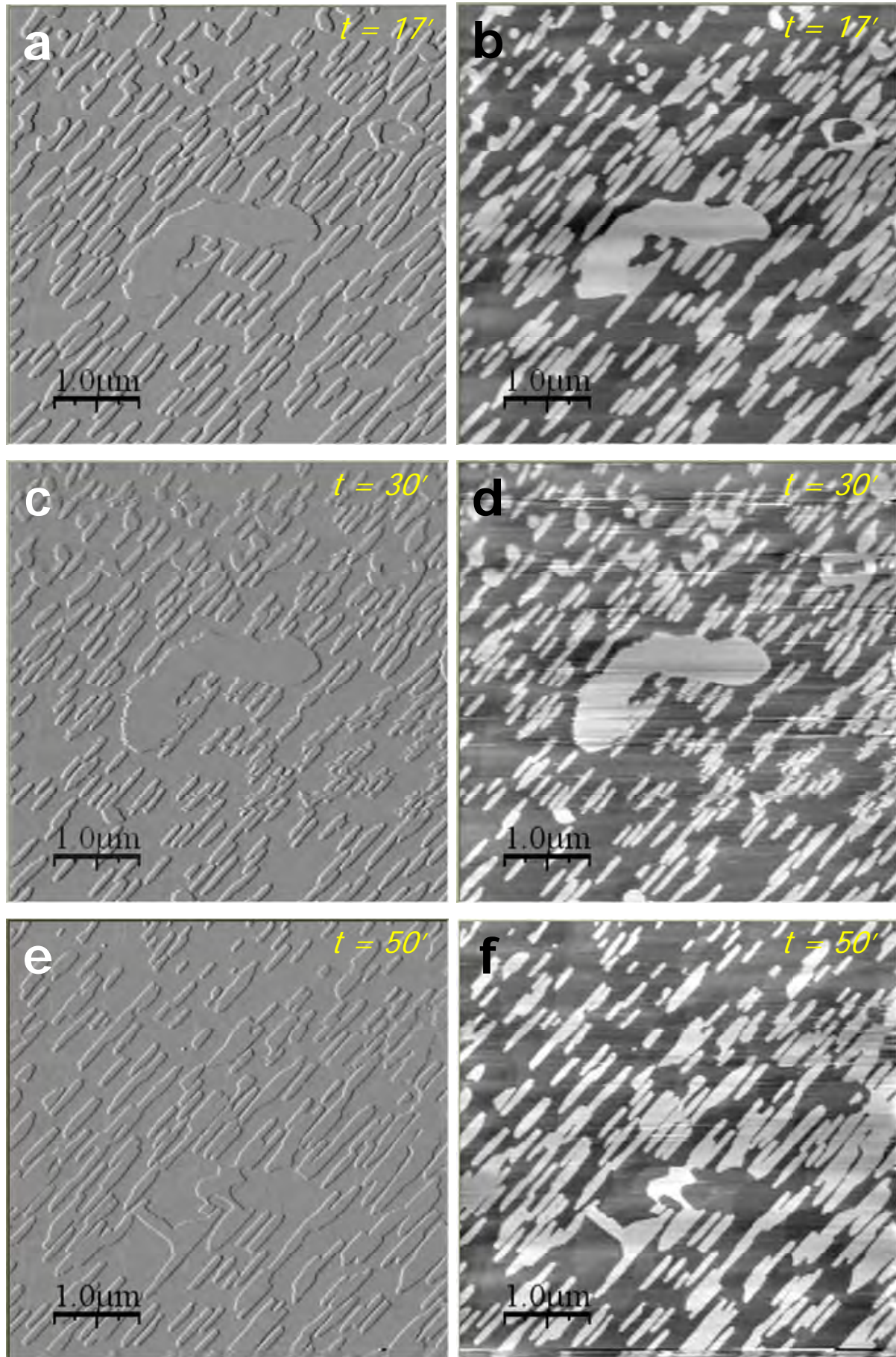
**Tabla 4.10-** Experimentos AFM mostrando las diferentes concentraciones de  $\text{MnCl}_2$  estudiadas (en mmol/L), las velocidades de expansión de las islas tridimensionales (en nm/s) según las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  ( $v_{cre}^{[42\bar{1}]}$ ,  $v_{cre}^{[010]}$ ), las desviaciones estándar de las velocidades ( $e_{cre}^{[42\bar{1}]}$ ,  $e_{cre}^{[010]}$ ) y la relación  $[42\bar{1}]/[010]$  ( $r_{cre}^{[42\bar{1}]/[010]}$ ) para cada concentración.



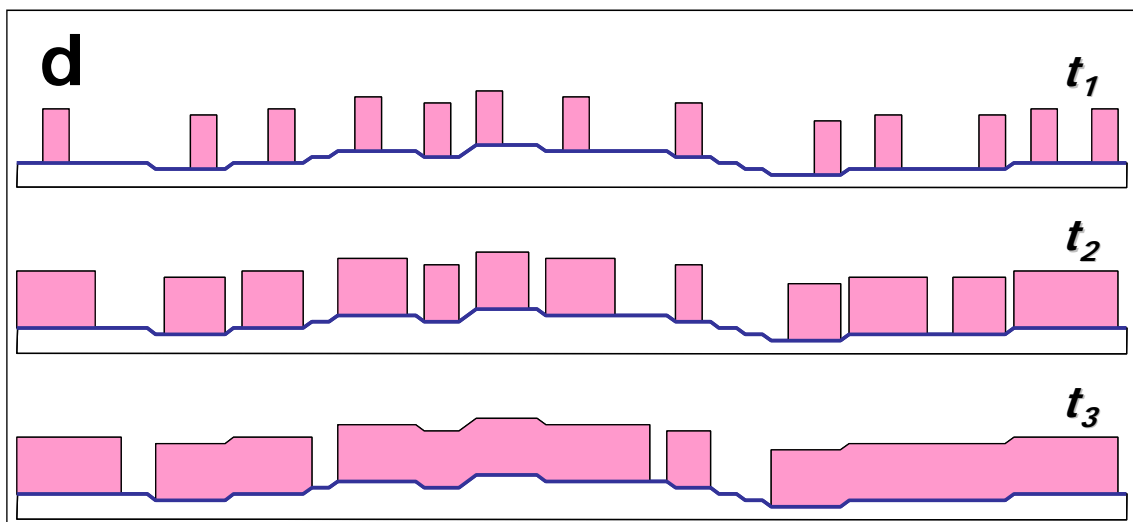
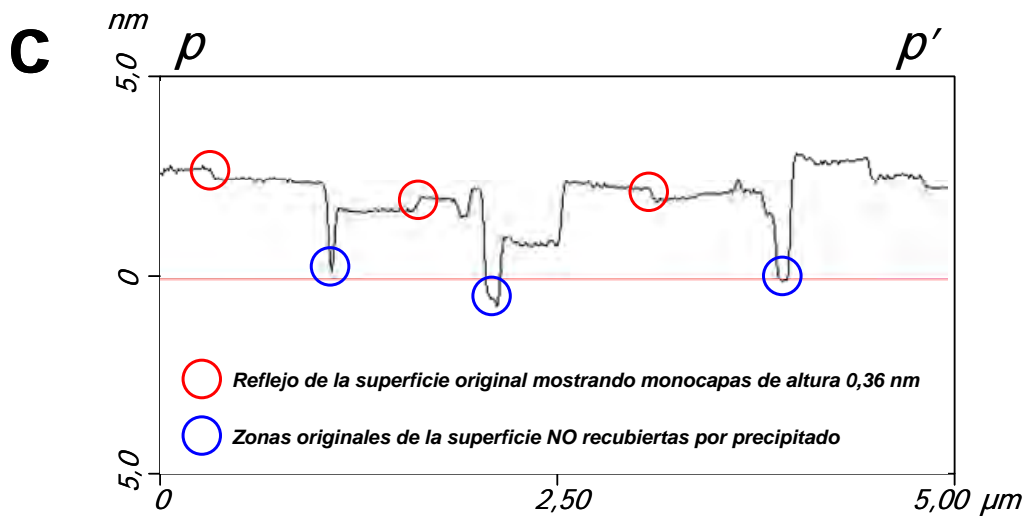
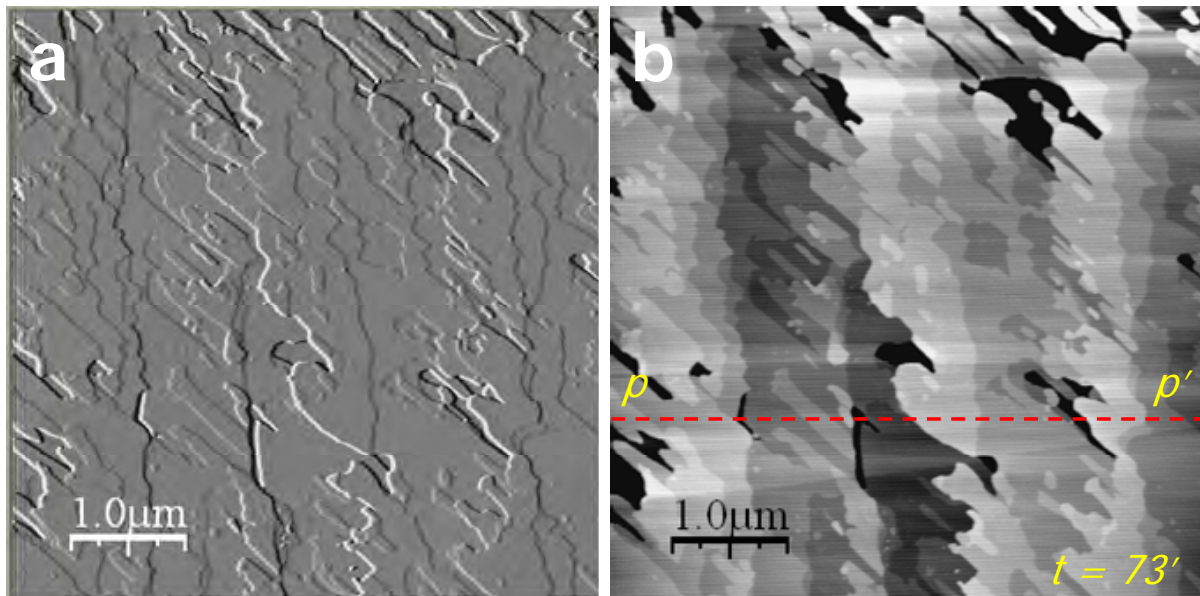
**Fig. 4.45-** Secuencia de imágenes de AFM mostrando la interacción de la superficie de la calcita en contacto con una solución acuosa de 5,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ . a), b), c), d), e) Imágenes de deflexión lateral, f) Imagen de altura.



**Fig. 4.46-** Imágenes de AFM mostrando la secuencia de interacción de la superficie de la calcita con una solución acuosa de 2,5 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ . a), c), e) Imágenes de deflexión lateral, b), d) y f) Imágenes de altura.



**Fig. 4.47-** Imágenes de AFM mostrando la secuencia de interacción de la superficie de la calcita con una solución acuosa de 10,0 mmol/L de  $\text{MnCl}_2$ . a), c), e) Imágenes de deflexión lateral, b), d) y f) Imágenes de altura.



**Fig. 4.48-** Imágenes de AFM de la superficie de calcita en contacto con soluciones de  $\text{MnCl}_2$  de concentración 2,5 mmol/L mostrando a) señal de deflexión lateral, b) señal de altura (los colores más oscuros, corresponden a las zonas más deprimidas), c) perfil sobre la línea p-p' y d) Esquema idealizado de una secuencia de crecimiento para tres tiempos diferentes,  $t_1$ ,  $t_2$  y  $t_3$ .

Como consecuencia de este crecimiento uniforme sobre la superficie de la calcita y debido al desarrollo en altura prácticamente constante que presentan las islas ( $2,36 \pm 0,24$  nm), se reproducen las características nanotopográficas de la superficie original, de forma comparable a lo observado en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Como ya se mencionó en el capítulo dedicado a este sistema, este fenómeno a nanoescala se denomina “Efecto Plantilla” (Astilleros *et al.*, 2002). Una vez formada esta capa, la superficie de calcita queda aislada de la solución acuosa, evitando que progrese la interacción, lo que determina el final del proceso como consecuencia de la pasivación de la superficie.

La densidad de nucleación de precipitados aumenta con la concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  en la solución acuosa. Ello determina que el tiempo requerido para la pasivación de la superficie sea menor cuanto más rica en  $\text{Mn}^{2+}$  es la solución de partida.

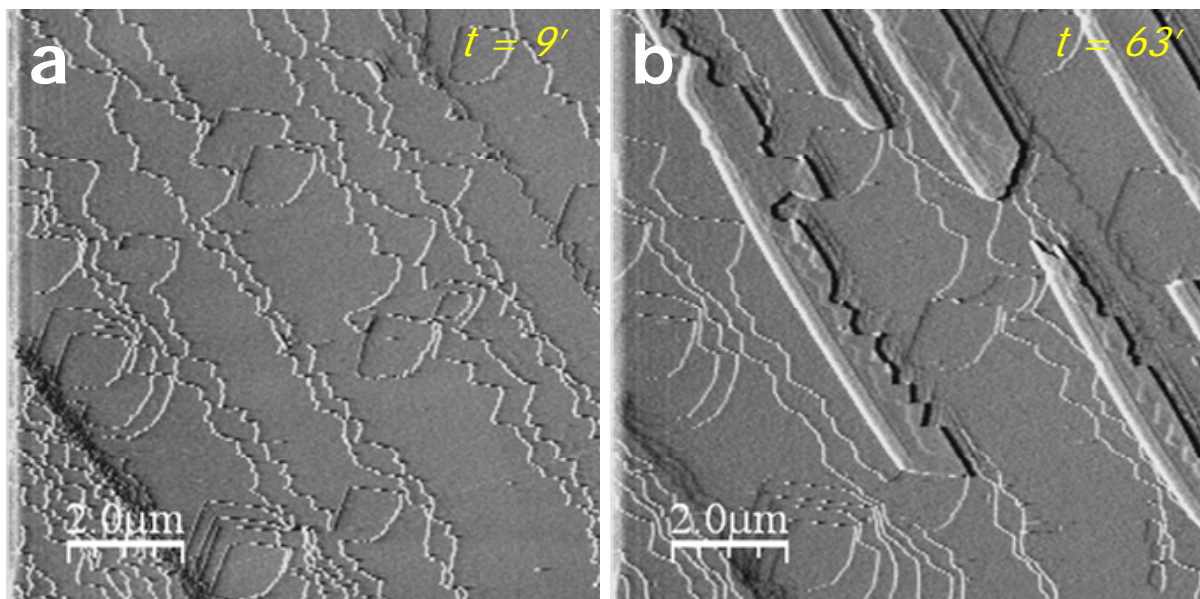
**4.2.3.2- Interacción de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas en  $\text{MnCO}_3$**

La *Tabla 4.11* muestra las propiedades de las soluciones acuosas empleadas en los experimentos de AFM y resume los resultados de las medidas de velocidad realizadas sobre las islas formadas tras la inyección de las distintas soluciones acuosas.

Exp.	$\text{MnCl}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$a[\text{Mn}^{2+}]$	$a[\text{CO}_3^{2-}]$	$\text{pH}_{ini}$	$\beta_{rod}$	$v_{cre}^{[010]}$	$e_{cre}^{[010]}$	$v_{cre}^{[42\bar{1}]}$	$e_{cre}^{[42\bar{1}]}$
M05C1(a)	50	100	1,39	1,31	10,1	48,89	0,025	0,003	0,444	0,083
M1C1(a,e)	100	100	4,33	0,71	10,1	83,18	0,122	0,054	0,464	0,140
M1C2(a,e)	100	200	1,47	3,15	10,1	120,23	--	--	--	--
M1C3(a,f)	100	300	0,66	7,42	10,2	138,04	0,157	0,044	--	--
M13C3(a)	130	300	1,08	6,05	10,2	173,78	0,084	0,047	0,853	0,238
M2C1(a,b)	200	100	12,18	0,36	10,2	120,23	--	--	0,633	0,357
M2C2(a,e)	200	200	6,88	1,28	10,1	204,17	0,126	0,050	0,945	0,130
M2C3(a,f)	200	300	3,18	3,44	10,2	257,04	0,139	0,085	1,241	0,203
M3C1(a,b)	300	100	20,30	0,25	10,1	138,04	0,138	0,056	0,900	0,003
M3C3(a,h)	300	300	9,13	1,75	10,2	338,04	0,129	0,095	1,821	0,780

*Tabla 4.11-* Concentraciones iniciales de  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (en  $\mu\text{mol/L}$ ), actividades de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $a[\text{Mn}^{2+}]$ ;  $a[\text{CO}_3^{2-}]$ , en  $\text{mmol/L}$ ),  $\text{pH}$  inicial de la solución, sobresaturación de las soluciones acuosas con respecto a la rodocrosita ( $\beta_{rod}$ ) y  $v_{cre}^{[010]}$ ,  $v_{cre}^{[42\bar{1}]}$  velocidades de expansión (nm/s) según  $[010]$  y  $[42\bar{1}]$  de las islas ( $\pm$  una desviación estándar  $e_{cre}^{[010]}$ ,  $e_{cre}^{[42\bar{1}]}$ ).

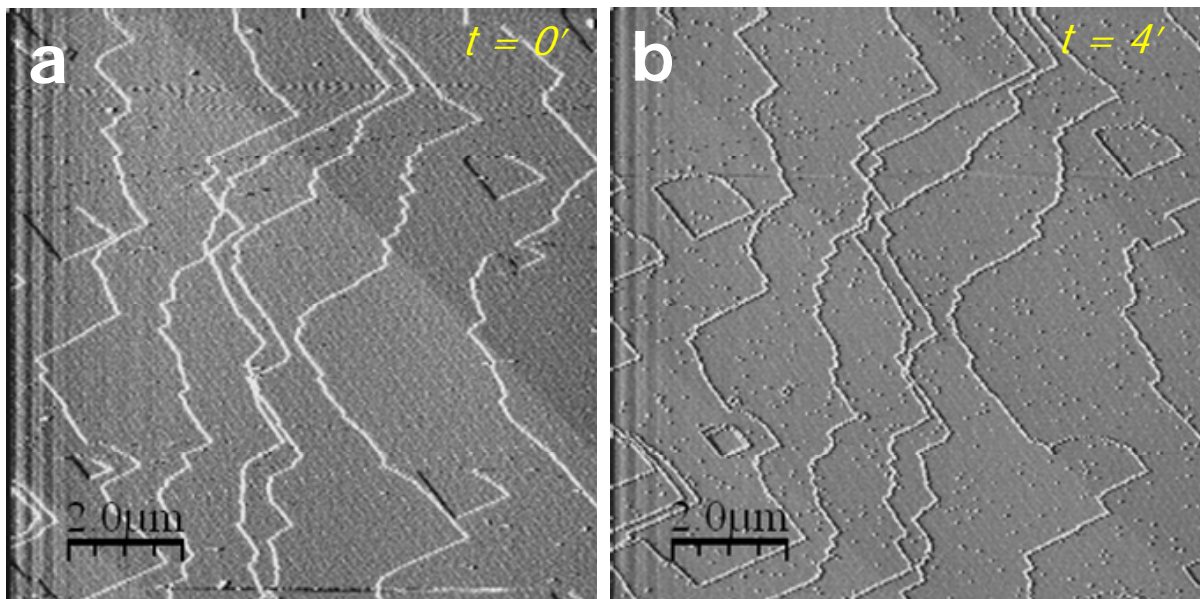
Al poner en contacto una solución sobresaturada en  $\text{MnCO}_3$  con la superficie (10 $\bar{1}4$ ) de la calcita no se observó ningún proceso de disolución de la misma, a pesar de que todas las soluciones de crecimiento utilizadas en este trabajo se encontraban subsaturadas con respecto a calcita. De esta forma, tanto los escalones de exfoliación como los pozos de disolución presentes al inicio de cada experimento permanecieron inalterados durante todo el proceso de interacción. En la **Fig. 4.49** se pueden observar como los rasgos nanotopográficos originales del sustrato (pozos de disolución y escalones de exfoliación) se conservan durante largos periodos de interacción.



**Fig. 4.49-** Imágenes de AFM (deflexión lateral) mostrando la conservación de los rasgos nanotopográficos durante un intervalo de 54 minutos (Exp. **M1C2b**).

Otra característica común a todos los experimentos es la formación de precipitados, tras un breve periodo de interacción. Se han observado dos tipos diferentes de precipitados formados sobre la superficie (10 $\bar{1}4$ ) de la calcita. La formación de uno u otro tipo de precipitado depende en gran medida de la sobresaturación inicial de la solución acuosa. Así, cuando se pone la superficie de calcita en contacto con una solución acuosa con una alta concentración de  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  (y por tanto una alta sobresaturación con respecto a rodocrosita,  $\beta_{\text{rod}} > 84$ ) se observa la formación instantánea de pequeños núcleos sobre la superficie, que decoran los bordes de los pozos de disolución y los escalones de exfoliación. En el caso de los experimentos en los que la sobresaturación de la solución inicial fue inferior (Exp. M05C1 y M1C1, **Tabla 4.11**), no se observó la formación de estos pequeños núcleos.

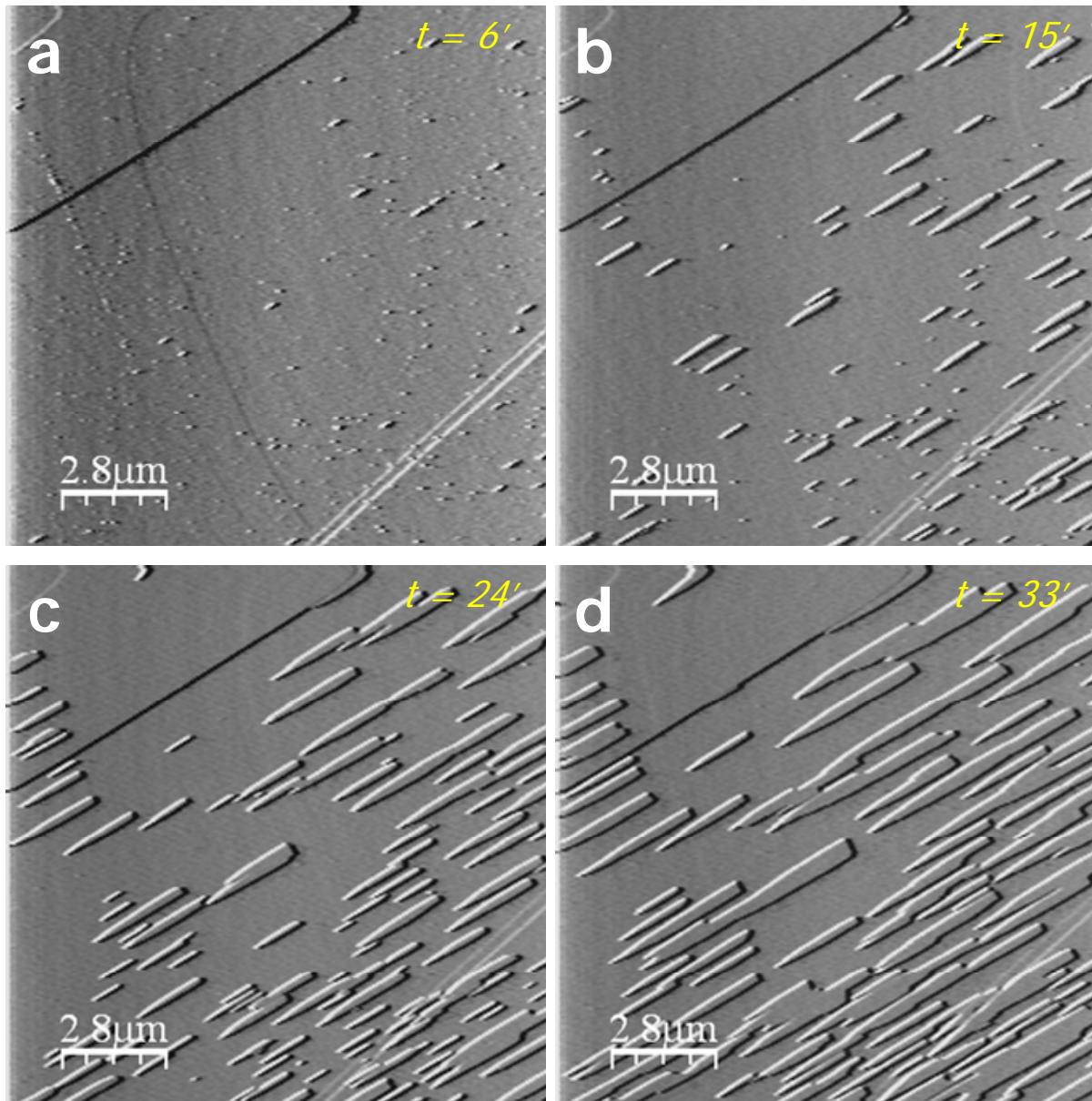
Como se puede observar en la **Fig. 4.50**, estos precipitados se disponen en su mayor parte decorando los bordes de los pozos de disolución, los escalones de exfoliación, y en menor medida homogéneamente distribuidos sobre las zonas de terraza. Estos precipitados se pueden identificar en las imágenes como pequeños puntos, aparentemente, sin forma definida y cuya altura se encuentra comprendida entre 0,22 y 0,94 nm. Sin embargo, pocos minutos después de su formación, estos núcleos desaparecen de la imagen. Posiblemente, la acción de barrido de la punta del microscopio contribuya a su eliminación.



**Fig. 4.50-** Imágenes de AFM mostrando la superficie de la calcita, a) previa a la inyección de la solución conteniendo  $\text{Mn}^{2+}$ , y b) tras la inyección de la solución (Exp. M2C2a). En esta última imagen se puede observar la formación de pequeños precipitados dispuestos principalmente sobre los bordes de los escalones y alrededor de los pozos de disolución. También, se encuentran distribuidos homogéneamente en menor medida sobre las zonas de terraza.

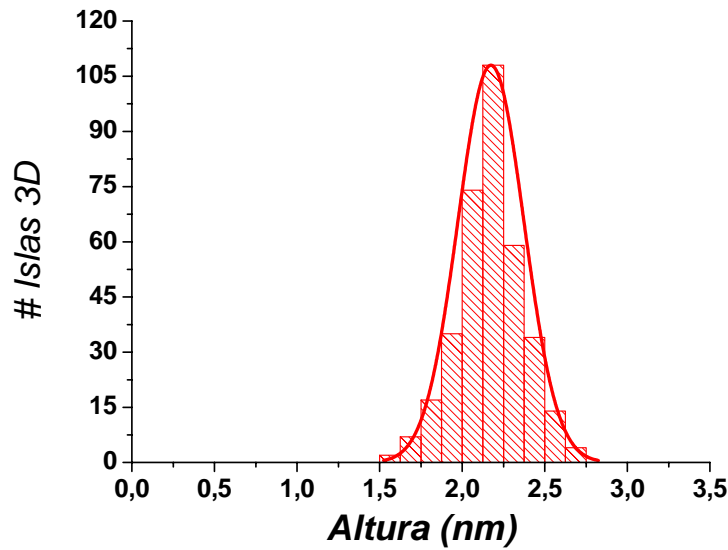
El otro tipo de precipitado se ha observado en todos los experimentos llevados a cabo. Estos núcleos, a diferencia de los anteriores, una vez formados se expanden rápidamente sobre la superficie, como se puede observar en la **Fig. 4.51**. En esta secuencia se aprecia claramente como los núcleos crecen desarrollando una morfología elongada característica. Además, estos precipitados alcanzan una altura significativa ( $2,16 \pm 0,20$  nm, **Fig. 4.52**) desde los primeros instantes de su formación, pudiéndose describir como núcleos o islas tridimensionales (Chernov, 1984). Esta altura característica de los precipitados se mantiene aproximadamente constante durante todo el proceso de crecimiento, al igual que ocurría en los experimentos con soluciones subsaturadas en  $\text{MnCO}_3$  y como se ha observado también en

los núcleos observados en los experimentos de AFM que se llevaron a cabo en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .



**Fig. 4.51-** Secuencia de imágenes de AFM (deflexión lateral) mostrando la interacción de la superficie de la calcita con una solución sobresaturada en  $\text{MnCO}_3$  (Exp. MIC3a).

Además del valor constante de altura que poseen las islas, estas se disponen orientadas según direcciones cristalográficas concretas sobre de la superficie ( $10\bar{1}4$ ) de la calcita. Así, se comprueba que la dirección principal de crecimiento de estas islas coincide con la dirección  $[42\bar{1}]$  del substrato.



**Fig. 4.52-** Histograma mostrando la distribución de las alturas de las islas tridimensionales en los experimentos realizados con soluciones sobresaturadas en  $\text{MnCO}_3$  (356 datos).

Simultáneamente a la expansión de las islas en esta dirección, también tiene lugar su expansión a lo largo de la dirección perpendicular  $[010]$ , aunque la velocidad  $v_{cre}^{[010]}$  es muy inferior (**Fig. 4.53**). Las marcadas diferencias en  $v_{cre}^{[hkl]}$  entre las dos direcciones conduce a un desarrollo morfológico anisótropo de las islas tridimensionales, las cuales adoptan morfologías que se pueden describir como aciculares (**Fig. 4.51b**). Además, se ha observado que el crecimiento es anisótropo dentro de la dirección  $[42\bar{1}]$ , dependiendo del sentido de avance ( $v_{cre}^{[42\bar{1}]^+} < v_{cre}^{[42\bar{1}]^-}$ ). Esto se ha podido constatar comparando las tasas de crecimiento en un sentido y en otro de las islas tridimensionales. Para ello se han tomado como referencia puntos significativos del sustrato de calcita (esquinas de pozos de disolución, escalones de exfoliación) ya que, como se ha mencionado anteriormente, al no observarse disolución en todo el proceso (**Fig. 4.54**), estos puntos permanecen inalterados. Además, la anisotropía dentro de la dirección  $[42\bar{1}]$  condiciona que los extremos de las islas tridimensionales desarrollen morfologías diferentes en un sentido y en otro. Así, se observa como los extremos de las islas que avanzan más rápidamente presentan una morfología afilada terminada en una punta fina, mientras que el extremo contrario se presenta más ancho y recto. Como consecuencia, la morfología general de estas islas recuerda a una “hoja de espada” (**Fig. 4.51**).

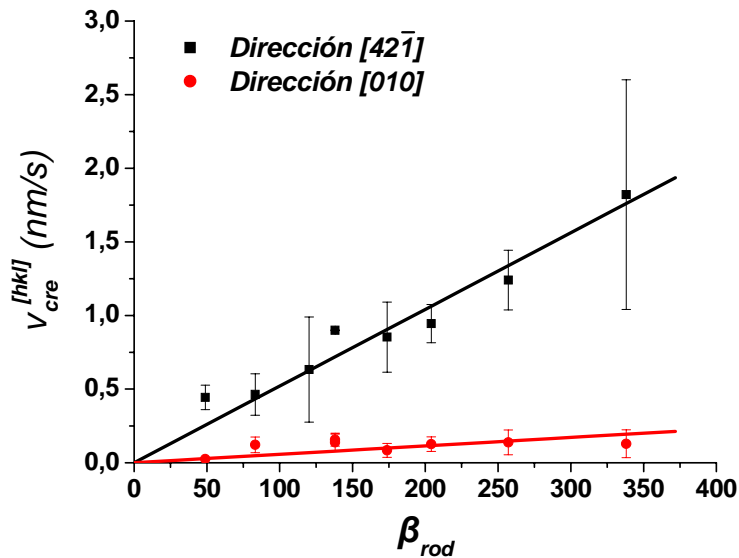


Fig. 4.53- Representación de  $v_{cre}^{[42\bar{1}]}$  y  $v_{cre}^{[010]}$  de las islas tridimensionales según la dirección  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  en función de la sobresaturación inicial del sistema ( $\beta_{rod}$ ).

En la Fig. 4.55 se puede observar como la nueva capa reproduce a la perfección los escalones de exfoliación del substrato de calcita tras un periodo de interacción de aproximadamente 1 hora. Según avanza el crecimiento de las islas, estas coalescen hasta formar una capa homogénea del nuevo precipitado. Esta capa aísla el substrato de la solución, impidiendo que prosiga la interacción. El tiempo requerido para la formación de dicha capa es tanto menor cuanto mayor es la sobresaturación inicial de la solución.

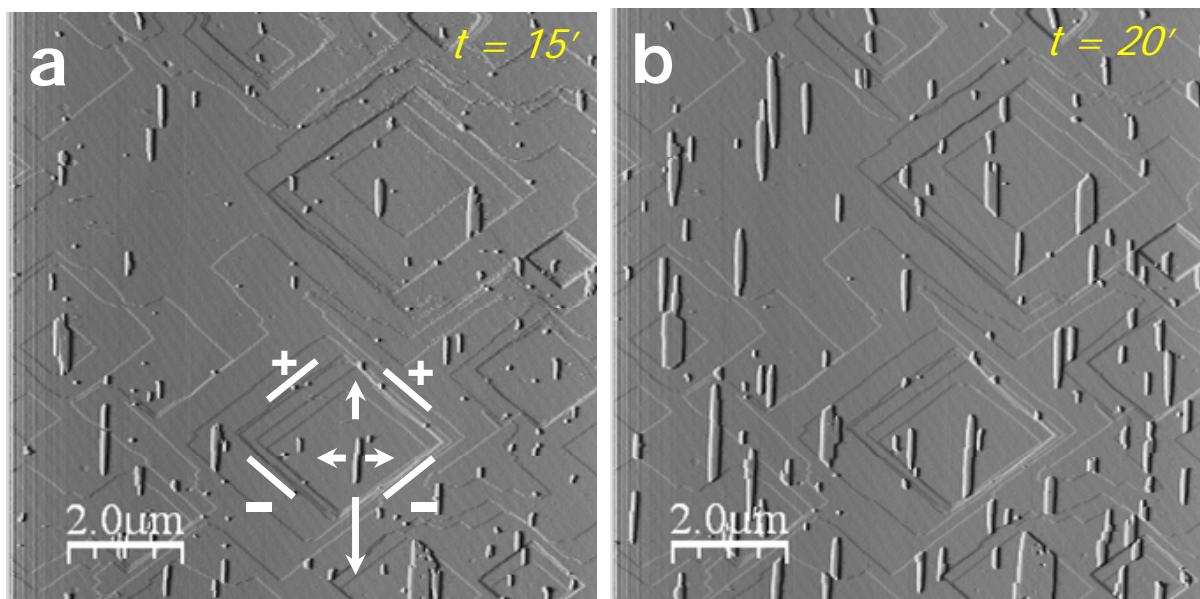
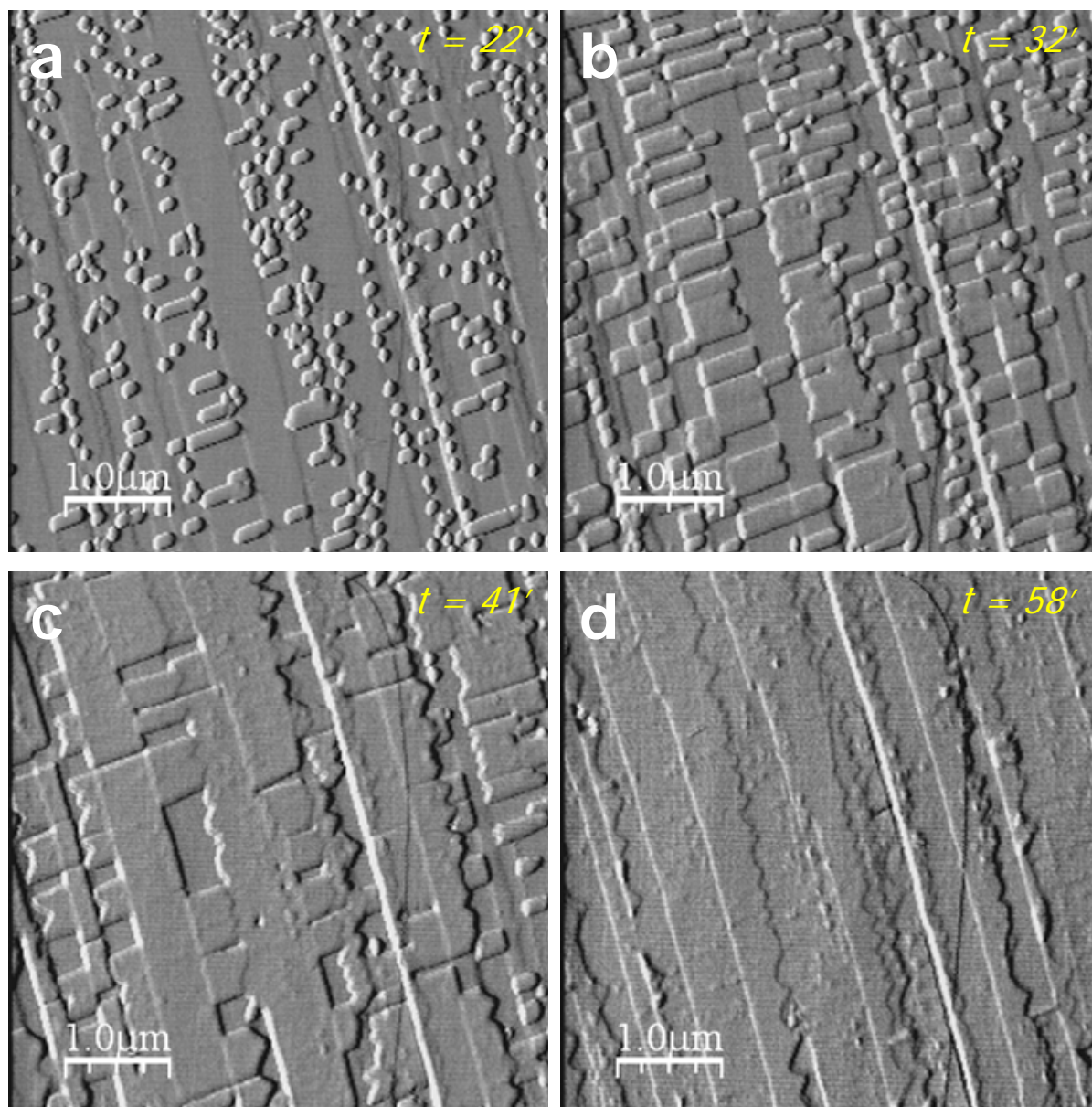


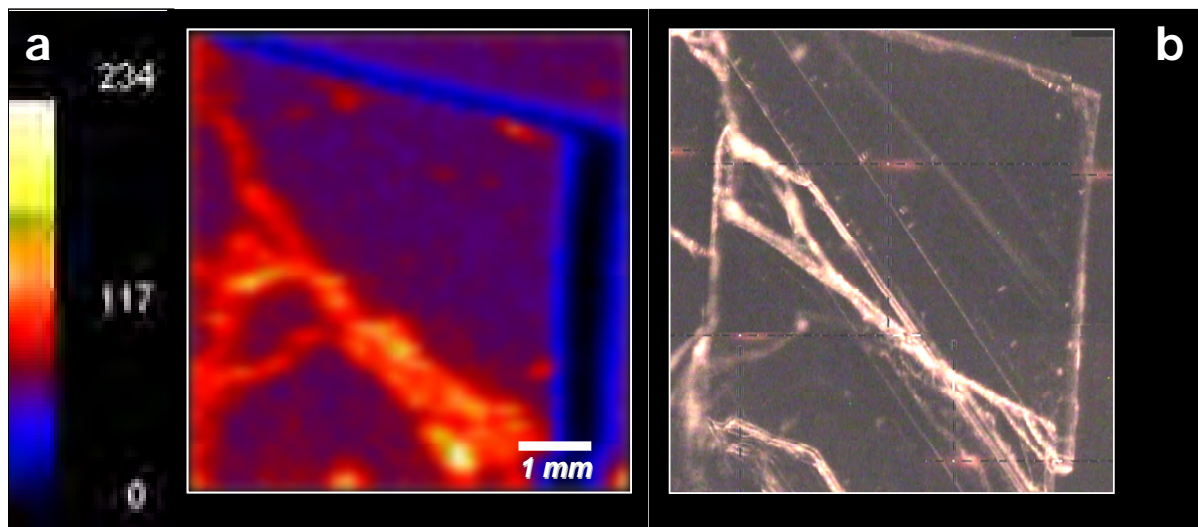
Fig. 4.54- Imágenes de AFM (deflexión lateral) mostrando el crecimiento de las islas tridimensionales (Exp. M3C3c). La longitud de las flechas pretende mostrar la diferencia de velocidades de crecimiento entre las diferentes direcciones.



**Fig. 4.55-** Imágenes de AFM (deflexión lateral) mostrando el recubrimiento de la superficie de calcita (Exp. M3C3f). Obsérvese como los rasgos de la superficie original se distinguen sobre la nueva capa (Figura d).

#### 4.2.4- Análisis de $\mu$ -XRF y XANES de las superficies de calcita

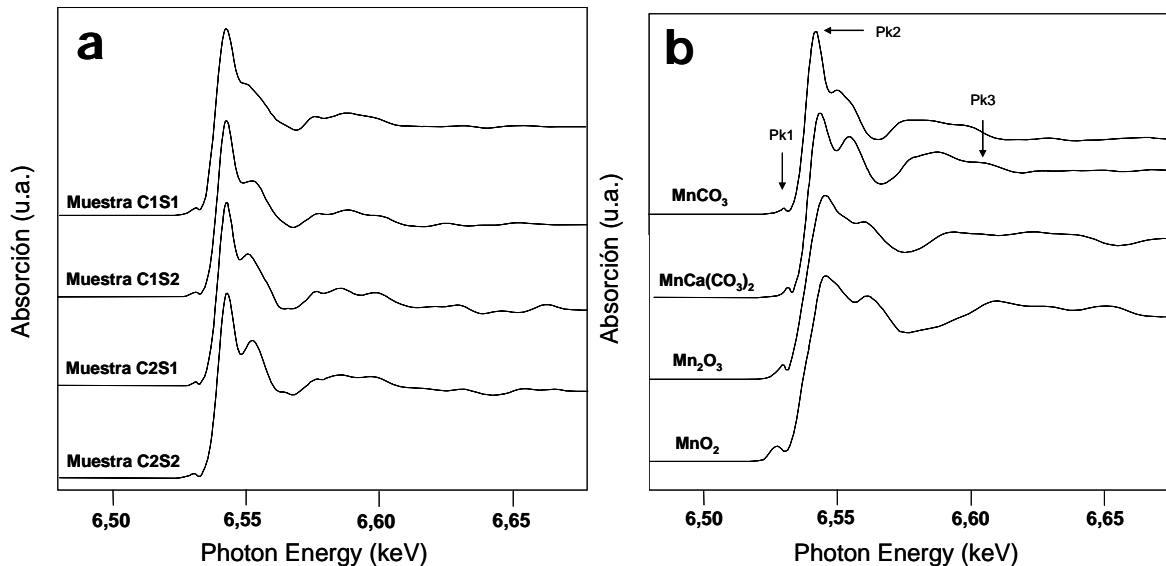
Una selección de cristales de calcita utilizados previamente en los experimentos de AFM (Exp. Mn10-1,4) fueron analizados mediante microfluorescencia de rayos-X ( $\mu$ -XRF). La **Fig. 4.56** corresponde a un mapa composicional de la distribución de manganeso en una de las muestras estudiadas. Este mapa composicional evidencia que la distribución de manganeso difiere significativamente entre los escalones y las terrazas y confirma que los precipitados de manganeso están preferentemente localizados sobre los escalones.



**Fig. 4.56-** a) Mapa de distribución de Mn sobre la superficie de la calcita del Exp. Mn10-2 (escala en número de cuentas de Mn) b) Imagen óptica de la superficie analizada.

Además, se han obtenido espectros XANES sobre zonas representativas de estos cristales (**Fig. 4.57**). Esta técnica se ha empleado para confirmar el estado de oxidación del manganeso en los precipitados formados sobre la superficie de la calcita. Los espectros XANES permiten discriminar compuestos de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , ya que los picos correspondientes a cada estado de oxidación se sitúan en valores de energía distintos. De esta forma, se observa la aparición de un pico previo al pico de absorción (*pre-edge peak*), aproximadamente a 6535 eV (**Pk1**) cuando el manganeso presente está como  $\text{Mn}^{2+}$ . Cuando están presentes compuestos de  $\text{Mn}^{3+}$  o  $\text{Mn}^{4+}$ , este pico **Pk1** está desplazado hacia mayores energías (McKeown y Post, 2001; Guest *et al.*, 2002; DeVries *et al.*, 2003). En la **Fig. 4.57** se comparan los espectros de  $\text{MnCO}_3$  (rodocrosita),  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$  (kutnahorita),  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (bixbyita),  $\text{MnO}_2$  (pirolusita) y las muestras estudiadas. Los compuestos de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ , son compuestos de referencia para los estados de oxidación del  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ ,

respectivamente. Los espectros XANES de las muestras presentan un característico pico de absorción en la misma posición ( $\approx 6545$  eV, **Pk2**) que el presente en los espectros de los compuestos de referencia de  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$ . Estas energías son considerablemente inferiores que las energías del pico de absorción que muestran los espectros de los compuestos con un estado de oxidación mayor, los cuales tienen unos valores de **Pk2**  $\approx 6552$  eV. Esto indica que prácticamente todo el manganeso presente en las muestras está en forma de  $\text{Mn}^{2+}$ . Comparando estos dos compuestos de referencia 2+ con las muestras analizadas, se puede comprobar que los espectros de las muestras estudiadas presentan características intermedias entre los dos tipos de compuestos de referencia, apuntando hacia composiciones intermedias entre rodocrosita y kutnahorita.



**Fig. 4.57-** Perfiles de absorción de rayos-x (XANES) de las muestras (a) y los espectros de referencia (b)  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ .

### 4.3- Discusión

#### 4.3.1- Sorción y precipitación de términos ricos en $\text{Mn}^{2+}$ sobre la superficie de aragonito y calcita

Los experimentos macroscópicos de sorción llevados a cabo para el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  muestran que la superficie de aragonito es mucho más efectiva que la superficie de calcita a la hora de eliminar Mn de la solución acuosa.

De las observaciones llevadas a cabo en los experimentos de sorción se puede concluir que la sorción de Mn se produce como consecuencia de la precipitación de fases ricas en  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , junto con la formación de óxidos e hidróxidos de manganeso. Un hecho fundamental es la diferencia de efectividad en la sorción de Mn entre aragonito y calcita. Con el fin de comprender las razones que subyacen y que permitirían explicar esta diferencia, se realizaron observaciones mediante AFM, usando superficies de exfoliación de calcita como sustrato. Los resultados de estas observaciones se discuten a continuación.

#### 4.3.2- Procesos de la interacción de $\text{Mn}^{2+}$ observados mediante AFM

Gracias a la utilización de una técnica de alta resolución como es la microscopia de fuerza atómica se ha comprobado que la interacción entre la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita y soluciones acuosas ricas en  $\text{Mn}^{2+}$  (ya sean subsaturadas o sobresaturadas en  $\text{MnCO}_3$ ) tiene como resultado el desarrollo de diversos de procesos de superficie, de los cuales los más significativos son:

- 1) Procesos de disolución de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  (soluciones subsaturadas).
- 2) Procesos de inhibición de la disolución de la calcita (soluciones sobresaturadas).

- 3) Formación y desaparición de precipitados con baja adhesión en sitios de alta reactividad (soluciones sobresaturadas).
- 4) Formación y crecimiento de islas tridimensionales de carácter epitaxial sobre la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita (soluciones sub- y sobresaturadas).

#### **4.3.2.1- Efectos del $\text{Mn}^{2+}$ en la disolución de la superficie $(10\bar{1}4)$ de la calcita**

Para comprender los fenómenos que se producen durante la interacción de soluciones acuosas que contienen  $\text{Mn}^{2+}$  y la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita, se han llevado a cabo diferentes aproximaciones, que han aportado información para construir un modelo general. Por un parte, la utilización de soluciones subsaturadas en  $\text{MnCO}_3$  ha permitido observar y caracterizar los procesos de disolución que se producen sobre la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita en presencia de  $\text{Mn}^{2+}$ . A través de estos experimentos se ha evidenciado que la presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  produce un descenso marcado de la velocidad de disolución, en comparación a la que se observa en agua desionizada. Estas diferencias se interpretan como debidas a la existencia de adsorción selectiva de los iones  $\text{Mn}^{2+}$  en posiciones específicas de los escalones de exfoliación, lo que los bloquea, produciendo una inhibición de la disolución. Este fenómeno se ha observado anteriormente en otros sistemas, donde cationes metálicos divalentes se adsorben en lugares específicos, condicionando tanto el desarrollo de la morfología de los pozos de disolución como la velocidad de disolución. La inhibición de la disolución puede incluso llegar a ser completa (Godelitsas *et al.*, 2003; Hay *et al.*, 2003). En el caso que se está considerando, la adsorción preferencial se produce fundamentalmente donde los escalones que definen un ángulo agudo con la superficie de exfoliación de la calcita se encuentran con los que definen un ángulo obtuso. En esta zona de encuentro, por tanto, las posiciones de rincón tienen carácter (+/-).

En cuanto al ligero cambio morfológico que presentan los pozos de disolución, éste viene condicionado por diferencias en los diferentes rincones donde se adsorbe el  $\text{Mn}^{2+}$ . En comparación con el  $\text{Ca}^{2+}$ , el  $\text{Mn}^{2+}$  presenta un radio iónico menor (0,80 Å). Ello determina que posea un cierto grado de incorporación preferente en aquellos escalones que definen un ángulo agudo. El mismo proceso tiene lugar en los rincones (+/+) y (+/-). La mayor accesibilidad de los primeros para las moléculas del solvente favorece la disolución en estos

lugares. Por otro lado, la menor accesibilidad de en los rincones (+/-) dificulta la disolución en estos puntos. El resultado es un ligero cambio morfológico de los pozos de disolución. La velocidad de disolución en los rincones (-/-) es prácticamente nula.

Además del marcado descenso de la velocidad de disolución del sustrato, resulta especialmente llamativa la alta densidad de nucleación de pozos de disolución cuando la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita está en contacto con una solución que contiene  $\text{Mn}^{2+}$ . Otros autores han observado un incremento en la densidad de nucleación al poner en contacto la superficie de la calcita con metales divalentes (Schosseler *et al.*, 1997; Arvidson *et al.*, 2006; Vinson *et al.*, 2007; Ruiz-Agudo *et al.*, 2009, 2010). Estos autores, apuntan hacia un aumento de la densidad de nucleación debido a la alta entalpía de hidratación del catión considerado ( $\Delta H_{\text{Mn}^{2+}} = -1845,6$  kJ/mol; Phillips y Williams, 1965), que ocasiona una fuerte competencia por el agua de hidratación en la superficie de la calcita ( $\Delta H_{\text{Ca}^{2+}} = -1592,4$  kJ/mol; Phillips y Williams, 1965), lo que favorecería la formación continuada de pozos de disolución. (Vinson *et al.*, 2007). Sin embargo, como veremos más adelante, este hecho resulta insuficiente para explicar el proceso cuando la solución acuosa está sobresaturada con respecto a rodocrosita.

#### **4.3.2.2- Procesos de inhibición de la disolución de la calcita en presencia de soluciones inicialmente sobresaturadas en $\text{MnCO}_3$**

Como se ha mencionado previamente, no se ha observado disolución en ninguno de los experimentos llevados a cabo cuando el sustrato de calcita está en contacto con una solución inicialmente sobresaturada en  $\text{MnCO}_3$ , a pesar de que las soluciones acuosas utilizadas estaban subsaturadas con respecto a calcita. Estas observaciones coinciden con los resultados obtenidos por diferentes autores respecto a la influencia que los metales disueltos ejercen en la cinética de disolución de la calcita. Así, estudios macroscópicos (Terjesen, 1961; Gutjahr *et al.*, 1996) han mostrado que las tasas de disolución de la calcita dependen en gran medida de la concentración de impurezas catiónicas, siendo los metales divalentes más pequeños que el  $\text{Ca}^{2+}$ , es decir aquellos que forman carbonatos con estructura tipo calcita, los que inhiben con mayor eficacia la disolución de la calcita. Además, observaciones de AFM llevadas a cabo por Lea *et al.*, (2001) y Vinson *et al.*, (2007) indican que la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Mn}^{2+}$  en una solución acuosa puede reducir drásticamente las tasas de retroceso de escalones cuando hay una cantidad disponible de  $\text{CO}_3^{2-}$  en el medio, pudiendo

llegar a inhibir completamente la disolución de la calcita. Como se ha explicado en el apartado anterior, este efecto se debe a la absorción de iones en la superficie, seguido por una rápida difusión hacia lugares de rincón específicos, los cuales resultan bloqueados. De este modo, en la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita puede tener lugar la formación de un complejo de superficie similar a los formados en el volumen de la solución acuosa ( $\text{MnCO}_3^0$ ), el cual estabilizaría los lugares reactivos, impidiendo la formación de nuevos pozos de disolución y el retroceso de los escalones de exfoliación. Los resultados en este trabajo también apoyan esta interpretación.

Lea *et al.* (2001) referenció el progresivo redondeamiento de los pozos de disolución en las esquinas (+/+), interpretándolo como debido a una incorporación preferente de pares iónicos  $\text{MnCO}_3^0$  en los escalones  $\langle 441 \rangle_+$ . Por tanto, se puede concluir que la inhibición de la disolución de la calcita es consecuencia del efecto combinado de los iones carbonato y del metal divalente disuelto.

#### **4.3.2.3- Procesos de precipitación sobre la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de la calcita en presencia de soluciones sub- y sobresaturadas en $\text{MnCO}_3$**

Como consecuencia de la interacción de la superficie de exfoliación de calcita con soluciones con  $\text{Mn}^{2+}$  se produce la formación de dos tipos de precipitados, un tipo se forma en las etapas iniciales y otro, que consiste en islas tridimensionales, posteriormente. Tanto la naturaleza de los precipitados iniciales como de las islas tridimensionales necesita ser discutida independientemente. Para alcanzar conclusiones generales se han combinado diferentes aproximaciones. Aunque existe una extensa información bibliográfica sobre la interacción Mn-calcita, en la que se recogen resultados obtenidos por una variedad de técnicas (XPS, VSI, EPR, EDS), hay muchos aspectos que aún requieren ser clarificados (Lea *et al.*, 2003). En concreto, por lo que se refiere a la naturaleza de los precipitados, la información indirecta derivada de la evolución de las características nanotopográficas de los mismos puede ayudar a establecerla.

En el caso particular del  $\text{Mn}^{2+}$ , los procesos observados cuando la solución de crecimiento está en contacto con el substrato de calcita dependen de la sobresaturación inicial de la solución acuosa con respecto a rodocrosita. Como se mencionó en el apartado 4.2.3.2,

cuando la sobresaturación sobrepasa un cierto valor ( $\beta_{\text{rod}} > 84$ ), se forman unos primeros precipitados que desaparecen poco después. En los momentos iniciales, estos precipitados se desarrollan junto con islas tridimensionales de distinta naturaleza. Para sobresaturaciones inferiores ( $\beta_{\text{rod}} < 84$ ), los precipitados iniciales no se forman y se observa únicamente la formación de islas tridimensionales.

Debido a las características que muestran los precipitados iniciales (escaso desarrollo, baja adhesión, rápida desaparición) resulta difícil alcanzar conclusiones sobre su naturaleza. La altura de estos núcleos varía entre 0,22 y 0,94 nm. Estos valores descartan que se trate de núcleos bidimensionales de rodocrosita. Se podría considerar que correspondan a óxidos, los cuales se formarían como consecuencia de un breve contacto de la solución de crecimiento con la atmósfera en el momento de inyectarse la solución en la celda de fluidos. Puesto que este precipitado parece mostrar características epitaxiales, no parece probable que se trate de óxidos de manganeso. Jun *et al.* (2005) indicaron que las diferencias en las longitudes de los enlaces oxígeno-oxígeno y oxígeno-metal entre las estructuras de los diferentes óxidos de manganeso y la calcita son suficientemente grandes como para impedir prevenir la formación de núcleos epitaxiales de esta naturaleza.

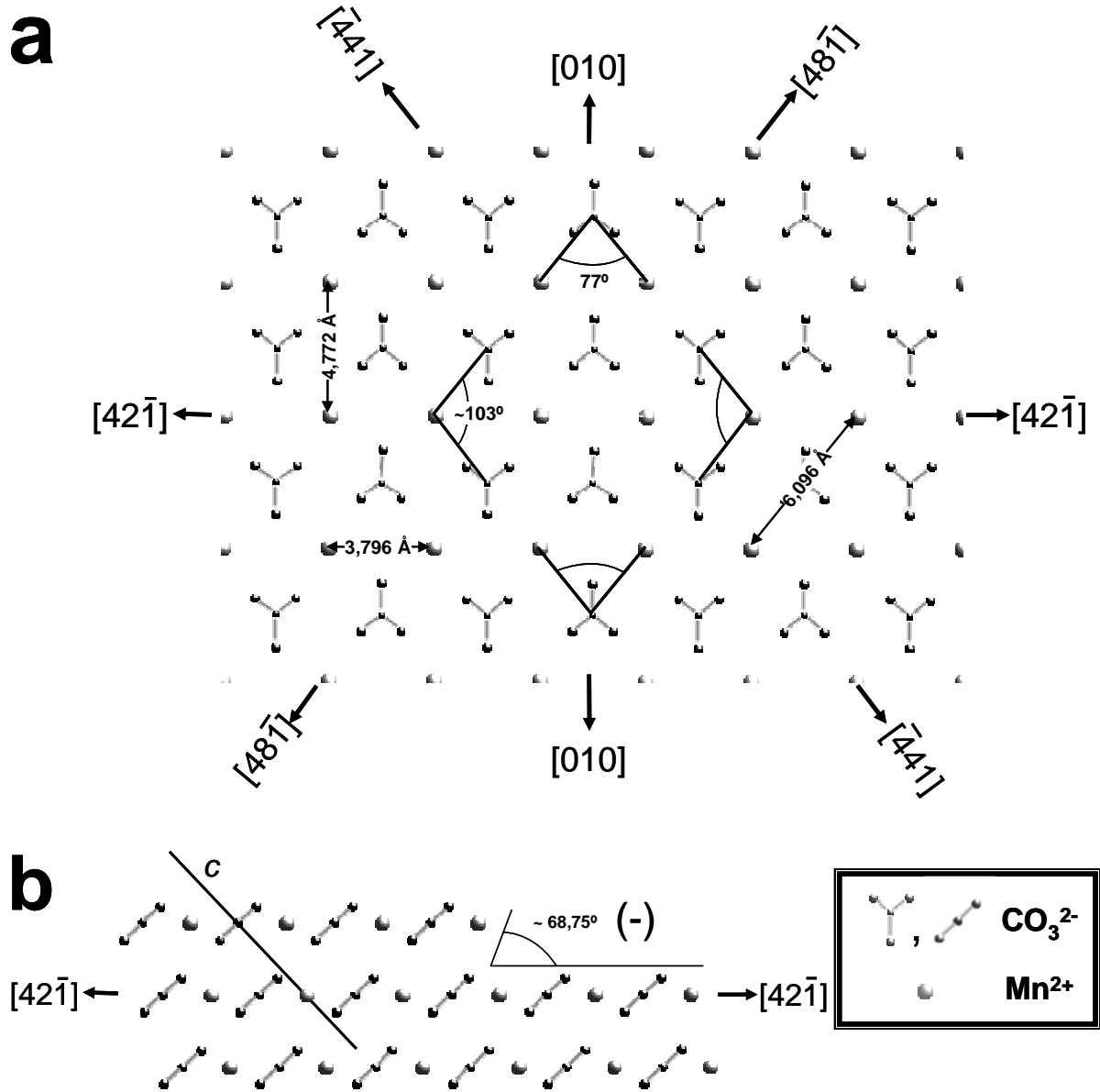
Finalmente, hay que considerar que los núcleos correspondan a hidróxidos de  $\text{Mn}^{2+}$ . La formación de hidróxidos de  $\text{Mn}^{2+}$  puede ser la consecuencia de la precipitación bajo condiciones de pH básico (Shock *et al.*, 1997) (los valores de pH de las soluciones iniciales se sitúan entre 10,1 y 10,2, **Tabla 4.11**). De esta forma, la sobresaturación de la solución con respecto a  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  se incrementará rápidamente debido al aumento del pH provocado por la adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Lo mismo ocurrirá en los experimentos macroscópicos de interacción con aragonito, donde el incremento del pH conduce a la formación de precipitados de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , causando el oscurecimiento de los cristales. Además, las longitudes de los enlaces oxígeno-oxígeno y oxígeno-metal en la estructura de la calcita son muy similares a las de los hidróxidos de  $\text{Mn}^{2+}$  (Jun *et al.*, 2005). Todos estos factores, por tanto, apoyarían que los núcleos correspondan a hidróxidos de manganeso. Debido a que estos núcleos no forman enlaces fuertes con la superficie del sustrato, su adhesión es baja, lo que determina que el roce de la punta del AFM los arrastre durante el barrido, eliminándolos.

Las islas tridimensionales muestran una morfología característica y un crecimiento anisótropo, similar al observado en las que se forman sobre la superficie de exfoliación de la calcita en contacto con soluciones que contienen otros iones divalentes, como, por ejemplo, el  $\text{Cd}^{2+}$  (Perez-Garrido *et al.*, 2007). Por tanto, se puede esperar que las relaciones epitaxiales entre estas islas y la superficie de calcita sean idénticas a las descritas en otros sistemas. Estas relaciones no varían, además, con la sobresaturación inicial de la solución acuosa con respecto a rodocrosita. Puesto que se ha observado el mismo tipo de islas, habiéndose observado tanto en experimentos con soluciones inicialmente subsaturadas y sobresaturadas con respecto a rodocrosita, la discusión de la formación de estas islas se realizará conjuntamente.

Las características de estos precipitados, con espesores inferiores a 3,0 nm, dificultan su caracterización mediante técnicas como difracción de rayos-X, análisis de energías dispersivas de rayos-X, así como su observación directa mediante microscopía electrónica de barrido. Por ello, se ha recurrido a técnicas de análisis basadas en la radiación sincrotrón para intentar establecer la naturaleza de estos precipitados. Los análisis de absorción de Mn en el entorno cercano (análisis XANES) sobre muestras de calcita que se habían mantenido en contacto con soluciones acuosas ricas en manganeso indican que los precipitados formados sobre la superficie corresponden a fases en las que el manganeso se presenta en forma de  $\text{Mn}^{2+}$ . Estos datos restringen el número de posibles fases a las que pueden corresponder, descartándose una amplia variedad de óxidos e hidróxidos con estados de oxidación  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  como posibles componentes de los precipitados. Por otro lado, estas islas tridimensionales aparecen tanto en condiciones de subsaturación como de sobresaturación en  $\text{MnCO}_3$ , lo cual apunta a que solamente se requiere un aporte de  $\text{CO}_3^{2-}$  para su formación, bien debido a la disolución del substrato o a la presencia inicial de este ión. Esta interpretación viene apoyada por el hecho mostrado en los experimentos en los que se utilizaron soluciones sobresaturadas donde no se observó disolución y, por tanto, no se pudo producir un aporte significativo de  $\text{Ca}^{2+}$  a la solución. Se puede concluir, por tanto, que los núcleos tridimensionales no corresponden a miembros ricos en calcio de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ .

#### 4.3.2.4- Relaciones estructurales de los precipitados y mecanismo de crecimiento epitaxial

Las islas de  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  muestran una clara relación epitaxial con el substrato de calcita, con las islas creciendo orientadas según  $[42\bar{1}]$ . Asumiendo que la composición de estas islas está próxima al término rodocrosita ( $\text{MnCO}_3$ ), su crecimiento sobre calcita estaría favorecido por el hecho de que ambas fases son isoestructurales ( $R\bar{3}c$ ). Sin embargo, en las características morfológicas de las islas no solo influyen factores estructurales sino también cinéticos. Como han explicado diversos autores (Paquette y Reeder, 1995; De Leeuw y Parker, 1999), los PBCs que discurren a lo largo de  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$  son rectos y los escalones paralelos a estas direcciones contienen una baja densidad de rincones. Sin embargo, a lo largo de  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$  los PBCs son más rugosos y los escalones paralelos a estas direcciones contienen una mayor densidad de rincones. Puesto que cuanto menor es la densidad de rincones en un escalón, menor es su tasa de crecimiento y, en consecuencia, mayor el desarrollo relativo que alcanza dicho escalón (Sunagawa, 1987), la morfología de las islas es indicativa de las velocidades relativas de avance de las distintas direcciones que definen su morfología. El crecimiento lento de las direcciones paralelas a los PBCs más importantes y menos rugosos conduce a la formación de islas con bordes bien definidos según  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , es decir, con una típica forma de rombo. Sin embargo, la morfología que muestran las islas no se ajusta a esta explicación, ya que su morfología está dominada por aristas paralelas a  $[42\bar{1}]$ . Puesto que las islas crecen epitaxialmente sobre el substrato de calcita, una posible justificación del desarrollo de esta morfología habría que buscarla en el valor de los desajustes entre las estructuras del substrato y el precipitado a través de la interfase. En la estructura de la rodocrosita, la distancia entre los grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  vecinos es 3,7925 Å a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$ , 4,7720 Å a lo largo de  $[010]$  y 6,0955 Å a lo largo de  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ , **Fig. 4.59** (Maslen *et al.*, 1995). Estas distancias en los principales PBCs difieren de los valores correspondientes para la calcita en un 4,33% según  $[010]$ , 6,31% según  $[42\bar{1}]$  y 5,11% según  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . Esto indica que el crecimiento más lento se produce precisamente a lo largo de la dirección para la que el desajuste lineal es menor, es decir, a lo largo de la dirección  $[010]$ . Por otra parte, el mayor desajuste se produce a lo largo de  $[42\bar{1}]$ , la dirección de crecimiento preferencial de las islas tridimensionales. Por tanto, las relaciones de epitaxia y los desajustes entre las redes de las dos estructuras a través de la interfase no permiten justificar el



**Fig. 4.59-** a) Esquema de la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la rodocrosita con las dimensiones y los ángulos de las diferentes direcciones PBC. La dirección  $[42\bar{1}]$  se dispone paralela a la diagonal corta del rombo definido por las direcciones  $[\bar{4}41]$  y  $[48\bar{1}]$ . La dirección  $[010]$  se dispone paralela a la diagonal larga del rombo. b) Proyección de la superficie de la calcita perpendicular a  $[010]$  y a lo largo de  $[42\bar{1}]$  mostrando la disposición del eje  $c$  y un escalón de ángulo agudo (-).

comportamiento observado, sino que más bien haría previsible la formación de islas con una morfología próxima a un rombo.

Por otro lado, el crecimiento característico de las islas de  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  coincide con el observado en otros sistemas en los que se muestra la formación de islas con una relación epitaxial con el substrato de calcita (Lea *et al.*, 2003; Perez-Garrido *et al.*, 2007). Otros factores que pueden afectar a la morfología de las islas son:

- 1) Las propiedades elásticas de la estructura del precipitado.
- 2) Un posible efecto cinético, relacionado con la adsorción de  $\text{Mn}^{2+}$  en sitios específicos de la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita.

Lea *et al.* (2003) analizaron las propiedades elásticas de la calcita y de minerales con estructuras tipo dolomita. De acuerdo con estos autores, la elongación preferencial a lo largo de  $[42\bar{1}]$  que observan en las islas de “*pseudokutnahorita*” creciendo sobre calcita es el resultado del menor desajuste de las propiedades elásticas de ambas fases en esta dirección. Según Chen *et al.*, 2001, este desajuste es alrededor de un 30% inferior según  $[42\bar{1}]$  que a lo largo de la dirección  $[010]$ . La considerablemente mayor elasticidad de la dirección  $[42\bar{1}]$  puede compensar de forma parcial el mayor desajuste entre sobrecrecimiento y el substrato en la misma. Esta situación podría justificar las características de crecimiento de las islas que se han observado en este trabajo.

Al efecto que pueden tener las relaciones entre las propiedades elásticas de las dos estructuras involucradas en el crecimiento, hay que sumar también el posible efecto de una incorporación preferencial de las unidades de crecimiento en los lugares más reactivos (+/+) de las islas tridimensionales, donde se encuentran escalones obtusos (positivos), junto a la inhibición parcial del crecimiento en los rincones (+/-), donde los escalones obtusos (positivos) y agudos (negativos) se juntan.

Por otro lado, en los rincones (-/-), que se encuentran sobre la dirección  $[42\bar{1}]$  en el sentido opuesto a los rincones (+/+), el crecimiento podría quedar completamente inhibido por la menor accesibilidad que muestran, estabilizándose en cierta medida la dirección  $[010]$  (**Fig. 4.51**). Una interpretación similar ha sido dada por otros autores (Davis *et al.*, 2004) para explicar la evolución morfológica de los pozos de disolución, así como la estabilización de aristas concretas, en la superficie  $(10\bar{1}4)$  de la calcita en contacto con soluciones acuosas que

contienen  $\text{Mg}^{2+}$ . La diferencia de comportamiento de los rincones a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$  nos permite explicar satisfactoriamente la forma de hoja de espada mostrada por las islas de rodocrosita.

En cuanto al espesor que presentan las islas de  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , éste alcanza un máximo en los estadios más tempranos de su crecimiento, permaneciendo prácticamente constante durante el resto de la interacción. Este espesor corresponde a alrededor de 8 monocapas de rodocrosita. Las características observadas del crecimiento epitaxial corresponden a un mecanismo de crecimiento de tipo Volmer-Weber. Como se explicó en el capítulo 3, este modelo de crecimiento fue propuesto para el crecimiento epitaxial sobre un sustrato caracterizado por una baja adhesión y un alto desajuste estructural. Por tanto, la formación de islas tridimensionales requiere que el sistema esté altamente sobresaturado con respecto a la fase que crece (ver Chernov, 1984 y referencias incluidas en este trabajo). Además, la baja adhesión entre el sustrato y el precipitado conducen al desarrollo de una interfase semicoherente, en lugar de una coherente. Estos valores de espesor de las epitaxias se han observado en diferentes sistemas y por diferentes autores (crecimiento de otavita sobre calcita, Perez-Garrido *et al.*, 2007; kutnahorita en calcita, Lea *et al.*, 2003; stroncianita en celestita, Wasylenki *et al.*, 2005; witherita en barita, Arvidson *et al.*, 2006). Como ya se explicó en el caso del sistema anterior, el crecimiento en altura de islas tridimensionales multicapa sobre sustratos de diferente composición puede ser una consecuencia de un menor gasto energético que el avance lateral de monocapas, incluso cuando el ajuste entre las redes es razonablemente bueno.

Por último, la formación de esta fina capa epitaxial de precipitado (pocos nanómetros) sobre la superficie de calcita determina que el sistema no llegue a alcanzar un equilibrio termodinámico real, sino una situación de “*equilibrio parcial*”. Este “equilibrio parcial se caracteriza porque la solución acuosa se encuentra en equilibrio con el precipitado neoformado, pero en desequilibrio con el sustrato, que queda totalmente recubierto por el precipitado y, en consecuencia, aislado de cualquier posible contacto con la solución. Esta situación coincide con lo observado en los experimentos macroscópicos de interacción con calcita, donde el sistema se estabiliza tras un corto periodo de interacción, a pesar de que la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a calcita se encuentra muy por debajo del valor de equilibrio.

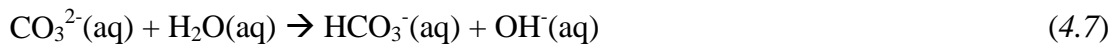
### 4.3.3- Influencia de las relaciones precipitado-substrato en la capacidad de sorción de Mn por las superficies de aragonito y calcita

La diferencia de comportamiento como eliminadores de manganeso de calcita y aragonito tiene unas bases cristalográficas claras que conducen a diferencias significativas en la superficie reactiva disponible en cada tipo de sustrato tras tiempos de interacción muy cortos. El rápido recubrimiento de las superficies de calcita por  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  determina que el número de procesos involucrados en la sorción sea menor y, por tanto, el comportamiento revista una menor complejidad. Así, el proceso de precipitación que tiene lugar sobre calcita y aragonito está condicionado fundamentalmente por la disolución del sustrato en contacto con la solución acuosa, la cual libera iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  que reaccionan rápidamente con los iones  $\text{Mn}^{2+}$  ya presentes en el medio. Esta reacción entre los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ , conduce a la formación de núcleos de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  (presumiblemente términos ricos en  $\text{Mn}^{2+}$ ), los cuales se forman sobre la superficie de los cristales (*Fig. 4.18*). Este conjunto de fenómenos se puede describir como una transformación vía solvente, donde la fase que reacciona con la solución acuosa se disuelve aportando los elementos para formar una nueva fase sólida, según las reacciones:



Para el caso en el que se han utilizado cristales de calcita como reactivo, esta transformación vía solvente se desarrolla entre fases con idéntica estructura. Sin embargo, la estructura del precipitado difiere de la del aragonito, lo que condiciona el comportamiento distinto del sistema en este caso. Cuando el sustrato utilizado es aragonito, los procesos involucrados en la precipitación de fases sólidas ricas en Mn resultan complejos. Aunque la solución acuosa se sobresatura rápidamente en rodocrosita y parte del Mn precipita en forma de  $\text{MnCO}_3$ , la superficie continúa disolviéndose provocando un continuo incremento de la alcalinidad, pH y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en la solución. Este aumento tanto de la alcalinidad como del pH promueve la formación de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , que, al precipitar sobre su superficie, causa el progresivo oscurecimiento de los cristales de aragonito. La formación de estos precipitados está directamente relacionada con la alcalinidad en el sistema, produciéndose una mayor formación de estos cuando la alcalinidad se encuentra por encima del límite teórico para una

solución saturada en  $\text{CaCO}_3$  (línea azul, *Fig. 4.7-9, 4.27-29*). Por otra parte, la formación y precipitación de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  es más intensa cuanto mayor es el grado de disolución de los cristales de aragonito. Puesto que una alta concentración inicial de  $\text{MnCl}_2$  en la solución (10,0 mmol/L) va acompañada por una primera formación de precipitados de  $\text{MnCO}_3$  muy rápida, estos precipitados recubrirán gran parte de la superficie de los cristales, haciendo más difícil la disolución del substrato, y en consecuencia, que se produzca un excesivo aumento del pH y de la alcalinidad en el sistema. Este hecho evitaría que la solución acuosa alcance una alta sobresaturación con respecto a la fase  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  y, por tanto, minimizando su formación. Por el contrario, al utilizar soluciones acuosas con una concentración menor de  $\text{MnCl}_2$ , la disolución del aragonito progresa durante un mayor tiempo sin que haya una precipitación significativa de  $\text{MnCO}_3$ . Ello conduce a mayor aumento del pH y de la alcalinidad de la solución y, consecuentemente, a una mayor formación de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  según las reacciones (Shock *et al.*, 1997):



Una vez formados los precipitados sobre la superficie, la capacidad de disolución de estos se ve seriamente limitada, llevando a que la reacción se detenga tras pocas horas de interacción cuando el substrato es aragonito y tras minutos cuando el substrato es calcita. Cuando el proceso de disolución se detiene, el sistema ha alcanzado una situación de “*equilibrio parcial*”. El aislamiento de la superficie de los cristales por los precipitados impedirá que se alcance el equilibrio termodinámico real en el sistema.



*Sistema*  
 *$\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$*

***Capítulo 5***



## 5.1- Información general

El cobre es un metal que frecuentemente se encuentra en el medio ambiente formando compuestos en los que actúa con valencia +2, aunque también pueden existir estados metálicos de valencia +1 y +3. Se presenta de forma natural en muchos minerales como la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ), calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), bornita ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ) y cobre metálico (Tuddenham y Dougall, 1978). El empleo de compuestos de cobre está muy diversificado e incluye la manufactura de elementos para la construcción, como por ejemplo, de sistemas de abastecimiento de agua (MARCO, 1989), la industria química, fundamentalmente en la fabricación de fertilizantes, bactericidas, aditivos de piensos, estimulantes del crecimiento, medicamentos de uso veterinario (Grant *et al.*, 1990), etc. Este uso extendido conduce a que grandes cantidades de cobre se liberen al medio ambiente. La cantidad total de cobre vertida a las aguas superficiales se sitúa entre  $3,5 \cdot 10^4$  y  $9,0 \cdot 10^4$  toneladas/año (Nriagu, 1979b; Nriagu & Pacyna, 1988).

El cobre es un elemento esencial en los procesos fisiológicos de autorregulación que mantienen en equilibrio las composiciones y las propiedades de los organismos vivos (homeóstasis), además de formar parte de diversas enzimas y proteínas estructurales (Friberg *et al.*, 1979; Slooff *et al.*, 1989; Percival, 1995; Linder y Hazegh-Azam, 1996). Sin embargo, el incremento de las emisiones de cobre a la atmósfera y a las aguas como consecuencia del tratamiento de residuos sólidos (Hedberg *et al.*, 1996) o del drenaje ácido de minas (Moore, 1990) es responsable del aumento de concentración por encima del nivel homeostático, lo que puede afectar negativamente a la estructura y función de biomoléculas como el ADN (Dameron *et al.*, 1991; Zhou y Theil, 1991) o diversas proteínas (Goldstein y Czapsky, 1986).

Como se ha explicado con anterioridad, la toxicidad de los metales se relaciona con su nivel de biodisponibilidad, más que con la concentración en la que se encuentran en el medio. Si se reduce esta biodisponibilidad, los efectos nocivos sobre los organismos vivos se atenúan significativamente. Por ello, la búsqueda de mecanismos eficientes de sorción que permitan limitar el nivel de acumulación metales libres y, por lo tanto, sus posibles efectos es un área de investigación muy activa. Es un hecho contrastado en el caso del cobre que los compuestos más solubles, como  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{CuCl}_2$ , son más tóxicos que otros menos solubles, como  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  o  $\text{CuO}$ . En la naturaleza, la sorción del cobre se produce fundamentalmente en la materia orgánica (Neubecker y Allen, 1983; Coale y Bruland, 1988; Allen y Hansen, 1996),

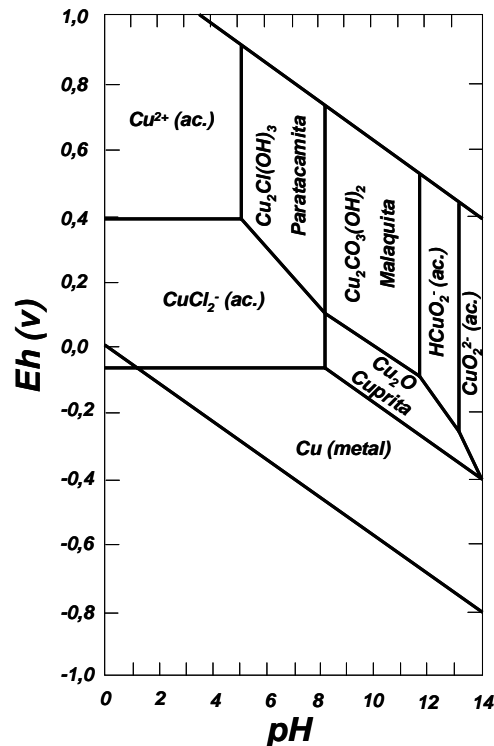
los minerales carbonatos (Bodek *et al.*, 1988) y de la arcilla (Steger, 1973) y sobre partículas de hierro y de óxidos de manganeso (Stiff *et al.*, 1971; Moore, 1991). En medios acuáticos, la concentración de cobre y su biodisponibilidad dependen de numerosos factores, como la alcalinidad, la fuerza iónica, el pH, el potencial redox o la competición con otros iones por los lugares de enlace sobre las superficies minerales (Lustigman *et al.*, 1985).

### 5.1.1- Antecedentes

El estudio de la interacción entre soluciones ricas en  $\text{Cu}^{2+}$  y carbonatos ha sido abordado previamente por diferentes autores (Garrels y Stine, 1948; Heydemann, 1959; Kitano *et al.*, 1976; Franklin y Morse, 1982; Compton y Pritchard, 1990). Todos estos estudios coinciden en indicar la existencia de una fuerte interacción entre soluciones de  $\text{CuCl}_2$  y la superficie de los polimorfos de  $\text{CaCO}_3$  aragonito y calcita. Sin embargo, los mecanismos que operan en dicha interacción y que conducen al desarrollo de procesos de sorción de este metal no son bien comprendidos. Heydemann (1959) realizó experimentos de sorción de  $\text{Cu}^{2+}$  sobre calcita en polvo, comprobando la reducción de la concentración de este elemento en solución pero sin alcanzar conclusiones sobre el mecanismo efectivo de sorción. Posteriormente, Franklin y Morse (1982) concluyeron que la sorción de  $\text{Cu}^{2+}$  depende linealmente de la cantidad de cobre presente en solución, incrementándose notablemente en el caso de concentraciones iniciales por encima de  $17 \cdot 10^{-6}$  mol/L, y que tendría lugar a través de la formación sobre la superficie de los cristallitos de calcita de una solución sólida de tipo  $\text{Cu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  (Papadopoulos y Rowell, 1989).

El estudio de los procesos que gobiernan este tipo de interacción requiere de un conocimiento profundo de las condiciones fisicoquímicas de la solución acuosa y de los campos de estabilidad de las diferentes fases precipitadas. En la **Fig. 5.1** se muestra el diagrama de estabilidad Eh-pH para el cobre (McNeil y Little, 1992) en condiciones de equilibrio con la atmósfera y con una concentración en cloruro relativa al agua del mar. En este diagrama se muestran los campos de estabilidad para las fases cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), y paratacamita ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ). Los datos termodinámicos para la malaquita provienen de Woods y Garrels (1986), mientras que el resto son de Wagman *et al.* (1982). Los campos de estabilidad de la azurita ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ) y georgita ( $\text{Cu}_5(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) no se muestran en este diagrama debido a la ausencia de datos termodinámicos para la

georgita y al hecho de que la azurita carezca de campo de estabilidad en aguas carbonatada en equilibrio con la atmósfera.



**Fig. 5.1-** Diagrama de estabilidad Eh-pH del cobre en una solución acuosa equilibrada con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$  atm.) y con una concentración de cloruro relativa al agua del mar,  $a_{\text{Cl}^-} = 0,319$  mol/L (modificado de McNeil y Little, 1992).

## 5.2- Resultados

### 5.2.1- Cu: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CuCl}_2$ con cristales de aragonito

Las *Tablas 5.1-2* resumen la evolución temporal de los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos de interacción llevados a cabo para cada concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ . A pesar de la existencia de diferentes polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (botallackita, atacamita, paratacamita, clinoatacamita), como referencia para los cálculos de sobresaturación se ha elegido la fase atacamita, presente en la base de datos **lnl.dat** del programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999).

Exp.	t	pH	Alc.	Ca <sub>tot</sub>	Cu <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{atacamita}}$	$\beta_{\text{malaquita}}$	Efect. %
INICIAL	0	5,00	0,00	0,000	5,000	0,0000	7,24	0,03	--
5ARACU.25	0,25	5,49	0,95	0,111	4,909	0,0002	5495,41	144,54	1,8
5ARACU.5	0,5	5,45	1,35	0,166	4,760	0,0003	2570,40	151,36	4,8
5ARACU.75	0,75	5,54	1,59	0,250	4,723	0,0007	8912,51	316,23	5,5
5ARACU1	1	5,65	1,77	0,263	4,916	0,0009	39810,72	645,65	1,7
5ARACU3	3	5,56	1,37	0,415	4,479	0,0009	9772,37	275,42	10,4
5ARACU6	6	5,17	0,64	1,485	3,216	0,0009	14,45	6,61	35,7
5ARACU16	16	5,47	0,54	3,204	0,907	0,0039	5,89	3,89	81,9
5ARACU24	24	6,02	1,28	3,864	0,214	0,0380	10,47	11,75	95,7

**Tabla 5.1-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{CuCl}_2$  inicial = 5,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Cu<sub>tot</sub> = Concentración de cobre en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución.

Exp.	t	pH	Alc.	Ca <sub>tot</sub>	Cu <sub>tot</sub>	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{atacamita}}$	$\beta_{\text{malaquita}}$	Efect. %
INICIAL	0	5,29	0,00	0,000	1,000	0,0000	0,0891	0,0339	--
1ARACU.25	0,25	5,61	0,61	0,076	0,961	0,0002	7,0795	21,8776	3,9
1ARACU.5	0,5	5,59	0,85	0,086	0,905	0,0003	3,8905	22,9087	9,6
1ARACU.75	0,75	5,53	0,79	0,103	0,922	0,0002	2,0417	15,4882	7,8
1ARACU1	1	5,67	0,87	0,137	0,976	0,0005	13,4896	39,8107	2,4
1ARACU3	3	5,82	1,12	0,164	0,825	0,0010	46,7735	95,4993	17,5
1ARACU6	6	5,78	0,84	0,353	0,643	0,0014	10,7152	38,0189	35,7
1ARACU16	16	5,73	0,92	0,337	0,661	0,0014	6,3096	32,3594	33,9
1ARACU24	24	5,77	0,87	0,616	0,418	0,0026	0,6310	10,0000	58,2

**Tabla 5.2-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre aragonito con una concentración de  $\text{CuCl}_2$  inicial = 1,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L); Ca<sub>tot</sub> = Concentración de calcio en solución (mmol/L); Cu<sub>tot</sub> = Concentración de cobre en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de  $\text{Cu}^{2+}$  de la solución.

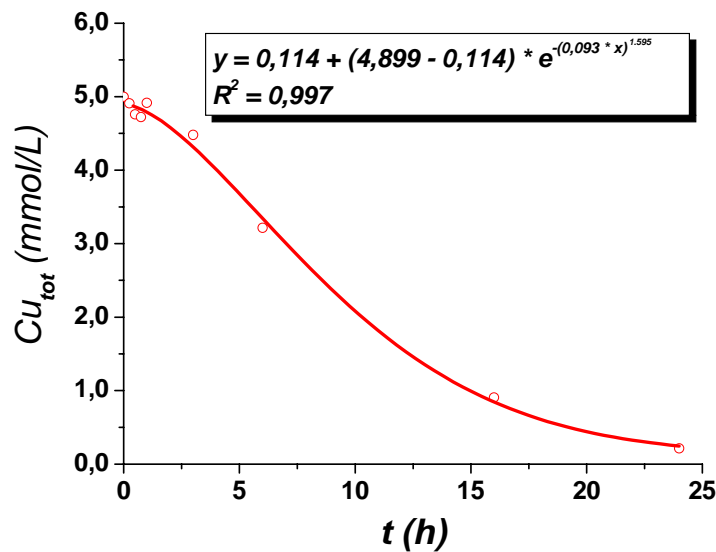
Tras la finalización de cada experimento, los fragmentos de aragonito recuperados mostraron un cambio en la tonalidad de su superficie, claramente apreciable a simple vista. Como se evidencia en la **Fig. 5.2**, los cristales de aragonito muestran un progresivo recubrimiento por precipitados de color verdoso según aumenta el tiempo de interacción. Además, este cambio de tonalidad es más acusado cuando la concentración de  $\text{CuCl}_2$  en la solución es mayor (5,0 mmol/L).



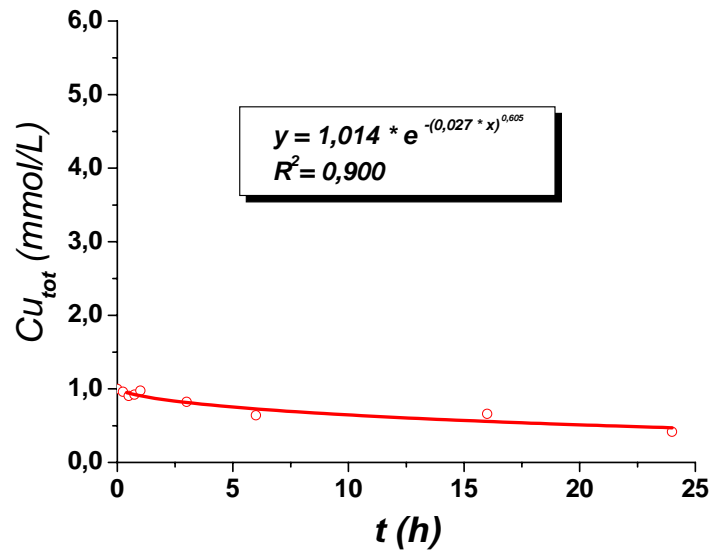
**Fig. 5.2-** Aspecto de los fragmentos de aragonito tras los diferentes periodos de interacción (de izq. A der.: 0,25 – 0,5 – 0,75 – 1 – 3 – 6 – 16 – 24 horas), para las diferentes concentraciones estudiadas (fila superior = 1,0 mmol/L, fila inferior = 5,0 mmol/L de  $\text{CuCl}_2$ ).

**5.2.1.1- Evolución de las concentraciones de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$**

Las **Fig. 5.3-4** muestran la evolución de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  y  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo para los diferentes experimentos de sorción realizados. Se puede observar que la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  en la solución acuosa comienza a descender tras 1 hora de interacción con los cristales de aragonito. Aunque el patrón de comportamiento es similar en el caso de las dos soluciones consideradas, el descenso en la concentración de cobre es más patente cuando la concentración inicial es de  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ . En este caso, se produce un descenso importante de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  hasta alcanzar un valor de  $0,214 \text{ mmol/L}$ ,



**Fig. 5.3-** Variación de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

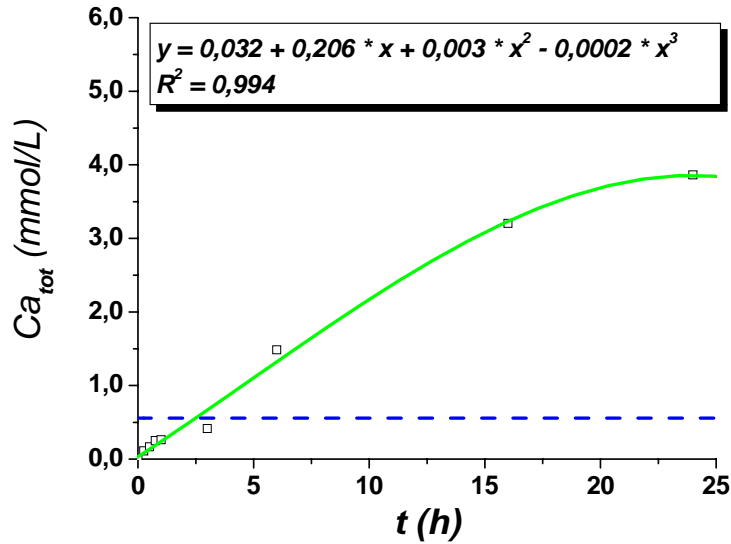


**Fig. 5.4-** Variación de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

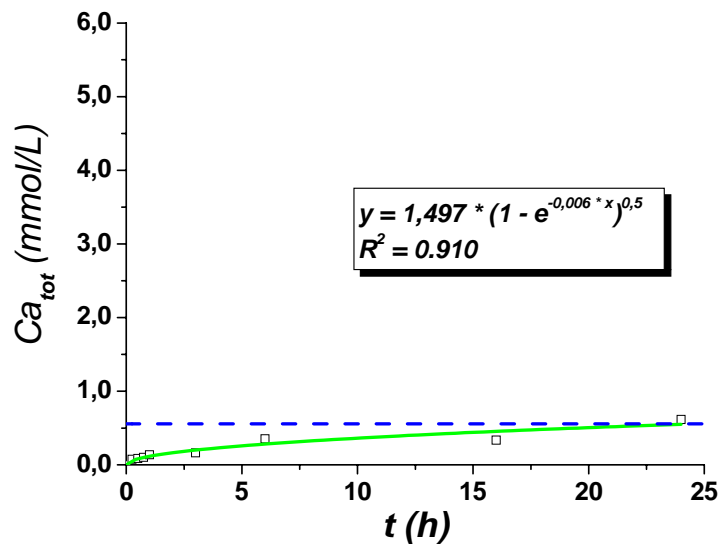
tras 24 horas de interacción. Sin embargo, el descenso de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  es comparativamente mucho menor en aquellos experimentos en los que la concentración inicial fue menor (1,0 mmol/L). De esta forma, para el mismo tiempo de reacción, la cantidad de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  se reduce hasta alcanzar un valor de 0,418 mmol/L, tras un tiempo de interacción de 24 horas. Estos resultados, por tanto, muestran una mayor eficacia en la eliminación de cobre de la solución cuando la concentración de partida es más alta.

Por otro lado, la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en la solución experimenta un aumento progresivo para las concentraciones estudiadas (**Fig. 5.5-6**). Este incremento se produce de una forma más significativa cuando la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución es mayor (5,0 mmol/L), observándose en este caso que la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  aumenta de una manera constante durante las 16 primeras horas de interacción. A partir de ese momento, la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  comienza a aumentar más lentamente, hasta llegar a un estado de concentración aproximadamente constante en torno a las 24 horas de interacción. Por otra parte, en los experimentos realizados con una concentración inicial menor, la mayor parte del calcio se libera a la solución durante las primeras horas del proceso de interacción. La evolución en las concentraciones de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  difiere de la esperable en un régimen de disolución normal, es decir, en agua pura, donde la concentración de calcio total liberado a la solución acuosa debería estar en torno a los 0,5564 mmol/L, que corresponde a la concentración de

calcio de una solución acuosa saturada en calcita y en equilibrio con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.). Esta diferencia está, además, directamente relacionada con la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ , siendo mayor cuanto mayor es la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  empleada.



**Fig. 5.5-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L. La línea azul punteada indica el la concentración máxima de calcio en una solución acuosa libre de contaminante y en equilibrio con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.).



**Fig. 5.6-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 1,0$  mmol/L. La línea azul punteada indica el la concentración máxima de  $\text{Ca}^{2+}$  en una solución acuosa libre de contaminante y en equilibrio con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.).

### 5.2.1.2- Variación de la alcalinidad y del pH

Las Fig. 5.7-8 muestran la variación de la alcalinidad en la solución a lo largo del tiempo para las dos concentraciones consideradas. Estas gráficas muestran 3 etapas en la evolución de la alcalinidad. Así, en un primer momento, la alcalinidad aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo tras un tiempo de interacción que depende de la concentración de  $\text{CuCl}_2$  inicial, siendo este tiempo más largo cuanto menor es la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ .

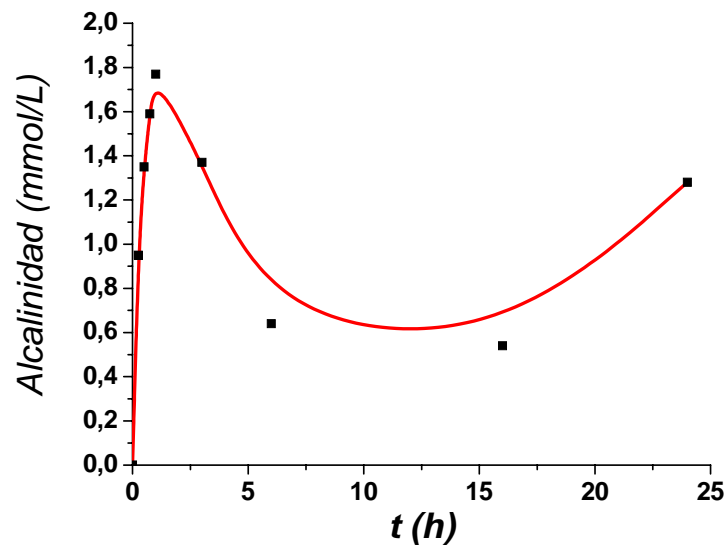


Fig. 5.7- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

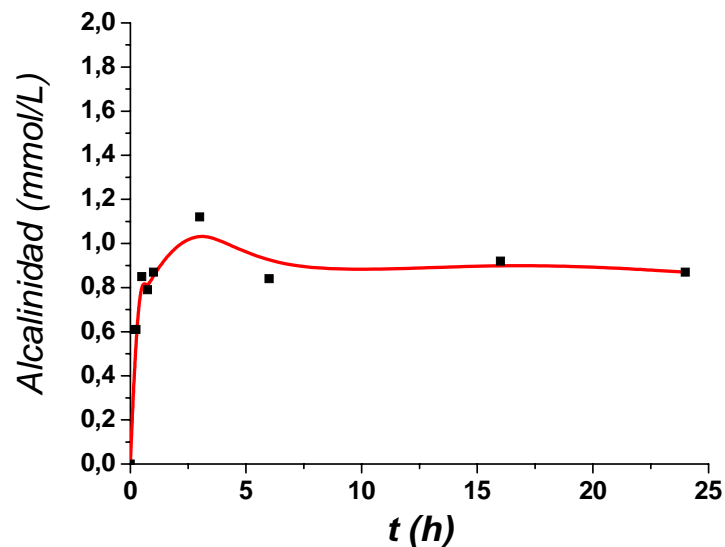
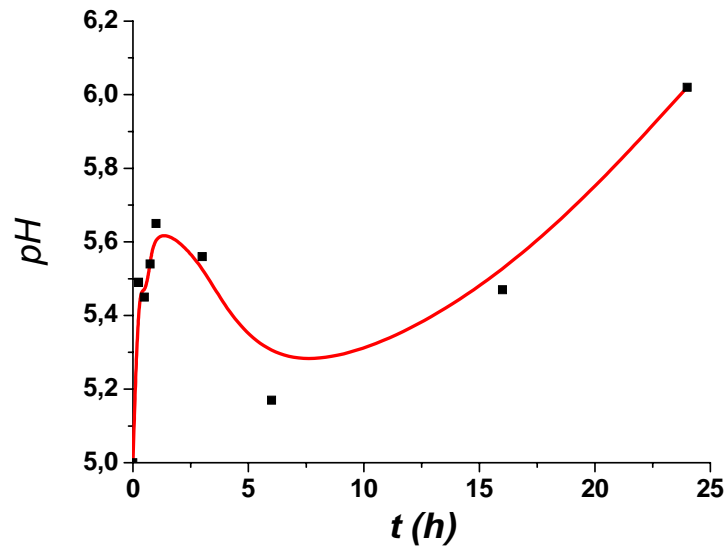


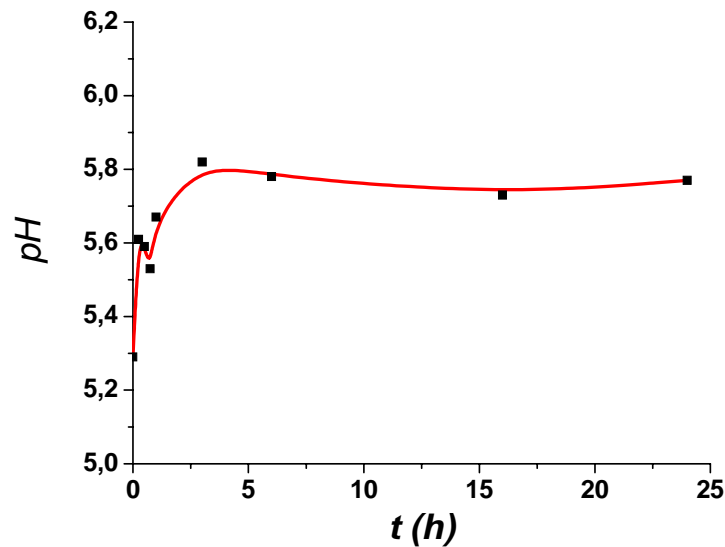
Fig. 5.8- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

Posteriormente, la alcalinidad desciende de manera más pronunciada cuanto mayor es la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ . Por último, después de alcanzar un valor mínimo, la alcalinidad vuelve a aumentar en el caso de una concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  elevada. Este comportamiento se ilustra en la *Fig. 5.7*.

El patrón de evolución del pH es similar al observado para la alcalinidad (*Fig. 5.10-II*). También en el caso de este parámetro fisicoquímico se observan cambios cuando la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución es mayor.



*Fig. 5.10-* Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

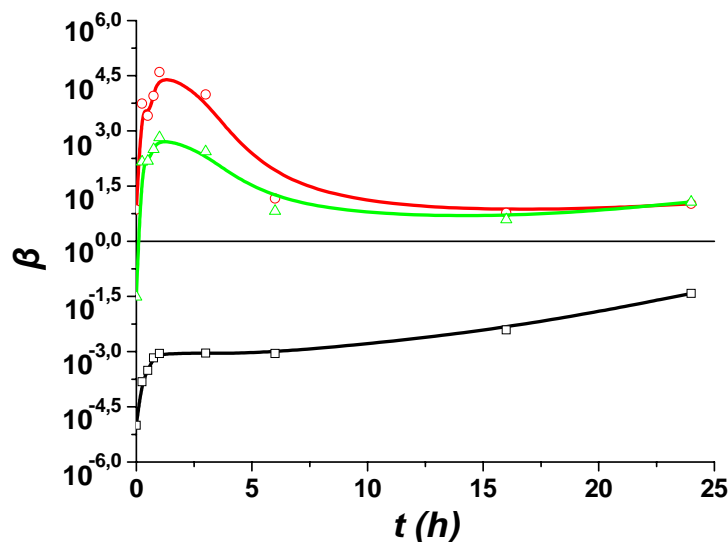


*Fig. 5.11-* Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con aragonito y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

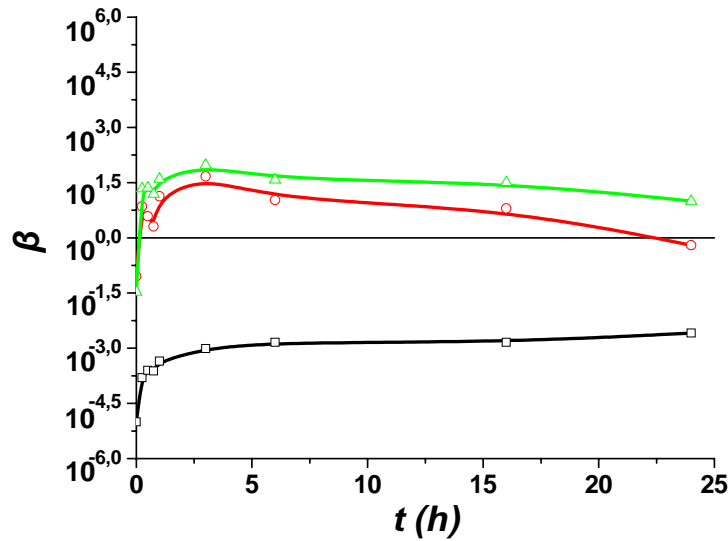
### 5.2.1.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

La evolución de la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las distintas fases consideradas en este sistema, calcita, atacamita y malaquita ( $\beta_{\text{calcita}}$ ,  $\beta_{\text{atacamita}}$  e  $\beta_{\text{malaquita}}$ ) se muestra en las **Fig. 5.11-12**. Estos valores se calcularon a partir de los datos de concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ ,  $\text{Cu}_{\text{tot}}$ , pH y alcalinidad obtenidos previamente y aplicando el programa de modelización geoquímica PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 1999). En el momento de iniciarse los experimentos ( $t = 0$ ), la solución acuosa se encontraba subsaturada con respecto a las distintas fases estudiadas ( $\beta < 1,0$ ).

A rasgos generales, se puede observar que para todas las concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  estudiadas la sobresaturación con respecto a las diferentes fases ricas en  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\beta_{\text{atacamita}}$  e  $\beta_{\text{malaquita}}$ ) aumenta rápidamente, hasta situarse en valores por encima del nivel de saturación (línea horizontal,  $\beta = 1,0$ ) en un tiempo inferior o igual a 15 minutos, medidos a partir del momento en que la solución se puso en contacto con los cristales. Los valores de sobresaturación continuaron aumentando hasta alcanzar un máximo. Una vez alcanzado ese máximo para un tiempo de interacción de aproximadamente 1 hora, se produce un descenso paulatino de la sobresaturación.



**Fig. 5.11-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea negra), atacamita (línea roja) y malaquita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  de concentración 5,0 mmol/L.



**Fig. 5.12-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea negra), atacamita (línea roja) y malaquita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con aragonito y una solución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  de concentración 1,0 mmol/L.

La evolución de la sobresaturación con respecto a calcita muestra un patrón similar en el caso de las dos concentraciones iniciales de  $\text{CuCl}_2$  estudiadas. Así, se observa como estos valores aumentan rápidamente durante los primeros instantes de la interacción, hasta situarse en niveles de  $\beta_{\text{calcita}}$  próximos a 0,0010. Una vez alcanzados estos valores, dependiendo de la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  puede producirse un ligero aumento de  $\beta_{\text{calcita}}$ . Así, para concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L, tras un periodo de estabilidad (comprendido entre los experimentos de 1 y 6 horas) se produce un ligero aumento hasta alcanzar valores de 0,0380 al cabo de 24 horas. En el caso de concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 1,0$  mmol/L este aumento es muy ligero, siendo los valores finales alcanzados tras 24 horas de interacción de 0,0026. En cualquier caso  $\beta_{\text{calcita}}$  permanece siempre en valores que corresponden a subsaturación.

### 5.2.2- Cu: Experimentos macroscópicos de interacción de soluciones de $\text{CuCl}_2$ con cristales de calcita

Con el fin de comparar el comportamiento de la interacción entre soluciones que contienen  $\text{Cu}^{2+}$  y cristales de los polimorfos más comunes del  $\text{CaCO}_3$ , se realizaron experimentos similares a los descritos en los apartados anteriores (5.2.1) pero utilizando, en este caso, fragmentos de calcita. Las **Tablas 5.3-4** resumen la evolución de los valores de los distintos parámetros fisicoquímicos medidos en los experimentos de interacción con calcita para cada una de las concentraciones iniciales de  $\text{CuCl}_2$ .

Exp.	t	pH	Alc.	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Cu}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{atacamita}}$	$\beta_{\text{malaquita}}$	Efect. %
INICIAL	0	5,00	0,00	0,000	5,000	0,0000	7,2444	0,03	--
5CALCU.25	0,25	5,36	0,78	0,080	4,894	0,0001	912,01	54,95	2,1
5CALCU.5	0,5	5,37	1,04	0,104	4,730	0,0001	891,25	75,86	5,4
5CALCU.75	0,75	5,35	1,05	0,107	4,945	0,0001	794,33	69,18	1,1
5CALCU1	1	5,69	1,25	0,163	4,860	0,0004	72443,60	549,54	2,8
5CALCU3	3	5,28	0,74	0,344	4,476	0,0003	218,78	25,70	10,5
5CALCU6	6	5,17	0,60	1,763	2,829	0,0011	7,76	5,01	43,4
5CALCU16	16	5,30	0,59	2,865	1,442	0,0026	3,72	3,47	71,2
5CALCU24	24	5,74	1,03	3,737	0,317	0,0170	2,46	5,01	93,7

**Tabla 5.3-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{CuCl}_2$  inicial = 5,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  = Concentración de cobre en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de Cu de la solución.

Exp.	t	pH	Alc.	$\text{Ca}_{\text{tot}}$	$\text{Cu}_{\text{tot}}$	$\beta_{\text{calcita}}$	$\beta_{\text{atacamita}}$	$\beta_{\text{malaquita}}$	Efect. %
INICIAL	0	5,29	0,00	0,000	1,000	0,0000	0,09	0,03	--
1CALCU.25-1	0,25	5,69	0,63	0,054	0,834	0,0001	12,59	29,51	16,6
1CALCU.5	0,5	5,54	0,54	0,046	0,915	0,0001	2,69	12,30	8,5
1CALCU.75	0,75	5,65	0,90	0,084	0,982	0,0003	12,88	42,66	1,8
1CALCU1	1	5,61	0,85	0,091	0,996	0,0003	7,94	31,62	0,4
1CALCU3	3	5,79	0,94	0,131	0,888	0,0006	54,95	87,10	11,2
1CALCU6	6	5,82	1,04	0,151	0,857	0,0009	60,26	102,33	14,3
1CALCU16	16	5,78	1,02	0,145	0,791	0,0007	26,30	69,18	20,9
1CALCU24	24	6,01	1,02	0,154	0,884	0,0011	724,44	302,00	11,6

**Tabla 5.4-** Experimentos macroscópicos de interacción sobre calcita con una concentración de  $\text{CuCl}_2$  inicial = 1,0 mmol/L. t = Duración del experimento en horas; pH de la solución; Alc. = Alcalinidad carbonática (mmol/L);  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  = Concentración de calcio en solución (mmol/L);  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  = Concentración de cobre en solución (mmol/L);  $\beta$  = Sobresaturación de las diferentes fases; Efect. % = Porcentaje de efectividad en la eliminación de Cu de la solución.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción elegido para cada experimento alguno de los fragmentos de calcita mostraron un cambio en la tonalidad de su superficie, apreciable a simple vista. Dicho cambio, que parece corresponder a la formación de precipitados de color verde azulado sobre la superficie de los cristales, sólo se observaron en el caso de la interacción con la solución que contenía la mayor concentración de  $\text{CuCl}_2$  (5,0 mmol/L) y para periodos de interacción superiores a 1 hora. En el resto de los experimentos no se observó ningún cambio de coloración (*Fig. 5.13*).



*Fig. 5.13*- Aspecto de los fragmentos de calcita tras los diferentes periodos de interacción (de izq. a der.: 0,25 – 0,5 – 0,75 – 1 – 3 – 6 – 16 – 24 horas), para las diferentes concentraciones estudiadas (fila superior = 1,0 mmol/L, fila inferior = 5,0 mmol/L de  $\text{CuCl}_2$ ).

### 5.2.2.1- Evolución de las concentraciones de $\text{Cu}_{\text{tot}}$ y $\text{Ca}_{\text{tot}}$

Las *Fig. 5.14-15* muestran la evolución de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo para las diferentes concentraciones iniciales de  $\text{CuCl}_2$  utilizadas en los experimentos. Cuando la composición inicial de la solución acuosa fue  $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L se observó una clara disminución de la concentración del  $\text{Cu}_{\text{tot}}$ . Sin embargo, en el caso de los experimentos realizados utilizando una solución menos concentrada (1,0 mmol/L), la reducción que se produce en la concentración de este metal en la solución es considerablemente inferior. Los valores medidos en estos experimentos son similares a los obtenidos cuando se emplearon fragmentos de aragonito (comparar con *Fig. 5.3-4*). Así, se observa que la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución acuosa comienza a descender de forma significativa tras de 1 hora de reacción. El descenso es muy significativo cuando la concentración de  $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L. Este descenso alcanza un valor de 4,683 mmol/L, con lo que la concentración final de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  en la solución tras 24 horas es de 0,317 mmol/L. Sin embargo, cuando la concentración de partida fue  $\text{CuCl}_2 = 1,0$  mmol/L, la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  eliminada fue tan solo 0,116 mmol/L, alcanzando la concentración en la solución tras 24 hora un valor de 0,884 mmol/L).

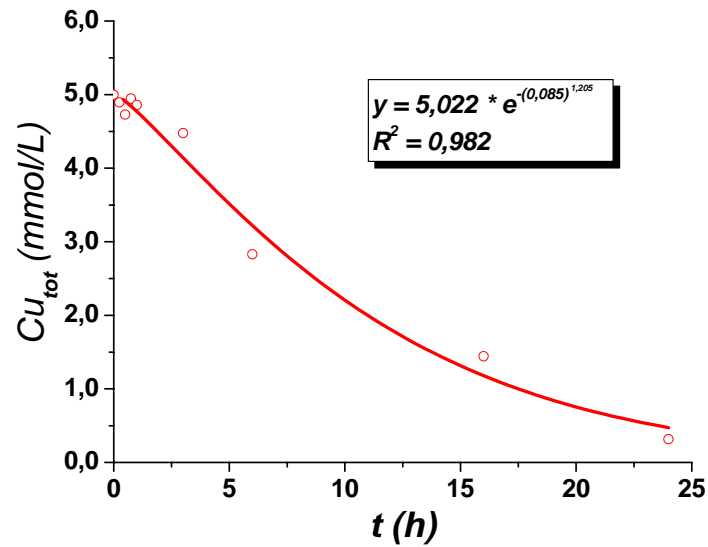


Fig. 5.14- Variación de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

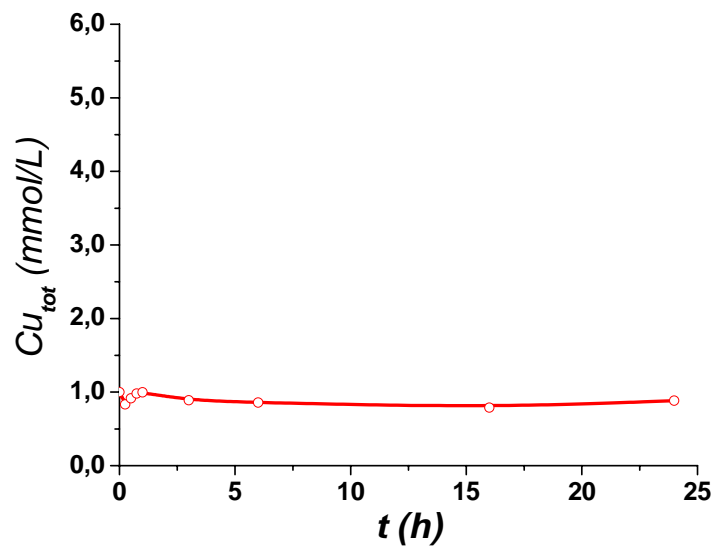
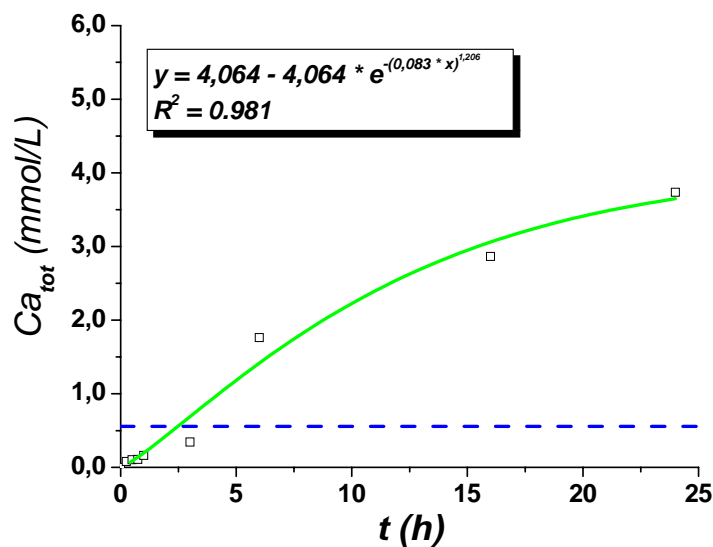


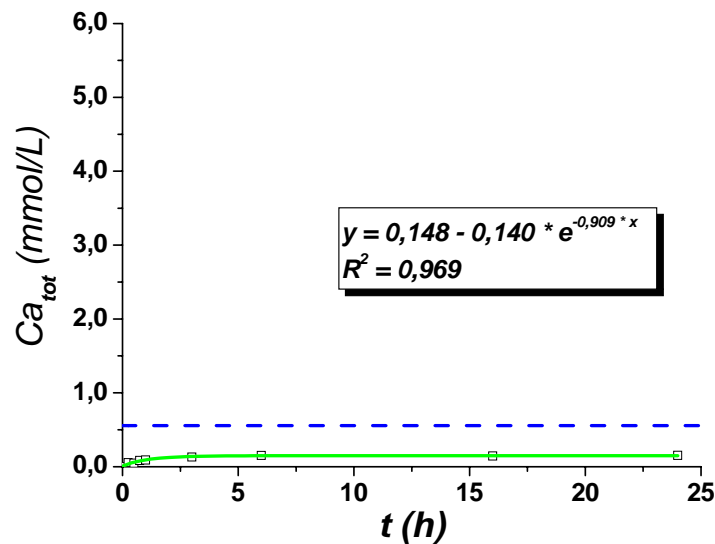
Fig. 5.15- Variación de la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

En cuanto a la variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  en el medio, se puede observar que el comportamiento es muy diferente dependiendo de la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución. Así, cuando dicha concentración es  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ , se produce un aumento lento de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  durante los primeros instantes de la interacción, seguido por un incremento más marca a partir de  $\approx 3$  horas (Fig. 5.16). La velocidad de disolución de la calcita en el periodo comprendido entre las 3 y 6 horas es  $\approx 4$  veces mayor que durante las 3

primeras horas de interacción. Sin embargo, al utilizar una solución acuosa con una concentración de cobre más baja ( $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ ), se observa una pauta de variación de la concentración de  $\text{Ca}^{2+}$  significativamente distinta de la que se acaba de describir. Como se puede ver en la **Fig. 5.17**, la cantidad de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  liberado al medio en este caso es muy reducida, lejos de la concentración de calcio que correspondería a una situación en la que el sistema se hubiera saturado en calcita como consecuencia de la disolución de los cristales de este polimorfo (línea azul). Si se comparan estos valores con los obtenidos en los experimentos de interacción con aragonito, se comprueba que la evolución de los valores de concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  es muy similar en ambos casos cuando la concentración inicial de cobre en la solución es alta ( $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ ). Sin embargo, cuando la concentración inicial de cobre en la solución es menor ( $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ ), la cantidad de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  que pasa a la solución es algo mayor en los experimentos de interacción con fragmentos de aragonito.



**Fig. 5.16-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .



**Fig. 5.17-** Variación de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$  con respecto al tiempo (en horas) para los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas de concentración  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ . La línea azul representa la cantidad de calcio máximo esperado para una solución saturada en  $\text{CaCO}_3$ .

### 5.2.2.2- Variación de la alcalinidad y del pH

Las **Fig. 5.18-19** muestran la variación de la alcalinidad con respecto al tiempo, para las dos soluciones acuosas utilizadas en los experimentos de interacción con calcita. Al igual que lo observado en los experimentos de interacción con aragonito, en este caso también se distinguen tres etapas en la evolución de la alcalinidad. Una primera etapa se caracteriza por un aumento rápido de la alcalinidad en los instantes iniciales de la interacción, que se prolonga hasta alcanzarse un máximo. A esta etapa inicial le sucede un descenso lento de la alcalinidad de la solución, que se prolonga durante varias horas. Finalmente, después de alcanzar un mínimo, la alcalinidad vuelve a aumentar lentamente. Este comportamiento se observa únicamente cuando la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución es alta ( $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ ). En el caso de la concentración más baja ( $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ ), la alcalinidad aumenta durante las primeras horas de reacción, para alcanzar tras 6 horas de interacción un valor que se mantiene constante para tiempos de interacción más prolongados (ver **Fig. 5.19**).

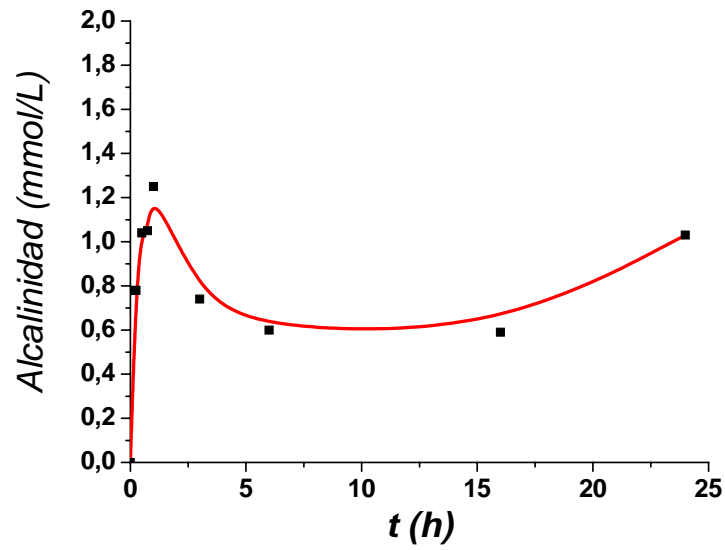


Fig. 5.18- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

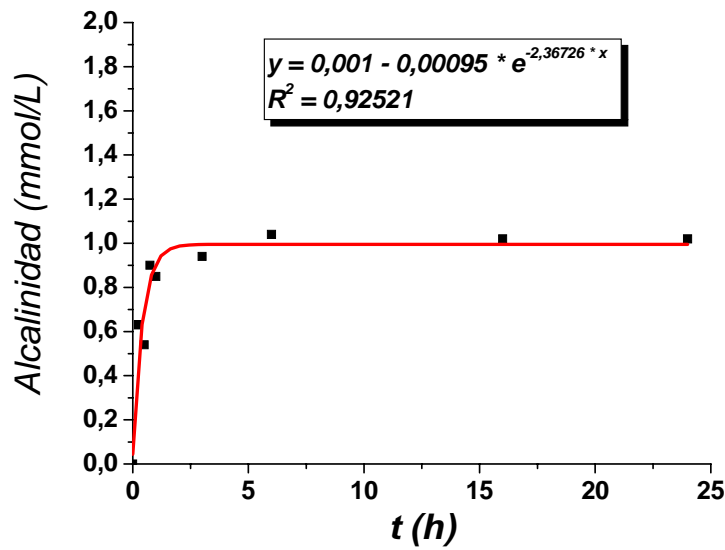
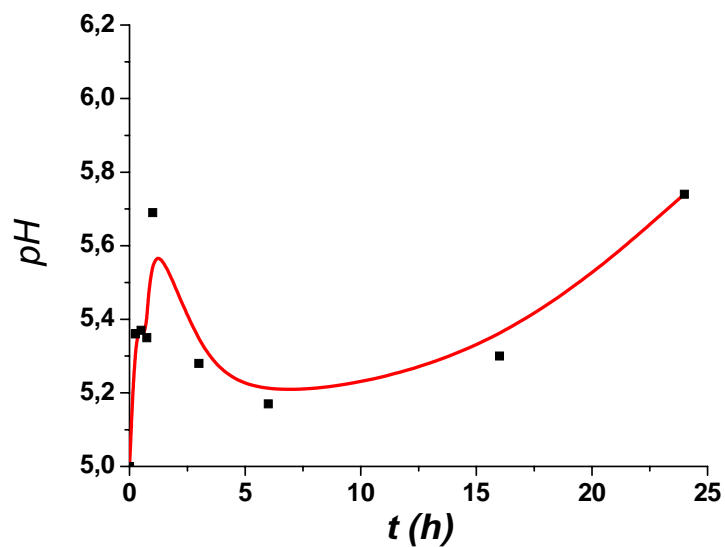
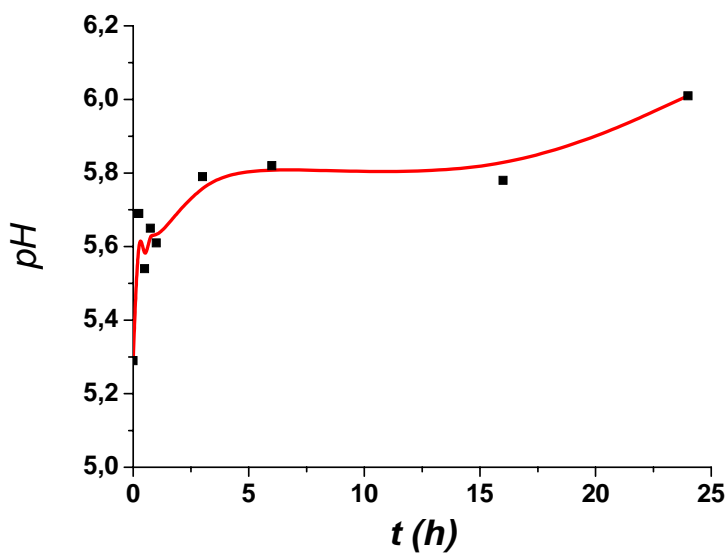


Fig. 5.19- Variación de la alcalinidad con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y concentraciones de  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

La evolución del pH de la solución, al igual que en el caso de la interacción con fragmentos de aragonito, se relaciona con la evolución de la alcalinidad (Fig. 5.20-21). Como se puede ver, los valores de pH se sitúan en valores por debajo de 6,0 en todos los casos.



**Fig. 5.20-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ .

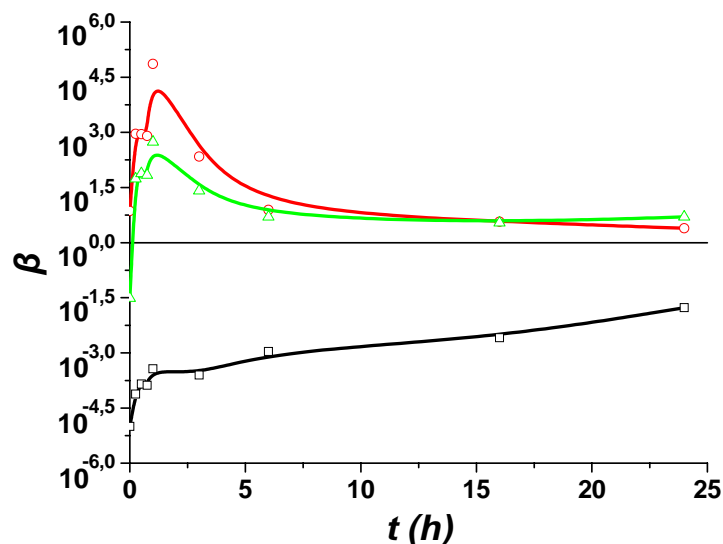


**Fig. 5.21-** Variación del pH de la solución con respecto al tiempo (en horas) de los experimentos realizados con calcita y soluciones acuosas con una concentración de  $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ .

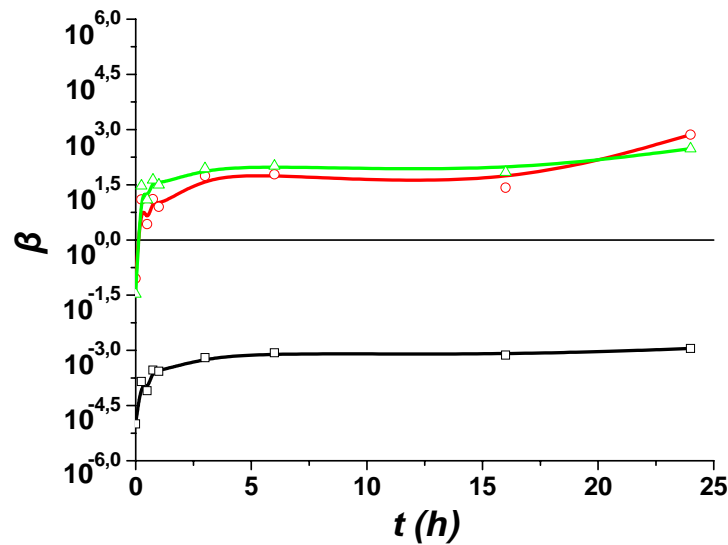
### 5.2.2.3- Sobresaturación de la solución acuosa con respecto a las diferentes fases sólidas

Para todas las concentraciones iniciales de cobre consideradas, los valores de sobresaturación de la solución con respecto a las fases sólidas que incorporan este metal en su composición se sitúan por encima del nivel de sobresaturación. Este hecho queda patente en las *Fig. 5.22-23*. Sin embargo, la pauta de variación de la sobresaturación es distinta dependiendo de la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución. En el caso de la solución con la mayor concentración de  $\text{CuCl}_2$  se comprueba que la solución acuosa alcanza la mayor sobresaturación con respecto a la fase atacamita (línea roja) en las primeras etapas del proceso, quedando por debajo el nivel de sobresaturación con respecto a malaquita (línea verde) (*Fig. 5.22*). Sin embargo, esta situación se invierte cuando el tiempo de reacción aumenta, pasando la solución a estar más sobresaturada con respecto a malaquita.

Cuando la interacción tiene lugar con una solución con una menor concentración de cobre ( $\text{CuCl}_2 = 1,0 \text{ mmol/L}$ ), la relación de sobresaturaciones en las etapas iniciales es inversa a la observada en el caso de la solución con mayor concentración. En la *Fig. 5.23* se observa como la solución se encuentra más sobresaturada con respecto a malaquita con respecto a atacamita ( $\beta_{\text{malaquita}} > \beta_{\text{atacamita}}$ ) durante las primeras 24 horas, momento a partir del cual se invierte la situación.



*Fig. 5.22-* Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea negra), atacamita (línea roja) y malaquita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  de concentración  $5,0 \text{ mmol/L}$ .



**Fig. 5.23-** Variación de la sobresaturación  $\beta$  (en escala logarítmica) para las fases calcita (línea negra), atacamita (línea roja) y malaquita (línea verde) con respecto al tiempo (en horas), para los experimentos realizados con calcita y una solución acuosa de  $\text{CuCl}_2$  de concentración 1,0 mmol/L.

La evolución de  $\beta_{\text{calcita}}$  en la solución es similar para las dos concentraciones estudiadas. En ambos casos, se observa un incremento rápido durante los primeros momentos de interacción, hasta situarse en valores de  $\beta_{\text{calcita}} \approx 10^{-3}$ . En el caso de la solución con una mayor concentración inicial de cobre ( $\text{CuCl}_2 = 5,0 \text{ mmol/L}$ ) tras tres horas de interacción se produce un ligero aumento de la sobresaturación respecto a calcita, que llega a situarse en valores en torno a  $1,5 \cdot 10^{-2}$ . En cualquier caso, para los tiempos y las concentraciones estudiadas, la solución permanece en todo momento muy lejos de la saturación con respecto a calcita.

Si se comparan los resultados obtenidos en los experimentos con los obtenidos en los experimentos realizados con aragonito, se comprueba que la evolución de la sobresaturación de la solución con respecto a calcita es similar. Este hecho pone de manifiesto que en el caso de la interacción con soluciones acuosas que contienen cobre el papel del substrato es secundario, mientras que el factor más relevante es la concentración inicial de cobre en la solución acuosa.

### 5.2.3- Cu: Experimentos de crecimiento con soluciones estáticas de $\text{CuCl}_2$ sobre cristales de aragonito y calcita

Con el objetivo de clarificar la secuencia de procesos que ocurren durante la interacción de las superficies de  $\text{CaCO}_3$  con soluciones ricas en  $\text{Cu}^{2+}$ , se llevaron a cabo experimentos de crecimiento sobre cristales de calcita y aragonito. La metodología empleada se encuentra detallada en el *Capítulo 2* (Sec. 2.3). Estos cristales, después de tiempos de reacción que variaron entre 1 y 12 días, se extrajeron de la solución para, a continuación, analizarlos mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. Los experimentos realizados se muestran en la *Tabla 5.5*.

#### Experimentos con aragonito

Exp.	t	$\text{CuCl}_2$	Procesos	Exp.	$\text{CuCl}_2$	Procesos	Exp.	$\text{CuCl}_2$	Procesos
01AC1D	1	0,1	D	1AC1D	1,0	D	5AC1D	5,0	CD,A1,M2
01AC2D	2	0,1	D	1AC2D	1,0	D	5AC2D	5,0	CD,A1,M2
01AC3D	3	0,1	D	1AC3D	1,0	D	5AC3D	5,0	CD,A1,M2
01AC4D	4	0,1	D	1AC4D	1,0	D,CI	5AC4D	5,0	CD,A1,M2
01AC5D	5	0,1	D	1AC5D	1,0	D,CI,A1	5AC5D	5,0	CD,A1,M2
01AC6D	6	0,1	D	1AC6D	1,0	D,CI,A1	5AC6D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC7D	7	0,1	D	1AC7D	1,0	D,CI,A1	5AC7D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC8D	8	0,1	D,M1	1AC8D	1,0	D,CI,A1	5AC8D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC9D	9	0,1	D,M1	1AC9D	1,0	D,CI,A1	5AC9D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC10D	10	0,1	D,M1	1AC10D	1,0	D,CI,A1	5AC10D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC11D	11	0,1	D,M1	1AC11D	1,0	D,CI,A1	5AC11D	5,0	CD,A1,M2,A2
01AC12D	12	0,1	D,M1	1AC12D	1,0	D,CI,A1	5AC12D	5,0	CD,A1,M2,A2

#### Experimentos con calcita

Exp.	t	$\text{CuCl}_2$	Procesos	Exp.	$\text{CuCl}_2$	Procesos	Exp.	$\text{CuCl}_2$	Procesos
01CC1D	1	0,1	D	1CC1D	1,0	CD	5CC1D	5,0	CD,A1
01CC2D	2	0,1	D	1CC2D	1,0	CD	5CC2D	5,0	CD,A1
01CC3D	3	0,1	D,CD	1CC3D	1,0	CD	5CC3D	5,0	CD,A1
01CC4D	4	0,1	D,CD	1CC4D	1,0	CD	5CC4D	5,0	CD,A1
01CC5D	5	0,1	D,CD,M1	1CC5D	1,0	CD	5CC5D	5,0	CD,A1
01CC6D	6	0,1	D,CD,M1	1CC6D	1,0	CD	5CC6D	5,0	CD,A1,A2
01CC7D	7	0,1	D,CD,M1	1CC7D	1,0	CD	5CC7D	5,0	CD,A1,A2
01CC8D	8	0,1	D,CD,M1	1CC8D	1,0	CD	5CC8D	5,0	CD,A1,A2
01CC9D	9	0,1	D,CD,M1	1CC9D	1,0	CD	5CC9D	5,0	CD,A1,A2
01CC10D	10	0,1	D,CD,M1	1CC10D	1,0	CD	5CC10D	5,0	CD,A1,A2
01CC11D	11	0,1	D,CD,M1	1CC11D	1,0	CD	5CC11D	5,0	CD,A1,A2,M2
01CC12D	12	0,1	D,CD,M1	1CC12D	1,0	CD	5CC12D	5,0	CD,A1,A2,M2

*Tabla 5.5- Experimentos de crecimiento sobre cristales de aragonito y calcita en solución estática de  $\text{CuCl}_2$  (en mmol/L) para los diferentes tiempos de reacción (en días). Claves de los procesos observados: D = Disolución; M1 = Malaquita primaria (Esferulitos densos); M2 = Malaquita secundaria (transformación); CD = Formas de corrosión aserradas; CI = Formas de corrosión irregulares; A1 = Precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  dispersos; A2 = Cristales de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  con formas poliédricas.*

5.2.3.1- Análisis de los precipitados mediante DRX

Los precipitados formados sobre la superficie de los cristales han sido analizados con difracción de rayos-X para comprobar la composición de los mismos. De estos análisis se han obtenido diferentes difractogramas que muestran diferentes fases de cobre (*Fig. 5.24-25*).

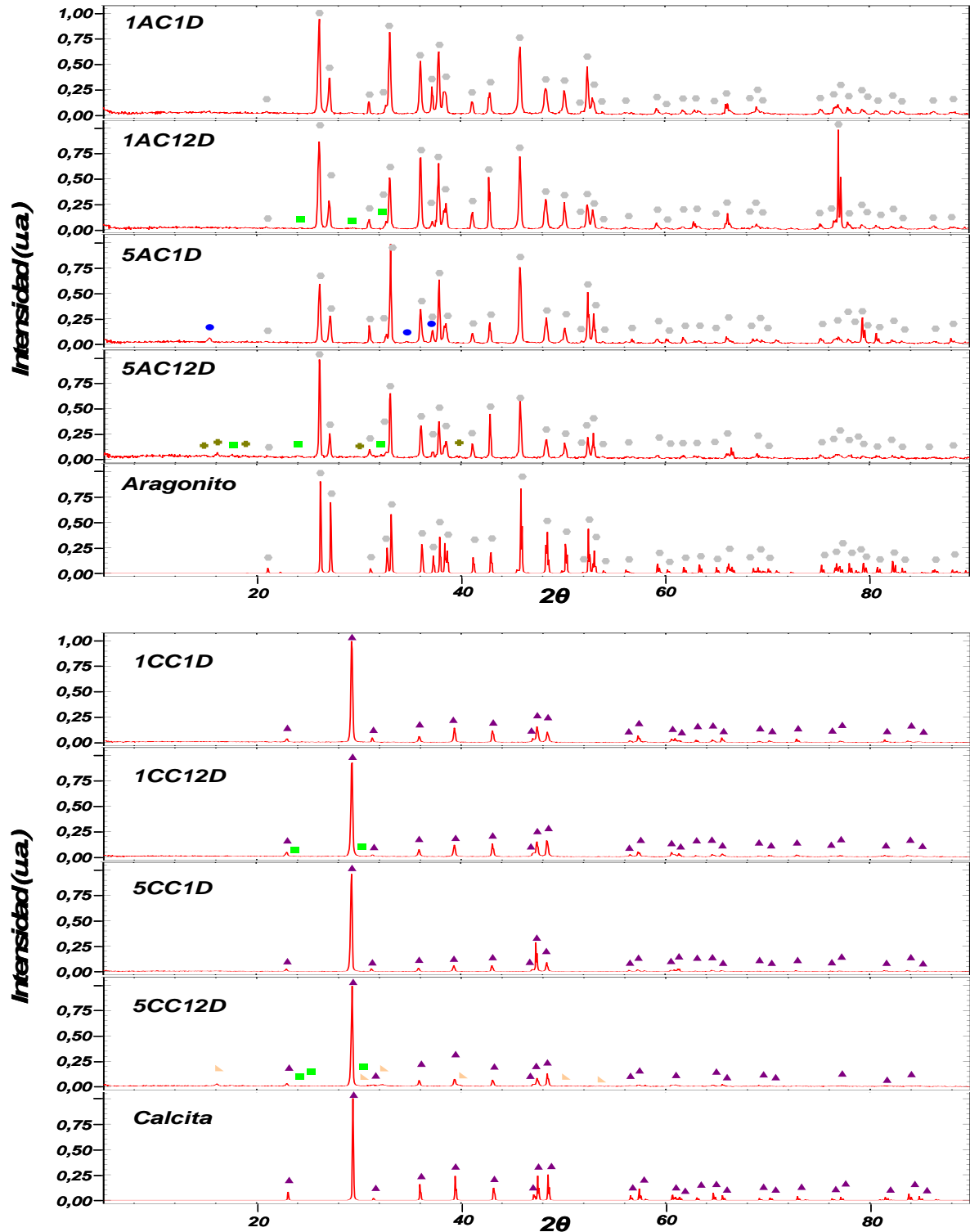


Fig. 5.24- Difractogramas de las muestras de aragonito y calcita interaccionadas con soluciones de  $\text{CuCl}_2 = 1,0$  (1AC1D, 1AC12D, 1CC1D y 1CC12D) y 5,0 mmol/L (5AC1D, 5AC12D, 5CC1D y 5CC12D) para tiempos de reacción de 1 y 12 días. También se muestran los difractogramas de las fases aragonito y calcita como referencia.

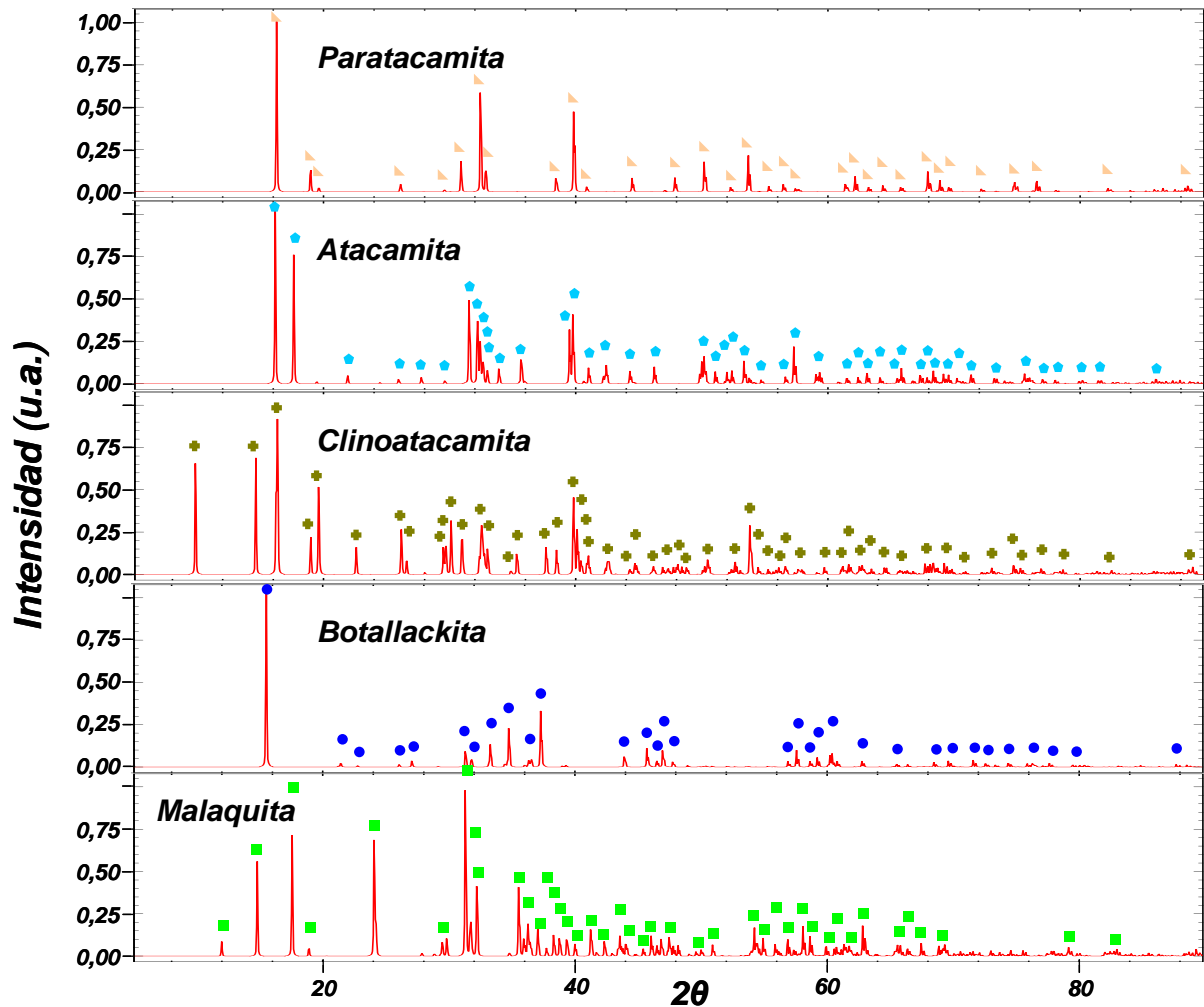


Fig. 5.25- Difractogramas de las fases de referencia paratacamita, atacamita, clinoatacamita, botallackita y malaquita.

Como muestran los difractogramas, cuando la solución tiene un menor contenido inicial de  $\text{CuCl}_2$  (1,0 mmol/L), la única fase de cobre para aquellos experimentos con un mayor tiempo de reacción es malaquita (Exp. **1AC12D** y **1CC12D**). Por el contrario, cuando el contenido inicial de cobre es mayor ( $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L), se identifica una variedad de fases, cuya naturaleza varía dependiendo tanto del tiempo de interacción como del sustrato utilizado. Así, para tiempos de reacción cortos y sustratos de aragonito se han identificado reflexiones correspondientes a botallackita, mientras que en el caso de sustratos de calcita no ha sido posible identificar reflexiones diferentes a las del propio sustrato (Exp. **5CC1D**). Por el contrario, para tiempos de reacción prolongados, independientemente del sustrato, se identifican reflexiones correspondientes a malaquita. Estas reflexiones aparecen junto con las de clinoatacamita en sustratos de aragonito, desapareciendo las identificadas como de botallackita para tiempos cortos. En el caso de sustratos de calcita, las reflexiones de malaquita aparecen unidas a las de paratacamita que en el caso de (Exp. **5CC12D**).

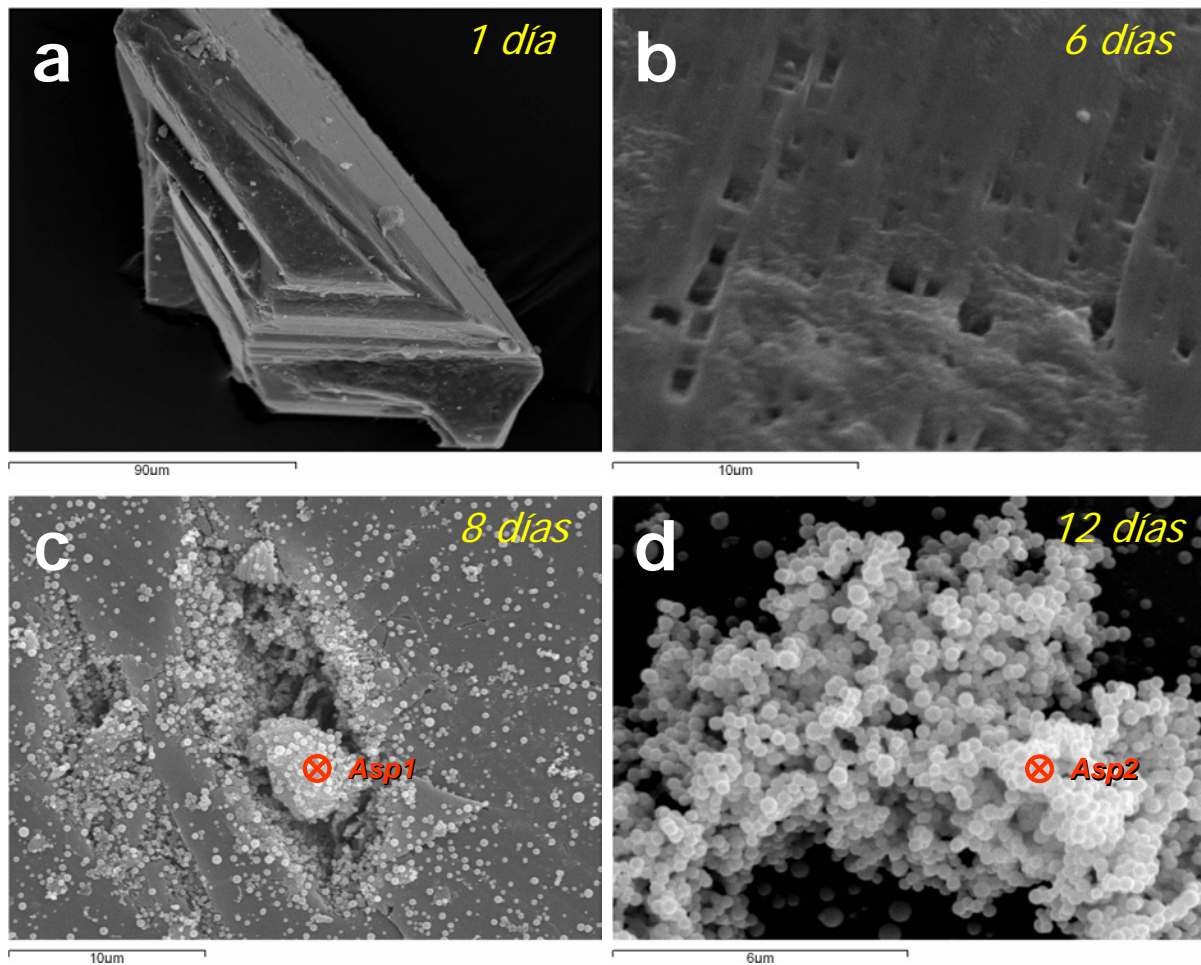
### 5.2.3.2- Análisis de SEM sobre aragonito

Una parte de los cristales recuperados de estos experimentos se observó mediante microscopio electrónico de barrido. Además, sobre la superficie de estos cristales se realizaron análisis de energías dispersivas (EDS) de los nuevos precipitados, con lo que se obtuvo la composición semicuantitativa de los mismos. Estos datos han sido utilizados para confirmar o descartar las diferentes fases minerales. Estas fases se han caracterizado además desde un punto de vista morfológico. Los análisis EDS se muestran en la **Tabla 5.6**.

Análisis	Muestra	t	$\text{CuCl}_2$	C	Ca	Cl	Cu	O
Asp1	01AC8D	8	0,1	17,17	25,11	--	2,52	54,64
Asp2	01AC12D	12	0,1	21,28	10,54	--	12,71	55,48
Asp3	1AC12D	12	1,0	17,93	23,00	--	--	59,07
Asp4	5AC6D	6	5,0	16,60	0,84	--	39,48	43,08
Asp5	5AC12D	12	5,0	--	--	7,02	46,49	46,49
Asp6	5AC12D	12	5,0	--	0,72	18,94	38,32	42,03
Asp7	5AC12D	12	5,0	26,92	7,26	--	47,32	18,50

**Tabla 5.6-** Análisis de energías dispersivas (EDS) sobre puntos significativos de la superficie de fragmentos de aragonito. Valores en % atómico de C, Ca, Cl, Mn y O de diferentes precipitados formados sobre la superficie de aragonito para las diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  (en mmol/L) y diferentes tiempos de reacción (en días).

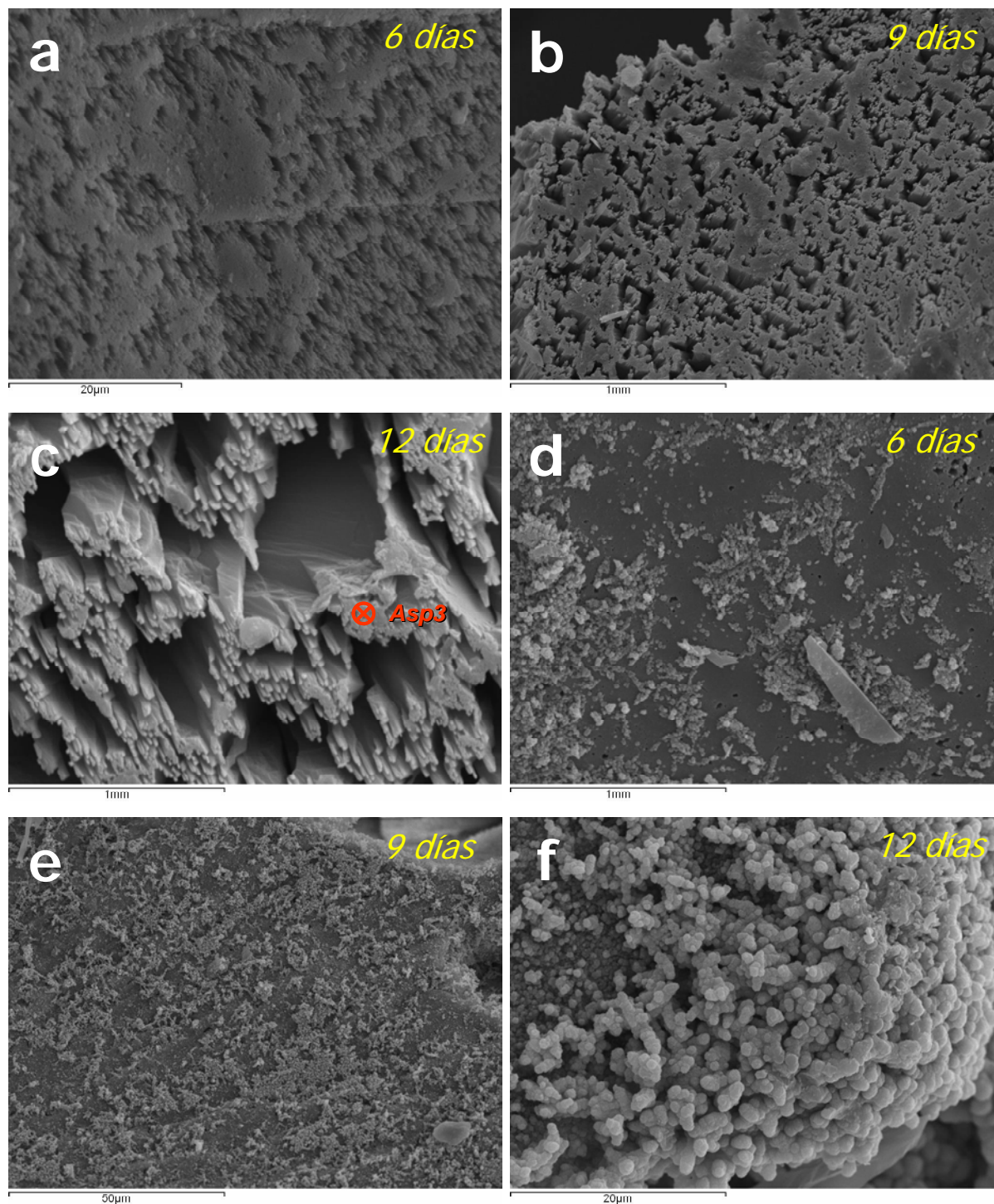
Todos los cristales de aragonito puestos en contacto con las soluciones de  $\text{CuCl}_2 = 0,1$  mmol/L mostraron signos claros de disolución, con formación de grandes pozos sobre la superficie (**Fig. 5.26b**). Además, se observó la formación de pequeños esferulitos ( $< 1 \mu\text{m}$ ) sobre la superficie cuando la interacción con la solución se prolongó durante periodos de tiempo largos ( $\approx 8$  días). Debido a su baja densidad y pequeño tamaño, ha resultado imposible obtener datos fiables acerca de la composición de estos esferulitos mediante EDS, aunque sí se ha detectado que contienen Cu (**Asp1, Tabla 5.6**). Estos esferulitos se distribuyen por la superficie del aragonito de forma dispersa, aunque en las zonas con mayor rugosidad de la superficie pueden aparecer formando agregados (**Fig. 5.26d**). Puesto que los análisis EDS de estos esferulitos (**Asp2**) indican una concentración de Ca significativamente menor que de C, si se asume que todo el Ca corresponde al substrato de aragonito, se puede concluir que los precipitados son de malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ).



**Fig. 5.26-** a) Fragmento de aragonito limpio (Exp. 01AC1D), b) Pozos de disolución sobre la superficie (Exp. 01AC6D), c) Esferulitos de Malaquita sobre la superficie de aragonito (Exp. 01AC8D), y d) Esferulitos de Malaquita (Exp. 01AC12D).

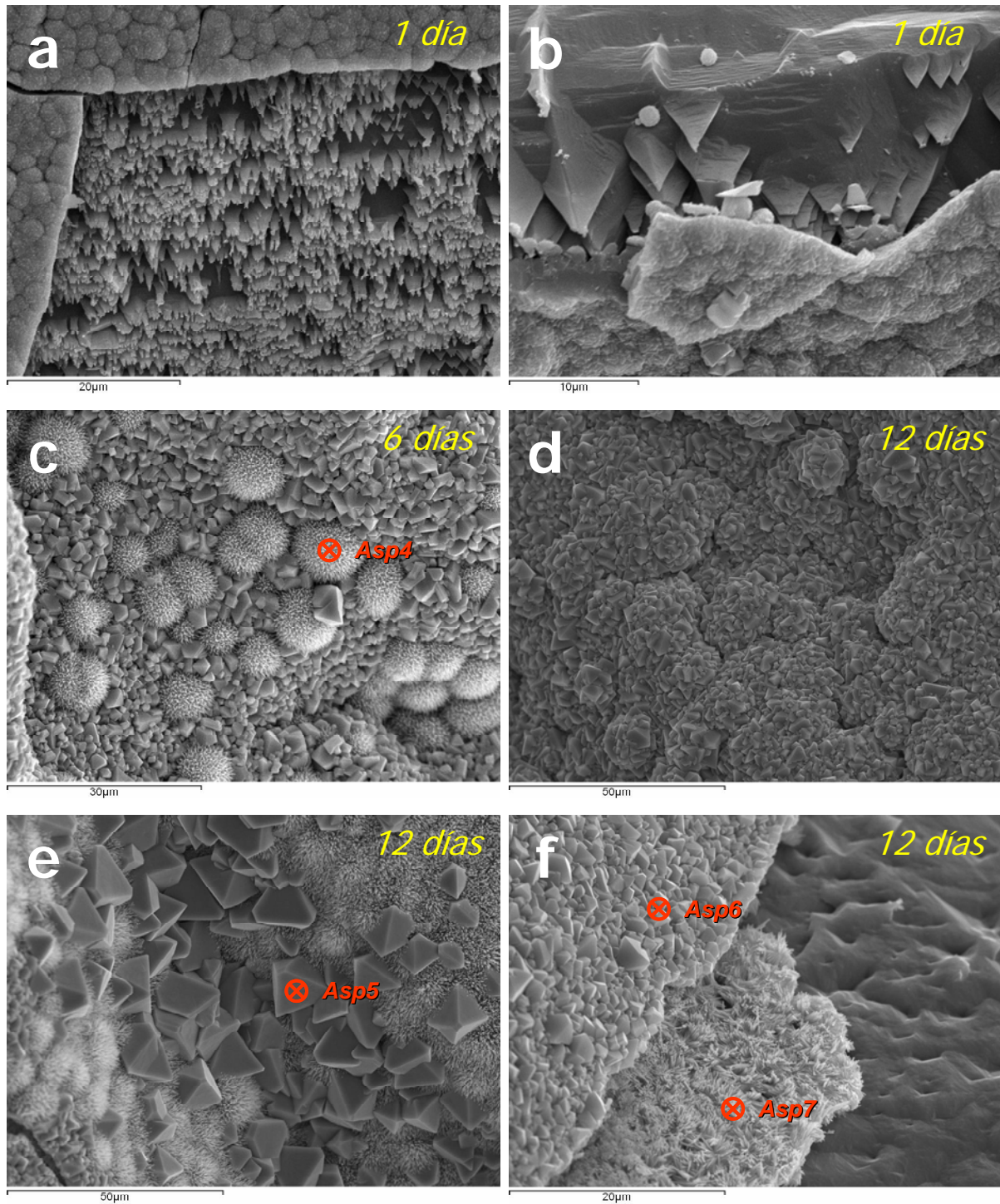
Cuando la solución empleada tiene una mayor concentración de  $\text{CuCl}_2$  (1,0 mmol/L), la superficie de los cristales de aragonito sufre una disolución más intensa (**Fig. 5.27a**), que va acompañada por la formación de precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  dispersos sobre la superficie (**Fig. 5.27d**). El grado de recubrimiento de la superficie por estos precipitados es proporcional al tiempo de reacción, pudiéndose llegar a formar capas de precipitado con un espesor de entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  tras tiempos superiores a 12 días (**Fig. 5.27e-f**). Se observa una correlación entre el aumento de los signos de disolución de la superficie y el volumen de precipitado que se forma sobre la misma (**Fig. 5.27b-c**).

Cuando se emplearon soluciones con composiciones de 5,0 mmol/L de  $\text{CuCl}_2$  se observó que, para todos los tiempos de interacción considerados, la superficie del aragonito quedó recubierta por precipitados (**Fig. 5.28a**). Análisis EDS realizados sobre los precipitados



**Fig. 5.27-** a-c) Corrosión de la superficie del aragonito (Exp. **1AC6D**, **1AC9D** y **1AC12D**), d-f) Formación de precipitados sobre la superficie (Exp. **1AC6D**, **1AC9D** y **1AC12D**).

(**Asp6**) muestran un porcentaje significativo de Cl. Este hecho, junto con la ausencia de C en su composición, apunta a que la fase que constituye estos precipitados se corresponde con alguno de los polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (botallackita-atacamita-paratacamita-clinoatacamita). Estos precipitados forman una capa homogénea de unas pocas  $\mu\text{m}$  de espesor sobre la superficie de aragonito. Esta capa está constituida por cristales desorientados de un



**Fig. 5.28-** a) Formación de una capa de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  sobre el substrato totalmente corroído de aragonito (Exp. 5AC1D), b) Detalle del espesor de la capa de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  y la formación de “pirámides” en la superficie subyacente del aragonito (Exp. 5AC1D), c) Transformación de los cristales de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  en esferulitos de malaquita (Exp. 5AC6D), d) Superficie totalmente recubierta por precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (Exp. 5AC12D), e) Grandes cristales de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  rodeados por esferulitos de malaquita (Exp. 5AC12D), y f) Superficie de aragonito (derecha), capa inferior de malaquita (centro) y capa superior de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (izquierda) (Exp. 5AC12D).

tamaño relativamente pequeño (*Fig. 5.28a*). Simultáneamente al crecimiento de esta capa se observa un intenso avance de la disolución del sustrato, que da lugar al desarrollo de formas “piramidales” (*Fig. 5.28b*). El contacto entre el precipitado y el sustrato sólo se produce en un reducido número de puntos, quedando un espacio amplio entre ambos ( $> 5 \mu\text{m}$ ). Al aumentar el tiempo de interacción, los cristales que constituyen los precipitados aumentan de tamaño desarrollando morfologías poliédricas, con caras lisas y aristas bien definidas (*Fig. 5.28e*). Simultáneamente, en ciertas zonas estos primeros precipitados se transforman para dar lugar a otra fase cuya morfología corresponde a esferulitos fibrosos. La composición de esta nueva fase, analizada mediante EDS, indica que los elementos que entran en su composición son Cu, O, y C. Estos datos apuntan a que se trate de malaquita (*Fig. 5.28c, Asp4*). Precipitados equivalentes se observan también por debajo de las capas identificadas como  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (*Asp6*), dando lugar a la formación de una segunda capa (*Fig. 5.28f, Asp7*). Los cristales de malaquita aparecen preferentemente en aquellas zonas donde los cristales de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  poseen mayor tamaño y desarrollan formas poliédricas bien definidas.

### 5.2.3.3- Análisis de SEM sobre calcita

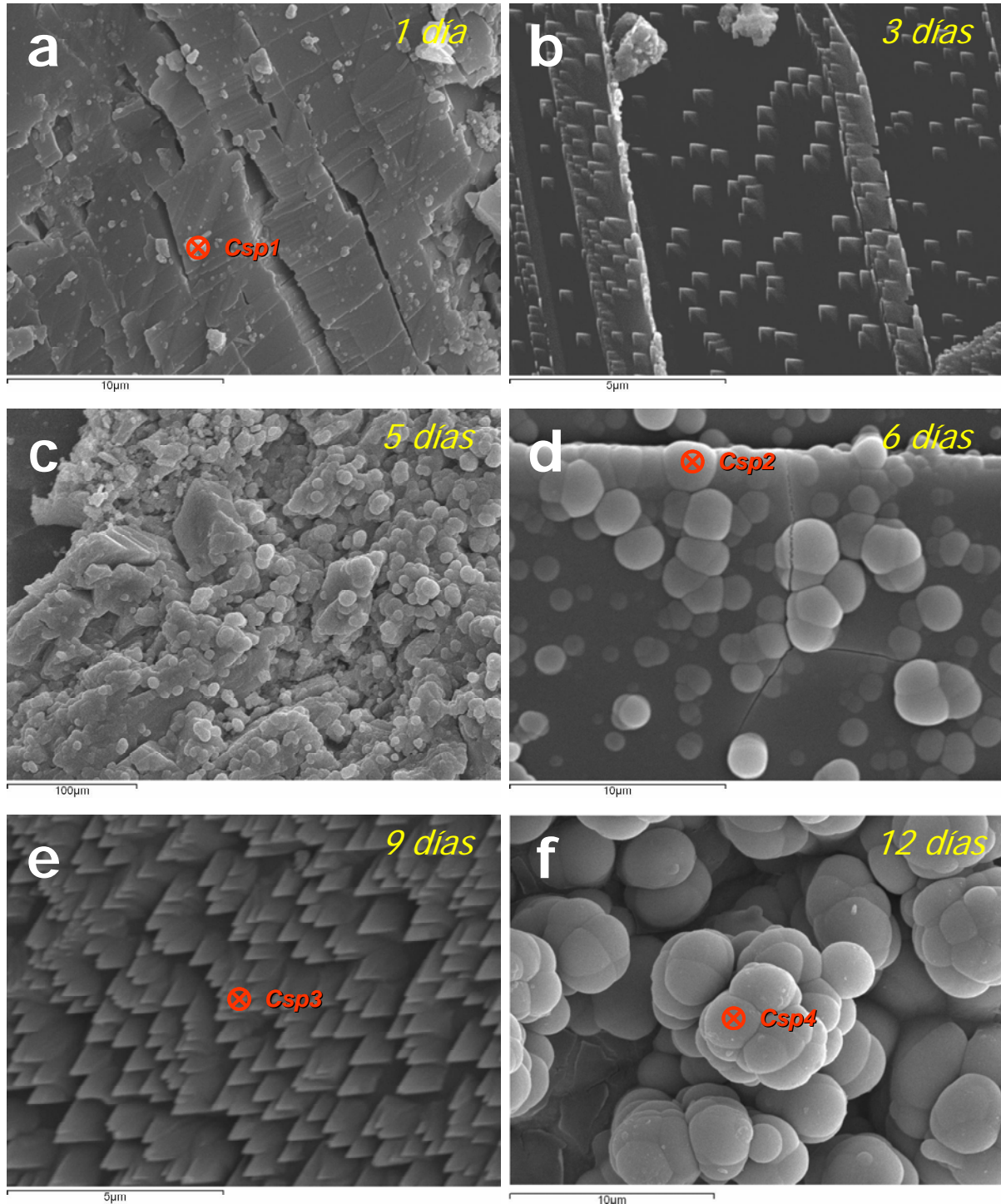
Los resultados de los análisis EDS realizados sobre muestras de calcita recuperadas tras distintos tiempos de interacción con soluciones de  $\text{CuCl}_2$  se resumen en la *Tabla 5.7*.

Análisis	Muestra	t	$\text{CuCl}_2$	C	Ca	Cl	Cu	O
Csp1	01CC1D	1	0,1	13,13	26,00	--	4,31	56,56
Csp2	01CC6D	6	0,1	22,46	8,84	--	34,35	34,35
Csp3	01CC9D	9	0,1	15,98	31,48	--	--	52,54
Csp4	01CC12D	12	0,1	29,30	0,77	--	44,60	25,33
Csp5	5CC1D	1	5,0	--	13,32	9,72	31,82	45,14
Csp6	5CC6D	6	5,0	--	--	19,93	50,76	29,31
Csp7	5CC12D	12	5,0	--	29,17	3,40	14,07	53,36
Csp8	5CC12D	12	5,0	22,18	0,29	--	61,83	50,04

*Tabla 5.7-* Análisis de energías dispersivas (EDS) sobre puntos significativos de la superficie de fragmentos de calcita. Valores en % atómico de C, Ca, Cl, Mn y O de diferentes precipitados formados sobre la superficie de calcita para las diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  (en mmol/L) y diferentes tiempos de reacción (en días).

En los experimentos en que se emplearon soluciones con composición  $\text{CuCl}_2 = 0,1$  mmol/L se observó el desarrollo de morfologías piramidales, signos característicos de

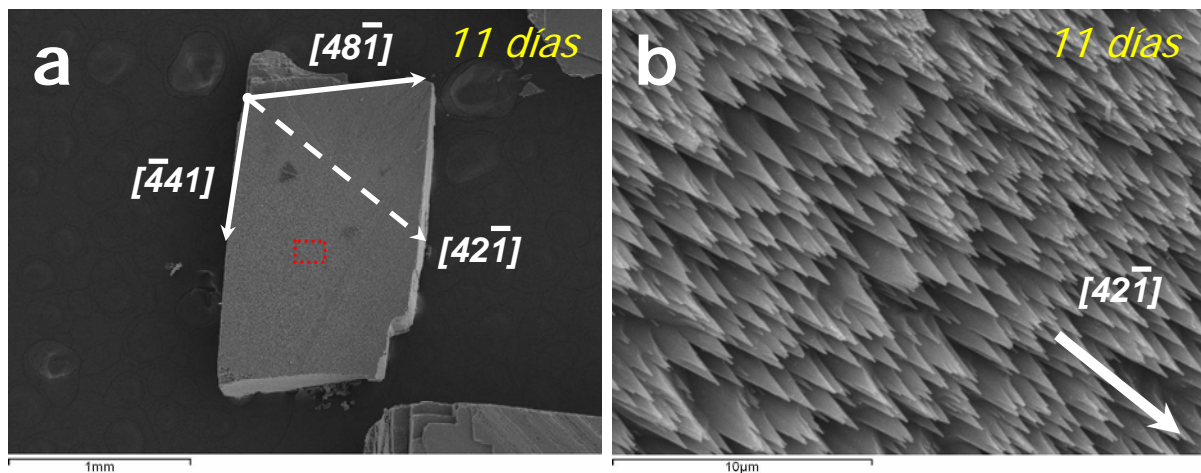
disolución, sobre la superficie lisa de calcita (*Fig. 5.29b*). Para tiempos cortos de interacción, estas “pirámides” presentan una distribución discontinua y un escaso desarrollo, tanto lateral ( $< 1 \mu\text{m}$ ) como en altura. Sin embargo, al prolongarse el tiempo de interacción, estas morfologías alcanzan una mayor extensión y desarrollo, afectando a toda la superficie (*Fig.*



**Fig. 5.29-** a) Superficie de calcita limpia (Exp. 01CC1D), b) Formas en “V” sobre la superficie de la calcita (Exp. 01CC3D), c) Precipitados de malaquita (Exp. 01CC5D), d) Esferulitos de malaquita (Exp. 01CC6D), e) Formas de disolución sobre la superficie de la calcita (Exp. 01CC9D), y f) Esferulitos de malaquita (Exp. 01CC12D).

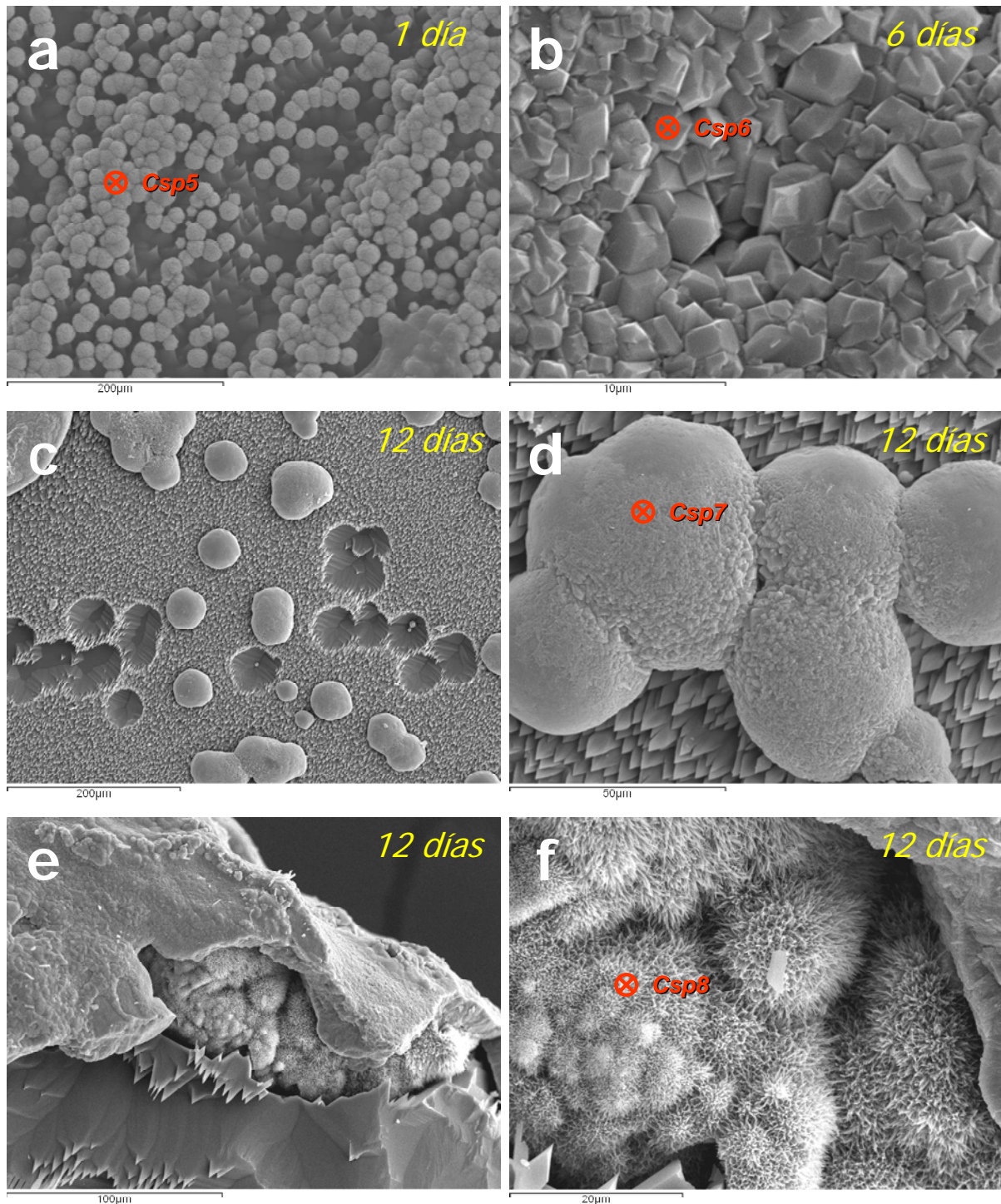
5.29e). De este modo, la superficie de los cristales de calcita adquiere un aspecto de hojas de sierra, cuyos dientes apuntan en la misma dirección. Los análisis EDS realizados sobre estas formas (**Csp3**) no muestran presencia de Cu, detectándose únicamente C, Ca y O correspondientes al sustrato. Comparando la disposición de los dientes de sierra con las direcciones cristalográficas fácilmente identificables en la superficie de la calcita, puede concluirse que los ápices de las formas en “V” se orientan según la dirección  $[42\bar{1}]$ . Simultáneamente a la disolución de la superficie de calcita, sobre la misma se produce la precipitación de una nueva fase (**Fig. 5.29c, d, f**). Estos precipitados poseen una apariencia compacta en forma de esferulitos, que se desarrollan sobre las regiones más rugosas de la superficie. El tamaño medio de estos precipitados varía entre 1 y 5  $\mu\text{m}$ . Los análisis EDS (**Csp3-4**) de estos esferulitos muestran que en su composición incluyen un alto porcentaje de Cu y C, junto con una baja proporción de Ca, que en todo caso puede proceder del sustrato, lo que apunta a que correspondan a malaquita.

En los experimentos realizados con concentraciones mayores (1,0 mmol/L), el desarrollo de signos de disolución es más pronunciado, con un marcado desarrollo de superficies aserradas, definidas por numerosas aristas rectas que se cortan en ángulos muy agudos. Los ápices que resultan de la intersección de estas aristas apuntan todos en la dirección  $[42\bar{1}]$ . Estas formas presentan un mayor desarrollo lateral y profundidad lo que confiere al conjunto de la superficie una apariencia alterada (**Fig. 5.30b**).



**Fig. 5.30-** a) Fragmento de calcita junto con los índices de las principales direcciones cristalográficas. b) Detalle de la superficie de “a” (rectángulo rojo) en el que se pueden ver la orientación de todas los ápices de las formas de disolución (Exp. **ICCIID**).

Finalmente, para concentraciones iniciales de  $\text{CuCl}_2$  de 5,0 mmol/L, tras pocos de días de interacción entre la superficie de calcita y la solución, se observó la presencia de precipitados que recubren la mayor parte de dicha superficie (**Fig. 5.31a**). Estos precipitados



**Fig. 5.31-** a) Superficie de calcita recubierta por esferulitos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (Exp. 5CC1D), b) Detalle de los cristales de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (Exp. 5AC6D), c) Aumento de los tamaños de los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  y aumento de la corrosión de la superficie (Exp. 5CC12D), d) Detalle de la imagen anterior, e) Transformación de los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  en malaquita, por debajo de estos. También se observa los procesos de disolución afectando a la superficie (Exp. 5CC12D), y f) Detalle de los agregados de malaquita.

tienen carácter masivo sobre los grandes escalones de exfoliación, apareciendo más dispersos y con distribución aleatoria sobre las terrazas. Los análisis EDS (**Csp5**) confirman la presencia de Cl en estos precipitados, lo que apunta a que se trate de precipitados de composición  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Al aumentar el tiempo de interacción, la densidad de estos precipitados también aumenta, pudiendo llegar a formar en algunos casos una capa homogénea que recubre la totalidad del cristal de calcita. Además, con el aumento del tiempo de interacción, los cristales que constituyen el precipitado aumentan de tamaño y desarrollan morfologías poliédricas bien definidas (**Fig. 5.31b**). Paralelamente, la superficie de la calcita, sufre un intenso proceso de disolución, por lo que las formas en “V” se hacen más extensas. Además, el ángulo definido por las aristas de estas formas en “V” disminuye e, incluso, las aristas pueden llegar a aparecer curvas. Cuando el tiempo de interacción es prolongado (> 11 días), bajo la capa externa de precipitado se observa otro tipo de precipitado, formado por esferulitos que aparecen constituidos por individuos fibrosos (**Fig. 5.31e-f**). Estos esferulitos se desarrollan en todos los casos entre la capa de precipitado externo y la superficie del cristal de calcita. Los análisis EDS (**Csp8**) de los mismos muestran un alto contenido de C y Cu, lo que apunta a que correspondan a malaquita.

### 5.2.4- Cu: Observaciones mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)

Para investigar los procesos de interacción entre las superficies de calcita y soluciones acuosas de  $\text{CuCl}_2$  se han llevado a cabo experimentos de microscopía de fuerza atómica (AFM). Estos experimentos han permitido caracterizar y distinguir los diferentes procesos que tienen lugar, de entre los cuales los más significativos son:

- 1) Cambios en las características de disolución del sustrato.
- 2) Formación de precipitados.

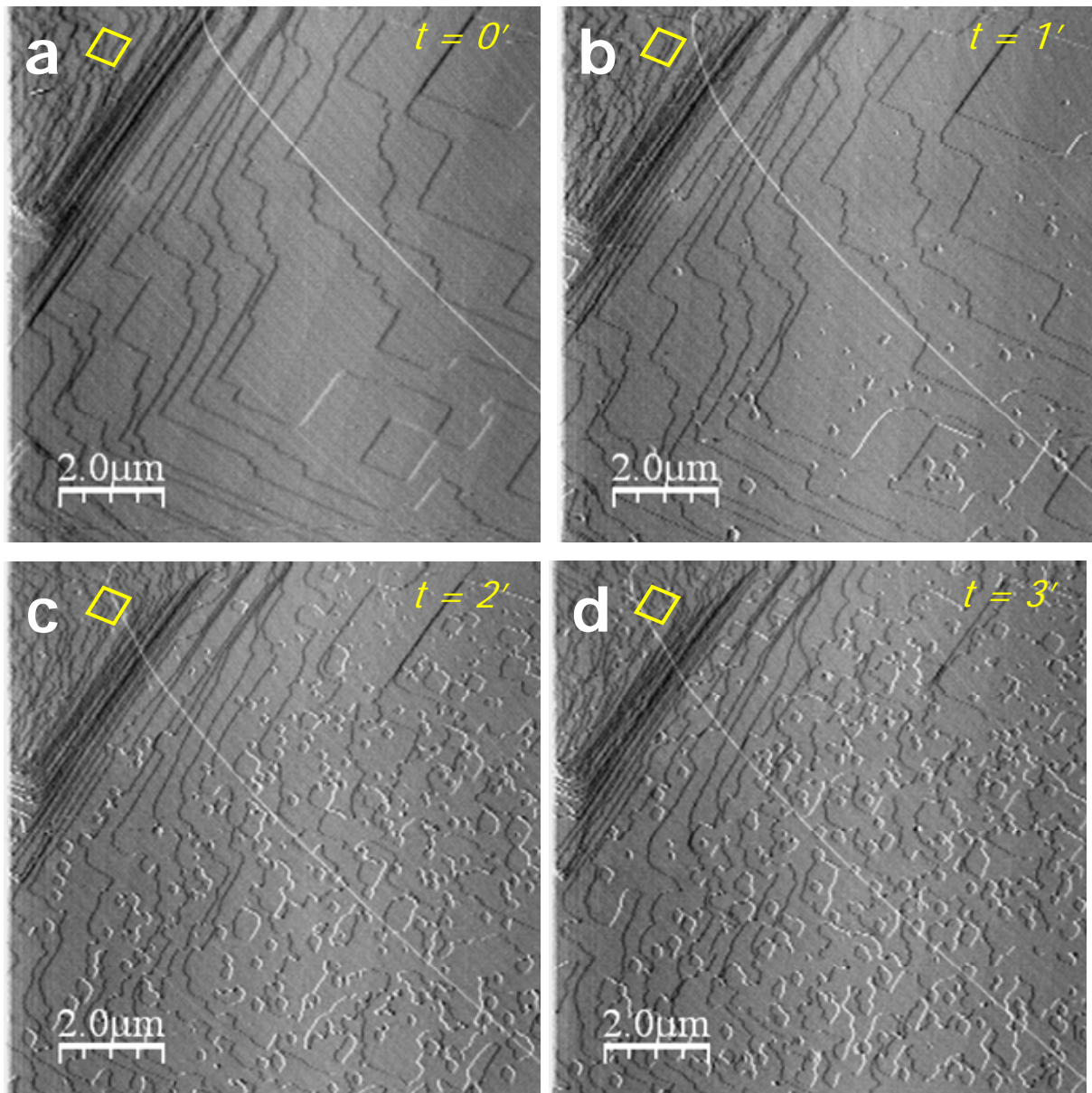
#### 5.2.4.1- Disolución de la superficie $(10\bar{1}4)$ de la calcita en presencia de $\text{CuCl}_2$

Al inyectar una solución acuosa rica en  $\text{CuCl}_2$  sobre la superficie de exfoliación de la calcita se observa la formación de pozos de disolución, con una densidad mucho mayor que la detectada en los experimentos realizados con agua pura (*Fig. 5.32*). Como se puede observar en la secuencia de imágenes de la *Fig. 5.32*, estos pozos se expanden rápidamente, lo que se traduce en una rápida y continua modificación de la nanotopografía de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita. Las velocidades medidas para las diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  utilizadas (*Tabla 5.8*) indican que los pozos de disolución se expanden según  $[010]$  con  $v_{dis}^{[010]}$  por

Exp.	$\text{CuCl}_2$	$v_{dis}^{[42\bar{1}]}$	$v_{dis}^{[010]}$	$r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$	$fmr_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$
CalCu005a	0,05	3,43	2,90	0,874	0,885
CalCu01a-d	0,10	6,10	4,46	1,064	1,105
CalCu02a-b	0,20	4,34	3,29	1,402	1,355
CalCu03a	0,30	2,71	1,71	1,361	1,605
CalCu04a	0,40	3,23	2,40	1,487	1,815
CalCu05a	0,50	3,30	1,62	2,289	2,215
CalCu06a	0,60	2,43	1,13	1,796	1,825
CalCu1a-b	1,00	4,97	3,04	1,444	1,435

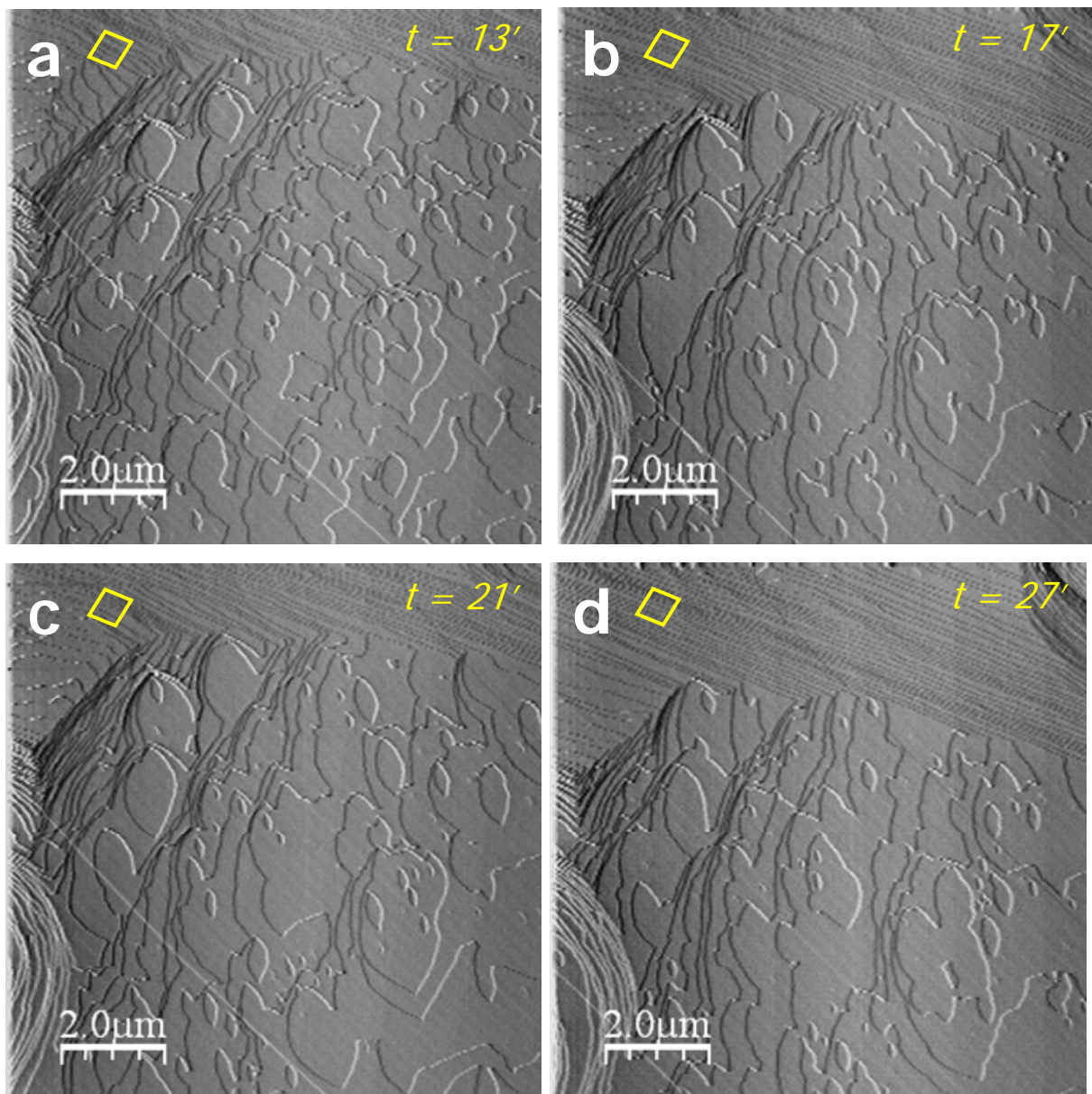
*Tabla 5.8-* Experimentos de AFM sobre calcita para las diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  utilizadas (en mmol/L). Se representa también las velocidades (en nm/s) de disolución,  $v_{dis}^{[hkl]}$ , junto con la relación morfológica de los pozos de disolución entre las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ ,  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$ , y el valor de frecuencia máxima de esta relación  $fmr_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$ .

encima de 1,13 nm/s y según  $[42\bar{1}]$  con  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  mayores a 2,42 nm/s. Estos valores, comparados con los medidos cuando la superficie de exfoliación de la calcita está en contacto con agua destilada ( $v_{dis}^{[010]} = 1,00$  nm/s;  $v_{dis}^{[42\bar{1}]} = 0,70$  nm/s), indican que la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución provoca un gran incremento en la velocidad de disolución de la calcita, especialmente a lo largo de la dirección  $[42\bar{1}]$ . Esta disolución preferente según  $[42\bar{1}]$  se ha comprobado para todas las concentraciones estudiadas, con  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  siempre superior a  $v_{dis}^{[010]}$ .



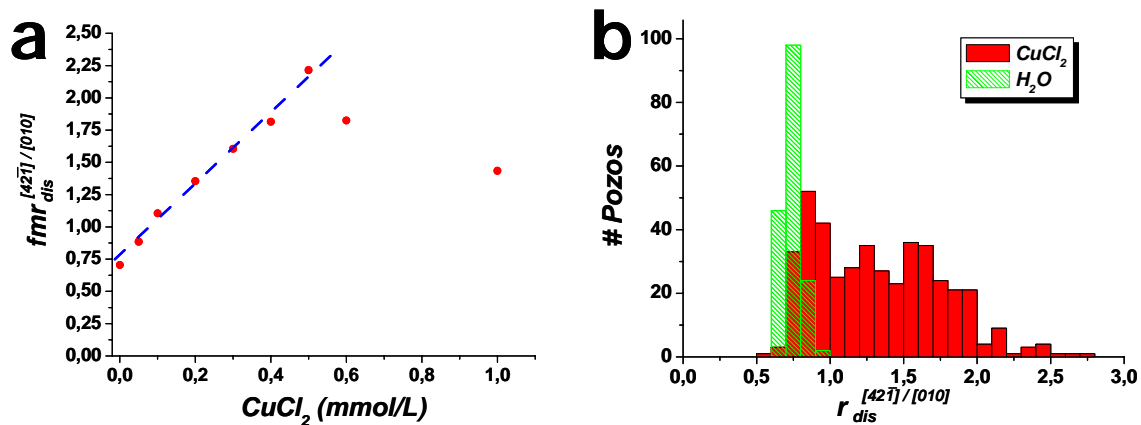
**Fig. 5.32-** Imágenes AFM (deflexión lateral) mostrando el incremento de la formación de pozos de disolución tras la inyección de una solución de  $\text{CuCl}_2 = 0,5$  mmol/L (Exp. CalCu05a). En cada imagen se muestra la disposición de los pozos de disolución en agua (esq. sup. izquierda) y el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución (esq. sup. derecha).

Como consecuencia de este aumento de la velocidad de disolución y del aumento de  $v_{dis}^{[42\bar{1}]}$  en relación a  $v_{dis}^{[010]}$ , los pozos de disolución adoptan morfologías elongadas según  $[42\bar{1}]$ . En la secuencia de imágenes de la **Fig. 5.33**, podemos observar la evolución de las morfologías de los pozos de disolución formados sobre la superficie de exfoliación de calcita en presencia de una solución con una concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  de 0,5 mmol/L. Esto conduce a que las formas inicialmente romboédricas de los pozos (rombo representado en la parte superior izquierda de cada imagen) evolucionen hacia formas pseudoelípticas alargadas



**Fig. 5.33-** Imágenes AFM (deflexión lateral) mostrando la evolución morfológica de los pozos de disolución tras la inyección de una solución de  $\text{CuCl}_2 = 0,5 \text{ mmol/L}$  (Exp. **CalCu05a**). En cada imagen se muestra la disposición de los pozos de disolución en agua (esq. sup. izquierda) y el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución (esq. sup. derecha).

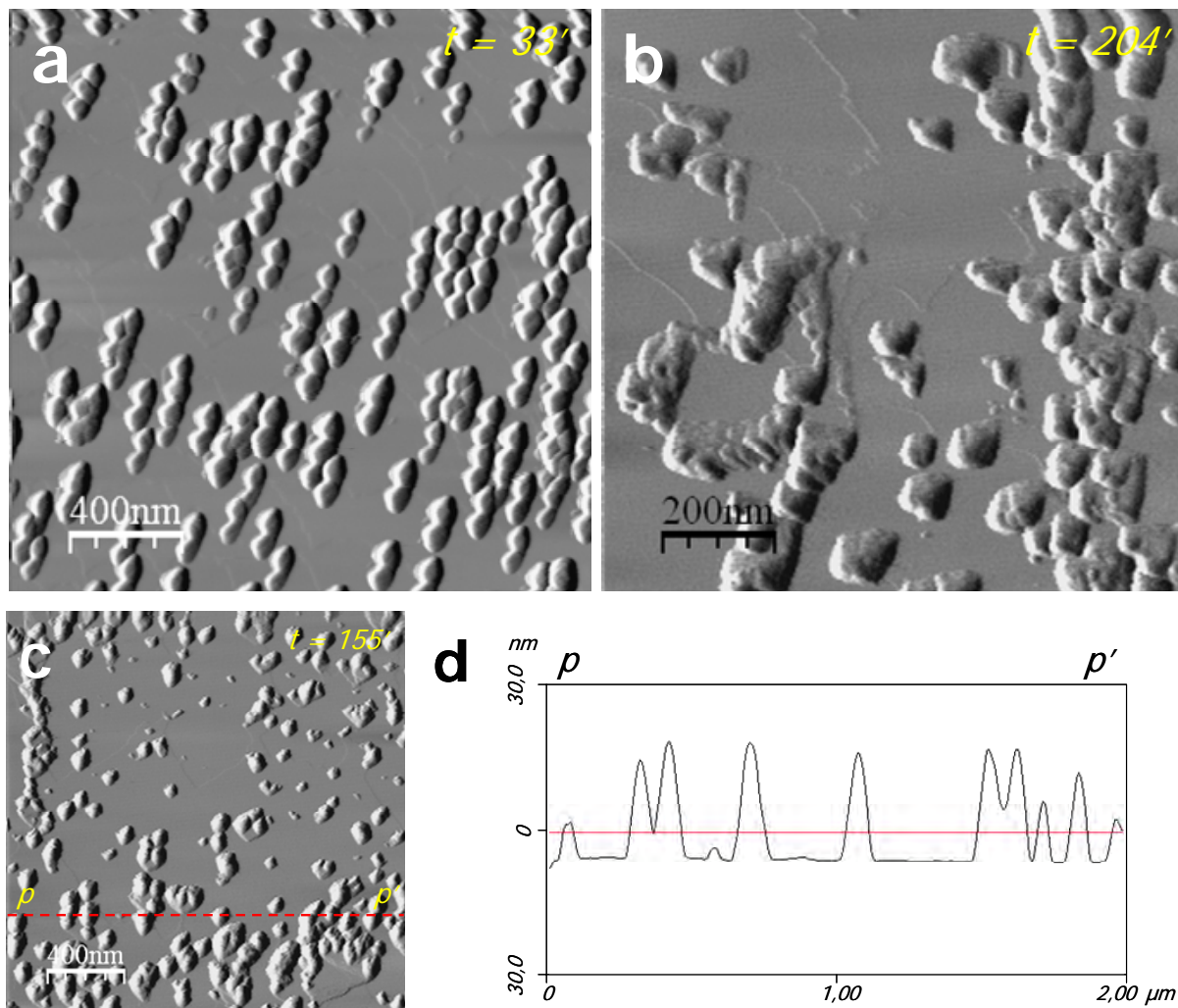
según la dirección  $[42\bar{1}]$ . Además, se aprecia un notable cambio en los ángulos que delimitan estos nuevos pozos con respecto a los formados en agua destilada. De esta forma, los bordes del rombo que formaban un ángulo obtuso en agua destilada ( $\approx 110^\circ$ ), pasan a formar ángulos agudos ( $< 90^\circ$ ), mientras que los otros dos ángulos del rombo inicial se vuelven progresivamente más obtusos y peor definidos como consecuencia del desarrollo de aristas curvas en esa zona del pozo de disolución. Además, la  $fmr_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  de estos pozos aumenta con la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución (**Fig. 5.34a**). Esta tendencia no se ha podido constatar en los experimentos realizados utilizando mayores concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  (0,6 y 1,0 mmol/L), probablemente debido a mayores errores en las medidas como consecuencia de la altísima velocidad a la que se disuelve la superficie en contacto con estas soluciones, que dificulta la adquisición de datos. A pesar de ello, los valores en  $fmr_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  para los experimentos de concentración inferior a 0,6 mmol/L, muestran una variación claramente lineal con la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ .



**Fig. 5.34-** a) Frecuencias máximas de la relación  $[42\bar{1}]/[010]$  de los pozos de disolución  $fmr_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$ , en función de la concentración de  $\text{CuCl}_2$  (en mmol/L). b) Histograma comparativo de  $r_{dis}^{[42\bar{1}]/[010]}$  en agua destilada (áreas verdes) y en los experimentos utilizando diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  (áreas rojas).

### 5.2.4.2- Nucleación y crecimiento de precipitados de $\text{Cu}^{2+}$ sobre la superficie $(10\bar{1}4)$ de calcita

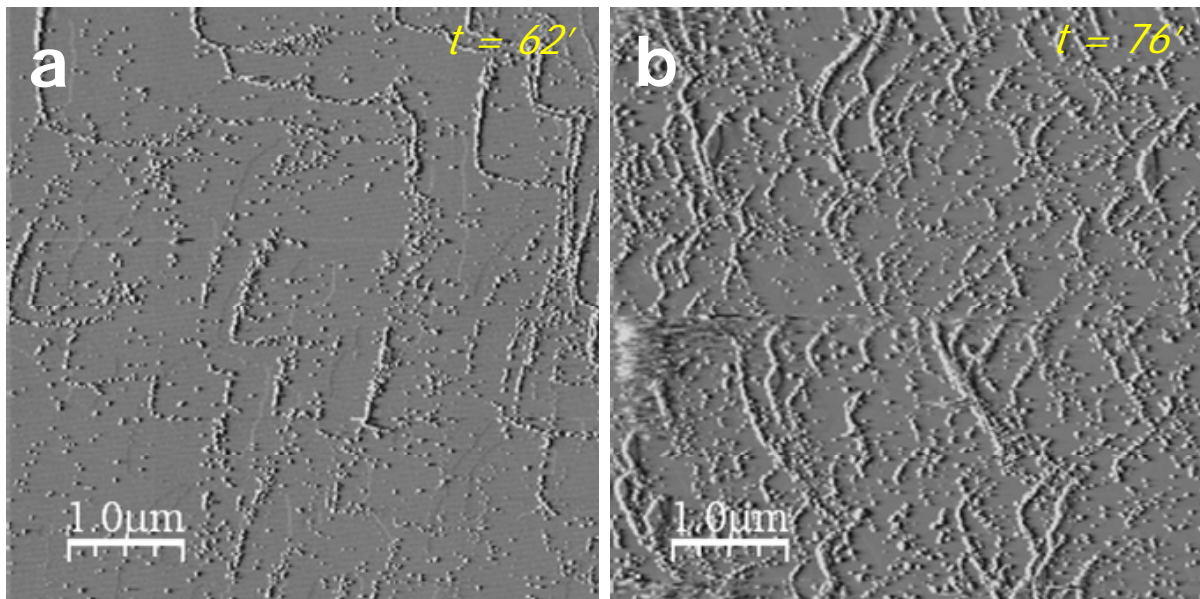
Conjuntamente a los procesos de disolución observados, sobre la superficie  $(10\bar{1}4)$  de calcita se produce la nucleación y crecimiento de una nueva fase. En la **Fig. 5.35** se muestran varios ejemplos de estos precipitados.



**Fig. 5.35-** Imágenes AFM (deflexión lateral) mostrando la disposición de los precipitados sobre la superficie de la calcita para diferentes concentraciones de  $\text{CuCl}_2$ . a) Exp. CalCu01b, b) Exp. CalCu03a, c) Exp. CalCu04a, d) Perfil sobre la línea p-p' de la figura c). En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{CuCl}_2$ .

Estos precipitados se disponen orientados sobre el sustrato, lo que pone de manifiesto la existencia de una relación epitaxial entre el sustrato de calcita y los precipitados de la nueva fase. La altura alcanzada por estos precipitados está relacionada, en gran medida, con la extensión que ocupan sobre el sustrato, es decir, por su desarrollo lateral. Así, las alturas de estos precipitados oscilan entre los 5 y 40 nm, mientras que su extensión lateral desde el

centro de los mismos varía entre 20 y 60 nm, de modo que, aparentemente, los núcleos de esta fase crecen simultáneamente en altura y por extensión lateral, primando la primera sobre la segunda. En conjunto, estos precipitados poseen una morfología piramidal. Como se observa en la **Fig. 5.36**, estos precipitados se forman preferentemente sobre los grandes escalones de exfoliación, aunque un gran número de ellos se disponen también sobre las terrazas. Además, dentro de los escalones de exfoliación estos precipitados se disponen en su mayoría sobre aquellos que poseen un carácter negativo (aquellos que forman un ángulo agudo con la superficie), definiendo figuras en forma de “V” abierta.



**Fig. 5.36-** Imágenes de AFM mostrando la disposición preferente de los precipitados decorando los bordes de escalón de la superficie original de la calcita. a) Exp. *CalCu03a*, b) Exp. *CalCu01c*. En la esquina superior derecha de cada imagen se muestra el tiempo (en minutos) transcurridos tras la inyección de la solución rica en  $\text{CuCl}_2$ .

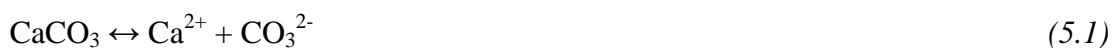
Otra característica de estos precipitados es su baja adhesión al sustrato, que hace que resulten fácilmente eliminados como consecuencia de la acción de la punta del microscopio durante el barrido de la superficie. A pesar de ello, es importante señalar que estos precipitados no se vieron afectados por la intensa disolución del sustrato, permaneciendo inmóviles sobre el lugar de su formación. Debido a las características que presentan estos precipitados es difícil precisar el momento de su formación, ya que no se puede excluir que en los estadios iniciales fueran eliminados durante el barrido de la superficie. En cualquier caso, en todos los experimentos realizados, los nuevos núcleos se detectaron antes de que hubiesen transcurrido 10 minutos desde que la solución acuosa y la superficie de calcita se pusieron en contacto.

### 5.3- Discusión

#### 5.3.1- Mecanismos de precipitación y composición química de los precipitados durante la interacción de soluciones que contienen $\text{Cu}^{2+}$ y cristales de aragonito y calcita

Los resultados obtenidos en los experimentos macroscópicos de interacción han mostrado que la sorción de  $\text{Cu}^{2+}$  se produce, fundamentalmente, mediante un proceso de precipitación de fases sólidas ricas en  $\text{Cu}^{2+}$  (botallackita, clinoatacamita, paratacamita, malaquita) sobre la superficie de los cristales utilizados (calcita o aragonito). Este proceso es complejo, ya que, desde el momento de iniciarse la interacción hasta que se alcanza un estado estable (concentraciones constantes de los iones disueltos) se desarrolla una secuencia de fenómenos que merecen ser discutidos en detalle. A partir del conjunto de los datos obtenidos tanto en los experimentos de interacción como de crecimiento, se ha elaborado un modelo que resume los procesos que se desarrollan en el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . La **Fig. 5.37** ilustra estos procesos. Durante la interacción se pueden distinguir las siguientes etapas:

- 1) Al poner en contacto una superficie de calcita o aragonito con una solución de  $\text{CuCl}_2$ , se inicia la disolución de dicha superficie, lo que conduce a la liberación de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  a la solución (**Fig. 5.37b**). Este proceso de disolución va acompañado por un aumento progresivo del pH de la solución (Stumm y Morgan, 1995) a través de las reacciones:



Como muestran numerosos estudios sobre cinética de sorción de metales sobre la superficie de calcita, la sorción es muy rápida en los momentos iniciales, pasando posteriormente a desarrollarse de forma mucho más lenta (McBride, 1980; Franklin y Morse, 1983; Kornicker *et al.*, 1985). Mientras que el periodo inicial de sorción rápida se atribuye generalmente a reacciones de adsorción, el segundo periodo es comúnmente interpretado como consecuencia de la formación de precipitados sobre la

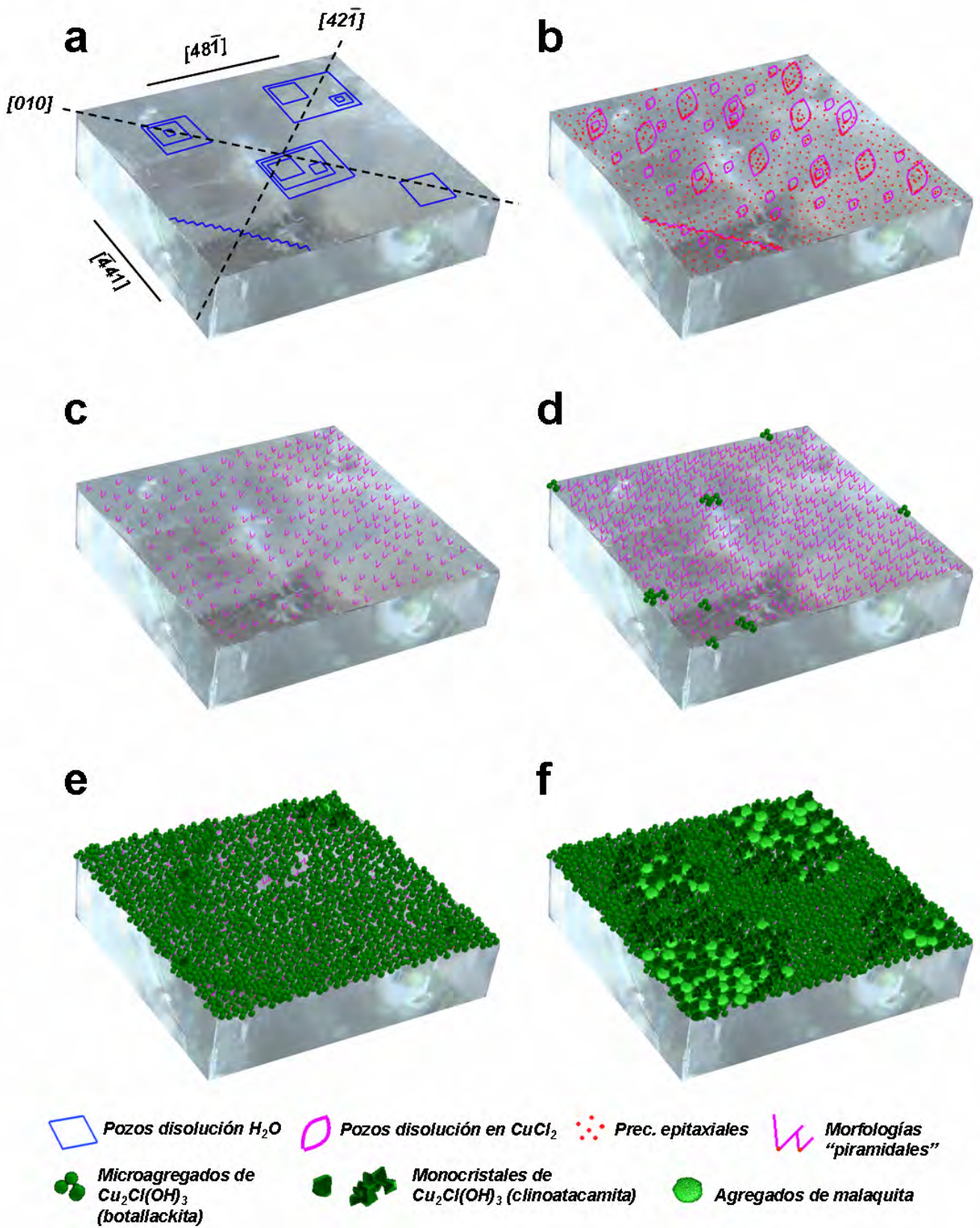
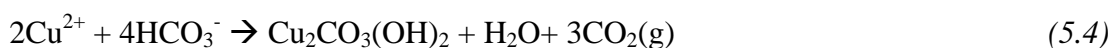


Fig. 5.37- Secuencia de formación de precipitados sobre la superficie de  $\text{CaCO}_3$  (En la figura está representado sobre un substrato de calcita y para concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  de 5,0 mmol/L). Explicación en el texto.

superficie de la calcita (McBride, 1980). En los experimentos llevados a cabo en este trabajo se comprueba que la concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  en solución no sufre un descenso significativo antes de que hayan transcurrido al menos 60 minutos desde el inicio de la interacción. Por tanto, se puede concluir que en el caso de la sorción de cobre sobre la superficie de calcita, la adsorción juega un papel relativamente menos importante que la co-precipitación. Sin embargo, el hecho de que se produzca un cambio significativo de la forma de los pozos de disolución que se forman sobre la superficie de calcita (**Fig. 5.33**), indica que el cobre se adsorbe preferentemente en lugares específicos de los escalones y que, por tanto, el papel que juega la adsorción no es irrelevante.

- 2) Seguidamente se desarrollan morfologías aserradas, resultado de la intensa disolución de la superficie, tanto de calcita como de aragonito en contacto con soluciones con cobre. Esta intensa disolución da lugar al desarrollo de aspectos “piramidales” sobre la superficie. Los procesos por los cuales se produce estas morfologías características se discutirán más adelante en el apartado de AFM (5.3.2.2).
- 3) El avance de la interacción entre la solución y los cristales conduce a la precipitación de fases sólidas sobre la superficie de los mismos (**Fig. 5.37d**). El proceso de precipitación es consecuencia directa de los cambios que se producen en las propiedades fisicoquímicas de la solución acuosa al progresar la disolución de los cristales de  $\text{CaCO}_3$ , ya sean calcita o aragonito. El cambio fundamental afecta al pH, que aumenta paulatinamente debido al aumento de la concentración de ión carbonato en la solución acuosa. Ello provoca que el sistema se sobresature con respecto a distintas fases sólidas que pueden incorporar  $\text{Cu}^{2+}$  en su estructura. La naturaleza concreta de la fase que precipita depende de la relación  $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{Cl}^-]:[\text{OH}^-]$ , del tiempo de reacción y de la temperatura (Pollard *et al.*, 1989). Concretamente, en el sistema estudiado la relación  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  condiciona la formación de malaquita o la de alguno de los polimorfos del  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . De esta forma, para relaciones  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  altas se forman precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , mientras que cuando dicha relación desciende se produce la precipitación de malaquita. En los experimentos realizados se observa que la precipitación directa de malaquita se produce cuando la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución es inferior a 1,0 mmol/L, en cuyo caso la relación inicial  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$ , obtenidos de los experimentos macroscópicos de sorción, es inferior a 2. En los experimentos con soluciones de mayor concentración de  $\text{CuCl}_2$  (5,0 mmol/L), esta

relación inicial se sitúa siempre por encima de 7. Por lo tanto, a bajas concentraciones de  $\text{CuCl}_2$ , la solución se sobresatura más rápidamente en malaquita al existir una menor concentración de  $\text{Cl}^-$  en el medio, mientras que para altas concentraciones de  $\text{CuCl}_2$  la situación se invierte. Estos cambios de comportamiento en función de la concentración de  $\text{CuCl}_2$  podrían explicar las secuencias de formación de precipitados observadas. Aun así, la precipitación de cualquiera de estas fases provoca una caída importante del pH de la solución, que se debe a la disminución de la concentración de los grupos  $\text{HCO}_3^-$  en el proceso, de acuerdo con, las reacciones:



Dicho descenso del pH es tanto más acusado cuanto mayor es la concentración de  $\text{CuCl}_2$  utilizada. A su vez, este descenso del pH vuelve a reactivar la disolución del substrato, como confirma el aumento de la concentración de  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ .

- 5) El hidroxicloruro de cobre ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) puede presentarse según 4 tipos de estructuras diferentes: botallackita, clinoatacamita, atacamita y paratacamita. La **Tabla 5.9** resume los principales parámetros de estos polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . Los precipitados formados en los estadios iniciales de la interacción corresponden con la formación de agregados esferulíticos compuestos por cristales laminares de botallackita. Al progresar la interacción, estos agregados terminan por recubrir toda la superficie, formando una costra continua sobre la superficie. Posteriormente estos precipitados evolucionan hacia polimorfos más estables de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . La secuencia de transformación obtenida por Pollard *et al.* (1989) a partir de estudios experimentales, muestra que esta transformación sigue el orden botallackita  $\rightarrow$  atacamita  $\rightarrow$  paratacamita, siendo esta última fase la más estable. Esta secuencia de transformaciones se puede explicar de acuerdo con la regla de los escalones de Ostwald, por la cual las fases más inestables serían las primeras en precipitar. Posteriormente, Jambor *et al.* (1996) concluyeron la existencia de otro polimorfo de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  denominado clinoatacamita. Estos autores, además, plantean la hipótesis de que la clinoatacamita sea el polimorfo más estable, aunque la entrada en la red de impurezas como Zn y Ni sustituyendo al Cu modificaría las relaciones de estabilidad,

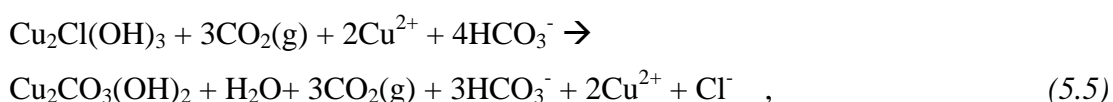
contribuyendo a que la paratacamita pasase a ser la fase más estable. Los análisis realizados en este estudio muestran la formación de botallackita para estadios tempranos de la interacción. Sin embargo, para tiempos de reacción mayores (12 días) se observa tanto la presencia de paratacamita (**Fig. 5.24**, Exp. **5CC12D**) como de clinoatacamita (**Fig. 5.24**, Exp. **5AC12D**), los cuales muestran una mayor simetría. Se puede especular que la presencia de  $\text{Ca}^{2+}$  en el sistema pudiera jugar algún papel como inhibidora o promotora de transformaciones entre polimorfos del  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (Pollard et al., 1989).

$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	Sistema	G. p	G. Esp.	a, b, c	$\alpha, \beta, \gamma$	Morfologías
<b>Botallackita</b> <sup>1</sup>	Monoclínico	$P2_1/m$	2/m	5,717 6,126 5,636	90,00 93,07 90,00	Cristales aplanados e intercrecidos formando costras
<b>Clinoatacamita</b> <sup>2</sup>	Monoclínico, Pseudoromboédrico	$P2_1/n$	2/m	6,157 6,814 9,105	90,00 99,65 90,00	Cristales con intercrecimientos complejos y maclas
<b>Atacamita</b> <sup>3</sup>	Ortorrómbico	Pnam	2/m2/m2/m	6,030 9,120 6,865	90,00 90,00 90,00	Cristales prismáticos tabulares con abundantes maclas
<b>Paratacamita</b> <sup>4</sup>	Hexagonal	$R\bar{3}$	$\bar{3}$	13,654 13,654 14,041	90,00 90,00 120,00	Cristales romboédricos

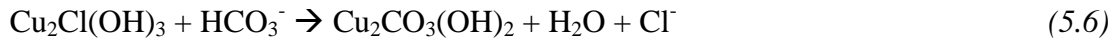
**Tabla 5.9-** Resumen de parámetros estructurales de los diferentes polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . G. p. = Grupo puntual; G. Esp. = Grupo espacial; a, b, c,  $\alpha, \beta, \gamma$  = parámetros de celda. <sup>1</sup> Hawthorne et al. (1985), <sup>2</sup> Jambor et al., (1996), <sup>3</sup> Parise y Hyde (1986), <sup>4</sup> Grice et al., (1996).

En esta etapa (**Fig. 5.37e**), como consecuencia de la precipitación de las fases principales de cobre se produce un descenso de la concentración de este elemento en solución, hasta llegar a valores muy bajos tras 24 horas de reacción cuando la concentración de partida es  $\text{CuCl}_2 = 5,0$  mmol/L. No obstante, a consecuencia de la disolución, la concentración de  $\text{CO}_3^{2-}$ , y con ello el pH, aumentan en la solución. Simultáneamente, disminuye la concentración  $\text{Cl}^-$  y, por tanto, se produce un descenso en la relación  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$ .

- 6) Por último (**Fig. 5.37f**), cuando la relación  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  es suficientemente baja, se produce la transformación de los precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  en  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ , de acuerdo con las reacciones 3.3 y 3.4:



y ajustando:



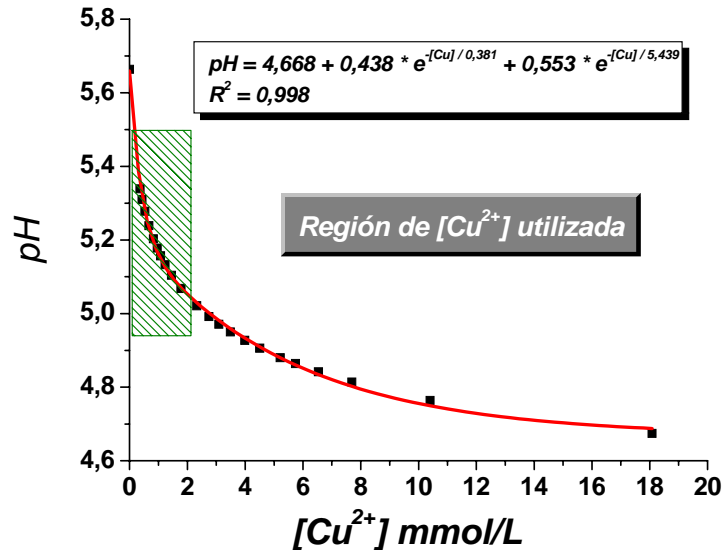
Esta transformación se desarrolla principalmente en aquellas zonas donde la concentración de  $[\text{CO}_3^{2-}]$  es mayor, es decir, entre la capa de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  y el substrato que se está disolviendo. Además, esta transformación es consecuencia de la desestabilización de la fase de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  más inestable, botallackita. Este hecho vendría corroborado por la desaparición en los difractogramas de las reflexiones correspondientes a botallackita tras tiempos de reacción prolongados. Como consecuencia de esta desestabilización, la proporción  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  volvería a aumentar, lo que retroalimentaría el sistema para una nueva formación de precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , favoreciendo el aumento de tamaño de los cristales de las fases más estables, clinoatacamita-paratacamita. El desarrollo de este proceso se evidencia de una forma más clara en los experimentos de interacción en los que se ha utilizado un substrato de aragonito.

### 5.3.2- Procesos de la interacción de $\text{Cu}^{2+}$ observados mediante AFM

#### 5.3.2.1- Procesos de disolución de la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita en presencia de $\text{Cu}^{2+}$

Al poner en contacto una solución rica en  $\text{Cu}^{2+}$  con la superficie (10 $\bar{1}$ 4) de calcita se produce un claro incremento de la velocidad de disolución de la misma. Este incremento se ve reflejado por un aumento tanto de la densidad de nucleación de los pozos de disolución como de las tasas de expansión de dichos pozos. El incremento de la densidad de los pozos ha sido descrito previamente por diversos autores (Schosseler *et al.*, 1997; Arvidson *et al.*, 2006; Vinson *et al.*, 2007; Ruiz-Agudo *et al.*, 2009, 2010) y se relaciona con el efecto que tiene la presencia de cationes divalentes en la solución acuosa. De acuerdo con estos autores, la presencia de cationes divalentes provoca una fuerte competencia por el agua de hidratación de la superficie de la calcita, lo que favorecería la formación continuada de pozos de disolución. El significativo aumento de las tasas de disolución puede relacionarse con el bajo pH de las soluciones ricas en  $\text{Cu}^{2+}$ , considerablemente inferior al del agua equilibrada con  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  ( $\text{pH} <$

5,7). Como se puede ver en la **Fig. 5.39**, la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución acuosa modifica significativamente el pH de la misma. Este cambio es consecuencia de la competencia entre  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{H}^+$  por los lugares de enlace disponibles, tanto en la solución acuosa como sobre la fase sólida (Cabaniss y Shuman, 1988; Hansen *et al.*, 1990), que conduce a un incremento de la actividad del  $\text{H}^+$ .



**Fig. 5.39-** Medidas realizadas de la variación del pH de la solución respecto a la concentración total de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución acuosa. El área sombreada corresponde al rango de concentraciones utilizadas en este estudio.

La presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en la solución acuosa también tiene un efecto sobre la morfología de los pozos. Este fenómeno se ha observado en el caso de la interacción de la superficie de exfoliación de calcita con soluciones acuosas ricas en otros metales contaminantes (Godelitsas *et al.*, 2003; Pérez-Garrido *et al.*, 2007). Como previamente se explicó en la sección de resultados, en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  los pozos de disolución pierden su típica forma de rombo y adquieren formas pseudoelípticas, con el eje largo paralelo a  $[42\bar{1}]$  y el corto paralelo a  $[010]$ . Este cambio de morfología es consecuencia de la inversión de las tasas de expansión de los pozos a lo largo de las direcciones  $[42\bar{1}]$  y  $[010]$ , en contraste con las que muestran en agua pura (**Fig. 3.26**). Además, en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  los bordes que limitan los pozos de disolución cambian de dirección como consecuencia de una disminución en la velocidad de disolución en la región en la se unen escalones que contienen rincones abiertos y cerrados (esquinas +/-). Ambos factores combinados conducen al progresivo alargamiento de los pozos. Por otro lado, la reducción de la velocidad de disolución en las

esquinas (+/-) de los pozos contribuye a que en esa región las aristas se curven. Ello explica que la forma de rombo evolucione hacia una pseudoelipse.

Los cambios en las velocidades de expansión de los pozos, así como los cambios morfológicos dentro de los mismos se pueden explicar como consecuencia de una adsorción selectiva de  $\text{Cu}^{2+}$  en diferentes lugares de los escalones. Es un hecho contrastado que la adsorción de metales en los rincones de los escalones puede cambiar las tasas de disolución de estos (Wasylenki *et al.*, 2005) y, como consecuencia, producir un cambio en su morfología. Existen numerosos trabajos que apuntan a una sorción preferencial de cationes metálicos divalentes (como  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) en los diferentes tipos de rincones de calcita, obtusos o agudos (Staudt *et al.*, 1994; Paquette y Reeder, 1995; Reeder, 1996; Elzinga y Reeder, 2002; Elzinga *et al.*, 2006). Estos estudios relacionan la diferencia entre los radios iónicos del catión metálico en solución y del  $\text{Ca}^{2+}$  (radio iónico = 1,00 Å) como el factor determinante de la sorción selectiva en determinado tipos de rincones. En el caso del  $\text{Cu}^{2+}$  (radio iónico = 0,69 Å) otros autores (Elzinga y Reeder, 2002; Elzinga *et al.*, 2006) han observado una incorporación preferencial sobre los escalones positivos durante el crecimiento de calcita. Sin embargo, las observaciones realizadas mediante AFM no muestran una diferencia significativa en la adsorción entre escalones negativos y positivos. Más bien parecen indicar que esta diferencia afecta a las zonas en las que se encuentran los distintos tipos de escalones, es decir, a los tres tipos diferentes de esquinas, (+/+), (-/-) y (+/-) (**Fig. 5.40**). La disposición de estas esquinas determinaría por tanto la adsorción de las especies presentes en la solución acuosa. De esta forma, las esquinas (+/+) presentan una mayor accesibilidad tanto al solvente como a los complejos de  $\text{Cu}^{2+}$ , produciéndose un menor tiempo de residencia de las impurezas. Por otro lado, las esquinas (-/-) resultan poco accesibles, por lo que su patrón de disolución queda apenas alterado. Sin embargo, las esquinas de tipo (+/-) muestran características intermedias, suficientemente abiertas para que las impurezas puedan adsorberse y suficientemente cerradas como para que su tiempo de permanencia sea prolongado.

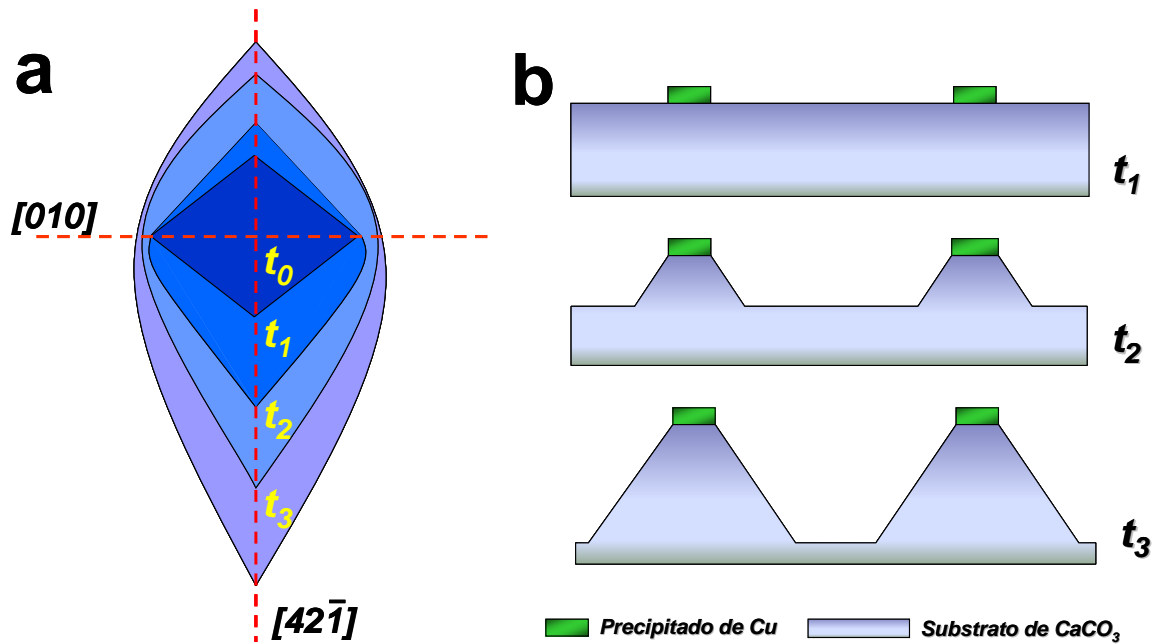


Fig. 5.40- a) Esquema de la evolución en el tiempo de un pozo de disolución de calcita (rojo) en presencia de  $\text{Cu}^{2+}$ . b) Esquema de la formación de los precipitados epitaxiales sobre la superficie de calcita.

### 5.3.2.2- Crecimientos epitaxiales sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

A partir de los datos obtenidos mediante AFM, se observa la existencia de la formación de precipitados sobre la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita los cuales muestran una clara disposición epitaxial. En cuanto a la expansión vertical de las islas, en todos los casos se observa que desde estadios muy tempranos, éstas adquieren un carácter tridimensional, con un espesor variable.

Aunque la composición química de estos precipitados no puede ser determinada a partir de datos de AFM, la composición de las soluciones acuosas que se han empleado para este tipo de experimentos puede ayudarnos a interpretar la naturaleza de estos precipitados. Como ya se ha comentado anteriormente, en soluciones acuosas donde la relación  $[\text{Cl}]:[\text{CO}_3^{2-}]$  es baja no se observa la formación de precipitados de composición  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , con lo cual se puede descartar que los precipitados observados mediante AFM correspondan a alguna de estas fases. Por otro lado, la intensa disolución del substrato aumenta de forma considerable la concentración de carbonato en el medio, lo cual favorecería la formación de fases carbonatadas de cobre, siendo la fase malaquita la más estable y probable bajo las condiciones de presión y temperatura de estos experimentos. Debido a diferencias estructurales entre

malaquita y calcita, el recubrimiento de esta última no se produciría de una forma tan intensa como en los sistemas vistos anteriormente, permitiendo que se prolongue la interacción entre substrato y solución acuosa. Además, el crecimiento vertical de estas islas puede estar favorecido por la intensa disolución del substrato de manera que las islas formadas sobre la superficie actuarían de escudo frente a la disolución del substrato subyacente. Como resultado, los precipitados adquirirían mayor extensión vertical según se disuelven las capas de calcita, y por lo tanto, aumentaría su altura aparente (*Fig. 5.40b*). De esta forma, la morfología que presentan estos precipitados estaría condicionada por la disolución de la superficie de calcita, la cual generaría los sitios suficientes alrededor de los precipitados ya formados, descartando que exista un importante crecimiento vertical de esta nueva fase.



*Efectividad del  $\text{CaCO}_3$   
en remediación  
medioambiental*

***Capítulo 6***



### **6.1- Diferencias en la efectividad de aragonito y calcita como eliminadores de metales contaminantes de soluciones acuosas: Factores estructurales y fisicoquímicos.**

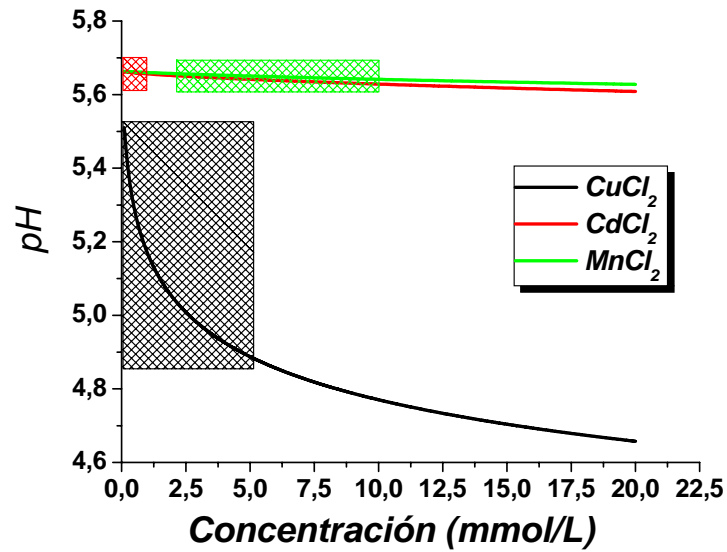
Con el objetivo de sintetizar de una forma clara y concisa las diferencias de comportamiento existentes entre aragonito y calcita desde el punto de vista de su eficacia como eliminadores de metales divalentes en disolución, en este capítulo se comparan los resultados obtenidos en los tres sistemas estudiados. Como ya se ha mencionado, la interacción de carbonato cálcico con soluciones acuosas ricas en cationes metálicos ha sido extensamente estudiada por diversos autores desde diferentes puntos de vista (Terjesen *et al.*, 1961; Morse, 1974; 1983; Morse *et al.*, 1979; McBride, 1979; 1980; Compton y Pritchard, 1990; Zachara *et al.*, 1991; Stipp *et al.*, 1992; Chiarello y Sturchio, 1994; Gutjahr *et al.*, 1996; Reeder, 1996; Böttcher, 1997; Chiarello *et al.*, 1997; Liang y Baer, 1997; Astilleros *et al.*, 2000; 2003; 2006; Zhu *et al.*, 2001; Arvidson *et al.*, 2003; Kaufmann y Dreybrodt, 2007). La diversidad de enfoques aplicados ha permitido que en la actualidad se tenga información sobre una diversidad de procesos y fenómenos que tienen lugar durante la interacción superficie mineral-solución acuosa, entre los que se incluyen la disolución del sustrato, la sorción de metales divalentes sobre los sustratos minerales, la inhibición de la nucleación y del crecimiento cristalino, etc. La observación de estos procesos a una escala apropiada aporta evidencias que hacen posible la interpretación las diferencias en efectividad como eliminadores de metales contaminantes de polimorfos, como es el caso de aragonito y calcita.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se observa que en todos los sistemas estudiados la efectividad del aragonito en la eliminación del metal contaminante (Cd, Mn, Cu) es superior a la de la calcita. Esta diferencia entre calcita y aragonito es mucho más notable cuando las soluciones acuosas contienen Cd ó Mn. En ambos casos, se ha evidenciado que la presencia de contaminante en solución tiene un importante efecto inhibitorio de la disolución de la superficie de la calcita. Según se ha comprobado a partir de los datos obtenidos mediante AFM, esta inhibición vendría propiciada por un doble proceso: adsorción del metal divalente en sitios reactivos de los pozos de disolución de la calcita, lo que impide el retroceso de los escalones de exfoliación y, consecuentemente, limita la disolución de la superficie (*Fig. 3.30*), y, sobre todo, por un progresivo recubrimiento de la superficie por la formación de precipitados epitaxiales de otavita, en el sistema  $\text{CaCO}_3$  –

$\text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 3.34**), o de una fase de composición próxima a la de la rodocrosita, en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (**Fig. 4.55**). De esta forma, el proceso de interacción entre la superficie de los cristales de calcita y la solución acuosa queda bloqueado por la precipitación de una fina capa de una solución sólida de estructura  $\text{Me}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $\text{Me} = \text{Cd}, \text{Mn}$ ) que crece epitaxialmente sobre el sustrato hasta que toda la superficie queda aislada de la solución acuosa. La formación de estos precipitados queda patente al utilizar técnicas de alta resolución como muestran las imágenes de AFM (**Fig. 3.32, 4.44**). Como previamente se ha visto, los precipitados muestran un escaso desarrollo vertical (entre 2,16 – 3,00 nm) lo cual tiene como resultado un escaso descenso de la concentración del contaminante en solución. Sin embargo, estas relaciones epitaxiales no se han detectado utilizando fragmentos de aragonito, lo cual explicaría la gran diferencia de eficacia como eliminadores de estos metales contaminantes observada entre los dos polimorfos. En este caso, los precipitados formados sobre la superficie del aragonito aparecen como pequeños núcleos distribuidos sobre el sustrato con una orientación aleatoria. La ausencia de relaciones epitaxiales favorece el progreso de la interacción entre sustrato y solución acuosa. De esta forma, la capacidad de eliminación del  $\text{Cd}^{2+}$  del medio en el rango de concentraciones estudiadas es casi completa, con valores finales de concentración de  $\text{Cd}_{\text{tot}}$  en solución que se encuentran por debajo del límite de detección de la absorción atómica (**Tabla 3.1-3**). A pesar de la mayor eficacia de eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  por fragmentos de aragonito en comparación con la utilización de fragmentos de calcita, el aragonito no resulta efectivo para reducir su concentración por debajo de los límites establecidos para el consumo humano (**Tabla 1.1**). Además, en este sistema concreto, existe un problema añadido, que se relaciona con la aparición de un segundo tipo de precipitado (hidróxidos de manganeso), cuya formación depende en gran medida de la concentración inicial de  $\text{Mn}^{2+}$  en el medio. Como se han indicado ya en el Capítulo 4, la proporción de precipitados de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  aumenta al disminuir la concentración de  $\text{MnCl}_2$  en solución (**Tabla 4.1-3**). Por lo tanto, la formación de una segunda fase de diferente naturaleza condiciona también una mayor eficacia en la eliminación de este contaminante de la fase acuosa. De esta forma, a la eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  de la solución acuosa por precipitación de la solución sólida  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , se le suma una cantidad significativa debido a la formación de  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ . La eficacia en el tiempo de esta segunda forma de eliminación de  $\text{Mn}^{2+}$  está pendiente de evaluación.

Para terminar, el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ofrece clara diferencia de comportamiento con respecto a los dos sistemas anteriores. Así, mientras que en los sistemas  $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  la efectividad de eliminación de contaminante está claramente relacionada con la naturaleza del sustrato utilizado, para el caso de soluciones ricas en Cu, la diferencia de comportamiento entre calcita y aragonito se reduce, debido a que en este sistema no se produce la formación de precipitados epitaxiales sobre la superficie de la calcita que la recubran completamente y puedan impedir su disolución. Por esta razón, en el sistema  $\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  se observan unos niveles de efectividad equivalentes entre los dos polimorfos, siendo la efectividad de eliminación de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución ligeramente superior al utilizar fragmentos de aragonito. Esta ligera diferencia de efectividad entre los dos polimorfos vendría condicionada por una mayor capacidad de disolución del aragonito con respecto a la calcita, debido a su solubilidad algo mayor. Esta diferencia en la solubilidad se traduce en una mayor velocidad de disolución del aragonito, que conduce a que el sistema se sobresature más rápidamente con respecto a las diferentes fases sólidas detectadas (malaquita, botallackita, clinoatacamita, etc). A pesar de que en los experimentos realizados no se llegan a alcanzar valores de concentración de  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  por debajo de los límites permitidos para aguas de consumo (*Tabla 1.1*) la tendencia de esta reducción de concentración apunta a que estos límites se alcanzarían si los tiempos de interacción se prolongasen. Por lo tanto, se puede suponer que la eliminación de este metal del medio es casi completa en periodos de tiempo relativamente cortos.

El aumento de la efectividad de eliminación de  $\text{Cu}^{2+}$  en soluciones con alta concentración de contaminante, tanto por cristales de calcita como de aragonito, también está favorecida por el carácter acidificador del cobre en solución. En la *Fig. 6.1* se comparan los valores de pH de soluciones acuosas con diferentes concentraciones de  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$  y  $\text{CuCl}_2$ . De esta forma, una mayor concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución se traduce en una disminución importante del pH y, por tanto, en una aceleración de la disolución de las superficies de calcita y aragonito.



**Fig. 6.1-** Variación del pH de una solución acuosa equilibrada con la atmósfera ( $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,5}$  atm.) con respecto a la concentración de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$  y  $\text{MnCl}_2$  (en mmol/L). Las áreas sombreadas corresponden al rango de concentraciones para cada elemento utilizadas en esta tesis (datos obtenidos mediante PHREEQC).

Se puede concluir, por tanto, que la efectividad de calcita y aragonito para eliminar cationes metálicos contaminantes en solución y las diferencias entre el comportamiento de ambos polimorfos son el resultado de la combinación de factores estructurales (formación de precipitados que guardan o no relaciones epitaxiales con el sustrato) y de factores fisicoquímicos, que pueden inhibir o acelerar la disolución de la superficie de estos polimorfos. El predominio de unos factores u otros, así como la interacción entre los mismos varían de un sistema a otro y son, en última instancia, los responsables del comportamiento observado.



# *Conclusiones*

## ***Capítulo 7a***



### 7a.1- Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

- Los datos obtenidos y las observaciones realizadas mediante el empleo de un espectro de técnicas han revelado la existencia de una fuerte interacción entre soluciones acuosas ricas en  $\text{Cd}^{2+}$  y las superficies de calcita y aragonito.
- En el caso de la calcita, esta interacción se manifiesta por una progresiva inhibición de la disolución debido a la adsorción de  $\text{Cd}^{2+}$  sobre sitios reactivos de su superficie.
- Además, como consecuencia de esta interacción, sobre el sustrato de calcita se produce la nucleación y crecimiento epitaxial de cristales correspondientes a la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ , cuya composición se aproxima a la del término otavita ( $\text{CdCO}_3$ ). El crecimiento epitaxial conduce a un rápido recubrimiento de la superficie, lo que determina su aislamiento de la solución acuosa. Como resultado, el proceso de disolución-precipitación se detiene poco después de haberse iniciado, cuando solo una pequeña cantidad de cadmio ha sido eliminada de la solución acuosa. Por lo tanto, las relaciones epitaxiales entre el sustrato de calcita y la nueva fase precipitada son, en última instancia, los responsables de la baja capacidad de la calcita para la eliminación de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución.
- El crecimiento epitaxial de la solución sólida  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  sobre la superficie de la calcita muestra características que dependen de la concentración inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  en la solución acuosa. De acuerdo con estas características, se puede concluir que el mecanismo de crecimiento epitaxial que opera cuando las concentraciones de  $\text{Cd}^{2+}$  son más bajas es el de **Volver-Weber**, mientras que cuando la concentración de  $\text{Cd}^{2+}$  en solución es mayor ( $\text{Cd}^{2+} \geq 0,05 \text{ mmol/L}$ ) las características del crecimiento epitaxial corresponden al mecanismo **Stranski-Krastanov**.
- La capacidad del aragonito para eliminar  $\text{Cd}^{2+}$  de una solución acuosa se sitúa 2 órdenes de magnitud por encima de la capacidad de la calcita. Este hecho se debe fundamentalmente a la ausencia de relaciones epitaxiales entre el sustrato de aragonito y el precipitado rico en  $\text{Cd}^{2+}$ . El sobrecrecimiento, en este caso, consiste en cristales con una composición próxima al término otavita, orientados de forma aleatoria sobre la superficie del aragonito. La falta de paralelismo entre las estructuras

del sobrecrecimiento y el substrato facilita la accesibilidad de la solución acuosa al substrato, permitiendo que la interacción progrese hasta que el sistema alcance el equilibrio.

- La capacidad del aragonito para la reducción del  $\text{Cd}^{2+}$  en solución por debajo de los límites permitidos para el consumo establecidos por organismos internacionales resulta apropiada para el rango de concentraciones estudiado. Sin embargo, los cristales de calcita no se muestran efectivos para este propósito.

### 7a.2- Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MnCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

- La presencia de  $\text{Mn}^{2+}$  en solución acuosa modifica significativamente la cinética de disolución de la superficie de calcita, en comparación con la disolución de esta superficie en agua pura.
- La interacción de las superficies exfoliadas de calcita con soluciones ricas en  $\text{Mn}^{2+}$  conduce a la formación de núcleos tridimensionales dispuestos epitaxialmente sobre el substrato de calcita. Estos precipitados exhiben características morfológicas similares a las observadas en el caso de la interacción entre calcita y soluciones ricas en  $\text{Cd}^{2+}$ . En este caso, sin embargo, las características del crecimiento epitaxial se ajustan al mecanismo **Volmer-Weber**, independientemente de la concentración inicial de  $\text{Mn}^{2+}$  empleada.
- La capacidad de la calcita para eliminar el  $\text{Mn}^{2+}$  disuelto en una solución acuosa es prácticamente inexistente. Esto es consecuencia del recubrimiento completo de la superficie por una capa epitaxial de espesor nanométrico poco después del comienzo de la interacción. Esta capa aísla el substrato de la solución acuosa y previene el desarrollo de los procesos de disolución-precipitación, de forma similar a la descrita en el caso de la interacción de la superficie de calcita con soluciones que contienen  $\text{Cd}^{2+}$ .

- Los cristales ricos en  $Mn^{2+}$  que se forman en la superficie del aragonito aparecen distribuidos de forma aleatoria, lo que facilita el acceso de la solución al sustrato de aragonito, permitiendo el progreso de los procesos de disolución-precipitación.
- Aunque los cristales de aragonito son más efectivos que los de calcita para eliminar  $Mn^{2+}$  disuelto, los precipitados ricos en  $Mn^{2+}$  pueden alcanzar un espesor lo suficientemente importante para limitar la interacción de la solución con el sustrato cuando la concentración de  $Mn^{2+}$  todavía es alta. Por tanto, la capacidad de las superficies del aragonito para eliminar manganeso en solución acuosa es muy limitada, alcanzándose valores estables de concentración de Mn en solución que están muy por encima de los límites establecidos para el consumo en el caso de los experimentos llevados a cabo. Esta situación podría modificarse incrementando la relación sólido/volumen de solución.
- En contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a rodocrosita ( $MnCO_3$ ) no se observan fenómenos de disolución en la superficie exfoliada de la calcita, si bien se forman rápidamente núcleos tridimensionales. La naturaleza de estos núcleos depende de la sobresaturación en la solución acuosa:
  - 1) Precipitados de hidróxidos de manganeso ( $Mn(OH)_2$ ) sobre lugares reactivos de la superficie de la calcita (bordes de pozos de disolución y escalones de exfoliación) cuando  $\beta_{rod} \geq 120$ .
  - 2) Crecimiento epitaxial de precipitados de la solución sólida  $Mn_xCa_{1-x}CO_3$  para todo el rango de  $\beta_{rod}$ .

### 7a.3- Sistema $CaCO_3 - CuCl_2 - H_2O$

- La capacidad del aragonito y la calcita para eliminar  $Cu^{2+}$  está relacionada con la concentración de este ión en el medio, incrementándose cuando la concentración es mayor.
- No se han encontrado diferencias significativas en la capacidad del aragonito y la calcita para eliminar  $Cu^{2+}$  en soluciones acuosas cuando la concentración de este metal

en el fluido es alta. A pesar de no alcanzarse niveles de concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  apropiados para aguas destinadas a consumo en el intervalo de tiempos de reacción estudiados, la tendencia apunta hacia una reducción casi completa para tiempos de reacción superiores ( $> 24$  h).

- Las observaciones a nanoescala muestran que la presencia de  $\text{Cu}^{2+}$  en solución acuosa modifica las características de disolución de la superficie (10 $\bar{1}4$ ) de la calcita con respecto a la disolución en agua pura. Esta modificación afecta tanto a la cinética de disolución (incremento en las tasas de disolución) como a las características de los pozos de disolución (densidad de nucleación y forma). Además, la disolución está acompañada de la formación de precipitados de limitada extensión lateral sobre la superficie de la calcita.
- La interacción de los cristales de aragonito y calcita con soluciones de  $\text{CuCl}_2$  conduce al desarrollo de procesos de disolución-precipitación, cuyas características dependen principalmente de la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$ .
- La naturaleza de los precipitados formados evoluciona con el tiempo, de forma distinta dependiendo de la concentración inicial de  $\text{CuCl}_2$  en la solución acuosa. Esta evolución se resume de la siguiente manera:
  - 1) Cuando la concentración de  $\text{CuCl}_2$  en la solución acuosa es baja ( $\text{CuCl}_2 \leq 1,0$  mmol/L), los precipitados macroscópicos formados sobre la superficie corresponden a esferulitos compactos de malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) distribuidos de forma aleatoria sobre la superficie.
  - 2) Cuando la concentración de  $\text{CuCl}_2$  en la solución acuosa es alta ( $\text{CuCl}_2 \geq 5,0$  mmol/L), se observa una secuencia de precipitación y transformación entre diferentes polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ . La secuencia de transformación puede describirse de la siguiente manera: botallackita  $\rightarrow$  clinoatacamita  $\rightarrow$  paratacamita. El proceso termina con la transformación de los cristales de clinoatacamita-paratacamita en malaquita.
- Los dos patrones de precipitación descritos arriba son la consecuencia de la relación de  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  en la solución acuosa. Así, para altas relaciones  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}] (\geq 7)$  se

favorece la formación de los diferentes polimorfos de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ , mientras que las bajas relaciones  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  conllevan la precipitación de malaquita, independientemente de la formación previa de precipitados de  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ .

- Del estudio de los tres sistemas tratados en esta tesis se puede concluir que la capacidad de eliminación de un metal contaminante por coprecipitación sobre una superficie mineral (calcita y aragonito) está directamente condicionada con la existencia o no de relaciones cristalográficas de las fases precipitadas con el sustrato, las cuales pueden llegar a formar delgadas capas epitaxiales que impidan el progreso de la interacción y por tanto la precipitación de fases minerales conteniendo dichos metales contaminantes.





# *Conclusions*

## ***Chapter 7b***



### 7b.1- $\text{CaCO}_3 - \text{CdCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system

- The use of a spectrum of techniques has revealed a strong interaction between Cd-bearing aqueous solutions and the surfaces of both calcite and aragonite.
- In the case of calcite, this interaction results in a progressive inhibition of the substrate dissolution due to the adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  on active sites on calcite surface.
- The interaction between the Cd-bearing solution and calcite surface also leads to the epitaxial nucleation and growth on this substrate of crystals corresponding to  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solutions, whose compositions are very close to the end-member otavite ( $\text{CdCO}_3$ ). The epitaxial growth determines the rapid coverage of the entire surface and the armoring of the substrate. As a result, the dissolution-precipitation process stops soon after its beginning, when only a small amount of cadmium has been removed from the fluid. Therefore, the epitaxial relationship between the calcite substrate and the Cd-rich overgrowth is responsible for the low capability of calcite as a  $\text{Cd}^{2+}$  up-taker.
- The epitaxial growth of  $\text{Cd}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution onto calcite surfaces shows features that depend on the initial concentration of  $\text{Cd}^{2+}$  in the aqueous solution. According to these features, it can be concluded that the epitaxial growth mechanism operating when the interaction occurs with aqueous solutions containing low  $\text{Cd}^{2+}$  concentrations is the **Volmer-Weber** mechanism, while the epitaxial growth characteristics correspond to the **Stranski-Krastanov** mechanism when the  $\text{Cd}^{2+}$  concentrations in the solution are high ( $\text{Cd}^{2+} \geq 0,05$  mmol/L).
- The capability of aragonite surfaces for up-taking  $\text{Cd}^{2+}$  from aqueous solution is 2 orders of magnitude higher than the capability of calcite. This is a consequence of the absence of epitaxial relationships between the aragonite substrate and the Cd-rich precipitate. The overgrowth, in this case, consists of crystals with a composition close to that of otavite, randomly oriented with respect to the aragonite surface. The lack of parallelism between the structures of the

overgrowth and the substrate facilitates the accessibility of the aqueous solution to the substrate, enabling the progress of the interaction until the system reaches equilibrium.

- The capability of aragonite for decreasing  $\text{Cd}^{2+}$  concentration in aqueous solution below the limits established for international organizations for drinking waters, result appropriated for the concentration range studied. Nevertheless, calcite crystals are not effective for this purpose.

### 7b.2- $\text{CaCO}_3$ - $\text{MnCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ system

- The presence of  $\text{Mn}^{2+}$  in the aqueous solution significantly modifies the kinetics of the calcite surface dissolution, in comparison to their dissolution in pure water.
- The interaction of calcite cleavage surfaces with Mn-bearing solutions leads to the formation of epitaxial three-dimensional nuclei, which show morphological characteristics similar to those observed in the case of the interaction between calcite and Cd-bearing solution. In this case, the features of the epitaxial growth always correspond to a **Volmer-Weber** mechanism, irrespective the initial concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  in the aqueous solution.
- The capability of calcite to remove  $\text{Mn}^{2+}$  from solution is virtually inexistent. This a consequence of the complete coverage of the calcite surface by an epitaxial layer of nanometric thickness soon after the beginning of the interaction. This layer isolates the substrate from the aqueous solution and prevents the progress of the dissolution-precipitation process. This behaviour is similar to that observed in the case of the interaction of calcite surface with Cd-bearing solutions.

- The crystals of the Mn-rich precipitate that forms on aragonite surface appear randomly distributed, which facilitates the access of the solution to the interface between the overgrowth and the aragonite substrate, allowing the progress of the dissolution-precipitation process.
- Although aragonite crystals are more effective than calcite to remove  $\text{Mn}^{2+}$  from aqueous solutions at low  $\text{MnCl}_2$  concentrations, when the concentration of  $\text{Mn}^{2+}$  is high, the Mn-rich overgrowth can reach a thickness that limits the interaction of the solution with the substrate and prevents the progress of the up-taking. Therefore, the capacity of aragonite surface to remove dissolved manganese from aqueous solutions is limited, reaching stable values of Mn concentration which are over the limits established for drinking waters for the liquid/solid ratio used in the experiments carried out in this study.
- In contact with solutions supersaturated with respect to rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ), no dissolution phenomena are observed on the cleavage surface of calcite, but nuclei readily form. The nature of these nuclei depends on the supersaturation of the aqueous solution:
  - 1) Manganese hydroxide precipitates ( $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ) in reactive sites of the calcite surface (edges of etch pits and cleavage steps) when  $\beta_{\text{rod}} \geq 120$ .
  - 2) Epitaxial growth precipitates of  $\text{Mn}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$  solid solution for the entire range of  $\beta_{\text{rod}}$ .

### 7b.3- $\text{CaCO}_3 - \text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system

- The capability of aragonite and calcite as  $\text{Cu}^{2+}$  up-takers is related to the concentration of this ion in the fluid medium, increasing as this concentration is higher.
- No significant differences in the capability of calcite and aragonite to remove  $\text{Cu}^{2+}$  from aqueous solution have been detected when the concentration of this metal in the fluid is high. Irrespective the  $\text{Cu}_{\text{tot}}$  concentration in the aqueous

solutions, at the end of the experiments the  $\text{Cu}^{2+}$  concentration is never below the limit for drinking waters. Nevertheless, the decreasing tendency observed in the experiments points to an almost complete  $\text{Cu}^{2+}$  up-taking if more prolonged reaction times ( $> 24$  h) were considered.

- Nanoscopic observations show that the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  in aqueous solution modifies the dissolution behaviour of calcite ( $10\bar{1}4$ ) surface with respect to the dissolution in pure water. This modification affects to both the kinetics of the dissolution (increase in dissolution rates) and the characteristics of the etch pit formation (nucleation density and shape). Moreover, the dissolution is accompanied by the formation of precipitates of limited lateral extension on the surface of calcite.
- The interaction of calcite and aragonite crystals with  $\text{CuCl}_2$  solutions lead to the development of dissolution-crystallization processes, whose characteristics mainly depend on the initial concentration of  $\text{CuCl}_2$ .
- In both cases, the nature of the precipitate evolves with time. This evolution can be summarized as follows:
  - 1) When the concentration of  $\text{CuCl}_2$  in the aqueous solution is low ( $\text{CuCl}_2 \leq 1.0$  mmol/L), the macroscopic precipitates formed onto the surface correspond to malachite ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ) spherulites randomly distributed.
  - 2) When the concentration of  $\text{CuCl}_2$  in the aqueous solution is high ( $\text{CuCl}_2 \geq 5.0$  mmol/L) a sequence of precipitation and transformations between polymorphs of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  is observed. The transformation sequence can be described as botallackite  $\rightarrow$  clinoatacamite  $\rightarrow$  paratacamite. The process ends with the transformation of clinoatacamite-paratacamite into malachite.
- The two precipitation patterns described above are a consequence of the ratio  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  in the solution. Thus, high  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratios ( $\geq 7$ ) promote the formation of  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  polymorphs, while low  $[\text{Cl}^-]:[\text{CO}_3^{2-}]$  ratios lead to the

precipitation of malachite, irrespective it is preceded by  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  precipitates or occurs primarily.

- From the study of the three systems treated in this thesis it can be concluded that the capability of contaminant metal removal by co-precipitation onto mineral surfaces (calcite and aragonite) is directly conditioned by the existence or not of crystallographic relationships between the precipitated phases and the substrate, whose can form a thin epitaxial layer which avoid the progress of the interaction and, for hence, the precipitation of mineral phases containing such contaminant metals.





# *Bibliografía*

## ***Capítulo 8***



- Ahmed, I. A. M., Young, S. D., Crout, N. M. J. (2006) **Time-dependent sorption of Cd<sup>2+</sup> on CaX zeolite: Experimental observations and model predictions**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 4850–4861.
- Alexandratos, V. G., Elzinga, E. J., Reeder, R. J. (2007) **Arsenate uptake by calcite: Macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4172-4187.
- Allègre C. J., Provost, A., Jaupart, C. (1981) **Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth**. *Nature* 294, 223-228.
- Allen, H. E., Hansen, D. J. (1996) **The importance of trace metal speciation to water quality criteria**. *Water Environ Res*, 68(1), 42-54.
- Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J. (1991) **MINTEQA2/PRODEFA2--A geochemical assessment model for environmental systems--version 3.0 user's manual**. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, Georgia, 106 p.
- Antao, S., Reeder, R. (2007) **Structural relaxation in the MnCO<sub>3</sub>-CaCO<sub>3</sub> solid solution using diffuse scattering**. Abstracts of Papers, 233<sup>rd</sup> ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, March 25-29, GEOC-007.
- Arvidson, R. S., Collier, M., Davis, K. J., Vinson, M. D., Amonette, J. E, Luttge, A. (2006) **Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 583-594.
- Astilleros, J. M., Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2000) **The effect of barium on calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces during growth**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2965–2972.
- Astilleros, J. M. (2001) **Estudio integrado de la cristalización de soluciones sólidas no ideales: (Ca,M)CO<sub>3</sub> (M=Ba, Sr, Mn)**. Ph.D. Thesis. Universidad Complutense de Madrid.

- Astilleros, J. M., Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2002) **Molecular-scale surface processes during the growth of calcite in the presence of Mn.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3177-3189.
- Astilleros, J. M., Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Putnis, A. (2003) **Nanoscale growth of solids crystallising from multicomponent aqueous solutions.** *Surface Science* 545, L767–L773.
- Astilleros, J. M., Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., Putnis, A. (2006) **Nanoscale phenomena during the growth of solid solutions on calcite  $\{10\bar{1}4\}$  surfaces.** *Chem. Geol.* 225, 322–335.
- Bailey, E. H., Mosselmans, J. F.W., Young, S. D. (2005) **Time-dependent surface reactivity of Cd sorbed on calcite, hydroxylapatite and humic acid.** *Min. Mag.* 69, 563-575.
- Bamforth, S. M., Manning, D. A. C., Singleton, I., Younger, P. L., Johnson, K. L. (2006) **Manganese removal from mine waters-investigating the occurrence and importance of manganese carbonates.** *Applied Geochemistry*, 21 (8), 1274-1287.
- Berner, R. (1971). **Principles of chemical sedimentology.** McGraw Hill, New York, 240 pp.
- Bilinski, H., Sirac, S., Kozar, S., Branica, M., Schwuger, M. J. (1995) **Interactions between calcite, NaDBS, Pb(II) and Cd(II) Ions in seawater.** *War. Res.* Vol. 29, No. 8, 1993-1999.
- Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F., Rosenblatt, D. H. (1988) **Environmental inorganic chemistry: Properties, processes and estimation methods.** New York, Pergamon Press, 9 pp (SETAC Special Publications Series).
- Borodin, V.L., Lyutin, V.I., Ilyukhin, V.V., Belov, N.V. (1979) **Isomorphism between calcite–otavite.** *Doklady Acad. Nauk* 245, 1099–1101.

- Böttcher, M. E. (1997) **Experimental dissolution of CaCO<sub>3</sub>-MnCO<sub>3</sub> solid solution in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions at 20°C.** Solid State Ionics, 101-103, 1263-1266.
- Böttcher, M. E. (1998) **Manganese (II) partitioning during experimental precipitation of rhodochrosite-calcite solid-solutions from aqueous solutions.** Mar. Chem. 62, 287-297.
- Brown, G. E., Parks, G. A., O'Day, P. (1995) **Mineral surfaces.** In: D.J. Vaughan, R.A.D. Patrick (Eds.), p. 129.
- Burton, W. K., Cabrera, N. (1949) **Cristal growth and surface structure. Part I.** Discussions Faraday Soc., 5, 33-39.
- Cabaniss, S. E., Shuman, M. S. (1988) **Copper binding by dissolved organic matter: II. Variations in type and source of organic matter.** Geochim. Cosmochim. Acta 52, 195-200.
- Cabrera, N., Burton, W. K. (1949) **Cristal growth and surface structure. Part II.** Discussions Faraday Soc., 5, 40-47.
- Capobianco, C., Navrotsky, A. (1987) **Solid-solution thermodynamics in CaCO<sub>3</sub>-MnCO<sub>3</sub>.** Am. Min. 72, 312-318.
- Chada, V.G.R., Hausner, D.B., Strongin, D.R., Rouff, A.A., Reeder, R.J., (2005) **Divalent Cd and Pb uptake on calcite {10 $\bar{1}$ 4} cleavage faces: An XPS and AFM study.** J. Colloid Interf. Sci. 288, 350–360
- Chen, C-C., Lin, C-C., Liu, L-G., Sinogeikin, S. V., Bass, J. D. (2001) **Elasticity of single-crystal calcite and rhodochrosite by Brillouin spectroscopy.** American Mineralogist 86, 1525-1529.
- Chernov, A. A. (1984) **Modern crystallography III: Crystal growth.** Springer Verlag, Berlin, 517pp.

- Chernov, A. A., Malkin, A. I. (1988) **Regular and irregular growth and dissolution of (101) ADP faces under low supersaturation.** *Journal of Crystal Growth* 92, 432-444.
- Chiarello, R. P., Sturchio, N. C., Grace, J. D., Geissbuhler, P., Sorensen, L. B., Cheng, L., Xu, S. (1997) **Otavite-calcite solid solution formation at the calcite-water interface studied in-situ by synchrotron X-Ray scattering.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1467-1474.
- Coale, K. H., Bruland, K. W. (1988) **Copper complexation in the northeast Pacific.** *Limnol Oceanogr*, 33, 1084-1101.
- Comans, R. N. J., Middelburg, J. J. (1987) **Sorption of trace metals on calcite: applicability of the surface precipitation model.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2587-2591.
- Compton, R. G., Pritchard, K. L. (1990) **Kinetics of the Langmuirian Adsorption of Cu<sup>II</sup> Ions at the Calcite/Water Interface.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1), 129-136.
- Crossgrove, J., Zheng, W. (2004) **Manganese toxicity upon everexposure.** *NMR in Biomedicine*, 17 (8), 544-553.
- Cubillas, P., Köhler, S., Prieto, M., Causserand, C., Oelker, E.H. (2005) **How do mineral coatings affect dissolution rates? An experimental study of coupled CaCO<sub>3</sub> dissolution-CdCO<sub>3</sub> precipitation.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5459-5476.
- Cui, L., Niu, M., Chen, G., Wang, Y. (2009) **Fabrication and structure characterization of MnCO<sub>3</sub>/α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystal heterostructures.** *Materials Letters* 63, 2499–2502.
- Dameron, C. T., Winge, D. R., George, G. N., Sansone, M., Hu, S., Hamer, D. (1991) **A copper-thiolate polynuclear cluster in the ACE1 transcription factor.** *Proc Natl Acad Sci (USA)*, 88, 6127-6131.
- Davey, R. J. (1986) **The role of the solvent in crystal growth from solutions.** *Journal of Crystal Growth* 76, 637-644.

- Davey, R. J., Mullin, J. W. (1974) **Growth of the ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species.** *Journal of Crystal Growth* 23, 89-94.
- Davis, J. A., Fuller, C. C., Cook, A. D. (1987) **A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of  $\text{Cd}^{2+}$  and subsequent solid solution formation.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1477-1490.
- Davis, K. J., Dove, P. M., De Yoreo, J. J. (2000) **The role of  $\text{Mg}^{2+}$  as an impurity in calcite growth.** *Science* 290, 1134.
- Davis, K.J., Dove, P.M., De Yoreo, J.J. (2001) **Resolving the control of magnesium on calcite growth: thermodynamics and kinetic consequences of impurity incorporation for biomineral formation.** In: De Yoreo, J., Casey, W., Malkin, A., Vlieg, E., Ward, M. (Eds.), *Morphology and dynamics of crystal surfaces in complex molecular systems*, Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 620. Materials Research Society, Warrendale.
- Davis, K.J., Dove, P.M., Wasylenkin, L.E., De Yoreo, J.J. (2004) **Morphological consequences of differential  $\text{Mg}^{2+}$  incorporation at structurally distinct steps on calcite.** *Am. Mineral.* 89, 714-720.
- DeCapitani, C., Peters, T. (1981) **The solvus in the system  $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$ .** *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 76, 394-400.
- Dědeček, J., Sobalík, Z., Tvarůžková, Z., Kaucký, D., Wichterlová, B. (1995) **Coordination of Cu ions in high-silica zeolite matrices.  $\text{Cu}^+$  photoluminescence, IR of NO adsorbed on  $\text{Cu}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  ESR study.** *J. Phys. Chem.* 99, 16327–16337.
- De Leeuw, N. H., Parker, S. C. (1997) **Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(3), 467-475.

- De Vries, A. H., Hozoi, L., Broer, R. (2003) **Origin of the Chemical Shift in X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy at the Mn K-Edge in Manganese Oxide Compounds**. *Int. J. Quantum Chem.* 91, 57-61.
- Dove, P.M., Hochella, M.F.Jr (1993) **Calcite precipitation mechanisms and inhibition by orthophosphates: In situ observations by Scanning Force Microscopy**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 705-714.
- Dudley, L. M., Melean, J. E., Sims, R. C., Jurinak, J. J. (1988) **Sorption of Cu and Cd from the water soluble fraction of an acid mine waste by two calcareous soils**. *Soil Sci.* 145, 207-214.
- Elzinga, E. J., Reeder, R. J. (2002) **X-ray absorption spectroscopy study of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> adsorption complexes at the calcite surface: Implications for site-specific metal incorporation preferences during calcite crystal growth**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 3943–3954.
- Elzinga, E. J., Rouff, A. A., Reeder, R. J. (2006) **The long-term fate of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> adsorption complexes at the calcite surface: An X-ray absorption spectroscopy study**. *Geochim. Cosmochimica Acta* 70, 2715–2725.
- Fernandez-Diaz, L., Putnis, A., Prieto, M., Putnis, C. V. (1996) **The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium**. *Journal of sedimentary Research* 66, 482-491.
- Fernández-Díaz, L., Astilleros, J. M., Pina, C. M. (2006) **The morphology of calcite crystals grown in a porous medium doped with divalent cations**. *Chem. Geol.* 225, 314–321.
- Fernández-González, A., Prieto, M., Putnis, A., Lopez-Andres, S. (1999) **Concentric zoning patterns in crystallizing (Cd,Ca)CO<sub>3</sub> solid solution from aqueous solutions**. *Min. Mag.* 63, 331-343.

- Frank, F. C. (1949) **The influence of dislocations on crystal growth.** Discussions Faraday Soc., 5, 48-54.
- Franklin, M. L., Morse, J. W. (1982) **The interaction of copper with the surface of calcite.** Ocean Sci. Engn. 7, 147-174.
- Freeland-Graves, J. H., Bales, C. W., Behmardi, F. (1987) **Manganese requirements of humans.** In: Kies C, ed. Nutritional bioavailability of manganese. Washington, DC, American Chemical Society.
- Friedman, B. J., Freeland-Graves, J. H., Bales, C. W., Behmardi, F., Shorey-Kutschke, R. L., Willis, R. A., Crosby, J. B., Trickett, P. C., Houston, S. D. (1987) **Manganese balance and clinical observations in young men fed a manganese-deficient diet.** Journal of nutrition 117, 133–143.
- Freij, S., Putnis, A., Astilleros, J.M. (2004) **Nanoscale observations of the effect of Cobalt on calcite growth and dissolution.** J. Cryst. Growth, 267, 288-300.
- Friberg, L., Nordberg, G. F., Vouk, V. B. (1979) **Handbook on the toxicology of metals.** Amsterdam, Elsevier/North Holland Biomedical Press.
- Fubini, B., Stone, F. (1983) **Physicochemical properties of manganese carbonate-calcium carbonate and manganese oxide-calcium oxide solid solutions.** J. Chem. Soc. Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases 79 (5), 1215-1227.
- Fuller, C.C., Davis, J.A. (1987) **Processes and kinetics of Cd<sup>2+</sup> sorption by a calcareous aquifer sand.** Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1491-1502.
- Ganor, J., Lasaga, A.C. (1998) **Simple mechanistic models for inhibition of a dissolution reaction.** Geochim. Cosmochim. Acta 62 (8), 1295-1306.
- Garin, A. M., VanCappellen, P., Charlet, L. (2003) **Aqueous cadmium uptake by calcite: A stirred flow-through reactor study.** Geochim. Cosmochim. Acta 67, 2763–2774.

- Garrels, R. M., Stine, L. O. (1948) **Replacement of calcite by atacamite in copper chloride solutions.** *Economic Geology* 43, 21-30.
- Garrels, R. M., Thompson, M. E., Siever, R. (1960) **Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure.** *Am. J. Sci.* 258, 402-418.
- Glynn, P. D., Reardon, E. J. (1990) **Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation.** *Ame. J. Sci.* 290, 164-201.
- Glynn, P. D., Reardon, E. J., Plummer, N. L., Busenberg, E. (1990) **Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 54 (2), 267-282.
- Glynn, P. D. Reardon, E. J., Plummer, L. N., Busenberg, E. (1992) **Reply to Dr. Stoessell's Comment on "Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems".** *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2559-2572.
- Glynn, P. D. (2000) **Solid-solution solubilities and thermodynamics: Sulfates, carbonates and halides.** *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 40 (Sulfate Minerals), 481-511.
- Godelitsas, A., Astilleros, J. M., Hallam, K., Harissopoulos, S., Putnis, A. (2003) **Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions.** *Environ. Sci. Technol.* 37, 3351-3360.
- Goldstein, S., Czapski, G. (1986) **The role and mechanism of metal ions and their complexes in enhancing damage in biological systems or in protecting these systems from the toxicity of O<sup>2</sup>.** *J Free Radic Biol Med*, 2(1), 3-11.
- Graedel, T. E. (1978) **Inorganic elements, hydrides, oxides, and carbonates. In: Chemical compounds in the atmosphere.** New York, NY, Academic Press, pp. 35-41, 44-49.

- Graf, D. L. (1961) **Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates**. Am. Min. 46, 1283-1316.
- Grant, L. D., Elias, R., Nicholson, W., Goyer, R., Olem, H. (1990) **Indirect health effects associated with acidic deposition**. In: State of science and technology. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP), pp 23-33 (Report No. 23).
- Gratz, A. J., Hillner, P. E., Hansma, P. K. (1993) **Step dynamics and spiral growth on calcite**. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 491.
- Gray, N. F. (2008) **Drinking water quality. Problems and solutions**, 2th edition. Cambridge University Press, New York, 520 pp
- Guest, C. A., Schulze, D. G., Thompson, I. A., Huber, D. M. (2002) **Correlating Manganese X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectra with Extractable Soil Manganese**. Soil Sci. Soc. Am. J. 66, 1172-1181.
- Guggenheim, E. A. (1937) **Theoretical basis of Raoult's law**. Transactions of the Faraday Society, 33, 151-159.
- Gutjahr, A., Dabringhaus, H., Lacmann, R. (1996) **Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO<sub>3</sub> polymorphs calcite and aragonite; I. Growth and dissolution rates in water**. J. Crys. Growth 158, 296-309.
- Hamdona, S. K., Al Hadad, U. A. (2007) **Crystallization of calcium sulfate dihydrate in the presence of some metal ions**. J. Cryst. Growth 299, 146-151.
- Hansen, A. M., Leckie, J. O., Mandelli, E. F., Altmann, R. S. (1990) **Study of copper (II) association with dissolved organic matter in surface waters of three Mexican coastal lagoons**. Environ. Sci. Technol. 24, 683-688.
- Hay, M. B., Workman, R. K., Manne, S. (2003) **Mechanisms of metal ion sorption on calcite: Composition mapping by lateral force microscopy**. Langmuir 19 (9) 3727-3740.

- He, Y. T., Traina, S. J. (2005) **Cr(VI) Reduction and Immobilization by Magnetite under Alkaline pH Conditions: The Role of Passivation**. Environ. Sci. Technol. 39, 4499-4504.
- Hedberg, T., Vik, A. E., Ferguson, J. ed. (1996) **Report from the International Seminar and Workshop on Internal Corrosion in Water Distribution Systems**, Göteborg, 22-27 May 1995. Göteborg, Sweden, Göteborg University.
- Heijnen, W. M. M. (1985) **The morphology of gel grown calcite**. N. Jb. Miner. Mh. 8, 357.
- Helgeson, H. C. (1968) **Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions-I. Thermodynamic relations**. Geochim. Cosmochim. Acta 32, 853-877.
- Heydemann, A. (1959) **Adsorption aus sehr verdünnten kupferlösungen an reinen tonmineralen**. Geochim. Cosmochim. Acta 15, 305-329.
- Hildebrand, J. H. (1936) **Solubility of non-electrolytes**. 2<sup>nd</sup> ed. American Chemical Society, Monograph no. 17, 203pp.
- Hillner, P. E., Gratz, A. J., Manne, S., Hansma, P. K. (1992a). **Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time**. Geology, vol 20, 359-362.
- Hillner, P.E., Manne, S., Gratz, A.J., Hansma, P.K. (1992b) **AFM images of dissolution and growth on a calcite crystal**. Ultramicroscopy 42-44, 1387-1393.
- Holten, T., Jamtveit, B., Meakin, P. (2000) **Noise and oscillatory zoning of minerals**. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 1893-1904.
- Huttenhuis, M. H. J., Oudenampsen, A. (1988) **Fe<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> acting as competitive impurities in the crystallization process of potassium hydrogen phthalate from solutions**. Journal of Crystal Growth 93, 513-529.

- Isoyama, M., Wada, S. I. (2007) **Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil.** *J. Hazard. Mat.*, 143, 636-642.
- Jakobsen, R., Postma, D. (1989) **Formation and solid solution behavior of Ca-rhodochrosites in marine muds of the Baltic deep.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2639-2648.
- Jambor, J. L., Dutrizac, J. E., Roberts, A. C., Grice, J. D., Szymanski, J. T. (1996) **Clinoatacamite, a new polymorph of  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  and its relationship to paratacamite and "Anarakite".** *The Canadian Mineralogist* 34, 61-72.
- Jensen, D. L., Boddum, J. K., Tjell, J. C., Christensen, T. H. (2002) **The solubility of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) in anaerobic aquatic environments.** *Appl. Geochem.* 17, 503-511.
- Jordan, G., Higgins, S. R., Eggleston, C. M., Knauss, K. G., Schmahl, W. W. (2001) **Dissolution kinetics of magnesite in acidic aqueous solution, a hydrothermal atomic force microscopy (HAFM) study: Step orientation and kink dynamics.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 4257-4266.
- Jordan, G., Pokrovsky, O. S., Guichet, X., Schmahl, W. W. (2007) **Organic and inorganic ligand effects on magnesite dissolution at 100 °C and pH=5 to 10.** *Chem. Geol.*, 242, 487-499.
- Jun, Y. S., Kendall, T., Martin, S., Friend, C., Vlassak, J. (2005) **Heteroepitaxial Nucleation and Oriented Growth of Manganese Oxide Islands on Carbonate Minerals under Aqueous Conditions.** *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1239-1249.
- Katsikopoulos, D., Fernández-González, A., Prieto, A. C., Prieto, M. (2008) **Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments.** *Chem. Geol.* 254, 87-100.

- Katsikopoulos, D., Fernández-González, A., Prieto, M. (2009) **Precipitation and mixing properties of the “disordered” (Mn,Ca)CO<sub>3</sub> solid solution.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6147–6161.
- Kitano, Y., Kanamori, N., Yoshioka, S. (1976) **Adsorption of zinc and copper ions on calcite and aragonite and its influence on the transformation of aragonite to calcite.** *Geochemical Journal*, Vol. 10, pp. 175-179.
- Königsberger, E., Hausner, R., Gamsjäger, H. (1991) **Solid solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system CdCO<sub>3</sub> – CaCO<sub>3</sub> – CO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3505-3514.
- Kornicker, W. A., Morse, J. W., Damasceno, R. N. (1985) **The chemistry of Co<sup>2+</sup> interaction with calcite and aragonite surfaces.** *Chem. Geol.* 53, 229-236.
- Kucherov, A. V., Slinkin, A. A., Kondratev, D. A., Bondarenko, T. N., Rubinstein, A. M., Minachev, Kh. M. (1985). **Cu<sup>2+</sup>-cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5: e.s.r.-study.** *Zeolites* 5, 320–324.
- Lasaga, A. C. (1998) **Kinetic theory in the earth sciences.** Princeton University Press, Princeton, New Jersey. 728 pp.
- Lea, A. S., Amonette, J. E., Baer, D. R., Liang, Y., Colton, N. G. (2001) **Microscopic effects of carbonate, manganese, and strontium ions on calcite dissolution.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 369–379.
- Lea, A.S., Hurt, T.T., El-Azab, A., Amonette, J.E., Baer, D.R. (2003) **Heteroepitaxial growth of a manganese carbonate secondary nanophase on the {10 $\bar{1}$ 4} surface of calcite in solution.** *Surface Sci.* 524, 63-77.
- Lei, S., Liang, Z., Zhou, L., Tang, K. (2009) **Synthesis and morphological control of MnCO<sub>3</sub> and Mn(OH)<sub>2</sub> by a complex homogeneous precipitation method.** *Mat. Chem. and Phys.* 113, 445–450.

- Liang, Y., Baer, D.R. (1997) **Anisotropic dissolution at the  $\text{CaCO}_3$  ( $10\bar{1}4$ )-water interface**. *Surface Sci.* 373, 275-287.
- Liang, Y., Baer, D.R., McCoy, J.M., Amonette, J.E., LaFemina, J.P. (1996a) **Dissolutions kinetics at the calcite-water interface**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (23), 4883-4887.
- Linder, M. C., Hazegh-Azam, M. (1996) **Copper biochemistry and molecular biology**. *Am J Clin Nutr*, 63, 797s-811s.
- Lippmann, F. (1980) **Phase diagrams depicting the aqueous solubility of mineral systems**. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlung*, 139 (1), 1-25.
- Lippmann, F. (1982) **Stable and metastable solubility diagrams for the system  $\text{CaCO}_3$ - $\text{MgCO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  at ordinary temperature**. *Bull. Miner.* 105, 273-279.
- Lorens, R. B. (1981) **Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 553-561.
- Lustigman, B., McCormick, J. M., Dale, G., McLaughlin, J. J. A. (1985) **Effect of increasing copper and salinity on glycerol production by *Dunaliella salina***. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 38 (2), 359-362.
- Lu, F-Q., Smith, J. V., Sutton, S. R., Rivers, M. L., Davies, A. M. (1989) **Synchrotron X-ray fluorescence analysis of rock-forming minerals**. *Chem. Geol.* 75, 123-143.
- MARCO (1989) **Copper**. Birmingham, UK, Market Analysis and Research Company.
- Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R., Ishizawa, N. (1995) **Electron density and optical anisotropy in rhombohedral carbonates., III. Synchrotron X-ray studies of  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  and  $\text{MnCO}_3$** . *Acta Crystallographica Section B*, 51, 929-939.

- McBeath, M. K., Rock, P. A., Casey, W. H., Mandell, G. K. (1998) **Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solutions: Part 3. The  $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$  system at 298 K and 1 bar.** *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62 (16), 2799-2808.
- McBride, M. B. (1979) **Chemisorption and precipitation of  $\text{Mn}^{2+}$  at  $\text{CaCO}_3$  surfaces.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43, 693-698.
- McBride, M. B. (1980) **Chemisorption of  $\text{Cd}^{2+}$  on calcite surfaces.** *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 26-28.
- McKeown, D. A., Post, J. E. (2001) **Characterization of manganese oxide mineralogy in rock varnish and dendrites using X-ray absorption spectroscopy.** *Am. Min.* 86, 701-713.
- McNeil, M. B., Little, B. J. (1992) **Corrosion mechanisms for copper and silver objects in near-surface environments.** *Journal of the American Institute for Conservation* 31, 355–366.
- Misaelides, P., Godelitsas, A., Stephan, A., Meijer, J., Roles, C., Harissoloulos, S., Kokkoris, M., Filippidis, A. (1998) **Application of proton microprobe and  $^{12}\text{C}$ -Rutherford backscattering spectroscopy to the identificación of  $\text{Hg(II)}$ -cations sorbed by granite minerals.** *Radiochimica Acta* 83 (1), 43-48.
- Moore, J. W. (1990) **Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities.** Springer, NY, pp. 334.
- Mucci A. and Morse J. W. (1983) **The incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Sr}^{2+}$  into calcite overgrowths.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 217–233.
- Mullin, J.W. (1993) **Crystallization.** Butterworth-Heinemann de., 527p.

- Nassrallah-Aboukaïs, N., Boughriet, A., Fischer, J. C., Wartel, M., Langelin, H. R., Aboukaïs, A. (1996) **Electron paramagnetic resonance (EPR) study of Cu<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> ions interacting as probes with calcium carbonate during the transformation of vaterite into cubic calcite.** *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92, 3211–3216.
- Nassrallah-Aboukaïs, N., Boughriet, A., Laureyns, J., Aboukaïs, A., Fischer, J. C., Langelin, H. R., Wartel, M. (1998) **Transformation of vaterite into cubic calcite in the presence of copper (II) species.** *Chem. Mat.* 10, 238–243.
- Neubecker, T. A., Allen, H. E. (1983) **The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters--A review.** *Water Res.* 17, 1-14.
- Nriagu, J. O. ed. (1979b) **Copper in the environment: Part 1. Ecological cycling.** New York, John Wiley & Sons Ltd, pp 43-75.
- Nriagu, J. O., Pacyna, J. M. (1988) **Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.** *Nature* 333(6169), 134-139.
- Owczarek, I., Sangwal, K. (1990) **Effect of impurities on the growth of KDP crystals on the mechanism of adsorption on {100} faces from tapering data.** *Journal of Crystal Growth* 99, 827-831.
- Orechovska, J., Misaelides, P., Godelitsas, A., Rajec, P., Klewe-Nebenius, H., Noli, F., Pavlidou, E. (1999) **Investigation of HEU-type zeolite crystals after interaction with Sr<sup>2+</sup> cations in aqueous solution using nuclear and surface analytical techniques.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 241 (3), 519-527.
- Papadopoulos, P., Rowell, D. L. (1989) **The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces.** *J. Soil Sci.* 40, 39–48.
- Paquette, J., Reeder, R. J. (1995) **Relationship between surface structure, growth mechanism, and trace elements incorporation in calcite.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 735.

- Parkhurst D.L., Appelo, C.A.J. (1999) **User's Guide to PHREEQC (Version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.** U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 99-4259, 310 p.
- Percival, S. S. (1995) **Neutropenia caused by copper deficiency: possible mechanisms of action.** *Nutr Rev*, 53, 59-66.
- Pérez-Garrido, C., Fernández-Díaz, L., Pina, C. M., Prieto, M. (2007) **In situ AFM observations of the interaction between calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces and Cd-bearing aqueous solutions.** *Surface Sci.* 601, 5499–5509.
- Pérez-Garrido, C., Astilleros, J. M., Fernández-Díaz, L., Prieto, M. (2009) **In situ AFM study of the interaction between calcite {10 $\bar{1}$ 4} surfaces and supersaturated Mn<sup>2+</sup> – CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> aqueous solutions.** *J. Cryst. Growth* 311, 4730–4739.
- Phillips, C. S. G., Williams, R. J. P. (1965) **Inorganic Chemistry.** Oxford University press 80, pp 152.
- Pina, C. M., Enders, M., Putnis, A. (2000a) **The compositions of solid solutions crystallising from aqueous solutions; the influence of supersaturation and growth mechanisms.** *Chem. Geology* 168, 195-210.
- Pina, C. M., Fernández-Díaz, L., Prieto, M., Putnis, A. (2000b) **In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallisation reaction: The phosgenite-cerussite transformation.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 215-221.
- Plummer, L.N., Busenberg, E. (1982) **The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, an a evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 46 (6), 1011-1040.
- Pollard, A. M., Thomas, R. G., Williams, P. A. (1989) **Synthesis and stabilities of the basic copper(II) chlorides atacamite, paratacamite and botallackite.** *Min. Mag.* 53, 557-563.

- Prieto, M., Putnis, A., Fernandez-Diaz, 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.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Putnis, A., Fernández, L. (1997) **Nucleation, growth and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO<sub>3</sub>, Ba(SO<sub>4</sub>,CrO<sub>4</sub>), (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> and (Cd,Ca)CO<sub>3</sub> solid solutions from aqueous solution**. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 3383-3397.
- Prieto, M., Fernández-González, A., Martín-Díaz, R. (2002) **Sorption of chromate ions diffusing through barite-hydrogel composites: Implications for the fate and transport of chromium in the environment**. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 783–795.
- 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.
- Prieto, M. (2009) **Thermodynamics of Solid Solution – Aqueous Solution Systems**. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 70, 47-85.
- Putnis, A., Fernández-Díaz, L., Prieto, M. (1992) **Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> solid solution**. Nature 358, 743-745.
- Reeder, R. J. (1983) **Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates**. Reviews in Mineralogy 11, 1-47.
- Reeder, R. J. (1996) **Interactions of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth**. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 1543-1552.
- Ressler, T. (1997) **WinXAS : A New Software Package not only for the Analysis of Energy-Dispersive XAS Data**. J. Phys IV 7 (C2), 269-270.

- Ruiz-Agudo, E., Putnis, C. V., Jiménez-López, C., Rodríguez-Navarro, C. (2009) **An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 3201–3217.
- Ruiz-Agudo, E., Kowacz, M., Putnis, C. V., Putnis, A. (2010) **The role of background electrolytes on the kinetics and mechanism of calcite dissolution.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 74 (4), 1256-1267.
- Sanchez-Pastor, N., Pina, C.M., Astilleros, J.M., Fernandez-Diaz, L., Putnis, A. (2005) **Epitaxial growth of celestite on barite (001) face at a molecular scale.** *Surface Sci.* 581, 225-235.
- Sanchez-Pastor, N., Pina, C.M., Fernandez-Diaz, L., 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.** *Surface Sci.* 600 (6), 1369-1381.
- Sangwal, K., Rodríguez-Clemente, R. (1991) **Surface Morphology of Crystalline Solids.** Trans Tech, Zurich.
- Schosseler, P. M., Wehrli, B., Schweiger, A. (1997) **Complexation of Copper(II) with Carbonate Ligands in Aqueous Solution: A CW and Pulse EPR Study.** *Inorg. Chem.* 36, 4490-4499.
- Schosseler, P. M., Wehrli, B., Schweiger, A. (1999) **Uptake of Cu<sup>2+</sup> by the calcium carbonates vaterite and calcite as studied by continuous wave (CW) and pulse electron paramagnetic resonance.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (13/14), 1955–1967.
- Shtukenberg, A. G., Astilleros, J. M., Putnis, A. (2005) **Nanoscale observations of the epitaxial growth of hashemite on barite (001).** *Surf. Sci.* 590, 212–223.
- Shock, E. L., Sassani, D. C., Willis, M., Sverjensky, D. A. (1996) **Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (5), 907-950.

- Slooff, W., Cleven, R. F. M. J., Janus, J. A., Ros, J. P. M. (1989) **Integrated criteria document copper**. Bilthoven, The Netherlands, Nacional Institute of Public Health and Environmental Protection, 147 pp (Report No. 758474009).
- Sposito, G. (1986) **Distinguishing adsorption from surface precipitation**. In Davis, J. A., Hayes K. F. (Eds) *Geochemical processes of mineral surfaces*. ACS Symposium Series 323pp, 217-228.
- Staudt, W.J., Reeder, R.J., Schoonen, M.A.A. (1994) **Surface structural controls on compositional zoning of  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{SeO}_4^{2-}$  in synthetic calcite crystals**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2087-2098.
- Steger, H. F. (1973) **On the mechanism of the adsorption of trace copper by bentonite**. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 21, pp, 429-436.
- Stiff, M. J. (1971) **The chemical states of copper in polluted fresh water and a scheme of analysis to differential them**. *Water Res*, 5, 585-599.
- Stipp, S.L., Parks, G.A., Nordstrom, D.K., Leckie, J.O. (1993) **Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavita,  $\text{CdCO}_3$  (s), and aqueous association constants for the Cd(II)- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  system**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2699-2713.
- Stumm, W., Morgan, J. J. (1995) **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3rd Edition**. John Wiley & Sons Inc., NY, pp. 1040.
- Sunagawa, I., (1987) **Morphology of minerals**. In: *Morphology of crystals*, Ed. by I. Sunagawa. Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB) Tokyo.
- Teng, H.H., Dove, P.M., Orme, C.A., De Yoreo, J.J. (1998) **Thermodynamics of calcite growth: Baseline for understanding biomineral formation**. *Science* 282, 724-727.

- Teng, H.H., Dove, P.M., De Yoreo, J.J. (2000) **Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationship to macroscopic rate laws.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (13), 2255-2266.
- Terjesen, S.G., Erga, O., Thorsen, G., Ve, A. (1961) **Phase boundary processes as rate determining steps in reactions between solids and liquids: the inhibitory action of metal ions on the formation of calcium bicarbonate by the reaction of calcite with aqueous carbon dioxide.** *Chem. Eng. Sci.* 14 (1), 277–288.
- 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.
- Thompson, J. B. Jr., Waldbaum, D., R. (1969) **Analisis of the two-phase region halite-sylvite in the sodium chloride-potassium chloride system.** *Geochim. Cosmochim. Acta* 33 (6), 671-690.
- Thortenson, D. C., Plummer, L. N. (1977) **Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in aqueous phase example: the magnesian calcite.** *Amer. J. Sci.* 277, 1203-1223.
- Traina, S.J., Laperche, V. (1999) **Contaminant bioavailability in soils, sediments, and aquatic environments.** *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3365–3371.
- Tuddenham, W. M., Dougall, P. A. (1978) **Copper.** In: Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 3rd ed. New York, John Wiley & Sons Ltd, pp 819-869.
- Van Rosmalem, G.M., Bennema, P. (1990) **Characterizacion of additive performance of crystallization: Habit modification.** *Journal of Crystal Growth*, 99, 1052-1060.
- Vavouraki, A. I., Putnis, C. V., Putnis, A., Koutsoukos, P. G. (2008) **An Atomic Force Microscopy study of the growth of calcite in the presence of sodium sulfate.** *Chemical Geology* 253, 241-251

- Vinson, M. D., Arvidson, R. S., Luttge, A. (2007) **Kinetic inhibition of calcite (104) dissolution by aqueous manganese(II)**. *J. Cryst. Growth* 307, 116-125.
- Volmer, M. (1939) **Kinetic der Phasenbildung**. Steinkopf, Leipzig.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Halow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R. L. (1982) **The NBS tables of chemical thermodynamic properties**. *Jour. Phys. Chemical Reference Data*, v. 11, Suppl. 2, 392 p.
- Wang, X., Li, Y. (2003) **Hydrothermal reduction route to Mn(OH)<sub>2</sub> and MnCO<sub>3</sub> nanocrystals**. *Materials Chemistry and Physics* 82, 419–422.
- Wasylenki, L. E., Dove, P. M., Wilson, D. S., De Yoreo, J. J. (2005) **Nanoscale effects of strontium on calcite growth: An in situ AFM study in the absence of vital effects**. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3017-3027.
- Wedler, F. (1994) **Biochemical and nutritional role of manganese: an overview**. In: Klimis-Tavantzis, D. J., ed. *Manganese in health and disease*. Boca Raton, FL, CRC Press, pp. 1–37.
- Westin, K. J., Rasmuson, A. C. (2005) **Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid**. *J. Colloid and Interface Sci.* 282 (2), 359-369.
- Woods, T. L., Garrels, R. M. (1986) **Phase relations of some cupric hydroxy minerals**. *Economic Geology* 81 (8), 1989-2007.
- World Health Organization (1992) **Environmental Health Criteria (EHC) 135, Cadmium**. World Health Organization, Geneva, 280pp.
- World Health Organization (1998) **Environmental Health Criteria (EHC) 200, Copper**. World Health Organization, Geneva, 360pp.

- World Health Organization (1999) **Concise International Chemical Assessment Document no. 12. Manganese and its compounds.** World Health Organization, Geneva, 42pp.
- Yang, L-X., Zhu, Y-J., Tong, H., Wang, W-W (2007) **Submicrocubes and highly oriented assemblies of MnCO<sub>3</sub> synthesized by ultrasound agitation method and their thermal transformation to nanoporous Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Ultrasonics Sonochemistry 14, 259–265.
- Yang, L-X., Liang, Y., Chen, H., Meng, Y-F., Jiang, J. (2009) **Controlled synthesis of Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnCO<sub>3</sub> in a solvothermal system.** Materials Research Bulletin 44, 1753–1759.
- Yokotani, A., Fujioka, K., Nishida, Y., Sasaki, T., Yamanaka, T., Yamanaka, Y. (1987) **Formation of macroscopic hillocks on the prismatic faces of KDP crystals due to microbes in the solution.** Journal of crystal Growth 86, 549-552.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Resch, C. T. (1991) **Sorption of divalent metals on calcite.** Geochim. Cosmochim. Acta 55, 1549-1562.
- Zhou, P., Theil, D. J. (1991) **Isolation of a metal-activated transcription factor gene from Candida glabrata by complementation in Saccharomyces cerevisiae.** Proc Natl Acad Sci (USA), 88, 6112-6116.



*Anexo*

***Capítulo 9***



## HETEROEPITAXIAL GROWTH OF $\text{MnCO}_3$ ON CALCITE (10-14)

Pérez-Garrido, Carlos<sup>1</sup> Astilleros García-Monge, José Manuel<sup>2</sup> Fernández-Díaz, Lurdes<sup>3</sup> Prieto Rubio, Manuel<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (Spain) <sup>2</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (Spain) <sup>3</sup>Departamento de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. C/ José Antonio Novais 2. 28040, Madrid (Spain) <sup>4</sup>Departamento de Geología. Universidad de Oviedo. C/ Jesús Arias de Velasco. 33005 Oviedo (Spain)

The formation of solid solutions grown from multicomponent aqueous solutions is an especially extensive phenomenon observed both in nature and laboratory, since many minerals and synthetic compounds form solid solutions with complicated zoning patterns. Compositional and oscillatory zoning can be considered as heteroepitaxy, because it suggests a growth on the substrate with very similar crystal structure but different chemical composition and lattice constants. In this work we continue the study of heteroepitaxial growth in solid solution – aqueous solution (SS–AS) systems, focusing on the processes that take place during the growth of one end-member directly on the other one. As a model system we have chosen the growth of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) on calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (104) substrate. These compounds form a solid solution crystallizing in the trigonal space group *Rc*. They have the different lattice constants:  $a_{\text{hex}} = 4.990 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 17.061 \text{ \AA}$  for calcite and  $a_{\text{hex}} = 4.780 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{hex}} = 15.66 \text{ \AA}$  for rhodochrosite. Because of their identical structure, this system is suitable to study epitaxial growth taking place in such systems.

Experiments were carried out at 25° C in situ in a fluid cell of a Digital Instruments Multimode AFM. Freshly cleaved, optically clear (104) calcite surfaces were used as substrates. The supersaturation with respect rhodochrosite ranged between 6.76 and 60.0. After an induction period, during which no dissolution was observed, nuclei of the new phase formed on the calcite substrate. This nuclei readily reach a significant height ( $2.2 \pm 0.5 \text{ nm}$ ), which remained approximately constant during their lateral spread. A clear epitaxial relationship between the islands of the new phase and the calcite (104) surface was observed, with the islands preferentially growing parallel to [42] (~ 15 times faster than [010] in the calcite substrate). This behaviour determines that they rapidly develop an elongated needle-like shape. Moreover, growth along [42] is highly anisotropic and the ends of these “needles” are differently truncated. The lateral growth of the islands leads to their coalescence and the formation of a quite homogeneous nanometric layer. This layer finally armours the calcite substrate from further interaction with the solution. The characteristics of the epitaxial growth are in agreement with a Volmer – Weber growth mechanism controlling the process. The results obtained in these experiments will be compared with other similar SS – AS systems.

→

Abs. No. **132**  
Meeting: **DMG 2008**  
submitted by: **Astilleros, José  
Manuel**  
email: **[jmastill@geo.ucm.es](mailto:jmastill@geo.ucm.es)**  
date: **2008-05-29**  
Req. presentation: **Vortrag**  
Req. session: **S09**

# INTERACCIÓN A NANOESCALA ENTRE LAS SUPERFICIES $\{10\bar{1}4\}$ DE LA CALCITA Y SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN Cd.

CARLOS PÉREZ-GARRIDO<sup>1</sup>, LURDES FERNÁNDEZ-DÍAZ<sup>1</sup>, CARLOS M. PINA<sup>1</sup> Y  
MANUEL PRIETO<sup>2</sup>

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

(2)Dpto. Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

## 1. INTRODUCCIÓN

La contaminación de las aguas superficiales por distintos metales es un problema que está adquiriendo una importancia creciente tanto en países industrializados como en vías de desarrollo (Dudley et al., 1988; Zachara et al. 1991). En concreto, la contaminación por Cd<sup>2+</sup> es especialmente perjudicial, ya que este metal se incorpora fácilmente al ciclo alimentario y tiene graves consecuencias sobre la salud pública. Es por ello que durante las últimas décadas se ha intentado desarrollar metodologías que permitan eliminar de forma efectiva metales pesados de las aguas, que los inmovilicen y que eviten que puedan incorporarse en el futuro a los ciclos geoquímicos. Varias publicaciones recientes han demostrado que es posible eliminar el cadmio disuelto en el agua mediante la formación de la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> sobre las superficies de los polimorfos del CaCO<sub>3</sub>, calcita y aragonito, (Fernández-González et al. 1999, Prieto et al. 2003, Cubillas et al. 2005). El fenómeno implica la disolución parcial de las superficies de CaCO<sub>3</sub> y la precipitación de términos ricos en cadmio de la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. Se puede hablar, por tanto, de un proceso de disolución-cristalización en el que las fuerzas conductoras son la subsaturación con respecto a la fase original (calcita o aragonito) y la sobresaturación con respecto a la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. En el caso de las superficies de calcita, la solución sólida crece como una capa homogénea que tiene carácter epitaxial y que aísla progresivamente al sustrato de calcita de la solución acuosa, evitando que la disolución progrese indefinidamente. En consecuencia, transcurrido un cierto tiempo, la superficie de los cristales de calcita deja de ser eficaz para eliminar el cadmio de la solución acuosa (Prieto et al. 2003).

El objetivo de este trabajo es estudiar mediante microscopia de fuerza atómica (AFM) las distintas etapas de la reacción entre la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita y soluciones acuosas que contienen distintas concentraciones de Cd<sup>2+</sup>.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron *in situ* sobre superficies  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita obtenidas por exfoliación de cristales naturales de calidad óptica (espato de Islandia). Los cristales recién exfoliados se colocaron en la celda de fluidos del AFM (Digital Instruments Multimode) y, antes de cada experimento, se hizo pasar agua desionizada MilliQ con el fin de limpiar la superficie y ajustar los parámetros del AFM. Esto condujo a una ligera disolución de la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, con un pequeño retroceso de los escalones de exfoliación y formación de pozos de disolución. Posteriormente, se llenó la celda con una solución acuosa de CdCl<sub>2</sub>, la cual se mantuvo estática. De este modo, se permitió que el sistema evolucionara hacia el equilibrio. Esta evolución se registró tomando imágenes de la superficie a intervalos de un minuto. Se prestó especial atención a los cambios sufridos por la morfología de los pozos de disolución y a la formación y crecimiento de islas bidimensionales. Las secuencias de imágenes obtenidas permitieron tomar medidas sistemáticas de velocidad de retroceso de los escalones previamente existentes sobre la superficie de la calcita y de velocidad de crecimiento de las islas que se forman sobre la misma. Las composiciones de las soluciones acuosas utilizadas y la duración de cada experimento se muestran en la Tabla I. Una vez finalizado cada experimento, los cristales de calcita se extrajeron de la celda del AFM, se secaron rápidamente con aire a presión y se observaron mediante microscopia electrónica de barrido (JEOL JSM 6400). La composición de las islas bidimensionales se analizó utilizando un Link-Analytical (EDS).

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

Tabla I. Concentración de las soluciones de cadmio y duración de los experimentos.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Acoplamiento disolución-cristalización

Las observaciones realizadas muestran que al poner en contacto una superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita con una solución acuosa que contiene Cd<sup>2+</sup> se inicia un proceso acoplado en el que la disolución de la superficie de calcita es acompañada por la formación de una capa bidimensional de la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. Este proceso puede interpretarse como un fenómeno de sorción por “coprecipitación” de superficie, en el cual la disolución de la superficie de calcita, término más soluble, aporta CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> al medio y conduce al progresivo aumento de la sobresaturación de la solución acuosa con respecto a los términos ricos en cadmio, y más insolubles, de la solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. Una vez que se supera la sobresaturación crítica, comienza la formación de islas bidimensionales de espesor nanométrico sobre la superficie de calcita. Estas islas tienen, presumiblemente, una composición rica en cadmio y su crecimiento implica el consumo de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la solución acuosa. Dicho consumo hace aumentar el grado de subsaturación de la solución acuosa con respecto al substrato de calcita, permitiendo que progrese su disolución. De este modo, se establece un mecanismo de retroalimentación positiva en el que la disolución de la calcita conduce a la formación de una capa de Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub>. El crecimiento de esta capa favorece a su vez la disolución de la calcita. Sin embargo, la existencia de una relación epitaxial entre la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita y la capa nanométrica de solución sólida Cd<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>CO<sub>3</sub> determina que la superficie de la calcita quede, a partir de un determinado momento, aislada de la solución acuosa. Esto impide que progrese su disolución y conduce a la detención de la transformación vía-solvente. Estas observaciones a nanoescala confirman el mecanismo propuesto por Prieto et al. (2003).

#### 3.2 Características nanotopográficas

Durante el desarrollo de esta transformación vía-solvente se producen una serie de modificaciones de las características nanotopográficas de la superficie de calcita que merecen ser comentadas. La primera modificación afecta a la morfología de los pozos de disolución, que pasan de tener la característica forma de rombo cuando la superficie está en contacto con agua pura (figura 1a) a adoptar una forma pseudoelíptica, con el radio mayor paralelo a la dirección  $[2\bar{2}1]$ , es decir, a la bisectriz obtusa del rombo inicial, cuando la superficie está en contacto con una solución que contiene Cd<sup>2+</sup> (figura 1b). Esta modificación es el resultado de la desaparición de los vértices del rombo correspondientes a los ángulos agudos y de un aumento de la rugosidad de los escalones  $[\bar{4}41]^+$  y  $[48\bar{1}]^+$  (según la notación de Staudt et al. 1994). Esta modificación morfológica también va asociada a una modificación de la velocidad de disolución de la superficie de calcita.

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

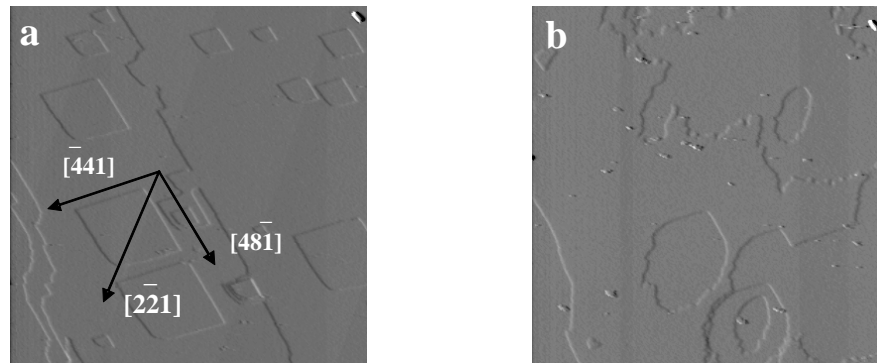


Figura 1. a) Imagen de AFM de una superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de calcita en contacto con agua destilada en la que se observa la formación de pozos de disolución. b) Imagen de AFM de la superficie de calcita en contacto con una solución con una concentración 0,025 mmol/l de  $\text{CdCl}_2$ , mostrando pozos de disolución con forma de elipse. Las imágenes tienen un tamaño de 5 x 5 micras y han sido tomadas registrando la señal de deflexión.

### 3.3. Cinética del proceso

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

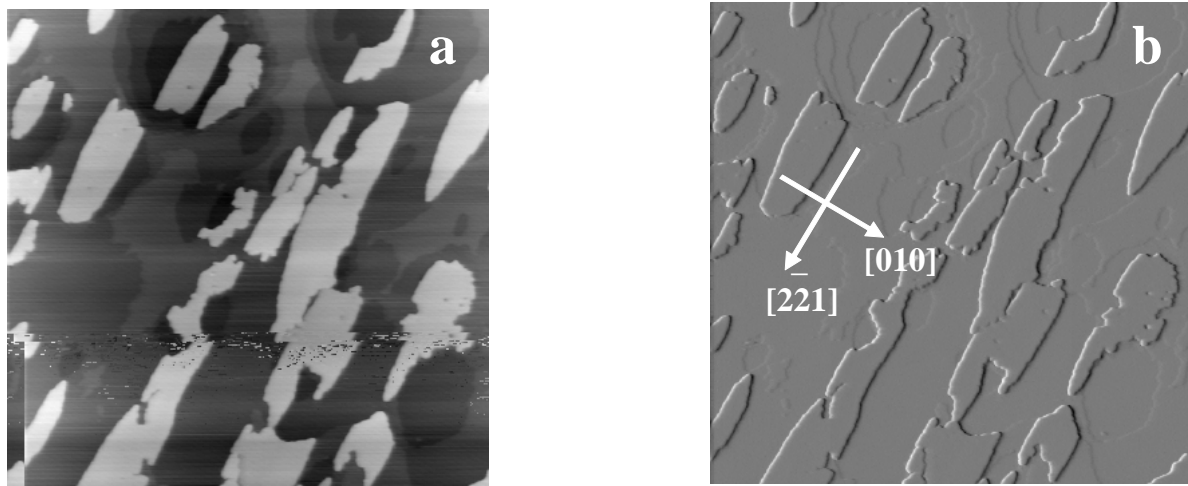


Figura 2. a) Imagen de altura de AFM mostrando la superficie de calcita en contacto con una solución de 0,025 mmol/l de  $\text{CdCl}_2$ , registrando la señal de altura, correspondiendo los tonos más claros a zonas de mayor altura y los oscuros a zonas más bajas. b) Imagen de deflexión de la misma zona. En ambos casos la anchura de las imágenes es de 5 x 5 micras.

En el momento de iniciarse la formación de islas bidimensionales sobre la superficie  $\{10\bar{1}4\}$  de la calcita, la solución acuosa tiene una relación Cd/Ca muy elevada, ya que su contenido en  $\text{Ca}^{2+}$  procede exclusivamente de la disolución del sustrato. Por tanto, las islas deben de tener una composición muy próxima al término extremo otavita ( $\text{CdCO}_3$ ). El avance lateral de estas islas muy ricas en cadmio sobre la superficie de calcita resulta energéticamente menos favorable que el crecimiento de sucesivas capas, que seguirán siendo muy ricas en cadmio, sobre dichas islas. Así, durante las primeras etapas del crecimiento, se produce un engrosamiento considerable de las islas, mientras que su avance lateral es escaso. Durante el proceso de engrosamiento se consume cadmio, mientras que continúa la disolución de la calcita, aportando calcio a la solución. En consecuencia, la relación Cd/Ca de la solución disminuye, lo que debe conducir a un enriquecimiento en calcio de las islas. La aproximación de la

