

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía



## **TESIS DOCTORAL**

**Síntesis y reactividad de minerales del grupo de la dolomita y fases  
análoga**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Carlos Pimentel Guerra**

Directores

**Carlos Manuel Pina Martínez**  
**Enrico Gneco**

**Madrid, 2017**



UNIVERSIDAD  
**COMPLUTENSE**  
MADRID

# **SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE MINERALES DEL GRUPO DE LA DOLOMITA Y FASES ANÁLOGAS**

TESIS DOCTORAL

**CARLOS PIMENTEL GUERRA**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

MADRID, 2017

Dirigida por el Dr. Carlos Manuel Pina Martínez y el Dr. Enrico Gnecco

Departamento de Cristalografía y Mineralogía

Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

Departamento de Geomateriales

Instituto de Geociencias (CSIC-UCM)





UNIVERSIDAD  
COMPLUTENSE  
MADRID

# SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE MINERALES DEL GRUPO DE LA DOLOMITA Y FASES ANÁLOGAS

TESIS DOCTORAL

**CARLOS PIMENTEL GUERRA**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
GEOLOGÍA E INGENIERÍA GEOLÓGICA (RD 1393/2007) CON MENCIÓN  
EUROPEA POR LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

MADRID, 2017

Vº Bº de los directores de la Tesis:

Dr. Carlos M. Pina Martínez

Dr. Enrico Gnecco



Esta Tesis Doctoral se realizó en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía de la Universidad Complutense de Madrid, y en el Departamento de Geomateriales del Instituto de Geociencias (CSIC-UCM), bajo la dirección del Dr. Carlos Manuel Pina Martínez y del Dr. Enrico Gnecco.

Este trabajo ha sido financiado mediante una beca de Formación de Profesorado Universitario (FPU) del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (MECD) y mediante el proyecto MAT2012-38810 (“Fricción a escala atómica: efectos de la anisotropía e influencia de las excitaciones mecánicas”) del Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO). Durante su realización, el autor de esta tesis ha realizado dos estancias doctorales, una en Mulhouse (Francia) y otra en Montreal (Cánada), ambas financiadas por el Programa de Formación de Profesorado Universitario del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (MECD).

Los datos y resultados mostrados en la presente Tesis Doctoral pueden considerarse una versión extendida de los publicados en artículos de revistas SCI y en capítulos de libros, que también han sido presentados en distintos congresos de ámbito nacional e internacional, durante el periodo de formación doctoral. Sin embargo, en esta tesis se incluyen datos inéditos hasta el momento y los resultados y la discusión se han desarrollado de manera más exhaustiva.



*“Depuis long-tems, mon excellent ami, j’avois reconnu que l’effervescence avec les acides n’etoit pas toujours un caractère essentiel des pierres calcaires, quoique cette propriété soit indiquée par tous les naturalistes comme le signe le plus certain auquel on peut reconnoître ce genre de pierres.”*

*(“Desde hace mucho tiempo, mi buen amigo, he sabido que la efervescencia con los ácidos no siempre fue un carácter esencial de las piedras calcáreas, aunque la propiedad fue indicada por todos los naturalistas como el más seguro signo con el que podemos reconocer estas piedras.”)*

Déodat Gratet de Dolomieu (1791)

*“No rock has attracted greater attention than dolomite”*  
*(“Ninguna roca ha recibido tanta atención como la dolomía”)*

Gustav Bischof (1859)



# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	15
<b>RESUMEN</b> .....	17
<b>ABSTRACT</b> .....	21
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	29
<b>1.1. El problema de la dolomita</b> .....	31
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	37
<b>2.1. Estructura de los minerales del grupo de la dolomita</b> .....	37
<b>2.2. Estructura de los minerales y las fases análogas a la dolomita</b> .....	40
<b>2.3. Síntesis y reactividad de los minerales del grupo de la dolomita</b> .....	41
<b>2.4. Síntesis y reactividad de los minerales y las fases análogas a la dolomita</b> .....	44
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	51
<b>4. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	55
<b>4.1. Muestras utilizadas</b> .....	55
<b>4.2. Difracción de rayos X por método de polvo</b> .....	55
4.2.1. Cálculo del ordenamiento catiónico .....	58
4.2.2. Cálculo de la cristalinidad .....	59
<b>4.3. Microscopia electrónica de barrido y análisis por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva</b> .....	59
<b>4.4. Otras técnicas de análisis químico</b> .....	60
4.4.1. Espectroscopía de absorción atómica.....	60
4.4.2. Culombimetría.....	61
4.4.3. Espectrofotometría .....	61
<b>4.5. Microscopía de fuerzas atómicas</b> .....	61
<b>4.6. Soluciones reactivas</b> .....	65
4.6.1. Preparación de soluciones sobresaturadas .....	65

4.6.2. Cálculo de productos de solubilidad a partir de las energías libres de Gibbs .....	66
<b>5. EXPERIMENTOS DE MEZCLA DE SOLUCIONES ACUOSAS.....</b>	<b>69</b>
<b>5.1. Descripción general de los experimentos.....</b>	<b>69</b>
<b>5.2. Precipitación de norsethita a partir de soluciones con cloruros .....</b>	<b>71</b>
<b>5.3. Precipitación de norsethita a partir de soluciones con nitratos .....</b>	<b>80</b>
<b>5.4. Precipitación de <math>PbMg(CO_3)_2</math> a partir de soluciones con nitratos.....</b>	<b>85</b>
<b>5.5. Precipitación de otros carbonatos dobles .....</b>	<b>92</b>
<b>5.6. Discusión de los experimentos de mezcla de soluciones acuosas.....</b>	<b>97</b>
<b>6. VARIACIONES SOBRE EL EXPERIMENTO DE LIPPMANN .....</b>	<b>105</b>
<b>6.1. Descripción de los experimentos .....</b>	<b>105</b>
<b>6.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>106</b>
<b>7. EXPERIMENTOS ENCAMINADOS A LA SÍNTESIS DE DOLOMITA .....</b>	<b>113</b>
<b>7.1. Variaciones del experimento de Liebermann para la síntesis de dolomita....</b>	<b>113</b>
7.1.1. Descripción de los experimentos .....	113
7.1.2. Resultados y discusión.....	114
<b>7.2. Experimentos con agua de mar y aditivos.....</b>	<b>123</b>
7.2.1. Descripción de los experimentos .....	123
7.2.2. Resultados y discusión.....	124
<b>8. EXPERIMENTOS SOBRE LA REACTIVIDAD DE LAS SUPERFICIES (10.4) DE DOLOMITA Y KUTNOHORITA.....</b>	<b>129</b>
<b>8.1. Descripción de los experimentos .....</b>	<b>129</b>
<b>8.2. Resultados y discusión.....</b>	<b>130</b>
8.2.1. Caracterización de la estructura de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita .....	130
8.2.2. Sobrecrecimientos de calcita .....	137
8.2.3. Sobrecrecimientos de otavita.....	150
8.2.4. Sobrecrecimientos de esferocobaltita .....	156

8.2.5. Sobrecrecimientos de zabuyelita .....	160
8.2.6. Discusión general del capítulo.....	169
<b>9. CONCLUSIONES</b> .....	173
<b>10. CONCLUSIONS</b> .....	179
<b>11. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	187
<b>12. APÉNDICES</b> .....	201
Difractogramas de las muestras naturales .....	201
Productos de solubilidad calculados a partir de las energías libres de Gibbs .....	204
Disoluciones utilizadas en los experimentos de síntesis de dolomita y fases análogas .....	205
Disoluciones utilizadas en los experimentos de reactividad de superficies .....	208
Parámetros de red de las superficies (10.4) de carbonatos .....	212
Bibliografía utilizada en los apéndices.....	214







## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mis directores de tesis Dr. Carlos M. Pina y Dr. Enrico Gnecco, que han observado y guiado el lento proceso de cristalización que, tras cuatro años de maduración, ha concluido en esta tesis doctoral.

A Carlos M. Pina en especial, no sólo por los conocimientos científicos que me ha enseñado, sino por su trato personal en el día a día. Han sido muchas las horas que hemos pasado en el laboratorio, el AFM, en congresos, en vuelos... desde que en el año 2010 iniciamos nuestra colaboración. Y aunque siempre me cita las últimas palabras pronunciadas por Roy Batty: “Todos esos momentos se perderán en el tiempo... como lágrimas en la lluvia”, he de decirle que esta vez no será así.

A mis compañeros de despacho, Dra. Eva Chicharro, Darío Chinchilla e Iris Cuesta. Cuatro años compartidos en nuestro frío habitáculo dan para muchas risas, alegrías y tristezas. A mis compañeros cafeteros del departamento de geodinámica interna, sin ellos las mañanas hubiesen sido menos productivas.

A Ángel Crespo, con quien hemos recorrido lugares “dolomíticos” para aumentar nuestra colección de muestras. A Ana Vicente, que incluso con la peor de mis muestras fue capaz de obtener unas imágenes de SEM espectaculares. Al Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) donde realicé la mayoría de los experimentos de AFM y observaciones de SEM. A Belén Soutullo e Ignacio Carabias por ayudarme con la difracción de rayos X. A Jorge Moreno y Santiago Casanova que me echaron una mano molturando muestras para poder analizarlas mediante difracción. No quiero ni contar el número de muestras que redujimos a polvo en el mortero de ágata. A Maite Borrero, Tamara González y Miriam M. Herráez, compañeras de laboratorio, por sus ganas de trabajar y su sentido del humor. A Blanca Montero, que me regaló un portátil viejo para poder monitorizar el pH y la temperatura de mis experimentos. A Concepción “Conchi” Justel, alma y motor del departamento de Cristalografía y Mineralogía.

A mis compañeros del IMDEA Nanociencia, Dr. Rubén Álvarez-Asencio y Dr. Santiago Casado, con los que durante estos años he mantenido una relación muy fructífera tanto en lo profesional como en lo personal. A Patricia Pedraz, con la que he

compartido director de tesis y con la que he podido mantener largas conversaciones científicas y personales.

Al Dr. Alexander Van Driesche por haberme dado la oportunidad de utilizar el microscopio confocal del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT) para analizar los crecimientos de calcita sobre dolomita y kutnohorita.

Au Docteur Karine Mougín qui a supervisé mes deux premières séjours du doctorat en Mulhouse (France). Le temps passé en Alsace fut beaucoup plus agréable grâce au temps passé avec elle et sa famille.

To Dr. Alfonso Mucci, who supervised my stay at the Earth and Planetary Science Department, McGill University, in Montreal (Canada) and who provided the kutnohorite sample used in this PhD Thesis. Also to Dr. Sanoop Kumar Veetil, Olivier Sulpis and Ashley Dinauer. My visit to Montreal was much better with them, sharing the free coffee time at the department and drinking Canadian beers together.

To Dr. Alejandro Fernández and Ayumi Koisi, from whom I tried to learn as much as possible in my two visits to the ESRF (Grenoble, France).

I thank you also Dr. Victor Vinograd, who calculated the enthalpy of formation of some dolomite analogues.

A mis amigas y amigos. A Pablo González por ayudarme con las traducciones del francés. A Leticia Patón y Laura Gómez, que han tenido que sufrir muchas de mis diatribas y peroratas a lo largo de todo este tiempo y que siempre han tenido una palabra amable y un bar a mano ¡Salud!

Por último, pero no por ello menos importantes, a mis padres y mi hermana, sin los que esta tesis no hubiera sido posible. Ellos han sido la estructura cristalina que me ha permitido crecer epitaxialmente para convertirme en la persona que soy.

# **Síntesis y reactividad de minerales del grupo de la dolomita y fases análogas**

## **RESUMEN**

La dolomita es un mineral carbonático de calcio y magnesio,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , ubicado en la corteza terrestre. Después de la calcita,  $\text{CaCO}_3$ , es el segundo mineral carbonático más común. Desde su descripción en 1791, la dolomita se ha intentado sintetizar en el laboratorio en condiciones de presión y temperatura ambiente utilizando un sinnúmero de metodologías, todas ellas sin éxito. En mineralogía, esto se conoce como el “problema de la dolomita”.

Esta tesis doctoral constituye una nueva contribución a la futura resolución del problema de la dolomita. En ella se presenta: (I) un estudio de los procesos de formación a presión y temperatura ambiente de minerales tipo dolomita y fases análogas a la dolomita y (II) un estudio de la reactividad de las superficies (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a diferentes carbonatos simples (calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], otavita [ $\text{CdCO}_3$ ], esferocobaltita [ $\text{CoCO}_3$ ] y zabuyelita [ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ]).

El estudio de los procesos de formación de minerales tipo dolomita y fases análogas se realizó utilizando las siguientes metodologías: (I) mezcla de soluciones acuosas, (II) maduración de fases precursoras en suspensión en soluciones acuosas, (III) maduración de fases precursoras en soluciones con ciclos de acidificación – basificación y (IV) precipitación de fases a partir de agua de mar sometida a ciclos de acidificación – basificación en presencia o ausencia de aditivos.

Mediante la maduración de mezcla de soluciones acuosas se consiguió la síntesis de las fases norsethita ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  con ordenamiento catiónico después de tiempos de maduración inferiores a 10 días. Utilizando este método se sintetizaron también las fases  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  y  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  sin ordenamiento catiónico. Además, se sintetizó norsethita en los experimentos de maduración de fases precursoras en suspensión en soluciones acuosas, aunque los

tiempos requeridos en estos experimentos fueron mayores que los de los experimentos de mezcla de soluciones.

La síntesis de dolomita no se consiguió mediante ninguna de las cuatro metodologías mencionadas anteriormente.

El estudio de la reactividad de las superficies (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita se realizó promoviendo el crecimiento de distintas fases (calcita, otavita, esferocobaltita y zabuyelita) sobre dichas superficies. Este crecimiento fue estudiado mediante microscopía de fuerzas atómicas (AFM). También se realizó un estudio nanotribológico de las fases formadas sobre las superficies mencionadas.

Los sobrecrecimientos de calcita, otavita, esferocobaltita y zabuyelita presentaron distintas características. En el caso de la calcita, la otavita y la esferocobaltita se comprobó que los crecimientos eran de tipo epitaxial. El estudio nanotribológico de los sobrecrecimientos permitió cuantificar tanto la adhesión entre sobrecrecimientos y sustratos (calcita sobre dolomita y kutnohorita), como la respuesta friccional entre la punta del AFM y los sobrecrecimientos y entre la punta del AFM y los sustratos. El que los sobrecrecimientos y los sustratos presenten un comportamiento distinto de fricción permitió identificarlos fácilmente.

Las principales conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral han sido:

(I) Los procesos de formación y ordenamiento catiónico que dan lugar a las fases tipo dolomita y a los compuestos análogos estudiados tienen distintas cinéticas dependiendo de la relación entre el tamaño de los cationes que la componen: cuanto mayor es la relación catiónica (catión<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup>), mayor es la velocidad de formación.

(II) La deshidratación de los iones Mg<sup>2+</sup> no parece ser el factor principal de la inhibición en la formación de dolomita en el laboratorio a temperatura ambiente, ya que la norsethita y el PbMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> han logrado ser sintetizados en un periodo de tiempo corto bajo las mismas condiciones y la formación de ambas fases requiere, como en el caso de la dolomita, una igual incorporación de Mg<sup>2+</sup> y de los otros cationes constituyentes (Ba<sup>2+</sup> o Pb<sup>2+</sup>) en sus redes cristalinas.

(III) Se han identificado distintos caminos de reacción para la formación de norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . También se han determinado las fases precursoras requeridas para que se produzca su cristalización y se ha monitorizado su evolución.

(IV) El crecimiento de carbonatos monocatiónicos sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita está condicionado, principalmente, por los desajustes reticulares entre los sobrecrecimientos y los sustratos. La calcita, la otavita y la esferocobaltita crecen de manera epitaxial sobre los sustratos utilizados. Esto se comprobó mediante el estudio de las imágenes de resolución atómica de AFM de las superficies del sobrecrecimiento y los sustratos en las que se observó que la estructura cristalina de los carbonatos monocatiónicos crecidos era paralela a la de los cristales de dolomita y kutnohorita sobre los que crecían. Al utilizar soluciones altamente sobresaturadas con respecto a zabuyelita, el crecimiento de esta fase es de tipo epitaxial. Sin embargo, al utilizar soluciones ligeramente sobresaturadas o subsaturadas con respecto a zabuyelita no se ha podido identificar el tipo de crecimiento, ya que no se han podido obtener imágenes de resolución atómica de las superficies de los sobrecrecimientos, por no presentar ninguna cara paralela a la superficie del sustrato o por formarse una fase amorfa.

(V) La nucleación de los carbonatos monocatiónicos (calcita y zabuyelita) se ve afectada por el proceso de barrido mediante la punta del AFM de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. Se ha observado que el barrido de las superficies con la punta del AFM produce la inhibición del crecimiento de las islas de calcita. De forma diferente, este proceso favorece el crecimiento de la fase que se forma al utilizar soluciones ligeramente sobresaturadas con respecto a zabuyelita.

(VI) Los sobrecrecimientos promovidos tienen distintos comportamientos nanotribológicos. La otavita y la esferocobaltita presentan una mayor fricción que los sustratos sobre los que crecen. La zabuyelita, sin embargo, muestra valores de fricción menores que los de los sustratos sobre los que se promovió su crecimiento. Mediante la nanomanipulación de islas de calcita sobre los sustratos empleados se ha observado que el esfuerzo de cizalla necesario para separar las islas de calcita es menor sobre dolomita (10.4) que sobre kutnohorita (10.4).

(VII) En resumen, se han determinado y monitorizado los procesos de formación de algunas fases análogas a la dolomita a temperatura ambiente. También se han estudiado el crecimiento cristalino de varios carbonatos monocatiónicos sobre dos superficies con estructura tipo dolomita. Estos resultados constituyen un punto de partida tanto para nuevos trabajos sobre cristalización de fases tipo dolomita y análogas como para la investigación de fenómenos de crecimiento cristalino sobre superficies de carbonatos dobles.

# **Synthesis and reactivity of minerals of dolomite group and analogue phases**

## **ABSTRACT**

Dolomite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , is a calcium magnesium carbonate mineral ubiquitous in the earth crust. Dolomite is the second most abundant carbonate mineral after calcite,  $\text{CaCO}_3$ . Since its first description in 1791, a number of different unsuccessful methodologies has been used to tried to synthesize dolomite in the laboratory at ambient pressure and temperature. In mineralogy, this is known as the “dolomite problem”.

This Ph.D. thesis provides a new contribution to the future resolution of the dolomite problem. The thesis comprises: (I) a study of the formation process of dolomite and dolomite analogue phases at ambient temperature and pressure and (II) a study of the reactivity of (10.4) dolomite and kutnohorite ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ) surfaces in contact with supersaturated aqueous solution with respect to various monocationic carbonates (i. e. calcite [ $\text{CaCO}_3$ ], otavite [ $\text{CdCO}_3$ ], sphaerocobaltite [ $\text{CoCO}_3$ ] and zabuyelite [ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ]).

The study of the processes leading to the formation of dolomite-like phases and dolomite analogue phases was carried out using the following methodologies: (I) mixing aqueous solutions, (II) ageing of suspended precursor phases in aqueous solutions, (III) ageing of precursor phases in solutions with acidification – basification cycles and (IV) precipitating phases using seawater and acidification – basification cycles in presence of additives.

By the ageing of the precipitates previously obtained by mixing aqueous solutions the synthesis of norsethite ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  with cationic ordering was achieved in less than 10 days. Using the same method, the phases  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$  and  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  without cationic ordering were also synthesized. Alternatively, norsethite was synthesized by the ageing of precursor phases suspended in aqueous solutions. However, the time required in these experiments of synthesis of norsethite was longer than that in the experiments by mixing solutions.

The synthesis of dolomite was not achieved by using any of the four methodologies mentioned above.

The reactivity experiments on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces was conducted by promoting the growth of different phases (i. e. calcite, otavite, sphaerocobaltite and zabuyelite) on that surfaces. These experiments were carried out using an atomic force microscopy (AFM). A nanotribological study was also performed on the substrates and overgrowths surfaces.

The calcite, otavite, sphaerocobaltite and zabuyelite overgrowths showed a different formation behaviour. In the case of calcite, otavite and sphaerocobaltite, the growth was epitaxial. The nanotribological study of the overgrowths consisted in both the quantification of the adhesion between the overgrowth and the substrate (calcite on dolomite and on kutnohorite) and the quantification of the frictional forces between the AFM tip and the overgrowths or the substrates. The different frictional response observed in the overgrowths and the substrates allowed us to distinguish them quickly.

The main conclusions drawn from this thesis are:

(I) The formation and cationic ordering processes that lead to the crystallization of the dolomite like phases and the dolomite analogues have different kinetics, mainly depending on the ratios of cationic radii ( $\text{cation}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ ): the larger the ratios, the fastest is the process.

(II) The experimental results suggest that the hydration of  $\text{Mg}^{2+}$  is not the main factor that inhibits the formation of dolomite at ambient temperature in the laboratory. Since norsethite and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  were synthesized under ambient conditions, and the formation of both phases required (as for dolomite) an equal incorporation of  $\text{Mg}^{2+}$  and the other cations (i. e.  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ ) in their structures, we can conclude that dehydration of  $\text{Mg}^{2+}$  is not a significant rate-limiting factor.

(III) Different reaction pathways towards the formation of norsethite and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  were identified. Moreover, the precursor phases of such dolomite analogue phases, as well as their evolution, were described.

(IV) The growth of monocationic carbonates on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces is mainly controlled by the lattice misfits between the overgrowths and the substrates. Calcite, otavite and sphaerocobaltite grew epitaxially on the substrates. This was verified by the analysis of the high resolution AFM images of the overgrowth and substrate surfaces, in which the crystalline structures of the monocationic carbonate of the overgrowths resulted to be parallel to the structure of the substrates. When zabuyelite highly supersaturated solutions were used, the growth of zabuyelite on these substrates is epitaxial. However, when zabuyelite slightly supersaturated or subsaturated solutions were used, the growth mechanism could not be identified, because high resolution AFM images were not obtained on those overgrowths, due to (I) there is no zabuyelite surfaces parallel to the substrate surfaces or (II) the growing phase is an amorphous phase.

(V) On the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces, the scanning with the AFM tip affects the nucleation of the phases (i. e. calcite and zabuyelite). While the nucleation of calcite islands was inhibited by the scanning, the nucleation of zabuyelite was favored by it.

(VI) The nanotribological study of the overgrowths indicates that the different overgrowths show different frictional responses. While otavite and sphaerocobaltite have a higher friction coefficient than the substrates on which they grow, zabuyelite has a lower friction coefficient than such substrates. Through nanomanipulation experiments conducted on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces, the minima shear strength required for detaching calcite islands from such surfaces were estimated. The shear strength between calcite and kutnohorite is larger than that between calcite and dolomite.

(VII) In summary, the processes leading to the formation of a number of dolomite analogue phases at ambient temperature were determined and monitorized. Moreover, the crystal growth of some monocationic carbonates on the surfaces of two minerals with dolomite structure were investigated. The results presented in thesis can be considered as a starting point for future works on the crystallization of dolomite and

dolomite analogue phases at ambient conditions, and for investigating crystal growth phenomena on the surfaces of double carbonates.





# **INTRODUCCIÓN**



## 1. INTRODUCCIÓN

La dolomita,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , es, después de la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), el segundo mineral carbonático más abundante en la corteza terrestre. La dolomita es el constituyente mayoritario de las dolomías, rocas ubicuas en la corteza terrestre a lo largo de todo el registro geológico. Se trata de un típico mineral sedimentario y diagenético, aunque también puede aparecer ocasionalmente en rocas ígneas (p. ej., carbonatitas; Woolley y Church, 2005) y metamórficas (p. ej., mármoles; Bucher y Grapes, 2011). La dolomita es, además, un mineral de gran importancia económica, dado que muchos yacimientos de relevancia para la sociedad actual aparecen encajados en dolomías. Más del 50% de los yacimientos de gas y petróleo se encuentran situados en formaciones dolomíticas (Warren, 2000). Las dolomías también actúan de roca encajante en muchos yacimientos de tipo *Mississippi Valley* con acumulaciones económicas de plomo y zinc (Warren, 2000; Leach et al., 2010).

Las dolomías fueron descritas por primera vez el 30 de enero de 1791 por Déodat de Dolomieu en una carta dirigida a su amigo Picot de la Peyrouse, la cual llevaba el título *Sur un genre de Pierres calcaires très-peu effervescentes avec les Acides, & phosphorescentes par la collision*<sup>1</sup>, que se publicó en julio de 1791 en el volumen 39 de *Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle, et sur les arts et métiers*<sup>2</sup>. En esta carta, Dolomieu describió por primera vez la existencia de una roca que se disolvía lentamente en ácido clorhídrico diluido sin producir efervescencia y que había descubierto en rocas de edificios de Roma y en las montañas del Tirol (Dolomieu, 1791), región conocida actualmente como Las Dolomitas. No fue hasta marzo del siguiente año cuando Nicolas-Théodore de Saussure propuso, en honor a Dolomieu, el nombre de *dolomie* (dolomía) para esta nueva roca (Saussure, 1792).

La primera gran controversia sobre la composición de la dolomita surgió un año después de la publicación de la carta de Dolomieu (1791) y no se resolvió hasta 16 años más tarde. En su trabajo de 1792, Saussure describe la dolomía como un carbonato doble de calcio y aluminio. Durante los siguientes años se publicaron diferentes estudios

---

<sup>1</sup> “Sobre un género de piedras calcáreas muy poco efervescentes con los ácidos y fosforescentes por la colisión.”

<sup>2</sup> “Observaciones y memorias sobre la física, sobre la historia natural y sobre las artes y oficios.”

sobre la composición de la dolomía, los cuales demostraron que el análisis realizado por Saussure en 1792 era erróneo (Tennant, 1799; Saussure, 1801). No fue hasta el año 1803, cuando Martin Heinrich Klaproth (1803) demostró claramente que la dolomía es un carbonato de calcio y magnesio. En 1808 se pone fin a la primera controversia en torno a la dolomita, cuando Dietrich Ludwig Gustav Karsten (1808) demostró que la dolomía y el espato perlado (*pearl spar*), mineral descrito por primera vez en 1779 (Woulfe, 1779), son mineralógicamente idénticos (Zenger et al., 1994).

La primera descripción teórica general de la estructura de la dolomita la realizaron William Barlow y William Jackson Pope en 1908, cuatro años antes del descubrimiento de la difracción de los rayos X por los cristales. Barlow y Pope (1908) describen la dolomita como un mineral centrosimétrico, con una simetría menor que la de la calcita, denominada romboedral tetartoedral. El modelo de Barlow y Pope (1908) propone que la estructura de la dolomita se deriva de la estructura de la calcita mediante la sustitución de la mitad de las capas de átomos de calcio por capas de átomos de magnesio de forma ordenada, lo que conduce a una disminución de la simetría. Este modelo fue confirmado 6 años más tarde mediante difracción de rayos X por William Lawrence Bragg (1914). Los primeros estudios detallados sobre la estructura de la dolomita se realizaron mediante difracción de rayos X de monocristal y se presentaron en 1923 en la reunión de la Sociedad Geológica de América (Wyckoff y Merwin, 1924a). En 1924, estas observaciones se recogieron en un libro y dos artículos (Wyckoff, 1924; Wasastjerna, 1924; Wyckoff y Merwin, 1924b). En estos trabajos se determinaron el grupo espacial, las posiciones atómicas y los parámetros de red de la estructura de la dolomita a partir de lauegramas (Fig. 1).

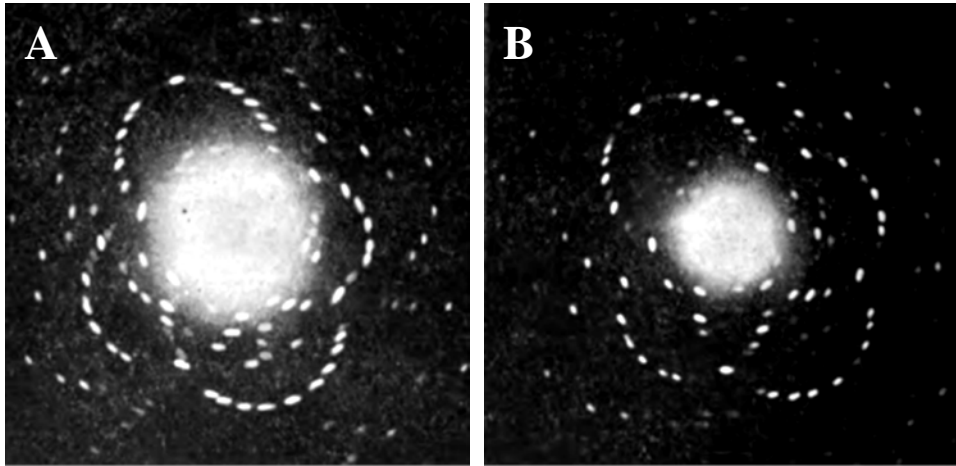


Fig. 1: (A) Lauegrama de la calcita y (B) primer lauegrama de la dolomita. La incidencia del haz de rayos X es casi perpendicular a las caras de exfoliación (10.4) de la calcita y la dolomita, por lo que el eje ternario forma un ángulo aproximado de  $44^\circ$  con respecto al haz incidente. Nótese la menor simetría (menor número de máximos de difracción) del patrón de difracción de la dolomita (figura modificada de Wyckoff, 1924).

### 1.1. El problema de la Dolomita

La segunda gran controversia sobre la dolomita sigue pendiente de resolución y es conocida en la literatura científica como “el problema de la dolomita”. Este problema puede definirse por los tres hechos que se exponen a continuación:

1. Aunque la dolomita es muy abundante en el registro geológico (Fig. 2), las dolomitas recientes (holocenas) son escasas. Las dolomías holocenas aparecen en unidades estratigráficas de hasta un metro de espesor y con una extensión de no más de unas decenas de kilómetros, en las que la abundancia de dolomita no supera el 50% del contenido mineral (Warren, 2000). En la actualidad, la dolomita se puede encontrar en ambientes sedimentarios muy restringidos como, por ejemplo, arrecifes de coral, *lagoones*, llanuras mareales, *sabkhas*, *playa-lakes* y lagos salinos (Lippmann, 1973; Warren, 2000). Un estudio exhaustivo de las regiones y de los ambientes de formación de las dolomitas holocenas puede encontrarse en el cuarto capítulo del libro *Low* –

*temperature formation of dolomite and magnesite: A comprehensive revision*<sup>3</sup> (Deelman, 2011).

2. La dolomita no precipita directamente a partir del agua de mar, la cual está, sin embargo, sobresaturada en dolomita. Tampoco precipita a partir de aquellas aguas continentales que se encuentran sobresaturadas con respecto a esta fase.

3. La dolomita no ha podido ser sintetizada en el laboratorio a temperaturas características del ciclo sedimentario, es decir, a temperaturas inferiores a las que delimitan la transición diagénesis – metamorfismo ( $150 \pm 50$  °C; Bucher y Grapes, 2011). Desde mitad del siglo XIX muchos científicos han invertido tiempo y esfuerzo en intentar sintetizar, sin éxito, dolomita en el laboratorio en condiciones ambientales (p. ej. Von Morlot, 1847; Forchhammer, 1850; Scheerer, 1866).

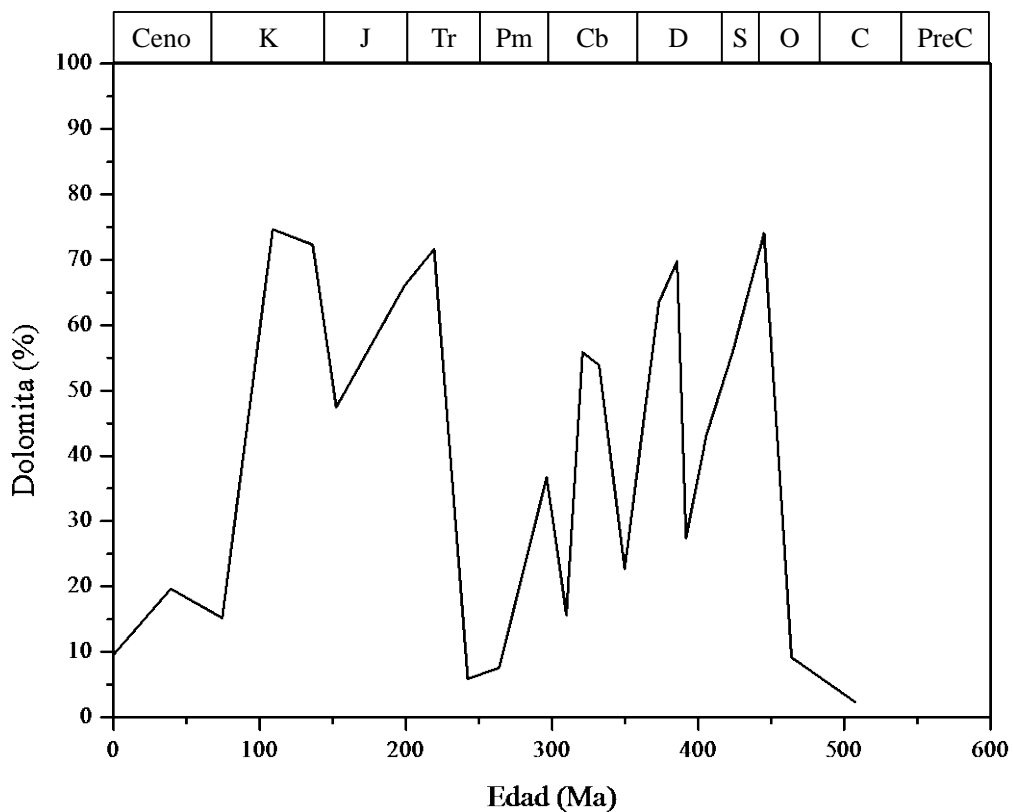


Fig. 2: Porcentaje de dolomita en el total de las rocas carbonáticas fanerozoicas (modificado de Given y Wilkinson, 1987).

<sup>3</sup> “Formación a baja temperatura de dolomita y magnesita. Una revisión completa.”

Estos tres hechos han llevado a plantearse una serie de cuestiones cuya contestación podría resolver este problema mineralógico. Las más importantes de estas cuestiones son las siguientes: ¿puede la dolomita formarse directamente a partir de soluciones acuosas o requiere de la presencia de fases precursoras, ya sean éstas cristalinas o amorfas? ¿Cuáles son los mecanismos y la cinética de cristalización de la dolomita? ¿Cómo se produce el ordenamiento catiónico? ¿Qué papel juegan la actividad biológica (presencia de microorganismos) y las condiciones fisicoquímicas de las soluciones en la formación de las dolomitas (p. ej., salinidad, pH, concentraciones)? ¿Qué influencia ejercen los tamaños relativos y la hidratación de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  sobre la precipitación (nucleación) de dolomita? ¿Cuál es el efecto de la temperatura y la presión sobre la cristalización de dolomita? ¿Cuál puede ser el efecto de los ciclos naturales en el agua en los que varían el pH y la concentración de  $\text{CO}_2$ ? ¿Cuál es el efecto de la relación Mg:Ca sobre la formación de dolomita?

Como se verá en el próximo capítulo (capítulo 2), muchos autores han tratado de responder a estas preguntas para resolver el problema de la dolomita. En los capítulos del 5 al 8 de esta tesis, se presentan nuevos resultados obtenidos en los distintos experimentos realizados para estudiar los procesos de formación de minerales tipo dolomita y en los experimentos de reacción de las superficies de dolomita, así como su discusión. Con ello se ha tratado de aportar nuevas respuestas a algunas de estas cuestiones que se espera puedan ayudar en un futuro a resolver definitivamente el problema de la dolomita. La resolución de este importante enigma mineralógico supondrá un importante hito para las ciencias geológicas, pues permitirá entender como son los procesos que conllevan la formación del segundo mineral carbonático más importante en la corteza terrestre. Además, el conocimiento de los procesos que dan lugar a la formación de dolomita en medios sedimentarios, ayudará a mejorar la comprensión del origen y las características de los yacimientos de petróleo y gas y de los yacimientos minerales de tipo *Mississippi Valley*.



# **ANTECEDENTES**



## 2. ANTECEDENTES

### 2.1. Estructura de los minerales del grupo de la dolomita

La estructura de los minerales del grupo de la dolomita se describe fácilmente partiendo de la estructura de la calcita,  $\text{CaCO}_3$ . La calcita es un carbonato trigonal, perteneciente al grupo espacial  $R\bar{3}c$ , que presenta capas alternas de  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  a lo largo del eje  $c$  (Fig. 3A). Los átomos de carbono se coordinan con 3 átomos de oxígeno para formar grupos triangulares,  $\text{CO}_3$ , que están rotados  $180^\circ$  en las sucesivas capas a lo largo del eje  $c$ . Los átomos de calcio se coordinan de forma octaédrica con 6 átomos de oxígeno, estando cada átomo de oxígeno unido a dos átomos de calcio diferentes.

En la dolomita, la mitad de los átomos de calcio son sustituidos por magnesio de forma ordenada, produciéndose una alternancia de capas de calcio y magnesio (Fig. 3B). Al igual que en el caso de la calcita, los átomos de calcio y magnesio tienen una coordinación 6, octaédrica, con los átomos de oxígeno. Esta sustitución ordenada produce la pérdida de un elemento de simetría, el plano de deslizamiento  $c$ . Por tanto, se reduce la simetría del grupo espacial  $R\bar{3}c$  de la calcita al grupo espacial  $R\bar{3}$  de la dolomita.

En el resto de minerales del grupo de la dolomita el magnesio es sustituido por otro elemento y tienen la siguiente fórmula general:  $\text{CaX}(\text{CO}_3)_2$ , donde X es manganeso en el caso de la kutnohorita ( $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ ), hierro en el de la ankerita ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ) y zinc en el de la minrecordita ( $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$ ). En la dolomita, kutnohorita y minrecordita se producen con frecuencia pequeñas sustituciones de los cationes principales por otros (magnesio, hierro, manganeso y zinc). En el caso de la ankerita, todas las muestras descritas en la literatura presentan una gran cantidad de magnesio sustituyendo al hierro. Aunque los términos kutnohorita y kutnahorita han sido utilizados indistintamente en la literatura para referirse al carbonato de calcio y manganeso, aquí se ha utilizado el término kutnohorita (“*kutnohorite*”), que es la designación oficialmente aceptada por la International Mineralogical Association (IMA, 2016).

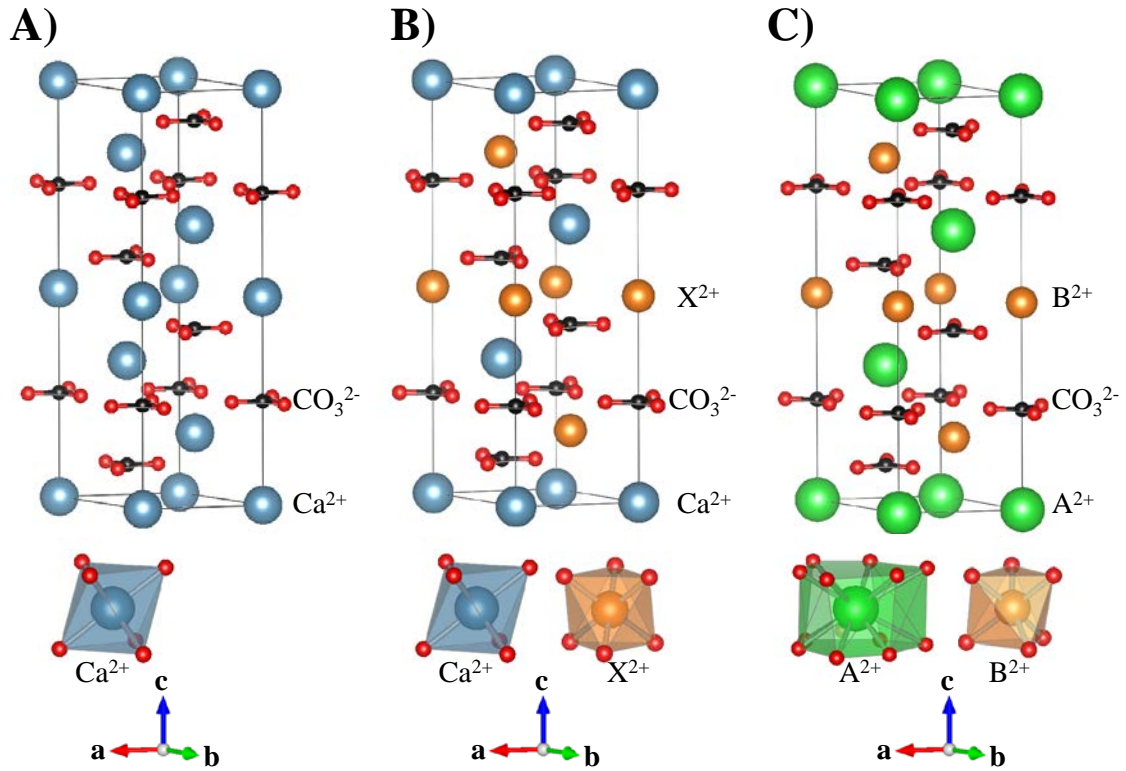


Fig. 3: Estructuras y poliedros de coordinación de la calcita, minerales del grupo de la dolomita y compuestos análogos. A) Estructura de la calcita y poliedros de coordinación del  $\text{Ca}^{2+}$  (en color azul). B) Estructura tipo dolomita y poliedros de coordinación del  $\text{Ca}^{2+}$  (en azul) y del catión  $\text{X}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  o  $\text{Zn}^{2+}$  (en naranja). C) Estructura de los compuestos análogos a la dolomita y poliedros de coordinación del catión  $\text{A}^{2+} = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  (en verde) y del catión  $\text{B}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$  (en naranja). Los átomos de carbono están representados en color negro y los de oxígeno en rojo. La proyección de las estructuras se ha realizado con el programa VESTA (Momma e Izumi, 2011).

La sustitución de la mitad de los átomos de calcio por otros elementos con un radio iónico menor hace que las estructuras de los minerales del grupo de la dolomita presenten parámetros de la celda unidad menores que los de la estructura de la calcita (Tabla 1).

Mineral	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )	Referencia
Calcita	4,99	17,06	368,07	Maslen et al., 1993
Kutnohorita	4,88	16,37	337,51	Graf, 1961
Ankerita	4,83	16,17	326,78	Reeder et al., 1989
Minrecordita	4,82	16,03	322,28	Garavelli et al., 1982
Dolomita	4,81	16,00	320,21	Miser et al., 1987

Tabla 1: Parámetros de las celdas unidad de la calcita y de los minerales del grupo de la dolomita.

En los minerales del grupo de la dolomita, la alternancia de capas ordenadas de calcio y otro catión  $X^{2+}$  ( $X^{2+} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}$ ) produce máximos de difracción que no se observan para la estructura de la calcita, por lo que aparecen nuevos picos en los difractogramas. Estos picos de difracción, denominados de superestructura o de orden (Lippmann, 1973; Gregg et al., 2015), tienen índices del tipo  $h0.l$  y  $0k.l$ , donde  $l$  es un número impar (Lippmann, 1973). Su presencia sirve para identificar las estructuras con ordenamiento catiónico. Teniendo en cuenta esto, se han propuesto diversos índices para la cuantificación del ordenamiento catiónico en minerales con estructura tipo dolomita, los cuales están basados en el cálculo de las intensidades relativas de los picos de orden (McKenzie, 1981; Schultz-Güttler, 1986). El cálculo de estos índices de ordenamiento catiónico se explicará en detalle en el apartado 4.2.1.

Otras fases con estructura tipo dolomita, que también presentan ordenamiento catiónico, han sido sintetizadas en el laboratorio, pero, sin embargo, no han sido encontradas en la naturaleza. Estas fases presentan otros elementos sustituyendo al calcio o al magnesio, como son las “dolomitas” de cadmio:  $CdMg(CO_3)_2$ ,  $CdZn(CO_3)_2$ ,  $CdMn(CO_3)_2$  (Goldsmith, 1972; Capobianco et al., 1987; Tareen et al., 1995; Bromiley et al., 2007). También se han propuesto nuevas fases que son teóricamente estables pero que, hasta el momento, no han sido sintetizadas en el laboratorio,  $CoMg(CO_3)_2$ ,  $NiMg(CO_3)_2$ ,  $CdFe(CO_3)_2$ ,  $CdCo(CO_3)_2$ ,  $CdNi(CO_3)_2$  (Goldsmith y Northrop, 1965; Taaren et al., 1995). El estudio de estas fases, tanto las sintetizadas como las propuestas teóricas realizadas por Goldsmith y Northrop (1965) y Taaren et al. (1995), podría aportar nuevos datos sobre los procesos de formación de los minerales tipo dolomita.

## 2.2. Estructura de los minerales y las fases análogas a la dolomita

Las fases análogas a la dolomita han sido denominadas homotipos (Lippmann, 1966, 1967a, b, 1973) debido a su similitud estructural con la dolomita. Estos compuestos presentan una fórmula química del tipo  $AB(\text{CO}_3)_2$  (con  $A = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$  y  $B = \text{Mg}^{2+}$  o  $\text{Mn}^{2+}$ ). La sustitución del calcio por elementos con un radio iónico mayor ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ ) modifica ligeramente la disposición de los grupos  $\text{CO}_3$  (Fig. 3C) y hace que las estructuras de las fases análogas presenten unos parámetros de red mayores que los de la dolomita (Tabla 2).

Fase	a = b (Å)	c (Å)	V (Å <sup>3</sup> )	Referencia
Norsethita $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$	5,02	16,75	365,60	Mrose et al., 1961
$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$	4,92	16,56	347,15	Lippmann, 1966
$\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$	4,91	16,44	343,24	Froese, 1967
$\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$	5,08	17,29	386,41	Böttcher et al., 2012

Tabla 2: Parámetros de las celdas unidad de las fases análogas a la dolomita.

La presencia de estos cationes con un radio iónico mayor que el del calcio produce una distorsión en la red, que transforma la estructura  $R\bar{3}$  de la dolomita en una estructura de mayor simetría con grupo espacial  $R32$ . Esta distorsión estructural afecta también a los poliedros de coordinación (Fig. 3C). Los poliedros de los cationes  $B^{2+}$  ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Mn}^{2+}$ ) presentan coordinación 6, como en los minerales de tipo dolomita, pero con los octaedros ligeramente distorsionados. Los poliedros de los cationes  $A^{2+}$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ ) presentan coordinación 12 con los átomos de oxígeno (Lippmann, 1973). En un trabajo reciente, Zeng y Böttcher (2016) han estudiado el fraccionamiento isotópico del carbono y el oxígeno en la síntesis de norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , proponiendo que el bario está coordinado con 6 oxígenos y el plomo con 8, estando el magnesio coordinado con 6 oxígenos en las dos fases. La diferencia entre los números de coordinación del  $\text{Ba}^{2+}$  y del  $\text{Pb}^{2+}$  calculados por Lippmann (1973) y por Zeng y Böttcher (2016) puede explicarse por la forma en que se definen los poliedros de

coordinación. El número de coordinación de un átomo se define por todos los átomos que están situados más próximos a él. De este modo, en las estructuras tipo norsethita, el número de coordinación depende de la distancia a la que se considere que están los átomos de oxígeno más próximos al  $Ba^{2+}$  (o al  $Pb^{2+}$ ).

Al igual que sucede con los minerales del grupo de la dolomita, la alternancia de capas de cationes  $A^{2+}$  y de capas de cationes  $B^{2+}$  produce difracción con índices  $h0.l$  y  $0k.l$  ( $l = \text{impar}$ ), ausentes en los difractogramas de la calcita, lo que permite determinar si las fases presentan ordenamiento catiónico o no. Como se ha explicado en el apartado anterior para las estructuras tipo dolomita, en los compuestos análogos de la dolomita también se puede cuantificar el ordenamiento catiónico mediante índices que utilizan los picos de orden (Pimentel y Pina, 2014, 2016).

### **2.3. Síntesis y reactividad de los minerales del grupo de la dolomita**

Desde la primera descripción de la dolomita por Dolomieu en 1791, se han realizado un gran número de experimentos encaminados a su cristalización. Los resultados presentados en los trabajos anteriores al descubrimiento de la difracción de rayos X en 1912 (Friedrich et al., 1913), aunque interesantes desde el punto de vista de la historia de la ciencia, no lo son tanto desde el punto de vista de los resultados, ya que la ausencia de difractogramas no permite comprobar si las fases obtenidas en esos trabajos fueron realmente dolomitas, esto es, con ordenamiento de Ca y Mg en sus estructuras.

Los experimentos dirigidos a sintetizar dolomita, o minerales del grupo de la dolomita, pueden dividirse en cinco tipos distintos:

1. Experimentos de mezcla de soluciones de carbonato con soluciones que contienen calcio, magnesio, sulfatos y cloruros (Von Group-Besanez, 1851; Hunt, 1859; Mitchell, 1923; Ohde y Kitano, 1978). Actualmente, este tipo de experimentos han permitido la síntesis de carbonatos hidratados de calcio y magnesio (Kelleher y Redfern, 2002; Schmidt et al., 2005).

2. Experimentos con microorganismos como posibles catalizadores en la formación de dolomita en soluciones salinas con composiciones similares a las del agua de mar (Vasconcelos et al., 1995; Vasconcelos y McKenzie, 1997; González-Muñoz et al., 2008; Krause et al., 2012; Bontognali et al., 2014). Desde la publicación en el año 1995 del trabajo de Vasconcelos et al., muchos investigadores están centrando sus esfuerzos en la síntesis de dolomita mediante la utilización de microorganismos. Los resultados son todavía controvertidos y poco concluyentes y han sido recientemente cuestionados por algunos autores (Deelman, 2011; Gregg et al., 2015).

3. Experimentos con líquidos orgánicos no acuosos (Xu et al., 2013). Estos experimentos permiten investigar el efecto de la hidratación del  $Mg^{2+}$  en la síntesis de dolomita, ya que se utilizan disolventes orgánicos (formamida [ $CH_3NO$ ]) para inducir la formación de dolomita, aunque sin éxito (Xu et al., 2013).

4. Experimentos realizados a altas temperaturas ( $> 100$  °C) y/o presiones utilizando diferentes fases precursoras, p. ej., calcita, aragonito, monohidrocalcita, carbonatos magnésicos, fases amorfas, etc... (Graf y Goldsmith, 1956; Schneider, 1976; Sibley et al., 1987; Kaczmarek y Sibley, 2011; Montes-Hernández et al., 2014; Rodríguez-Blanco et al., 2015). Aunque interesantes, los experimentos realizados a altas temperaturas están fuera de los objetivos de esta tesis.

5. Experimentos de reacción de cristales de minerales de carbonato cálcico (calcita y aragonito) con soluciones que contienen magnesio, calcio y/o carbonato (Usdowski, 1989, 1994; Land, 1998). En algunos experimentos se indujeron variaciones del pH mediante el burbujeo intermitente de  $CO_2$  con el fin de promover reacciones de disolución y cristalización (Liebermann, 1967; Deelman, 1999, 2011; Dos-Anjos et al., 2011).

Desde el punto de vista de esta tesis, los experimentos más interesantes son los presentados en el último punto, los cuales se describen a continuación de forma detallada.

El primer trabajo moderno, posterior al descubrimiento de la difracción de rayos X, en el que se afirma haber sintetizado dolomita a bajas temperaturas ( $< 100$  °C) es el

que se presenta en el artículo de Liebermann (1967). Los experimentos realizados por Liebermann (1967) consistieron en la maduración o envejecimiento (traducción del término inglés *ageing*) de cristales de calcita en soluciones con una salinidad muy elevada y compuestas por NaCl, KCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  y  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . En estas soluciones se indujeron ciclos de disolución – cristalización mediante el burbujeo de  $CO_2$  durante 12 horas (lo que hizo disminuir el pH y promovió la disolución de las fases carbonáticas) y la adición de amonio (que dio lugar al aumento de pH y a la cristalización de carbonatos). Tras la adición del amonio, el  $CO_2$  se dejó escapar durante 60 horas, después de las cuales empezó un nuevo ciclo de burbujeo. Tras 14 ciclos de disolución – cristalización (42 días), Liebermann (1967) afirmó que obtuvo dolomita ordenada en uno de sus experimentos (Experimento nº 57). Sin embargo, Liebermann no proporciona ningún difractograma en su artículo para demostrarlo. Estos experimentos fueron replicados y modificados por Deelman (1999, 2011), quien sintetizó magnesita y dolomita. Deelman (1999, 2011) obtuvo dolomita al añadir una pequeña cantidad de urea ( $CH_4N_2O$ ) a la solución inicial descrita por Liebermann (1967), por lo que propuso que la urea favorece la nucleación de dolomita. Dos Anjos et al. (2011) repitieron el experimento de Deelman (1999) con urea, pero sintetizaron magnesita en vez de dolomita quizás debido, como estos autores indican, a una temperatura demasiado alta durante el experimento: en ellos se alcanzaron los 45 °C, mientras que en los experimentos de Deelman (1999) la máxima temperatura alcanzada en la síntesis de dolomita fue de 39 °C (Dos Anjos et al., 2011).

Otra serie de experimentos en los que se afirma que se obtuvo dolomita son los propuestos por Usdowski (1989, 1994), consistentes en sumergir cristales de aragonito en soluciones de  $CaCl_2$  y  $MgCl_2$ , pero sin burbujeo de  $CO_2$  para promover ciclos de disolución – cristalización. En sus artículos, Usdowski (1989, 1994) describe la obtención de dolomita tras 7 años de reacción de los cristales de aragonito en soluciones con una concentración en magnesio de entre 5,3 y 5,7 mol/l y entre 0,87 y 1,4 mol/l de calcio. Sin embargo, cuando utilizó una solución con una concentración en magnesio de 6,0 mol/l y una concentración en calcio de 0,3 mol/l obtuvo magnesita (Usdowski, 1989, 1994). En estos trabajos, Usdowski (1989, 1994) no proporciona ningún difractograma de la dolomita que sintetizó en sus experimentos, no pudiéndose comprobar si la dolomita estaba o no ordenada. En la bibliografía, no se ha encontrado ningún otro trabajo de síntesis de dolomita y/o magnesita en el que se utilice este

protocolo experimental, probablemente debido al largo tiempo requerido para poder sintetizar estas fases.

Como ejemplo final, hay que destacar los experimentos de maduración de cristales sin ciclos de disolución – cristalización realizados por Land (1998) durante 32 años para sintetizar dolomita, en los que, sin embargo, no consiguió precipitarla. El fracaso en la síntesis de dolomita en estos experimentos demuestra la lenta cinética de los procesos de cristalización de dolomita.

#### **2.4. Síntesis y reactividad de los minerales y las fases análogas a la dolomita**

Desde su descubrimiento en el año 1961 por Mrose y colaboradores (Mrose et al., 1961), la norsethita ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y el compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  (con estructura tipo norsethita) han sido sintetizados a través de experimentos realizados a temperaturas inferiores a 100 °C. Dada la sencillez y rapidez de los experimentos de síntesis de norsethita y la similitud entre la estructura de esta fase y la de la dolomita (estructuras homotipo), los resultados obtenidos en los experimentos de síntesis de norsethita se han tenido en cuenta para tratar de explicar algunos aspectos de la formación de dolomita en condiciones ambientales (p. ej., cinética de la reacción, fases precursoras presentes o composición de la solución).

Los experimentos realizados para sintetizar norsethita y compuestos con estructura tipo norsethita pueden catalogarse en 3 grupos:

1. Experimentos de maduración de fases cristalinas precursoras en soluciones de carbonato y cloruro de magnesio (Lippmann, 1966, 1967b, 1973; Morrow y Ricketts, 1986; Böttcher et al., 1997; Pimentel y Pina, 2014a).

2. Experimentos de mezcla de una solución de carbonato con una solución de cloruros de bario y de magnesio (Hood et al., 1974; Böttcher et al., 1997, 2012).

3. Experimentos realizados a altas temperaturas (> 100 °C) y/o presiones (Chang, 1964; Froese, 1967).

De los tres tipos de experimentos presentados anteriormente para sintetizar compuestos análogos, solamente los realizados a bajas temperaturas (puntos 1 y 2) son de interés en esta tesis, por lo que serán descritos de forma más detallada.

El primer compuesto análogo a la dolomita que se sintetizó en el laboratorio a temperaturas inferiores a 100 °C fue el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . Lippmann (1966) obtiene  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  tras dejar reaccionar durante 6 meses 100 mg de cristales de cerusita,  $\text{PbCO}_3$ , con una solución de  $\text{MgCl}_2$  0,01 M y  $\text{NaHCO}_3$  0,02 M. Un año más tarde (Lippmann, 1967b), sintetiza norsethita utilizando el mismo protocolo experimental pero empleando witherita,  $\text{BaCO}_3$ , como fase precursora, en lugar de cerusita. Estos experimentos los recoge y amplía en su libro de 1973 (Lippmann, 1973), donde, además, propone dos soluciones nuevas para la transformación de witherita en norsethita. La primera solución contiene 0,01 M de  $\text{MgCl}_2$ , 0,005 M de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,0001 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0,02 M de  $\text{NaCl}$ ; y transforma 5 mg de witherita en norsethita por día. La segunda solución contiene 0,003 M de  $\text{MgCl}_2$ , 0,02 M de  $\text{NaHCO}_3$ , 0,003 M de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0,02 M de  $\text{NaCl}$ . Esta reacción presenta una cinética mucho más rápida que la observada cuando se empleó la primera solución ya que transforma 5 mg de witherita en norsethita por hora. Morrow y Ricketts (1986) repitieron los experimentos de Lippmann (1973) en un intervalo de temperaturas de entre 25 y 80 °C modificando la segunda solución propuesta en el libro de Lippmann. En todo el rango de temperaturas obtuvieron norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  pero no lograron sintetizar ni dolomita ni  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$  (otro compuesto homotipo de la dolomita). En sus experimentos, Morrow y Ricketts (1986) detectaron un valor umbral en la concentración de magnesio para la conversión de witherita en norsethita, ya que sólo lograron sintetizar norsethita cuando utilizaron soluciones con una concentración de  $\text{MgCl}_2$  de 0,03 M, es decir, 10 veces superior a la concentración de  $\text{MgCl}_2$  propuesta por Lippmann (1973). Esto parece indicar que hay una errata en el valor de la concentración de  $\text{MgCl}_2$  de la solución propuesta en el libro de Lippmann (1973) y donde dice 0,003 M debería decir 0,03 M.

La norsethita también se sintetizó utilizando un protocolo experimental en el que en vez de utilizar una fase precursora se mezclaron dos soluciones. Así, Hood et al. (1974) obtuvieron norsethita y otras fases carbonáticas tras mezclar soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M con soluciones de  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{BaCl}_2$  con distintas concentraciones y

proporciones Mg:Ba. Hood et al. (1974) centraron su trabajo en la mezcla de una solución de carbonato con una solución de  $\text{MgCl}_2$  0,1 M y  $\text{BaCl}_2$  0,06 M y obtuvieron norsethita pura tras 24 horas de reacción. Al utilizar otras concentraciones de  $\text{MgCl}_2$  y  $\text{BaCl}_2$ , la composición de los precipitados varió, presentándose la norsethita junto con witherita o carbonatos hidratados de magnesio. Cuando la concentración de uno de los cloruros fue inferior a 0,01 M, se obtuvieron únicamente witherita ( $\text{MgCl}_2 < 0,01 \text{ M}$ ) o carbonatos hidratados de magnesio ( $\text{BaCl}_2 < 0,01 \text{ M}$ ) (Fig. 4).

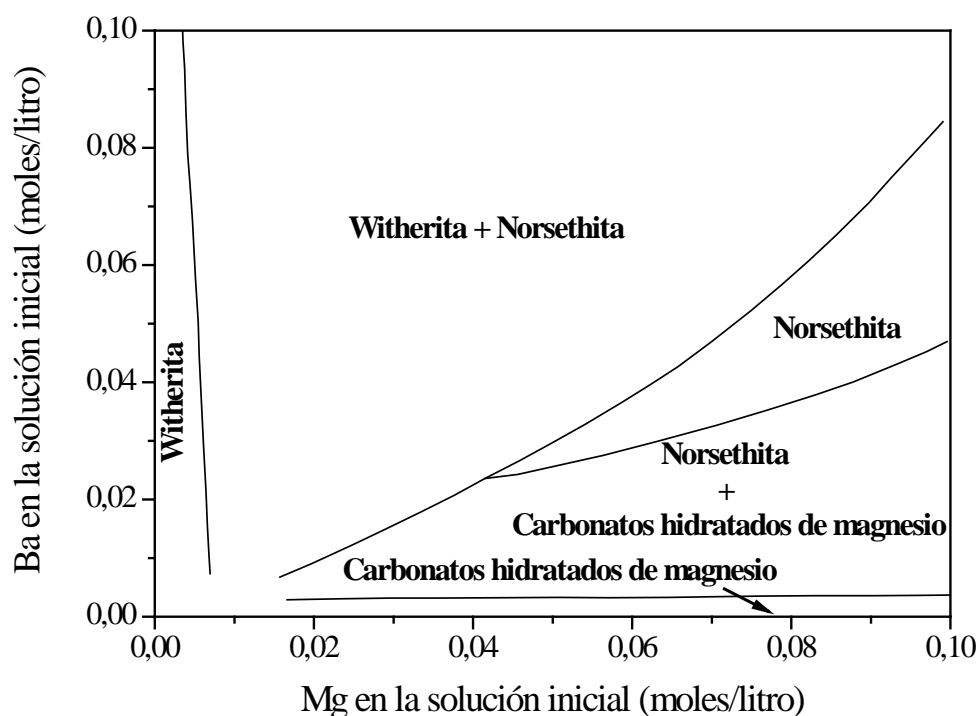


Fig. 4: Gráfico con las asociaciones minerales obtenidas al mezclar soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,5 M) con soluciones con diferentes concentraciones de  $\text{BaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  (Modificado de Hood et al., 1974).

Mediante los experimentos de mezcla de soluciones, Böttcher et al. (2012) también consiguieron sintetizar el compuesto  $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$  a temperatura ambiente. Para ello, mezclaron soluciones de  $\text{NaHCO}_3$  0,28 M con soluciones con concentraciones de 0,17 M de  $\text{BaCl}_2$  y concentraciones variables de  $\text{MnCl}_2$ , variando así las relaciones Ba:Mn. Antes de preparar las soluciones desoxigenaron el agua desionizada en la que se disolvieron los reactivos con una corriente continua de gas nitrógeno. De este modo evitaron la oxidación del  $\text{Mn}^{2+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$ . El  $\text{BaMn}(\text{CO}_3)_2$  lo sintetizaron tras dejar reaccionar una solución con una relación Ba:Mn de 0,4 con la solución de bicarbonato sódico en un reactor cerrado durante 10 días.

En este capítulo, los experimentos que se han descrito, sin pretender ser una recopilación exhaustiva, resumen la problemática en torno a la formación de la dolomita y compuestos análogos debido a restricciones estructurales, cinéticas y químicas. Algunos de los experimentos recogidos en este capítulo han sido modificados para la realización de esta tesis doctoral y sus resultados se presentan en los capítulos 5, 6 y 7.



## **OBJETIVOS**



### 3. OBJETIVOS

La presente Tesis Doctoral tiene dos objetivos principales, que a su vez pueden dividirse en varios subobjetivos más específicos.

El **primer objetivo** es el estudio de los procesos de formación en el laboratorio de los minerales del grupo de la dolomita y compuestos análogos en condiciones ambientales. Para ello, se han realizado experimentos a temperatura ambiente para la formación de las fases dolomita, norsethita,  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ , paralstonita ( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ),  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCd}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCo}(\text{CO}_3)_2$  y  $\text{CoMg}(\text{CO}_3)_2$ . Los subobjetivos en los que se divide este primer objetivo son:

- Determinación de los parámetros fisicoquímicos (p. ej., composición de las soluciones, relaciones catiónicas en las soluciones, pH,  $\text{CO}_2$ ) y las reacciones necesarias para sintetizar compuestos análogos a la dolomita en condiciones ambientales.
- Identificación y caracterización cristaloquímica de las posibles fases precursoras a los compuestos análogos a la dolomita.
- Monitorización de la evolución del tamaño, morfología, orden catiónico y cristalinidad de los compuestos análogos a la dolomita sintetizados.

El **segundo objetivo** es el estudio de la reactividad de las superficies de los minerales del grupo de la dolomita en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a distintos carbonatos. Los minerales del grupo de la dolomita utilizados como sustratos han sido la dolomita y la kutnohorita. Las soluciones acuosas utilizadas en esta tesis estaban sobresaturadas con respecto a calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), otavita ( $\text{CdCO}_3$ ), esferocobaltita ( $\text{CoCO}_3$ ) y zabuyelita ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Este estudio de la reactividad de las superficies de los minerales del grupo de la dolomita se divide en los siguientes subobjetivos:

- Caracterización estructural de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita mediante microscopía de fuerzas atómicas.

- Estudio de los mecanismos de crecimiento de distintas fases carbonáticas monocatónicas sobre superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita.
- Identificación de las estructuras de los sobrecrecimientos formados sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita.
- Estudio nanotribológico de los sobrecrecimientos y de las superficies utilizadas como sustrato.

Los resultados obtenidos se presentan y discuten en los capítulos 5, 6 y 7 (primer objetivo) y 8 (segundo objetivo). Los capítulos 9 y 10 recogen las conclusiones obtenidas en esta tesis doctoral en español y en inglés, respectivamente.

# **MATERIALES Y MÉTODOS**



## **4. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **4.1. Muestras utilizadas**

Las muestras utilizadas en los experimentos con fases precursoras (capítulos 6 y 7) fueron: calcitas de Durango (México); aragonito de Guadalajara (España); y magnesita de procedencia desconocida. Las muestras utilizadas en el capítulo 8 sobre las que se indujo la formación de crecimientos fueron: dolomitas de Eugui, Navarra (España) y kutnohoritas de Franklin, New Jersey (EE.UU.). Las muestras fueron analizadas mediante difracción de rayos X por método de polvo (DRXP) antes de la realización de los experimentos. Estos minerales han sido identificados mediante las fichas PDF 05-0586 (calcita), 41-1475 (aragonito), 86-2345 (magnesita), 11-0078 (dolomita) y 43-0695 (kutnohorita) (ver Apéndice 1).

Los productos químicos utilizados en todos los experimentos han sido adquiridos a las casas comerciales Sigma-Aldrich, Panreac y Fisher, en polvo o en solución. En todos los casos los reactivos tenían una pureza superior al 99%.

### **4.2. Difracción de rayos X por método de polvo**

Tanto los sustratos minerales utilizados para estudiar la formación de crecimientos epitaxiales como los precipitados obtenidos en los experimentos de cristalización fueron analizados mediante difracción de rayos X por método de polvo. Para ello se molieron las muestras con un mortero de ágata y se tamizaron utilizando un tamiz con una luz menor de 53  $\mu\text{m}$ . Para la realización de la difracción se utilizó un difractómetro Siemens D-500 en configuración Bragg-Brentano theta-theta, equipado con una fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas se registraron entre los 2 y los 70 grados ( $2\theta$ ), con un tamaño de paso de 0,03 grados y con un tiempo de conteo de 1 grado/segundo. Todos los difractogramas fueron analizados con los programas X Powder y DIFFRAC.EVA, utilizando la base de datos PDF-2.

En los experimentos descritos en el apartado 7.2., los precipitados obtenidos se analizaron con un difractómetro Rigaku SmartLab en configuración Bragg-Brentano

theta-theta, equipado con una fuente de radiación Cu-K $\alpha$  ( $\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Los difractogramas se registraron entre los 10 y los 70 grados ( $2\theta$ ), con un tamaño de paso de  $0,01^\circ$  y un tiempo de contaje de 1 grado/segundo. Los difractogramas se analizaron utilizando el programa X Powder.

Se han utilizado las herramientas *2D-stacking* y RIR (*Reference Intensity Ratio*) del programa X Powder (Martin, 2008). La herramienta *2D-stacking* permite apilar difractogramas y proyectarlos cenitalmente. De este modo, en el eje X del gráfico se representan los ángulos  $2\theta$ , y en el eje Y los diferentes difractogramas. Las intensidades de los difractogramas se han representado mediante un código de color que varía desde los colores grises para los valores de intensidad mínimos (el fondo de los difractogramas) hasta el rojo para las intensidades máximas (Fig. 5). Este tipo de gráficos se ha utilizado para analizar los precipitados en los experimentos de cristalización, porque permiten trabajar de una manera muy visual con muchos difractogramas relacionados temporalmente. En estos gráficos los difractogramas se han ordenado cronológicamente, lo que facilita la interpretación de la evolución de las distintas fases minerales con el tiempo. Véase como, por ejemplo, en la figura 5 la fase A desaparece con el tiempo a favor de la fase B.

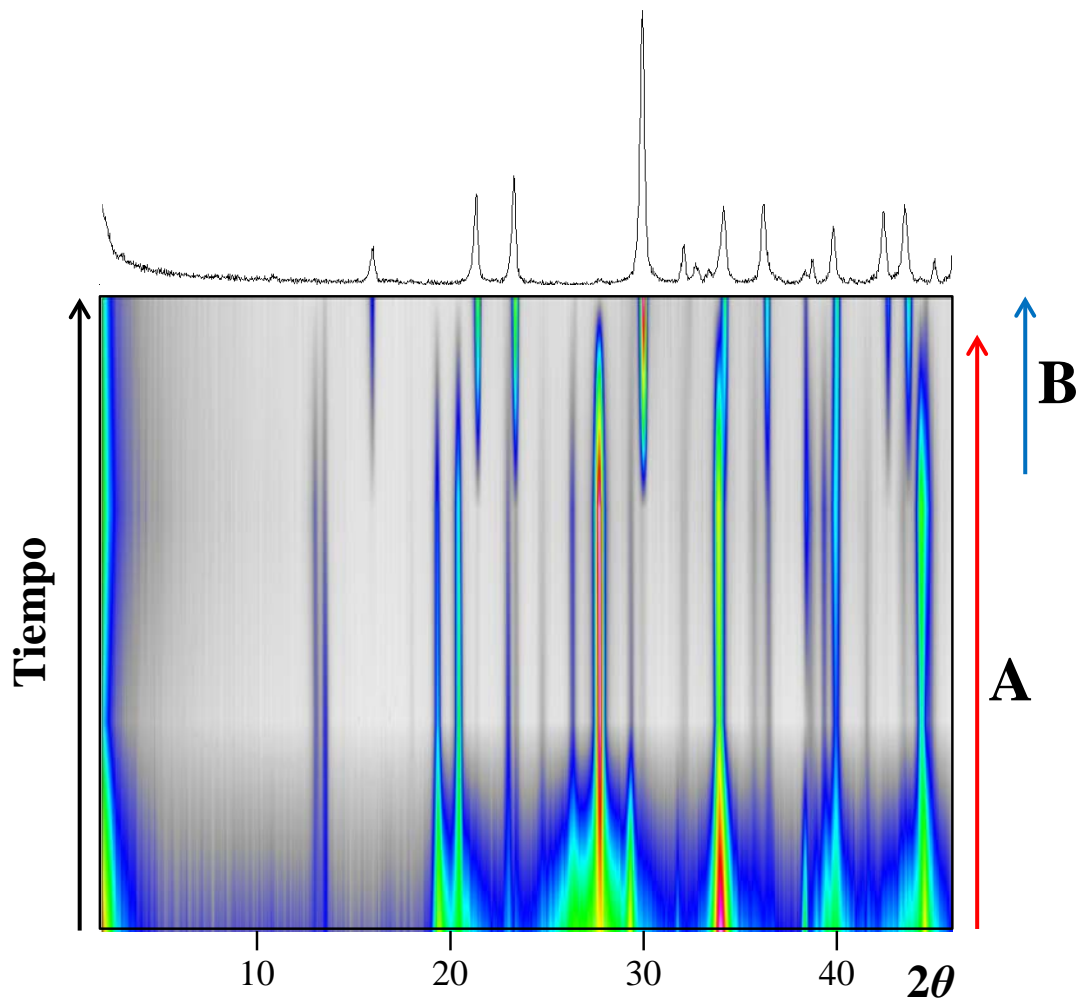


Fig. 5: Gráfico de ejemplo realizado con la herramienta *2D-stacking*. En el eje de abscisas se representan los ángulos  $2\theta$  y en el eje de ordenadas se disponen los difractogramas ordenados cronológicamente, lo que proporciona una variable temporal. Los diferentes colores indican las intensidades de los picos, siendo los grises las intensidades menores y los rojos las mayores. Las flechas de la derecha muestran como la fase A (flecha roja) desaparece con el tiempo a favor de la fase B (flecha azul). En la parte superior se muestra uno de los difractogramas con los que se ha construido el *2D-stacking*, correspondiente a la fase B.

La herramienta RIR (*Reference Intensity Ratio*), que utiliza el método RIR normalizado (Chung, 1974), permite calcular el porcentaje en peso de todas las fases identificadas en el difractograma (Hubbard y Snyder, 1988; Martin, 2008). El método RIR consiste en la realización de un ajuste por mínimos cuadrados no lineales del difractograma con los patrones de difracción de las fases identificadas contenidos en las fichas PDF-2 (Martin, 2008). Esta herramienta calcula, además, el porcentaje de fase amorfa presente en la muestra mediante el análisis estadístico del fondo del difractograma en relación a las fases cristalinas presentes y de la desviación estándar del

número de cuentas del difractograma (Martin, 2008). Dado que es difícil determinar la cantidad de fase amorfa presente y que el método se basa en una serie de aproximaciones, los resultados obtenidos del porcentaje en peso de las fases presentes deben tomarse como una estimación semicuantitativa.

#### 4.2.1. Cálculo del ordenamiento catiónico

El ordenamiento catiónico en las estructuras tipo dolomita y análogas queda evidenciado cualitativamente por la presencia de los picos de superestructura: 00.3, 10.1, 01.5, 02.1, 20.5 y 30.3. Sin embargo, el grado de ordenamiento catiónico puede cuantificarse utilizando índices de orden consistentes en el cociente entre las intensidades de las reflexiones de superestructura y las intensidades de las reflexiones de no superestructura próximas. Las intensidades de las reflexiones se miden directamente en los difractogramas y posteriormente se calculan los índices. Los índices utilizados en esta tesis fueron los propuestos por McKenzie (1981), Schultz-Güttler (1986) y Pimentel y Pina (2014):  $I_{10.1}/I_{01.2}$ ,  $I_{01.5}/I_{00.6}$  y  $I_{01.5}/I_{11.0}$  (Fig. 6). En trabajos recientes, Luth (2001) y Hammouda et al. (2011) han calculado que mediante la utilización de este método se produce una subestimación del ordenamiento catiónico de la estructura que mediante la utilización de metodologías más sofisticadas como se explicará en el capítulo 5 (cálculo del parámetro  $s$ , sección 5.2.).

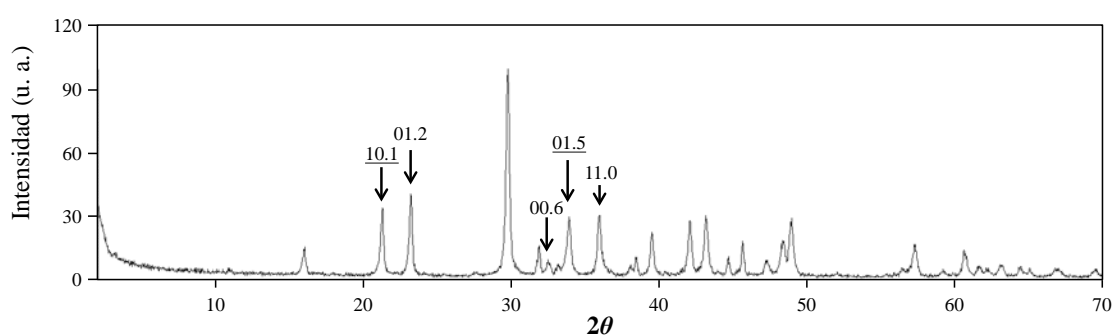


Fig. 6: Ejemplo de difractograma de norsethita donde se han indicado mediante flechas las reflexiones de superestructura (10.1 y 01.5) y las reflexiones de no superestructura próximas (01.2, 00.6 y 11.0) utilizadas para calcular los 3 índices de ordenamiento catiónico analizados en esta tesis.

#### 4.2.2. Cálculo de la cristalinidad

En los experimentos de síntesis de carbonatos tipo dolomita y fases análogas se realizaron estudios de la evolución de la cristalinidad con el tiempo. Para ello, se midió la anchura a media altura (FWHM, *Full Width Half Maximum*) de la reflexión más intensa de la fase de interés en el difractograma (Fig. 7). El FWHM se relaciona de forma inversa con la cristalinidad, es decir, cuanto menor es el valor del FWHM mayor es el grado de cristalinidad de la fase. En algunos casos, también se midió el grado de cristalinidad en los picos de superestructura presentes en los carbonatos dobles con estructura tipo dolomita.

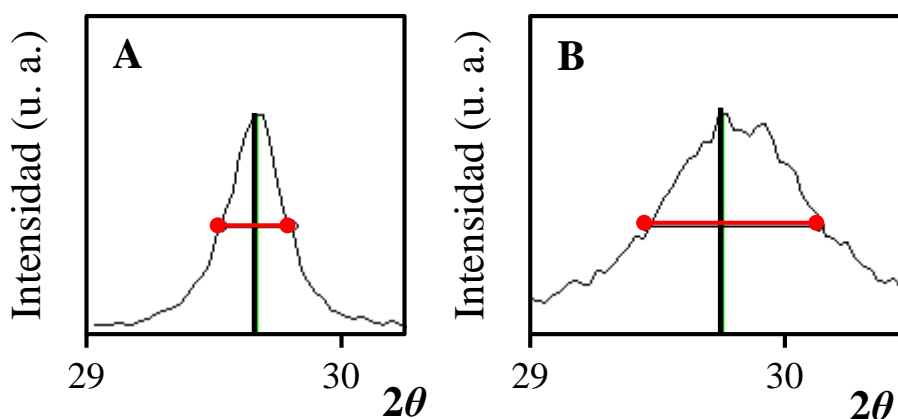


Fig. 7: Ejemplos de reflexiones 10.4 en dos difractogramas de norsethita en los que se han indicado la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones mediante una línea roja horizontal. La línea negra vertical indica la altura de las reflexiones. En la imagen (A) se observa una norsethita muy cristalina y en la imagen (B) una norsethita poco cristalina.

#### 4.3. Microscopia electrónica de barrido y análisis por espectroscopia de rayos X por energía dispersiva

Los sobrecrecimientos formados sobre los sustratos elegidos y los precipitados obtenidos en los experimentos a microescala fueron observados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, del inglés *Scanning Electron Microscopy*) con un microscopio JEOL JSM-6400-40kV y analizados químicamente con un espectrómetro de rayos X por energía dispersiva (EDX, del inglés *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) Link-analytical EDX system. Las muestras de interés se fijaron sobre un

portamuestras de latón utilizando cinta doble de carbono. Antes de ser estudiadas mediante SEM y EDX, las muestras se cubrieron con una fina capa de oro utilizando una metalizadora (Quorum Q150R S) o con una capa de carbono utilizando un evaporador (Quorum Q150T E). Los análisis mediante EDX son de tipo semicuantitativo con un error de ~2%, ya que no se han utilizado muestras estándares específicas para las muestras, único modo de conseguir análisis EDX cuantitativos. El cálculo de la composición de los distintos carbonatos dobles con estructura tipo dolomita y análoga se realizó analizando mediante EDX el contenido en cationes de la muestra (medido en porcentaje atómico). La suma del porcentaje atómico de los cationes se recalcula a 100. Después, el porcentaje en atómico de los cationes se multiplica por 2 y se divide por 100 para calcular el contenido de cada catión en la fórmula de una fase  $A_{x-1}B_x(CO_3)_2$ , donde x es el contenido en el catión B.

#### **4.4. Otras técnicas de análisis químico**

Además de los análisis químicos realizados mediante EDX, para determinados experimentos se han utilizado otro tipo de técnicas. En el caso concreto de los experimentos descritos en el apartado 7.2., los precipitados se han analizado químicamente mediante espectroscopía de absorción atómica, coulombimetría y espectrofotometría.

##### **4.4.1. Espectroscopía de absorción atómica**

La espectroscopía de absorción atómica (AAS, *Atomic Absorption Spectroscopy*) se realizó con un espectrómetro Perkin Elmer AAnalyst 100 Fias 400 utilizando llama de aire-acetileno. Para poder analizar los precipitados, estos se dejaron disolver durante 72 horas en HCl 5N. Estas soluciones se diluyeron 10, 100 y 1000 veces antes de ser analizadas. Se utilizaron muestras estándar de sodio, calcio y magnesio para poder calibrar el espectrómetro de absorción atómica y poder calcular el contenido de estos elementos en las disoluciones.

#### 4.4.2. Culombimetría

El contenido en carbono de los precipitados obtenidos en los experimentos se analizó mediante culombimetría utilizando un equipo CM101–133 CO<sub>2</sub> Coulometer UIC Inc. Antes de comenzar el análisis, se utilizó N<sub>2</sub> puro para eliminar el CO<sub>2</sub> atmosférico que se introduce en el sistema al cambiar la muestra a analizar en el equipo. La muestra utilizada como patrón para calibrar el culombímetro fue calcita sintética. El equipo se configuró para que el contenido en carbono total de la muestra lo proporcionase en µg.

#### 4.4.3. Espectrofotometría

Utilizando un espectrofotómetro Agilent Model 8453 UV-Visible Spectrophotometer se analizó el contenido en fosfatos de los precipitados obtenidos utilizando la metodología propuesta por Hansen y Koroleff (1999). Para ello, se disolvieron los precipitados en HCl 5N durante 72 horas y se prepararon disoluciones estándar de fosfato, para calibrar el espectrofotómetro, con concentraciones entre 0 y 50 µmol/l. Se preparó un stock de dos soluciones reactivas para mezclar con las disoluciones a analizar y con las disoluciones estándar de fosfato. La primera solución reactiva consistía en una mezcla de ácido ascórbico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>), ácido sulfúrico y agua desionizada (Hansen y Koroleff, 1999). La segunda solución reactiva contenía amonio molibdato tetrahidratado [(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O] y tartrato de potasio y antimonio (K(SbO)C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>) disueltos en agua desionizada y posteriormente mezclados con ácido sulfúrico (Hansen y Koroleff, 1999). A las soluciones estándar y a las soluciones en las que había que determinar el contenido en fosfatos se les añadió 1 ml de cada solución reactiva antes de analizarlas utilizando el espectrofotómetro.

### 4.5. Microscopía de fuerzas atómicas

Para realizar los experimentos y medidas a nanoescala se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) Nanoscope IIIa (Veeco), equipado con una celda de fluidos y un piezoeléctrico de ~15 x 15 µm<sup>2</sup>. Todos

los experimentos se realizaron en modo contacto y se grabaron las imágenes en los canales de altura, deflexión vertical y deflexión lateral. Las áreas de barrido variaron entre  $10 \times 10 \text{ nm}^2$  y  $14 \times 14 \text{ }\mu\text{m}^2$ . Las imágenes se obtuvieron con velocidades de barrido de entre 5 Hz y 10 Hz, excepto las imágenes de alta resolución que se obtuvieron con una velocidad de barrido de hasta 61 Hz. La calidad de las imágenes obtenidas fue de 512 puntos por línea y 512 líneas por imagen.

En el AFM, las imágenes se construyen a partir del cambio en la posición inicial de un haz láser que incide sobre el fotodetector (Fig. 8). El láser, que se refleja en un fleje donde está colocada una punta, se mueve reproduciendo la respuesta de dicha punta a la topografía del sustrato analizado. El movimiento vertical de la punta deforma el fleje, haciendo que se eleve o que descienda, lo que produce un movimiento vertical de la posición del reflejo del láser en el fotodetector. Los movimientos verticales registrados por el fotodetector permiten construir imágenes de topografía y de deflexión, que se derivan de la señal de topografía y producen la impresión de ser imágenes en 3D. El movimiento torsional de la punta hace que el fleje gire, produciendo un movimiento lateral del láser en el fotodetector. Los cambios producidos en la posición horizontal del láser en el fotodetector, como consecuencia de la torsión del fleje al analizar la superficie, permiten construir imágenes de fuerza lateral.

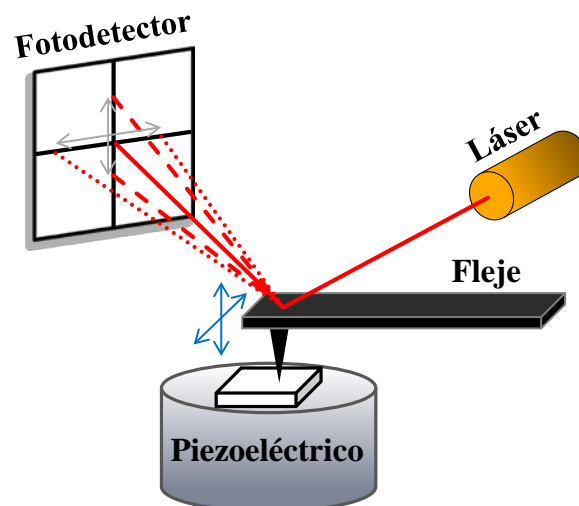


Fig. 8: Dibujo esquemático del funcionamiento de un microscopio de fuerzas atómicas. El movimiento vertical del fleje se traduce en un movimiento vertical del láser en el fotodetector (línea discontinua). El movimiento torsional del fleje produce un movimiento lateral del láser en el fotodetector (línea de puntos). Las flechas azules representan el movimiento del fleje y las flechas grises el movimiento del láser en el fotodetector.

En la Tabla 3 se muestran las características nominales de los distintos tipos de puntas que se han utilizado tanto para obtener las imágenes como para realizar medidas topográficas y nanotribológicas de las superficies. Las imágenes obtenidas fueron analizadas utilizando los programas Nanoscope Analysis y WSxM (Horcas et al., 2007).

Punta	$f_0$ (KHz)	$K_N$ (N/m)	$L$ ( $\mu\text{m}$ )	$w$ ( $\mu\text{m}$ )	Radio punta (nm)	Geometría del fleje
SNL-10D	18	0.06	205	25	2	Triangular
DNP-10D	18	0.06	205	25	20	Triangular
TESP	320	42	125	40	8	Rectangular
Arrow-cont	14	0.2	450	45	----	Flecha

Tabla 3: Puntas utilizadas en los experimentos de AFM y valores nominales proporcionados por Bruker (puntas SNL-10D, DNP-10D y TESP) y NanoWorld (punta Arrow-cont).  $f_0$  es la frecuencia de resonancia del fleje y  $K_N$  su constante elástica normal.  $L$  y  $w$  son la longitud y la anchura del fleje, respectivamente.

Durante los experimentos a nanoescala se realizaron una serie de medidas nanotribológicas (fricción entre la punta del AFM y las superficies). Éstas requieren el registro de imágenes de fuerza lateral *trace* (barrido de izquierda a derecha) y *retrace* (barrido de derecha a izquierda) con diferentes fuerzas normales a las superficies en ciclos de aumento y disminución de las mismas. Estas imágenes fueron posteriormente analizadas para calcular la fricción existente entre la punta y la superficie estudiada mediante la siguiente ecuación (Lüthi et al., 1995):

$$F_L = \frac{3h}{2L} \times k_T \times S \times V_L \quad (1)$$

donde  $F_L$  es la fuerza lateral,  $h$  es la altura de la punta más la mitad de la altura del fleje,  $L$  es la longitud del fleje (Fig. 9),  $k_T$  es la constante elástica de torsión del fleje,  $S$  es la sensibilidad del fotodetector (nm/V) y  $V_L$  es la diferencia de la media de la señal (voltaje) *trace* y *retrace* dividida por dos.

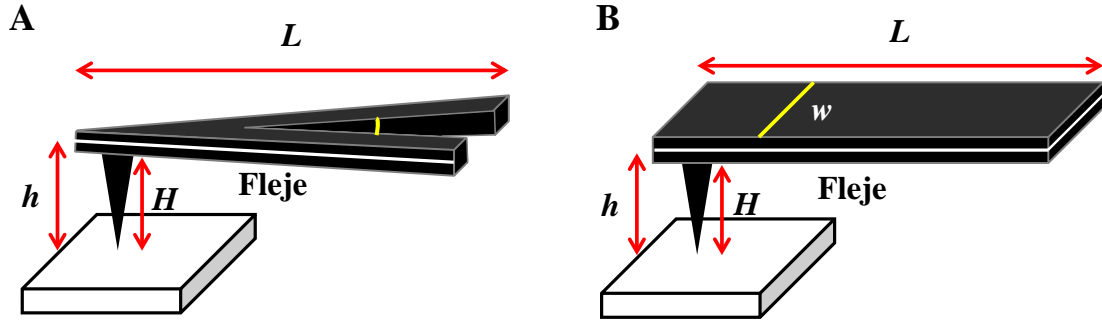


Fig. 9: A) Esquema del fleje triangular y la punta del AFM. B) Esquema del fleje rectangular y la punta del AFM. En estos esquemas se han representado los parámetros  $L$ ,  $H$  y  $h$ . En la figura A la línea amarilla representa el ángulo  $\theta$ . En la figura B la línea amarilla representa el parámetro  $w$ . La línea blanca indica la mitad de la altura del fleje.

La ecuación utilizada para estimar la fuerza normal aplicada por la punta del AFM sobre la superficie fue (Lüthi et al., 1995):

$$F_N = S \times k_N \times V_N \quad (2)$$

donde  $F_N$  es la fuerza normal,  $k_N$  es la constante elástica normal del fleje y  $V_N$  es el voltaje aplicado a la punta.

La constante elástica de torsión del fleje para flejes triangulares (Fig. 9A) se calculó utilizando la ecuación propuesta por Noy y colaboradores (Noy et al., 1995):

$$k_T = \frac{2}{6 \cos^2 \theta + 3(3 + \nu) \sin^2 \theta} \times \left(\frac{L}{H}\right)^2 \times k_N \quad (3)$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre los brazos del fleje,  $\nu$  es la constante de Poisson del material,  $L$  es la longitud del fleje,  $H$  es la altura de la punta y  $k_N$  es la constante elástica normal.

Para calcular la constante elástica de torsión para flejes rectangulares y en punta de flecha se utilizó la siguiente ecuación (Gnecco et al., 2007):

$$k_T = \frac{Gwt^3}{3H^2L} \quad (4)$$

donde  $G$  es el módulo de esfuerzo,  $w$  la anchura,  $t$  el espesor,  $L$  la longitud del fleje y  $H$  es la altura de la punta (Fig. 9B). El espesor se calcula mediante la frecuencia de resonancia del fleje ( $f_0$ ) en aire utilizando la expresión (Gnecco et al., 2007):

$$t = \frac{2\sqrt{12}\pi}{1.875^2} \times \sqrt{\frac{\rho}{E}} \times f_0 \times L^2 \quad (5)$$

donde  $\rho$  es la densidad del fleje y  $E$  su módulo de Young.

## 4.6. Soluciones reactivas

### 4.6.1. Preparación de soluciones sobresaturadas

Las soluciones utilizadas en todos los experimentos realizados en esta tesis se prepararon a partir de reactivos en polvo o en solución y agua desionizada (Mili-Q, resistividad 18 M $\Omega$ cm). El cálculo de las sobresaturaciones ( $\beta$ ) de las distintas soluciones con respecto a distintas fases cristalinas se realizó con el programa PHREEQC (Parkhurst y Appelo, 2013) utilizando las siguientes expresiones para carbonatos monoaniónicos y dobles, respectivamente:

$$\beta_{sobrecrecimiento} = \frac{a(M^{2+}) \times a(CO_3^{2-})}{K_{sp}} \quad (6)$$

$$\beta_{sobrecrecimiento} = \frac{a(M^{2+}) \times a(X^{2+}) \times a(CO_3^{2-})^2}{K_{sp}} \quad (7)$$

donde  $a(M^{2+})$  y  $a(X^{2+})$  son las actividades iónicas de los cationes,  $a(CO_3^{2-})$  es la actividad iónica del carbonato y  $K_{sp}$  es el producto de solubilidad del mineral o fase carbonática.

En todos los experimentos realizados, las fuerzas iónicas de las soluciones utilizadas fueron siempre inferiores a 1 molal, por lo que se utilizó la base de datos

PHREEQC.dat que utiliza la ecuación “WATEQ” Debye-Hückel (Truesdell y Jones, 1974) para el cálculo de las actividades iónicas (Merkel y Planner-Friedrich, 2005).

#### 4.6.2. Cálculo de productos de solubilidad a partir de las energías libres de Gibbs

Durante el desarrollo de esta tesis se han sintetizado varias fases carbonáticas para las que no existe información experimental de sus productos de solubilidad. Para poder calcular las sobresaturaciones en solución de estas fases, se ha estimado su producto de solubilidad a partir de las energías libres de Gibbs de formación de la fase sólida y de los iones en solución acuosa, siguiendo el método descrito por Böttcher et al. (1997) para el cálculo del producto de solubilidad de la norsethita. La energía libre de Gibbs de formación de la fase sólida se calculó a partir de los valores de la energía libre de formación de los poliedros básicos que constituyen los carbonatos (La Iglesia y Felix, 1994). Para las fases que presentan OH en su estructura (p. ej., la abellaíta [NaPb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH]) se utilizó el valor de la energía libre de Gibbs para la formación del poliedro de OH en fosfatos (La Iglesia, 2009). Las energías libres de Gibbs de formación de los iones en solución acuosa utilizadas son las recogidas por Wagman et al. (1982). El cálculo del producto de solubilidad de carbonatos dobles se ha llevado a cabo empleando las siguientes ecuaciones generales:

$$\Delta G_{f(MX(CO_3)_2)}^0 = g_{MO} + g_{XO} + 2g_{CO_2} \quad (8)$$

$$\Delta G_f^0 = g_{M^{2+}} + g_{X^{2+}} + 2g_{CO_3^{2-}} - \Delta G_{f(MX(CO_3)_2)}^0 \quad (9)$$

$$K_{sp} = \log \frac{\Delta G_f^0}{R \cdot T} \quad (10)$$

donde  $M$  y  $X$  son los cationes,  $R$  es la constante universal de los gases ideales y  $T$  la temperatura en K.

Los productos de solubilidad de las distintas fases calculados por este método se encuentran en el Apéndice 2.

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## 5. EXPERIMENTOS DE MEZCLA DE SOLUCIONES ACUOSAS

### 5.1. Descripción general de los experimentos

Los experimentos de síntesis de carbonatos dobles a partir de soluciones acuosas están basados en la metodología propuesta por Hood et al. (1974) para la síntesis de norsethita. Se prepararon dos soluciones: una solución A con una concentración de 0,5 mol/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y una solución B que contiene dos cationes con distintas concentraciones y distinta relación catiónica (Tabla 4). Las soluciones utilizadas en los experimentos se prepararon a partir de reactivos en polvo de alta pureza o a partir de reactivos en solución con concentraciones mayores que se diluyeron posteriormente para conseguir la concentración determinada previamente.

Para cada experimento se prepararon una serie de vasos de plástico en los que se dispusieron 25 ml de la solución B sobre los que se vertieron 25 ml de la solución A, generándose precipitados de manera instantánea. Los vasos se cerraron herméticamente con una tapa, se agitaron durante aproximadamente un minuto para mezclar bien las soluciones y se dejaron reaccionar durante periodos de tiempo que variaron desde menos de una hora hasta 1 año (Fig. 10). En algunos de los experimentos realizados se monitorizaron durante el primer mes de reacción las variaciones de la temperatura y del pH con un pH-metro DrDaq Data Logger conectado a un ordenador portátil. Transcurrido el tiempo determinado para cada una de las mezclas, éstas se filtraron y se recogieron los precipitados generados. Los precipitados se dejaron secar en una estufa a temperatura ambiente. Posteriormente, se molieron con un mortero de ágata y se tamizaron con un tamiz de 53  $\mu\text{m}$  para analizarlos mediante difracción de rayos X por método de polvo. Una alícuota de los precipitados se dejó sin moler para poder ser estudiada mediante microscopía electrónica de barrido y realizar análisis químico con EDX.

<b>Experimento</b>	<b>Fase de interés</b>	<b>Concentración catión menor tamaño (mol/l)</b>	<b>Concentración catión mayor tamaño (mol/l)</b>	<b>Relación de concentraciones</b>
Exp. BaCl	Norsethita	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,06 BaCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. Ba1	Norsethita	0,1 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,06 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5:2
Exp. Ba2	Norsethita	0,1 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5:1
Exp. Pb1	PbMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,06 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5:2
Exp. Pb2	PbMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,02 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5:1
Exp. Sr	SrMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,06 SrCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. BaCa	Paralstonita	0,1 CaCl <sub>2</sub>	0,06 BaCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. BaCd	BaCd(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 CdCl <sub>2</sub>	0,06 BaCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. BaCo1	BaCo(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 CoCl <sub>2</sub>	0,06 BaCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. BaCo2	BaCo(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 CoCl <sub>2</sub>	0,02 BaCl <sub>2</sub>	5:1
Exp. Cd	CdMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,06 CdCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. Co1	CoMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,06 CoCl <sub>2</sub>	5:2
Exp. Co2	CoMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,02 CoCl <sub>2</sub>	5:1
Exp. Dol	Dolomita	0,1 MgCl <sub>2</sub>	0,06 CaCl <sub>2</sub>	5:2

Tabla 4: Experimentos de mezcla de soluciones acuosas: siglas del experimento, fases de interés que se han intentado sintetizar, concentraciones y compuestos utilizados para preparar las soluciones B, y relación entre las concentraciones de los cationes en estas soluciones (catión de menor tamaño : catión de mayor tamaño).

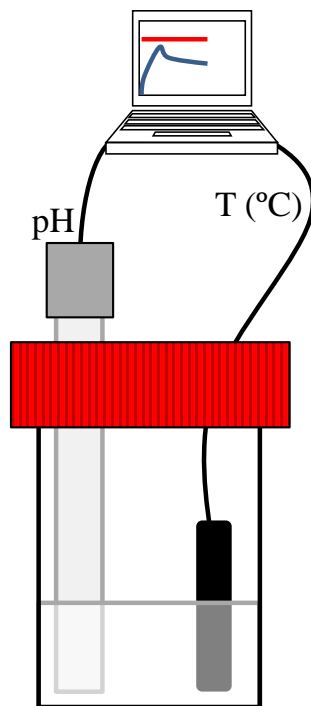


Fig. 10: Esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de síntesis de carbonatos dobles con estructura tipo dolomita y estructura análoga a partir de mezcla de dos soluciones acuosas. En gris está representada la sonda de pH y en negro la sonda de temperatura, conectadas ambas al ordenador portátil que registra y representa los datos obtenidos.

## 5.2. Precipitación de norsethita a partir de soluciones con cloruros

Durante el desarrollo de esta tesis, el primer experimento realizado mediante la mezcla de dos soluciones fue la replicación del experimento de Hood et al. (1974). En ese trabajo, los autores sintetizaron norsethita,  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ , a temperatura ambiente tras 24 horas de reacción. En la replicación del experimento de Hood et al. (1974), Exp. BaCl (Tabla 4), se extrajeron precipitados cada hora durante las primeras 24 horas. A partir del día de reacción los precipitados se extrajeron cada día durante dos semanas. Siguiendo este protocolo se ha podido realizar una monitorización detallada de la evolución del sistema hacia la formación de norsethita.

Tras la mezcla de 25 ml de la solución A ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  0,5 M) con 25 ml de la solución B ( $\text{MgCl}_2$  0,1 M y  $\text{BaCl}_2$  0,06 M) se midió un pH de 11,1 y se observó la precipitación instantánea de una fase tipo gel. En los estudios previos sobre la

formación de norsethita en laboratorio también se observó la formación de esta fase tipo gel (Hood et al., 1974; Böttcher et al., 1997; Böttcher, 2000). Durante las primeras 3 horas de reacción la fase mayoritaria identificada en los difractogramas es una fase amorfa, pudiéndose detectar, ocasionalmente, picos muy débiles de fases cristalinas (Fig. 11). Entre las 3 y las 24 horas de reacción el precipitado amorfo se transforma parcialmente en witherita [ $\text{BaCO}_3$ ], northupita [ $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ ] y norsethita [ $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. Estas tres fases coexisten en el precipitado con variaciones en sus cantidades relativas (Fig. 11) hasta que, a las 24 horas, se produce una rápida disminución en la intensidad de los picos de difracción de la witherita y de la northupita en favor del aumento de la intensidad de los picos de difracción de la norsethita, que se convierte en la fase mayoritaria y estable durante el resto del experimento (Fig. 11). Durante las primeras 24 horas de reacción, el pH disminuye progresivamente hasta 10,5, momento a partir del cual se mantiene estable hasta el final del experimento (Fig. 12). La aparición de picos de halita en los difractogramas se debe a la formación de halita ( $\text{NaCl}$ ) secundaria durante el proceso de secado de los precipitados y, por lo tanto, no se ha considerado como fase precursora.

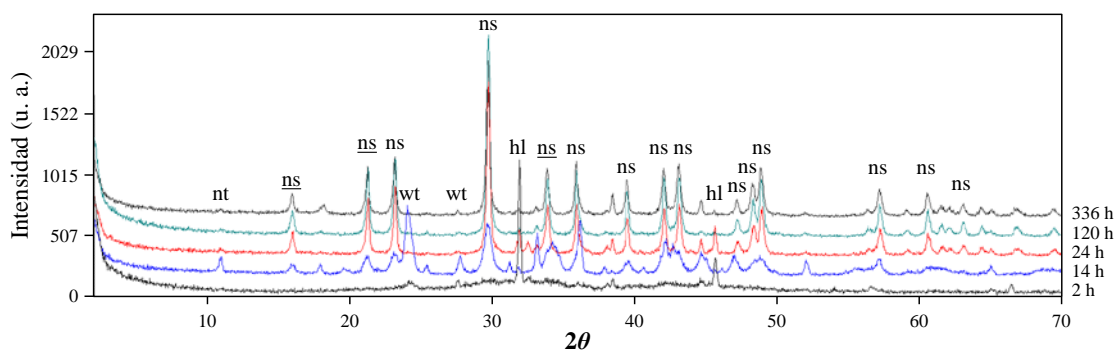


Fig. 11: Difractogramas de los precipitados extraídos tras 2, 14, 24, 120 y 336 horas. Se han indicado algunos de los picos más importantes de witherita (wt), northupita (nt), norsethita (ns) y halita (hl). Los picos de superestructura de la norsethita se han subrayado. Las fichas PDF utilizadas para identificar las fases han sido: 71-2394 (witherita), 74-1843 (northupita), 75-1463 (norsethita) y 05-0628 (halita).

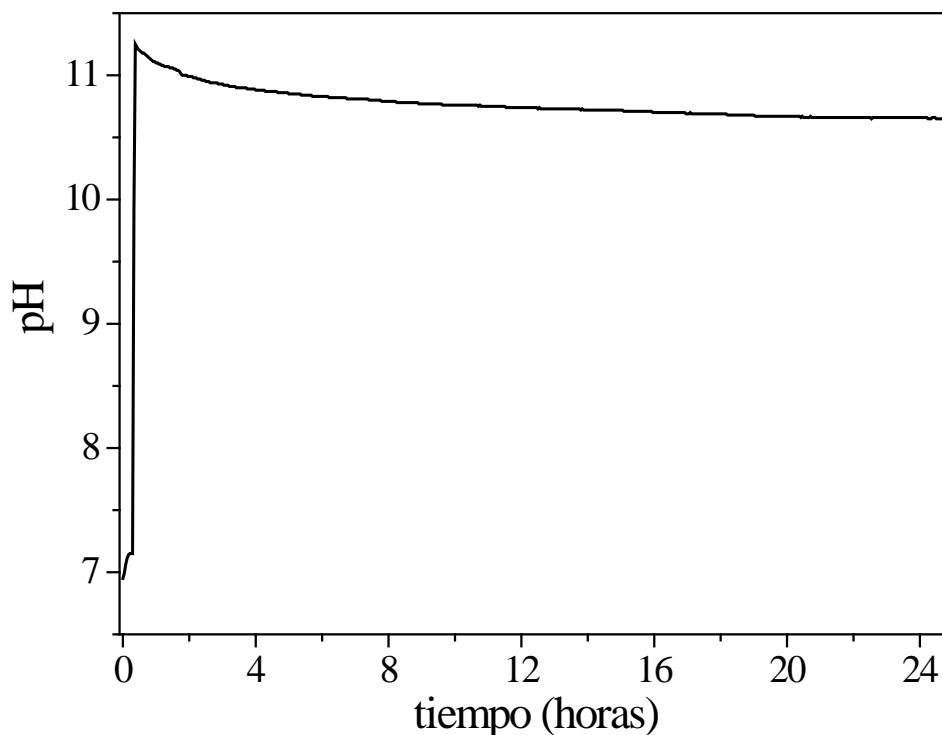


Fig. 12: Evolución del pH en Exp. BaCl. El valor máximo del pH = 11,1 indica el momento de la mezcla de las dos soluciones, A y B. Durante las primeras 24 horas el pH disminuye ligeramente hasta pH = 10,5, manteniéndose estable hasta el final del experimento. En este gráfico sólo se han representado los valores del pH hasta las 25 horas.

La construcción de un gráfico *2D-stacking* (ver apartado 4.2.) con los difractogramas de los precipitados extraídos a intervalos regulares permitió monitorizar la evolución de las fases minerales durante todo el experimento (Fig. 13). En la figura 13 puede verse como, después de las tres primeras horas de reacción, la fase amorfa cristaliza parcialmente en witherita, northupita y norsethita. Tras 24 horas de reacción, la norsethita es la fase principal, desapareciendo la witherita y apareciendo ocasionalmente trazas de northupita.

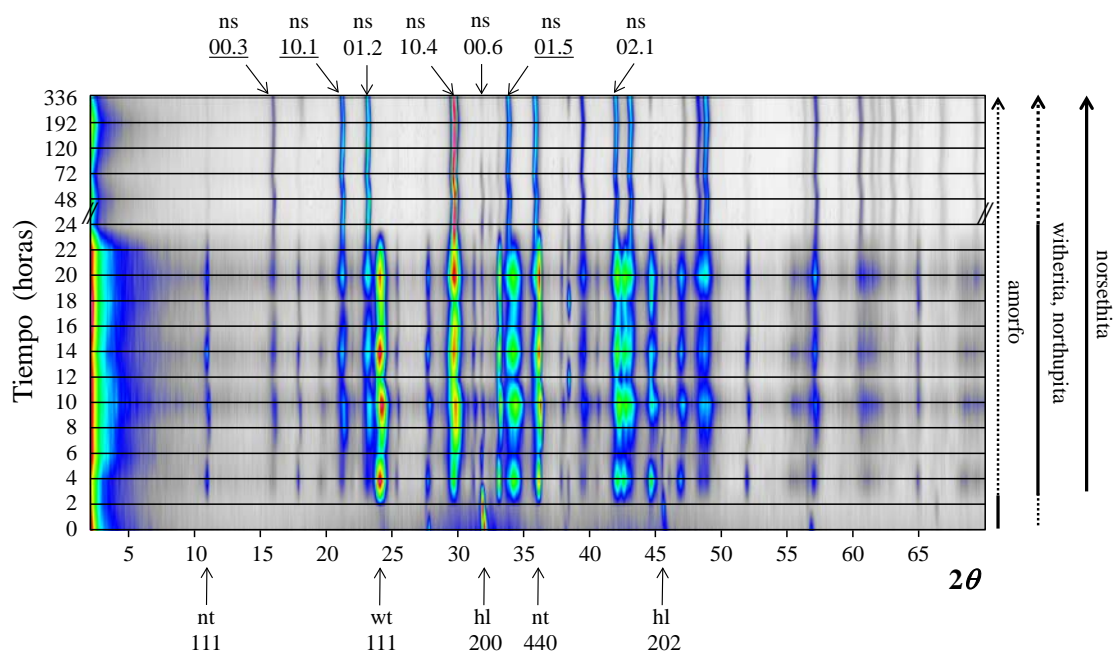


Fig. 13: *2D-stacking* de los precipitados extraídos en el Exp. BaCl durante los primeros 14 días de reacción. Se han indicado algunos de los picos más importantes de las fases presentes en los precipitados: halita (hl), witherita (wt), northupita (nt) y norsethita (ns); subrayándose los picos de superestructura de la norsethita. Las flechas indican la evolución de las distintas fases. El trazo punteado indica la presencia de las fases como componente minoritario o traza en los precipitados.

La evolución de la anchura e intensidad de los picos de difracción de las distintas fases observada en el *2D-stacking* (Fig. 13) indica que la formación de norsethita a partir de soluciones acuosas sobresaturadas involucra varios pasos de disolución – cristalización. El primer paso es la formación de una fase carbonática amorfa metaestable. A las 3 horas, la fase amorfa se transforma en tres fases cristalinas distintas: witherita, northupita y norsethita. Dado que la norsethita es la fase más estable su posterior crecimiento se produce a expensas de la witherita y la northupita mediante un mecanismo de disolución – cristalización. A las 24 horas la witherita y la northupita han desaparecido casi por completo, pudiéndose encontrar en algunos precipitados trazas de estas dos fases. En estos experimentos la norsethita crece en forma de esferulitos compuestos por romboedros orientados aleatoriamente (Fig. 14), que siguen creciendo pasadas las primeras 24 horas de reacción. Los esferulitos crecen desde un tamaño menor de 1  $\mu\text{m}$  a las 2 horas del comienzo de la reacción hasta un diámetro de  $\sim 10 \mu\text{m}$  a los 14 días de maduración.

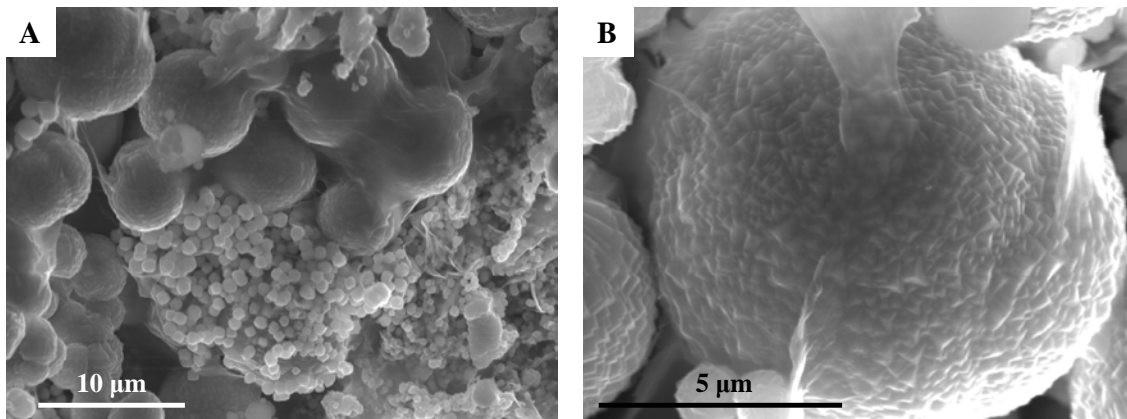


Fig. 14: Imágenes de SEM de precipitados obtenidos tras 6 días de envejecimiento. A) Esferulitos de norsethita de diversos tamaños. Los esferulitos pequeños se disuelven progresivamente favoreciendo el crecimiento de los más grandes. B) Detalle de un esferulito de norsethita en el que se observa la orientación aleatoria de cristales romboédricos.

Mediante la metodología RIR, implementada en el programa X Powder (ver apartado 4.2.), se han calculado los porcentajes en peso de las distintas fases en los precipitados extraídos (fase amorfa, witherita, northupita y norsethita). En la figura 15 se observan los cambios en el porcentaje en peso de las fases con respecto al tiempo. En el precipitado obtenido instantáneamente tras la mezcla de las soluciones, el porcentaje en peso de la fase carbonática amorfa es de casi el 100%. Durante las 3 primeras horas la fase amorfa es la fase mayoritaria, siendo superior al 90%. Entre las 3 y las 24 horas se producen oscilaciones en las cantidades de witherita, northupita y norsethita presentes en los precipitados. Estas oscilaciones son más acusadas entre la fase amorfa y la norsethita, que empiezan siendo muy amplias y se van reduciendo según se produce la maduración del precipitado. Las oscilaciones entre la witherita y la northupita se encuentran menos marcadas, aunque en estas oscilaciones también se observa como su amplitud se va reduciendo con el tiempo. A partir de las 24 horas, las oscilaciones se detienen, siendo la norsethita la fase mayoritaria superando el 80% del peso total de los precipitados.

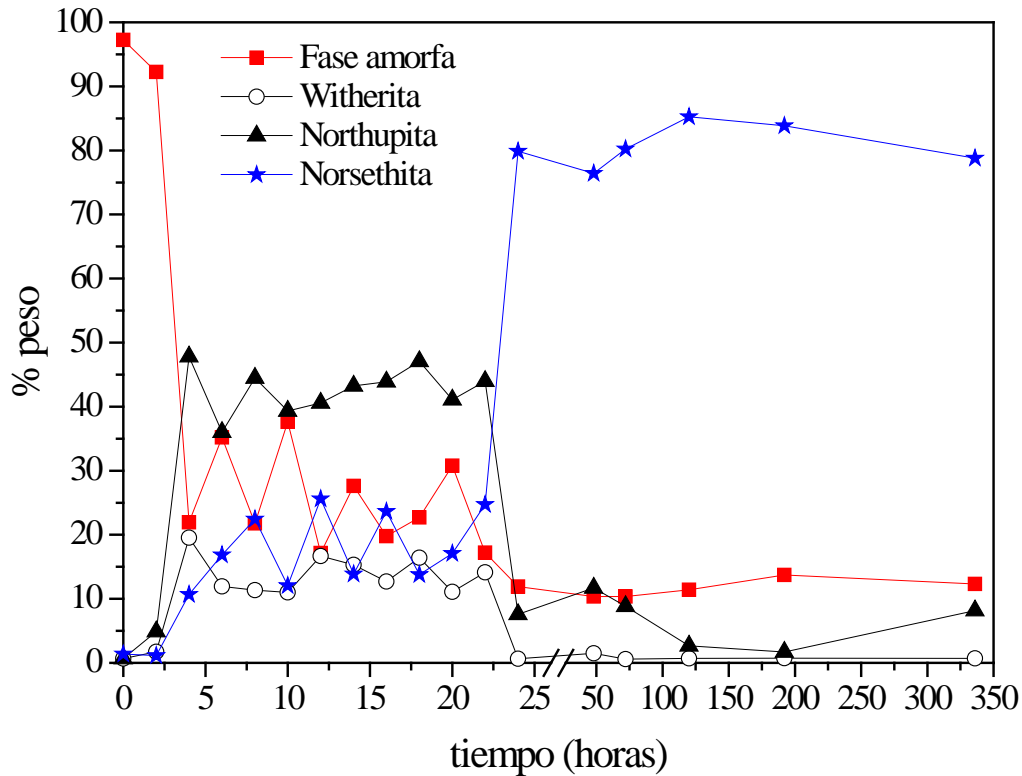
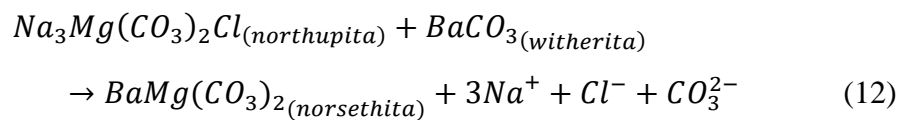
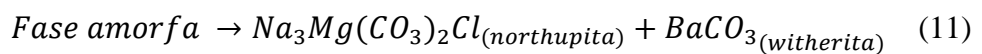


Fig. 15: Gráfico RIR del experimento BaCl en el que se observa la evolución del % en peso con respecto al tiempo. La halita, al ser una fase secundaria producida durante el desecado del precipitado, ha sido eliminada del gráfico.

El periodo de oscilaciones entre las distintas fases que ocurre durante las primeras 24 horas de reacción puede explicarse como consecuencia de la existencia de reacciones de disolución – cristalización acopladas:



Estas reacciones se producen desde el inicio del experimento con la formación de la fase amorfa, que se disuelve en favor de la formación de la northupita y la witherita y éstas dos últimas en favor de la norsethita.

En estos experimentos, la witherita y la northupita se han identificado como las posibles fases precursoras de la norsethita (ecuación 12). Otras fases que podrían haber actuado como precursoras de la norsethita (p. ej., hidromagnesita, nesquehonita o eitelita) no se han detectado en estos experimentos debido, probablemente, a la alta concentración de cloruro en la solución, que favorece la formación de northupita (Deelman, 2011).

El comportamiento de la norsethita durante su formación a partir de witherita y northupita por mecanismos de disolución – cristalización se ha monitorizado mediante el estudio de su cristalinidad y su ordenamiento catiónico. La monitorización del ordenamiento catiónico de la norsethita se ha realizado mediante el cálculo de la relación de las intensidades entre una reflexión de superestructura con una reflexión de no superestructura próxima, siguiendo la metodología propuesta en el apartado 4.2.1. Los índices medidos han sido el  $I_{01.5}/I_{00.6}$ , propuesto por Schultz-Güttler (1986), el  $I_{01.5}/I_{11.0}$ , propuesto por McKenzie (1981), y el  $I_{10.1}/I_{01.2}$ , propuesto por Pimentel y Pina (2014b). Otro modo de calcular el grado de ordenamiento catiónico en las estructuras tipo norsethita y análogas es mediante el cálculo del parámetro  $s$  (Capobianco et al., 1987; Putnis, 1992; Zucchini et al., 2012). Para ello, se utiliza la siguiente ecuación:

$$s = 2x_A - 1 \quad (13)$$

donde  $x_A$  es el factor de ocupación del catión A (p. ej.,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) en su propia subred. Las estructuras completamente ordenadas presentan un parámetro  $s = 1$ , mientras que para las estructuras completamente desordenadas  $s = 0$ . El factor de ocupación de las subredes se calcula mediante el refinamiento estructural de los difractogramas (p. ej., mediante la aplicación del método de Rietveld; Young, 1993) que es un proceso complejo. Este método no se ha aplicado en la tesis, ya que en estudios recientes se ha demostrado que los índices de orden catiónico son siempre menores al parámetro  $s$  y que la diferencia entre ellos es inferior al 8% (Luth, 2001; Hammouda et al., 2011). Esto hace que el ordenamiento catiónico calculado mediante estos índices esté ligeramente subestimado.

La evolución de los tres índices de orden catiónico ( $\text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ ) con respecto al tiempo se muestra en la figura 16. En estos gráficos se observa que, desde el primer

momento en el que aparece la norsethita, ésta presenta un cierto grado de ordenamiento catiónico, ya que muestra picos de superestructura ( $I_{10.1}/I_{01.2} = 0,74$ ;  $I_{01.5}/I_{00.6} = 3,40$ ;  $I_{01.5}/I_{11.0} = 1,18$ ). El orden catiónico aumenta hasta las 48 horas de experimentación, momento a partir del cual comienza a estabilizarse ( $I_{10.1}/I_{01.2} = 0,94$ ;  $I_{01.5}/I_{00.6} = 5,61$ ;  $I_{01.5}/I_{11.0} = 0,97$ ). Algunos de los picos de la norsethita estudiados pueden solaparse con picos de otras fases presentes en el precipitado. Concretamente, las reflexiones 10.1 y 01.5 se solapan con las reflexiones 331 de la northupita y 200 de la witherita, respectivamente. Este solapamiento produce una sobreestimación del orden catiónico durante las primeras 24 horas de maduración, que es cuando la witherita y la northupita son más importantes. Debido a la incertidumbre producida por el solapamiento de picos, los índices de ordenamiento catiónico han de tomarse como aproximaciones. En el caso concreto del índice  $I_{01.5}/I_{11.0}$  (Fig. 16), el orden catiónico en la norsethita parece disminuir durante la maduración de los precipitados, debido, probablemente, a que el alto porcentaje de witherita en los precipitados durante las primeras horas de experimentación está enmascarando la evolución de la reflexión 01.5. Como ya se ha indicado, debido a la metodología empleada para la cuantificación del orden, también se produce una ligera subestimación en los índices de ordenamiento catiónico para todos los tiempos de maduración. El índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$  es el que presenta una evolución en el grado de ordenamiento catiónico más acusada (Fig. 16), ya que el valor del índice varía entre 1 y 9, aproximadamente, mientras que en los otros dos índices (Fig. 16), la variación entre los valores mínimos y máximos de los índices es  $\sim 0,4$ . Por ello, el índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$  es tomado, en este caso, como índice representativo de la evolución del orden catiónico de la norsethita en Exp. BaCl.

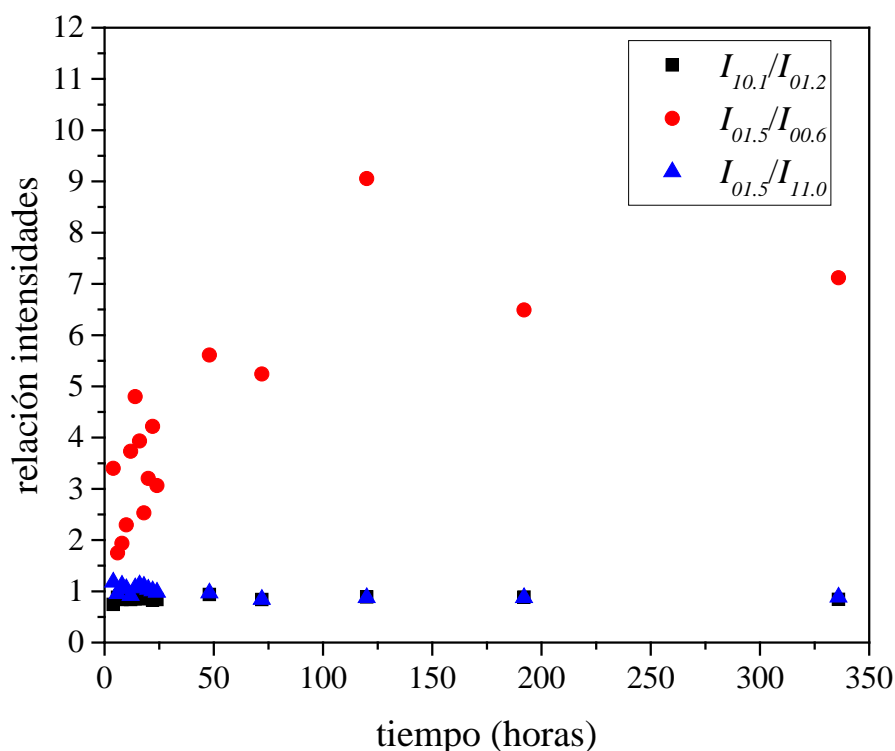


Fig. 16: Gráficos de la evolución de los índices de orden catiónico de la norsethita con respecto al tiempo en los experimentos BaCl. Los cuadrados negros representan el índice  $I_{10.1}/I_{01.2}$ , los círculos rojos el índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$  y los triángulos azules el índice  $I_{01.5}/I_{11.0}$ . El índice que presenta una mayor variación es el  $I_{01.5}/I_{00.6}$  que se ha tomado para describir la evolución del orden de la norsethita en Exp. BaCl.

La monitorización de la cristalinidad de la norsethita se ha realizado midiendo la anchura a media altura (FWHM, *Full Width Half Maximum*) de las reflexiones 00.3, 10.1 y 10.4, tal y como se ha explicado en el apartado 4.2.2. Como puede verse en la figura 17, los FWHM medidos sobre los difractogramas de la norsethita obtenidos evolucionan desde valores superiores a  $0,6^\circ$  en las primeras horas hasta valores próximos a  $0,2^\circ$  a partir de las 24 horas de maduración de los precipitados. Esto indica un aumento del tamaño del dominio coherente y, por tanto, de la cristalinidad de los cristales de norsethita con el tiempo.

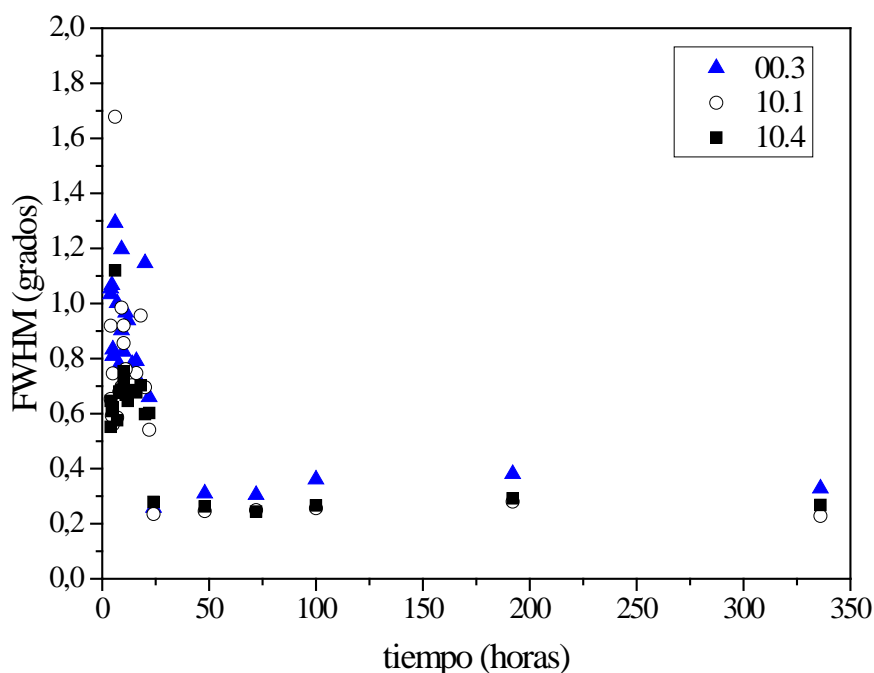


Fig. 17: Gráfico de anchura a media altura (FWHM) de la reflexión 10.4 (cuadrados negros) y las reflexiones de superestructura 00.3 (triángulos azules) y 10.1 (círculos blancos) con respecto al tiempo.

La composición de los cristales de norsethita se analizó mediante energía dispersiva de rayos X (EDX). La composición media calculada fue de  $Ba_{1,02}Mg_{0,98}(CO_3)_2$ . La relación Ba:Mg se aproxima rápidamente a 1 en los primeros estadios de reacción. Este hecho, junto con la aparición de picos de superestructura desde la primera detección de la norsethita mediante difracción de rayos X, indica que la incorporación de los cationes en la estructura presenta una cinética similar.

### 5.3. Precipitación de norsethita a partir de soluciones con nitratos

La síntesis de norsethita también se ha realizado a partir de la mezcla de soluciones con nitratos. En los experimentos Exp. Ba1 y Exp. Ba2 (Tabla 4) se mezclaron 25 ml de la solución A (0,5 M  $Na_2CO_3$ ) con 25 ml de la solución B (Exp. Ba1: 0,1 M  $Mg(NO_3)_2$  y 0,06 M  $Ba(NO_3)_2$ ; Exp. Ba2: 0,1 M  $Mg(NO_3)_2$  y 0,02 M  $Ba(NO_3)_2$ ). Tras la mezcla de las soluciones se observó la formación instantánea de una fase tipo gel, igual que ocurría en los experimentos de síntesis de norsethita con

soluciones de cloruros. Los pHs medidos tras la mezcla de las soluciones fueron 11,0 para Exp. Ba1 y 10,8 para Exp. Ba2.

Al igual que en Exp. BaCl, en los experimentos de síntesis de norsethita a partir de mezcla de soluciones con nitratos, la norsethita crece mediante un mecanismo de disolución – cristalización de fases precursoras. El crecimiento de esta norsethita también se produce en forma de esferulitos compuestos por cristales romboédricos orientados aleatoriamente (Fig. 18). En Exp. Ba1 (relación Ba:Mg = 0,6) los posibles precursores detectados han sido una fase carbonática amorfa y witherita (ecuación 14; Fig. 19A), mientras que en Exp. Ba2 (relación Ba:Mg = 0,2) los posibles compuestos precursores han sido eitelita  $[Na_2Mg(CO_3)_2]$  y otra fase carbonática amorfa (ecuación 15; Fig. 19B).

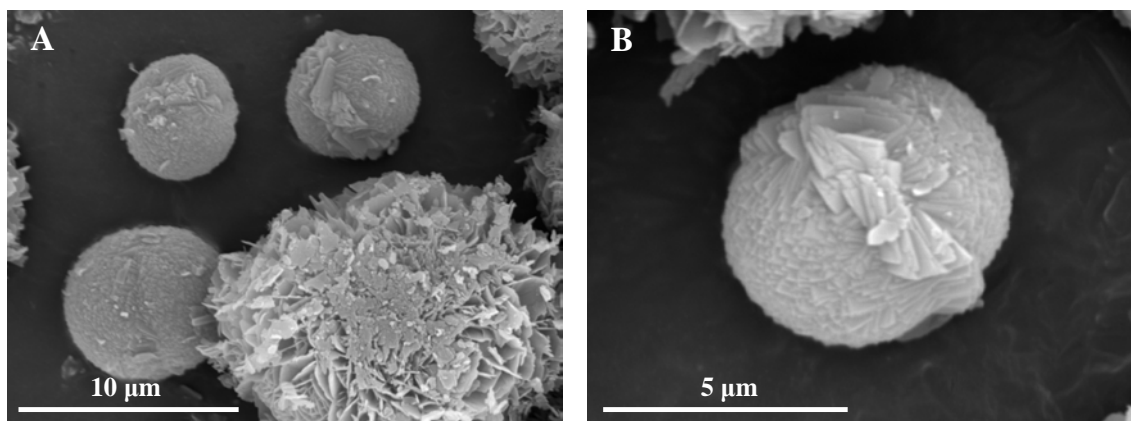
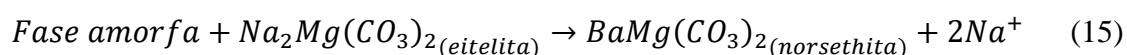
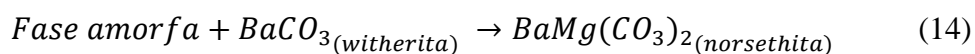


Fig. 18: Imágenes de SEM de: A) Esferulitos de norsethita y agregados de hidromagnesita (esquina inferior derecha); y B) Esferulito compuesto por cristales romboédricos de norsethita. Los precipitados se obtuvieron tras 14 días de maduración en los experimentos Exp. Ba2 (Imagen B modificada de Pimentel y Pina, 2016).

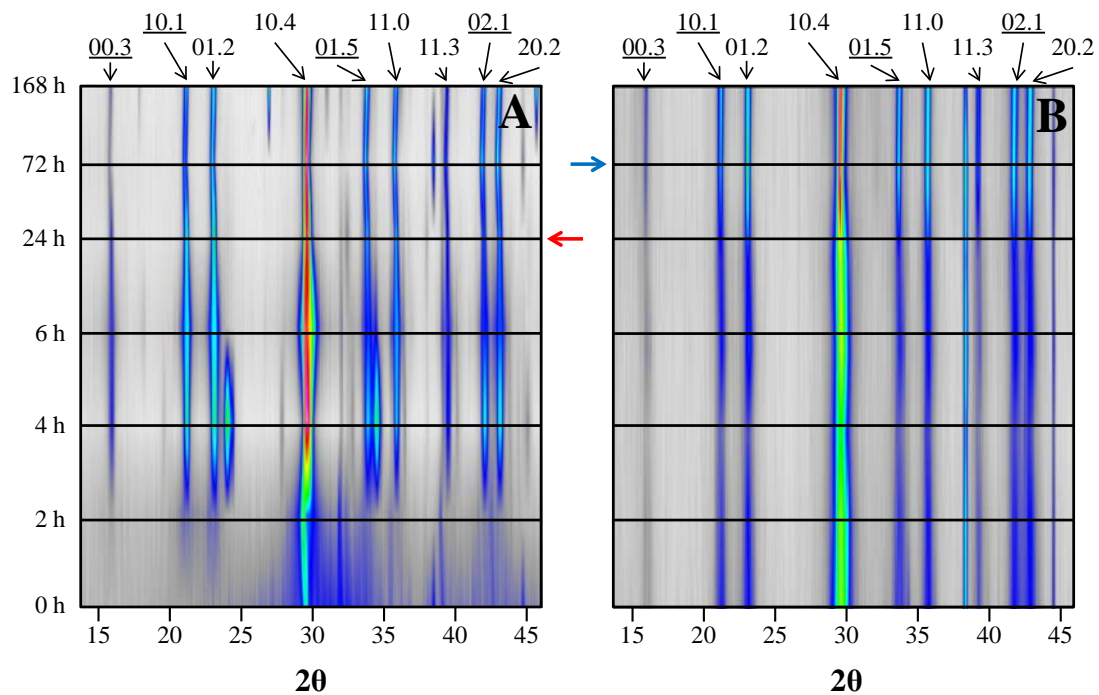


Fig. 19: A) 2D-stacking de Exp. Ba1. B) 2D-stacking de Exp. Ba2. En la parte superior de los gráficos se muestran las reflexiones principales de la norsethita. Las reflexiones de superestructura se indican mediante subrayado. La flecha roja indica la primera identificación de norsethita muy cristalina en los experimentos Exp. Ba1, mientras que la azul lo indica en los experimentos Exp. Ba2 (gráfico modificado de Pimentel y Pina, 2016).

En Exp. Ba2 no se ha detectado witherita en ninguno de los difractogramas. Sin embargo, se han observado otras fases como la hidromagnesita y la nesquehonita. Además de ser un posible precursor de la norsethita, la eitelita parece ser también precursor de la formación de la hidromagnesita. La transformación de eitelita en hidromagnesita es una reacción reversible que ocurre cuando varía la concentración de carbonato en la solución. Esta reacción reversible ha sido observada en estudios previos (Paine, 1997; Montes-Hernandez et al., 2012). Por otro lado, la nesquehonita sólo se ha detectado en los difractogramas de los precipitados posteriores a las 4 horas de maduración, apoyando la hipótesis de que en los experimentos Exp. Ba2 esta fase no actúa como una fase precursora de la norsethita. En todos los precipitados de los experimentos de síntesis de norsethita a partir de mezcla de soluciones acuosas con nitratos se han detectado cantidades variables de nitratina secundaria ( $\text{NaNO}_3$ ). La nitratina cristaliza durante el proceso de desecación de la muestra debido a la alta concentración de nitrato y de sodio presente en las soluciones utilizadas, por lo que no se ha considerado como una fase precursora de la norsethita.

En Exp. Ba1 y Exp. Ba2 la norsethita se forma en las dos primeras horas de maduración del precipitado. Durante las primeras horas de reacción, la cristalinidad de la norsethita es muy baja. En estos experimentos, la cristalinidad se ha medido únicamente en la reflexión 10.4 de la norsethita ( $FWHM_{10.4}$ ). En Exp. Ba1 (relación Ba:Mg = 0,6), los valores medios de la cristalinidad aumentan rápidamente a las 24 horas, lo que queda reflejado por la disminución de los valores de  $FWHM_{10.4} = 1,98$  a  $FWHM_{10.4} = 0,38$  (Fig. 20A). En los experimentos Exp. Ba2 (relación Ba:Mg = 0,2), los procesos de recristalización de la norsethita son más lentos. La norsethita presenta una baja cristalinidad durante las primeras 72 horas de maduración con un valor medio de  $FWHM_{10.4} = 0,93$ . A partir de las 72 horas de maduración la cristalinidad aumenta, disminuyendo el valor de  $FWHM_{10.4} = 0,34$  (Fig. 20B).

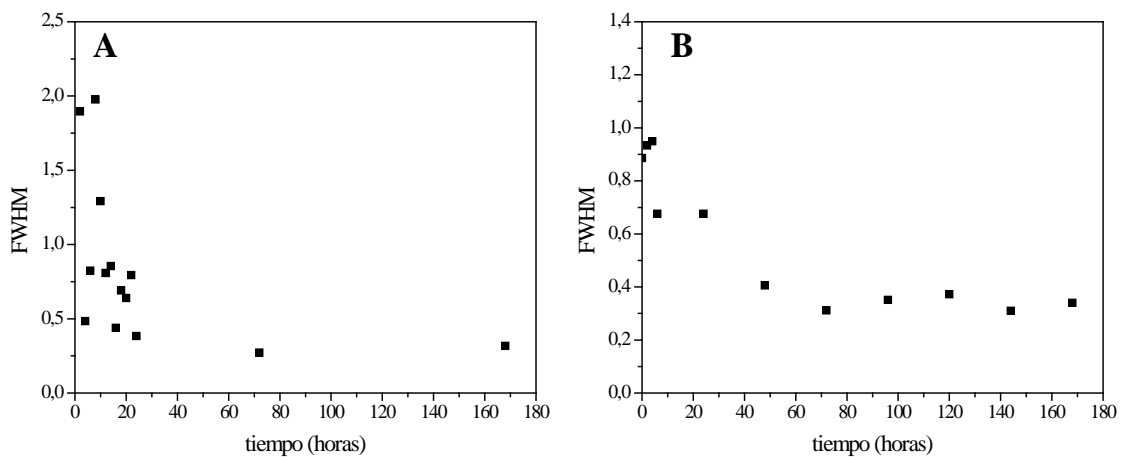


Fig. 20: Gráficos de la anchura a media altura (FWHM) en los experimentos de síntesis de norsethita a partir de mezcla de soluciones con nitratos. A) Exp. Ba1. B) Exp. Ba2.

Al contrario de lo que sucede con la cristalinidad, el grado de orden catiónico de la norsethita formada en estos experimentos es muy constante desde su primera detección en los difractogramas. Esto indica que en estos experimentos los procesos de ordenamiento catiónico Ba – Mg son más rápidos que los procesos que producen un aumento de la cristalinidad. La media de los valores de los índices de ordenamiento catiónico medidos son:  $I_{10.1}/I_{01.2} = 0,93 \pm 0,10$  e  $I_{01.5}/I_{11.0} = 1,01 \pm 0,15$  (Fig. 21). El índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$  no ha podido ser medido en estos experimentos porque en los difractogramas la reflexión 00.6 no es distinguible del fondo.

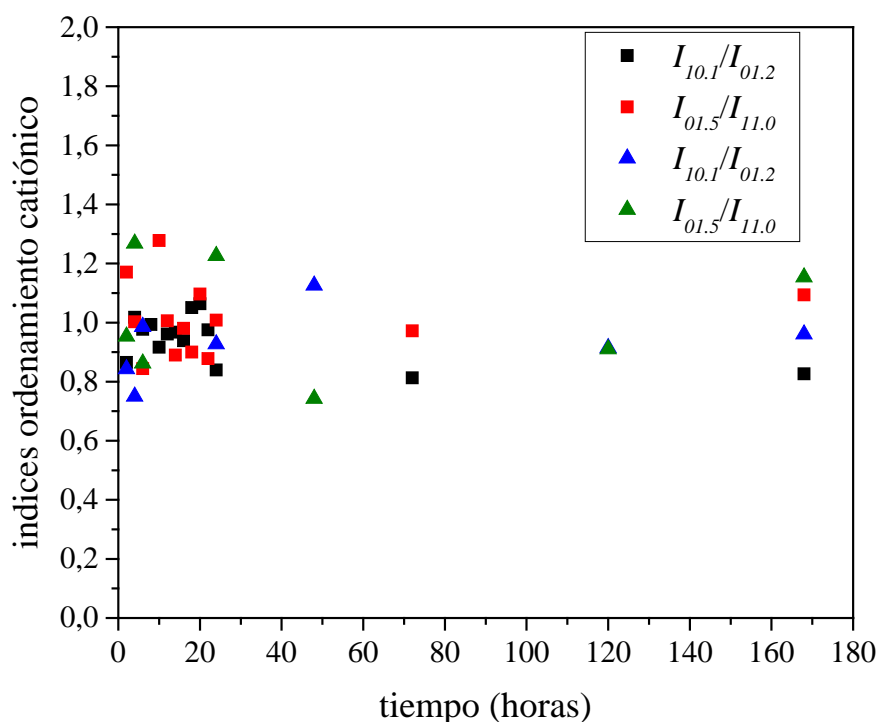


Fig. 21: Gráfico de los índices de ordenamiento catiónico en la norsethita en Exp. Ba1 (cuadrados) y Exp. Ba2 (triángulos). La variación en los índices de ordenamiento catiónico es muy pequeña.

Como en el caso de la formación de norsethita a partir de mezcla de soluciones con cloruros (apartado 5.2.), la utilización del método RIR ha permitido monitorizar la variación del porcentaje en peso de las fases que aparecen en los precipitados (Fig. 22). Al igual que en los experimentos de síntesis de norsethita con cloruros, en los experimentos con nitratos existe un periodo de oscilaciones en el porcentaje en peso de las fases precursoras y la norsethita que puede relacionarse con el acoplamiento de reacciones de disolución – cristalización. En estas oscilaciones, el compuesto amorfo es, junto con la norsethita, la fase que presenta unas mayores variaciones en la cantidad presente en el precipitado, mientras que la witherita (Exp. Ba1) y la eitelita (Exp. Ba2) presentan unas variaciones mucho menores (Fig. 22). La distinta amplitud en los periodos de oscilaciones en Exp. Ba1 y Exp. Ba2 indica que las oscilaciones son sensibles a los cambios en las condiciones iniciales, como la composición y la relación Ba:Mg.

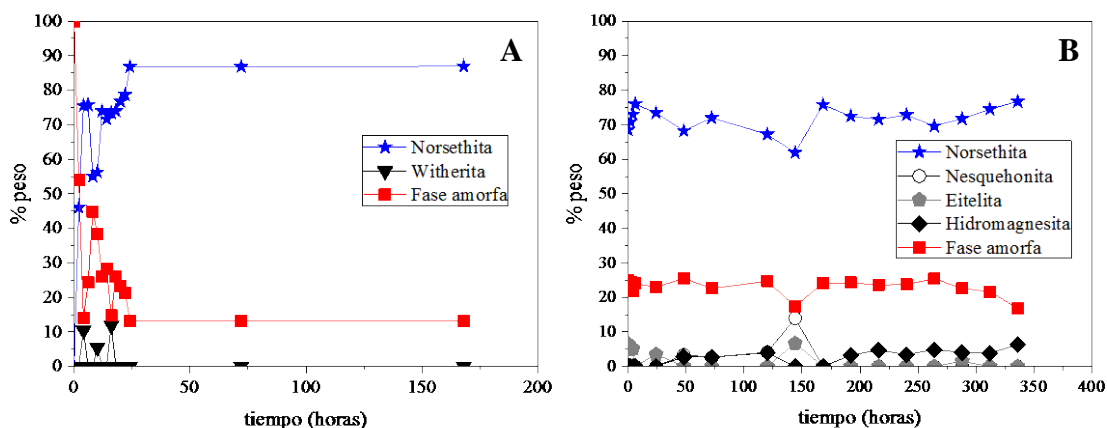


Fig. 22: Gráficos RIR, % en peso con respecto al tiempo, de los experimentos: A) Exp. Ba1; y B) Exp. Ba2. La nitratina no se muestra en los gráficos por ser un producto del proceso de desecación de los precipitados.

#### 5.4. Precipitación de $PbMg(CO_3)_2$ a partir de soluciones con nitratos

Una vez identificados los diversos caminos de reacción y los mecanismos que conducen a la síntesis de norsethita a partir de la mezcla de dos soluciones acuosas se procedió a sintetizar por este método el compuesto  $PbMg(CO_3)_2$ . Debido a la baja solubilidad del  $PbCl_2$  ( $K_{sp} = 1,70 \cdot 10^{-5}$ ; Lide, 2005) no se pudieron preparar disoluciones con la concentración requerida para modificar los experimentos de Hood et al. (1974). Por ello, las soluciones B de estos experimentos sólo pudieron ser preparadas utilizando nitratos de plomo y magnesio, con dos relaciones Pb:Mg (ver Tabla 4: Exp. Pb1 y Exp. Pb2). Como en el caso de la norsethita, el compuesto  $PbMg(CO_3)_2$  no precipita directamente, sino que se forma a partir de procesos de disolución – cristalización de fases precursoras.

Inmediatamente después de la mezcla de la solución A (0,5 M  $Na_2CO_3$ ) con las soluciones B (Exp. Pb1: 0,1 M  $Mg(NO_3)_2$  y 0,06 M  $Pb(NO_3)_2$ ; Exp. Pb2: 0,1 M  $Mg(NO_3)_2$  y 0,02 M  $Pb(NO_3)_2$ ) se formó una fase tipo gel. En el momento de la mezcla, el pH medido en las soluciones fue de 10,8 en el Exp. Pb1 (relación Pb:Mg = 0,6) y de 10,7 en el Exp. Pb2 (relación Pb:Mg = 0,2). En Exp. Pb2 se midió de forma continua la evolución del pH durante los primeros 10 días de reacción, observándose una ligera disminución del pH desde el valor de 10,7 inicial hasta un valor aproximado de 10,0, casi constante a partir de los dos días de reacción (Fig. 23).

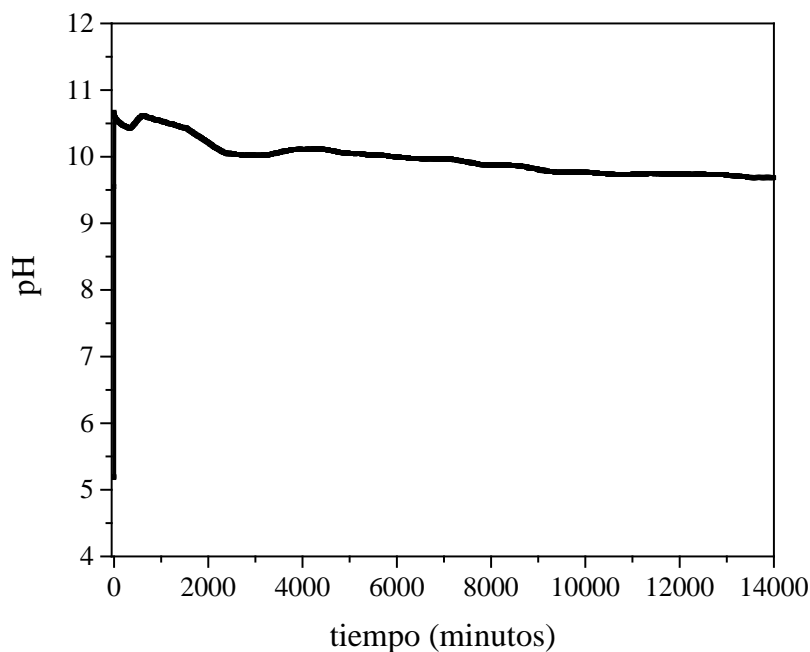


Fig. 23: Gráfico de la evolución del pH en el Exp. Pb2 durante los primeros 10 días (14000 minutos) de maduración del precipitado.

Las fases identificadas en los difractogramas de los precipitados obtenidos en Exp. Pb1 y en Exp. Pb2 fueron muy parecidas: fases amorfas carbonáticas, nesquehonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), abellaíta ( $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ) y carbonatos de plomo (hidrocerusita en Exp. Pb1 y cerusita en Exp. Pb2). A partir de procesos de disolución – cristalización estas fases se transforman en  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  o en fases precursoras de este compuesto. Estas reacciones de disolución – cristalización requieren distintos tiempos para producir cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  dependiendo de las concentraciones iniciales de las soluciones. En los Exp. Pb1, los cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  son detectados en los difractogramas de los precipitados recogidos tras dos meses de reacción y desaparecen en los precipitados obtenidos anteriormente a los 5 meses de reacción, no volviendo a detectarse a lo largo del experimento (Fig. 24A). En los Exp. Pb2, el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se forma aproximadamente a los 7 días de reacción, aunque hasta el mes de maduración no se alcanza un estado estacionario de esta reacción (Fig. 24B). Durante este periodo, entre los 7 días y el mes, se produce una alternancia entre la abellaíta y el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  como fases mayoritarias. Ésta es la primera vez que se ha sintetizado el compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  por mezcla de soluciones acuosas (Pimentel y Pina, 2015a, b, 2016). La síntesis del compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  utilizando esta metodología de mezcla de soluciones a temperatura ambiente es mucho más rápida que la metodología reportada hasta el momento en la literatura (utilizando fases precursoras en suspensión) y que

requiere de tiempos superiores a los 5 meses de maduración de los cristales precursores (Lippmann, 1966, 1973; Morrow y Ricketts, 1986).

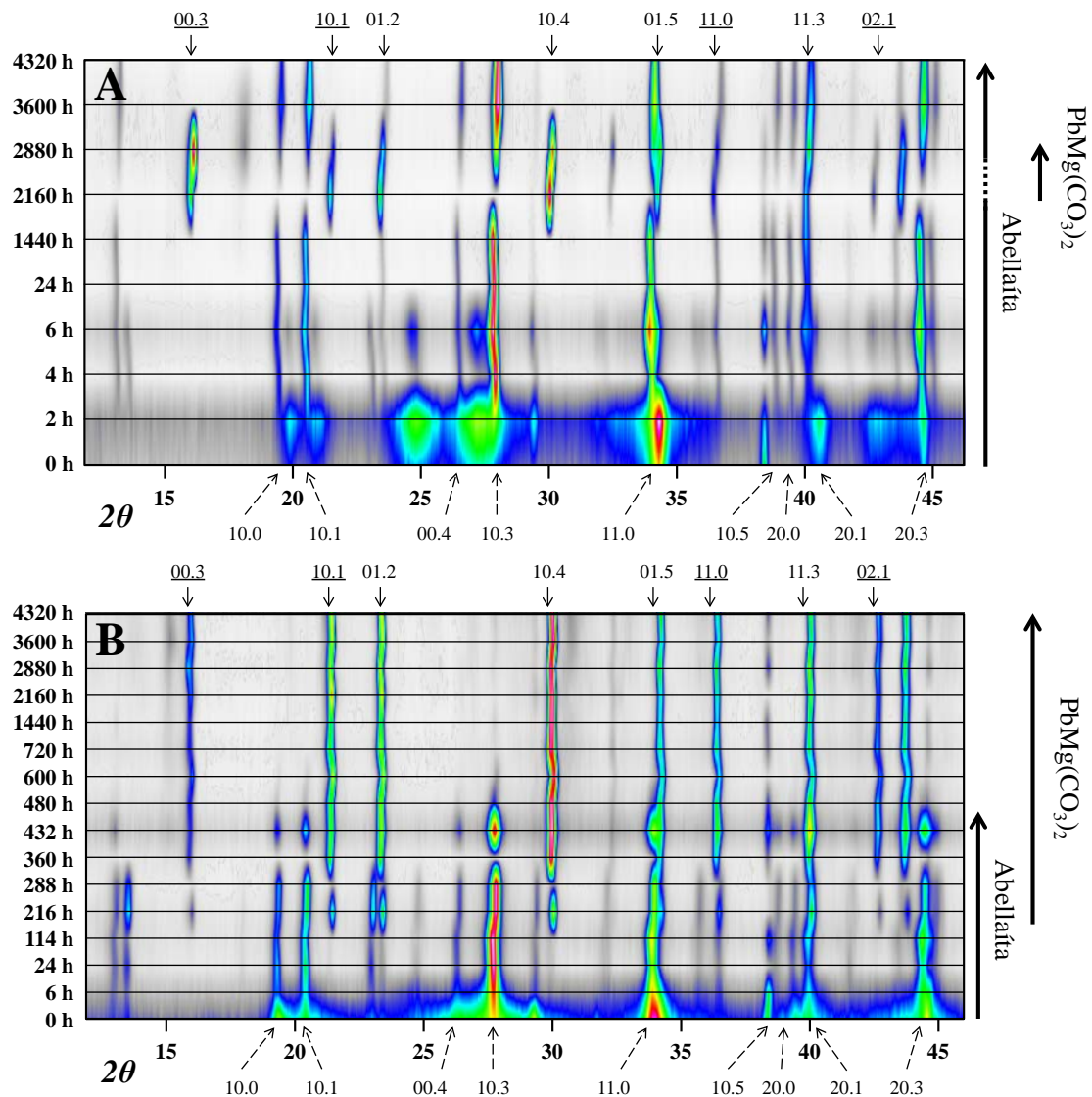
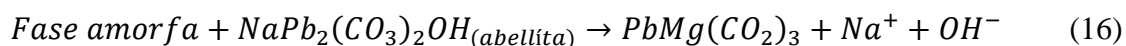


Fig. 24: 2D-stacking de A) Exp. Pb1; y B) Exp. Pb2. En la parte superior de los 2D-stackings se muestran las reflexiones principales del carbonato doble de plomo y magnesio ( $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Las reflexiones de superestructura del  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se indican mediante subrayado. En la parte inferior de los 2D-stackings se muestran las reflexiones principales de la abellaíta. En la parte derecha de los gráficos se indican los periodos en los que predominan la abellaíta o el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . El trazo punteado indica cantidades muy pequeñas de abellaíta (Gráfico modificado de Pimentel y Pina, 2016).

Una vez más, la monitorización de la evolución de las distintas fases presentes en los experimentos Exp. Pb1 y Exp. Pb2 se realizó mediante el análisis de la variación de su porcentaje en peso, calculado mediante el método RIR. En las primeras horas del Exp. Pb1, se forman hidrocerusita y una fase amorfa (Fig. 25), que actúan como

precursoras de la abellaíta ( $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ). Durante las primeras horas también se forma nesquehonita que aparece como fase minoritaria. Pasadas 24 horas desde el inicio de la reacción, la abellaíta es la fase mayoritaria en el precipitado, quedando muy reducida la cantidad de fase amorfa y desapareciendo la hidrocerusita y la nesquehonita (Fig. 25). En los difractogramas recogidos entre los 2 y los 5 meses de reacción aparece  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  como fase mayoritaria. La formación de este compuesto conlleva la disminución de la cantidad de abellaíta en el precipitado, lo que parece indicar que la abellaíta actúa como fase precursora según la siguiente ecuación:



A partir de los 5 meses, el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  no se vuelve a detectar en los difractogramas (Fig. 25). Esta aparición y desaparición del compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  puede interpretarse como una oscilación, similar a las observadas en los experimentos de nesquehonita pero de mayor amplitud, ya que no parece haberse obtenido el equilibrio químico de la solución con el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ .

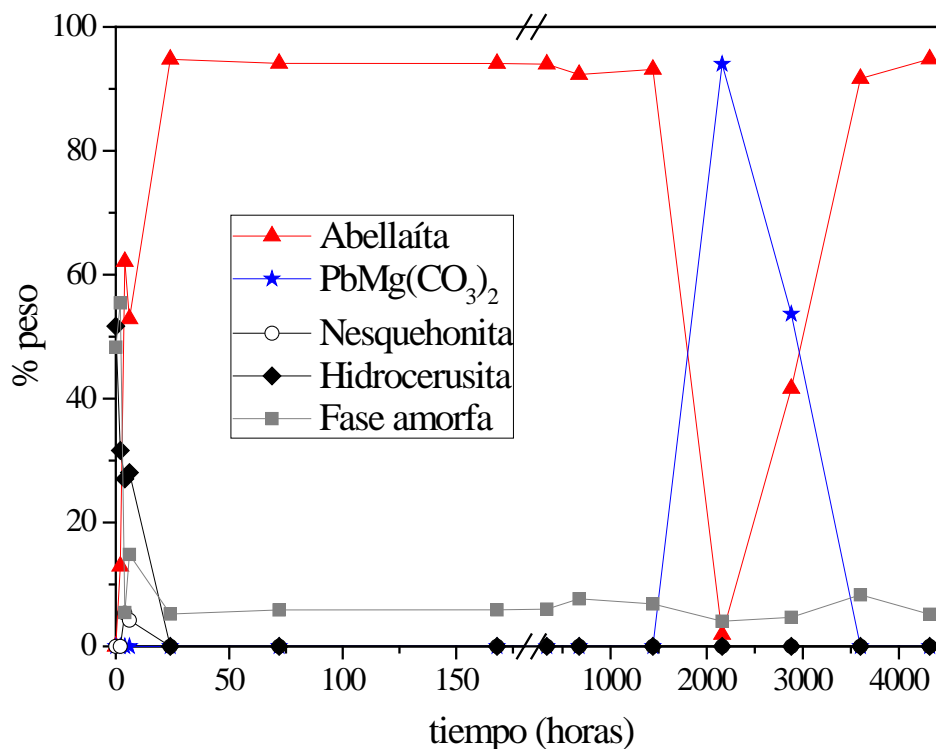
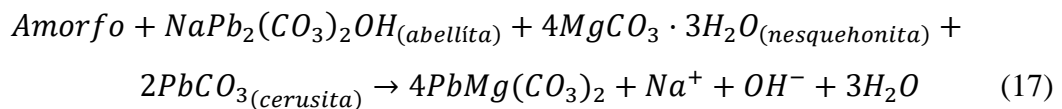


Fig. 25: Gráfico RIR de los experimentos Exp. Pb1 en el que se muestra la evolución del porcentaje en peso de las fases en los precipitados con respecto al tiempo. No se muestra el porcentaje de la nitratina por ser una fase secundaria producida durante la desecación de los precipitados.

Durante los primeros días de los experimentos Exp. Pb2 se han identificado en los difractogramas de los precipitados las siguientes fases: abellaíta, nesquehonita, cerusita y una fase amorfa (Fig. 26). Comparada con el resto de fases, la cerusita está presente en forma de trazas, ya que en ninguno de los difractogramas el porcentaje en peso de esta fase supera el 1%. A los 7 días, aproximadamente, se identifica por primera vez el  $PbMg(CO_3)_2$  que se forma a expensas del resto de fases identificadas:



En la ecuación propuesta (ecuación 17) hay una liberación de  $OH^-$  debida a la disolución de la abellaíta en favor de la formación del  $PbMg(CO_3)_2$ . Sin embargo, como se ha visto en la figura 23, no se ha observado una variación significativa en el pH. Esto podría estar indicando una liberación de protones ( $H^+$ ) al disolverse la fase amorfa, que tamponaría la solución, impidiendo un aumento del pH y pudiendo provocar una ligera disminución en el mismo, como se observa en la figura 23. Probablemente, este efecto se produzca también en el Exp. Pb1.

Entre los 7 días y el mes de maduración de los precipitados se produce un periodo de oscilaciones entre las cantidades de abellaíta y  $PbMg(CO_3)_2$  (Fig. 26). A partir del mes de maduración de los precipitados la abellaíta desaparece de los difractogramas, siendo la fase principal el  $PbMg(CO_3)_2$ . Tras la aparición del  $PbMg(CO_3)_2$  se reduce la cantidad de nesquehonita, que sigue siendo una fase minoritaria hasta que, pasado un mes del inicio de la reacción, desaparece por completo de los difractogramas. La desaparición de la nesquehonita en los difractogramas se debe, probablemente, a que esta fase va transformándose progresivamente en hidromagnesita. Esta transformación de nesquehonita en hidromagnesita fue descrita por primera vez por Davies y Bubela (1973) al estudiar la disociación en agua de la nesquehonita a 52°C.

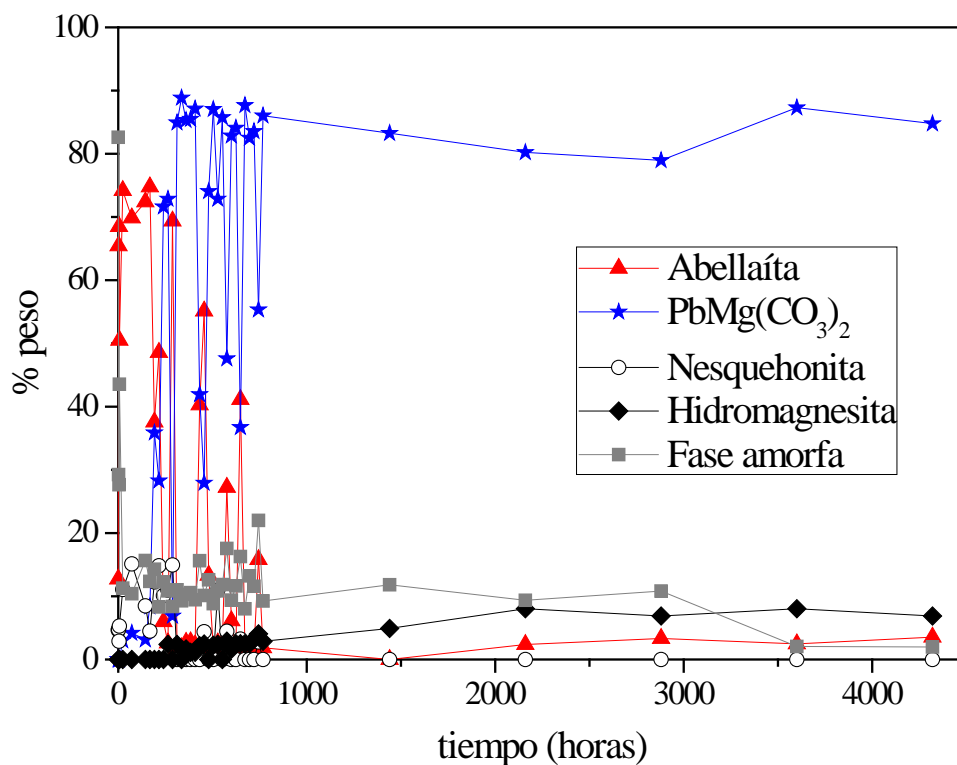


Fig. 26: Gráfico RIR de los experimentos Exp. Pb2 en el que se muestra la evolución del porcentaje en peso de las fases en los precipitados con respecto al tiempo. El porcentaje en peso de la cerusita es siempre inferior al 1% por lo que no se muestra en el gráfico. Tampoco se muestra el porcentaje de nitratina por ser una fase secundaria producida durante el proceso de secado de los precipitados.

La diferencia en la amplitud de las oscilaciones indica también que, al igual que ocurre en los experimentos de síntesis de norsethita descritos previamente, estas oscilaciones son sensibles a las condiciones iniciales de las soluciones (p. ej., composición y relación Pb:Mg). En Exp. Pb1 (relación Pb:Mg = 0,6) las oscilaciones que conducen a la síntesis del compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  tienen una longitud de onda muy amplia, ya que este compuesto no se sintetiza hasta pasados 2 meses de reacción y vuelve a desaparecer antes de los 5 meses, indicando que las reacciones siguen teniendo lugar (ecuación 16). En Exp. Pb2, con una relación plomo – magnesio más baja (Pb:Mg = 0,2), el periodo de oscilaciones ocurre durante el primer mes de reacción (ecuación 17). Esto implica que en Exp. Pb1 y Exp. Pb2 las reacciones son más rápidas cuanto menor es la relación Pb:Mg.

Los procesos de aumento del dominio coherente de los cristales y de ordenamiento catiónico Pb – Mg ocurren simultáneamente, dado que, una vez que el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  aparece, los valores de cristalinidad y los índices de orden catiónico no

varían significativamente. En los experimentos Exp. Pb2, la media de los valores de cristalinidad medidos es  $\text{FWHM}_{10.4} = 0,23 \pm 0,02$  (Fig. 27); para los índices de ordenamiento catiónico del  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  la media de los valores medidos es  $I_{10.1}/I_{01.2} = 0,96 \pm 0,06$  e  $I_{01.5}/I_{11.0} = 1,16 \pm 0,19$  (Fig. 27). Como ocurre en Exp. Ba1 y en Exp. Ba2, la reflexión 00.6 no ha podido ser diferenciada del fondo del difractograma, por lo que el índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$  tampoco se ha calculado en estos experimentos. Los valores de FWHM y de los índices de orden catiónico en los experimentos Exp. Pb1 son muy parecidos en los dos únicos difractogramas en los que se ha identificado la fase  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ .

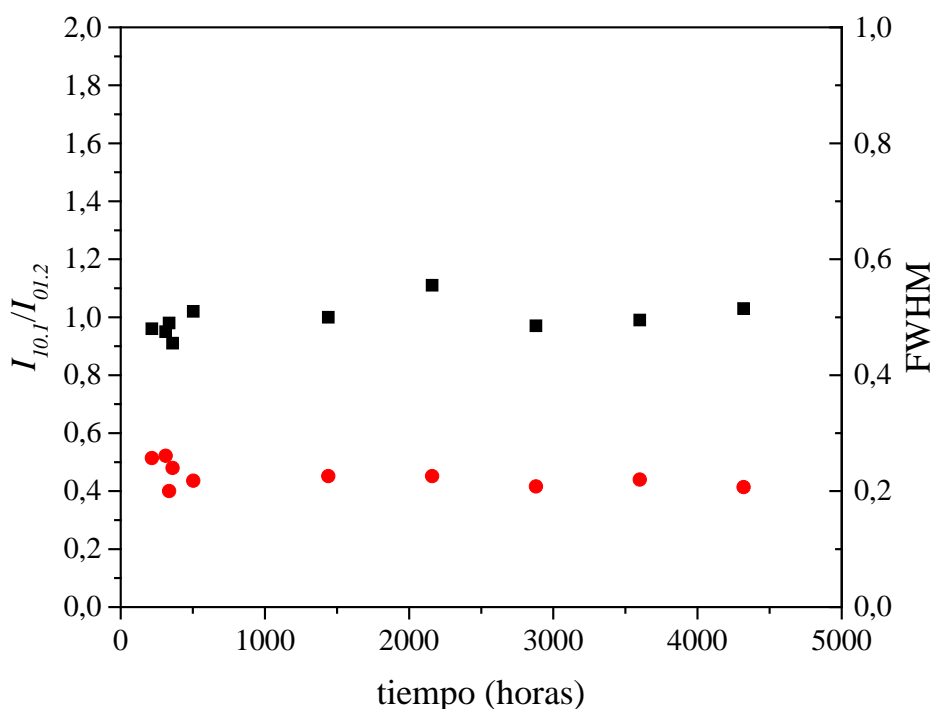


Fig. 27: Gráfico del índice de ordenamiento catiónico  $I_{10.1}/I_{01.2}$  (cuadrados negros) y de la cristalinidad FWHM (círculos rojos) del  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  en el Exp. Pb2.

Los cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  sintetizados en estos experimentos siempre aparecen sobre cristales de nesquehonita, lo que sustenta la teoría de que la nesquehonita actúa como fase precursora. Los cristales de  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  presentan una morfología pseudo-dodecaédrica definida por la combinación de las formas cristalinas {10.4} (caras lisas) y {01.1} (caras rugosas) (Fig. 28). En estudios previos se identificó este tipo de morfologías en cristales de calcita cristalizadas en presencia de aditivos (impurezas) (Song et al., 2009, y referencias contenidas). Song y colaboradores (2009) interpretaron estas morfologías como el resultado de la estabilización de las formas {01.1} en presencia de distintos aditivos (p. ej.,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$  y ácidos orgánicos simples), entre los

que se incluye el  $Mg^{2+}$ . Así, el  $Mg^{2+}$  parece influir en la morfología de los cristales estabilizando el crecimiento de determinadas caras como son las correspondientes a las formas  $\{01.1\}$ .

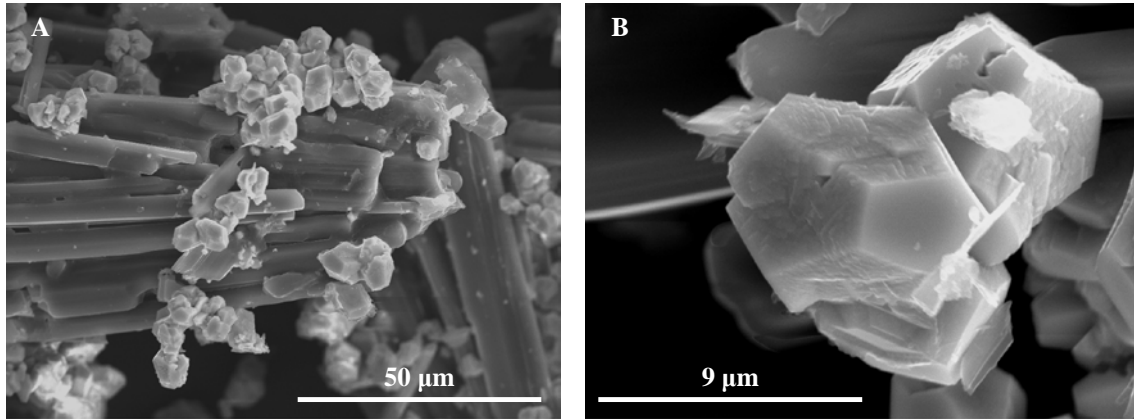


Fig. 28: Imágenes de SEM de: A) Cristales de  $PbMg(CO_3)_2$  con morfología pseudo-dodecaédrica creciendo sobre cristales prismáticos de nesquehonita; y B) Imagen de detalle de cristales de  $PbMg(CO_3)_2$  en los que se pueden observar las caras lisas  $\{10.4\}$  y las caras rugosas  $\{01.1\}$ . Los precipitados se obtuvieron tras 13 días de maduración de Exp. Pb2.

### 5.5. Precipitación de otros carbonatos dobles

El siguiente grupo de experimentos encaminados a la síntesis de carbonatos dobles mediante el método de mezcla de soluciones acuosas se llevó a cabo utilizando cationes distintos a los ya utilizados ( $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ; ver Tabla 4 y Tabla 5). En estos experimentos, aunque no se logró sintetizar ninguna otra fase carbonática doble con ordenamiento catiónico, se obtuvieron resultados de interés para la comprensión de los procesos que dan lugar a la formación de carbonatos dobles.

Experimento	Fase de interés	Relación catiónica en la solución	Duración experimento (días)	Fases sólidas identificadas
Exp. Cd	CdMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> :Cd <sup>2+</sup> 5:2	365	CdMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (desordenado)
Exp. Dol	Dolomita	Mg <sup>2+</sup> :Ca <sup>2+</sup> 5:2	365	Calcita magnesianas
Exp. Sr	SrMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> :Sr <sup>2+</sup> 5:2	365	Estroncianita Hidromagnesita
Exp. Co1	CoMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> :Co <sup>2+</sup> 5:2	60	Eitelita Hidromagnesita Northupita
Exp. Co2	CoMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup> :Co <sup>2+</sup> 5:1	60	Hidromagnesita Northupita
Exp. BaCa	Paralstonita	Ca <sup>2+</sup> :Ba <sup>2+</sup> 5:2	270	Calcita bária
Exp. BaCd	BaCd(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Cd <sup>2+</sup> :Ba <sup>2+</sup> 5:2	270	Otavita Witherita
Exp. BaCo1	BaCo(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co <sup>2+</sup> :Ba <sup>2+</sup> 5:2	30	Witherita ¿Esferocobaltita?
Exp. BaCo2	BaCo(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Co <sup>2+</sup> :Ba <sup>2+</sup> 5:1	30	Witherita ¿Esferocobaltita?

Tabla 5: Experimentos de mezcla de soluciones en los que no se han logrado obtener fases carbonáticas dobles con ordenamiento catiónico. Siglas del experimento, fase de interés que se ha intentado cristalizar, relación catiónica inicial de la solución B, duración máxima de los experimentos y fases sólidas identificadas en los precipitados mediante difracción de rayos X por método de polvo. Todos los precipitados contenían diferentes cantidades de fases amorfas. Entre signos de interrogación se indican las fases de dudosa identificación. Las concentraciones de las soluciones se dan en la tabla 4 del apartado 5.1.

Los experimentos se prolongaron durante distintos tiempos de maduración de los precipitados, siendo los experimentos más largos de un año y los más cortos de un mes (Tabla 5). Tras la mezcla de 25 ml de la solución A (0,5 M de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) con 25 ml de la solución B (ver Tabla 4 en la que se muestran las concentraciones de estas soluciones en cada experimento), se observó la formación instantánea de una fase tipo gel. Todos los precipitados obtenidos en estos experimentos consistieron en asociaciones de fases amorfas y cristalinas. En los experimentos con estroncio (Exp. Sr), en los que se intentaba sintetizar el compuesto SrMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, tras un año de maduración de los precipitados las fases que se obtuvieron fueron hidromagnesita y estroncianita (SrCO<sub>3</sub>). En los experimentos con cobalto y magnesio (Exp. Co1 y Exp. Co2) se intentó sintetizar

la fase  $\text{CoMg}(\text{CO}_3)_2$ , que no ha sido sintetizada hasta el momento; sin embargo, tras dos meses de reacción las únicas fases precipitadas fueron carbonatos de magnesio. En los experimentos con cobalto y bario (Exp. BaCo1, Exp. BaCo2), en los que también se intentó sintetizar una fase que todavía no ha sido descrita ( $\text{BaCo}(\text{CO}_3)_2$ ), después de un mes de maduración de los precipitados, la única fase claramente identificada fue la witherita. En los experimentos con bario y cadmio (Exp. BaCd) los precipitados obtenidos estaban compuestos por witherita y otavita tras nueve meses de maduración.

Sin embargo, en tres de los experimentos (Exp. Cd, Exp. Dol, Exp. BaCa) los precipitados obtenidos, además de fases amorfas, se identificaron fases carbonáticas dobles, aunque sin ordenamiento catiónico. En los experimentos que se realizaron para intentar sintetizar  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  y dolomita, los precipitados obtenidos consistieron en una única fase cristalina con relación catiónica próxima a 1. En los Exp. Cd la fase estable identificada es  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  desordenada (Fig. 29A), es decir, no presenta orden catiónico Cd – Mg y, por tanto, no se identificaron las reflexiones de superestructura en los difractogramas.

En los Exp. Dol la fase final identificada en los precipitados fue calcita muy magnesiana (Fig. 29B). El contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  de estas calcitas es de ~40%, aunque no existe solución sólida y la fase estable sería la dolomita con un 50% de  $\text{Mg}^{2+}$  contenido en la estructura (Fig. 30). El contenido en  $\text{Mg}^{2+}$  de esta fase se ha calculado utilizando la ley de Vegard, que asume un incremento lineal de los espaciados de los planos cristalinos con la composición entre los términos extremos de una solución sólida, en este caso calcita y magnesita (Fig. 31). En los experimentos en los que se pretendía sintetizar paralstonita, Exp. BaCa, los precipitados que se obtuvieron estaban formados por calcita enriquecida en bario. Dado que los términos extremos correspondientes a esta fase, witherita y calcita, no son isoestructurales, no se pudo utilizar la ley de Vegard para calcular el contenido en  $\text{Ba}^{2+}$  de las calcitas.

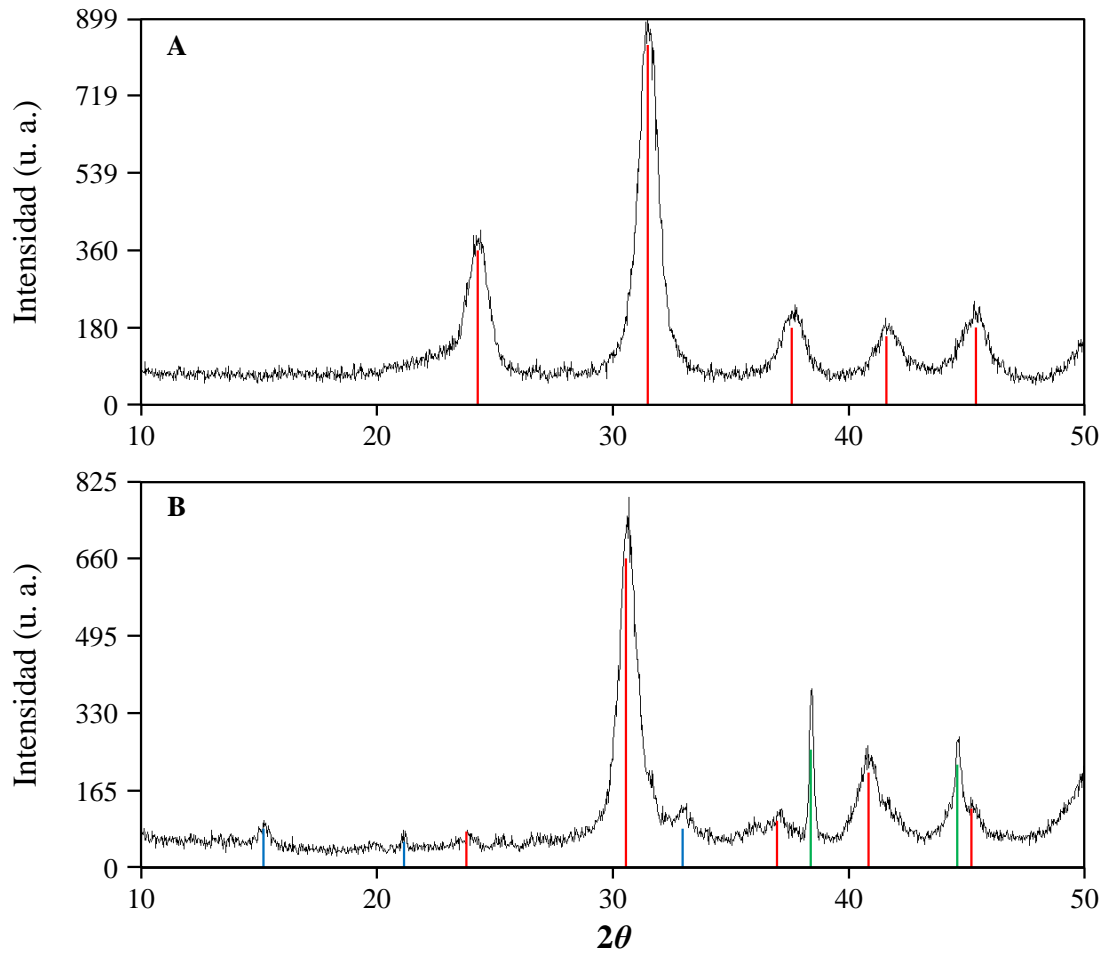


Fig. 29: Difractogramas de los precipitados extraídos en los experimentos A) Exp. Cd tras 2 meses de reacción en el que se muestra en rojo el patrón de difracción del compuesto  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  (PDF 44-0679); y B) Exp. Dol tras 3 meses de reacción en el que se muestra: en rojo las reflexiones de la calcita muy magnesiana (no coincide exactamente con ninguna ficha de calcita pura ni de calcita magnésica de la base de datos PDF2), en azul el patrón de difracción de la hidromagnesita (PDF 25-0513) y en verde el patrón de difracción del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327).

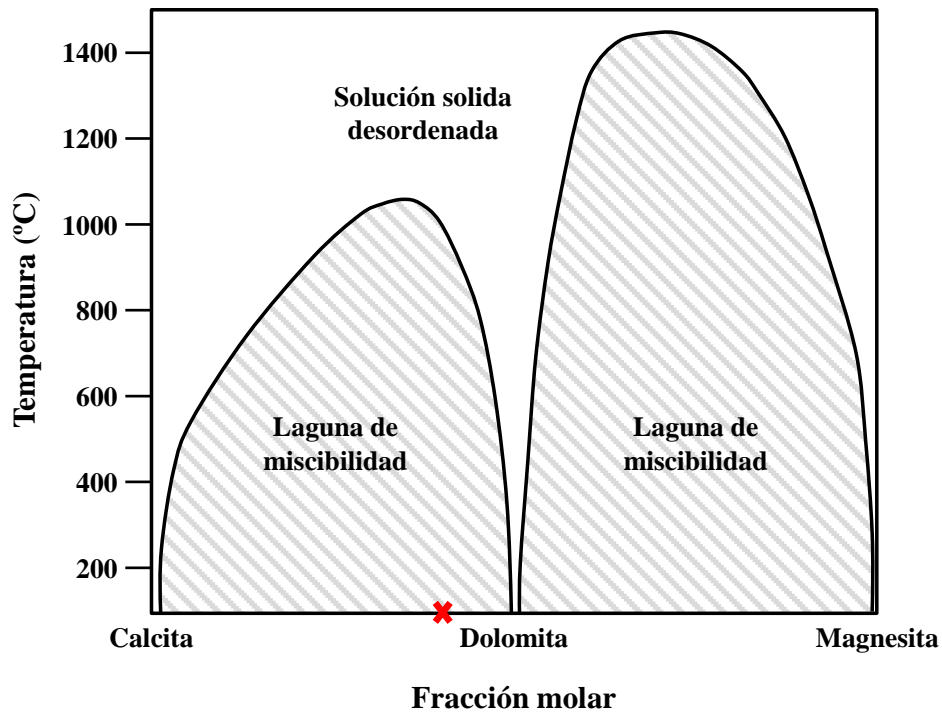


Fig. 30: Diagrama de las soluciones sólidas a distintas temperaturas entre calcita y magnesita (modificado de Putnis, 1992). La cruz roja indica la composición de las calcitas muy magnesianas sintetizadas en Exp. Dol.

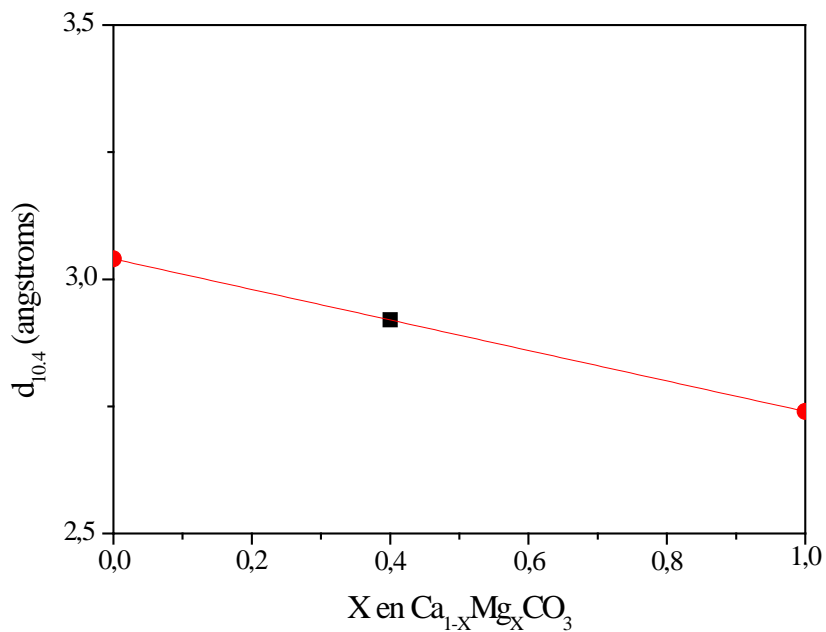


Fig. 31: Gráfico de la variación del espaciado de la reflexión 10.4 en los difractogramas con respecto a la fracción molar de  $Mg^{2+}$  en el sistema calcita-magnesita. Los puntos rojos representan la calcita y la magnesita. El cuadrado negro indica la posición de las calcitas magnésicas obtenidas en estos experimentos. La línea roja es la recta de regresión utilizada para calcular la fracción molar de magnesio en la estructura de las calcitas magnésicas.

En todos los experimentos en los que no se ha logrado sintetizar las fases carbonáticas dobles con ordenamiento catiónico no se han detectado, curiosamente, variaciones significativas en las asociaciones minerales formadas inicialmente ni en las cantidades relativas de las distintas fases en los precipitados. Tampoco se ha detectado ningún cambio significativo en la composición del  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  sin orden catiónico, ni en la composición de la calcita muy magnésiana, dado que no se ha observado un desplazamiento significativo en la posición  $2\theta$  de los picos de estas fases en los difractogramas obtenidos a lo largo del tiempo de desarrollo de los experimentos. Esta estabilidad en las composiciones y asociaciones mineralógicas parece indicar que no se logran promover reacciones efectivas de disolución – cristalización para la formación de carbonatos dobles con orden catiónico, lo que hace pensar que las condiciones fisicoquímicas de las soluciones no son las requeridas para iniciar estos procesos.

## **5.6. Discusión de los experimentos de mezcla de soluciones acuosas**

Los resultados de los experimentos de mezcla de soluciones acuosas a temperatura ambiente realizados para promover la formación de carbonatos dobles con estructura tipo dolomita y análoga han permitido demostrar que la formación de estas fases no ocurre directamente a partir de la mezcla de las soluciones, sino que, su formación requiere de la presencia de fases amorfas y/o fases cristalinas precursoras. En estos experimentos siempre se forma instantáneamente una fase tipo gel después de la mezcla de las soluciones. Dependiendo de la composición de las soluciones de partida (p. ej., cloruros o nitratos), la concentración y la relación catiónica en esas soluciones, los procesos de maduración de estas fases tipo gel requieren diferentes tiempos para cristalizar en asociaciones minerales de distinta complejidad. Estas asociaciones minerales pueden en ocasiones evolucionar mediante mecanismos de disolución – cristalización en fases carbonáticas dobles con alto ordenamiento catiónico y cristalinidad (p. ej., norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Se ha observado, también, que los experimentos con distintas concentraciones y composiciones de las soluciones iniciales conducen a resultados similares, evidenciando la existencia de distintos caminos de reacción para la formación de carbonatos dobles con estructuras tipo dolomita y análogas, los cuales difieren en la asociación mineral inicial y en la cinética de las

reacciones de disolución – cristalización. Estos caminos de reacción se caracterizan por presentar siempre periodos en los que las cantidades relativas de las fases sólidas en las asociaciones minerales oscilan. Durante estos periodos, los carbonatos dobles con estructuras análogas a la de la dolomita aumentan su cristalinidad y orden catiónico. Además, la cantidad relativa de estas fases en los precipitados también se incrementa hasta llegar a un estado estacionario.

Como se ha visto en las secciones anteriores, mientras la norsethita se forma a las pocas horas de maduración de los precipitados iniciales, el compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  se forma tras varios días de maduración de la asociación mineral inicial. En otros experimentos, en los que los precipitados obtenidos se mantuvieron en contacto con las soluciones durante tiempos de hasta un año, no se obtuvo la fase carbonática doble de estroncio y magnesio ( $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ ). En estos experimentos de tiempos largos, no se produjo la reorganización mineralógica requerida para obtener estructuras tipo dolomita con orden catiónico. En los difractogramas de las fases sintetizadas  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ , calcita magnesiana y calcita bárica no se detectaron las reflexiones de superestructura que evidencian un ordenamiento de los cationes en la estructura. Todo ello indica que la cinética de las reacciones de disolución – cristalización que conducen a la formación de los análogos de la dolomita es muy distinta dependiendo de las soluciones iniciales utilizadas y del compuesto a sintetizar.

Estas diferencias en la cinética de las reacciones que conducen a la formación de fases análogas a la dolomita parecen indicar que existe una limitación estructural en la cristalización de estas fases, relacionada con el tamaño relativo y el número de coordinación de los cationes que constituyen los compuestos análogos. En el caso de la dolomita, el  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{Mg}^{2+}$  se coordinan con el  $\text{O}^{2-}$  en forma de octaedros regulares (Fig. 32A); además, la relación de los radios de los cationes de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (Radio  $\text{Ca}^{2+} = 1,00 \text{ \AA}$  y Radio  $\text{Mg}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ ; Shannon, 1976) es baja,  $r_{\text{Ca}^{2+}}:r_{\text{Mg}^{2+}} = 1,39$  (Fig. 33). Sin embargo, en las estructuras análogas a la dolomita, el  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$  presentan un poliedro de coordinación distinto al del  $\text{Mg}^{2+}$ . En las estructuras de las fases análogas a la dolomita el  $\text{Mg}^{2+}$  se coordina con los oxígenos formando un octaedro distorsionado (Fig. 32B) y el  $\text{Ba}^{2+}$ , el  $\text{Pb}^{2+}$  y el  $\text{Sr}^{2+}$  se coordinan con 12 átomos de oxígeno formando un prisma de base hexagonal irregular (Lippmann, 1973). Los radios catiónicos del  $\text{Ba}^{2+}$ , el  $\text{Pb}^{2+}$  y el  $\text{Sr}^{2+}$  en coordinación 12 son  $1,61 \text{ \AA}$ ,  $1,49 \text{ \AA}$  y  $1,44 \text{ \AA}$ , respectivamente

(Shannon, 1976). Las relaciones entre el tamaño del radio de estos cationes con el radio del  $Mg^{2+}$  son:  $rBa^{2+}:rMg^{2+} = 2,24$ ;  $rPb^{2+}:rMg^{2+} = 2,07$ ;  $rSr^{2+}:rMg^{2+} = 2,00$  (Fig. 33). El tamaño relativo de los poliedros de coordinación de estos cationes comparados con el del  $Mg^{2+}$  disminuye progresivamente en las estructuras de la norsethita, el  $PbMg(CO_3)_2$  y el  $SrMg(CO_3)_2$ ; mientras se incrementa la dificultad en la síntesis de estos análogos de la dolomita por medio de los experimentos de mezcla de soluciones. Esta correlación inversa entre la relación de tamaños de los poliedros de coordinación y la dificultad en la cristalización de carbonatos dobles es extensible a los compuestos con estructuras tipo dolomita que tiene cationes con un radio menor (o casi igual) al del  $Ca^{2+}$ , ya que, en los experimentos realizados, no se ha podido sintetizar ni dolomita ni la fase ordenada de  $CdMg(CO_3)_2$  ( $rCd^{2+}:rMg^{2+} = 1,32$ ; Fig. 33). Tampoco se ha logrado sintetizar el compuesto  $CoMg(CO_3)_2$ , cuya relación de radios catiónicos es muy próxima a la unidad ( $rCo^{2+}:rMg^{2+} = 1,04$ ; Fig. 33).

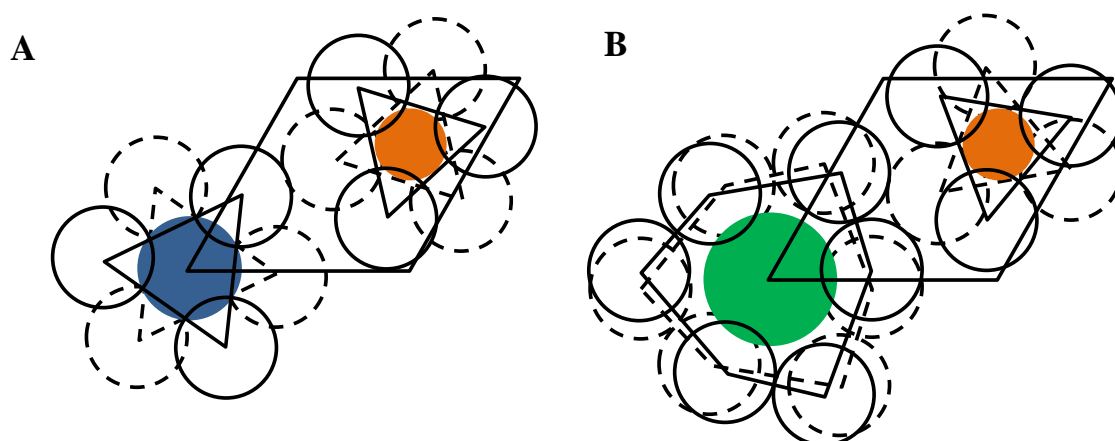


Fig. 32: Proyección en el plano (00.1) de los poliedros de coordinación de los cationes en las estructuras tipo dolomita (A) y en las estructuras tipo norsethita (B). A) Huecos octaédricos de los átomos de calcio (en azul) y de los átomos tipo  $X^{2+}$  (en naranja) en las estructuras tipo dolomita ( $CaX(CO_3)_2$ ). B) Huecos octaédricos de los átomos tipo  $A^{2+}$  (en verde) y de los átomos tipo  $B^{2+}$  (en naranja) en las estructuras tipo norsethita ( $AB(CO_3)_2$ ). Las circunferencias de color negro muestran los átomos de oxígeno coordinados con los cationes, en línea continua los situados por encima de los cationes y en línea discontinua los situados por debajo. Los rombos muestran la proyección de la celda unidad de las estructuras tipo dolomita y de las estructuras tipo norsethita proyectada sobre el plano (00.1). Proyecciones modificadas de Lippmann (1973).

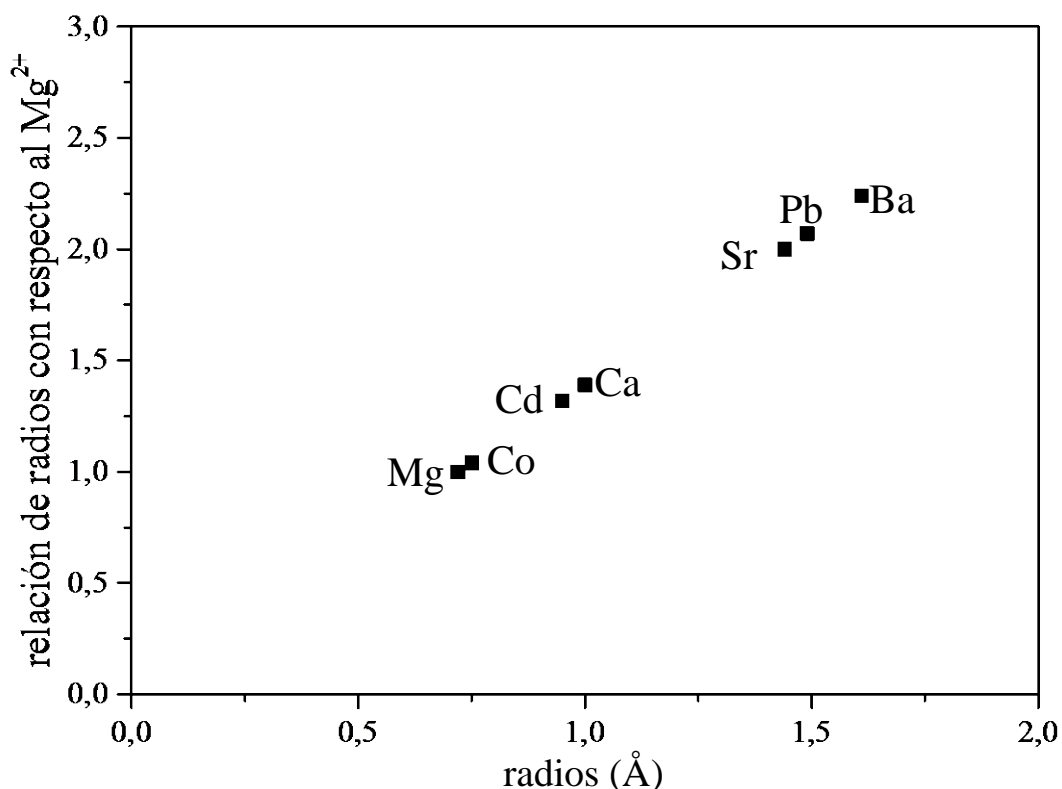


Fig. 33: Gráfico de la relación de radios respecto a los radios iónicos. En el eje de abscisas se representan los radios iónicos en angstroms y en el eje de ordenadas la relación entre los radios iónicos con respecto al magnesio. Obsérvese el hueco existente entre los radios y la relación de los radios con respecto a las fases análogas a la dolomita sintetizadas (sin considerar el  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y las fases sintetizadas con estructura tipo dolomita pero sin ordenamiento catiónico.

Frecuentemente, la hidratación y la presumiblemente baja movilidad del  $\text{Mg}^{2+}$  se han invocado para justificar la dificultad en la formación de la dolomita (Lippmann, 1973; Deelman, 2011). Sin embargo, en los experimentos de síntesis de análogos de la dolomita se produce una incorporación similar de  $\text{Mg}^{2+}$  y de los otros cationes constituyentes en la red del cristal durante su cristalización, dado que las relaciones Ba:Mg y Pb:Mg en las fases sintetizadas son próximas a la unidad desde el primer momento en el que son identificadas mediante difracción de rayos X. Tasas similares en la incorporación de los cationes en las estructuras de la norsethita y del  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  están indicando que la hidratación del  $\text{Mg}^{2+}$  no es un factor muy limitante, pues si así fuese, la incorporación de los cationes  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  en la estructura tipo norsethita sería mayor que la del  $\text{Mg}^{2+}$ , ya que la energía de hidratación de dichos cationes es menor que la energía de hidratación del  $\text{Mg}^{2+}$  (Tabla 6). Además, los coeficientes de difusión en agua a 25°C de los cationes utilizados en estos experimentos son comparables (Tabla

6), por lo que la movilidad del  $Mg^{2+}$  en soluciones acuosas no parece ser un argumento muy sólido a la hora de justificar la dificultad en la formación de la dolomita ni la formación de las fases análogas a la dolomita.

<b>Catión</b>	<b>Radio iónico (Å)</b>	<b>Energía de hidratación (kJ/mol)</b>	<b>Coefficiente de difusión (<math>10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}</math>)</b>
$Mg^{2+}$	0,72	-1830	7,05
$Co^{2+}$	0,75	-1915	6,99
$Cd^{2+}$	0,95	-1755	7,17
$Ca^{2+}$	1,00	-1505	7,93
$Sr^{2+}$	1,44	-1380	7,94
$Pb^{2+}$	1,49	-1425	9,45
$Ba^{2+}$	1,61	-1250	8,48

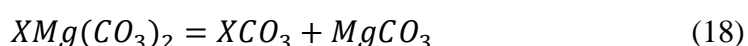
Tabla 6: Energía de hidratación y coeficientes de difusión en agua a 25°C, ordenados por el tamaño del radio de los cationes utilizados en los experimentos de síntesis de carbonatos dobles. Los valores experimentales de la energía de hidratación y los valores de los coeficientes de difusión se han extraído de Marcus (1991) y de Li y Gregory (1974), respectivamente. Los valores de los radios iónicos provienen de Shannon (1976).

Todo ello cuestiona la teoría, ampliamente aceptada, de la alta barrera de deshidratación del  $Mg^{2+}$  como principal factor inhibidor de la formación de la dolomita. Asimismo, aunque la explicación basada en los diferentes tipos de poliedros de coordinación en las estructuras sea especulativa y cualitativa, parece poner de manifiesto el carácter limitante de las relaciones estructurales en la formación de los minerales del grupo de la dolomita y fases análogas.

Los resultados obtenidos en estos experimentos vienen a sumarse a los resultados publicados recientemente por Xu y colaboradores, quienes cuestionan también el papel de la hidratación del  $Mg^{2+}$  como principal factor inhibidor de la formación de la dolomita, ya que no logran sintetizar dolomita utilizando disoluciones orgánicas no acuosas (disoluciones de formamida [ $CH_3NO$ ]) sobresaturadas con respecto a dolomita

y magnesita (Xu et al., 2013). Estos autores llegan a la conclusión de que la barrera más importante que impide la formación de dolomita es una limitación en la red cristalográfica debida a la disposición espacial de los grupos carbonato. En un trabajo posterior del mismo grupo de investigación sobre las variaciones en la morfología de la calcita creciendo en presencia de magnesio, al utilizar una disolución con una relación Mg:Ca = 1, observaron que el crecimiento de la calcita se veía inhibido por la aparición de crestas que segmentaban la superficie de crecimiento (Hong et al., 2016). Los autores calcularon de forma teórica la energía de deformación producida por la pérdida de volumen de la celda unidad de la calcita al introducirse magnesio en ella, cuando en la estructura de la calcita más del 40% de los cationes de calcio son sustituidos por cationes de magnesio se produce una deformación plástica de la estructura que impide su crecimiento (Hong et al., 2016). Dicha conclusiones son coherentes con la discusión anterior basada en la configuración de las estructuras como factor limitante en la formación de los minerales del grupo de la dolomita y fases análogas.

Por otro lado, recientes cálculos termodinámicos preliminares realizados utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*) han permitido ordenar a partir de la entalpía de formación los carbonatos del grupo de la norsethita:  $\Delta H_{BaMg(CO_3)_2} \ll \Delta H_{PbMg(CO_3)_2} < \Delta H_{SrMg(CO_3)_2}$  (Victor Vinograd, en comunicación personal). El cálculo de las entalpías de formación de estos compuestos se realizó a partir de la siguiente reacción:



donde  $XMg(CO_3)_2$  son los compuestos con estructura tipo norsethita y  $X = Ra^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  y  $Sr^{2+}$ .  $XCO_3$  son los compuestos con estructura tipo aragonito que incluyen esos cationes y  $MgCO_3$  es la magnesita. La entalpía de formación es un buen indicador de la mayor o menor ventaja energética de la cristalización de estas fases, puesto que el término entropía puede ser despreciado. El incremento de la entalpía de formación calculado se correlaciona con la disminución en la relación de radios iónicos  $X^{2+}:Mg^{2+}$  (Fig. 32). Estos cálculos son coherentes con los resultados experimentales obtenidos, ya que con el aumento de la entalpía de formación se incrementa la dificultad en la síntesis de los compuestos análogos de la dolomita. En el caso de compuestos con una entalpía de formación menor que la de la norsethita, se podría asumir que la formación de ese

compuesto sería energéticamente más favorable que la de la norsethita. Es el caso del compuesto  $\text{RaMg}(\text{CO}_3)_2$ , presenta una entalpía de formación calculada menor que la entalpía de formación calculada para la norsethita, por lo que, su síntesis debería ser más fácil que la de la norsethita.



## 6. VARIACIONES SOBRE EL EXPERIMENTO DE LIPPMANN

### 6.1. Descripción de los experimentos

Estos experimentos están basados en los propuestos por Lippmann a finales de la década de los 60 (Lippmann, 1966, 1967) y ampliados por él mismo en 1973 (Lippmann, 1973). En sus experimentos, Lippmann dejó reaccionar fases precursoras en suspensión en soluciones acuosas a temperatura ambiente, logrando sintetizar norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ . Los experimentos de Lippmann fueron replicados y modificados posteriormente por Morrow y Ricketts (1986). Las variaciones con respecto al experimento original de Lippmann (1973) consistieron en aumentar la concentración de magnesio en la solución, variar la temperatura de las soluciones y añadir sulfato para investigar su efecto sobre la formación de norsethita. La metodología de Morrow y Ricketts (1986), que tiene una mayor concentración de magnesio, ha sido la utilizada en los experimentos que se describen en este apartado.

Para realizar los experimentos dirigidos a la síntesis de norsethita y dolomita a partir de fases precursoras en suspensión se preparó una solución de 0,03 mol/l de  $\text{MgCl}_2$ , 0,023 mol/l de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y 0,02 mol/l de  $\text{NaCl}$ . Se vertieron 250 ml de esta solución en vasos de plástico y seguidamente se añadieron 200 mg de los distintos carbonatos monocationicos utilizados como fases precursoras (Tabla 7), ajustándose el pH a 9 con ácido clorhídrico. Los vasos se cerraron herméticamente con tapas de plástico para evitar la evaporación de la solución y se dejaron reaccionar durante periodos de tiempo determinados hasta un tiempo máximo de 4 meses (Fig. 34). Transcurridos los tiempos establecidos, los precipitados se filtraron, se secaron, se molturaron con un mortero de ágata, se tamizaron con un tamiz de 53  $\mu\text{m}$  y se analizaron mediante difracción de rayos X por método de polvo. Una parte de los precipitados se dejó sin moler para analizarlos posteriormente mediante microscopia electrónica de barrido y análisis químico EDX.

Fase precursora	Fase final	Tiempo transcurrido
Witherita	Norsethita	< 10 días
Calcita	(Calcita)	4 meses*
Aragonito	(Aragonito)	4 meses*

Tabla 7: Fases precursoras utilizadas en los experimentos, fase final obtenida y tiempo transcurrido hasta obtener la fase final. \*En los experimentos en los que la fase precursora y final es la misma el tiempo transcurrido indica el tiempo máximo de reacción que se dejaron en contacto los cristales y la disolución.

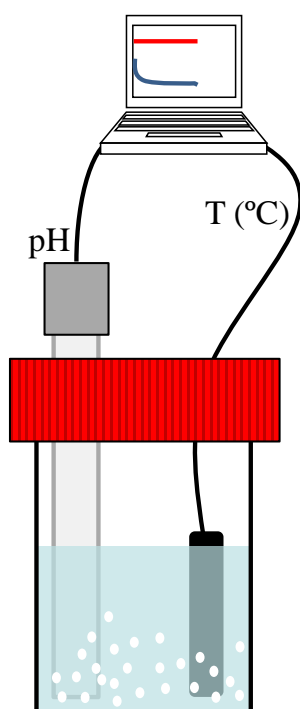


Fig. 34: Esquema del dispositivo experimental utilizado en los experimentos de síntesis de norsethita y dolomita a partir de fases precursoras en suspensión en soluciones acuosas. En gris se representa la sonda de pH y en negro la sonda de temperatura. Ambas sondas están conectadas a un ordenador que registra y representa los datos obtenidos. Los círculos blancos representan los carbonatos monocatiónicos en suspensión utilizados como fases precursoras.

## 6.2. Resultados y discusión

Siguiendo la metodología, descrita en la sección anterior, se ha obtenido norsethita ordenada entre los 5 y los 10 días de maduración de la fase precursora (Fig.

35), quedando un pequeño resto de la witherita utilizada como precursor ( $< 2\%$  en peso). Sin embargo, en los experimentos de Morrow y Ricketts (1986), los autores sintetizaron norsethita tras casi mes y medio de reacción y el resto de la witherita utilizada como fase precursora fue del 5% en peso. La diferencia entre los tiempos de síntesis de norsethita obtenidos en esta tesis y los requeridos por Morrow y Ricketts (1986) puede deberse a que los tiempos de muestreo de los precipitados son distintos, que en esta tesis fueron muy seguidos durante los primeros días de maduración de las fases precursoras, extrayéndose precipitados cada pocos días. Los valores de los índices de orden de la norsethita sintetizada son:  $I_{10.1}/I_{01.2} = 0,72$ ;  $I_{01.5}/I_{11.0} = 1,05$ . Al no poderse diferenciar el pico 00.6 de la norsethita con respecto al fondo del difractograma, no se ha calculado el índice  $I_{01.5}/I_{00.6}$ .

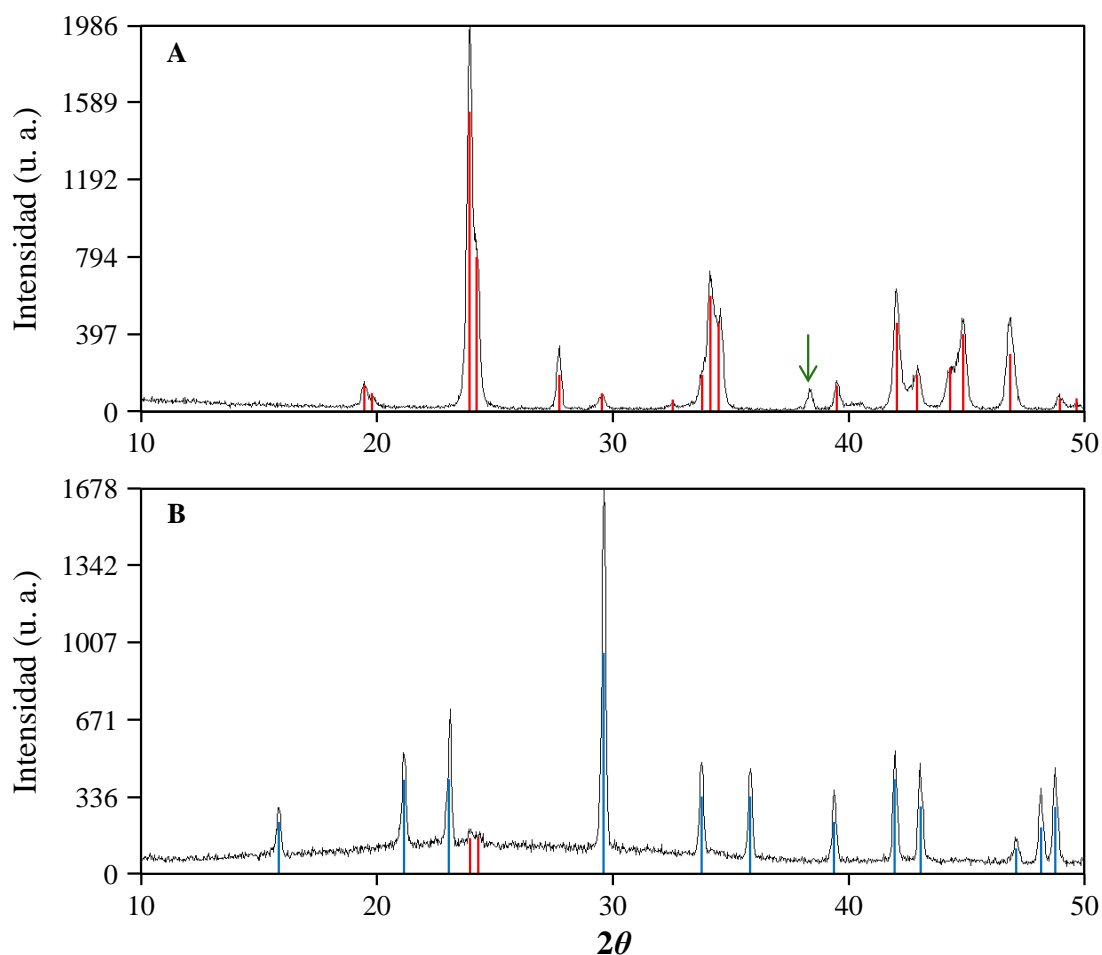
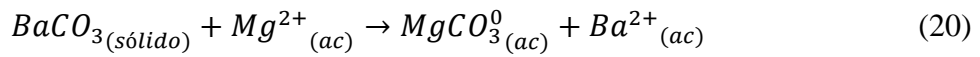
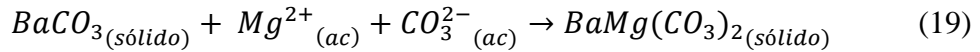


Fig. 35: Difractogramas (A) de la witherita sintética utilizada como fase precursora y (B) de la norsethita obtenida tras 10 días de reacción. En rojo se indica el patrón de difracción de la witherita (PDF 05-0378) y en azul el patrón de difracción de la norsethita (PDF 12-0530). La flecha verde en el difractograma A indica uno de los picos de difracción del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327).

La reacción que produce esta transformación de la witherita en norsethita es sencilla y fue propuesta por Lippmann (1973), después de determinar experimentalmente que esta transformación requiere no sólo cationes  $Mg^{2+}$  en solución, sino también aniones  $CO_3^{2-}$  adicionales a los liberados por la disolución de witherita (ecuación 19). Las soluciones que contienen únicamente  $Mg^{2+}$  en solución no logran transformar la witherita en norsethita, dado que el  $CO_3^{2-}$  liberado por la disolución de la witherita reacciona con el  $Mg^{2+}$  formando complejos iónicos y no es suficiente para formar norsethita (ecuación 20).



Los precipitados obtenidos en estos experimentos fueron observados mediante SEM (Fig. 36). Durante los primeros 5 días de reacción de la solución con la witherita precursora no se observaron cambios ni en el tamaño ni en la morfología rómbica de los cristales (grupo espacial de la witherita *Pmcn*). En la figura 36A se muestran los cristales de witherita tras 24 horas en contacto con la solución. Sin embargo, en las imágenes de SEM de los precipitados obtenidos tras 14 días pueden ya observarse grandes cristales de norsethita rodeados por pequeños cristales de witherita (Fig. 36B). Este aumento en el tamaño de los cristales de norsethita con el tiempo indica que el proceso de crecimiento de la norsethita tiene lugar mediante un mecanismo de disolución – cristalización, dado que los cristales de witherita se disuelven paulatinamente en favor del crecimiento de la norsethita. A los 14 días, los cristales de norsethita presentan una morfología romboédrica {10.4} y alcanzan tamaños de  $30 \times 30 \mu m^2$ , aproximadamente (Fig. 36B). Los cristales de norsethita formados en estos experimentos difieren de los cristales de norsethita obtenidos en los experimentos de mezcla de soluciones (capítulo 5), los cuales crecieron formando esferulitos compuestos de numerosos cristales romboédricos. El análisis EDX de estos cristales de norsethita muestra un enriquecimiento en Mg de esta fase respecto a su fórmula estequiométrica,  $Ba_{0,86}Mg_{1,14}(CO_3)_2$ . Si se compara la composición química de estos cristales de norsethita con la composición de los cristales obtenidos en el apartado 5.2., en los que la relación Ba:Mg es próxima a 1 en los primeros estadios de reacción, se observa que, en

estos experimentos, la norsethita presenta un enriquecimiento acusado con respecto a magnesio.

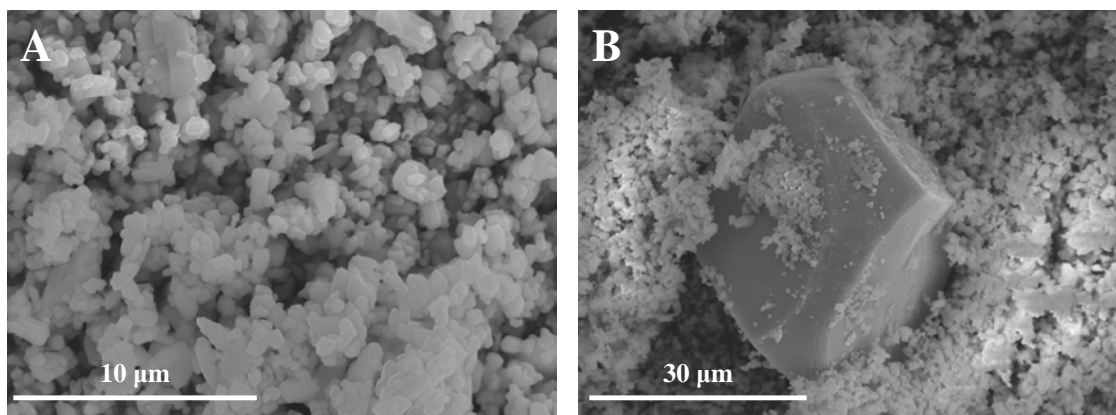


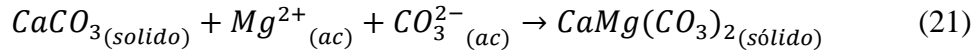
Fig. 36: Imágenes de SEM de (A) la witherita utilizada como fase precursora tras 24 horas en contacto con la disolución; y de (B) un cristal de norsethita rodeado por pequeños cristales de witherita observado tras 14 días de maduración en la disolución.

Siguiendo el método de Lippmann (1973) *sensu stricto* no se ha logrado obtener norsethita en los experimentos de reacción entre la witherita utilizada como fase precursora y la disolución, dado que la disolución propuesta por Lippmann (1973) contiene 0,003 mol/l de  $MgCl_2$  en vez de los 0,03 mol/l de  $MgCl_2$  utilizados en los experimentos propuestos por Morrow y Ricketts (1986). Morrow y Ricketts (1986) proponen que existe un límite inferior en la concentración de magnesio en solución ( $> 0,003$  mol/l) que es necesario superar para transformar la witherita en norsethita. Los experimentos realizados durante el desarrollo de esta tesis doctoral de síntesis de norsethita utilizando fases precursoras en solución están de acuerdo con la existencia de ese valor mínimo en la concentración de magnesio ( $> 0,003$  mol/l) que es necesario superar para sintetizar norsethita.

Estos experimentos han permitido sintetizar norsethita en un tiempo inferior a 10 días, que es, no obstante, superior al tiempo requerido en los experimentos de síntesis de norsethita a partir de mezcla de soluciones acuosas (capítulo 5), en los que la norsethita se forma en las primeras 24 horas de reacción.

Además de los experimentos de síntesis de norsethita, se han realizado otros dos experimentos de maduración de fases precursoras utilizando calcita y aragonito, en

lugar de witherita. Siguiendo el mismo razonamiento que para el caso de la norsethita, Lippmann (1973) propuso la siguiente reacción para la transformación en dolomita del carbonato cálcico (calcita o aragonito):



Sin embargo, transcurridos algo más de cuatro meses en los que se mantuvieron las soluciones en contacto con las fases precursoras (calcita y aragonito), las muestras no experimentaron ningún tipo de transformación, siendo los difractogramas obtenidos similares a los de las muestras originales utilizadas como fases precursoras (Fig. 37).

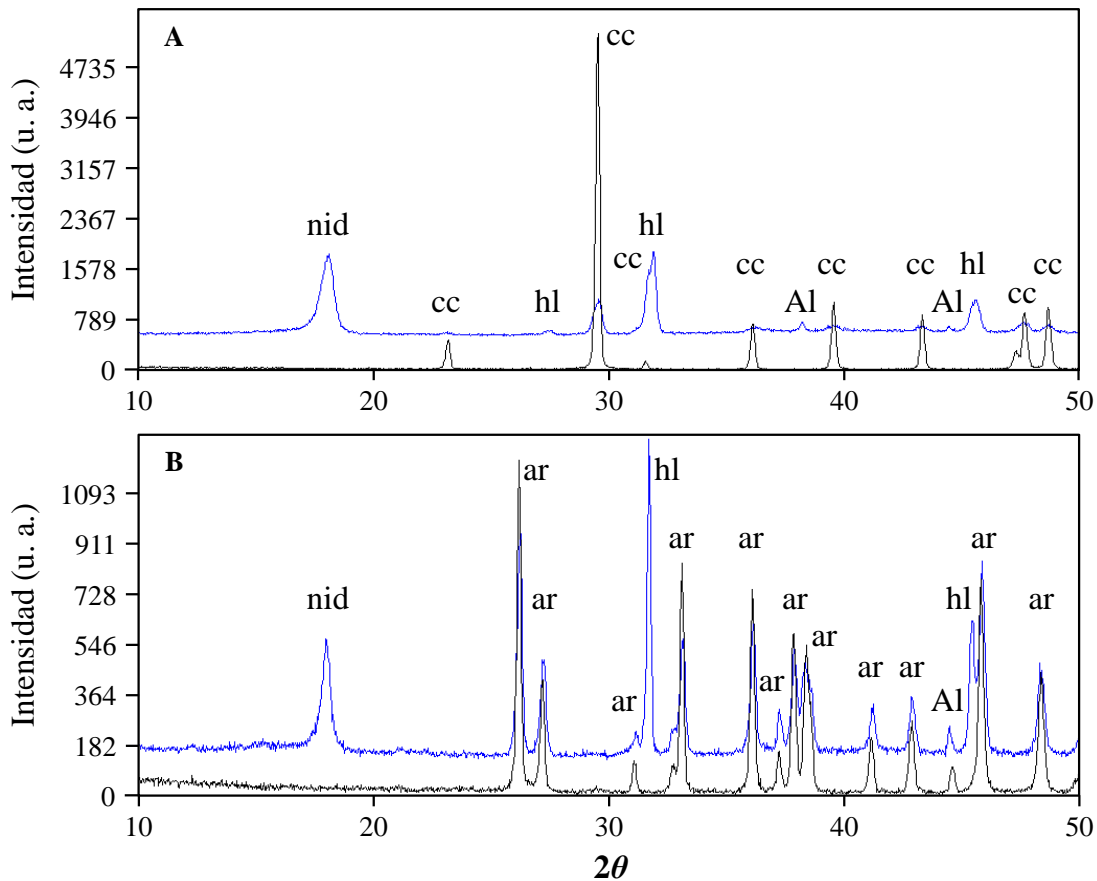


Fig. 37: A) Difractograma de la calcita sintética utilizada como fase precursora (negro) y difractograma de una muestra sacada después de estar 2 meses en contacto con la solución (azul). Las reflexiones de la calcita sintética (PDF 86-0174) se indican mediante las siglas cc. (B) Difractograma del aragonito utilizado como fase precursora (negro) y difractograma de una muestra sacada después de estar 2 meses en contacto con la solución (azul). El patrón de difracción del aragonito (PDF 41-1475) se indica mediante las siglas ar. Tanto en A como en B, el patrón de difracción de la halita (PDF 75-0306) se indica mediante las siglas hl y el del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327) se indica con Al. En los dos casos (A y B) hay un pico que no ha podido ser identificado (nid).

Los resultados anteriores son consistentes con los resultados experimentales que obtuvo Lippmann (1973), quién tampoco logró sintetizar dolomita utilizando este método. Aunque las reacciones propuestas que conducen a la síntesis de norsethita y dolomita utilizando fases precursoras en contacto con disoluciones que contienen  $Mg^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  son sencillas (ecuaciones 19 y 21), estos experimentos ponen de manifiesto que la síntesis de dolomita es un proceso complejo. Al igual que ocurría en los experimentos presentados en el capítulo 5, en los experimentos de maduración de fases precursoras en suspensión, el factor limitante principal en la síntesis de dolomita no parece ser la energía de deshidratación del  $Mg^{2+}$  ni su movilidad, ya que la síntesis de norsethita se produce en menos de 10 días utilizando el mismo método.



## 7. EXPERIMENTOS ENCAMINADOS A LA SINTESIS DE DOLOMITA

### 7.1. Variaciones del experimento de Liebermann para la síntesis de dolomita

#### 7.1.1. Descripción de los experimentos

Los experimentos que se presentan en este apartado son una variación de los experimentos realizados por Liebermann en 1967 para la síntesis de dolomita a baja temperatura. Los experimentos de Liebermann (1967) han sido repetidos recientemente por otros autores con distintos resultados (Deelman, 1999, 2011; Dos Anjos et al., 2011). En sus experimentos Deelman (1999, 2011) obtuvo dolomita y magnesita y Dos Anjos et al. (2011) obtuvieron únicamente magnesita.

A partir de reactivos en polvo se prepararon dos disoluciones de 250 ml con las siguientes concentraciones: 2780 mmol/l de NaCl, 96 mmol/l de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , 55 mmol/l de  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 61 mmol/l de KCl y 48 mmol de urea ( $CH_4N_2O$ ). También se preparó una disolución igual a las anteriores en la que el  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  se sustituyó por  $CaCl_2$  utilizando la misma concentración (96 mmol/l). Las soluciones se vertieron en 3 vasos de precipitados de 400 ml que se colocaron en un baño termostático a 38 °C. Una vez que las soluciones alcanzaron los 38 °C, se añadieron a las disoluciones que contenían magnesio 0,5 g de calcita o de aragonito para que actuaran como fases precursoras de la dolomita. A la disolución que contenía calcio se le añadieron 0,5 g de magnesita. En las tres soluciones se burbujeó inicialmente  $CO_2$  puro para promover la disolución parcial de las fases precursoras. Tras burbujear  $CO_2$  durante 12 horas se cerró el flujo y se basificaron las soluciones mediante la adición de amoníaco ( $NH_3$ ), ajustándose el pH a 8. Las soluciones basificadas se dejaron reaccionar a lo largo de 60 horas, durante las cuales se produjo la desgasificación del  $CO_2$  disuelto y se promovió la precipitación de los carbonatos. Pasadas las 60 horas, se comenzó un nuevo ciclo de burbujeo – basificación – escape de  $CO_2$ . Estos ciclos de disolución – cristalización de 72 horas se repitieron entre 11 y 16 veces. El pH y la temperatura se midieron de forma continua en los experimentos con calcita y aragonito como fases precursoras y de forma discreta en los experimentos en los que se utilizó magnesita como fase precursora. Una vez terminado el último ciclo de cristalización los precipitados se filtraron, se lavaron con agua desionizada para eliminar las sales solubles (las soluciones estaban altamente

sobresaturadas en halita y silvina, KCl), se dejaron secar en una estufa a temperatura ambiente y se analizaron mediante difracción de rayos X, previa molturación de las muestras. En estos experimentos, en los que el control del pH y la temperatura es crucial, estos parámetros se monitorizaron mediante 2 pH-metros DrDaq Data Logger conectados a ordenadores portátiles (experimentos con calcita y aragonito) y mediante un pH-metro Eutech Instruments Eoscan (experimentos con magnesita).

### 7.1.2. Resultados y discusión

En estos experimentos, las variaciones de pH inducidas artificialmente mediante la inyección de CO<sub>2</sub> y la adición de amonio en las soluciones, pretenden simular, aunque amplificadas, las variaciones de pH que se producen diariamente en el medio natural (marino), debido a la actividad fotosintética de organismos autótrofos (algas). Utilizando dos pH-metros se han registrado las variaciones de estos parámetros a lo largo de toda la duración de los experimentos en los que se ha utilizado la calcita y el aragonito como fases precursoras (Fig. 38). La temperatura durante todo el experimento fue constante (~ 38 °C). Durante los periodos de burbujeo de CO<sub>2</sub>, el pH bajó muy rápidamente a valores ácidos (~ 6). Cuando se paró el burbujeo de CO<sub>2</sub>, después de 12 horas, y una vez ajustado el pH a 8 utilizando amonio, el pH disminuyó ligeramente durante las siguientes 60 horas hasta valores aproximados a 7,5 (Fig. 38). En los experimentos en los que se utilizó magnesita como fase precursora la tendencia observada en la evolución del pH y la temperatura fue la misma, aunque las medidas de estos parámetros se realizaron de forma puntual a lo largo del transcurso del experimento.

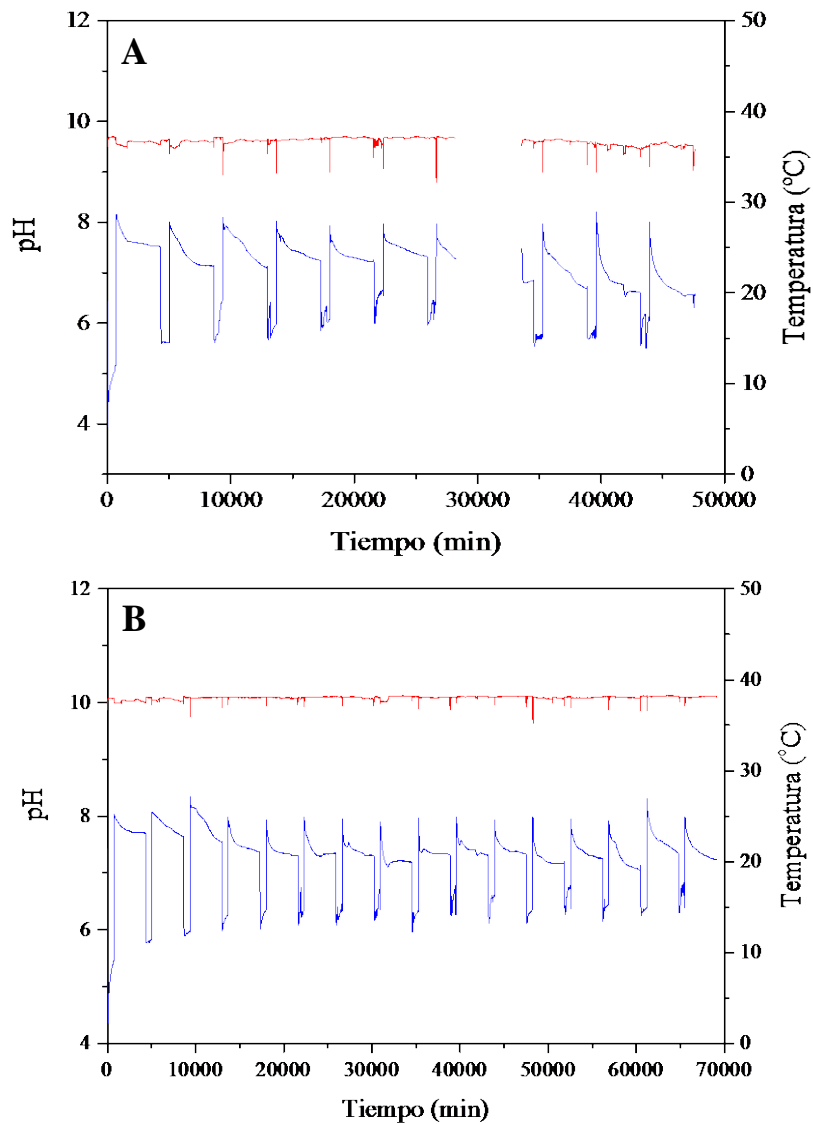
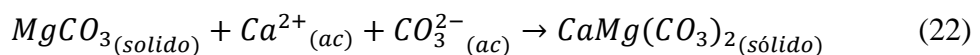


Fig. 38: Gráficos de pH (línea azul) y de temperatura (línea roja) registrados durante el desarrollo de los experimentos con (A) calcita y (B) aragonito utilizados como fases precursoras. En el experimento con calcita como fase precursora (A) hay un periodo sin datos, debido a un problema informático durante el desarrollo del experimento.

En estos experimentos, el burbujeo de  $\text{CO}_2$  en la solución promueve, mediante la acidificación de ésta, la disolución parcial de las fases precursoras presentes, es decir, de la calcita, el aragonito y la magnesita. La reacción que debería conducir a la transformación del carbonato cálcico en dolomita sería la misma que la propuesta por Lippmann (ecuación 21). La reacción de transformación de magnesita en dolomita se deriva de la anterior, siendo:



Sin embargo, no parece que estas reacciones tengan lugar durante la maduración de las fases precursoras en estos experimentos (ecuaciones 21 y 22).

En los experimentos en los que se utilizó calcita como fase precursora (Fig. 39A) la solución se evaporó completamente por lo que se puso fin al experimento tras 11 ciclos de disolución – cristalización. En el difractograma del precipitado obtenido después de 11 ciclos se identifican calcita pura, utilizada como fase precursora, e hidromagnesita (Fig. 39B). En los difractogramas obtenidos no se ha observado el desplazamiento de los picos de la calcita, lo que implica que, en estos experimentos, no se ha conseguido que se produzca la incorporación de  $Mg^{2+}$  en su estructura. Estas fases también se han observado en las imágenes obtenidas mediante SEM, siendo la fase mayoritaria la hidromagnesita (Fig. 40).

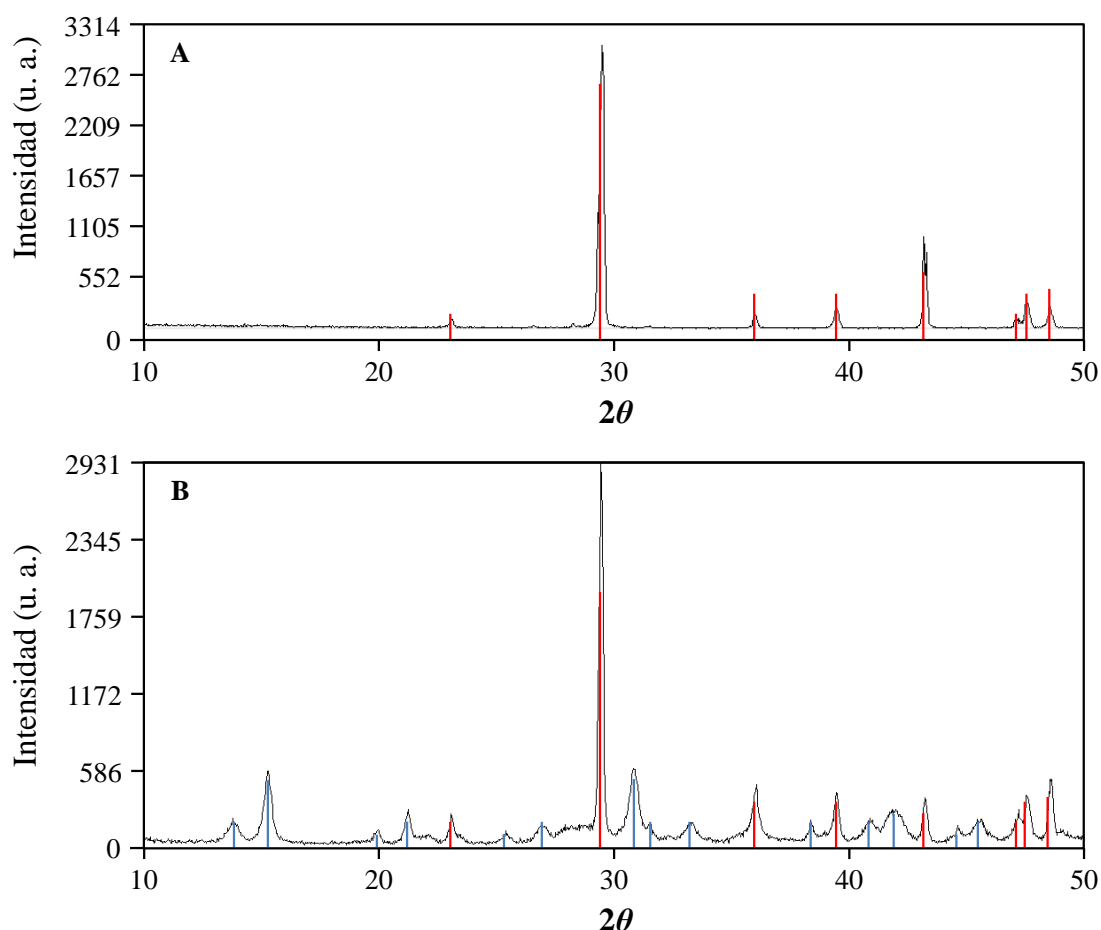


Fig. 39: A) Difractograma de la calcita utilizada como fase precursora. B) Difractograma obtenido en la variación de los experimentos de Liebermann utilizando calcita como fase precursora tras 11 ciclos de disolución – cristalización. En color rojo se ha indicado el patrón de difracción de la calcita precursora (PDF 05-0586) y en color azul el de la hidromagnesita (PDF 25-0513).

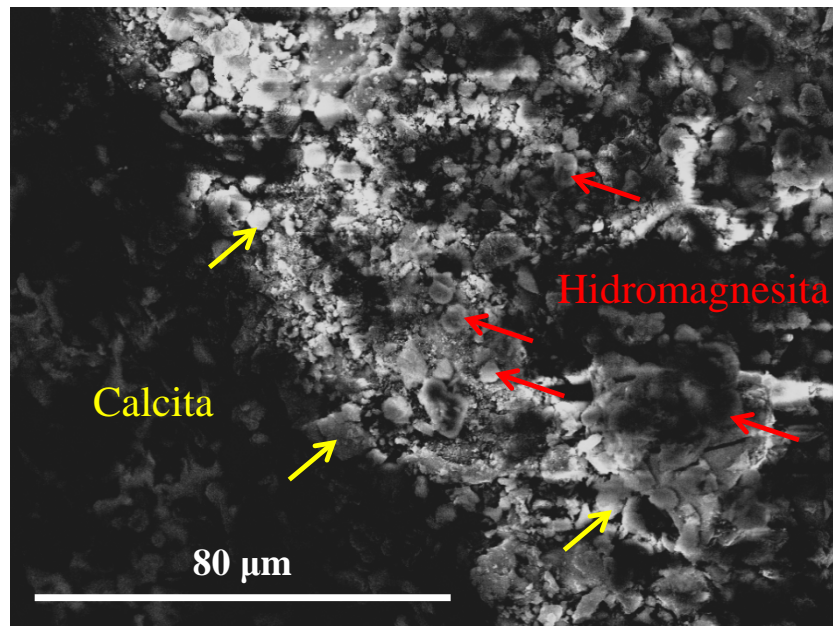


Fig. 40: Imagen de SEM tras 11 ciclos de disolución – cristalización en los experimentos con calcita como fase precursora (flechas amarillas) en la que se puede observar la abundancia de agregados esferoidales de cristales de hidromagnesita (flechas rojas).

En los experimento en los que se utilizó aragonito como fase precursora (Fig. 41A) se extrajo una muestra del precipitado después de 14 ciclos de disolución – cristalización. Se decidió alargar el experimento durante 2 ciclos más de disolución – cristalización, finalizándose después de 16 ciclos. En ambos casos, tanto en los difractogramas como en las imágenes obtenidas mediante SEM se identificaron el aragonito utilizado como fase precursora e hidromagnesita (Fig. 41B y Fig. 42). La elección del aragonito como fase precursora en estos experimentos se debió a que Deelman (1999) en sus experimentos con calcita como fase precursora obtuvo aragonito después del primer ciclo de disolución – cristalización. Deelman (1999) propuso que el aragonito detectado en sus experimentos era una fase precursora previa a la formación de dolomita y magnesita.

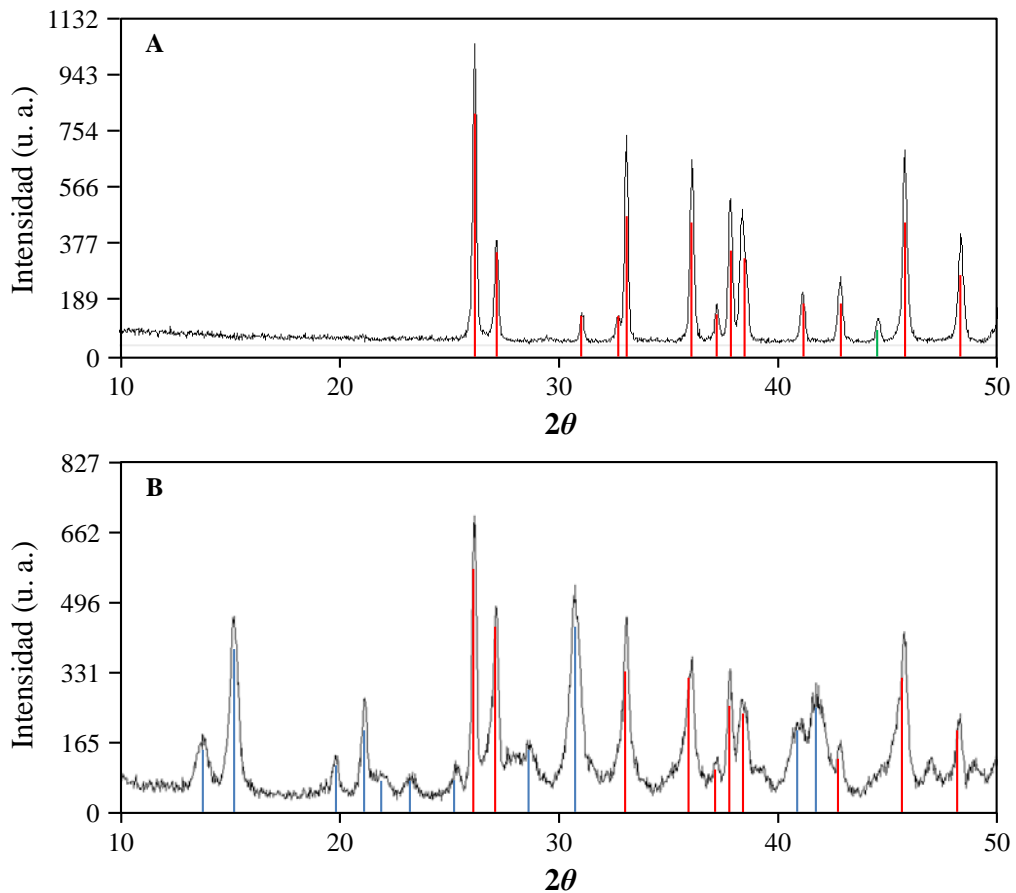


Fig. 41: A) Difractograma del aragonito utilizado como fase precursora. B) Difractograma obtenido en la variación de los experimentos de Liebermann utilizando aragonito como fase precursora tras 16 ciclos de disolución – cristalización. En color rojo se indica el patrón de difracción del aragonito precursor (PDF 41-1475) y en azul el de la hidromagnesita (PDF 25-0513). También se ha indicado en verde un pico perteneciente al portamuestras de aluminio (PDF 85-1327)

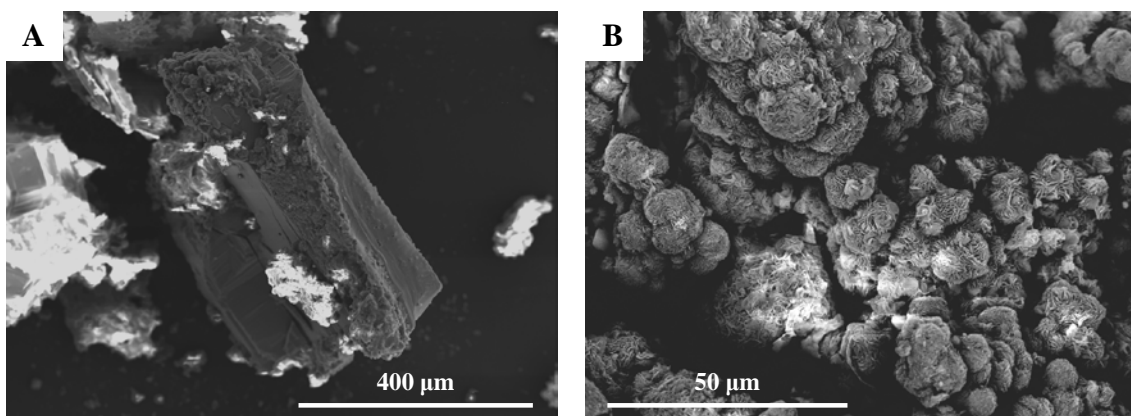


Fig. 42: A) Imagen de SEM de los precipitados obtenidos tras 16 ciclos de disolución – cristalización en la que puede observarse uno de los cristales de aragonito utilizados como fase precursora con agregados esferoidales de hidromagnesita sobre él. B) Imagen de SEM de detalle de los cristales de hidromagnesita.

En el último de los experimentos realizados siguiendo este protocolo experimental se modificaron las disoluciones, utilizándose cloruro de calcio en vez del cloruro de magnesio utilizado en las disoluciones de los experimentos descritos previamente. Además, en estos experimentos la fase precursora utilizada fue magnesita, que presentaba pequeñas impurezas de dolomita y cuarzo (Fig. 43A). El objetivo de estos experimentos fue sintetizar dolomita utilizando el camino inverso al propuesto por Liebermann (1967), es decir, reemplazar en la estructura de la magnesita los átomos de magnesio por calcio (ecuación 22). Se realizaron 15 ciclos de disolución – cristalización, después de los cuales se extrajo el precipitado, dándose por concluido el experimento. La muestra analizada estaba compuesta por aragonito, calcita y por las fases precursoras utilizadas, magnesita y dolomita (Fig. 43B y Fig. 44). La calcita precipitada en este experimento presentaba impurezas de magnesio en su estructura. El contenido en magnesio de esta calcita es del 3%, calculado mediante la ley de Vegard a partir del pico (10.4) de la calcita identificada en los difractogramas.

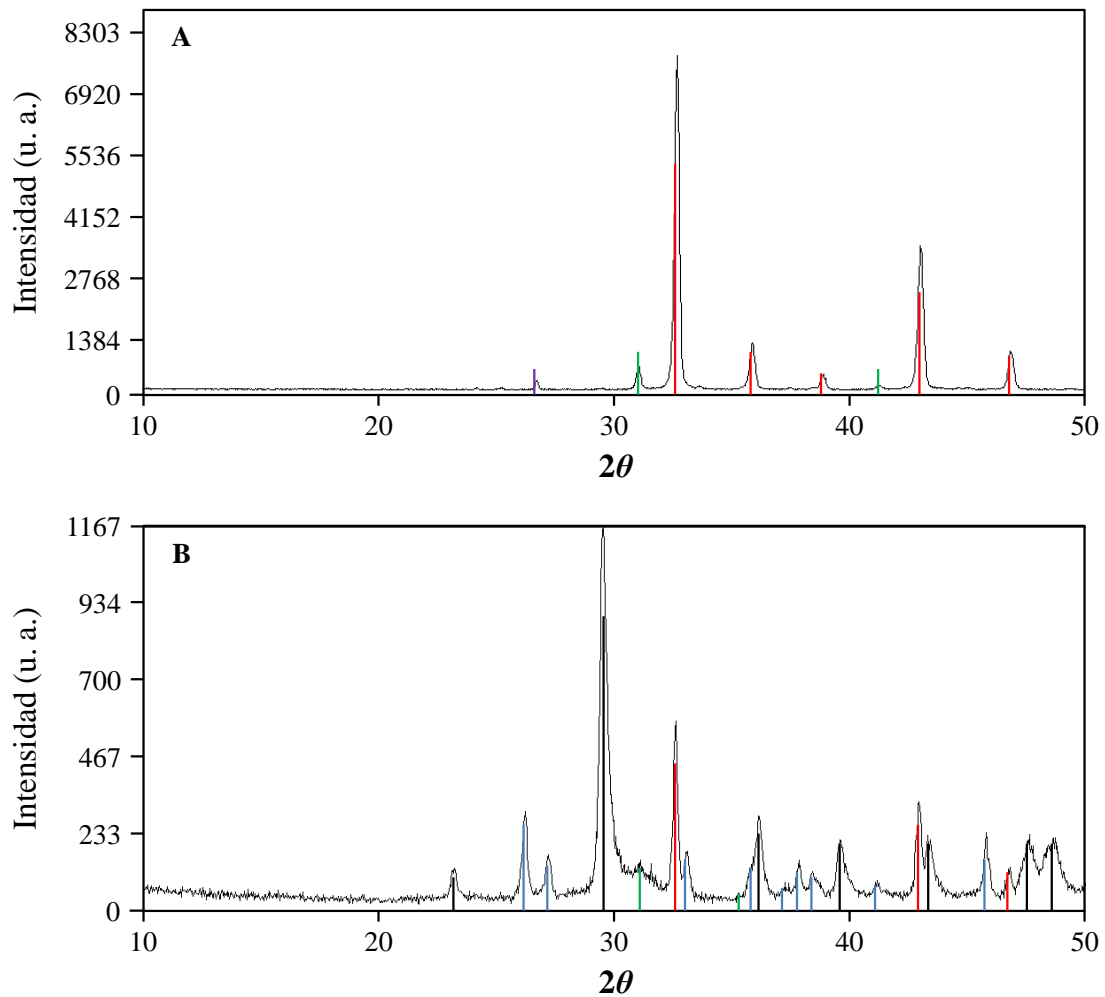


Fig. 43: A) Difractograma de la muestra de magnesita natural utilizada como fase precursora. B) Difractograma obtenido tras 15 ciclos de disolución – cristalización utilizando magnesita como fase precursora. En color rojo se muestra el patrón de difracción de la magnesita (PDF 86-2345), en azul el aragonito (PDF 41-1475) y en negro el de la calcita (PDF 86-0174). En la muestra de magnesita natural utilizada como fase precursora se han identificado cuarzo (PDF 79-1910), en color morado, y dolomita (PDF 36-0426), en color verde.

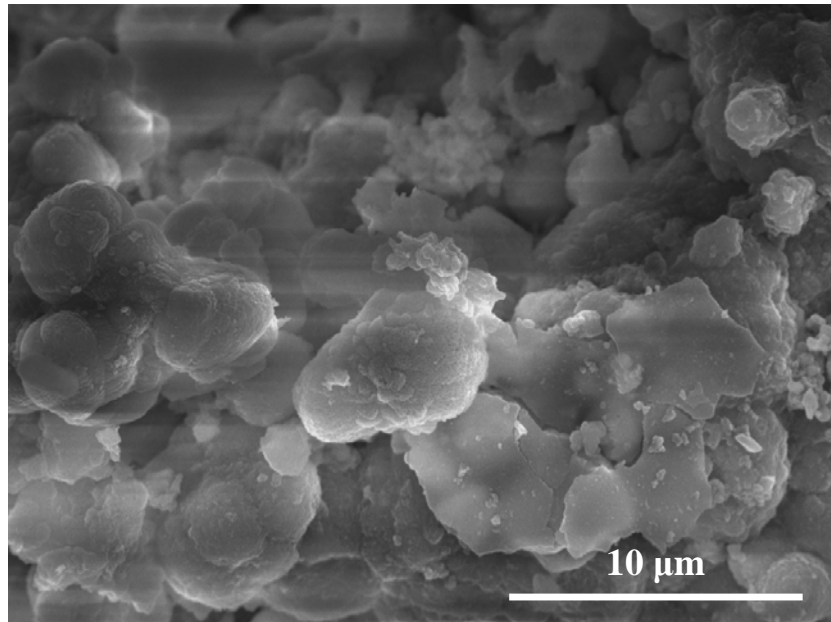


Fig. 44: Imagen de SEM en la que se pueden observar esferulitos de calcita obtenidos tras 15 ciclos de disolución – cristalización utilizando magnesita como fase precursora.

En los experimentos realizados modificando el experimento de Liebermann (1967) no se han logrado sintetizar cristales de dolomita, ni mediante la transformación de carbonato cálcico (calcita o aragonito) ni mediante la transformación de magnesita. Estos resultados pueden compararse con los obtenidos en los experimentos presentados en los apartados anteriores (capítulos 5 y 6), dando idea de la complejidad y lentitud de los procesos de formación de dolomita, ya que los cationes  $Mg^{2+}$  no logran incorporarse en las estructuras de la calcita ni el aragonito utilizados como fases precursoras, ni los cationes de  $Ca^{2+}$  en la estructura de la magnesita precursora. Sin embargo, en los experimentos con magnesita como fase precursora, la calcita formada sí que incorpora magnesio en su estructura (un 3% de  $Mg^{2+}$ ). Esta es la primera vez que, variando el protocolo experimental propuesto por Liebermann (1967), se ha utilizado magnesita como fase precursora.



## 7.2. Experimentos con aditivos en agua de mar

Los experimentos presentados en este apartado se llevaron a cabo durante mi estancia doctoral realizada en el *Department of Earth and Planetary Sciences* (EPS) de la universidad McGill, Montreal, Canadá, entre septiembre y noviembre de 2015. Dicha estancia la realicé bajo la supervisión del profesor Alfonso Mucci.

### 7.2.1. Descripción de los experimentos

En estos experimentos la disolución utilizada fue agua de mar natural recogida el 15 de septiembre de 2014 en el golfo de San Lorenzo (Canadá) a una profundidad de 390 metros. La salinidad de esta agua de mar era de 34,81 ‰ ( $S_p$ , escala de salinidad practica internacional; Unesco, 1981).

Para poder utilizar el agua de mar en estos experimentos hubo que eliminar los fosfatos, la materia orgánica y otros contaminantes mediante un pretratamiento. El material elegido para eliminar esos compuestos fue calcita en polvo, ya que retira fácilmente los fosfatos y la materia orgánica en solución (Suess, 1970; Kitano et al., 1978). Para realizar el pretratamiento, al agua de mar se le añadieron aproximadamente 10 g de calcita en polvo por kilo de solución y se dejó reaccionar durante un periodo de 3 días, agitando la solución a intervalos no regulares (2 ó 3 veces al día). Pasados estos 3 días, el agua de mar se filtró a través de un filtro 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore HA).

Una vez pretratada el agua de mar, el siguiente paso fue saturarla en carbonato de calcio, para ello se añadieron aproximadamente 3 g de calcita en polvo por kilo de solución pretratada y se burbujeó  $\text{CO}_2$  puro en la disolución durante 5 días, agitándola a intervalos no regulares. Posteriormente, la solución se filtró a través de un filtro 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore HA) para eliminar las partículas de calcita no disueltas. Con esta agua de mar sobresaturada en carbonato de calcio se prepararon 3 matraces Erlenmeyer que contenían un kilogramo de esta disolución. En uno de los matraces de Erlenmeyer se añadieron 0,37 g (1 mmol/kg) de trifosfato de sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), en otro se añadieron 0,29 g (3,5 mmol/kg) de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) y otro más que no contenía ningún aditivo, para poder comparar así el efecto de los aditivos en la formación de

fases en el agua de mar. En las 3 soluciones se burbujeó N<sub>2</sub> puro durante 24 horas, seguidas de periodos de tiempo similares durante los cuales se burbujeo CO<sub>2</sub>. Se realizaron 20 ciclos de burbujeo de CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>, durando el experimento 40 días. Tras el último burbujeo de N<sub>2</sub>, las soluciones se filtraron a través de un filtro de 0,45 µm. El precipitado fue recogido, secado y molido para su análisis mediante difracción de rayos X por método de polvo. Para determinar cuáles eran las primeras fases en formarse en este tipo de experimentos, estos se repitieron realizándose solamente un único ciclo de burbujeo de CO<sub>2</sub> – N<sub>2</sub>. Todos los experimentos se llevaron a cabo a 25°C y con flujos de inyección de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> de 80 – 90 cm<sup>3</sup>/min a 1 atmosfera de presión, aproximadamente.

Se tomaron muestras de las 3 soluciones tanto tras añadir los aditivos al agua de mar como al finalizar los experimentos. Estas muestras se utilizaron para determinar la alcalinidad de las soluciones mediante el uso de los tituladores Radiometer analytical Titratab TIM865, Radiometer Copenhagen TTT85 Titrator y ABU80 Autoburette. Al final de cada ciclo de burbujeo de 24 horas se midió el pH de las soluciones con un pH-metro Radiometer Copenhagen PHM 84. Dada la alta salinidad del agua de mar el pH real de las soluciones se calculó utilizando la escala de pH TRIS (*“Total” hydrogen ion concentration*; Hansson, 1973). El cálculo de las sobresaturaciones de las soluciones en calcita y aragonito se realizó utilizando el código CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Los precipitados obtenidos fueron analizados mediante difracción de rayos X por método de polvo con un difractometro Rigaku SmartLab. También se realizaron diversos análisis químicos de estos precipitados mediante espectroscopía de absorción atómica, coulombimetría y espectrofotometría (apartado 4.4.).

### 7.2.2. Resultados y discusión

Después de sobresaturar en carbonato de calcio el agua de mar, la alcalinidad de esta disolución fue de 28,21 mmol. Esta agua de mar, en la que se aumentó la concentración de carbonato de calcio y CO<sub>2</sub>, tenía un pH = 5,77 y unas saturaciones en calcita y aragonito  $\beta_{\text{cal}} = 0,44$  y  $\beta_{\text{arag}} = 0,29$  (Tabla 8), respectivamente, calculadas mediante el código CO2SYS (Pierrot et al., 2006). Mediante el burbujeo de N<sub>2</sub> se aumentó el pH del agua de mar a 7,98, por lo que las sobresaturaciones de la calcita y el

aragonito aumentaron a  $\beta_{\text{cal}} = 59,00$  y  $\beta_{\text{arag}} = 38,88$ , respectivamente (Tabla 8). Al añadir los aditivos al agua de mar, la alcalinidad de ésta aumentó a 29,74 mmol, en presencia del bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ), y a 30,20 mmol, en presencia del trifosfato de sodio. Las sobresaturaciones en calcita y aragonito del agua de mar en presencia de los distintos aditivos pueden verse en la Tabla 8.

<b>Aditivo</b>	<b>Alcalinidad (mmol)</b>	<b>pH</b>	<b><math>\beta</math> calcita</b>	<b><math>\beta</math> aragonito</b>
Ninguno	28,21	5,77	0,44	0,29
		7,98	59,00	38,88
$\text{NaHCO}_3$	29,74	5,77	0,47	0,31
		7,94	57,65	37,98
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	30,20	5,77	0,45	0,30
		8,33	101,5	66,88

Tabla 8: Alcalinidad, pH y sobresaturaciones en calcita y aragonito del agua de mar en presencia o en ausencia de los distintos aditivos. Las sobresaturaciones se han calculado mediante el código CO2SYS (Pierrot et al., 2006).

Los resultados obtenidos en el experimento de control y en el experimento con bicarbonato sódico como aditivo fueron similares. En ambos experimentos, después del primer ciclo de cristalización (burbujeo de  $\text{N}_2$ ), se obtuvo aragonito. En ninguno de los ciclos sucesivos de burbujeo de  $\text{CO}_2$  se logró la completa disolución de los precipitados obtenidos. En los dos experimentos, la fase final obtenida tras 20 ciclos de burbujeo de  $\text{CO}_2$  y de  $\text{N}_2$  fue aragonito (Fig. 45). El aragonito obtenido después del primer ciclo de cristalización no sufrió ningún tipo de transformación durante todo el proceso experimental.

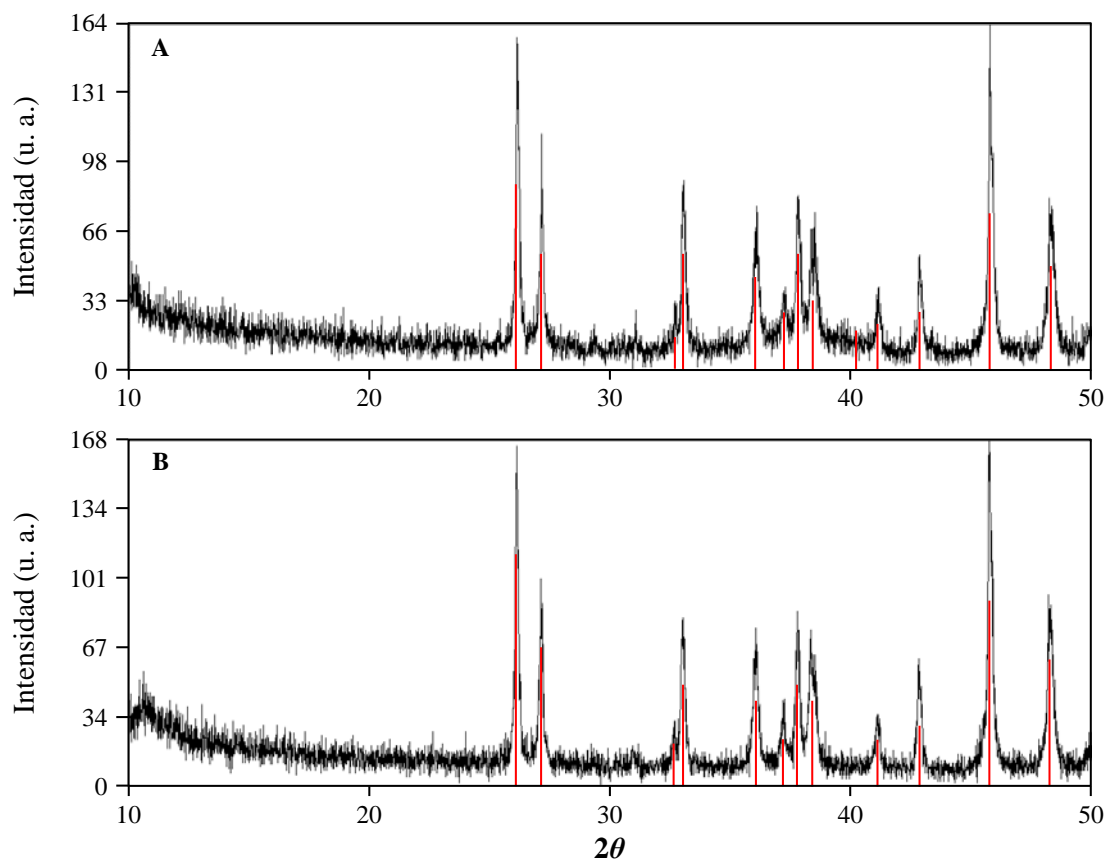


Fig. 45: Difractogramas de los precipitados obtenidos tras 20 ciclos de burbujeo de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>. A) Experimento de control sin aditivos. B) Experimento con bicarbonato sódico como aditivo. En rojo se marcan los patrones de difracción del aragonito (PDF 41-1475).

El experimento de control puede compararse con los experimentos realizados por Wang (2012). En los experimentos de Wang (2012) en agua de mar a 25°C, los ciclos de disolución tenían una duración de 4 – 5 horas durante las que se burbujeara una mezcla de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. Los ciclos de disolución iban seguidos de ciclos de cristalización en los cuales se burbujeara aire en el agua de mar durante 1 – 2 días. Después de los primeros ciclos de disolución – cristalización en los que obtenía cristales de aragonito, Wang (2012) obtiene cristales de calcita tras realizar 18 ciclos de burbujeo de CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> y de aire. En el último ciclo de cristalización, Wang (2012) no observó la formación de los primeros cristales hasta que no transcurrieron 9 días desde el comienzo del burbujeo del aire en el agua de mar. Esta diferencia en las fases finales obtenidas parece indicar que los tiempos de inducción de los procesos de disolución – cristalización son importantes para la formación de calcita a partir del agua de mar.

En los experimentos en los que al agua de mar se le añadió como aditivo trifosfato de sodio se obtuvo, después de 20 ciclos de disolución – cristalización, una fase amorfa (Fig. 46). Esta fase amorfa se detectó en el precipitado obtenido tras el primer ciclo de precipitación (burbujeo de N<sub>2</sub>). En ninguno de los ciclos posteriores de burbujeo de CO<sub>2</sub> se disolvió completamente el precipitado. La fase amorfa precipitada en este experimento estaba compuesta por carbonato, fosfato, calcio y magnesio (relación Ca<sup>2+</sup>:Mg<sup>2+</sup> = 1,99).

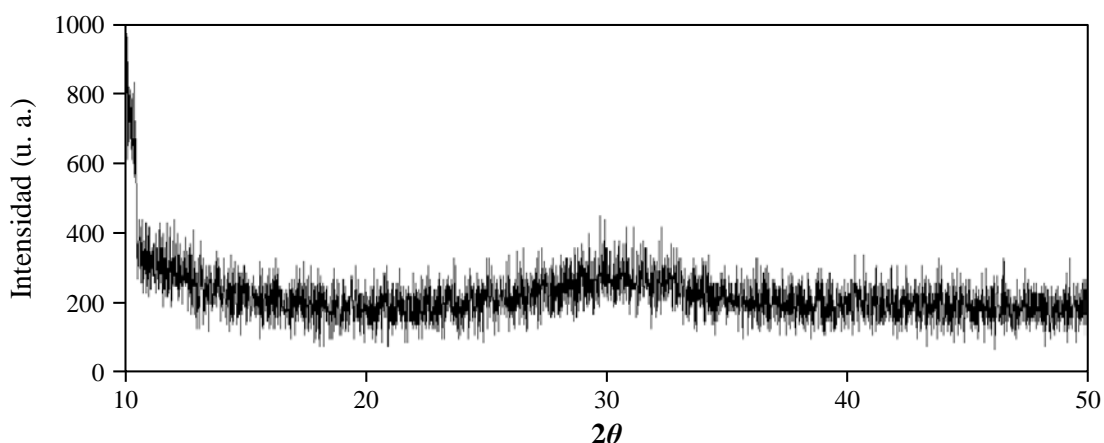


Fig. 46: Diffractograma del precipitado obtenido tras 20 ciclos de burbujeo de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub> en la solución de agua de mar en la que se añadió como aditivo trifosfato de sodio.

El efecto inhibitor del fosfato en el crecimiento de cristales de calcita ha sido descrito previamente por otros autores en experimentos en los que se han utilizado semillas de calcita inmersas en las disoluciones (House, 1987; Lin y Singer, 2005). En los experimentos con trifosfato de sodio, el fosfato no inhibe únicamente el crecimiento del carbonato de calcio, sino también su nucleación, ya que no se ha logrado obtener ninguna fase cristalina.

Los resultados negativos de estos experimentos sirven para apoyar los resultados obtenidos en los experimentos descritos en los capítulos anteriores. En ninguno de los experimentos descritos en este apartado se ha logrado sintetizar la dolomita en el laboratorio a temperatura ambiente a partir de agua de mar. Tampoco se ha logrado sintetizar ninguna fase cristalina que pueda considerarse como un posible precursor de la dolomita, como puede ser la calcita muy magnesianas. Estos resultados también sustentan los resultados experimentales publicados en literatura científica en los que

únicamente se ha sintetizado la dolomita en experimentos realizados a altas presiones y/o temperaturas (Graf y Goldsmith, 1956; Montes-Hernandez et al., 2014; Rodríguez-Blanco et al., 2015) o utilizando microorganismos en soluciones con composiciones próximas al agua de mar (Vasconcelos et al., 1995; González-Muñoz et al., 2008; Bontognali et al., 2014).

## 8. ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE LAS SUPERFICIES (10.4) DE DOLOMITA Y KUTNOHORITA

### 8.1. Descripción de los experimentos

Como se ha indicado en los capítulos anteriores, no se ha logrado sintetizar dolomita a temperatura ambiente en el laboratorio utilizando ninguno de los cuatro métodos propuestos en esta tesis. Estos resultados son coherentes con los publicados hasta el momento en la bibliografía. Para tratar de entender los mecanismos que inhiben la formación de dolomita es importante comprender también la de reactividad de las superficies de dolomita y de otros minerales tipo dolomita cuando se ponen en contacto con soluciones sobresaturadas con respecto a otras fases carbonáticas.

En primer lugar, para estudiar la reactividad de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita se realizaron experimentos *in situ* utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM), donde las superficies se encontraban completamente sumergidas en soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a otras fases carbonáticas. También se realizaron experimentos *ex situ* consistentes en preparar series de cristales de dolomita y kutnohorita puestas en contacto con 2 ml de una solución sobresaturada con respecto a una determinada fase, que se observaron posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). La utilización de AFM y SEM permitió observar a distintas escalas los crecimientos formados sobre las superficies de dolomita y kutnohorita al ser puestas en contacto con soluciones acuosas sobresaturadas con respecto a distintos carbonatos (Tabla 9). En la Tabla 9 se detallan los sobrecrecimientos promovidos en los experimentos de reactividad (tanto *in situ* como *ex situ*), así como, los reactivos utilizados, el rango de sobresaturaciones de las soluciones con respecto a la fase sobrecrecida y los sustratos utilizados en los experimentos. Las especiaciones químicas de las soluciones utilizadas en los experimentos de la tabla 9 se muestran en el Apéndice 4.

Sobrecrecimientos	Reactivos	Sobresaturaciones ( $\beta$ )	Substratos
Calcita	CaCl <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5 – 100	Dolomita y kutnohorita
Otavita	CdCl <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100 – 900	Dolomita
Esferocobaltita	CoCl <sub>2</sub> y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70 – 100	Dolomita
Zabuyelita	LiCl y Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,1 – 20	Dolomita y kutnohorita

Tabla 9: Sobrecrecimientos observados, composición de las soluciones, rango de sobresaturaciones de las soluciones con respecto a la fase sobrecrecida y substratos utilizados en los estudios de reactividad de superficies.

Los sobrecrecimientos promovidos se han escogido para investigar la reactividad de las superficies de dolomita y kutnohorita en relación a la formación de carbonatos monocatiónicos. La calcita, la otavita y la esferocobaltita cristalizan en el grupo espacial  $R\bar{3}c$  a diferencia de la dolomita y la kutnohorita que lo hacen en el grupo espacial  $R\bar{3}$ . La estructura de la zabuyelita es distinta a la del resto de sobrecrecimientos, ya que cristaliza en el grupo espacial  $C2/c$ . Sin embargo, su formación sobre las superficies de calcita ha sido ampliamente estudiada y caracterizada por el equipo del Dr. D. Aquilano (Masaro et al., 2008; Pastero y Aquilano, 2008) mediante estudios de AFM y SEM y mediante el análisis de las relaciones estructurales entre ambas fases. Por ello, se consideró que la zabuyelita era una fase idónea para su inclusión en esta tesis doctoral, dado que los resultados podrían compararse con los publicados previamente sobre la superficie de la calcita.

## 8.2. Resultados y discusión

### 8.2.1. Caracterización de la estructura de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita

Las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita observadas mediante AFM se caracterizan por presentar, habitualmente, grandes terrazas separadas por escalones. En

la figura 47, pueden observarse las terrazas y los escalones en las superficies de la dolomita y la kutnohorita en imágenes de topografía y deflexión obtenidas mediante AFM. Como se explicó en el apartado 4.5., las imágenes de deflexión se construyen mediante la derivada de la señal de topografía.

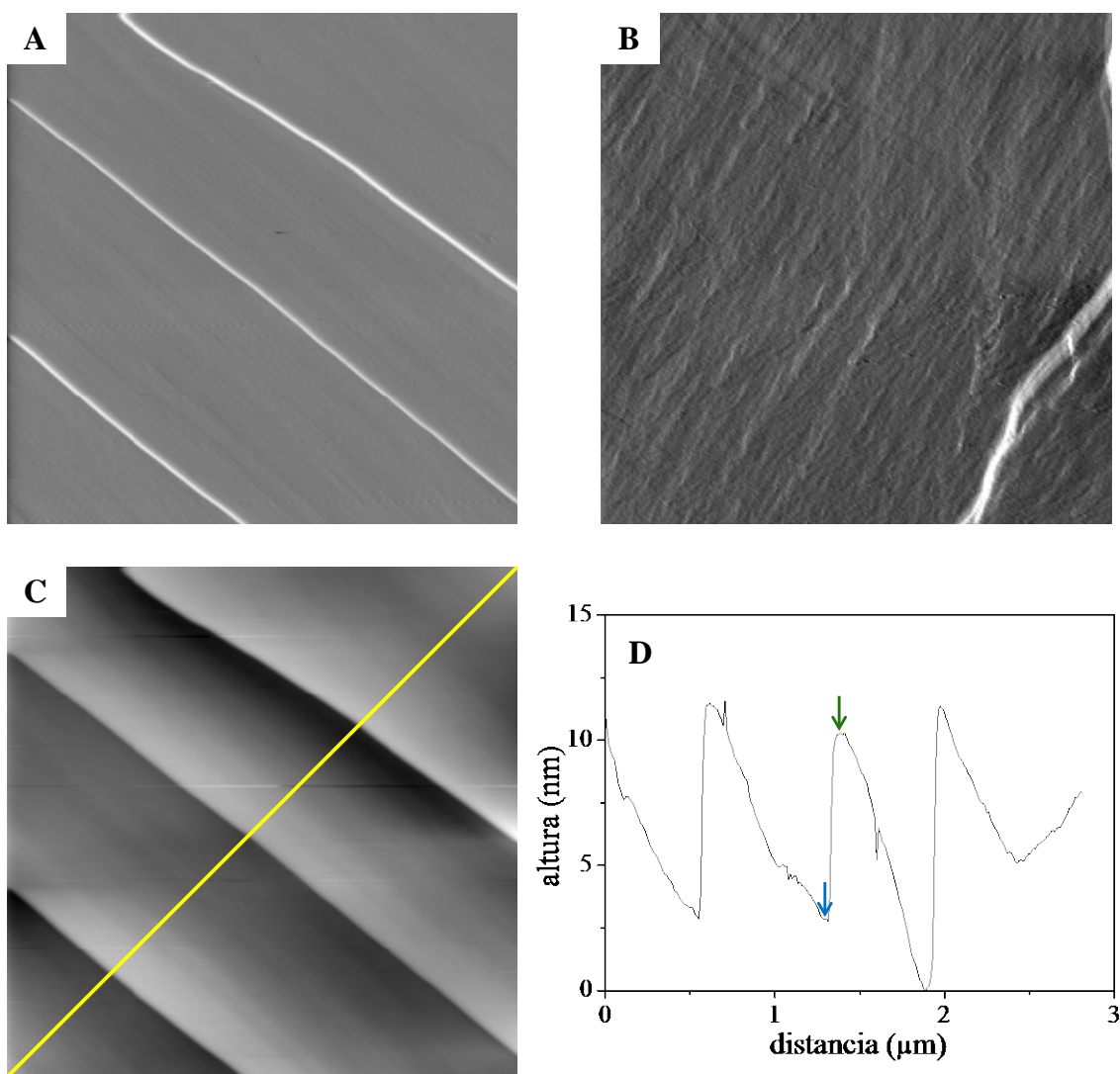


Fig. 47: Imágenes de deflexión de las superficies (10.4) de (A) dolomita y (B) kutnohorita (imágenes con un área de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). C) Imagen de topografía de (A) donde se pueden observar 3 escalones de exfoliación con distintas alturas que varían entre 7 y 12 nm, aproximadamente. D) Perfil topográfico sobre el que se han medido las alturas de los escalones de exfoliación. La flecha azul indica la base del escalón y la flecha verde indica la parte más alta del escalón. El perfil se ha realizado a lo largo de la línea amarilla dibujada en (C). La inclinación de los escalones es un efecto óptico debido a la diferencia entre las escalas horizontal y vertical.

El primer paso, antes de comenzar con los experimentos de reactividad, fue caracterizar las superficies (10.4) de dolomita y de kutnohorita. Estas superficies, que

son las que definen el romboedro de exfoliación, están delimitadas por las direcciones cristalográficas  $[48.\bar{1}]$  y  $[\bar{4}4.1]$  (Fig. 48). El romboedro de exfoliación es la morfología característica de estos carbonatos. Las caras de estos romboedros presentan dos ángulos agudos y dos ángulos obtusos (Fig. 48) que servirán para comparar la morfología de los substratos con la morfología de los cristales que crezcan sobre ellos.

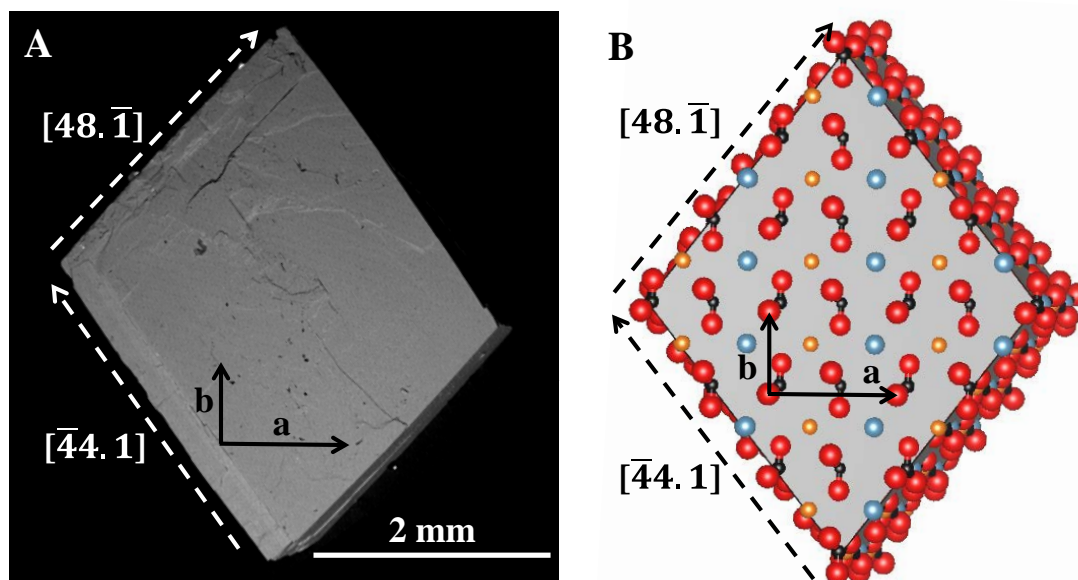


Fig. 48: A) Imagen de SEM de un cristal de dolomita en la que se han indicado las direcciones cristalográficas que delimitan las caras (10.4) del romboedro de exfoliación y las direcciones cristalográficas  $[42.\bar{1}]$  (dirección a) y  $[01.0]$  (dirección b) que definen la celda unidad de dichas caras. B) Modelo del romboedro de exfoliación de la dolomita y la kutnohorita. En las caras del romboedro (color gris) se han representado los átomos de oxígeno (rojo), carbono (negro), calcio (azul) y magnesio o manganeso (naranja). En este modelo no se observa el tercer átomo de oxígeno de los grupos carbonato porque queda bajo la superficie (10.4). Las direcciones que delimitan las caras (10.4) del romboedro de exfoliación de la dolomita y de la kutnohorita se han indicado con flechas discontinuas. Las direcciones cristalográficas  $[42.\bar{1}]$  (dirección a) y  $[01.0]$  (dirección b) que definen la celda unidad se han indicado mediante flechas con línea continua. La morfología y la estructura de la dolomita/kutnohorita se representaron mediante el programa VESTA (Momma e Izumi, 2011).

En las superficies (10.4), los grupos carbonato están ligeramente inclinados con respecto a ella. La superficie (10.4) queda definida por los oxígenos de los grupos carbonato que sobresalen de la superficie, denominados oxígenos apicales (Fig. 49A). Estos oxígenos apicales definen la estructura rectangular de la red de la superficie, cuyas direcciones cristalográficas son la  $[01.0]$  y la  $[42.\bar{1}]$ . La celda unidad delimitada por estas direcciones cristalográficas presenta un átomo en cada uno de los vértices de la celda rectangular y uno en su interior (Fig. 49B).

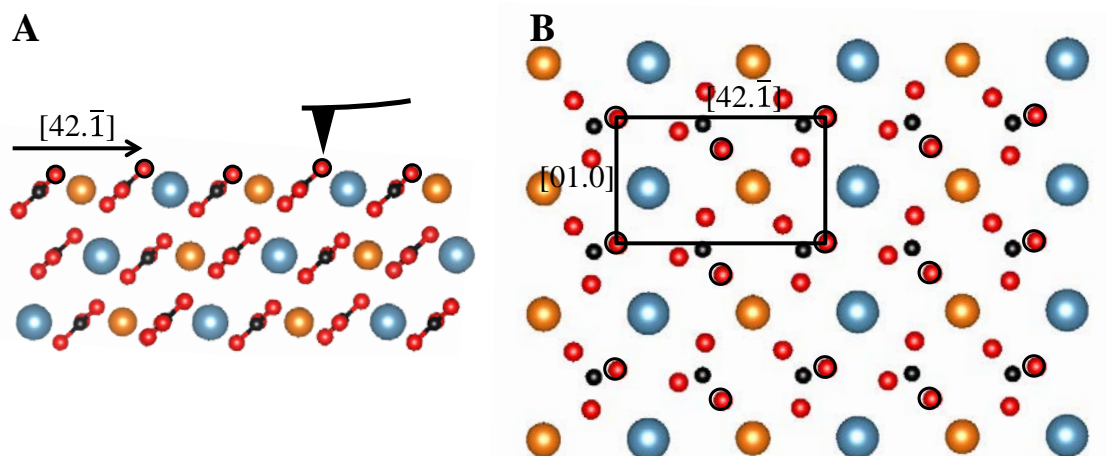


Fig. 49: Estructura de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. En rojo se muestran los átomos de oxígeno, en negro los átomos de carbono, en azul los átomos de calcio y en naranja los átomos de magnesio o manganeso (correspondientes, respectivamente, a la dolomita y a la kutnohorita). Los oxígenos apicales de los grupos carbonatos se han indicado con un reborde negro. A) Superficie (10.4) vista paralelamente a la dirección [01.0]. Se ha representado en color negro la punta del AFM. La flecha indica la dirección [42.1]. B) Superficie (10.4) vista paralelamente a la dirección [10.4]. Se ha indicado la celda unidad de esta superficie. Las figuras se han realizado utilizando el programa VESTA (Momma e Izumi, 2011).

Utilizando la señal de fricción del AFM, se obtuvieron imágenes de resolución atómica de la estructura de estas superficies en agua desionizada (ver sección 4.5.). En estas imágenes se puede observar como la estructura de las superficies (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita es similar en ambos minerales (Fig. 50). La celda unidad de la estructura de estas superficies es de tipo rectangular, definida por cuatro máximos de fricción que la delimitan y un máximo de fricción situado en el interior de la misma (Fig. 50). Los máximos de fricción observados se han interpretado como el resultado de procesos de adhesión y deslizamiento, conocido como mecanismo *stick-slip*, entre la punta del AFM y los átomos que sobresalen de la superficie analizada (Pina et al., 2012). En este caso, y como se ha descrito anteriormente, los átomos que sobresalen de las superficies (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita son los oxígenos apicales de los grupos carbonato, tal y como puede verse en los modelos estructurales mostrados en las figuras 47 y 48. El mecanismo de *stick-slip* se observa claramente al realizar perfiles en las imágenes de fricción de resolución atómica de las superficies, donde se observan perfiles con aspecto de dientes de sierra (Fig. 51C). Este aspecto se debe a que los procesos de adhesión (*stick*) son lentos y largos y los procesos de deslizamiento (*slip*)

son rápidos y cortos (Fig. 51C). Sobre este tipo de imágenes se pueden medir los parámetros reticulares y determinar las direcciones cristalográficas que definen la estructura de las superficies. La medición de los parámetros reticulares se ha llevado a cabo sobre las imágenes 2D-FFT, que se construyen mediante la aplicación de la transformada rápida de Fourier (Horcas et al., 2007) sobre los patrones observados en las imágenes de resolución atómica (Fig. 50). Esto permite comparar las estructuras de las superficies utilizadas como sustratos con las de aquellas fases que crezcan sobre ellas, permitiendo determinar el tipo de crecimiento que se produce.

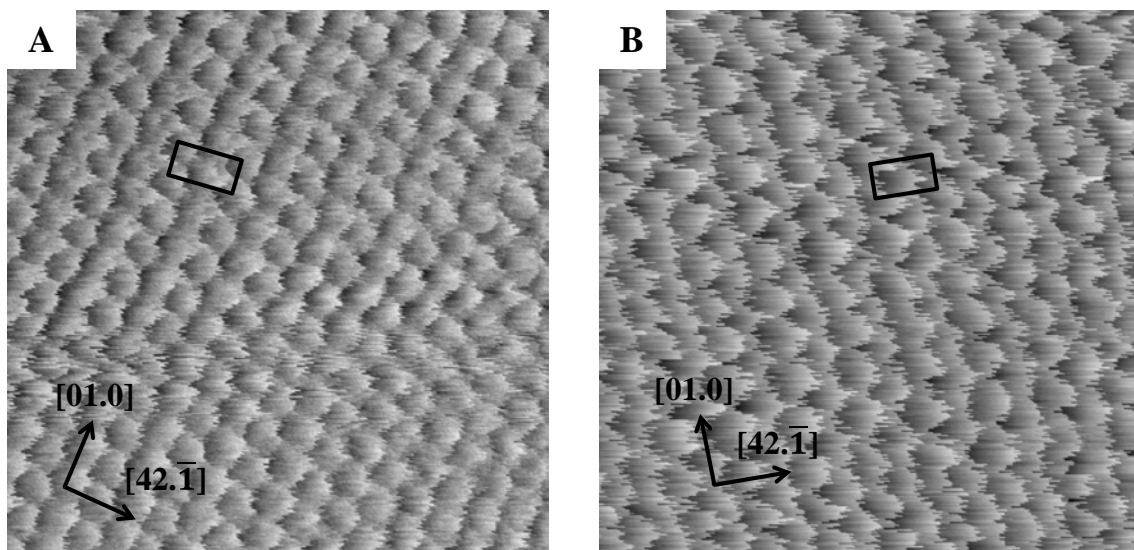


Fig. 50: Imágenes de fricción de AFM de resolución atómica ( $7 \times 7 \text{ nm}^2$ ) en las que se observa la estructura de la superficie (10.4) de (A) dolomita y (B) kutnohorita.

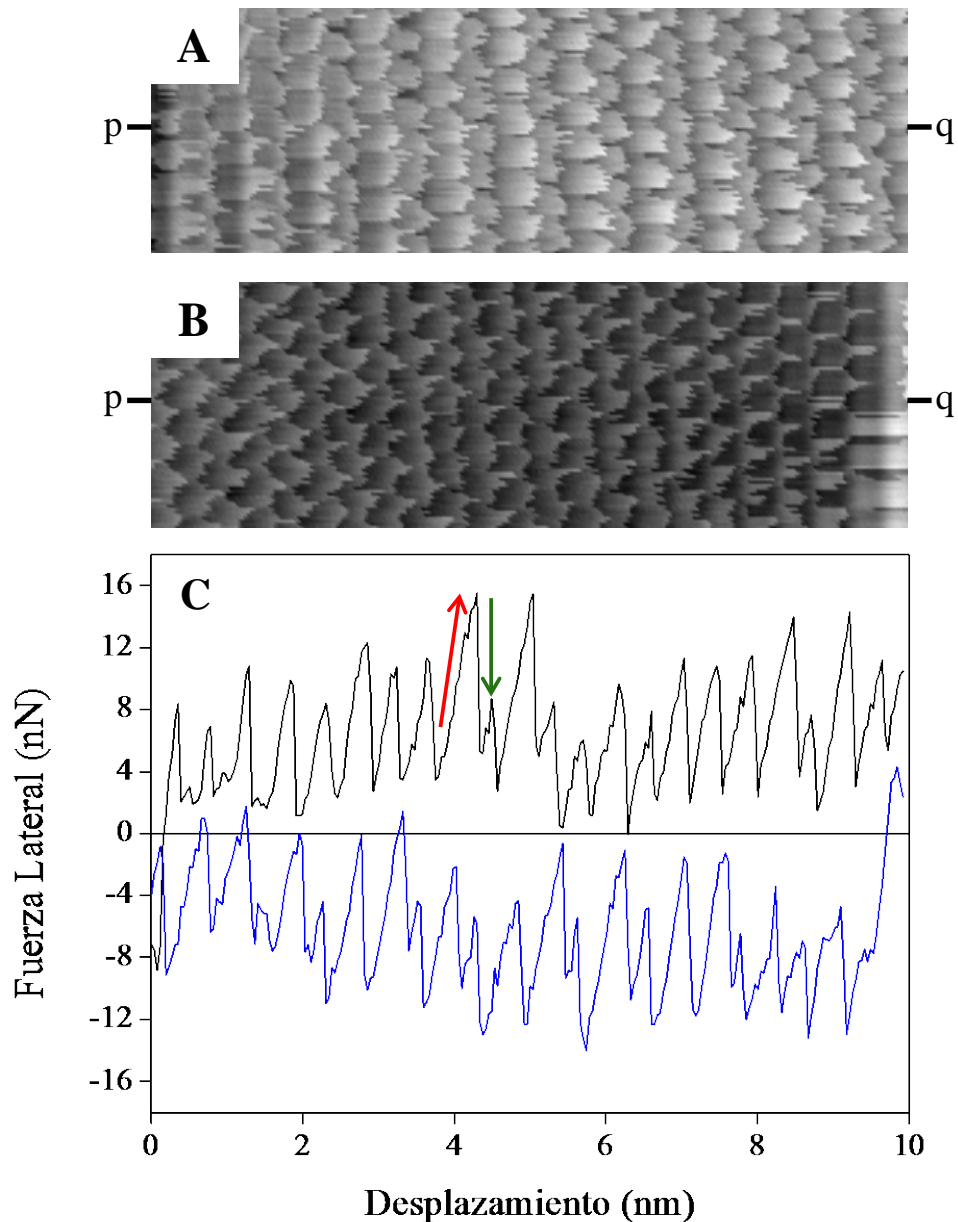


Fig. 51: Imágenes de resolución atómica en fricción *trace* (A) y *retrace* (B) de la superficie (10.4) de la dolomita. En el gráfico (C) se observan los perfiles *trace* (en color negro) y *retrace* (en color azul) realizados a lo largo de las líneas p-q en las imágenes A y B, respectivamente. En estos perfiles se puede observar la morfología en dientes de sierra característica del fenómeno de *stick-slip*. La flecha roja muestra el evento *stick* y la flecha verde el evento *slip*.

En la figura 52 se muestran los mapas 2D-FFT correspondientes a las figuras 50A (superficie de dolomita) y 50B (superficie de kutnohorita. En ellos se puede observar los máximos que indican la periodicidad de las filas reticulares observadas en la figura 49. Los parámetros de red medidos en las superficies (10.4) de dolomita han sido  $\sim 0,5$  nm para la dirección cristalográfica [01.0] y  $\sim 0,8$  nm para la dirección cristalográfica

[42.  $\bar{1}$ ]. En la superficie de la kutnohorita los valores de los parámetros reticulares han sido  $\sim 0,5$  nm y  $\sim 0,8$  nm para las direcciones [01.0] y [42.  $\bar{1}$ ], respectivamente (Tabla 10). Los parámetros medidos no muestran una variación significativa con respecto a los parámetros publicados en la bibliografía (Graf, 1961; Miser et al., 1987), debiéndose la diferencia entre estos valores a los errores instrumentales propios de la técnica (Tabla 10). La medida de los parámetros de las superficies y su comparación con los valores publicados en la bibliografía han permitido concluir que no existen procesos de relajación o reconstrucción estructural en las superficies estudiadas.

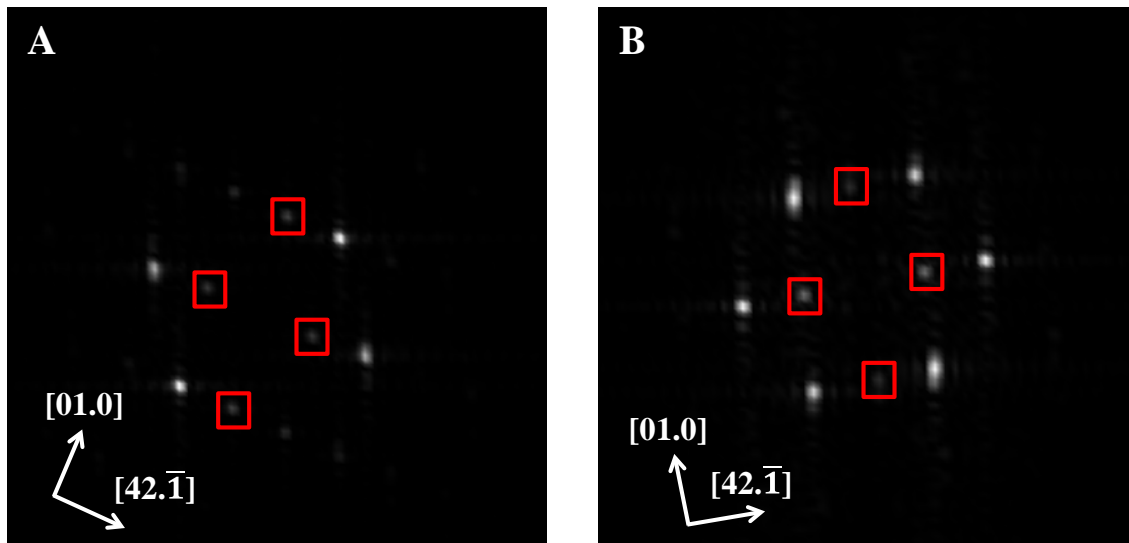


Fig. 52: Mapas 2D-FFT contruidos a partir de las imágenes de resolución atómica de la figura 50. A) Mapa 2D-FFT de la superficie de la dolomita. B) Mapa 2D-FFT de la superficie de la kutnohorita. Los cuadrados rojos indican las reflexiones en las que se han medido los parámetros de red de la dolomita y la kutnohorita. El resto de reflexiones que en los mapas 2D-FFT corresponden a las periodicidades intermedias que se pueden observar en la figura 50.

Mineral\Dirección	Parámetros medidos (nm)		Parámetros bibliográficos (nm)	
	[01.0]	[42. $\bar{1}$ ]	[01.0]	[42. $\bar{1}$ ]
Dolomita	$0,51 \pm 0,02$	$0,83 \pm 0,01$	0,481	0,771
Kutnohorita	$0,53 \pm 0,02$	$0,76 \pm 0,04$	0,488	0,784

Tabla 10: Parámetros de las estructuras de las superficies de dolomita y kutnohorita medidos en las imágenes de resolución atómica de AFM; y valores de los parámetros calculados a partir de las estructuras publicados en la bibliografía (Graf, 1961; Miser et al., 1987).

### 8.2.2. Sobrecrecimientos de calcita

En los experimentos encaminados a estudiar el crecimiento de calcita sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita, al poner en contacto soluciones sobresaturadas con respecto a calcita con los substratos (Tabla 9), se produce el crecimiento, de forma inmediata, de islas tridimensionales de calcita de morfología romboédrica sobre el substrato. Estas islas crecen y pueden observarse con ayuda de un SEM (Fig. 53). Las imágenes de SEM muestran claramente como la orientación de la morfología de la calcita sobrecrecida coincide con la orientación del cristal utilizado como substrato, es decir, las direcciones  $[01.0]$  y  $[42.\bar{1}]$  son paralelas, siendo el plano (10.4) la superficie de contacto.

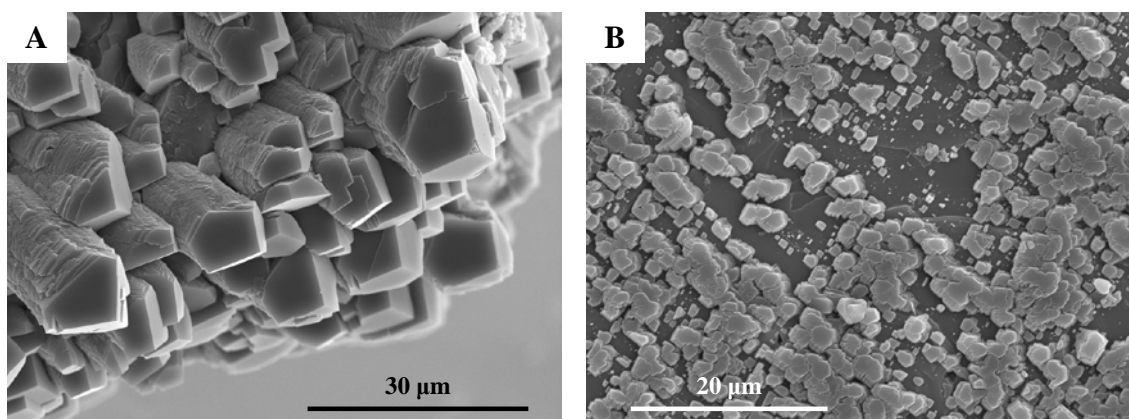


Fig. 53: Imágenes de SEM de calcita creciendo sobre la superficie (10.4) de (A) dolomita y (B) kutnohorita. Las soluciones utilizadas estaban sobresaturadas con respecto a calcita en  $\beta_{\text{cal}} = 55$  y  $\beta_{\text{cal}} = 45$  para las imágenes A y B, respectivamente.

Para comprobar esta observación, se han llevado a cabo experimentos de crecimiento *in situ* de la calcita sobre los substratos mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). En la figura 54A se pueden observar las islas tridimensionales de calcita crecidas sobre el substrato de dolomita. Las islas de calcita formadas presentan la morfología característica del romboedro de exfoliación, descrito en el apartado anterior. Los romboedros de calcita presentan la misma orientación que el romboedro de dolomita sobre el que crecen. Además, mediante la obtención de imágenes de resolución atómica se comprobó que la orientación de la red de calcita de los sobrecrecimientos es paralela a la red de la dolomita utilizada como substrato (Fig. 54B y C).

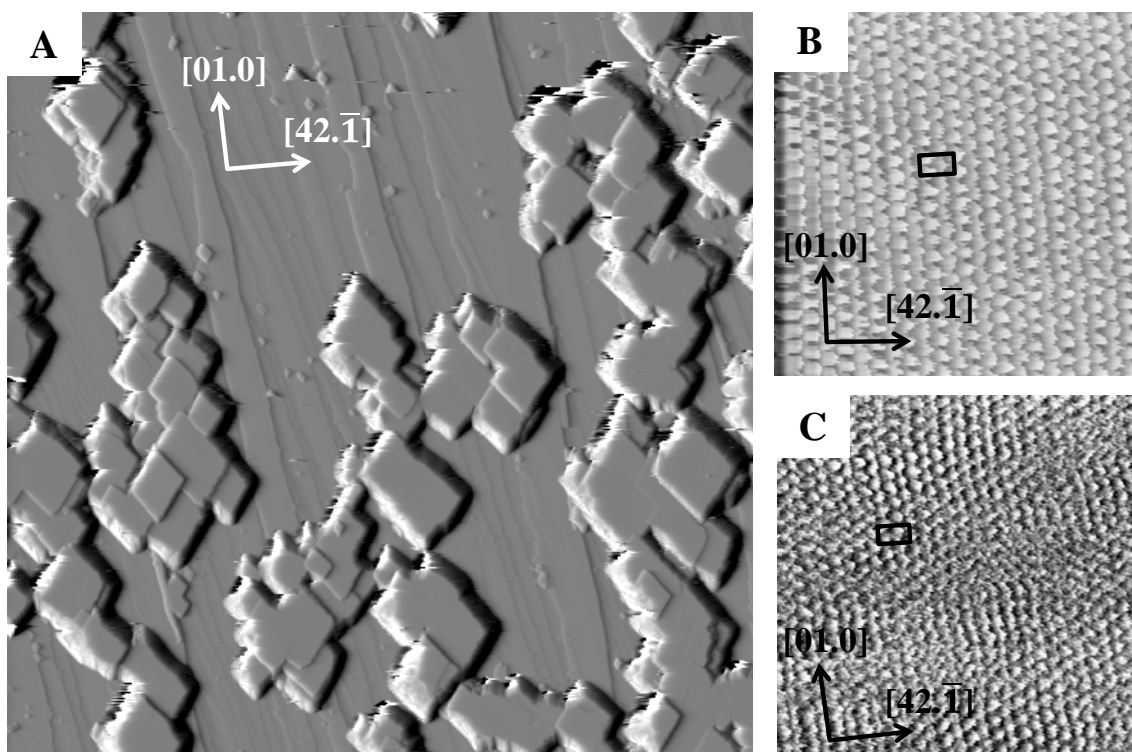


Fig. 54: A) Imagen de deflexión de islas de calcita tridimensionales con morfología romboédrica sobre un sustrato de dolomita ( $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ ). La disolución utilizada estaba sobresaturada con respecto a calcita en  $\beta_{\text{cal}} = 100$ . B) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) de la dolomita utilizada como sustrato ( $10 \times 10 \text{nm}^2$ ). C) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) de las islas de calcita ( $12 \times 12 \text{nm}^2$ ). En las imágenes de resolución atómica la celda unidad de la superficie (10.4) de la dolomita y de la calcita se muestran mediante un rectángulo negro.

Al igual que en el crecimiento de calcita sobre dolomita, en los experimentos de crecimiento de calcita sobre la superficie (10.4) de kutnohorita, las islas del sobrecrecimiento se disponen orientadas paralelamente con respecto al sustrato (Fig. 55). Esta orientación también se observó en las imágenes de resolución atómica en las que la red de la calcita del sobrecrecimiento era paralela a la red de la kutnohorita (Fig. 55B y C).

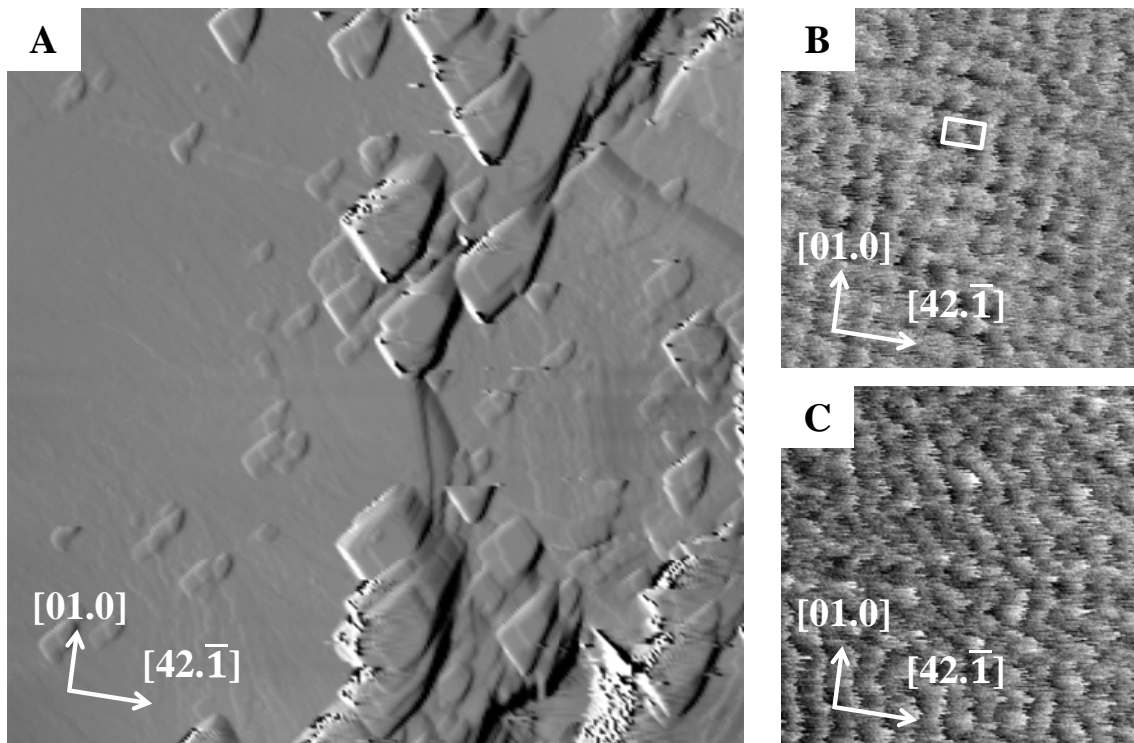


Fig. 55: A) Imagen de deflexión de AFM de islas tridimensionales de calcita creciendo sobre la superficie (10.4) de kutnohorita ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ). La disolución utilizada presentaba una sobresaturación en calcita de  $\beta_{\text{cal}} = 25$ . B) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) de la kutnohorita utilizada como sustrato ( $5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$ ). La celda unidad de la superficie (10.4) de la kutnohorita se muestra mediante un rectángulo blanco. C) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) de las islas de calcita ( $5,5 \times 5,5 \text{ nm}^2$ ).

Las imágenes de SEM y AFM del crecimiento de calcita sobre dolomita y kutnohorita demostraron que este crecimiento es de tipo epitaxial (Fig. 53, Fig. 54, Fig. 55). Además, se pudo observar cómo la nucleación de las islas de calcita sobre las superficies (10.4) de dolomita y de kutnohorita estaba influenciada por la punta del AFM. Al aumentar la velocidad de barrido y la rigidez del fleje de las puntas utilizadas, la nucleación de las islas de calcita sobre el sustrato disminuía.

En las imágenes de resolución atómica obtenidas mediante fricción se puede observar la estructura de las superficies (10.4) de la calcita (Fig. 54C, Fig. 55C). Los máximos de fricción observados en las imágenes de resolución atómica de la calcita se corresponden con los oxígenos apicales de los grupos carbonato, tal y como se interpretó para los sustratos utilizados (apartado 8.2.1.), lo que permite definir una

celda rectangular con cuatro máximos de fricción en cada vértice y uno más situado en el interior de la celda.

La inducción del crecimiento de calcita se produce a distintas sobresaturaciones dependiendo del sustrato utilizado. Esto se demostró realizando experimentos en SEM y AFM de crecimiento de calcita utilizando soluciones con distintas sobresaturaciones. En estos experimentos se observó que sobre la superficie (10.4) de la kutnohorita el crecimiento de calcita se produce al utilizar soluciones con sobresaturaciones  $\beta_{\text{cal}} > 20$ , mientras que, sobre las superficies (10.4) de la dolomita, el crecimiento de la calcita se produce al utilizar soluciones sobresaturadas en calcita con  $\beta_{\text{cal}} > 40$  (Tabla 11).

<b>Experimento</b>	<b><math>\beta_{\text{cal}}</math></b>	<b>Dolomita</b>	<b>Kutnohorita</b>
Cal-10	10	No	No
Cal-15	15	No	No
Cal-20	20	No	Crecimiento escaso
Cal-25	25	No	Crecimiento escaso
Cal-30	30	No	Crecimiento claro
Cal-35	35	No	Crecimiento claro
Cal-40	40	Crecimiento escaso	Crecimiento claro
Cal-45	45	Crecimiento claro	Crecimiento claro
Cal-50	50	Crecimiento claro	Crecimiento claro
Cal-55 a Cal-100	55 - 100	Crecimiento claro	Crecimiento claro

Tabla 11: Experimentos realizados de crecimiento de calcita, sobresaturaciones con respecto a calcita de las soluciones utilizadas y grado de crecimiento epitaxial sobre las superficies de la dolomita y la kutnohorita. La especiación química de las soluciones utilizadas se detalla en el Apéndice 4.

Las soluciones utilizadas en estos experimentos estaban altamente sobresaturadas con respecto a calcita. Por ello, existía la posibilidad de que la nucleación de las islas de calcita no se hubiera producido directamente sobre la superficie de los sustratos, sino

que podría haber ocurrido primero un evento de nucleación homogénea de cristales de calcita en la solución que, posteriormente, se hubiera depositado y reorganizado sobre las superficies estudiadas. Para descartar esa posibilidad se realizó una investigación en el Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (IACT), Granada, utilizando un microscopio confocal de contraste de fase combinado con un microscopio de interferencia diferencial (LCM-DIM, *Laser Confocal Microscopy with Differential Interference contrast Microscopy*). Se llevó a cabo un experimento en el interior de una celda de fluidos en la que el cristal de dolomita utilizado como sustrato se colocó sobre la disolución (Fig. 56A), por lo que, de formarse la calcita en la disolución, ésta caería al fondo de la celda de fluidos y no se observaría la formación de cristales sobre la superficie de los sustratos. Utilizando el microscopio confocal se pudo observar el crecimiento epitaxial de los cristales de calcita sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita al utilizar soluciones sobresaturadas con respecto a calcita con  $\beta_{\text{cal}} = 100$ , indicando que el crecimiento de las islas de calcita se produce por la nucleación directa sobre la superficie (Fig. 56B). Sin embargo, la utilización de esta técnica de microscopía no es adecuada para la investigación en detalle de estos sobrecrecimientos, porque el tamaño de los cristales de calcita, que tienen un área de aproximadamente  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , se encuentra en el límite de detección del microscopio confocal.

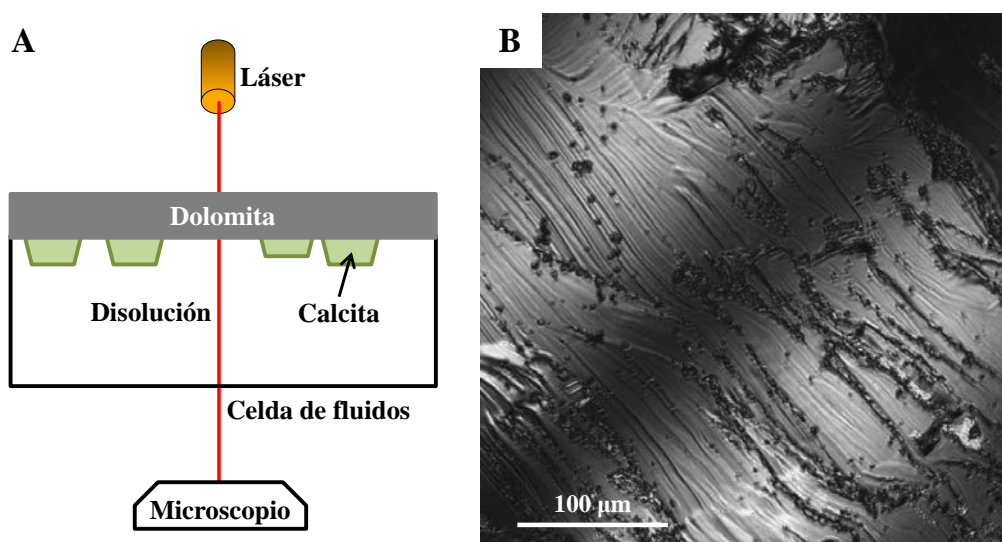


Fig. 56: A) Esquema de la disposición de la muestra y de la disolución en el LCM-DIM. Si los cristales de calcita se hubiesen formado en la disolución, éstos se hubiesen depositado en el fondo de la celda de fluidos en vez de crecer sobre el sustrato de dolomita utilizado. B) Imagen de microscopía confocal (LCM-DIM) en la que se observan los cristales de calcita (de color oscuro) creciendo preferentemente sobre los escalones de exfoliación de dolomita. La disolución utilizada presentaba una sobresaturación en calcita de  $\beta_{\text{cal}} = 100$ .

La diferencia en las sobresaturaciones mínimas requeridas para promover el crecimiento de calcita sobre la dolomita y la kutnohorita puede relacionarse con el desajuste reticular existente entre el sobrecrecimiento y los sustratos. Este desajuste reticular ( $\delta$ ) se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{L_{subs} - L_{sob}}{L_{sob}} \quad (23)$$

donde  $L_{subs}$  son los parámetros de la red rectangular del sustrato (dolomita o kutnohorita) y  $L_{sob}$  son los parámetros de la red rectangular del sobrecrecimiento, en este caso, de la calcita. Las traslaciones fundamentales en las caras (10.4) de estos carbonatos son las direcciones  $[42.\bar{1}]$  y  $[01.0]$ . Cuando  $\delta = 0$  los parámetros de la red del sobrecrecimiento son iguales a los parámetros de la red del sustrato utilizado; si  $\delta < 0$  los parámetros de red del sobrecrecimiento son mayores que los del sustrato, indicando una contracción en la red del sobrecrecimiento para ajustarse al sustrato; si  $\delta > 0$  la red del sobrecrecimiento es menor que la del sustrato, indicando una relajación en la estructura del sobrecrecimiento para ajustarse a la red del sustrato. La mayor diferencia entre los desajustes reticulares implica que existe una mayor energía de la interfase entre las superficies del sustrato utilizado y del crecimiento.

Los desajustes reticulares ( $\delta$ ) en los sistemas calcita/dolomita y calcita/kutnohorita son todos negativos (Tabla 12), indicando que la red de la calcita se contrae para acomodarse a la estructura de los sustratos. Estos desajustes son mayores en el sistema calcita/dolomita que en el sistema calcita/kutnohorita, lo que explica que la formación de calcita sobre kutnohorita se produzca al utilizar soluciones con sobresaturaciones menores, ya que un menor desajuste entre la estructura del sustrato y la estructura del sobrecrecimiento hace que la barrera energética requerida para comenzar el crecimiento epitaxial sea menor.

	$\delta [42.\bar{1}]$	$\delta [01.0]$
Calcita / Dolomita	-4,79 %	-3,59 %
Calcita / Kutnohorita	-3,17 %	-2,21 %

Tabla 12: Desajustes reticulares entre calcita/dolomita y calcita/kutnohorita. Los parámetros de red utilizados para calcular los desajustes reticulares pueden encontrarse en el Apéndice 5.

El elevado desajuste reticular entre la calcita y la dolomita provoca que la formación de las primeras capas epitaxiales de calcita tengan que acomodar la deformación. La acomodación de esta deformación se produce mediante dislocaciones helicoidales que permiten el desarrollo de espirales de crecimiento (Fig. 57). En estos experimentos, el crecimiento de calcita se produce frecuentemente por crecimiento en espiral y por la coalescencia de islas. Las espirales observadas en estos experimentos son poligonales, similares a las observadas por otros autores (Teng et al., 2000; Xu et al., 2016).

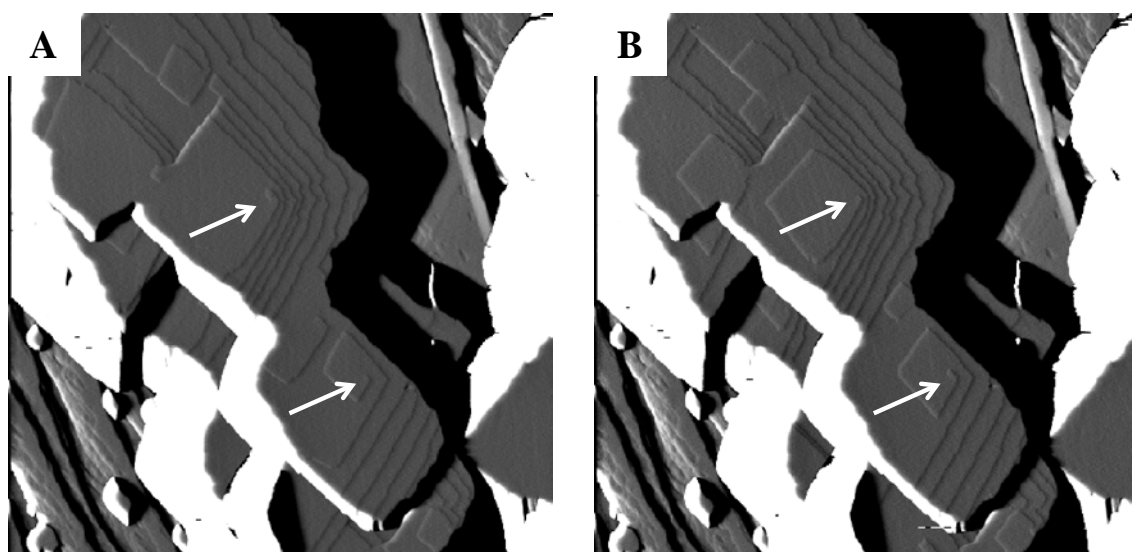


Fig. 57: Secuencia de imágenes de deflexión de AFM en las que se observan espirales de crecimiento en la calcita ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). Mediante flechas de color blanco se han indicado dos dislocaciones helicoidales de las varias que se pueden ver en estas imágenes. La disolución utilizada estaba sobresaturada en calcita en  $\beta_{\text{cal}} = 100$ .

El crecimiento de calcita sobre dolomita y kutnohorita se produce mediante islas tridimensionales que pueden ser despegadas del substrato y desplazadas por la punta del AFM (Fig. 58). Este tipo de experimentos se denominan experimentos de nanomanipulación y permiten calcular el esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) requerido para separar las islas sobrecrecidas del substrato, lo que da información cualitativa de la energía interfacial existente entre ambas fases. Los experimentos de nanomanipulación consistieron en aumentar progresivamente la fuerza normal ( $F_N$ ) aplicada por la punta del AFM hasta lograr arrancar las islas del substrato y fueron realizados a lo largo de la dirección [42. $\bar{1}$ ]. Los eventos de nanomanipulación quedaron registrados en las imágenes de topografía como líneas horizontales, denominadas trazas (Fig. 59A). Sin embargo, estas trazas no se observaron en las imágenes de fricción. Las islas nanomanipuladas se caracterizan por no poder observarse enteras, ya que son despegadas y desplazadas por la punta del AFM antes de completar el barrido del área analizada (Fig. 59A). Tras los experimentos de nanomanipulación, las superficies estudiadas presentan un menor número de islas de calcita (Fig. 59). En experimentos realizados en AFM de ultra-alto vacío de crecimiento de antimonio sobre grafito (Dietzel et al., 2010), los eventos de nanomanipulación quedaron registrados como trazas en las imágenes de fricción, por lo que, los autores concluyeron que la isla movida era arrastrada sobre el substrato. En nuestro caso, dado que las trazas de los eventos de nanomanipulación se han registrado en las imágenes de topografía, pero no en las de fricción, y que no se han localizado las islas de calcita tras moverlas, se ha interpretado que en estos experimentos las islas de calcita arrancadas del substrato por la punta del AFM quedan dispersas en la solución (Fig. 58).

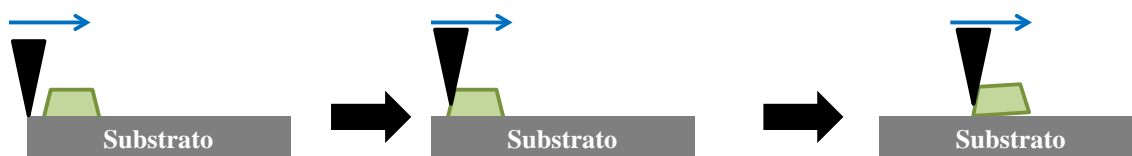


Fig. 58: Esquema del proceso de nanomanipulación de islas tridimensionales mediante la punta del AFM. En color verde se ha representado la isla tridimensional de calcita que es arrancada por la punta del AFM (en color negro) durante los experimentos. La flecha azul indica el movimiento de la punta del AFM.

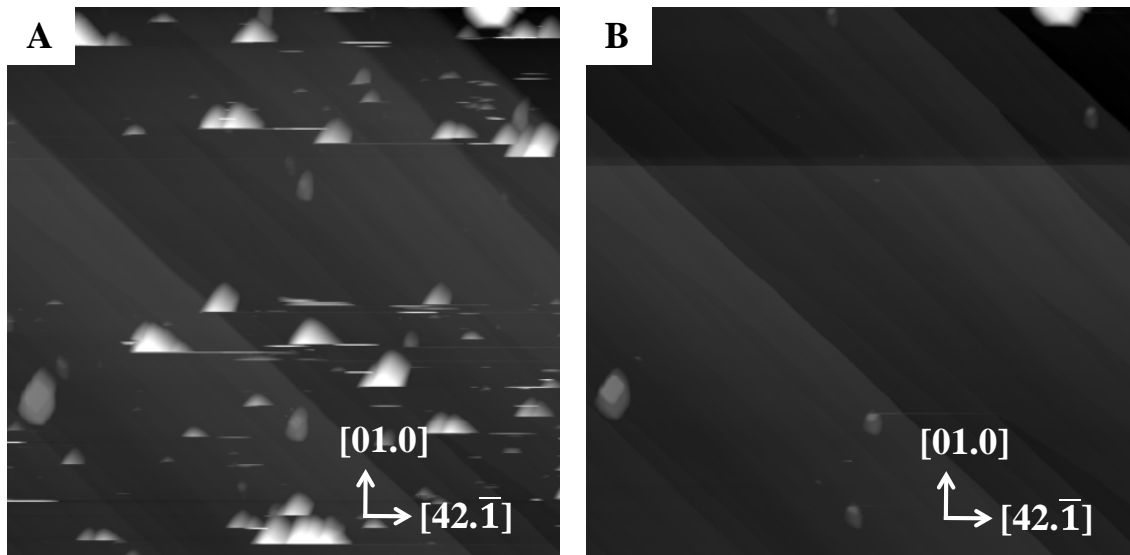


Fig. 59: Imágenes de topografía de AFM de islas de calcita crecidas sobre la superficie (10.4) de dolomita ( $11 \times 11 \mu\text{m}^2$ ) obtenidas durante experimentos de nanomanipulación. En A pueden observarse distintos eventos de nanomanipulación de las islas de calcita. Los eventos de nanomanipulación se caracterizan por la presencia de trazas horizontales y porque las islas nanomanipuladas no se observan completas. En B puede observarse como, tras los experimentos de nanomanipulación, son muy pocas las islas de calcita que quedan en el área escaneada por la punta del AFM.

El siguiente paso en los experimentos de nanomanipulación consistió en realizar, en las imágenes de fricción, un perfil en el evento de nanomanipulación en el que se observa un máximo de fricción que es utilizado para calcular los valores de la fuerza lateral. En la figura 60 se muestran dos eventos de nanomanipulación, sobre uno de ellos se ha realizado el perfil p-q en el que se ha indicado el máximo de fricción (E) que indica el momento en el que se ha arrancado la isla de calcita del sustrato. Los cálculos de las fuerzas laterales a partir de los máximos de fricción se hicieron mediante las ecuaciones descritas en el apartado 4.5. para puntas rectangulares (TESP, ver Tabla 3).

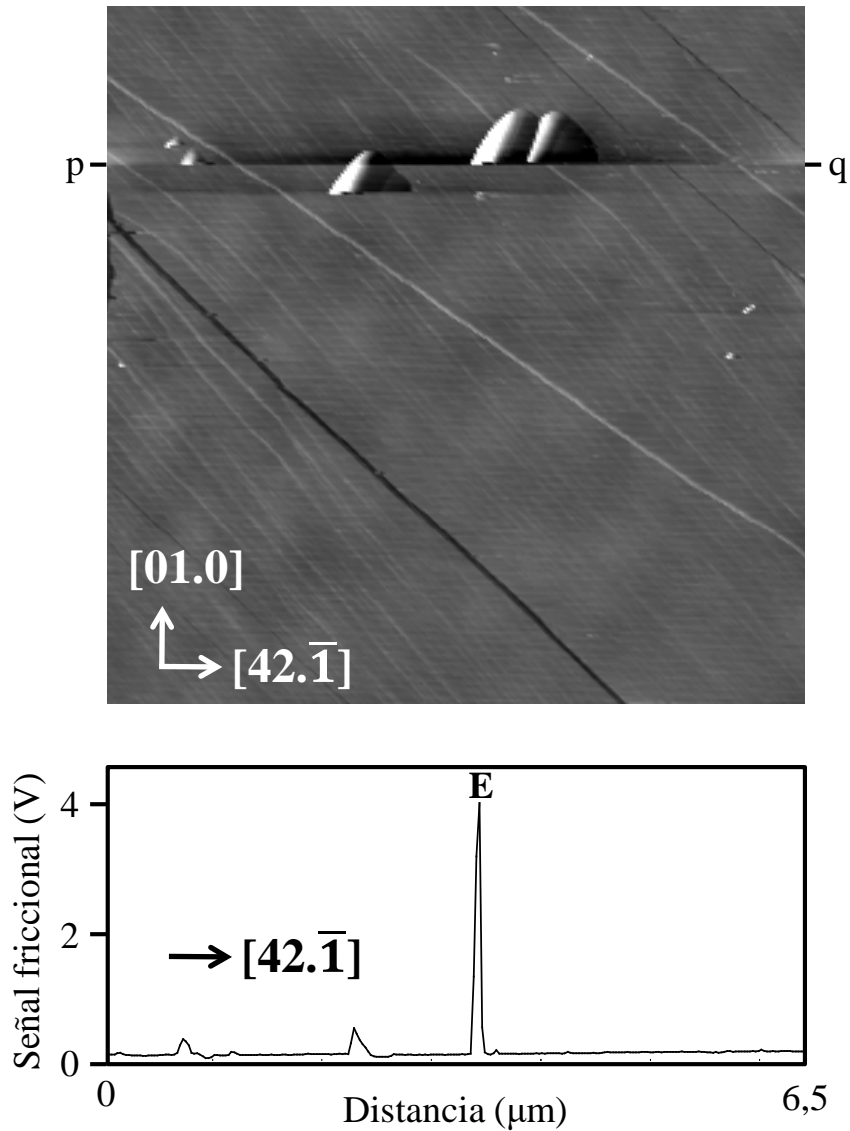


Fig. 60: Nanomanipulación de islas de calcita sobre la superficie de dolomita ( $6,5 \times 6,5 \mu\text{m}^2$ ) a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$ . El perfil está realizado según la línea p-q. En el perfil se ha indicado el evento de nanomanipulación estudiado (E). Modificado de Pimentel et al. (2013).

Los valores de fuerza lateral ( $F_L$ ) en el momento en que las islas son separadas por la punta del AFM se utilizaron para calcular el esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) necesario para arrancar las islas del sustrato. Mediante los valores de los esfuerzos de cizalla se pueden hacer estimaciones de las energías de adhesión entre la calcita y los sustratos, dolomita y kutnohorita. El esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) se calcula utilizando la siguiente ecuación (Lüthi et al., 1994):

$$\tau = \frac{F_L}{A} \quad (24)$$

donde  $A$  es el área de la isla tridimensional nanomanipulada. El área de las islas arrancadas se midió en las imágenes previas a los eventos de nanomanipulación. Para calcular el área de las islas se utilizó una herramienta específica (*flooding*) del programa WSxM (Horcas et al., 2007) que permite calcular tanto el área de islas sobrecrecidas (Fig. 61) como el área de pozos de disolución.

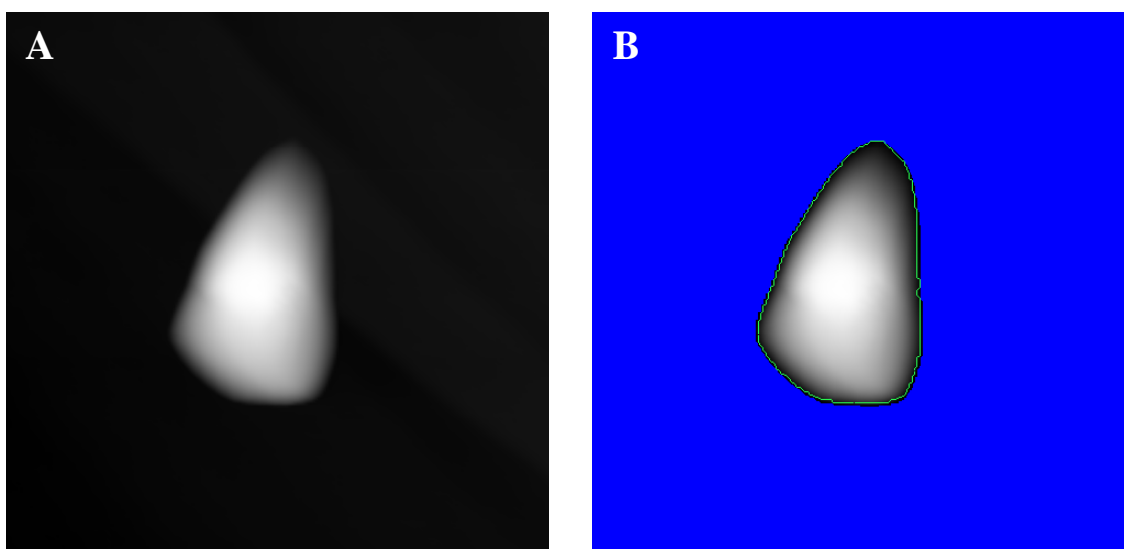


Fig. 61: A) Imagen de topografía de AFM de una isla de calcita creciendo sobre la superficie (10.4) de dolomita. B) Imagen en la que se calculado el área de la isla de calcita mediante la herramienta *flooding*. El área de la isla es de  $0,88 \mu\text{m}^2$ . Las imágenes tienen un área de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ .

Los valores del esfuerzo de cizalla para arrancar las islas tridimensionales de calcita fueron muy diferentes dependiendo del sustrato utilizado (Tabla 13). El esfuerzo de cizalla requerido para arrancar las islas de calcita crecidas sobre un sustrato de dolomita fue de  $\tau \approx 7 \text{ Mpa}$ . Sin embargo, para arrancar las islas de calcita crecidas sobre un sustrato de kutnohorita el esfuerzo de cizalla fue de  $\tau \approx 130 \text{ Mpa}$ . El esfuerzo de cizalla requerido para separar las islas de calcita del sustrato de kutnohorita es unas 20 veces superior al esfuerzo de cizalla requerido para separar las islas en el sistema calcita/dolomita.

	$\tau$ (Mpa)	$\delta$ [42. $\bar{1}$ ]
Calcita/Dolomita	$\sim 7$	-4,79 %
Calcita/Kutnohorita	$\sim 130$	-3,17 %

Tabla 13: Experimentos de nanomanipulación realizados a lo largo de la dirección [42. $\bar{1}$ ], esfuerzos de cizalla ( $\tau$ ) para nanomanipular las islas tridimensionales y desajustes reticulares ( $\delta$ ) entre el sobrecrecimiento y los substratos a los largo de esa dirección. Los esfuerzos de cizalla fueron publicados en Pimentel (2012) y Pimentel et al. (2013).

Las diferencias en los esfuerzos de cizalla requeridos para despegar las islas se pueden correlacionar con los valores del ajuste reticular, cuanto menor es el desajuste reticular entre el sobrecrecimiento y el substrato, mayor es el esfuerzo de cizalla que ha de aplicarse para poder arrancar el sobrecrecimiento. Esto implica que la energía de adhesión es mayor entre el crecimiento de calcita y el substrato de kutnohorita que entre el crecimiento de calcita y el substrato de dolomita.

Sin embargo, en experimentos recientes de crecimiento de nitratina ( $\text{NaNO}_3$ ) sobre la superficie de calcita (Benages-Vilau, 2013; Benages-Vilau et al., 2013), se ha determinado que los desajustes reticulares no son el único factor que determina los esfuerzos de cizalla requeridos para separar los sobrecrecimientos de los substratos. En los experimentos de crecimiento de nitratina sobre la superficie (10.4) de la calcita, el valor del esfuerzo de cizalla calculado fue de  $\tau \approx 30$  Mpa (Benages-Vilau, 2013; Benages-Vilau et al., 2013). El valor del esfuerzo de cizalla esperado en el sistema nitratina/calcita sería mayor, ya que los desajustes reticulares entre la nitratina y la calcita son  $\delta = -1,58$  % y  $\delta = -0,12$  % para las direcciones [01.0] y [42. $\bar{1}$ ], respectivamente. Esto sugiere que hay que buscar otros factores que puedan influir en la disminución de los esfuerzos de cizalla en el sistema nitratina/calcita. En este sistema, los iones que componen la nitratina tienen distinta carga que los iones que componen la calcita (iones monovalentes en la nitratina y divalentes en la calcita), mientras que en el sistema calcita/dolomita y calcita/kutnohorita la carga de los iones que componen las fases del sobrecrecimiento y los substratos es la misma, siendo todos los iones divalentes. Por ello, a la hora de estudiar los esfuerzos de cizalla requeridos para separar los sobrecrecimiento de los substratos, además de los desajustes reticulares, hay que

considerar las diferencias existentes entre otros parámetros del sustrato y del sobrecrecimiento como son, por ejemplo, de cargas entre los iones, las constantes elásticas, así como otros parámetros fisicoquímicos.

Una vez identificado el crecimiento epitaxial de la calcita sobre la superficie (10.4) de la dolomita y la kutnohorita y en base a todos los resultados obtenidos, se pudo deducir el mecanismo de crecimiento epitaxial implicado en estos sistemas. Los mecanismos de crecimiento epitaxial pueden ser de 3 tipos: Frank-van-der-Merwe, Volmer – Weber y Stransky – Krastanov (Fig. 62). Los crecimientos epitaxiales producidos por un crecimiento capa a capa sobre el sustrato son de tipo Frank-van-der-Merwe (Fig. 62A). Se caracterizan por cubrir completamente el sustrato y por presentar una fuerte adhesión entre el sobrecrecimiento y el sustrato (Chernov, 1984). Para que este tipo de mecanismo se produzca no se requiere necesariamente la utilización de soluciones sobresaturadas. Los crecimientos epitaxiales de islas tridimensionales son de tipo Volmer – Weber (Fig. 62B). Para que el crecimiento mediante un mecanismo de tipo Volmer – Weber se produzca, se requiere que la energía del sistema sea alta y el uso de soluciones sobresaturadas (Chernov, 1984). Debido a ello, en los crecimientos de este tipo, las impurezas y defectos de la superficie del sustrato juegan un papel importante, ya que reducen la energía requerida por el sistema para que ocurra la nucleación. Además, los crecimientos producidos por un mecanismo de tipo Volmer – Weber se caracterizan por presentar una baja adhesión con el sustrato (Chernov, 1984). El último tipo de mecanismo de crecimiento epitaxial es Stransky – Krastanov (Fig. 62C). Este mecanismo de crecimiento presenta características intermedias entre el tipo Frank-van-der-Merwe y el tipo Volmer – Weber (Chernov, 1984). En el mecanismo Stransky – Krastanov, el crecimiento comienza con una capa de mojadura que cubre el sustrato y, posteriormente, sobre esa capa crecen islas tridimensionales.

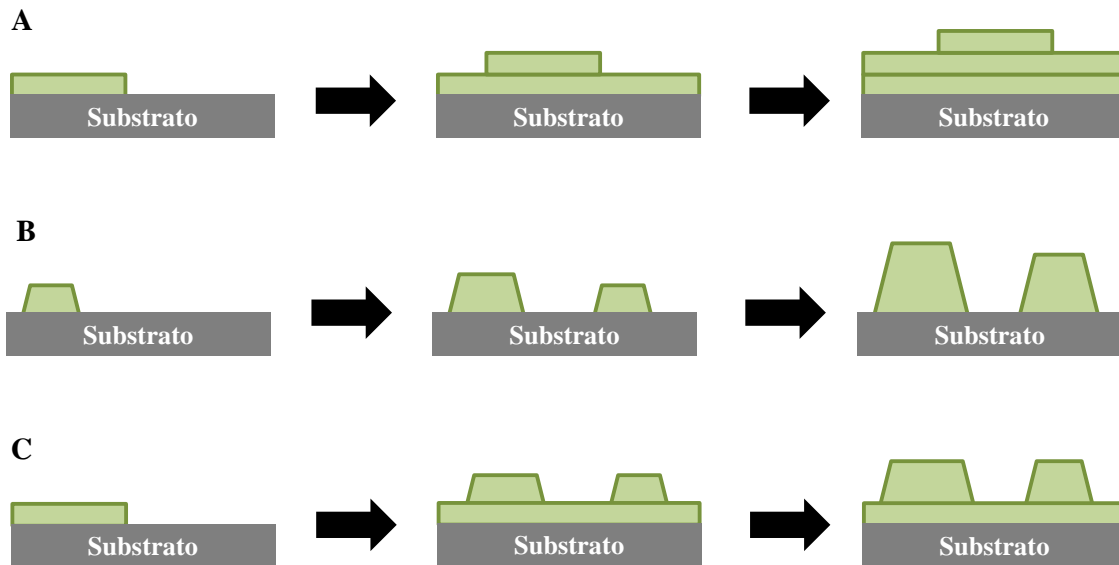


Fig. 62: Mecanismos de crecimiento epitaxial: A) Frank-van-der-Merwe, B) Volmer – Weber, y C) Stransky – Krastanov. Los sobrecrecimientos se han representado de color verde y los substratos de color gris.

En el crecimiento de calcita sobre las superficies (10.4) de dolomita y de kutnohorita, éste se produce mediante islas tridimensionales al utilizar soluciones sobresaturadas con respecto a calcita. Estas condiciones son características del crecimiento epitaxial de tipo Volmer – Weber. Además, en el crecimiento de calcita sobre dolomita y sobre kutnohorita, las islas de calcita han sido nanomanipuladas, es decir, se han separado del substrato, pudiéndose calcular los esfuerzos de cizalla requeridos para poder realizar la nanomanipulación (Tabla 13). Esto implica que la adhesión entre sobrecrecimientos y substratos es baja, característico también del mecanismo de crecimiento epitaxial de tipo Volmer – Weber.

### 8.2.3. Sobrecrecimientos de otavita

Sobre la superficie de la dolomita también se realizaron experimentos de crecimiento de cristales de otavita ( $\text{CdCO}_3$ ). Para promover el crecimiento de la otavita sobre las superficies (10.4) de los cristales de dolomita utilizadas como substrato, se utilizaron soluciones con diversas sobresaturaciones con respecto a otavita que variaron entre  $\beta_{\text{otav}} = 250$  y  $\beta_{\text{otav}} = 1000$  (Tabla 9). El crecimiento de otavita sobre dolomita se

produce por la nucleación de islas bidimensionales tanto en las terrazas como en los bordes de los escalones (Fig. 63A). Estas islas bidimensionales crecen con el tiempo hasta cubrir, casi por completo, la superficie del cristal de dolomita, como puede observarse en las imágenes de SEM (Fig. 64). Las imágenes de resolución atómica recogidas mediante fricción con el AFM muestran que la estructura de la superficie (10.4) de la otavita es paralela a la estructura de la superficie (10.4) de la dolomita sobre la que crece (Fig. 63B y C). Este paralelismo indica, de nuevo, que el crecimiento de la otavita sobre la superficie (10.4) de dolomita es de tipo epitaxial. Al igual que en el caso de la calcita (apartado 8.2.2.), la celda unidad de la estructura de la superficie (10.4) de la otavita queda definida por 4 máximos de fricción, quedando otro máximo de fricción situado en el interior de la misma (Fig. 63C). La estructura de la superficie (10.4) de la otavita es rectangular, al igual que ocurre en las superficies de calcita, dolomita y kutnohorita. Como ya se ha descrito para las estructuras de las superficies de dolomita y kutnohorita, los máximos de fricción que se observan en las imágenes de resolución atómica de otavita corresponden con los oxígenos apicales de los grupos carbonato (apartado 8.2.1).

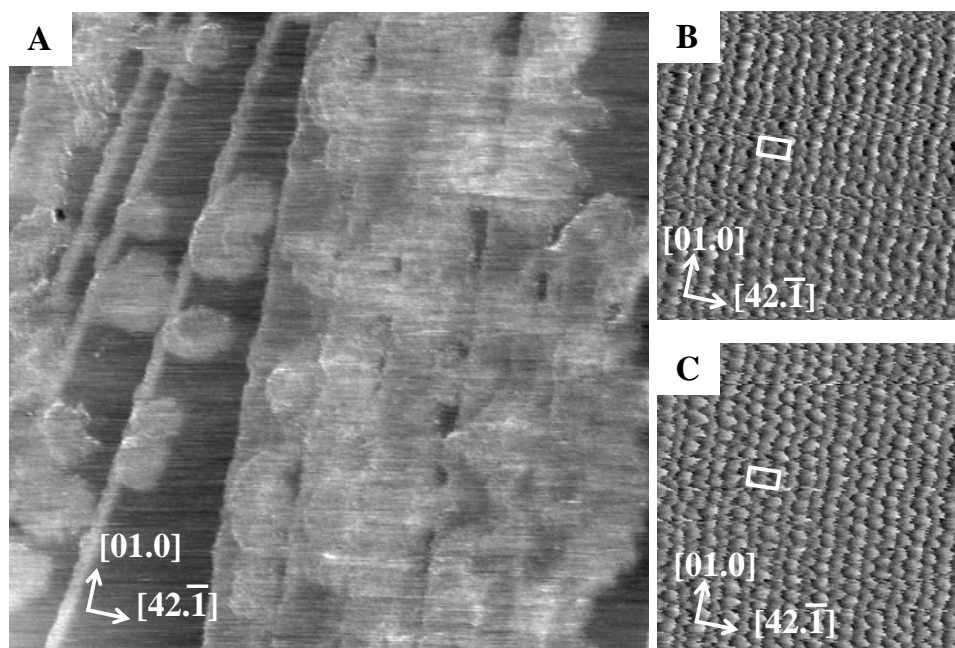


Fig. 63: A) Imagen de fricción (*trace*) de la otavita creciendo sobre un sustrato de dolomita utilizando una solución sobresaturada en otavita con  $\beta_{\text{otav}} = 350$  ( $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$ ). En color gris claro se observa la otavita de los sobrecrecimientos y en gris oscuro la dolomita utilizada como sustrato B) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) de la dolomita utilizada como sustrato ( $9 \times 9 \text{ nm}^2$ ). C) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) de la superficie (10.4) del sobrecrecimiento de otavita ( $9 \times 9 \text{ nm}^2$ ). Los rectángulos blancos en las imágenes de resolución atómica muestran la celda unidad de las superficies.

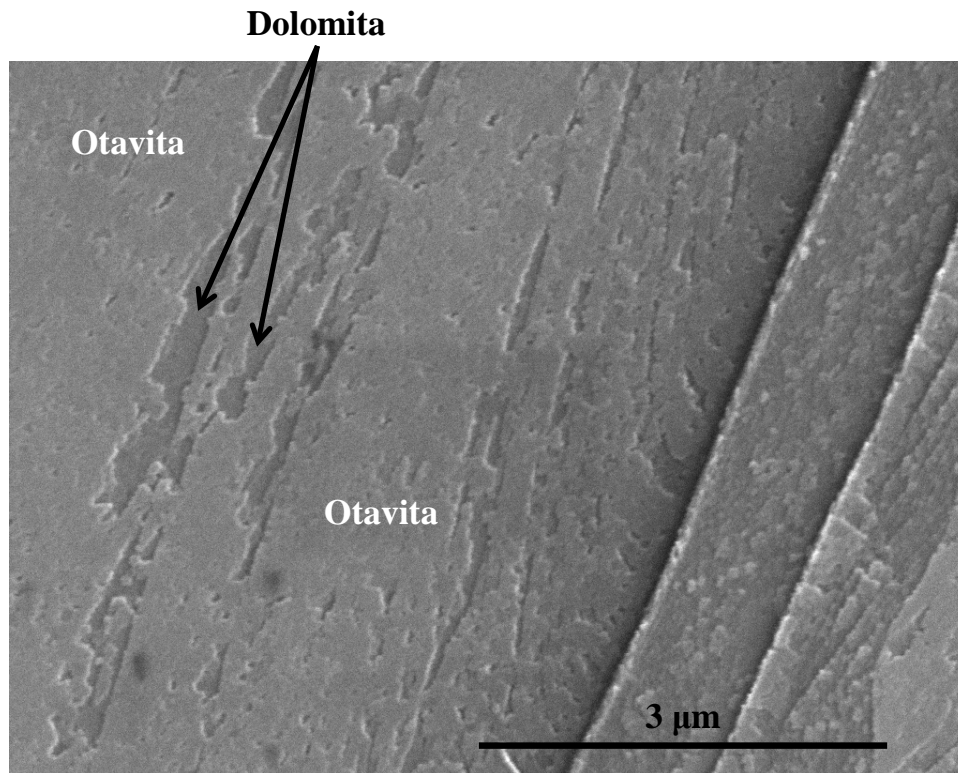


Fig. 64: Imagen de SEM de otavita crecida sobre la superficie (10.4) de dolomita. La muestra se obtuvo tras mantener 24 horas en contacto la superficie de la dolomita con una solución sobresaturada en otavita con  $\beta_{\text{otav}} = 900$ .

Los sobrecrecimientos de otavita presentan una morfología redondeada, sin mostrar ninguna característica morfológica que permita identificar ningún tipo de orientación preferente sobre el substrato de dolomita (Fig. 63A, Fig. 65A). Sin embargo, en el crecimiento de otavita sobre la superficie de calcita (Fig. 65B), Pérez-Garrido et al. (2007) y Xu et al. (2014, 2015) observaron una orientación preferente de los sobrecrecimientos según la dirección  $[42.\bar{1}]$ . Esto evidencia una vez más las diferencias entre las superficies de dolomita y calcita en relación a los procesos de crecimiento.

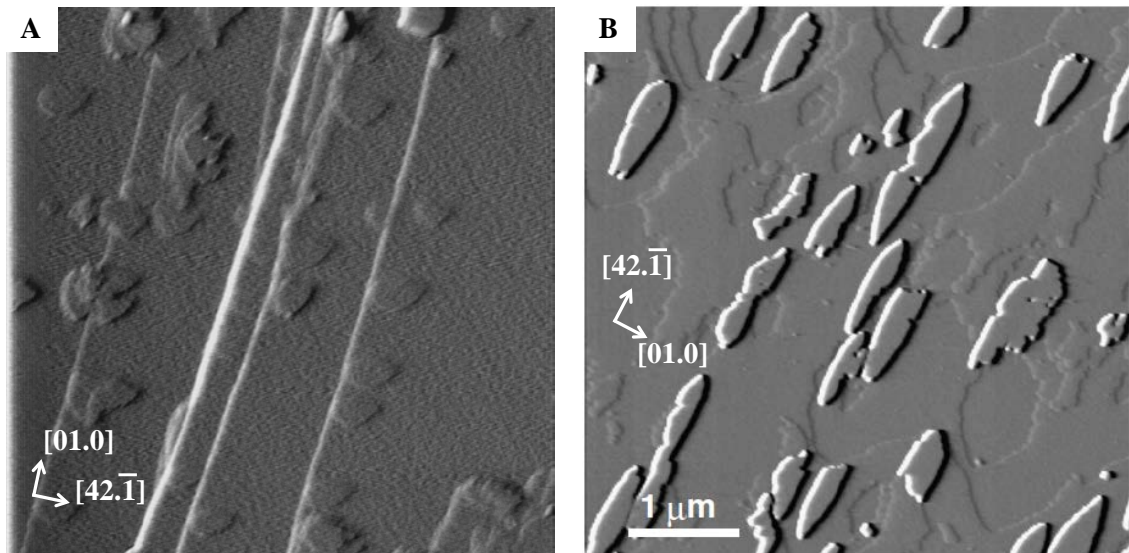


Fig. 65: A) Imagen de deflexión de otavita creciendo sobre la superficie (10.4) de dolomita ( $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ ). B) Imagen de deflexión de otavita creciendo sobre la superficie (10.4) de calcita en la que se observa la orientación preferente de la otavita a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$  (área de la imagen de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , modificada de Pérez-Garrido et al., 2007). En estas imágenes puede observarse como los diferentes sustratos influyen en el crecimiento de la otavita, que no presenta orientación preferente sobre la dolomita pero si lo presenta sobre la calcita.

La diferencia observada en la orientación de los sobrecrecimientos dependiendo del sustrato sobre el que crecen puede estar condicionada por los desajustes reticulares ( $\delta$ ) entre la otavita/dolomita y la otavita/calcita (Tabla 14). Según la dirección  $[42.\bar{1}]$ , el desajuste reticular entre otavita y dolomita es  $\delta = -1,92 \%$  y entre otavita y calcita es  $\delta = 3,05 \%$ . En el sistema otavita/calcita, para acomodarse a la estructura de la calcita del sustrato se produce una expansión de la estructura de la otavita, expansión que es mayor a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$ . Esto puede condicionar el crecimiento preferente a lo largo de esa dirección.

	$\delta [42.\bar{1}]$	$\delta [01.0]$
Otavita/Dolomita	-1,92 %	-2,24 %
Otavita/Calcita	3,05 %	1,42 %

Tabla 14: Desajustes reticulares entre otavita/dolomita y otavita/calcita. Los parámetros de red utilizados para calcular los desajustes pueden encontrarse en el Apéndice 5.

El crecimiento de islas bidimensionales de otavita sobre dolomita impide la nanomanipulación de los sobrecrecimientos; pues no tienen altura suficiente para poder ser arrancados por la punta del AFM. Por ello, en vez de experimentos de nanomanipulación se realizaron medidas de nanotribología para caracterizar los sobrecrecimientos de otavita. Así, se midió la variación en la fuerza lateral ( $F_L$ ) producida entre la punta del AFM y la superficie de otavita o dolomita al aumentar la fuerza normal ( $F_N$ ). Las fuerzas laterales y normales en estos experimentos se calcularon utilizando las ecuaciones del apartado 4.5. para puntas de fleje triangular (ver Tabla 3). Las medidas nanotribológicas en las superficies (10.4) de la otavita y de la dolomita se realizaron a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$ . Para analizar los resultados, se realizaron gráficos de fuerza normal contra fuerza lateral que permitieron calcular los coeficientes de fricción ( $\mu = F_L/F_N$ ), a través del cálculo de la pendiente de la recta de ajuste a los datos, tanto del substrato de dolomita como del sobrecrecimiento de otavita (Fig. 66). El coeficiente de fricción de la otavita es  $\mu = 0,44$ , que es aproximadamente el doble que el coeficiente de fricción de la dolomita sobre la que crece ( $\mu = 0,18$ ).

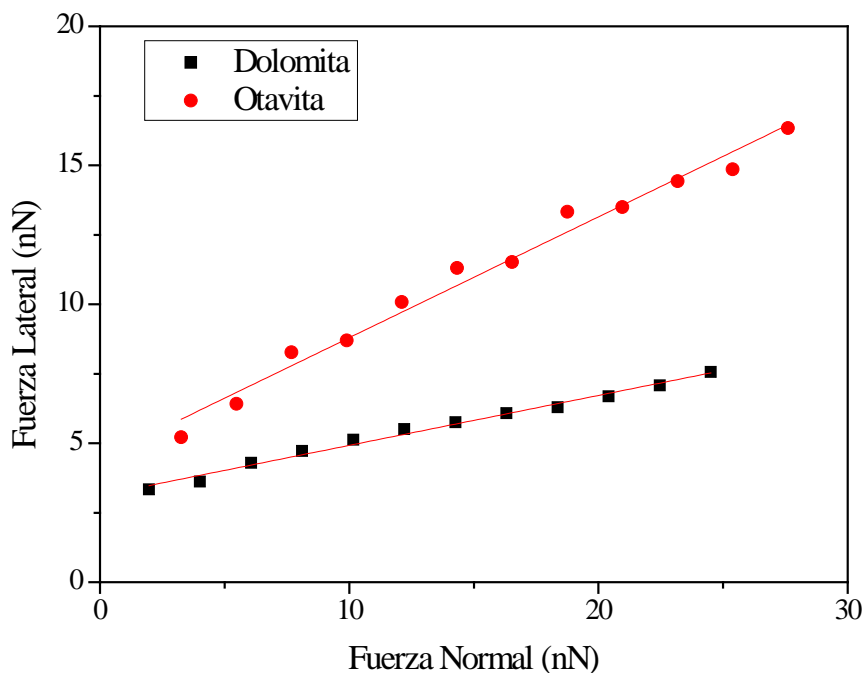


Fig. 66: Gráfico de fuerza normal contra fuerza lateral de otavita (círculos rojos) y de dolomita (cuadrados negros). La fuerza lateral se midió a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$  tanto en el substrato como en el sobrecrecimiento. Las líneas rojas indican las regresiones lineales utilizadas para calcular los coeficientes de fricción ( $R^2 = 0,99$  para la dolomita;  $R^2 = 0,98$  para la otavita).

Cubillas y Higgins (2009) observaron en experimentos de nanotribología en los que se había hecho crecer otavita sobre calcita que los valores de fuerza lateral eran muy parecidos para ambas fases (Fig. 67). En el crecimiento de otavita sobre calcita para valores de fuerza normal inferiores a 40 nN, el substrato de calcita presentaba valores de fuerza lateral ligeramente más elevados que los del sobrecrecimiento de otavita; mientras que para valores de  $F_N > 40$  nN, era el sobrecrecimiento de otavita el que presentaba los valores moderadamente mayores (Fig. 67). Sin embargo, en el caso del crecimiento de otavita sobre dolomita los valores de fuerza lateral de ambas fases son muy distintos. Esto puede deberse de nuevo a la diferencia en los desajustes reticulares entre otavita/calcita y otavita/dolomita. Mientras que sobre la superficie de la calcita la estructura de la otavita esta relajada, en la superficie de la dolomita la estructura de la otavita esta contraída, lo que podría provocar un aumento de la fricción en los sobrecrecimientos de otavita. Además, en los experimentos de nanotribología de otavita creciendo sobre dolomita presentados aquí, la fuerza normal ( $F_N$ ) no se aumentó por encima de los 30 nN, por lo que no se observó si, al aumentar la fuerza normal por encima de 40 nN, se producía la inversión en el comportamiento de los valores de fuerza lateral descritos por Cubillas y Higgins (2009).

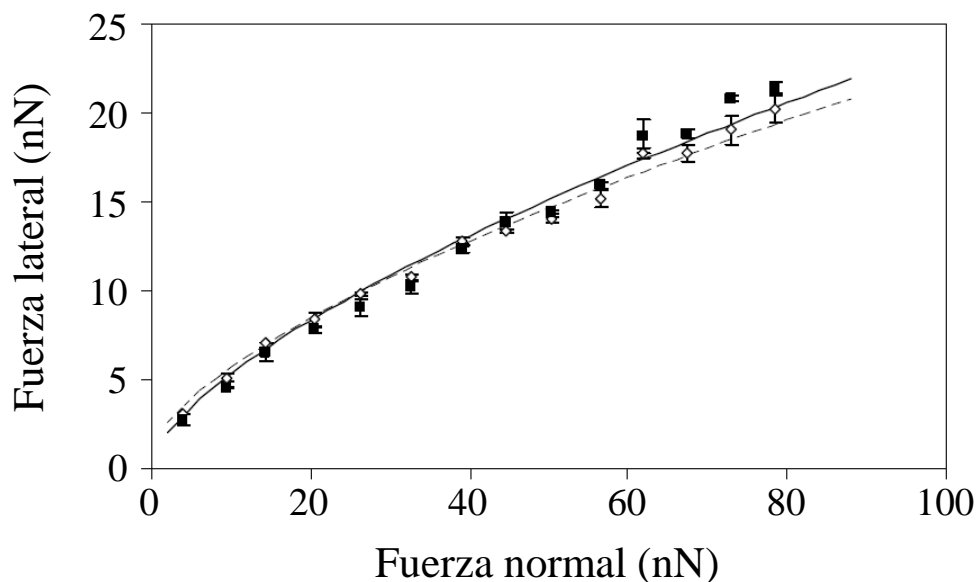


Fig. 67: Gráfico de fuerza normal – fuerza lateral de otavita crecida sobre calcita. Los cuadrados negros representan los valores experimentales de la otavita y los cuadrados blancos los de la calcita. Las líneas muestran los valores teóricos para la otavita (línea continua) y para la calcita (línea discontinua). (Modificado de Cubillas y Higgins, 2009).

#### 8.2.4. Sobrecrecimientos de esferocobaltita

Sobre la superficie (10.4) de dolomita también se promovió el crecimiento de cristales de esferocobaltita ( $\text{CoCO}_3$ ). Para ello se utilizaron soluciones sobresaturadas con respecto a esferocobaltita entre  $\beta_{\text{esf}} = 70$  y  $\beta_{\text{esf}} = 100$  (ver Tabla 9 y Apéndice 3).

La esferocobaltita se formó por nucleación bidimensional en los bordes de los escalones de la dolomita utilizada como sustrato (Fig. 68). Ocasionalmente, también se observó la nucleación bidimensional sobre las terrazas, debido probablemente a la presencia de defectos o impurezas en la superficie. La esferocobaltita crece preferentemente a lo largo de la dirección  $[48. \bar{1}]$ . En la figura 68 puede verse como el tapizado de los bordes de los escalones presenta un elongamiento a lo largo de esa dirección. El crecimiento de la esferocobaltita no cubre por completo la superficie (10.4) de la dolomita, como puede observarse en las imágenes de SEM tras 13 días de reacción con una solución sobresaturada en esferocobaltita  $\beta_{\text{esf}} = 100$  (Fig. 69). Además, tampoco llegan a desarrollarse un gran número de monocapas. En la figura 68, pueden observarse claramente tres monocapas de esferocobaltita creciendo sobre la superficie de dolomita, aunque la medida de la altura de estos sobrecrecimientos permite calcular en algunas zonas la presencia de hasta cinco monocapas. Esto hace difícil la detección de los crecimientos de esferocobaltita mediante SEM y análisis EDX.

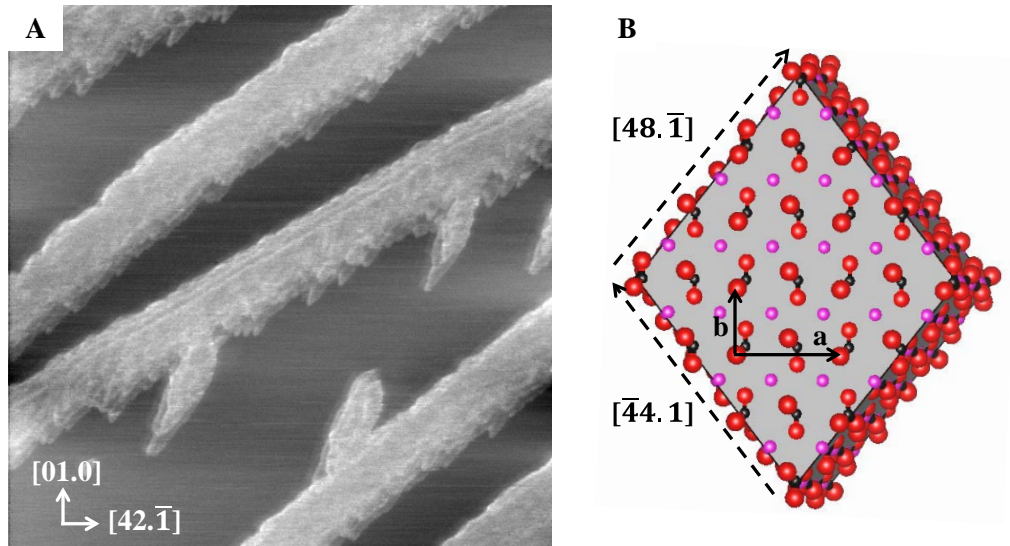


Fig. 68: A) Imagen de fricción (*trace*) de esferocobaltita creciendo sobre la superficie (10.4) de la dolomita ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ). En color gris oscuro se muestra la dolomita utilizada como sustrato y en gris claro la esferocobaltita que crece sobre ella. B) Modelo de la morfología y de la estructura de las superficies (10.4) de la esferocobaltita. En las caras del romboedro se han representado los átomos de oxígeno (rojo), carbono (negro) y cobalto (rosa). En este modelo, el tercer átomo de oxígeno de los grupos carbonato queda debajo de la cara (10.4). También se han indicado las direcciones que delimitan las caras (10.4) de la esferocobaltita (flechas discontinuas) y las direcciones cristalográficas a (dirección  $[42.\bar{1}]$ ) y b (dirección  $[01.0]$ ) que definen la celda unidad (flechas con línea continua). La morfología y la estructura de la esferocobaltita se representaron mediante el programa VESTA (Momma e Izumi, 2011) utilizando los parámetros de Graf (1961).

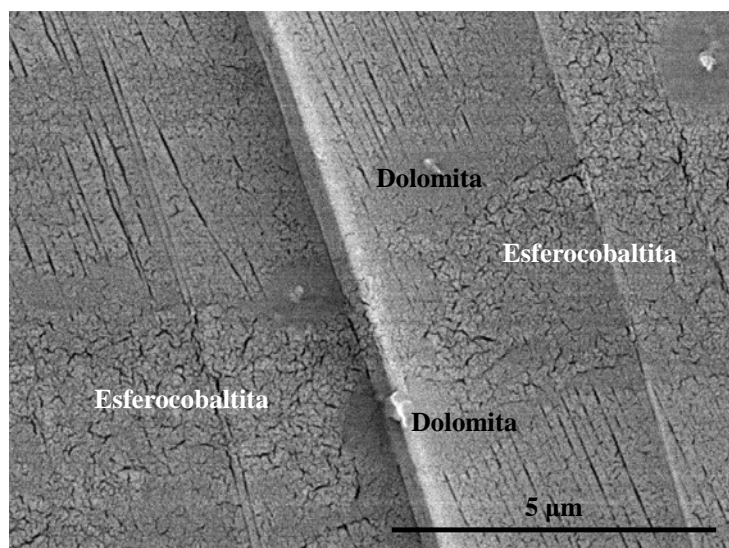


Fig. 69: Imagen de SEM de crecimientos de esferocobaltita sobre la superficie (10.4) de dolomita. La muestra se obtuvo tras mantener en contacto durante 13 días la dolomita con la solución sobresaturada en esferocobaltita,  $\beta_{\text{esf}} = 100$ .

En las imágenes de AFM de resolución atómica obtenidas mediante fricción sobre la superficie de los sobrecrecimientos puede observarse una vez más una red rectangular definida por cuatro máximos de fricción en cada uno de los vértices de la celda unidad y un máximo de fricción situado en el interior (Fig. 70A). La red de la esferocobaltita es paralela a la red de la superficie (10.4) de la dolomita utilizada como substrato (Fig. 70).

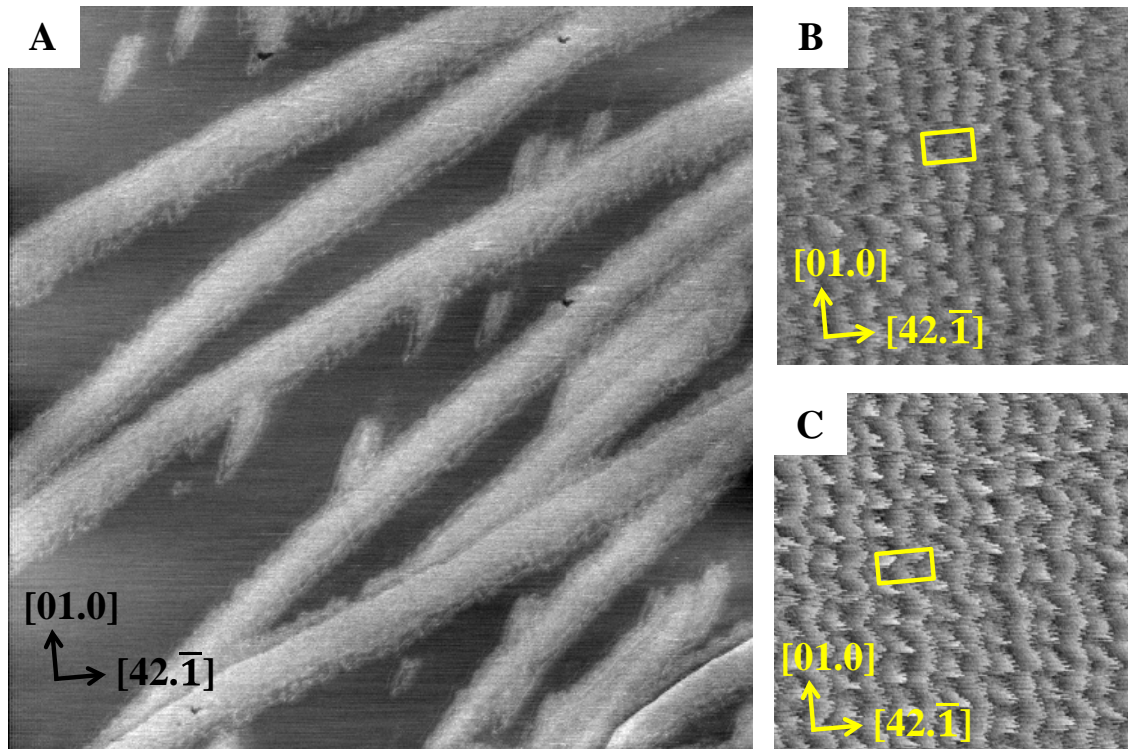


Fig. 70: A) Imagen de fricción de la superficie (10.4) de dolomita (gris oscuro) sobre la que crece la esferocobaltita ( $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ ). B) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) del sobrecrecimiento de esferocobaltita. C) Imagen de resolución atómica en fricción (*trace*) del substrato de dolomita utilizado. Las imágenes de resolución atómica tienen un área de  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ . La celda unidad de las estructuras de las superficies se ha indicado mediante un rectángulo amarillo.

En estos experimentos se determinó experimentalmente que el crecimiento de la esferocobaltita sobre la superficie (10.4) de la dolomita es de tipo epitaxial. Esto no parece ocurrir en experimentos previamente publicados en los que se intentó promover el crecimiento de la esferocobaltita sobre la superficie (10.4) de calcita (Xu et al., 2015). En los experimentos sobre calcita, en base a las observaciones de AFM y espectroscopía RAMAN, Xu y coautores propusieron que el sobrecrecimiento era un hidrox-carbonato

que no creció de forma epitaxial (Xu et al., 2015). En los experimentos de Xu et al. (2015) se utilizaron concentraciones mucho menores de  $\text{Co}^{2+}$  (entre 0,2 mM y 0,7 mM) que las utilizadas en los experimentos de AFM que se han presentado en este apartado (ver apéndice 3). La diferencia en las concentraciones utilizadas en los experimentos de Xu et al. (2015) con respecto a las concentraciones utilizadas en los experimentos de esta tesis podría explicar que se hayan observados fases diferentes sobre la calcita, donde crece un hidroxicoarbonato no epitaxial, y sobre la dolomita, donde crece esferocobaltita epitaxial.

Otra de las causas que podría explicar las diferentes fases formadas sobre dolomita y sobre calcita es la diferencia entre los desajustes reticulares en los sistemas esferocobaltita/dolomita y esferocobaltita/calcita (Tabla 15). Sobre la superficie (10.4) de la dolomita, la estructura de la esferocobaltita experimenta una relajación. Los desajustes reticulares son: 3,24 % y 5,11 % para las direcciones [01.0] y  $[42.\bar{1}]$ , respectivamente. En el caso de la esferocobaltita sobre la calcita, los desajustes reticulares son mayores, siendo para la dirección [01.0]  $\delta = 7,08 \%$ , y para la dirección  $[42.\bar{1}]$   $\delta = 10,35 \%$ .

	$\delta [42.\bar{1}]$	$\delta [01.0]$
Esferocobaltita/Dolomita	5,11 %	3,24 %
Esferocobaltita/Calcita	10,35 %	7,08 %

Tabla 15: Desajustes reticulares entre esferocobaltita/dolomita y esferocobaltita/calcita. Los parámetros de red utilizados para calcular los desajustes pueden encontrarse en el Apéndice 5.

Como en los experimentos de crecimiento de otavita sobre dolomita, en los experimentos de crecimiento de esferocobaltita sobre dolomita se han realizado medidas de nanotribología a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$ . En los experimentos nanotribológicos se han estudiado las variaciones en los valores de fuerza lateral, obtenidos entre la punta del AFM y los carbonatos, al aumentar y disminuir la fuerza normal aplicada. La fuerza lateral y la fuerza normal se han calculado utilizando las ecuaciones dadas en el apartado 4.5. para puntas de fleje triangular (Tabla 3). Como puede observarse en la figura 71, los valores de la fuerza lateral de la esferocobaltita son

mayores que los de la dolomita. El valor del coeficiente de fricción de la esferocobaltita ( $\mu = 0,36$ ) es casi cuatro veces mayor que el coeficiente de fricción de la dolomita sobre la que crece ( $\mu = 0,10$ ). Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el crecimiento de otavita sobre dolomita, puede observarse que el crecimiento de esferocobaltita y de otavita sobre dolomita presenta un comportamiento muy similar. Esta similitud en el comportamiento nanotribológico es independiente, en este caso, de los distintos valores de desajuste reticular existentes entre la esferocobaltita y la dolomita, donde se produce una relajación de la estructura del sobrecrecimiento; y entre la otavita y la dolomita, donde se produce una contracción de la estructura de la otavita. Estos son los primeros datos de fricción que se han obtenido sobre la superficie de la esferocobaltita.

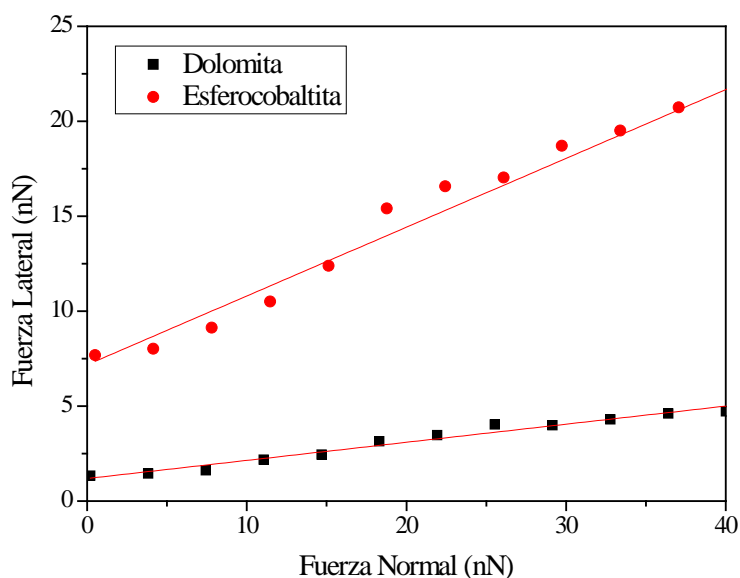


Fig. 71: Gráfico de fuerza normal contra fuerza lateral de esferocobaltita (círculos rojos) y de dolomita (cuadrados negros). La fuerza lateral se midió a lo largo de la dirección  $[42.\bar{1}]$  tanto en el sustrato como en el sobrecrecimiento. Las líneas rojas indican las regresiones lineales utilizadas para calcular los coeficientes de fricción ( $R^2 = 0,97$  para la dolomita;  $R^2 = 0,96$  para la esferocobaltita).

#### 8.2.5. Sobrecrecimientos de zabuyelita

La mayor parte de los experimentos de crecimiento de zabuyelita sobre la dolomita y la kutnohorita se efectuaron durante mi estancia doctoral realizada en el *Institut de Sciences des Materiaux de Mulhouse (IS2M)*, Mulhouse, Francia, bajo el

auspicio de la Dra. Karine Mougin entre septiembre y noviembre de 2014. Estos experimentos se completaron utilizando el AFM del Centro Nacional de Microscopia Electrónica (CNME, UCM).

La zabuyelita ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) es, de todos los sobrecrecimientos promovidos, el único carbonato que no presenta estructura trigonal sino monoclinica ( $C2/c$ ). Se ha considerado que es una fase idónea para promover su crecimiento sobre dolomita y kutnohorita ya que el crecimiento de la zabuyelita sobre estas fases es anisomórfico y a que su crecimiento ha sido ampliamente estudiado por el grupo del Dr. D. Aquilano (Masaro et al., 2008; Pastero y Aquilano, 2008).

Para estudiar el crecimiento de zabuyelita sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita se utilizaron soluciones ligeramente subsaturadas con respecto a zabuyelita, con  $\beta_{\text{zab}} = 0,1$  y  $\beta_{\text{zab}} = 0,5$  y soluciones sobresaturadas con respecto a zabuyelita, con  $\beta_{\text{zab}}$  entre 1 y 20 (ver Tabla 9 y Apéndice 3).

El crecimiento de la zabuyelita en las caras (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita comenzó con la nucleación bidimensional de esta fase sobre las terrazas de las superficies utilizadas como sustratos. Dependiendo de la saturación de la disolución utilizada los sobrecrecimientos de zabuyelita se comportaron de tres formas diferentes:

A) Al utilizar soluciones con una alta sobresaturación ( $\beta_{\text{zab}} = 20$ ), la zabuyelita creció rápidamente y formó agregados de aspecto acicular sobre los sustratos utilizados que bloquearon el movimiento de la punta del AFM (Fig. 72), por lo que, en estos experimentos, sólo fue posible observar mediante AFM los primeros estadios de la nucleación bidimensional. Al estudiar mediante SEM las superficies de dolomita y kutnohorita expuestas a soluciones con  $\beta_{\text{zab}} = 20$  se observaron cristales de zabuyelita verticales creciendo sobre cristales horizontales y paralelos a la superficie (10.4) del sustrato sobre el que crecen (Fig. 73). Sin embargo, en el crecimiento de zabuyelita sobre la superficie (10.4) de calcita se observa, mediante SEM, cristales tabulares verticales que estaban maclados, sin observarse cristales horizontales paralelos a la superficie de calcita (Massaro et al., 2008). Estas diferencias en las morfologías de la

zabuyelita dependiendo del sustrato sobre el que crecen están indicando que existe un cierto control estructural por parte del sustrato sobre el crecimiento.

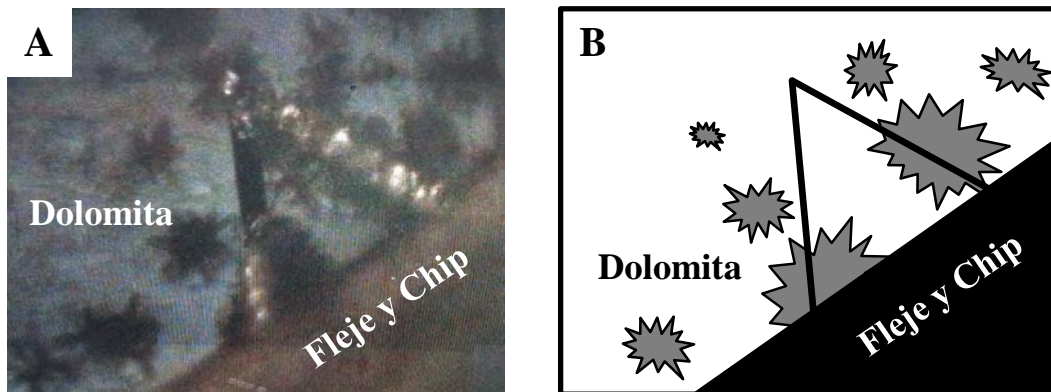


Fig. 72: A) Fotografía tomada con la cámara auxiliar del AFM de un sustrato de dolomita sobre el que crecen agregados de cristales de zabuyelita al utilizar una solución con sobresaturación  $\beta_{zab} = 20$ . En la esquina inferior derecha se observa el chip que sostiene el fleje triangular con la punta del AFM. B) Esquema de la imagen anterior en el que se han representado en color negro el chip y el fleje con la punta del AFM, en color blanco el sustrato de dolomita y en color gris los agregados de cristales de zabuyelita.

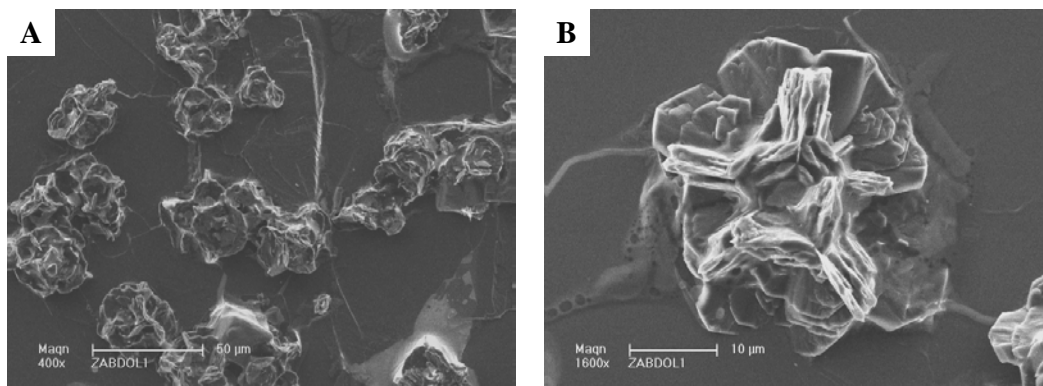


Fig. 73: Imágenes de SEM de experimentos de crecimientos de zabuyelita sobre la superficie (10.4) de dolomita al utilizar soluciones sobresaturadas con  $\beta_{zab} = 20$ .

B) Cuando se utilizaron soluciones ligeramente sobresaturadas con respecto a zabuyelita ( $\beta_{zab}$  entre 1 y 5), el crecimiento comenzó con la nucleación bidimensional de esta fase sobre las terrazas de la superficie utilizada como sustrato. Estos cristales bidimensionales crecieron rápidamente cubriendo toda la superficie del sustrato. Las capas de zabuyelita formadas reproducen la topografía de la superficie sobre la que crecen (Fig. 74). Además, se observó que la punta del AFM favorecía el crecimiento de

esta fase, la superficie del sustrato barrida por la punta del AFM se cubrió a mayor velocidad que la superficie que no había sido analizada (Fig. 74). En experimentos de AFM en los que se promovió el crecimiento de calcita sobre un sustrato de calcita también se observó que la punta del AFM inducía el crecimiento (McEvoy et al., 2006). En sus experimentos, McEvoy et al. (2006) disolvieron con agua desionizada la superficie de la calcita utilizada como sustrato hasta que se formaron pozos de disolución. Una vez formados estos pozos, se inyectó en la celda de fluidos del AFM una solución sobresaturada en calcita y se observó que la punta del AFM inducía el crecimiento de calcita en los pozos formados previamente. Tras sucesivos barridos de la punta del AFM, la calcita formada cerró por completo los pozos de disolución. En el caso de la zabuyelita sobre dolomita y kutnohorita no se disolvió previamente la superficie por lo que no se observó el mismo comportamiento que en los experimentos de calcita creciendo sobre calcita, aunque los procesos de inducción del crecimiento por parte de la punta del AFM son similares.

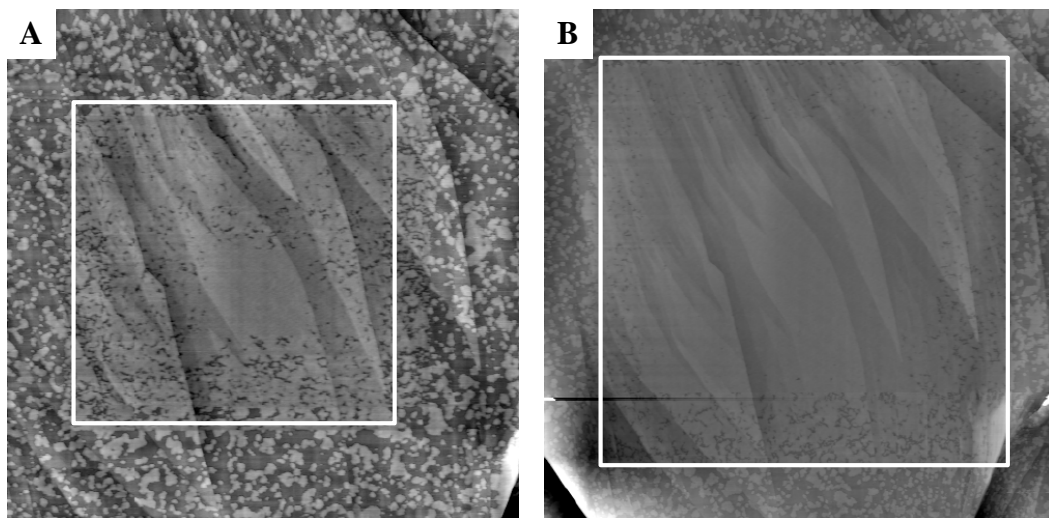


Fig. 74: Imágenes de deflexión de AFM en las que se puede observar como la punta del AFM induce el crecimiento de la zabuyelita sobre la superficie (10.4) de la dolomita. Los colores más claros están topográficamente más elevados y corresponden a los sobrecrecimientos. Los colores oscuros corresponden al sustrato de dolomita. Los cuadrados blancos indican las áreas que han sido escaneadas previamente. Las imágenes tienen un área de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  (A) y de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  (B). La solución utilizada estaba sobresaturada con respecto a zabuyelita en  $\beta = 5$ . Nótese como la capa de zabuyelita reproduce la topografía de la superficie de dolomita sobre la que crece.

C) En el último caso, al utilizar soluciones ligeramente subsaturadas con respecto a zabuyelita ( $\beta_{zab} = 0,1$  y  $\beta_{zab} = 0,5$ ), el crecimiento tuvo lugar por nucleación bidimensional sobre las terrazas de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. Este crecimiento es mucho más lento que el observado cuando se emplearon soluciones sobresaturadas (Fig. 75). El que se produzca el crecimiento de una fase al utilizar soluciones subsaturadas con respecto a zabuyelita podría ser indicativo de que: (I) las superficies (10.4) de los cristales de dolomita y kutnohorita utilizados como substratos reducen la energía mínima requerida para la nucleación de la zabuyelita; o (II) la fase que crece sobre la superficie de los substratos no es zabuyelita, sino otra fase respecto a la que sí estaría sobresaturada la disolución utilizada. Murdaugh et al. (2007) observaron el crecimiento epitaxial bidimensional de anglesita ( $PbSO_4$ ) y celestina ( $SrSO_4$ ) sobre barita ( $BaSO_4$ ) a partir de soluciones subsaturadas en estas fases, proponiendo que este crecimiento se produce por una fuerte interacción entre el substrato y los iones en disolución que produce sobresaturaciones locales que permiten el crecimiento por nucleación bidimensional. En los experimentos de Murdaugh et al. (2007), las fases sobrecrecidas tienen la misma estructura que el substrato sobre el que crecen, mientras que la zabuyelita tiene una estructura distinta a la de la dolomita y la kutnohorita sobre la que crece. Sin embargo, aunque en un caso el crecimiento es isomórfico y en otro anisomórfico, el mecanismo descrito por Murdaugh et al. (2007) para explicar el crecimiento de anglesita y celestina sobre barita a partir de soluciones subsaturadas con respecto a esas fases, puede ser aplicable también para explicar el crecimiento de zabuyelita sobre dolomita y kutnohorita a partir de soluciones substaturadas en zabuyelita.

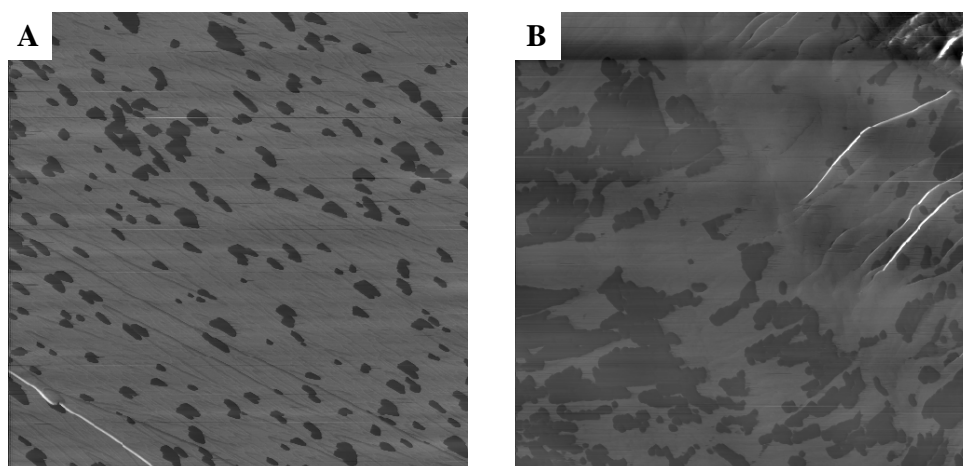


Fig. 75: Experimentos con soluciones subsaturadas con respecto a zabuyelita en contacto con la superficie (10.4) de: A) dolomita; y B) kutnohorita. Imágenes de fricción (*trace*) con un área de  $5 \times 5 \mu m^2$ .

En estos experimentos de nucleación de zabuyelita se observó que, al aplicar fuerzas normales superiores a 80 nN, la punta del AFM erosiona las capas de zabuyelita formadas, dejando ver de nuevo el substrato utilizado (Fig. 76).

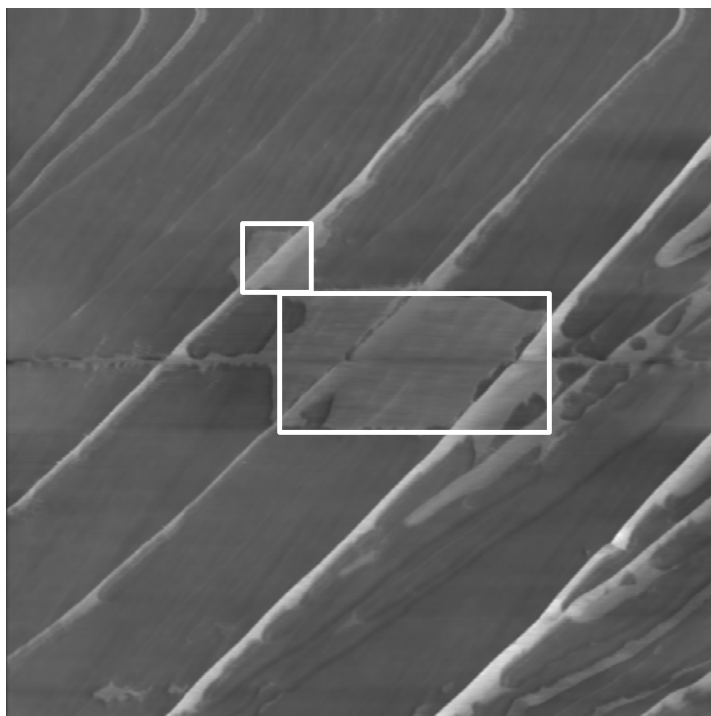


Fig. 76: Imagen de fricción de zabuyelita (gris oscuro) creciendo sobre la cara (10.4) de dolomita ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ). Los recuadros blancos indican áreas previamente escaneadas que han sido erosionadas por la punta al aplicar una fuerza normal de  $\sim 80$  nN.

Sobre las islas bidimensionales de zabuyelita no se logró obtener imágenes con resolución atómica que permitieran confirmar su estructura y su crecimiento epitaxial (Fig. 77). Como se observa en la figura 77B, en la superficie (10.4) de la dolomita puede distinguirse un patrón periódico que corresponde a los oxígenos apicales de los grupos carbonato (descrito en el apartado 8.2.1.). Sin embargo, en la superficie de la zabuyelita no es posible distinguir ningún tipo de patrón (Fig. 77B). Dos causas pueden haber impedido que se obtuviesen imágenes de resolución atómica de la superficie de la zabuyelita: (I) si sobre las superficies (10.4) de la dolomita y la kutnohorita creció una fase amorfa, no sería posible observar ningún patrón en las imágenes de resolución atómica; o (II) si ninguna de las caras de la zabuyelita sobrecrecida era paralela a la superficie (10.4) del substrato, es decir, ninguna de las caras de la zabuyelita era

perpendicular a la punta del AFM, tampoco sería posible observar ningún patrón en las imágenes de resolución atómica. Teniendo en cuenta que al emplear soluciones altamente sobresaturadas se observó la clara formación de cristales de zabuyelita (Fig. 73), la segunda opción parece la más probable.

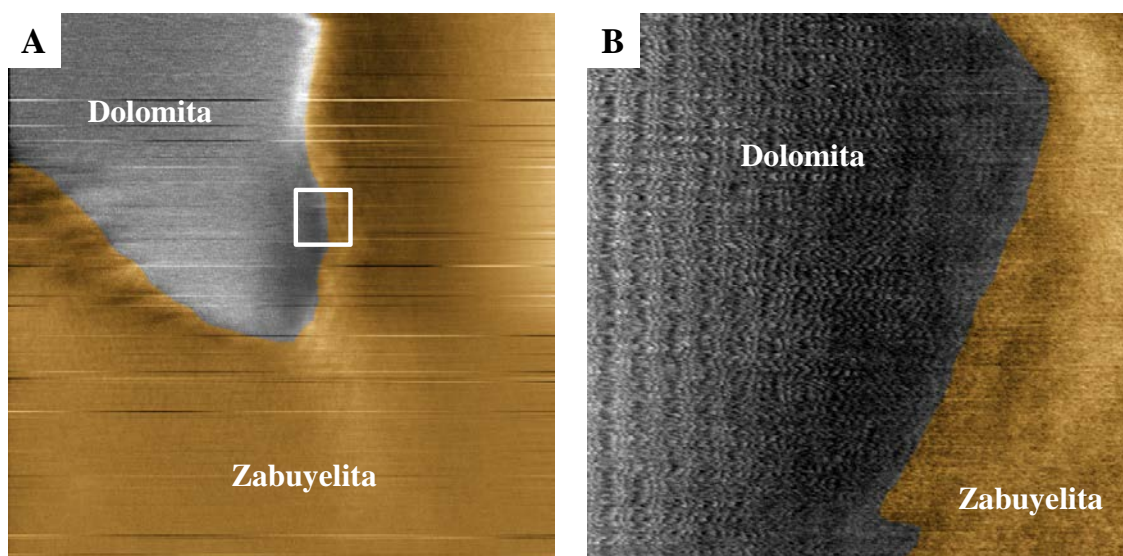


Fig. 77: A) Imagen de fricción (*trace*) de AFM en la que se observa el crecimiento de zabuyelita (de color amarillo) sobre el substrato de dolomita ( $400 \times 400 \text{ nm}^2$ ). El cuadrado blanco muestra el área donde se ha obtenido la imagen B. B) Imagen de AFM de resolución atómica en fricción (*trace*,  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ). Únicamente se observa la resolución atómica en la superficie de dolomita. En la zabuyelita (amarilla) no se observa ninguna estructura periódica, indicando que la fase sobrecrecida es amorfa o que ninguna de las caras de zabuyelita que crecen es paralela a la superficie (10.4) de la dolomita.

En estos experimentos también se realizaron medidas nanotribológicas sobre las fases sobrecrecidas en las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. En este caso, dado que no se han obtenido imágenes de resolución atómica de la fase sobrecrecida, las direcciones de medida en los sobrecrecimientos están referidas a las direcciones de la dolomita y de la kutnohorita utilizadas como substratos. En estos experimentos se estudiaron las variaciones en los valores de fuerza lateral, obtenidos entre la punta del AFM y la zabuyelita, al aumentar y disminuir la fuerza normal aplicada. La fuerza lateral y la fuerza normal se han calculado a partir de las ecuaciones para puntas de fleje rectangular tipo Arrow-cont (ver Tabla 3) dadas en el apartado 4.5. Como puede observarse en la figura 78, los valores de la fuerza lateral para la fase sobrecrecida son comparables, independientemente de la dirección en la que hayan sido medidos. Sin

embargo, los valores de fricción y del coeficiente de fricción son ligeramente mayores en el sistema zabuyelita/dolomita que en el sistema zabuyelita/kutnohorita. En el sistema zabuyelita/dolomita los coeficientes de fricción son  $\mu = 0,08$  y  $\mu = 0,15$ , para las direcciones respecto al substrato de dolomita  $[42.\bar{1}]$  y  $[01.0]$ . En el sistema zabuyelita/kutnohorita son  $\mu = 0,07$  y  $\mu = 0,05$ , para las direcciones  $[42.\bar{1}]$  y  $[01.0]$  respectivamente. Si se considera que la fase sobrecrecida en estos experimentos es zabuyelita, es en el sistema zabuyelita/kutnohorita donde la estructura de la superficie de esta fase es más parecida a la estructura superficial del substrato, lo que podría explicar que presente una fricción menor que en el sistema zabuyelita/dolomita. Los valores de los desajustes reticulares se encuentran en el Apéndice 5, donde se han calculado para las posibles caras de zabuyelita que pueden crecer sobre la superficie (10.4) de dolomita y kutnohorita.

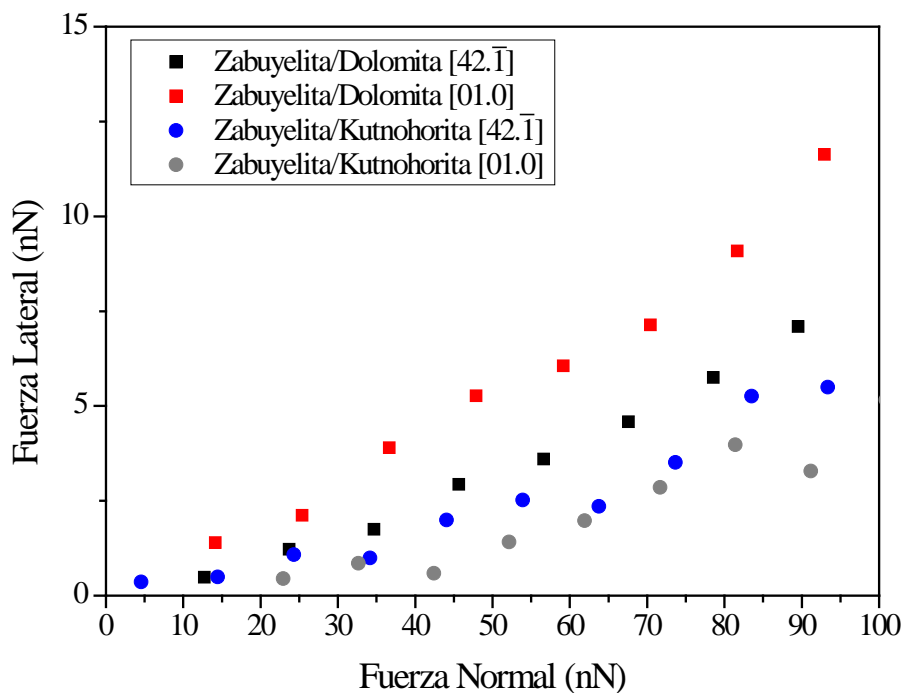


Fig. 78: Gráfico de fuerza normal contra fuerza lateral de zabuyelita creciendo sobre la superficie (10.4) de dolomita (cuadrados) y de kutnohorita (círculos). Las direcciones de medida de la fuerza lateral se han dado con respecto a los substratos.

El coeficiente de fricción calculado para la dirección  $[42.\bar{1}]$  en la dolomita utilizada como substrato en estos experimentos es  $\mu = 0,89$ , que es diez veces mayor que el coeficiente de fricción calculado para la fase sobrecrecida,  $\mu = 0,08$  (Fig. 79). El

valor del coeficiente de fricción de la dolomita calculado en estos experimentos es muy diferente a los coeficientes de fricción calculados en los experimentos de otavita y esferocobaltita sobre dolomita (apartados 8.2.3. y 8.2.4.), con coeficientes para la dirección  $[42. \bar{1}]$  de  $\mu = 0,18$  y  $\mu = 0,10$ , respectivamente. Estas diferencias se deben a las asunciones realizadas para calcular los valores de las fuerzas normales y fuerzas laterales, ya que en las ecuaciones utilizadas para realizar estos cálculos se han usado los valores nominales de las constantes de las puntas, que son proporcionados por el fabricante. Debido a ello es sencillo comparar los valores del substrato y los sobrecrecimientos obtenidos en el mismo experimento, pero, sin embargo, la comparación de estos valores es compleja para experimentos distintos en los que se han usado puntas de AFM diferentes.

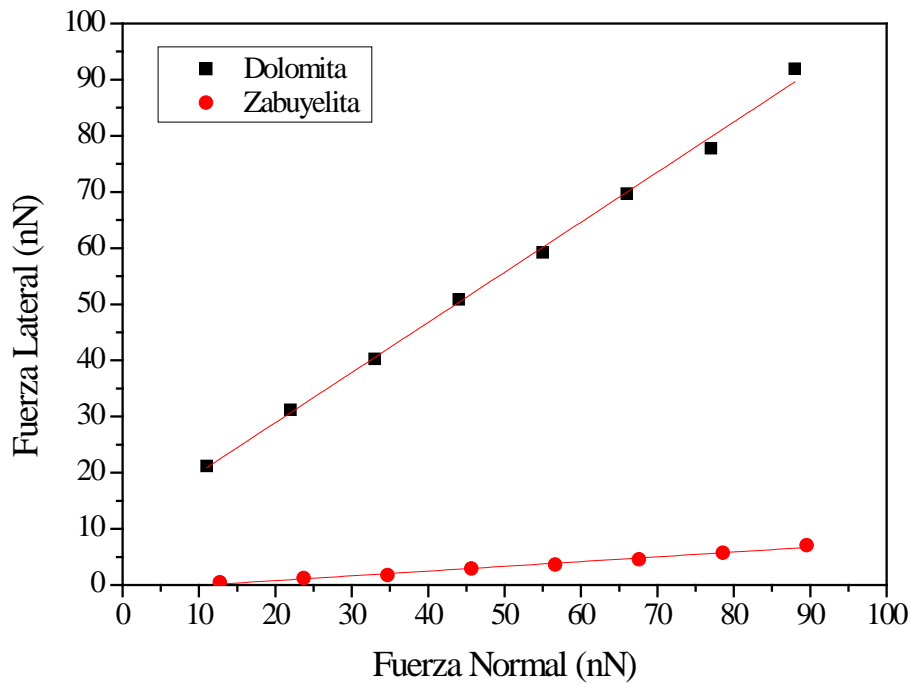


Fig. 79: Gráfico de fuerza lateral respecto a la fuerza normal para la dirección  $[42. \bar{1}]$  de la dolomita (cuadrados negros) y de la zabuyelita que crece sobre ella (círculos rojos). Las líneas rojas indican las regresiones lineales utilizadas para calcular los coeficientes de fricción ( $R^2 = 0,99$  para la dolomita;  $R^2 = 0,98$  para la zabuyelita).

## 8.2.6. Discusión general del capítulo

Los experimentos de reactividad presentados en este capítulo demuestran que las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita son altamente reactivas en contacto con soluciones sobresaturadas en diferentes carbonatos, lo que permite su crecimiento continuo (calcita, otavita, esferocobaltita, zabuyelita). Esto contrasta con los resultados obtenidos por Higgins y Hu (2005) en sus experimentos de crecimiento a nanoescala de la superficie (10.4) de dolomita. En dichos experimentos, sólo se observó el crecimiento de dos monocapas sobre la cara (10.4) de dolomita: una primera monocapa de crecimiento muy rápido y una segunda monocapa cuyo crecimiento es inhibido por la primera. La diferencia entre los resultados aquí presentados y los publicados por Higgins y Hu (2005) muestran claramente que es la presencia de magnesio en las soluciones la que inhibe el crecimiento multicapa, probablemente como consecuencia de las tensiones generadas en la estructura de la primera capa formada sobre dolomita.

En los experimentos de crecimiento de calcita, otavita, esferocobaltita y zabuyelita también se ha comprobado que la formación de sobrecrecimientos presenta comportamientos diferentes y da lugar a morfologías distintas dependiendo, entre otros factores, de los desajustes reticulares existentes entre las superficies de los sobrecrecimientos y las superficies de los sustratos. En el caso del crecimiento de calcita sobre dolomita, estos desajustes reticulares producen tensiones en la estructura de la calcita que generan dislocaciones helicoidales que permiten su crecimiento en espiral.

Por otro lado, los crecimientos de otavita y esferocobaltita sobre la superficie (10.4) de dolomita presentan un comportamiento de fricción comparable, lo que indica que los desajustes reticulares generan tensiones en la estructura que afectan a los esfuerzos friccionales registrados entre la punta del AFM y la superficie, independientemente de si la estructura del sobrecrecimiento se contrae (como en el caso de la otavita) o de si la estructura se expande (como en el caso de la esferocobaltita). Sin embargo, la respuesta nanotribológica de los crecimientos no depende sólo de los desajustes reticulares, ya que en el caso de la zabuyelita, los valores de fricción son menores que los de la dolomita sobre la que crece lo que indican que existen otros parámetros que condicionan esta respuesta. Estos resultados demuestran que la

caracterización nanotribológica de superficies inmersas en líquidos es un proceso complejo debido al poco conocimiento que se tiene de las interacciones entre la punta del AFM y los átomos que definen las superficies, así como a las asunciones realizadas para los parámetros de las puntas de AFM.

## **CONCLUSIONES**



## 9. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes obtenidas durante el desarrollo de esta tesis doctoral son las siguientes:

1. La norsethita ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) y el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , fases análogas a la dolomita, son fácilmente sintetizables en el laboratorio a temperatura ambiente a partir de mezcla de soluciones acuosas o a partir de la maduración de fases precursoras en suspensión. El método más rápido de síntesis es el de mezcla de soluciones acuosas, que genera precipitados tipo gel cuya transformación a través de reacciones de disolución – cristalización permite sintetizar norsethita en menos de 24 horas y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  a partir de los 7 días de maduración. Es la primera vez que se logra sintetizar el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  utilizando este método de mezcla de soluciones.

2. Se han identificado diferentes caminos de reacción para la formación a temperatura ambiente de las fases análogas a la dolomita (norsethita y  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Estos caminos de reacción involucran diferentes fases precursoras cristalinas y/o amorfas. En el caso de la síntesis de norsethita, dependiendo de la composición y concentración de las soluciones iniciales, se han identificado las siguientes fases precursoras: fases amorfas, witherita ( $\text{BaCO}_3$ ), northupita ( $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ ) y eitelita ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ). En la síntesis del compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , dependiendo de las concentraciones en las soluciones iniciales, se han identificado las siguientes fases precursoras: fases amorfas, abellaíta ( $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ), nesquehonita ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y cerusita ( $\text{PbCO}_3$ ).

3. La monitorización de la evolución del orden catiónico durante la formación de las fases análogas sintetizadas mediante los experimentos de mezcla de soluciones acuosas ha permitido concluir que los procesos de ordenamiento de los cationes son rápidos y tienen lugar durante los primeros estadios de cristalización. Este ordenamiento catiónico se cuantificó utilizando los índices de orden  $I_{10.1}/I_{10.2}$ ,  $I_{01.5}/I_{00.6}$  e  $I_{01.5}/I_{11.0}$ . Asimismo, se ha observado un rápido aumento de la cristalinidad de las fases análogas en todos los experimentos realizados.

4. Se han realizado experimentos de cristalización por mezcla de soluciones acuosas encaminados a la síntesis de los siguientes carbonatos dobles con estructura tipo dolomita o análoga:  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ , Paralstonita ( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ),  $\text{BaCd}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCo}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CoMg}(\text{CO}_3)_2$  y dolomita. En ninguno de estos experimentos se ha conseguido sintetizar esas fases. Sin embargo, en el caso de los experimentos para la síntesis de dolomita, paralstonita y  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$  se han obtenido soluciones solidas con composiciones próximas a las de los carbonatos dobles, si bien, no se ha detectado ordenamiento catiónico en sus estructuras. Estos experimentos han aportado información complementaria respecto a las restricciones estructurales y/o cinéticas que afectan a la construcción de estas familias de compuestos.

5. La cinética de las reacciones de formación de los compuestos análogos se incrementa al aumentar la relación entre el tamaño de los dos cationes que forman esos compuestos. De los compuestos análogos, únicamente han podido ser sintetizados la norsethita y el  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  que son los que presentan una mayor relación entre el tamaño de los cationes ( $\text{Ba}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ , respectivamente). Sin embargo, no se ha conseguido la síntesis a temperatura ambiente del compuesto  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ , cuya relación de tamaños catiónicos es ligeramente menor a la del compuesto  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ .

6. Además de los experimentos de mezcla de soluciones y de maduración de fases precursoras en suspensión, se han empleado otras dos metodologías para la síntesis de dolomita en el laboratorio a temperatura ambiente. Estas metodologías han sido: (I) inducción de ciclos de disolución – cristalización de fases precursoras mediante variaciones del pH; (II) inducción de ciclos de disolución – cristalización en agua de mar sobresaturada en carbonato de calcio en ausencia y presencia de aditivos (bicarbonato de sodio y trifosfato de sodio). Ninguna de las cuatro metodologías desarrolladas en esta tesis ha permitido la síntesis de dolomita, aunque sí la formación de calcitas con cantidades variables de magnesio (hasta un 40%) que podrían ser consideradas precursoras de la dolomita. Por otro lado, el empleo de aditivos, como el trifosfato de sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ), inhibió la formación no sólo de dolomita, sino también de otras fases carbonáticas que suelen formarse a partir del agua de mar (aragonito).

7. Los experimentos de síntesis realizados indican que el factor inhibitor fundamental para la formación de dolomita y fases análogas es de tipo estructural

(relación de los tamaños de los cationes y diferencias en los poliedros de coordinación). Esto sugiere que la hidratación del  $Mg^{2+}$  no es el principal factor para la inhibición de la cristalización de estas fases a temperatura ambiente. Estos resultados están de acuerdo tanto con la hipótesis propuesta por Deelman (2011) como con los resultados de las recientes investigaciones realizadas por el equipo de H. H. Teng (Xu et al., 2013; Hong et al., 2016).

8. Se han realizado experimentos de crecimiento cristalino de carbonatos monocatiónicos a micro y a nanoescala sobre las superficies (10.4) de cristales naturales de dolomita y kutnohorita para estudiar la reactividad de estas superficies minerales. En los casos estudiados se ha visto que, para que se inicie el crecimiento de carbonatos sobre dolomita y kutnohorita, es necesario superar unas sobresaturaciones mínimas (p. ej.,  $\beta_{cal} > 40$  para la nucleación sobre dolomita y  $\beta_{cal} > 20$  para la nucleación sobre kutnohorita). Estas sobresaturaciones mínimas parecen estar esencialmente condicionadas por los desajustes reticulares entre las estructuras de las superficies de los sobrecrecimientos y los substratos, siendo mayores cuando los desajustes reticulares son mayores.

9. El crecimiento de calcita ( $CaCO_3$ ) sobre las superficies (10.4) de dolomita y de kutnohorita es de tipo epitaxial y se ajusta al modo de crecimiento conocido como Volmer – Weber, que suele observarse para desajustes reticulares relativamente altos. Según este modo de crecimiento, la epitaxia se produce por la formación y coalescencia de islas tridimensionales. La relación epitaxial entre las islas de calcita y los dos substratos empleados queda demostrada en las imágenes de resolución atómica obtenidas mediante AFM, en las cuales se ha podido comprobar el paralelismo entre las redes cristalinas. Los desajustes reticulares calculados entre la red de la calcita y la red de los substratos (dolomita y kutnohorita) condicionan el modo de crecimiento epitaxial. En ambos casos se produce una contracción de la red de la calcita, que da lugar a la formación de dislocaciones helicoidales que permiten un crecimiento en espiral.

10. El crecimiento de la otavita ( $CdCO_3$ ) y la esferocobaltita ( $CoCO_3$ ) sobre la superficie (10.4) de dolomita es también de tipo epitaxial y se produce por la generación de islas bidimensionales. De nuevo, la relación epitaxial entre los sobrecrecimientos y el

substrato utilizado se ha demostrado mediante la obtención de imágenes de resolución atómica de AFM en las que se ha observado el paralelismo entre las redes cristalinas. La contracción o distensión de las estructuras cristalinas de los sobrecrecimientos no parece influir en el tipo de crecimiento de estos carbonatos sobre la superficie de la dolomita. Sobre la superficie (10.4) de la dolomita, la estructura de la otavita sobrecrecida se contrae (desajuste reticular  $< -3\%$ ), mientras que la estructura de la esferocobaltita se relaja (desajuste reticular  $< 6\%$ ).

11. La utilización de soluciones sobresaturadas con respecto a zabuyelita [ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ] ( $\beta_{\text{zab}} = 20$ ) sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita permitió el crecimiento de grandes islas tridimensionales de zabuyelita. Sin embargo, al utilizar soluciones ligeramente sobresaturadas o subsaturadas con respecto a zabuyelita ( $\beta_{\text{zab}}$  entre 0,1 y 5) se produjo el crecimiento de islas bidimensionales. En este caso no se pudieron obtener imágenes de resolución atómica de AFM de la fase sobrecrecida. Esto puede deberse a: (I) la fase formada es una fase amorfa, es decir, sin estructura cristalina susceptible de ser observada en las imágenes de resolución atómica; o (II) la fase formada tiene estructura cristalina pero ninguna de sus caras es paralela a la superficie del substrato y, por tanto, no se pueden obtener imágenes de resolución atómica.

12. En los experimentos de crecimiento cristalino sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita, el proceso de barrido mediante la punta del AFM afecta a la nucleación de las fases sobre los substratos utilizados. En el caso del crecimiento de calcita, la punta del AFM reduce la densidad de nucleación de las islas sobre la superficie. En el de la zabuyelita, la punta del AFM favorece la nucleación sobre la superficie, haciendo que esta fase tapice rápidamente el substrato utilizado.

13. La nanomanipulación de las islas de calcita crecidas sobre las superficies (10.4) de dolomita y de kutnohorita ha permitido estimar los esfuerzos de cizalla requeridos para mover estas islas ( $\tau_{\text{calcita/dolomita}} = 7 \text{ MPa}$ ;  $\tau_{\text{calcita/kutnohorita}} = 130 \text{ MPa}$ ). Los esfuerzos de cizalla calculados indican que la adhesión entre la calcita y la kutnohorita es mayor que entre la calcita y la dolomita. La adhesión entre los sobrecrecimientos y los substratos está principalmente controlada por los valores de los desajustes reticulares: cuanto mayor es el desajuste reticular, menor es la adhesión entre ambos.

14. Las fases sobrecrecidas sobre las superficies (10.4) de dolomita presentan distintos comportamientos nanotribológicos. En el caso de la otavita y la esferocobaltita, estas fases presentan unos coeficientes de fricción entre dos y cuatro veces mayores que los de la superficie del sustrato utilizado. De forma diferente, la zabuyelita presenta un coeficiente de fricción diez veces menor que el de la superficie del sustrato de dolomita utilizado.

15. Los resultados de los experimentos de crecimiento cristalino de las superficies de dolomita y kutnohorita demuestran que dichas superficies son altamente reactivas cuando se sumergen en soluciones sobresaturadas en otros carbonatos, lo que permite la formación multicapa de los mismos.

16. En esta tesis se ha demostrado que para la formación de fases análogas a la dolomita (y posiblemente también para la formación de dolomita) es necesaria la existencia de unas fases precursoras amorfas y/o cristalinas. A través de series de disolución – cristalización, algunas de las cuales han sido determinadas y monitorizadas, las fases precursoras dan lugar a fases cristalinas con el ordenamiento catiónico característico de la dolomita. Además, los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta tesis doctoral han permitido determinar algunos de los factores limitantes más importantes en la formación de fases tipo dolomita y análogas. Entre ellos caben destacar las distintas relaciones en el tamaño de los cationes que conforman esas fases y la diferencia entre sus poliedros de coordinación. Los resultados aquí presentados también han permitido caracterizar cristalográfica y nanotribológicamente los distintos tipos de crecimiento cristalino inducidos sobre las superficies de dolomita y kutnohorita. En resumen, en esta tesis se han determinado y monitorizado diversos caminos de reacción alternativos que conducen a la formación de algunas fases análogas a la dolomita a temperatura ambiente y se han estudiado varios casos de crecimiento cristalino sobre dos superficies con estructura tipo dolomita. Finalmente, la metodología propuesta y los resultados obtenidos constituyen un punto de partida tanto para nuevos trabajos encaminados a la investigación de la formación de dolomita, fases pertenecientes a su grupo y fases análogas, como para nuevos trabajos encaminados a la investigación de crecimientos epitaxiales sobre superficies de carbonatos dobles.



## 10. CONCLUSIONS

The main conclusions drawn from this Ph. D. Thesis are:

1. Norsethite ( $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , dolomite-analogue phases, are easily synthesized in the laboratory at ambient temperature by using two different methods: (I) mixing aqueous solutions or (II) ageing precursor phases in suspension. The fastest synthesis method is the mixing of solutions, which generates gel-like precipitates that, through dissolution – crystallization reactions led to the crystallization of norsethite, in less than 24 hours, and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , in around 7 days. This is the first time that the  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  phase was synthesized by using the mixing aqueous solutions method.

2. Different reaction pathways towards the crystallisation of dolomite analogue phases (norsethite and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ ) at ambient temperature have been identified. These reaction pathways involved different crystalline and/or amorphous precursor phases. In the norsethite synthesis experiments, depending on the composition and concentration of the initial solutions, the following precursor phases have been identified: amorphous phases, witherite ( $\text{BaCO}_3$ ), northupite ( $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)_2\text{Cl}$ ) and eitelite ( $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ). In the  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  experiments, depending on the concentration of the initial solution, the following precursor phases have been identified: amorphous phases, abellaite ( $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ), nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) and cerusite ( $\text{PbCO}_3$ ).

3. The evolution of the cationic ordering during the formation of the synthesized analogue phases by the mixing solution method was monitored. Such a monitoring allowed us to conclude that the cationic ordering process is fast and it occurs during the first crystallization stages. The cationic order was quantified using the following ordering indexes:  $I_{10.1}/I_{10.2}$ ,  $I_{01.5}/I_{00.6}$  e  $I_{01.5}/I_{11.0}$ . Similarly, the increment in the crystallinity of the dolomite analogue phases was also a fast process which was observed in all the experiments conducted.

4. By using the mixing aqueous solution method another double carbonates was attempted to be synthesized (i.e.  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$ , Paralstonite ( $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ ),  $\text{BaCd}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{BaCo}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CoMg}(\text{CO}_3)_2$  and dolomite). In none of these experiments

the double carbonates were synthesized. However, in the experiments conducted to precipitate dolomite, paralstonite and  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ , solid solutions of these phases with compositions close to the compositions of double carbonates were obtained, but without detecting any cationic order in their structures.

5. The kinetics of the crystallization reactions of the dolomite-analogue phases increases when the ratio of cationic radii increases. Only the norsethite and  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  phases were synthesized, which have the highest ratios of cationic radii (i.e.  $\text{Ba}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ ). However,  $\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$  was not synthesized, which has a ratio of cationic radii close to that of the  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  phase.

6. In addition to the mixing aqueous solutions and ageing of precursor phases in suspension experiments, two additional methodologies were used in order to synthesize dolomite in the laboratory at ambient temperature. These methodologies were: (I) induction of dissolution – crystallization cycles of the precursor phases by varying the pH; (II) induction of dissolution – crystallization cycles in supersaturated seawater with respect to calcite and with or without additives (i.e. sodium bicarbonate or sodium triphosphate). None of the methodologies used in this thesis led to the synthesis of dolomite, although calcites with variable amounts of magnesium in their structures (up to 40%) were synthesized in these experiments and they could be considered as precursor phases of dolomite. On the other hand, the use of additives (i.e. sodium triphosphate  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ ) inhibits not only the dolomite formation but also another carbonate phases that usually crystallise from seawater (aragonite).

7. Synthesis experiments conducted indicate that the main inhibition factor of the formation of dolomite and analogue phases is a structural factor (i.e. the ratios of cationic radii and the differences in the coordination polyhedra). This suggests that the hydration of  $\text{Mg}^{2+}$  is not the main factor that inhibits the crystallization of these phases at ambient temperature. These results are in good agreement with the hypothesis proposed by Deelman (2011) and also with the recent results reported by the team of H. H. Teng (Xu et al., 2013; Hong et al., 2016).

8. Crystal growth experiments of monocationic carbonates were carried out on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces at micro and nanoscale. The aim of these

experiments was to study the reactivity of these mineral surfaces. In both cases, the nucleation of carbonates required to overcome a minimum supersaturation (e.g.  $\beta_{\text{cal}} > 40$  to nucleate on dolomite y  $\beta_{\text{cal}} > 20$  to nucleate on kutnohorite). These minimum supersaturations for growth seem to be determined by the lattice misfits between the surface structures of the overgrowths and the substrates: the larger the lattice misfits, the higher is the minimum supersaturation required.

9. Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) growth on the (10.4) dolomite or kutnohorite surfaces was epitaxial and according to the Volmer – Weber growth mechanism, which usually occurs for large misfits. This growth mechanism occurs by the formation and coalescence of three-dimensional islands. The epitaxial relations between calcite islands and both substrates were proved by the atomic resolution AFM images. These images show the parallelism between the structures of both the overgrowths and the substrates. The calculated misfits between the structure of the calcite overgrowths and the dolomite and kutnohorite substrates determine the epitaxial growth mechanism. In both cases the structure of calcite was contracted, which results in the formation of screw dislocations that led to the spiral growth of calcite islands.

10. The growth of otavite ( $\text{CdCO}_3$ ) and sphaerocobaltite ( $\text{CoCO}_3$ ) on the (10.4) dolomite surfaces is also epitaxial and occurs by nucleation of two dimensional islands. Once again, the epitaxial relation between the overgrowths and the substrates were demonstrated by the recording of high resolution AFM images, which show the parallelism between the structures. The contraction or relaxation of the crystalline structure of the overgrowths has no effect on the growth of these carbonates on the dolomite surfaces. The calculated misfits between otavite and dolomite show a contraction of the otavite structure ( $< -3\%$ ), and a relaxation of the sphaerocobaltite structure ( $< 6\%$ ) when they grow on dolomite (10.4).

11. When supersaturated solutions with respect to zabuyelite [ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ] ( $\beta_{\text{zab}} = 20$ ) were passed over the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces, the nucleation of large three-dimensional islands of zabuyelite occurred. Nevertheless, when saturated or undersaturated solutions ( $\beta_{\text{zab}}$  between 0.1 and 5) were used, two-dimensional islands grew on the substrate surfaces. In both cases, periodic high resolution AFM images of the overgrowths were not obtained. This could be due to: (I) the overgrowths are

amorphous phases; or (II) the nucleated phases have a crystalline structure but none of their faces are parallel to the surface of the substrate and, therefore, a periodic pattern could not be observed on the high resolution images.

12. In the crystal growth experiments on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces, nucleation was affected by the AFM tip scanning. Whereas in the calcite growth experiments the AFM tip reduce the islands nucleation density on the substrate, in the zabuyelite experiments, the AFM tip increases the nucleation on the same substrate, leading to its fast coating.

13. Nanomanipulation of calcite islands grown on the (10.4) dolomite and kutnohorite surfaces allowed us to estimate the shear strengths required to detach such islands ( $\tau_{\text{calcite/dolomite}} = 7 \text{ MPa}$ ;  $\tau_{\text{calcite/kutnohorite}} = 130 \text{ MPa}$ ). Calculated shear strengths indicate that the adhesion between calcite and kutnohorite is higher than between calcite and dolomite. The adhesion between the overgrowths and the substrates is mainly controlled by the lattice misfits: the larger the misfits, the lower the adhesion.

14. The phases grown on the (10.4) dolomite surfaces have different nanotribological behaviour. In the case of otavite and sphaerocobaltite, these phases have friction coefficient values ranging from two to four times higher than those of the surface substrate. In a different way, zabuyelite has friction coefficient values ten times lower than the substrate.

15. The results of the crystal growth experiments on the dolomite and kutnohorite experiments demonstrate that these surfaces are highly reactive when they are immersed in supersaturated solutions with respect to other carbonates, and they grow according to a layer-by-layer mechanism.

16. In this thesis, it has been demonstrated that the formation of dolomite analogue phases (and probably the formation of dolomite) required the presence of amorphous and/or crystalline precursor phases. Through sequences of dissolution – crystallization reactions, precursor phases become crystalline phases with a cationic order characteristic of the dolomite structure. In addition, the results obtained allowed us to determine some of the main limiting factors in the formation of dolomite-like

phases and dolomite analogue phases. Among them, it is worth to mention the different relations in the size of the constituting cations of the dolomite-like phases and the difference between their coordination polyhedra. Furthermore, this work present a crystallographic and nanotribologically characterization of different crystal growth phenomena observed on the dolomite and kutnohorite surfaces. In summary, this thesis provides: (i) new insights into the study of the alternative reaction pathways that lead to the formation of some dolomite analogue phases at ambient temperature and (ii) new information about the nanoscale crystal growth mechanisms occurring on two different surfaces with dolomite like structure. Furthermore, the proposed methodology and the results obtained constitute a starting point for future works aimed to investigate both the formation of dolomite, dolomite like phases and dolomite analogue phases, and the epitaxial growth on surfaces of double carbonates.



## **BIBLIOGRAFÍA**



## 11. BIBLIOGRAFÍA

- Barlow, W., Pope, W. J. (1908) On polymorphism, with especial reference to sodium nitrate and calcium carbonate. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **93**, 1528 – 1560.
- Benages-Vilau, R. (2013) *Growth, morphology and solid state miscibility of alkali nitrates*. Tesis doctoral, Universidad de Barcelona, Barcelona, España.
- Benages-Vilau, R., Calvet, T., Cuevas-Diarte, M. A., Pimentel, C., Pina, C. M. (2013) Epitaxial crystal growth of nitratine on calcite (10.4) cleavage faces at the nanoscale. *Crystal Growth and Design*, **13**, 5397 – 5403.
- Bontognali, T. R. R., McKenzie, J. A., Warthmann, R. J., Vasconcelos, C. (2014) Microbially influenced formation of Mg-calcite and Ca-dolomite in the presence of exopolymeric substances produced by sulphate-reducing bacteria. *Terra Nova*, **26**, 72 – 77.
- Böttcher, M. E. (2000) Stable Isotope Fractionation during Experimental Formation of Norsethite (BaMg[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>): A Mineral Analogue of Dolomite. *Aquatic Geochemistry*, **6**, 201 – 212.
- Böttcher, M. E., Effenberger, H. S., Gehlken, P.-L., Grathoff, G. H., Schmidt, B. C., Geprägs, P., Bahlo, R., Dellwig, O., Leipe, T., Winde, V., Deutschmann, A., Stark, A., Gallego-Torres, D., Martinez-Ruiz, F. (2012) BaMn[CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> – a previously unrecognized double carbonate in low-temperature environments: Structural, spectroscopic, and textural tools for future identification. *Chemie der Erde*, **72**, 85 – 89.
- Böttcher, M. E., Gehlken, P. L., Skogby, H., Reutel, C. (1997) The vibrational spectra of BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (norsethite). *Mineralogical Magazine*, **61**, 249 – 256.
- Bragg, W. L. (1914) The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. *Proceedings of the Royal Society of London, series A*, **89**, 468 – 489.
- Bromiley, F. A., Boffa Ballaran, T., Langenhorst, F., and Steifert, F. (2007) Order and miscibility in the otavite–magnesite solid solution. *American Mineralogist*, **92**, 829 – 836.
- Bucher, K., Grapes, R. (2011) *Petrogenesis of metamorphic rocks* (8<sup>th</sup> edition). Springer, Berlin, 428 p.

- Capobianco, C., Burton, B. P., Davidson, P. M., Navrotsky, A. (1987) Structural and calorimetric studies of order-disorder in  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, **71**, 214 – 223.
- Chang, L. L. Y. (1964) Synthesis of  $\text{MBa}(\text{CO}_3)_2$  compounds. *The American Mineralogist*, **49**, 1142 – 1143.
- Chernov, A. A. (1984) Nucleation and epitaxy. En: *Modern Crystallography III. Crystal Growth* (A. A. Chernov, Ed.), Springer-Verlag, 48 – 103.
- Chung, F. H. (1974) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix flushing method of quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, **7**, 519 – 525.
- Cubillas, P., Higgins, S. R. (2009) Friction characteristics of Cd-rich carbonate films on calcite surfaces: implications for compositional differentiation at the nanometer scale. *Geochemical Transactions*, **10**:7.
- Davies, P. J., Bubela, B. (1973) The transformation of nesquehonite into hydromagnesite. *Chemical Geology*, **12**, 289 – 300.
- Deelman, J. C. (1999) Low-temperature nucleation of magnesite and dolomite. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, **1999**, 289 – 302.
- Deelman, J. C. (2011) *Low-Temperature formation of dolomite and magnesite: A comprehensive revision*, version 2.3, 512 pp.
- Dietzel, D., Mönninghoff, T., Herding, C., Feldmann, M., Fuchs, H., Stegemann, B., Ritter, C., Schwarz, U. D., Schirmeisen, A. (2010) Frictional duality of metallic nanoparticles: Influence of particle morphology, orientation, and air exposure. *Physical review B*, **82**, 035401.
- Dolomieu, D. (1791) Sur un genre de Pierres calcaires très-peu effervescents avec les Acides, & phosphorescentes par la collifion. *Observations et mémoires sur la physique, sur l'histoire naturelle, et sur les arts et métiers*, **39**, 3 – 10.
- Dos Anjos, A. P. A., Sifeddine, A., Sanders, C. J., Patchineelam, S. R. (2011) Synthesis of magnesite at low temperature. *Carbonates Evaporites*, **26**, 213 – 215.
- Forchhammer, G. (1850) Beiträge zur bildungsgeschichte des dolomits. *Journal für Praktische Chemie*, **49**, 52 – 64.
- Friedrich, W., Knipping, P., Laue, M. (1913) Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, **346**, 971 – 988.
- Froese, E. (1967) A note on strontium magnesium carbonate. *The Canadian Mineralogist*, **9**, 65 – 70.

- Garavelli, C. G., Vurro, F., Fioravanti, G. C. (1982) Minrecordite: A new mineral from Tsumeb. *The Mineralogical Record*, **13** (3), 131 – 136.
- Given, R. K., Wilkinson, B. H. (1987) Dolomite abundance and stratigraphic age: Constraints on rates and mechanisms of Phanerozoic dolostone formation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **57**, 1068 – 1078.
- Gnecco, E., Bennewitz, R., Pfeiffer, O., Socoliuc, A., Meyer, E. (2007) Friction and wear on the atomic scale. En: *Springer Handbook of Nanotechnology* (B. Bhushan, Ed.), Springer, 981 – 1011.
- Goldsmith, J. R. (1972) Cadmium dolomite and the system  $\text{CdCO}_3\text{--MgCO}_3$ . *The Journal of Geology*, **80**, 617 – 626.
- Goldsmith, J. R., Northrop, D. A. (1965) Subsolidus phase relations in the systems  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--CoCO}_3$  and  $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--NiCO}_3$ . *The Journal of Geology*, **73**, 817 – 829.
- González-Muñoz, M. T., De Linares, C., Martínez-Ruiz, F., Morcillo, F., Martín-Ramos, D., Arias, J. M. (2008) Ca – Mg kutnahorite and struvite by *Idiomarina* strains at modern seawater salinities. *Chemosphere*, **72**, 465 – 472.
- Graf, D. L., Goldsmith, J. R. (1956) Some hydrothermal synthesis of dolomite and protodolomite. *Journal of Geology*, **64**, 173 – 187.
- Graf, D. L. (1961) Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, **46**, 1283 – 1316.
- Gregg, J. M., Bish, D. L., Kaczmarek, S. E., Machel, H. G. (2015) Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: A review. *Sedimentology*, **62**, 1749 – 1769.
- Hammouda, T., Andrault, D., Koga, K., Katsura, T., Martin, A. M. (2011) Ordering in double carbonates and implications for processes at subduction zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **161**, 439 – 450
- Hansen, H. P., Koroleff, F. (1999) Determination of nutrients. En: *Methods of Seawater Analysis* (K. Grasshoff, M. Ehrhardt, K. Kremling, L. G. Anderson, Eds.) Wiley-VCH, 159 – 228.
- Hansson, I. (1973) A new pH-scales and standard buffers for sea water. *Deep-Sea Research*, **20**, 479 – 491.
- Higgins, S. R., Hu, X. (2005) Self-limiting growth on dolomite: Experimental observations with in situ atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 2085 – 2094.

- Hong, M., Xu, J., Teng, H. H. (2016) Evolution of calcite growth morphology in the presence of magnesium: Implications for the dolomite problem. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **172**, 55 – 64.
- Hood, W. C., Steidl, P. F., Tschopp, D. G (1974) Precipitation of norsethite at room temperature. *American Mineralogist*, **59**, 471 – 474.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J. M., Colchero, J., Gómez-Herrero, J., Baro, A. M. (2007) WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, **78**, 013705.
- House, W. A. (1987) Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate. *Journal of colloid and interface science*, **119**, 505 – 511.
- Hubbard, C. R., Snyder, R. L. (1988) RIR – Measurement and use in quantitative XRD. *Powder Diffraction*, **3**, 74 – 77.
- Hunt, T. S. (1859) On some reactions of the salts of lime and magnesia, and on the formation of gypsum and magnesian rocks. *American Journal of Science*, **28**, 170 – 187 y 365 – 383
- IMA (2016) *The new IMA list of minerals* (May 2016). International Mineral Association.
- Karsten, D. L. G. (1808) *Mineralogische tabellen mit rücksicht auf die neuesten entdeckungen ausgearbeitet und mit erläuternden anmerkungen versehen*. Rottmann, Berlin, 104 p.
- Kaczmarek, S. E., Sibley, D. F. (2011) On the evolution of dolomite stoichiometry and cation order during high-temperature synthesis experiments: An alternative model for the geochemical evolution of natural dolomites. *Sedimentary Geology*, **240**, 30 – 40.
- Kelleher, I. J., Redfern, S. A. T. (2002) Hydrous calcium magnesium carbonate, a possible precursor to the formation of sedimentary dolomite. *Molecular Simulation*, **28**, 557 – 572.
- Kitano, Y., Okumura, M., Idogaki, M. (1978) Uptake of phosphate ions by calcium carbonate. *Geochemical Journal*, **12**, 29 – 37.
- Klaproth, M. H. (1803) Chemische unterfuchung des dolomits. En: *Beiträge zur chemischen kenntnis der mineralkörper*. Rottmann, Berlin, pp. 204 – 233.
- Krause, S., Liebetrau, V., Gorb, S., Sánchez-Román, M., McKenzie, J. A., Treude, T. (2012) Microbial nucleation of Mg-rich dolomite in exopolymeric substances

- under anoxic seawater salinity: New insight into an old enigma. *Geology*, **40**, 587 – 590.
- La Iglesia, A. (2009) Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units. *Estudios Geológicos*, **65**(2), 109 – 119.
- La Iglesia, A., Felix, J. F. (1994) Estimation of thermodynamic properties of carbonates at high and low temperatures from the sum of the polyhedral contributions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 3983 – 3991.
- Land, L. S. (1998) Failure to precipitate dolomite at 25 °C from dilute solution despite 1000-fold oversaturation after 32 years. *Aquatic Geochemistry*, **4**, 361 – 368.
- Leach, D. L., Taylor, R. D., Fey, D. L., Diehl, S. F., Saltus, R. W. (2010) *A deposit model for Mississippi Valley-type lead-zinc ores. Scientific Investigations Report 2010-5070-A*. U.S. Department of the Interior/U.S. Geological Survey, 64 pp.
- Li, Y.-H., Gregory, S. (1974) Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **88**, 708 – 714.
- Lide, D. R. (2005) Solubility product constants. En: *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (D. R. Lide, Ed.), CRC Press, Boca Raton, 1360 – 1363.
- Liebermann, O. (1967) Synthesis of dolomite. *Nature*, **213**, 241 – 245.
- Lin, Y.-P., Singer, P. C. (2005) Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water research*, **39**, 4835 – 4843.
- Lippmann, F. (1966)  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$ , ein neues rhomboedrisches doppelcarbonat. *Die Naturwissenschaften*, **53**, 701.
- Lippmann, F. (1967a) Die kristallstruktur des norsethit,  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ , im Vergleich zum dolomit,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . *Naturwissenschaften*, **54**, 514.
- Lippmann, F. (1967b) Die synthese des norsethiths,  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ , bei ca. 20 und 1at ein modell zur dolomitisierung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Monatshefte*, **12**, 23 – 29.
- Lippmann, F. (1973) *Sedimentary carbonate minerals*. Springer, Berlin, 228 pp.
- Luth, R. W. (2001) Experimental determination of the reaction aragonite + magnesite = dolomite at 5 to 9 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **141**, 222 – 232.
- Lüthi, R., Meyer, E., Haefke, H., Howald, L., Gutmannsbauer, W., Güntherodt, H.-J. (1994) Sled-type motion on the nanometer scale: determination of dissipation and cohesive energies of  $\text{C}_{60}$ . *Science*, **266**, 1979 – 1981.

- Lüthi, R., Meyer, E., Haefke, H., Howald, L., Gutmannsbauer, W., Guggisberg, M., Bammerlin, M., Güntherodt, H.-J. (1995) Nanotribology: an UHV-SFM study on thin films of C<sub>60</sub> and AgBr. *Surface Science*, **338**, 247 – 260.
- Marcus, Y. (1991) Thermodynamics of solvation of ions. Part 5 – Gibbs free energy of hydration at 298.15 K. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **87**, 2995 – 2999.
- Martin, J. D. (2008) *Programa para el análisis por difracción de rayos X. Métodos de polvo*. ISBN: 84-609-1497-6.
- Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R. (1993) X-ray study of the electron density in calcite, CaCO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B*, **49**, 636 – 641.
- Massaro, F. R., Pastero, L., Costa, E., Sgualdino, G., Aquilano, D. (2008) Single and twinned Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals (zabuyelite) epitaxially grown on {0001} and {10 $\bar{1}$ 4} forms of CaCO<sub>3</sub> (calcite) crystals. *Crystal Growth and Design*, **8**, 2041 – 2046.
- McEvoy, A. L., Stevens, S. C., Lagnford, J. T., Dickinson, J. T. (2006) Scanning-induced growth on single crystal calcite with an atomic force microscope. *Langmuir*, **22**, 6931 – 6938.
- McKenzie, J. A. (1981) Holocene dolomitization of calcium carbonate sediments from the coastal sabkhas of Abu Dhabi, U.A.E.: A stable isotope study. *Journal of Geology*, **89**, 185 – 198.
- Merkel, B. J., Planer-Friedrich, B. (2005) *Groundwater geochemistry. A practical guide to modelling of natural and contaminated aquatic systems*. Springer, Paises Bajos, 200 pp.
- Mitchell, A. E. (1923) Studies on the dolomite system. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **123**, 1055 – 1069; 1887 – 1904.
- Miser, D. E., Swinnea, J. S., Steinfink, H. (1987) TEM observations and X-ray crystal-structure refinement of a twinned dolomite with a modulated microstructure. *American Mineralogist*, **72**, 188 – 193.
- Momma, K., Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, **44**, 1272 – 1276.
- Montes-Hernandez, G., Findling, N., Renard, F., Auzende, A.-L. (2014) Precipitation of ordered dolomite via simultaneous dissolution of calcite and magnesite: New experimental insights into an old precipitation enigma. *Crystal Growth and Design*, **14**, 671 – 677.

- Montes-Hernandez, G., Renard, F., Chiriac, R., Findling, N., Toche, F. (2012) Rapid precipitation of magnesite microcrystals from  $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$  slurry enhanced by NaOH and a heat-aging step (from ~20 to 90 °C). *Crystal Growth and Design*, **12**, 5233 – 5240.
- Morrow D. W., Ricketts, B. D. (1986) Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma. *Geology*, **14**, 408 – 410.
- Mrose, M. E., Chao, E. C. T., Fahey, J. J., Milton, C. (1961) Norsethite,  $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ , a new mineral from the Green River Formation, Wyoming. *The American Mineralogist*, **46**, 420 – 429.
- Murdaugh, A. E., Liddelow, M., Schmidt, A. M., Manne, S. (2007) Two-dimensional crystal growth from undersaturated solutions. *Langmuir*, **23**, 5852 – 5856.
- Noy, A., Frisbie, C. D., Rozsnyai, L. F., Wrighton, M. S., Lieber, C. M. (1995) Chemical force microscopy: Exploiting chemically-modified tips to quantify adhesion, friction and functional group distributions in molecular assemblies. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 7943 – 1951.
- Ohde, S., Kitano, Y. (1978) Synthesis of protodolomite from aqueous solution at normal temperature and pressure. *Geochemical Journal*, **12**, 115 – 119.
- Paine, J. B. (1997) *Use of eitelite to reduce sidestream smoke*. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US5699811>
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (2013) *Description of input and examples for PHREEQC version 3 — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, libro 6, capítulo A43, 497 pp.
- Pastero, L., Aquilano, D. (2008)  $\text{CaCO}_3$  (calcite)/ $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (zabuyelite) anomalous mixed crystals. Sector zoning and growth mechanisms. *Crystal growth and design*, **8**, 3451 – 3460.
- 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 Science*, **601**, 5499 – 5509.
- Pierrot, D., Lewis, E., Wallace, D. W. R. (2006) MS Excel Program Developed for CO2 System Calculations. ORNL/CDIAC-105a. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. DOI: 10.3334/CDIAC/otg.CO2SYS\_XLS\_CDIAC105a

- Pimentel, C. (2012) *Estudio de la estructura y reactividad de las superficies de minerales del grupo de la dolomita*. Tesis de máster, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- Pimentel, C., Pina, C. M. (2014a) Formación de minerales análogos a la dolomita. Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía 2014. *Macla*, **19**.
- Pimentel, C., Pina, C. M. (2014b) The formation of the dolomite-analogue norsethite: Reaction pathway and cation ordering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **142**, 217 – 223.
- Pimentel, C., Pina, C. M. (2015a) Síntesis del compuesto homotipo de la dolomita  $\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$  a temperatura ambiente. Reunión de la Sociedad Española de Mineralogía 2014. *Macla*, **20**, 117 – 118.
- Pimentel, C., Pina, C. M. (2015b) Synthesis of dolomite analogues at ambient conditions. Goldschmidt Conference 2015. *Goldschmidt abstracts*, **2015**, 2495.
- Pimentel, C., Pina, C. M. (2016) Reaction pathways towards the formation of dolomite-analogues at ambient conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **178**, 259 – 267.
- Pimentel, C., Pina, C. M., Gnecco, E. (2013) Epitaxial Growth of Calcite Crystals on Dolomite and Kutnahorite (104) Surfaces. *Crystal Growth and Design*, **13**, 6, 2557 – 2563.
- Pina, C. M., Miranda, R., Gnecco, E. (2012) Anisotropic surface coupling while sliding on dolomite and calcite crystals. *Physical Review B*, **85**, 073402.
- Putnis, A. (1992) *An introduction to mineral sciences*. Cambridge university press, Cambridge, 457 pp.
- Reader, R. J., Dollase, W. A. (1989) Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mössbauer, and TEM study. *American Mineralogist*, **74**, 1159 – 1167.
- Rodriguez-Blanco, J. D., Shaw, S., Benning, L. G. (2015) A route for the direct crystallization of dolomite. *American Mineralogist*, **100**, 1172 – 1181.
- Saussure, M.-T. (1792) Analyse de la dolomie. *Observations et Mémoires sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle, et sur les Arts et Métiers*, **40**, 161 – 173.
- Saussure, M.-T. (1801) Recherches sur l'alumine. *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire Naturelle*, **52**, 280 – 296.
- Scheerer, T. (1866) Beiträge zur Erklärung der Dolomitbildung mit besonderer Hinsicht auf die Dolomite Süd-Tyrols. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **1866**, 1 – 33.

- Schmidt, M., Xeflide, S., Botz, R., Mann, S. (2005) Oxygen isotope fractionation during synthesis of CaMg-carbonate and implications for sedimentary dolomite formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 4665 – 4674.
- Schneider, H. (1976) The progressive crystallization and ordering of low-temperature dolomites. *Mineralogical Magazine*, **40**, 579 – 587.
- Schultz-Güttler, R. (1986) The influence of disordered, non-equilibrium dolomite on the Mg-solubility in calcite in the system  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ . *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **93**, 395 – 398.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**, 751 – 767.
- Sibley, D. F., Dedoes, R. E., Bartlett, T. R. (1987) Kinetics of dolomitization. *Geology*, **15**, 1112 – 1114.
- Song, R. Q., Xu, A.-W., Antonietti, M., Cölfen, H. (2009) Calcite crystals with platonic shapes and minimal surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 395 – 399.
- Suess, E. (1970) Interaction of organic compounds with calcium carbonate – I. Association phenomena and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 157 – 168.
- Tareen, J. A. K., Fazeli, A. R., Basavalingu, B., Bhandige, G. T. (1995) Decarbonation curves and associated thermodynamic data for synthetic Cd-dolomites  $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{CdMn}(\text{CO}_3)_2$  and  $\text{CdZn}(\text{CO}_3)_2$ . *Journal of Thermal Analysis*, **44**, 937 – 954.
- Tennant, S. (1799) On different sorts of lime used in agriculture. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **89**, 305 – 314.
- Teng, H. H., Dove, P. M., De Yoreo, J. J. (2000) Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2255 – 2266.
- Truesdell A. H., Jones B. F. (1974) WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *U. S. Geol. Survey J Research*, **2**, 233 – 248.
- Unesco (1981). The Practical Salinity Scale 1978 and the International Equation of State of Seawater 1980. *Unesco Technical Papers in Marine Science*, **36**, 25 pp.

- Usdowski, E. (1989) Synthesis of dolomite and magnesite at 60 °C in the system  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Mg}^{2+}$ - $\text{CO}_3^{2-}$ - $\text{Cl}_2^{2-}$ - $\text{H}_2\text{O}$ . *Naturwissenschaften*, **76**, 374 – 375.
- Usdowski, E. (1994) Synthesis of dolomite and geochemical implications. En: *Dolomites: A volumen in honour of Dolomieu* (B. Purser, M. Tucker, D. Zenger, Eds), Wiley, 345 – 360.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A. (1997) Microbial mediation of modern dolomite precipitation and diagenesis under anoxic conditions (Lagoa Vermelha, Rio de Janeiro, Brazil). *Journal of Sedimentary Research*, **67**, 378 – 390.
- Vasconcelos, C., McKenzie, J. A., Bernasconi, S., Grujic, D., Tien, A. J. (1995) Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperatures. *Nature*, **377**, 220 – 222.
- Von Gorup-Besanez, E. F. (1951) Chemische untersuchung des mineralwassers zu Steben, im bayerischen Voigtlande. *Annalen der Physik und Chemie*, **79**, 50 – 64.
- Von Morlot, A. (1847) Über Dolomit und seine künstliche Darstellung. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **1847**, 862 – 864.
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Schumm, R. H., Harlow, I., Bailey, S. M., Churney, K. L., Nuttall, R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and  $\text{C}_1$  and  $\text{C}_2$  organic substances in SI units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **11**, Supplement, 2.
- Wang, T. (2012) *Breakdown of the Ostwald Step Rule – The Precipitation of Calcite and Dolomite from Seawater at 25 and 40 °C*. Tesis de máster, McGill University, Montreal, Canadá.
- Warren, J. (2000) Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, **52**, 1 – 81.
- Wasastjerna, J. A. (1924) The crystal structure of dolomite. *Societas Scientiarum Fennica. Commentationes physico-mathematicae*, **2**, 14, 1 – 14.
- Woolley, A. R., Church, A. A. (2005) Extrusive carbonatites: A brief review. *Lithos*, **85**, 1 – 14.
- Woulfe, P. (1779) Experiments on some mineral substances. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **69**, 11 – 34.
- Wyckoff, R. W. G. (1924) *The structure of crystals*. American Chemical Society, Nueva York, 462 pp.

- Wyckoff, R. W. G., Merwin, H. E. (1924a) Crystal structure of dolomite. *Bulletin of the Geological Society of America*, **35**, 111.
- Wyckoff, R. W. G., Merwin, H. E. (1924b) The crystal structure of dolomite. *The American journal of science*, **8**, 48, 447 – 461.
- Xu, J., Wang, J., Hong, M., Teng, H. H. (2016) Solution-chemistry control of Mg<sup>2+</sup>-calcite interaction mechanisms: Implication for biomineralization. *American Mineralogist*, **101**, 1104 – 1112.
- Xu, J., Yan, C., Zhang, F., Konishi, H., Xu, H., Teng, H. H. (2013) Testing the cation-hydration effect on the crystallization of Ca-Mg-CO<sub>3</sub> systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **110**, 17750 – 17755.
- Xu, M., Ilton, E. S., Engelhard, M. H., Qafoku, O., Felmy, A. R., Rosso, K. M., Kerisit, S. (2015) Heterogeneous growth of cadmium and cobalt carbonate phases at the (10 $\bar{1}$ 4) calcite surface. *Chemical Geology*, **397**, 24 – 36.
- Xu, M., Kovarik, L., Arey, B. W., Felmy, A. R., Rosso, K. M., Kerisit, S. (2014) Kinetics and mechanisms of cadmium carbonate heteroepitaxial growth at the calcite (1014) surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **134**, 221 – 233.
- Young, R. A. (1993) *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 298 pp.
- Zenger, D. H., Bourrouilh-Le Jan, F.G., Carozzi, A. V. (1994) Dolomieu and the first description of dolomite. En: *Dolomites: A volumen in honour of Dolomieu* (B. Purser, M. Tucker, D. Zenger, Eds), Wiley, 21 – 28.
- Zheng, Y.-F., Böttcher, M. E. (2016) Oxygen isotope fractionation in double carbonates. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, **52**, 29 – 46.
- Zucchini, A., Prencipe, M., Comodi, P., Frondini, F. (2012) Ab initio study of cation disorder in dolomite. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **38**, 177 – 184.



# APÉNDICES



## 12. APÉNDICES

### APÉNDICE 1

#### Difractogramas de muestras naturales

En este apéndice se muestran los difractogramas de las muestras naturales utilizadas en los experimentos de maduración con fases precursoras, descritos en los capítulos 7 y 8, y en los experimentos de reactividad de superficies minerales, descritos en el capítulo 9.

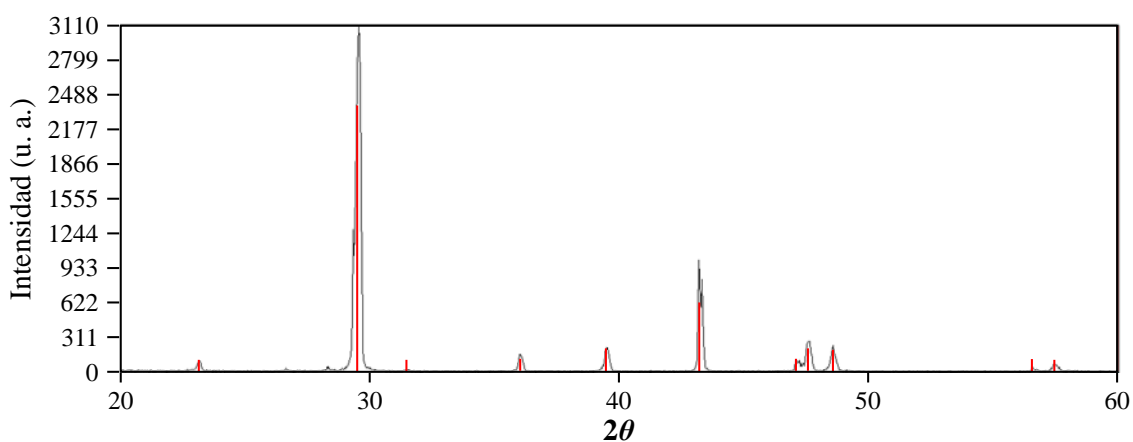


Fig. A1.1: Difractograma de los cristales de calcita de Durango (México) utilizados en los experimentos de maduración de cristales. En rojo se indica el patrón de la calcita (PDF 05-0586).

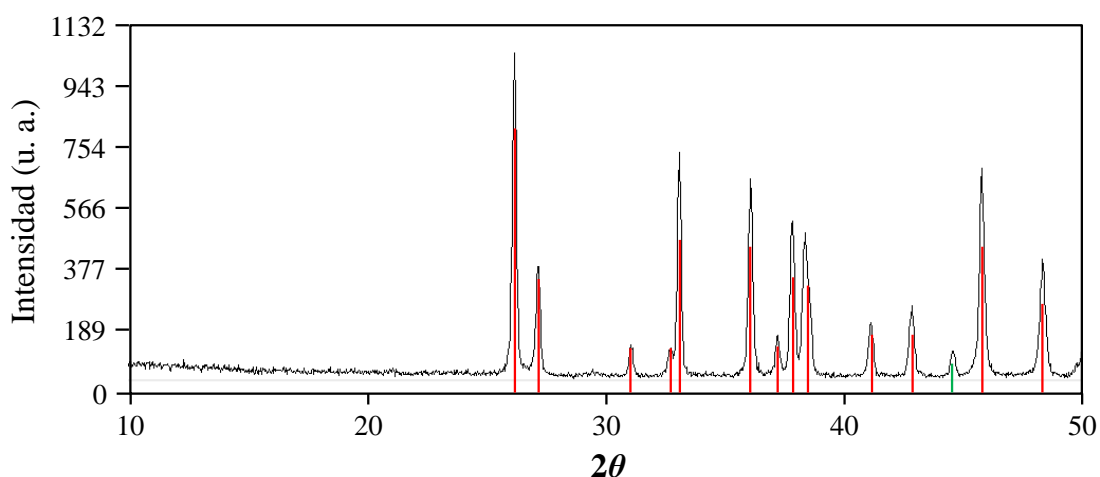


Fig. A1.2: Difractograma de los cristales de aragonito de Guadalajara (España) utilizados en los experimentos maduración de cristales. El patrón de difracción del aragonito (PDF 41-1475) está indicado en color rojo. También se ha indicado en color verde un pico del difractograma del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327).

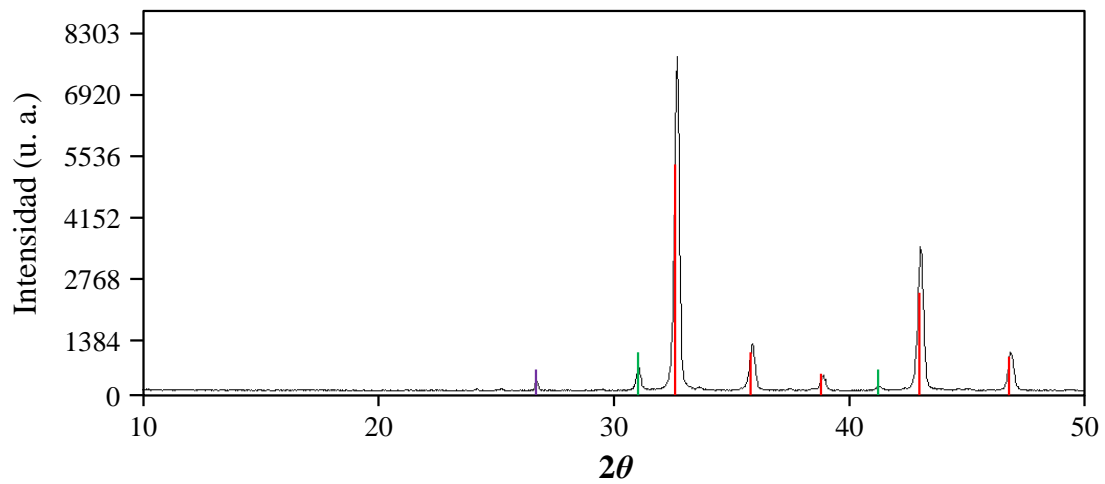


Fig. A1.3: Difractograma de la magnesita natural de origen desconocido utilizada en los experimentos de maduración de cristales. En color rojo se muestra el patrón de difracción de la magnesita (PDF 86-2345). En color verde se muestra el patrón de difracción de la dolomita (PDF 36-0426) y en morado el del cuarzo (PDF 79-1910), minerales que están presentes de forma natural en la muestra.

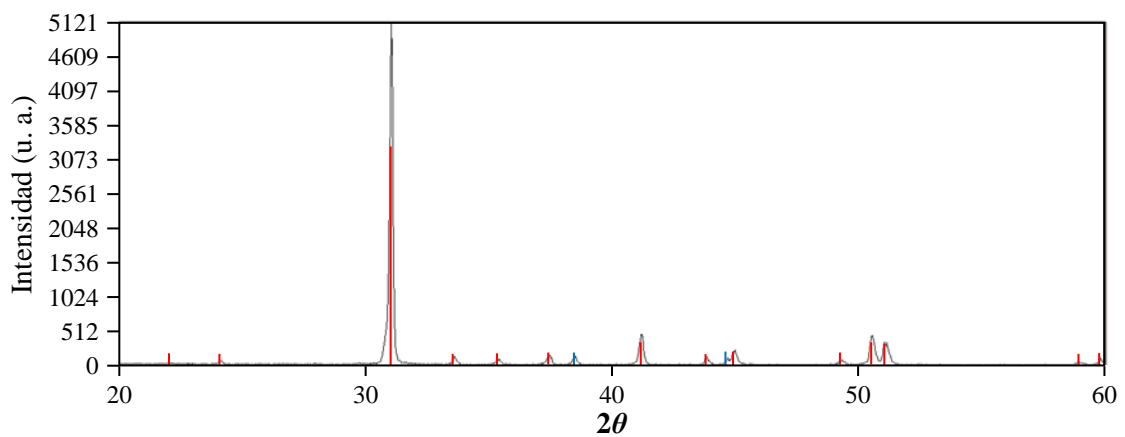


Fig. A1.4: Difractograma de los cristales de dolomita de Eugui (España) utilizados en los experimentos de reactividad de sus superficies (10.4). El patrón de la dolomita (PDF 11-0078) está indicado en rojo, en azul está indicado el patrón del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327).

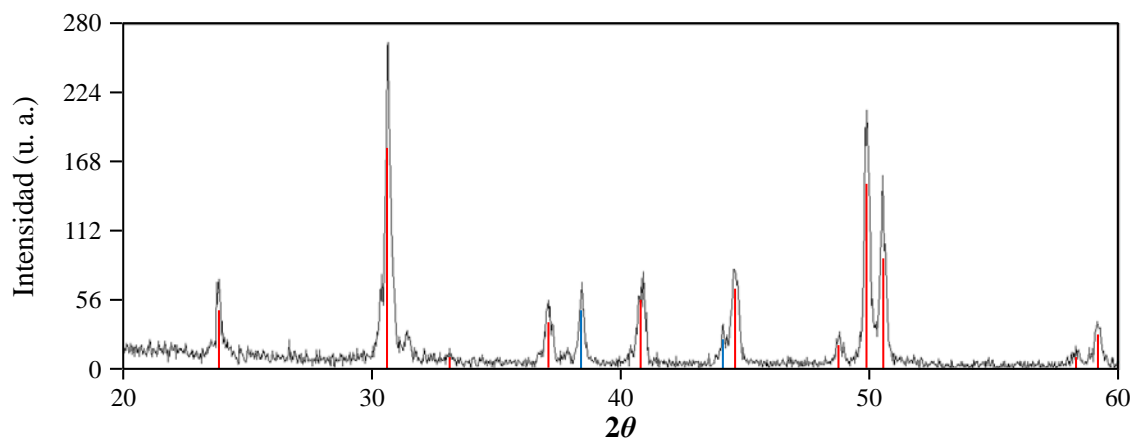


Fig. A1.5: Difractograma de los cristales de kutnohorita de Nueva Jersey (EE.UU.) utilizados en los experimentos de reactividad de sus superficies (10.4). El patrón de la kutnohorita (PDF 43-0695) está indicado en rojo, en azul el patrón del aluminio del portamuestras (PDF 85-1327).

## APÉNDICE 2

### Productos de solubilidad calculados a partir de las energías libres de Gibbs

Siguiendo la metodología propuesta en el apartado 4.6.2. se han calculado los productos de solubilidad teóricos ( $K_{sp}$ ) de los carbonatos dobles con estructuras tipo dolomita o con estructuras análogas a las de la dolomita para los que no existen datos en la bibliografía. También se ha calculado el producto de solubilidad teórico para la abellaíta [ $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ ] por su importancia en los experimentos de mezcla de soluciones.

Fase	Log $K_{sp}$
$\text{PbMg}(\text{CO}_3)_2$	-21,10
$\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$	-19,49
$\text{SrMg}(\text{CO}_3)_2$	-17,38
$\text{CoMg}(\text{CO}_3)_2$	-19,65
$\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ (Paralstonita)	-16,75
$\text{BaCd}(\text{CO}_3)_2$	-19,96
$\text{BaCo}(\text{CO}_3)_2$	-20,11
$\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2\text{OH}$ (Abellaíta)	-50,40

Tabla A2.1: Fases carbonáticas dobles y logaritmo del producto de solubilidad teórico (Log  $K_{sp}$ ). Entre paréntesis el nombre del mineral.

## APÉNDICE 3

### Disoluciones utilizadas en los experimentos de síntesis de dolomita y fases análogas

En el presente apéndice se muestran las especiaciones químicas de las soluciones utilizadas en los experimentos de síntesis de dolomita y fases análogas (capítulos 5, 6 y 7). Los cálculos de la especiación química de las disoluciones (sobresaturación, pH teórico y actividades iónicas) se han realizado utilizando el programa PHREEQC y la base de datos PHREEQC.dat (Parkhurst y Appelo, 2013). Las sobresaturaciones de las fases dobles han sido calculadas utilizando el  $K_{sp}$  teórico de las fases. Sólo en el caso de la norsethita y la dolomita han sido utilizados los valores de  $K_{sp}$  que se encuentran publicados en Böttcher et al. (1997) y en PHREEQC.dat, respectivamente.

En la primera columna se muestra el nombre del experimento. En la segunda y tercera columna aparecen, respectivamente, la sobresaturación de la fase carbonática de interés y el pH teórico de las distintas soluciones. En las columnas cuarta y quinta aparecen las actividades iónicas de los cationes de menor tamaño y de los cationes de mayor tamaño presentes en las disoluciones. En la sexta columna aparece la actividad iónica del carbonato,  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Experimento	$\beta$	pH <sub>T</sub>	(A <sup>2+</sup> )	(B <sup>2+</sup> )	(CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
Exp. BaCl	5,13·10 <sup>8</sup>	11,16	2,75 Mg <sup>2+</sup>	2,43 Ba <sup>2+</sup>	17,06
Exp. Ba1	3,72·10 <sup>7</sup>	12,90	0,84 Mg <sup>2+</sup>	2,13 Ba <sup>2+</sup>	19,99
Exp. Ba2	1,62·10 <sup>7</sup>	12,76	1,01 Mg <sup>2+</sup>	0,69 Ba <sup>2+</sup>	21,05
Exp. Pb1	3,39·10 <sup>3</sup>	12,26	1,71 Mg <sup>2+</sup>	3,77·10 <sup>-9</sup> Pb <sup>2+</sup>	20,39
Exp. Pb2	59	12,56	1,27 Mg <sup>2+</sup>	8,19·10 <sup>-11</sup> Pb <sup>2+</sup>	21,23
Exp. Cd	3,09·10 <sup>8</sup>	10,85	3,31 Mg <sup>2+</sup>	1,59·10 <sup>-2</sup> Cd <sup>2+</sup>	13,76
Exp. Sr	4,27·10 <sup>8</sup>	11,16	2,77 Mg <sup>2+</sup>	2,26 Sr <sup>2+</sup>	16,85
Exp. Dol	10 <sup>8</sup>	11,14	2,81 Mg <sup>2+</sup>	1,07 Ca <sup>2+</sup>	16,47
Exp. Co1	5,50·10 <sup>8</sup>	10,32	2,93 Mg <sup>2+</sup>	1,60·10 <sup>-2</sup> Co <sup>2+</sup>	16,17
Exp. Co2	2,09·10 <sup>8</sup>	10,71	2,65 Mg <sup>2+</sup>	5,42·10 <sup>-3</sup> Co <sup>2+</sup>	18,02
Exp. BaCa	6,92·10 <sup>7</sup>	11,28	1,78 Ca <sup>2+</sup>	2,47 Ba <sup>2+</sup>	16,76
Exp. BaCd	1,38·10 <sup>9</sup>	10,73	3,43·10 <sup>-2</sup> Cd <sup>2+</sup>	2,95 Ba <sup>2+</sup>	12,27
Exp. BaCo1	2,09·10 <sup>9</sup>	10,11	2,52·10 <sup>-2</sup> Co <sup>2+</sup>	2,45 Ba <sup>2+</sup>	16,29
Exp. BaCo2	7,76·10 <sup>8</sup>	10,15	2,55·10 <sup>-2</sup> Co <sup>2+</sup>	0,77 Ba <sup>2+</sup>	17,55

Tabla A3.1: Especiación química de las soluciones utilizadas en los experimentos realizados siguiendo la metodología propuesta por Hood et al. (1974). (A<sup>2+</sup>) es la actividad iónica del catión de menor tamaño y (B<sup>2+</sup>) la actividad iónica del catión de mayor tamaño. Las actividades iónicas están expresadas en mmol/l.

En las siguientes tablas se muestra la especiación química de las soluciones utilizadas en la replicación de los experimentos de Lippmann (1973) con las correcciones de Morrow y Ricketts (1986) y de las soluciones utilizadas en la variación de los experimentos de Liebermann (1967). En la primera y segunda columna se muestran las fases precursoras utilizadas y el pH inicial (pH<sub>i</sub>) de la disolución, respectivamente. En las siguientes columnas se muestran las actividades iónicas de los distintos iones presentes en las soluciones.

<b>Fase precursora</b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>(Mg<sup>2+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>
Witherita*	9	0,97	0,73
Witherita	9	9,14	0,53
Calcita	9	9,14	0,53
Aragonito	9	9,14	0,53

Tabla A3.2: Especiación química de las soluciones utilizadas en la replicación de los experimentos de Lippmann (1973) con las modificaciones realizadas por Morrow y Ricketts (1986). Únicamente en el primer experimento, marcado con un asterisco, se ha utilizado la disolución original propuesta por Lippmann (1973) en la que no se logra la transformación de la witherita en norsethita. Las actividades iónicas están expresadas en mmol/l.

<b>Fase precursora</b>	<b>pH<sub>i</sub></b>	<b>(Mg<sup>2+</sup>)</b>	<b>(Ca<sup>2+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>	<b>(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)</b>
Calcita	4	124	-	$3,62 \cdot 10^{-7}$	1,70
	8	113	-	$8,68 \cdot 10^{-2}$	1,77
Aragonito	4	124	-	$3,62 \cdot 10^{-7}$	1,70
	8	113	-	$8,68 \cdot 10^{-2}$	1,77
Magnesita	4	44,69	53,09	$3,62 \cdot 10^{-7}$	1,98
	8	40,97	45,15	$7,40 \cdot 10^{-2}$	2,05

Tabla A3.3: Especiación química de las soluciones utilizadas en la replicación de los experimentos de Liebermann (1967). Se han calculado las especiaciones para el inicio del ciclo de burbujeo de CO<sub>2</sub> y para el inicio del ciclo de desgasificación, tras la basificación con amoníaco. En estos cálculos no se ha tenido en cuenta el aporte de iones a la solución por la fase precursora disuelta tras el primer ciclo de burbujeo de CO<sub>2</sub>, ya que no ha sido posible determinar la cantidad disuelta. Las actividades iónicas se dan en mmol/l.

## APÉNDICE 4

### Disoluciones utilizadas en los experimentos de reactividad de superficies

En las tablas que se muestran a continuación se detallan las soluciones utilizadas en los experimentos de reactividad de las superficies (10.4) de la dolomita y la kutnohorita descritos en el capítulo 8. La primera columna corresponde al nombre del experimento, la segunda y tercera columnas son las sobresaturaciones de las soluciones utilizadas y el pH teórico de la solución. Las concentraciones de los cationes y del  $\text{CO}_3^{2-}$  aparecen en la cuarta y quinta columna, respectivamente. Las columnas sexta y séptima contienen las actividades iónicas en la solución de los cationes y del carbonato, respectivamente. Los cálculos de la sobresaturación, pH teórico y actividades se han realizado utilizando el programa PHREEQC y la base de datos PHREEQC.dat (Parkhurst y Appelo, 2013). Dado que el producto de solubilidad de la zabuyelita ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) no aparece en la base de datos PHREEQC.dat se ha utilizado el producto de solubilidad publicado por Yi y colaboradores,  $K_{\text{sp}} = 10^{-2.932}$  (Yi et al., 2010). Únicamente para los experimentos de crecimiento de esferocobaltita se ha utilizado la base de datos minteq.v4.dat

<b>Exp.</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>pH<sub>T</sub></b>	<b>[Ca<sup>2+</sup>]</b>	<b>[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</b>	<b>(Ca<sup>2+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>
Cal-5	5	10,13	0,27	0,27	0,2041	0,08468
Cal-10	11	10,22	0,40	0,40	0,2779	0,1317
Cal-15	17	10,27	0,50	0,50	0,3286	0,1662
Cal-20	21	10,30	0,57	0,57	0,3617	0,1894
Cal-25	25	10,33	0,64	0,64	0,3931	0,2118
Cal-30	30	10,35	0,72	0,72	0,4273	0,2367
Cal-35	35	10,37	0,78	0,78	0,4518	0,2547
Cal-40	40	10,38	0,85	0,85	0,4795	0,2753
Cal-45	47	10,40	0,94	0,94	0,5135	0,3008
Cal-50	51	10,41	1,00	1,00	0,5354	0,3174
Cal-55	55	10,42	1,05	1,05	0,5533	0,3310
Cal-60	60	10,44	1,12	1,12	0,5776	0,3495
Cal-65	65	10,44	1,17	1,17	0,5945	0,3625
Cal-70	71	10,45	1,23	1,23	0,6144	0,3778
Cal-75	76	10,46	1,28	1,28	0,6385	0,3968
Cal-80	79	10,47	1,33	1,33	0,6466	0,4027
Cal-85	85	10,47	1,40	1,40	0,6684	0,4197
Cal-90	89	10,48	1,45	1,45	0,6837	0,4316
Cal-95	93	10,49	1,50	1,50	0,6988	0,4433
Cal-100	100	10,49	1,57	1,57	0,7195	0,4595

Tabla A4.1: Soluciones utilizadas en los experimentos de crecimiento de calcita sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. Las concentraciones y las actividades iónicas están expresadas en mmol/l.

<b>Exp.</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>pH<sub>T</sub></b>	<b>[Cd<sup>2+</sup>]</b>	<b>[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</b>	<b>(Cd<sup>2+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>
Otav-100	100	9,36	0,033	0,033	0,02557	0,003134
Otav-150	145	9,41	0,038	0,038	0,02881	0,003953
Otav-200	195	9,44	0,043	0,043	0,03188	0,004806
Otav-250	251	9,47	0,048	0,048	0,03486	0,005701
Otav-300	316	9,50	0,053	0,053	0,03775	0,006633
Otav-400	389	9,52	0,058	0,058	0,04057	0,007597
Otav-450	468	9,55	0,063	0,063	0,04333	0,008589
Otav-500	501	9,55	0,065	0,065	0,04412	0,008979
Otav-900	912	9,62	0,085	0,085	0,05481	0,01321

Tabla A4.2: Soluciones utilizadas en los experimentos de crecimiento de otavita sobre las superficies (10.4) de cristales de dolomita. Concentraciones y actividades iónicas se dan en mmol/l.

<b>Exp.</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>pH<sub>T</sub></b>	<b>[Co<sup>2+</sup>]</b>	<b>[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</b>	<b>(Co<sup>2+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>
Spc0-70	71	9,36	0,59	0,59	0,1787	0,04162
Spc0-100	100	9,37	0,73	0,73	0,2072	0,05010

Tabla A4.3: Soluciones utilizadas en los experimentos de crecimiento de esferocobaltita sobre las superficies (10.4) de cristales de dolomita. Las concentraciones y las actividades iónicas se dan en mmol/l.

<b>Exp.</b>	<b><math>\beta</math></b>	<b>pH<sub>T</sub></b>	<b>[Li<sup>+</sup>]</b>	<b>[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]</b>	<b>(Li<sup>+</sup>)</b>	<b>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)</b>
Zab-0,1	0,15	11,28	0,14	0,14	0,1022	0,01720
Zab-0,5	0,5	11,33	0,23	0,25	0,1644	0,02220
Zab-1	1	11,33	0,33	0,25	0,2346	0,02187
Zab-2,5	2,6	11,32	0,53	0,25	0,3740	0,02141
Zab-5	6	11,32	0,8	0,25	0,5619	0,02106
Zab-20	20	11,32	1,5	0,25	1,0570	0,02090

Tabla A4.4: Soluciones utilizadas en los experimentos de crecimiento de zabuyelita sobre las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita. Las concentraciones y las actividades iónicas están expresadas en mol/l.

## APÉNDICE 5

### Parámetros de red de las superficies (10.4) de carbonatos

En la siguiente tabla se muestran los parámetros de red de las superficies (10.4) de los carbonatos utilizados en los experimentos de reactividad de superficies presentados en el capítulo 8. Los parámetros de red se han calculado con el programa de visualización de estructuras cristalográficas VESTA (Momma e Izumi, 2011), proyectando la estructura sobre su plano (10.4). La red sobre ésta cara está definida por las direcciones  $[42.\bar{1}]$  y  $[01.0]$  que delimitan la celda primitiva. En la última columna de la tabla se especifican las referencias de las que han sido extraídas las estructuras.

<b>Mineral</b>	<b><math>[42.\bar{1}]</math></b>	<b><math>[01.0]</math></b>	<b>Referencia</b>
Dolomita	0,771	0,481	Miser et al., 1987
Kutnohorita	0,784	0,488	Graf, 1961
Calcita	0,810	0,499	Maslen et al., 1993
Otavita	0,786	0,492	Graf, 1961
Esferocobaltita	0,734	0,466	Graf, 1961

Tabla A5.1: Parámetros de red de las caras (10.4) de los carbonatos utilizados en los experimentos de reactividad de superficies y las referencias utilizadas para obtener las estructuras.

En el caso de la zabuyelita no se ha podido determinar la cara que crece sobre la superficie (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita. En las tablas siguientes se dan los parámetros de red de las caras de zabuyelita determinadas por Massaro et al. (2008) como más probables para su crecimiento sobre la cara (10.4) de la calcita (Tabla A5.2.) y los valores de los desajustes reticulares existentes entre los parámetros de las distintas caras de la zabuyelita y los parámetros de las superficies (10.4) de dolomita y kutnohorita sobre las que pueden crecer.

<b>Cara</b>	<b>[101]</b>	<b>[010]</b>	<b>[100]</b>	<b>[201]</b>	<b>[10<math>\bar{1}</math>]</b>
( $\bar{1}$ 01)	0,805	0,497	-	-	-
(001)	-	0,497	0,836	-	-
( $\bar{1}$ 02)	-	0,497	-	1,519	-
(101)	-	0,497	-	-	4,928*

Tabla A5.2: Posibles caras y parámetros de red de la zabuyelita que pueden haber crecido en los experimentos de reactividad sobre las superficies (10.4) de la dolomita y de la kutnohorita. \*El parámetro de la dirección [10 $\bar{1}$ ] se ha multiplicado por 4.

<b>Direcciones\Substratos</b>	<b>Dolomita</b>	<b>Kutnohorita</b>
[010] / [01.0]	-3,22 %	-1,81 %
[101] / [42. $\bar{1}$ ]	-4,22 %	-2,61 %
[100] / [42. $\bar{1}$ ]	-7,78 %	-6,22 %
[201] / [42. $\bar{1}$ ]*	1,51 %	3,23 %
[10 $\bar{1}$ ] / [42. $\bar{1}$ ]**	-6,13 %	-4,55 %

Tabla A5.3: Desajustes reticulares entre la zabuyelita y la superficie (10.4) de la dolomita y la kutnohorita. El desajuste se ha calculado para los parámetros de red de las distintas caras de la zabuyelita (Tabla A5.2.) que pueden crecer sobre la dolomita y la kutnohorita. La primera dirección es la de la zabuyelita del sobrecrecimiento y la segunda pertenece al sustrato. \*Se ha multiplicado el parámetro de la dirección [42. $\bar{1}$ ] por 2. \*\*Se ha multiplicado por 6 el parámetro de la dirección [42. $\bar{1}$ ].

Bibliografía utilizada en los apéndices

- Böttcher, M. E., Gehlken, P. L., Skogby, H., Reutel, C. (1997) The vibrational spectra of BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (norsethite). *Mineralogical Magazine*, **61**, 249 – 256.
- Graf, D. L. (1961) Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates. *American Mineralogist*, **46**, 1283 – 1316.
- Hood, W. C., Steidl, P. F., Tschopp, D. G (1974) Precipitation of norsethite at room temperature. *American Mineralogist*, **59**, 471 – 474.
- Liebermann, O. (1967) Synthesis of dolomite. *Nature*, **213**, 241 – 245.
- Lippmann, F. (1973) *Sedimentary carbonate minerals*. Springer, Berlin, 228 p.
- Maslen, E. N., Streltsov, V. A., Streltsova, N. R. (1993) X-ray study of the electron density in calcite, CaCO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica Section B*, **49**, 636 – 641.
- Massaro, F. R., Pastero, L., Costa, E., Sgualdino, G., Aquilano, D. (2008) Single and twinned Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> crystals (zabuyelite) epitaxially grown on {0001} and {1014} forms of CaCO<sub>3</sub> (calcite) crystals. *Crystal growth and design*, **8**, 2041 – 2046.
- Momma, K., Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of applied crystallography*, **44**, 1272 – 1276.
- Miser, D. E., Swinnea, J. S., Steinfink, H. (1987) TEM observations and X-ray crystal-structure refinement of a twinned dolomite with a modulated microstructure. *American Mineralogist*, **72**, 188 – 193.
- Morrow D. W., Ricketts, B. D. (1986) Chemical controls on the precipitation of mineral analogues of dolomite: The sulfate enigma. *Geology*, **14**, 408 – 410.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. (2013) *Description of input and examples for PHREEQC version 3 — A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, libro 6, capítulo A43, 497 pp.
- Yi, W.-T., Yan, C.-Y., Ma, P.-H. (2010) Crystallization kinetics of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> from LiHCO<sub>3</sub> solutions. *Journal of Crystal Growth*, **312**, 2345 – 2350.



