

# INTERACCIÓN ENTRE LA SUPERFICIE $\{10\bar{1}4\}$ DE CALCITA Y SOLUCIONES ACUOSAS QUE CONTIENEN $Mn^{2+}$ : ESTUDIO DE AFM

C. PÉREZ-GARRIDO <sup>(1)</sup>, L. FERNÁNDEZ-DÍAZ <sup>(1)</sup>, J.M. ASTILLEROS <sup>(1)</sup> Y M. PRIETO <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Dpto. de Cristalografía y Mineralogía. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid.

<sup>(2)</sup> Dpto. de Geología. Universidad de Oviedo. 33005 Oviedo.

Los minerales juegan un papel fundamental en el control de la calidad de las aguas superficiales, las cuales pueden presentar una concentración importante de elementos contaminantes cuya procedencia puede ser diversa (actividad biológica, actividad humana, meteorización, etc). La toxicidad de los contaminantes se relaciona fundamentalmente con su biodisponibilidad, más que con su concentración en un determinado ambiente. Por ello, es importante explorar mecanismos que permitan reducir la biodisponibilidad de elementos tóxicos sin que sea necesario eliminarlos de la biosfera. En este sentido, la inmovilización de este tipo de elementos como consecuencia de su incorporación en la red cristalina de sales débilmente solubles es un mecanismo especialmente efectivo, ya que, además de reducir la concentración del elemento tóxico en el medio acuoso, reduce de forma drástica su reactividad. En los países industrializados, la concentración de Mn en medios naturales se ha incrementado enormemente en los últimos tiempos, ya que este elemento se está utilizando como sustituto del Pb en la producción de gasolina. Las altas concentraciones de Mn constituyen un peligro potencial para la salud pública, debido a que este elemento tiende a acumularse en el hígado y en el cerebro. El  $Mn^{2+}$  se incorpora fácilmente en la red de la calcita ( $CaCO_3$ ) y entre esta fase y la rodocrosita ( $MnCO_3$ ) se desarrolla una solución sólida restringida, existiendo además un carbonato doble con estructura tipo dolomita, la kutnahorita ( $MnCa(CO_3)_2$ ). La interacción de soluciones acuosas que contienen  $Mn^{2+}$  con la superficie de exfoliación de cristales de calcita conduce al desarrollo de un proceso acoplado de disolución de dicha superficie y cristalización sobre la misma de una nueva fase que incorpora  $Mn^{2+}$ . Este proceso contribuye a reducir rápidamente la concentración de este elemento en la solución acuosa. En este trabajo se exploran las características nanoscópicas del acoplamiento entre la

disolución de la superficie de exfoliación de la calcita y la formación sobre la misma de un carbonato que contiene  $Mn^{2+}$ . Para ello se han seguido *in situ* los procesos que tienen lugar sobre superficies  $\{10\bar{1}4\}$  recién exfoliadas de cristales naturales de calcita (variedad Espato de Islandia) en contacto con soluciones acuosas con distintas concentraciones de  $Mn^{2+}$ . Las observaciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente en un microscopio de fuerza atómica, equipado con una celda de fluidos, operando en modo contacto. Con el fin de evitar la oxidación parcial del  $Mn^{2+}$ , las soluciones empleadas en los experimentos se prepararon burbujeando nitrógeno. Las concentraciones de  $Mn^{2+}$  empleadas variaron entre 2,5 y 10 mmol/l. La solución se inyectó en la celda de fluidos una sola vez, dejando que el sistema evolucionara hacia el equilibrio.

Los resultados obtenidos indican que la superficie de exfoliación de la calcita acelera su disolución en presencia de  $Mn^{2+}$  con respecto a la velocidad de disolución que muestra en contacto con agua pura. Por otro lado, la formación de núcleos de una fase nueva sólo tiene lugar cuando la concentración inicial de  $Mn^{2+}$  es superior a 2,5 mmol/l, observándose una relación directa entre la densidad de nucleación y la concentración inicial de  $Mn^{2+}$ . Los núcleos que se forman muestran una clara relación epitaxial con el sustrato, tienen una forma muy alargada según la dirección  $[42\bar{1}]$  y una altura que se mantiene constante durante su crecimiento y que se sitúa en todos los casos alrededor de  $2,7 \pm 0,5$  nm. La velocidad de crecimiento de los núcleos aumenta con la concentración de  $Mn^{2+}$ . Los resultados se han interpretado basándose en las diferencias de tamaño de radio iónico entre  $Ca^{2+}$  y  $Mn^{2+}$  y de solubilidad entre las distintas fases implicadas (calcita, rodocrosita y kutnahorita) en este sistema.