

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



TESIS DOCTORAL

**Estudio morfogenético y textural de agregados cristalinos de  
morfología inducida de CaCO<sub>3</sub>**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Salvador Domínguez Bella**

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
Facultad de Geología  
Departamento de Cristalografía y Mineralogía

TP  
1988  
320



x - 53-005942-7

**ESTUDIO MORFOGENETICO Y TEXTURAL DE  
AGREGADOS CRISTALINOS DE MORFOLOGIA  
INDUCIDA DE  $\text{CaCO}_3$**



Salvador Domínguez Bella  
Madrid, 1988

**Colección Tesis Doctorales. N.º 320/88**

**© Salvador Domínguez Bella**

**Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 - 28015 Madrid  
Madrid, 1988  
Ricoh 3700  
Depósito Legal: M-22891-1988**

SALVADOR DOMINGUEZ BELLA

ESTUDIO MORFOGENETICO Y TEXTURAL DE AGREGADOS CRISTALINOS  
DE MORFOLOGIA INDUCIDA DE  $\text{CaCO}_3$ .

Memoria presentada para la obtención del  
grado de Doctor en Ciencias Geológicas.

Dirigida por : Prof. Dr. J.M. Garcia-Ruiz

Dpto. de Cristalografía y Mineralogía  
Facultad de Geología  
Universidad Complutense  
MADRID - 1986

**A mis padres**

Quiero agradecer desde estas líneas la inestimable ayuda prestado por todas aquellas personas que de una manera u otra han colaborado en la realización de esta memoria.

Al Dr. M.A. Caballero, la Dra. M.A. Alvarez, A. Santos, y L. Gago, del Departamento de Geología de la Universidad de Cádiz, en el cual se realizó este trabajo.

Al Dr. J.M. García-Ruiz, director de esta Tesis, por su constante consejo y apoyo durante la realización de la misma.

Al Dr. J.M. Gomez de Salazar, del Departamento de Metalurgia de la Universidad Complutense, a D. Francisco Bernal y a Teresa, del Instituto de Higiene y Seguridad en el Trabajo, de Sevilla, y a la Dra. Pilar Candau, del Departamento de Botánica de la Universidad de Sevilla, por su inestimable ayuda en la realización de los estudios mediante microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de Rayos-X.

Al Dr. J. Fernandez, del Departamento de Histología de la Universidad Complutense, por permitirme disponer con total libertad del microscopio electrónico de barrido de este Departamento.

Al personal de los Departamentos de Química Física, Química Inorgánica, Física y Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Cádiz, por haber puesto a mi disposición algunas de las técnicas utilizadas en este trabajo.

La mecanografía de este trabajo ha sido realizado por Paloma, a quien agradezco especialmente su paciencia y esmero.

## INDICE

INTRODUCCION Y OBJETIVOS.....	1
1. ANTECEDENTES DEL CRECIMIENTO DEL $\text{CaCO}_3$ . TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.....	5
1.1. Introducción.....	5
1.1.1. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ en solución.....	5
1.1.2. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ por difusión.....	15
1.1.3. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ por otras técnicas.....	23
1.2. Experimental. Técnicas de crecimiento utilizadas.....	24
1.3. Técnicas auxiliares utilizadas en este estudio.....	28
1.3.1. Microscopía óptica.....	28
1.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	29
1.3.3. Difracción de Rayos-X.....	30
1.3.4. Espectroscopía de Infrarrojos.....	30
1.3.5. Fotodensitometría.....	31
2. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN DISTINTOS TIPOS DE GELES.....	32
2.1. Introducción.....	32
2.2. Experimental.....	33
2.2.1. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ en geles de Gelatina.....	34
2.2.2. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ en geles de Agar-Agar.....	39
2.2.3. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ en geles de T.M.S.....	40
2.2.4. Crecimiento de $\text{CaCO}_3$ en geles de Sílice.....	45
2.3. CONCLUSIONES.....	47
3. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ (CALCITA) EN GELES DE T.M.S....	50
3.1. Introducción.....	50

3.2. Influencia de las condiciones experimentales sobre los precipitados obtenidos.....	50
3.2.1. Experimental.....	50
3.2.2. Resultados.....	53
3.3. Cinética de crecimiento.....	59
3.3.1. Determinación de las velocidades de crecimiento....	59
3.4. Secuencias espaciales y temporales de crecimiento.....	63
3.4.1. Secuencias espaciales.....	63
3.4.2. Secuencias temporales.....	66
3.5. Procesos de recristalización.....	66
3.6. Caracterización morfológica y textural de los precipitados	80
3.6.1. Precipitados obtenidos en la experiencia PC-11.....	80
3.6.2. Precipitados obtenidos en la experiencia con placa en "U".....	107
4. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN GELES DE SÍLICE A pH 10.....	114
4.1. Precipitación y evolución espacio-temporal de la F.P. en experiencias con gel de Sílice a pH = 10.....	114
4.1.1. Difusión de $\text{CaCl}_2$ en gel de Sílice a pH = 10.....	125
4.1.2. Diferencias entre la evolución de la F.P. en geles de Sílice y de T.M.S.....	130
4.2. Influencia de las concentraciones de reactivos sobre los precipitados obtenidos en gel de Sílice a pH = 10.....	130
4.2.1. Diferencias morfológicas.....	135
4.3. Características morfológicas de los precipitados de $\text{CaCO}_3$ en gel de Sílice a pH = 10.....	137
4.3.1. Secuencias de disolución.....	146

5. NATURALEZA DE LOS ACMI, CRECIDOS EN GEL DE SILICE A pH 10.....	150
5.1. Introducción.....	150
5.2. Microscopía óptica y electrónica de barrido.....	150
5.3. Análisis por energía dispersiva de Rayos-X.....	156
5.4. Difracción de Rayos-X.....	160
5.5. Espectroscopía de Infrarrojos.....	168
6. PROCESOS MORFOGENETICOS EN ACMI DE $\text{CaCO}_3$ .....	177
6.1. Introducción.....	177
6.2. Secuencia espacial de crecimiento.....	177
6.3. Secuencias temporales de crecimiento.....	182
6.3.1. Agregados en corona.....	183
6.3.2. Romboedros agudos.....	185
6.3.3. Agregados en diábolo.....	188
6.3.4. Agregados aciculares laminares.....	191
6.4. Velocidades y cinética de crecimiento.....	191
6.4.1. Secuencias temporales de crecimiento de agregados crecidos sobre la interfase gel/vidrio.....	191
6.4.2. Secuencias temporales de crecimiento de agregados obtenidos dentro del gel.....	216
6.5. Formación del bandeado.....	224
6.6. Génesis y evolución de los "ojos", en agregados en gavilla	233
6.7. Tipos texturales en agregados aciculares de $\text{CaCO}_3$ .....	237
7. ANALISIS TEXTURAL DE LAS PRINCIPALES MORFOLOGIAS OBTENIDAS.....	240
7.1. Introducción.....	240
7.2. Análisis textural de los precipitados.....	241
7.2.1. Agregados compuestos.....	241

7.2.2. Romboedros y cristales de caras curvas.....	250
7.2.3. Agregados en "corona".....	258
7.2.4. Núcleos en "grano de arroz".....	260
7.2.5. Agregados en "roseta".....	262
7.2.6. Agregados en "piña".....	264
7.2.7. Agregados acicuñares.....	277
7.2.8. Otras morfologías.....	308
8. CONCLUSIONES GENERALES.....	310
9. BIBLIOGRAFIA.....	315



## INTRODUCCION Y OBJETIVOS

La técnica de crecimiento de cristales en geles se ha confirmado a lo largo de la historia de su utilización como un valioso elemento de trabajo con vistas a la simulación y mejor comprensión de los procesos de crecimiento que tiene lugar en medios naturales, tanto inorgánicos como orgánicos (García-Ruiz, 1982). No es posible olvidar una nueva línea de trabajo en la utilización de geles como es el uso de esta técnica en la síntesis a escala industrial de monocristales de sustancias de interés tecnológico (García-Ruiz et al., 1984). Esta nueva faceta, actualmente en desarrollo, parece presentar grandes perspectivas dada la mayor calidad y perfección cristalográfica de los cristales obtenidos (Lefauchaux et al., 1982) frente a otras técnicas, experimentándose incluso en condiciones de ingravidez, en base a la posibilidad de utilización de los actuales programas espaciales (Lind, 1978).

En este trabajo hemos centrado nuestra atención sobre el  $\text{CaCO}_3$ , sustancia presente tanto en medios inorgánicos como en biomineralizaciones. Su abundancia en la naturaleza hace que sea un compuesto de gran interés para petrólogos y mineralogistas (piénsese que las rocas carbonáticas, de las que el  $\text{CaCO}_3$  es el principal componente, constituyen aproximadamente el 4% de la corteza terrestre (Bathurst, 1975), así como para paleontólogos, biólogos y médicos, puesto que el  $\text{CaCO}_3$  constituye la mayor parte de las llamadas biomineralizaciones, tanto en organismos vivos como en fósiles, siendo además uno de los principales constituyentes de las mineralizaciones patológicas como por ejemplo en cálculos biliares (Watabe, 1974 y Pinto, 1976).

Se ha realizado inicialmente una recopilación

de los trabajos realizados hasta la fecha en la síntesis de  $\text{CaCO}_3$  mediante diferentes técnicas de crecimiento, entre las que se encuentra el crecimiento en geles (Capítulo 1). Dentro de esta técnica, se comparan los resultados obtenidos en la precipitación de  $\text{CaCO}_3$ , mediante el uso de diferentes tipos de geles (Capítulo 2). Dado que los resultados más interesantes aparecen asociados a geles de Tetrametoxisilano (T.M.S.) y gel de Sílice, se realizó un estudio detallado de la cinética de precipitación y los aspectos morfogénéticos presentados por los precipitados en estos dos tipos de geles (Capítulos 3 y 4).

Uno de los fenómenos más interesantes en la técnica de crecimiento de cristales en geles es la precipitación de los denominados "Agregados cristalinos de morfología inducida" (ACMI), morfologías que aparecen en el proceso de crecimiento de carbonatos de metales alcalinoterreos (Ca, Ba, Sr), en geles de Sílice, siempre que el pH de estos geles sea superior a 8.5 (García-Ruiz, 1980). La aparición de este tipo de agregados está relacionada con un proceso de inestabilidad química dentro del gel, en este rango de pH y dado que el objetivo de esta tesis se ha centrado en el estudio morfogénético y textural de estos, todas las experiencias fueron realizadas con geles a pH = 10, al objeto de demostrar si los inusuales procesos morfogénéticos observados en los ACMI están relacionados con la presencia de una fase silicatada producto de la inestabilidad química del gel de Sílice.

El siguiente objetivo de este trabajo ha consistido en la determinación de la influencia que las condiciones experimentales (concentración de los reactivos) ejercen sobre la morfología de los precipitados obtenidos y el emplazamiento de la zona de precipitación (F.P.) dentro de la columna de gel (Capítulo 4), contrastando estos datos experimentales

con los modelos teóricos propuestos hasta el día.

Dentro del estudio de los ACMI, uno de los puntos que necesitaban ser abordados con prioridad era el de la naturaleza estructural de las fases que los forman. Ello era debido a la dificultad de identificar las fases carentes de orden a larga distancia que actúan como matriz. Una vez puesto de manifiesto su similitud con los procesos de hidratación del cemento Portland, y con la formación de "Silica Gardens", se tenían una serie de compuestos que podían actuar como tipos de comparación para una identificación estructural. En el Capítulo 5, por tanto, se detallan una serie de esfuerzos dirigidos a solventar ese problema, que ha sido atacado mediante todas las técnicas analíticas a nuestro alcance, tales como la microscopía óptica y electrónica, la difracción de Rayos-X y la espectroscopía de infrarrojos.

El Capítulo 6 trata de la cinética de crecimiento y de la evolución temporal y espacial de los ACMI. La cinética de crecimiento ha sido estudiada a partir de secuencias microfotográficas de crecimiento de ACMI y de su comparación con los de monocristales de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en geles de T.M.S. El estudio de la evolución tanto temporal como espacial de estos agregados ha puesto de relieve los interesantes procesos morfogénéticos que sufren, cuyo estudio es de gran importancia para la comprensión de otros procesos similares, como son la biomineralización y la conducta de hidratación del cemento Portland, hasta el presente inexplicados.

En el Capítulo 7 se realiza un estudio textural mediante microscopía electrónica, apoyada en algunos casos en el análisis composicional por energía dispersiva de Rayos-X de las diferentes relaciones cristalográficas que pueden encontrarse entre los monocristales que forman

la agregación y entre estos y las fases desordenadas que actúan de soporte. Ha sido puesto de manifiesto la similitud entre los modelos texturales que a partir de esos análisis hemos propuesto y aquellos otros encontrados muy recientemente en carbonatos travertínicos (Folk et al., 1985) y en las capas prismáticas de algunos exosqueletos (Watabe, 1974).

## 1. ANTECEDENTES DEL CRECIMIENTO DEL $\text{CaCO}_3$ . TECNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.

### 1.1. INTRODUCCION

La precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en cualquiera de sus diferentes variantes polimórficas es un fenómeno de enorme interés en distintos sistemas geológicos, biológicos e industriales, como ya se ha explicado anteriormente.

En este sentido, se observa un creciente interés por aquellas líneas de investigación dedicadas a la aplicación y desarrollo de este tema, no solo desde diferentes puntos de vista sino incluso en base a la utilización de diferentes técnicas, en un intento de contribuir a solucionar problemas tales como: dinámica y mecanismos de crecimiento, efectos de impurezas, síntesis de cristales y/o agregados mediante diferentes métodos de crecimiento, estudios morfológicos y texturales de agregados y cristales naturales tanto de origen inorgánico como orgánico, etc.

Teniendo en cuenta la amplitud del tema y puesto que el objeto de esta Tesis se basa en la síntesis y el estudio de cristales y agregados de  $\text{CaCO}_3$ , hemos creído oportuno realizar una recopilación lo más resumida posible, de aquellos trabajos y tipos de técnicas de crecimiento que se utilizan en el momento actual.

#### 1.1.1. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN SOLUCION.

Este método ha sido el más utilizado en el estudio y síntesis del  $\text{CaCO}_3$ , y en consecuencia son numerosísimos los trabajos publicados que se dedican a su aplicación.

En cuanto al crecimiento en solución se han desarrollado multitud de técnicas diferentes, si bien todas ellas se pueden englobar en dos grandes grupos:

- A. Precipitación por mezcla de dos soluciones.
- B. Precipitación por burbujeo de  $\text{CO}_2$  sobre una solución.

A. Precipitación por mezcla de dos soluciones.

Se basa en la mezcla de dos soluciones de sales solubles de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{=}$  produciéndose una reacción de doble descomposición que origina un compuesto soluble y otro insoluble que precipita y que en este caso será el  $\text{CaCO}_3$ .

A este respecto, diferentes autores realizan experiencias sobre el efecto de las variaciones de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la fase gaseosa en contacto con la solución, al igual que ocurre en las aguas naturales.

Sin embargo, existe la posibilidad de variación de otros parámetros, tales como:

- agitación rápida, lenta o nula, de la solución madre.
- adición de las dos soluciones reactantes a una tercera formada por  $\text{H}_2\text{O}$ , agua de mar, etc.
- adición de una de las dos soluciones reactantes sobre la otra.
- posibilidad de adición de aditivos a las soluciones reactantes.
- utilización de diferentes velocidades de adición de una solución en la otra.

Un dispositivo experimental típico de estas técnicas puede ser el utilizado por De Keyser y Degueldre (1950) que se observa en la Fig. 1.1.

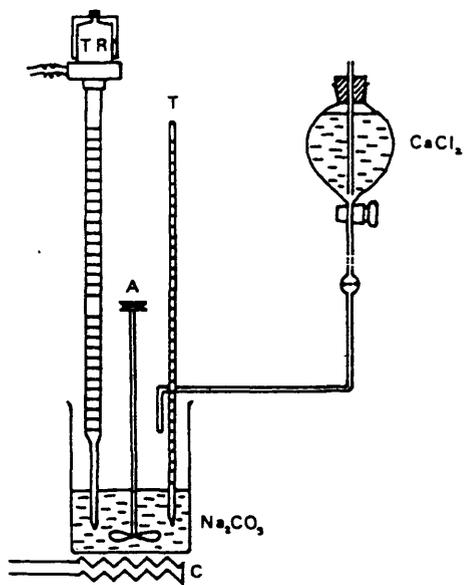


Figura 1.1. Dispositivo experimental basado en la mezcla de dos soluciones.  
(De Keyser y Degeldre, 1950). T.R.: Termoregulador; T: termómetro; A: Agitador; C: Placa calefactora.

#### B. Precipitación por burbujeo de CO<sub>2</sub>.

Se basa en someter una solución que contiene iones Ca<sup>2+</sup> a un burbujeo de CO<sub>2</sub>, con lo que se produce por reacción entre ambos y precipita CaCO<sub>3</sub>; Bischoff (1968) hace burbujear CO<sub>2</sub> en una solución de NH<sub>4</sub>OH + CaOH<sub>2</sub>, produciéndose grupos CO<sub>3</sub><sup>=</sup> al reaccionar el CO<sub>2</sub> con los iones OH<sup>-</sup>. Girou (1970) obtiene los precipitados de CaCO<sub>3</sub> mediante una brusca variación de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa en equilibrio.

Un dispositivo representativo de esta técnica es el utilizado por Cailleau, Girou y Humbert (1982) que se observa en la Fig. 1.2. En este, la celda de crecimiento y un humidificador son mantenidos a temperatura constante mediante el uso de una baño termostataado, haciendo burbujear el CO<sub>2</sub> desde el fondo de la celda y controlando en su interior el pH y la conductividad. Es posible asimismo extraer muestras de la solución durante el tiempo de experiencia.

Dada la imposibilidad de realizar una descripción y clasificación sistemática de la gran cantidad de trabajos existentes sobre este tema, se ha optado por seguir una clasificación cronológica, especificando en cada caso el tipo de técnica empleada, así como las variables utilizadas en la experiencia y los resultados obtenidos en esta.

Así pues, caben citarse a continuación los siguientes trabajos realizados desde 1837 hasta la actualidad:

Rose (1837) obtiene romboedros primitivos de Calcita, a T ambiente, por vía húmeda, sin especificarse la técnica concreta usada.

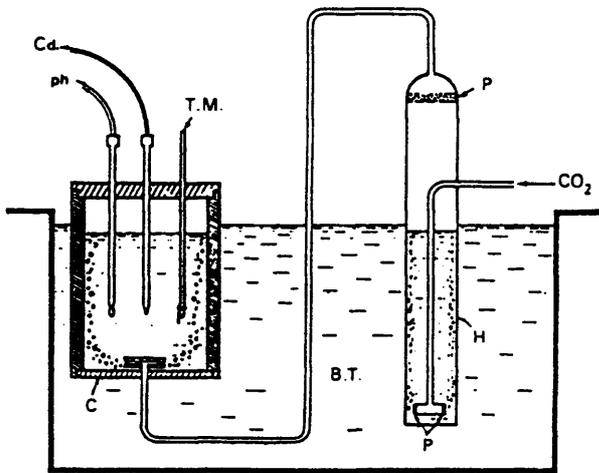


Figura 1.2. Dispositivo experimental de burbujeo de  $\text{CO}_2$  sobre una solución. (Cailleau, Girou y Humbert, 1982). pH: pH metro; Cd: Conductímetro; T.M.: Toma de muestras; B.T.: Baño termostático; C: Célula de crecimiento; H: Humificador; P: Placas porosas.

Rose (1838) obtiene cristales de Calcita a T ambiente y agujas de Aragonito en soluciones calientes, usando el método de escape de  $\text{CO}_2$  en soluciones de Bicarbonato Cálcico y la mezcla de soluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CO}_3\text{NH}_4$ .

Bourgeois (1886) utiliza un método de vía húmeda basado en la precipitación por el Carbonato Amónico de una solución salina sobrecalentada; en tubo cerrado y tras varios calentamientos a  $150^\circ\text{C}$ , obtiene romboedros primitivos de Calcita.

Roques (1975), donde se citan trabajos de: Johnston (1916) que obtiene las tres variedades polimórficas añadiendo lentamente soluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) en  $\text{H}_2\text{O}$ , a diferentes temperaturas.

MacKensie (1923) utiliza burbujeo de  $\text{CO}_2$  sobre una solución de  $\text{CaO}$  (0.1 - 0.6 N) con Sacarosa como aditivo y mezcla de soluciones al 10% de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Gibson (1925) mezcla lentamente soluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) en  $\text{H}_2\text{O}$  bajo agitación suave, a  $60^\circ\text{C}$ , obteniendo Vaterita y Aragonito.

Hume y Jopley (1926) (1927) utilizan burbujeo de  $\text{CO}_2$  sobre soluciones de  $\text{CaO}$  y  $\text{CaCl}_2$ , utilizando como aditivos sacarosa,  $\text{NaOH}$  y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Brooks (1950) hace diferentes experiencias utilizando mezclas de soluciones de  $\text{CaCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{MgCl}_2$  (0.1 N) con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.1 N), bajo agitación usando Calgón o  $\text{NaCl}$  como aditivos, obteniendo Hexahidrocalcita, Vaterita, Calcita y Monohidrocalcita.

De Keyser y Degueudre (1950) mezclan soluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 N) bajo agitación constante a 1 atmósfera de presión y a temperaturas comprendidas entre  $20$  y  $100^\circ\text{C}$ , obteniendo Calcita, Aragonito y Vaterita.

Zeller y Wray (1956) realizan la síntesis de los tres polimorfos añadiendo

lentamente (2 ml/min) una solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) a otra de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (1-0.1 M) a diferentes temperaturas, observando el efecto de impurezas de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y el pH sobre la abundancia aparente de cada uno de estos polimorfos.

Wray y Daniels (1957) siguen el método anterior, ajustando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 M) a una solución de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0.1 M), a razón de 5 ml/min., obteniendo las tres variedades polimórficas para unas temperaturas comprendidas entre 30 y 50°C.

Lippman (1959) obtiene Monohidrocalcita por precipitación en un recipiente cerrado, conteniendo en solución acuosa  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{KOCN}$ , a 20°C, añadiendo como aditivo  $\text{MgSO}_4$ .

MacConnel (1960) sintetiza Vaterita mediante adición de  $\text{CaCl}_2$  (0.1 M) bajo agitación a una solución de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al 25% en peso, utilizando como aditivo Calgón, a 60°C.

Kitano y Hood (1962) sintetizan las tres variantes a partir de agua de mar, determinando que la aparición del Aragonito solo está favorecida por la presencia del ión Mg y la de la Calcita por el ión Sr. Utilizan el procedimiento de burbujeo de  $\text{CO}_2$  para la precipitación.

Deer, Howie y Zussman (1962) mezclan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.5 N) y  $\text{CaCl}_2$  (2 N) obteniendo, a 50°C, un precipitado gelatinoso de Vaterita.

Peterson (1962) obtiene Monohidrocalcita mezclando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) y  $\text{CaCl}_2$  (0.1 M), utilizando como aditivo  $\text{MgCl}_2$  (0.1 M), a T ambiente.

Kinsman y Holland (1962) obtienen Calcita, Aragonito, Vaterita y Monohidrocalcita, añadiendo  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  al agua de mar, usando  $\text{SrCl}_2$  como aditivo.

Van Tassel (1962) mezcla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ , añadiendo como aditivo  $\text{MgCl}_2$ , a T ambiente, obteniendo Monohidrocalcita, Aragonito y Calcita.

Kamni (1963) obtiene Calcita, Vaterita y Aragonito por mezcla de  $\text{CaCl}_2$  (0.1 M) con  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) a T comprendidas entre 25 y 60°C.

Bischoff (1968) utiliza un método híbrido consistente en la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado a una solución de  $\text{CaCl}_2$ , sometiendo el conjunto de la solución a burbujeo de  $\text{CO}_2$ , con lo que obtiene Vaterita a T ambiente.

Roques (1964) obtiene Vaterita y Calcita a una T de 10°C y una presión de  $\text{CO}_2$  de  $3 \cdot 10^{-4}$  -  $10^{-1}$  atmósferas, en un recipiente de PVC, por inyección de este gas sobre una solución de Bicarbonato Cálcico. Posteriormente, introduce en el sistema el efecto de la caída de P de  $\text{CO}_2$ , obteniendo a 30°C solo Calcita. Asimismo, al utilizar a 16°C Mg, Co, Ni, Zn, K y Mn como impurezas obtiene precipitados aragoníticos prioritariamente, mientras que usando Na, Pb, Cd y Sr, los precipitados son calcíticos.

Kitano y Hood (1965) obtienen Vaterita y Aragonito a T ambiente a partir de una solución de Bicarbonato Cálcico a la que se añadieron compuestos orgánicos como aditivos.

Kinsman (1965) somete a una P superior a la normal agua de mar con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ó  $\text{NaHCO}_3$  y después desgasifica, produciendo la precipitación, a 15°C, de Aragonito y algo de Calcita.

Simkiss (1966) sintetiza a 24°C Calcita y Vaterita, a partir de agua de mar sin  $\text{Mg}^{++}$ , bajo agitación y con NaOH para atrapar el  $\text{CO}_2$ .

Tsue Holland (1966) obtiene Calcita a partir de mezclas de soluciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{ZnCO}_3$ , a pH inicial de 3-4 y T de 50-250°C, usando como aditivos distintas sales de Calcio de los ácidos propiónico, trifluoacético y tricloroacético. El método está basado en la lenta producción de iones carbonatos.

Glober-Sippel (1967) sintetizan Calcitas magnesianas a T ambiente, con un

0-3% en peso de  $MgCO_3$ , por el método de variación de la P de  $CO_2$ .

Lucas (1967) sintetiza Vaterita a T ambiente mediante la mezcla de  $CaCl_2$  y  $Na_2CO_3$ . También utiliza el método de burbujeo de  $CO_2$  sobre agua.

Northwood y Lewis (1968) utilizan  $Ca(OH)_2$  y  $CO_2$ .

Bishoff y Fyfe (1968) obtienen los 3 polimorfos, y demuestran que el Mg aumenta el tiempo de germinación de la Calcita, favoreciendo la formación de Aragonito.

Dickens y Brown (1970) añaden Calgón a una solución de  $CaCl_2$  obteniendo un gel inicial que produce Monohidrocalcita en 6 días y Hexahidrocalcita después de varios meses, a una T de 3-5°C.

Chave y Suess (1970) obtienen Aragonito a partir de agua de mar y  $Na_2CO_3$  (0.1 M).

Malone y Towe (1970) sintetizan Struvita, Monohidrocalcita y Calcita altamente magnesiana, a partir de una solución de agua de mar a pH=7.7 con un 1% de bacterias anaerobias a T de 23-25°C.

Kitano (1971) obtiene para T de 20°C, Calcita, Aragonito y Calcitas de alto y bajo contenido en Mg, partiendo de una solución de Bicarbonato Cálcico y usando como aditivos  $SrCl_2$ ,  $MgCl_2$ , Citrato Sódico,  $BaCl_2$ , e isótopos de  $Sr^{++}$  y  $Ba^{++}$ , como trazadores.

Girou (1971) utiliza el método de precipitación por caída parcial de la presión de  $CO_2$  en una solución de Bicarbonato Cálcico para obtener Vaterita y Calcita a 10°C; Calcita, Vaterita y Aragonito a 30°C; Aragonito y Calcita a 50°C y Aragonito a 80°C.

Reddy y Nancollas (1971) sintetizan semillas de Calcita a P y T ambientales,

a partir de la mezcla de soluciones de  $\text{CaCl}_2$  (0.2 M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.2 M). Además realizan un estudio sobre las condiciones de crecimiento de la Calcita, introduciendo estas semillas en una solución de Bicarbonato Sódico (0.02 M) y  $\text{CaCl}_2$  ( $8 \times 10^{-4}$  M), a 25°C y pH constante.

Alexanderson (1972) estudia la precipitación de Aragonito y Calcita Magnésiana, a partir de agua de mar sobresaturada.

Schott (1973) utiliza el método de precipitación en medio poroso por termodifusión a 42.5°C, obteniendo Calcita, después de 2700 horas de experiencia. Como medio poroso utiliza Corindón artificial junto con agua destilada y Calcita finamente pulverizada.

Roques y Girou (1974) obtienen Calcita a 10, 30 y 70°C añadiendo cierta cantidad de polifosfatos a una solución de Bicarbonato Cálcico, antes de la germinación; Calcita y Aragonito (este solo a 70°C), también a 10, 30 y 70°C, añadiendo los polifosfatos durante el crecimiento, y Vaterita, Calcita y Aragonito añadiendo un polielectrolito antes de la germinación para las mismas temperaturas.

Con posterioridad al año 1975, caben citarse como más interesantes, los siguientes trabajos sobre el tema:

Ferguson, Bubela y Davies (1978) emplearon dos métodos de síntesis: a) escape de  $\text{CO}_2$  en una solución de agua de mar y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.25 M) a  $20^\circ\text{C} \pm 5$  / P normal; b) adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gota a gota en una solución de agua de mar sobresaturada, con un pH inicial de 9.2.

Estos autores obtienen, por orden de abundancia: Aragonito, Calcita, Monohidrocalcita y Calcita de bajo Mg. Además introducen como aditivos compuestos orgánicos, estudiando su papel en la génesis de

ooides, esferulitos y agregados de carbonato sintéticos.

Devery y Ehlmann (1981) utilizan la técnica de mezclas de soluciones bajo agitación continua de Cloruro de Ca y Mg, en diferentes proporciones, con otra de Bicarbonato Sódico, a 25°C y 1 atmósfera, con un pH inicial de 8.4.

Estos autores obtienen Calcita, Calcitas de bajo y alto contenido en Mg y algo de Aragonito.

Lipmann (1982) realiza una revisión de los conocimientos existentes hasta la fecha sobre la nucleación y precipitación polimórfica de los minerales carbonatados.

Söhnel y Mullin (1982) obtienen mediante la mezcla de soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (0.01 M), bajo agitación rápida y a T ambiente, un gel amorfo inicial, que tras algún tiempo se transforma en esferulitos de Monohidrocalcita, esferulitos de Vaterita y romboedros de Calcita.

#### 1.1.2. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ POR DIFUSION.

- DIFUSION EN GELES: en este caso el único medio de transporte de materia será la difusión, se basa en una doble reacción de descomposición de dos sales solubles de cuyos productos resultantes precipitará el carbonato. En esta técnica, tanto el transporte como la reacción y posterior precipitación se realizan dentro del gel, que actúa como una red porosa tridimensional. Dentro de esta técnica existen diferentes variantes, de las cuales cabe citarse:

METODO DE DOBLE DIFUSION, en la que se utiliza un tubo en "U" dentro del cual se hace gelificar el sol, introduciéndose después en ambas ramas laterales las soluciones reactantes. Henisch (1970), Patel (1972), García-Ruiz (1980) (1982), etc. Un dispositivo típico aparece en la Fig. 1.3.

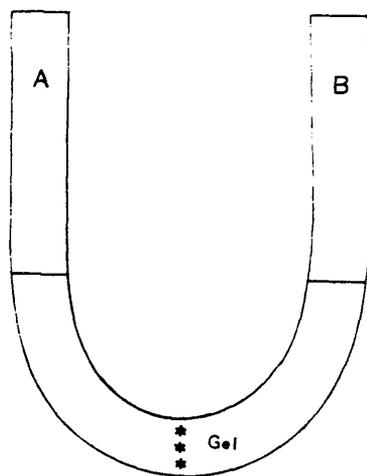


Figura 1.3. Dispositivo de tubo en "U". Técnica de doble difusión. (Henisch, 1970). A, B: Soluciones reactantes.

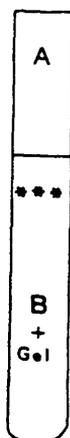


Figura 1.4. Dispositivo de difusión simple. (Henisch, 1970).

METODO DE DIFUSION SIMPLE. Se usa un tubo de ensayo, dentro del cual se hace gelificar el sol más una de las soluciones reactantes que previamente se ha mezclado con él, introduciendo después sobre el gel la otra solución reactante, McCauley y Roy (1974), Holmes (1917), Fisher y Simons (1926). Un dispositivo experimental tipo de esta técnica aparece en la Fig. 1.4.

TECNICA HIBRIDA DE DIFUSION. Consiste en disponer dos columnas de un gel inerte entre las soluciones reactantes y la celda de crecimiento, que contiene  $H_2O$  destilada, de tal forma que estas soluciones difundan lentamente a través del gel y sean aportadas lentamente al agua contenida en la celda de crecimiento, reaccionando entre sí dentro de ella y precipitando. Esta técnica fué utilizada por Nickel y Henisch (1969) para el crecimiento de cristales de Calcita. (Fig. 1.5.).

Hay otra variante en esta técnica en la que se introduce una agitación dentro de la celdilla de crecimiento, con lo que el aporte de material al núcleo de crecimiento será por aducción a favor de un gradiente hidrostático, como en el dispositivo experimental utilizado por Arend et al. (1972) (Fig. 1.6), que tiene la peculiaridad de que las ramas laterales donde se depositan las soluciones reactantes son de gran altura, lo que facilita el efecto de la presión hidrostática sobre el transporte de materia.

- DIFUSION EN AGUA. Según este método se producen, a partir de una reacción de doble descomposición, dos nuevos compuestos, uno de los cuales es soluble y permanece disuelto, mientras que el otro ( $CaCO_3$ ) precipitará. La diferencia con el crecimiento en solución estriba en que aquí el transporte de materia se realiza principalmente por difusión de las dos soluciones reactantes en el agua, siendo más lenta la reacción y por tanto diferente el producto cristalino obtenido.

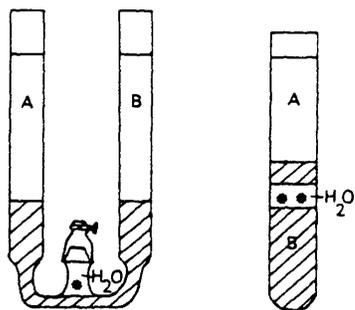


Figura 1.5. Técnica híbrida. Dispositivos de difusión utilizados por Nickel y Henisch (1969). A, B: Soluciones reactantes.

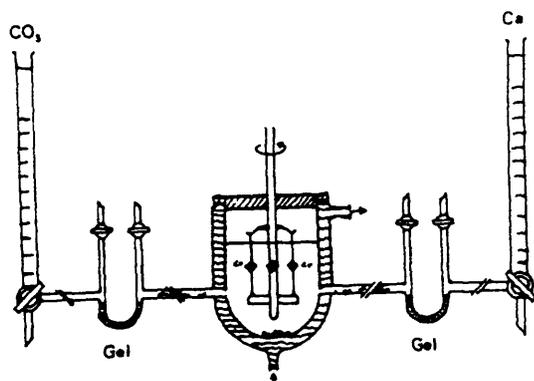


Figura 1.6. Dispositivo de técnica híbrida de difusión utilizado por Arend et al. (1972). Cr: Semillas.

Pobeguin (1954) utiliza un dispositivo consistente en 2 vasos de precipitados, uno de ellos mayor que el otro, dentro del cual se introduce el pequeño, apoyando sobre este un disco circular de vidrio de diámetro algo menor que el del vaso grande y con un orificio circular de 1 cm de diámetro en el centro. Las soluciones reactantes (sales de Ca y  $\text{CO}_3$ ), se disponen en el fondo de cada uno de los vasos, tras lo cual se vierte sobre ellos muy lentamente  $\text{H}_2\text{O}$  destilada hasta que cubra el disco de vidrio a la cual se puede añadir previamente un indicador coloreado del pH para observar los cambios de este durante el proceso. Los precipitados se depositan en la superficie superior e inferior del disco de vidrio y presentan un mayor tamaño de grano y mejor cristalinidad que los obtenidos por precipitación de soluciones (Fig. 1.7.).

#### - DIFUSION A TRAVES DE MEMBRANA.

Lendvay (1970) utiliza como medio de difusión una columna de agua, depositando en ambos extremos de ella bolsas permeables conteniendo las soluciones reactantes.

Goggetheim y Bahnck (1974) diseñaron un dispositivo para crecimiento de sustancias insolubles en el cual la difusión se produce a través de una membrana de Teflón, que previamente se intercaló entre las dos soluciones reactantes (A y B). (Fig. 1.8.)

Se describen a continuación los principales trabajos de síntesis de  $\text{CaCO}_3$  por la T.C.C.G. hasta el momento actual.

Los primeros trabajos de síntesis del  $\text{CaCO}_3$  mediante la técnica de difusión en geles corresponden a D'Ord (1873), que utilizó geles de gelatina en un intento de aproximación a la génesis de cálculos

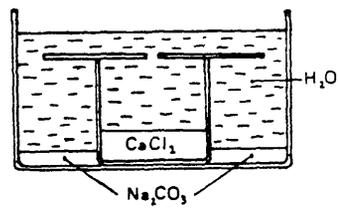


Figura 1.7. Dispositivo experimental basado en la difusión a través de agua. (Pobeguín, 1954).

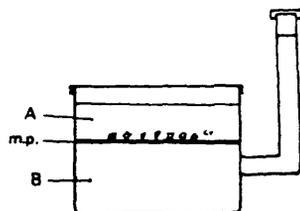


Figura 1.8. Dispositivo de difusión a través de una membrana. (Goggetheim y Bahnck, 1974). A, B: Soluciones reactantes; m.p.: Membrana porosa.

renales.

Fisher y Simons (1926) obtienen Calcita en geles activos de sílice acidificados con Acido Acético y Acetato de Calcio (1 N), sobre el que se puso una solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .

Morse y Donnay (1931) también utilizan el método del gel activo, diluyendo en un gel de gelatina una de las dos sales a reaccionar,  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  y depositando la otra solución  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  sobre la columna del gel una vez producida la gelificación de este; obtienen romboedros primitivos, agregados fibrorradiados, esferulitos, granos fusiformes, agregados arborescentes de 6 ramas y formas individuales de caras planas o curvas, todos formados por Calcita.

Vand, Henisch y McCauley (1963) indican, en un estudio preliminar sobre el crecimiento de diversas sustancias débilmente solubles, incluido el  $\text{CaCO}_3$ , la idoneidad de la técnica de crecimiento en gel de sílice, para el estudio de los problemas del  $\text{CaCO}_3$  en sus tres variantes polimórficas.

McCauley (1965) sintetiza en geles las tres variantes polimórficas del  $\text{CaCO}_3$ , estudiando su nucleación, crecimiento y dopado.

McCauley y Roy (1965) (1966 a) (1966 b) estudian los efectos del control epitaxial, las impurezas, el pH y las concentraciones de los reactantes, sobre la formación de fases y el crecimiento cristalino de los polimorfos del  $\text{CaCO}_3$ .

Nickel y Henisch (1969) sintetizan  $\text{CaCO}_3$  en geles.

Henisch (1970) describe en su libro "Crystal Growth in Gels" el crecimiento de Calcita, en gel de Sílice, a  $\text{pH} = 7 - 8$  y  $T$  ambiente; deduciendo que a  $T$  altas (de aprox.  $70^\circ\text{C}$ ) se favorecería la formación de Aragonito. En este trabajo se describe también el fenómeno de absorción y englobamiento del gel por los cristales de Calcita al crecer, lo que se demuestra experimentalmente

atacando estos cristales con  $\text{ClH}$  y observando un resto o esqueleto de gel de Sílice, con la misma morfología del cristal una vez disuelto todo el carbonato de este.

Barta y Zemlicka (1971) determinan los parámetros óptimos para el crecimiento de Calcita en gel de Sílice en: Temperatura de  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7-8$ , densidad del gel entre  $1.04 - 1.06 \text{ grs/cm}^3$ , gel saturado en Sacarobiosa y con una solución de  $0.01 - 0.1 \text{ mol\%}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ , que evitará centros de nucleación indeseables. Estos autores deducen también que a temperaturas altas ( $40 - 70^\circ\text{C}$ ) es de esperarse la aparición de Aragonito.

Schwartz, Eckart, O'Connell y Francis (1971) sintetizan Vaterita y Calcita en gel de Sílice, determinando que las velocidades de crecimiento de ambas fases están en función de los valores del  $\text{pH}$ . Para valores de  $\text{pH} \leq 4.7$  se favorecería el crecimiento de Vaterita, mientras que para valores  $> 4.7$  se favorecería el de la Calcita.

Kirov, Vesselinov y Cherneka (1972) utilizan diferentes métodos de crecimiento como son: gelatina, agua, glicerina y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Obtienen cristales de Calcita con dos tipos diferentes de hábito, deduciendo que este dependerá de la relación entre las concentraciones de  $\text{CO}_3^{=}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  en el medio, así como de los cambios en la sobresaturación.

McCauley y Roy (1974) sintetizan las tres variantes polimórficas en gel de Sílice, en un amplio rango de  $\text{pH}$  y diferentes concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ambiente y mediante diferentes técnicas de difusión en geles. Atribuyen la aparición y estabilidad de los diferentes polimorfos al  $\text{pH}$  y gran parte de las morfologías obtenidas al contenido en impurezas de la fase cristalizada.

García-Ruiz y Amorós (1980) obtienen los tres polimorfos del  $\text{CaCO}_3$  en gel

de Sílice. En este trabajo se describe el fenómeno de formación de los denominados "Agregados cristalinos de morfología inducida" (ACMI), formados en este tipo de gel a  $\text{pH} > 8$ . En estos agregados, formados fundamentalmente por Calcita aparece, una vez atacados con  $\text{ClH}$ , una matriz o membrana de la misma morfología inicial del agregado y que parece estar formada por un polisilicato, condicionando la morfología del agregado de carbonato.

Krishnan, Gnanam, Ramasamy y Laddha (1981) obtienen cristales de Calcita en gel de Agar al 1% en peso impregnado con Acetato de Calcio (0.005 M), sobre el que se añadió  $\text{NH}_3\text{CO}_3$  (1.5 M). En este trabajo se estudia el efecto de impurezas sobre la precipitación periódica del carbonato en el gel.

Dominguez y García-Ruiz (1983) sintetizan Calcita en gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$  y T ambiente, obteniendo secuencias espaciales y temporales de los diferentes precipitados obtenidos.

### 1.1.3. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ POR OTRAS TECNICAS.

#### A.- Crecimiento hidrotermal.

En este caso se utilizan ciertos solventes del  $\text{CaCO}_3$ , como es el  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; se trabaja a temperaturas de 400 - 600°C y 1.4 - 2 kbar de presión. El aparato utilizado para esta síntesis consiste en autoclaves de tamaño variable donde se introducen semillas de Calcita en la solución de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , utilizando como nutriente Calcita natural (Kinloch et al., 1974). Balascio y White (1974) obtienen monocristales de Calcita de 10 x 10 mm utilizando como solvente  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a una T de 900°C.

#### B. Crecimiento por fusión.

Bourgeois (1886) cristaliza romboedros de Calcita

en un seno fundente formado por ClNa y ClK. Nester y Schroeder (1967) sintetizan monocristales de Calcita de hasta 10 x 10 x 1 mm, a partir de un fundido de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  en proporción 1:1, desde 800°C hasta la temperatura ambiente, con atmósfera de  $\text{CO}_2$ .

Una variante de esta técnica es la empleada por Brissot y Belin (1971) que utilizando también una mezcla de  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y atmósfera de  $\text{CO}_2$ , realizan una fusión por zonas de esta, sobre una semilla de Calcita. La temperatura utilizada es de 700 - 800°C y la presión de  $\text{CO}_2$  de 1 - 2 atm. Obtiene monocristales de Calcita de 30 mm de longitud y 10 mm de diámetro.

#### 1.2 EXPERIMENTAL. TECNICAS DE CRECIMIENTO UTILIZADAS.

Para la realización del presente trabajo se han utilizado fundamentalmente dos dispositivos experimentales: tubo en "U" (T.U. en adelante) y placas, basados en la misma técnica experimental de doble difusión o difusión encontrada.

Esta técnica fué elegida para tal fin en base a las ventajas que representa para la síntesis del  $\text{CaCO}_3$ , como son:

- buen simulador de procesos naturales, tanto inorgánicos como orgánicos.
- hace posible el control de los parámetros que intervienen en los procesos de nucleación y crecimiento de los cristales (T, concentración de las soluciones reactantes, pH, tipo de transporte, etc.)
- producción de cristales de buen tamaño y perfección, superior a los obtenidos por las técnicas de crecimiento en solución.
- fácil preparación y manejo, así como un costo relativamente bajo.

El dispositivo del tubo en "U", Fig. 1.9., corresponde aproximadamente con las medidas usadas habitualmente por otros autores (Henisch (1970), García-Ruiz (1979), Lopez-Valero (1979)). La parte horizontal es rellena por el sol, que tras gelificar forma una columna de gel de 110 mm de longitud y 12 mm de diámetro. Una vez producida la gelificación, son depositadas en las ramas laterales las soluciones reactantes, siguiendo luego la observación de los precipitados que se produzcan, por medio de un estereomicroscopio o un microscopio óptico hasta finalizar el experimento.

El dispositivo de placa, Fig. 1.10., ha sido desarrollado para este trabajo y consiste en dos placas de vidrio de 1 mm de espesor, colocadas paralelamente y separadas entre sí 3 mm por unas varillas de plástico de sección cuadrada o por silicona. Con estas varillas se ha formado entre las placas de vidrio una forma de "U", lo que hace este dispositivo prácticamente igual al anterior con la salvedad de que presenta dos grandes ventajas sobre él:

- a) mejora ostensiblemente la observación microscópica de los precipitados que se producen en el interior del gel, ya que es menor el espesor de la columna de gel (3 mm) y de las paredes del vidrio del dispositivo, no produciéndose por otra parte, ningún tipo de distorsión en la imagen debida a la curvatura de las paredes de vidrio del tubo en "U".
- b) facilita la extracción del gel y los precipitados obtenidos, una vez finalizado el tiempo de experiencia.

En este dispositivo, al igual que en el tubo en "U", se deposita el sol en la parte horizontal de la "U" y una vez producida la gelificación, las soluciones reactantes en las ramas laterales de esta. La columna de gel producida tiene 110 x 50 x 3 mm, siendo de 3 cc<sup>3</sup> la capaci-

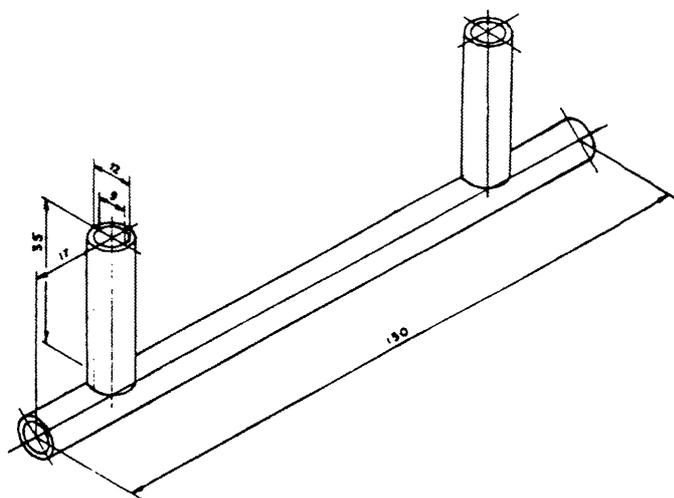


Figura 1.9. Esquema del dispositivo de tubo en "U" utilizado. (Lopez-Valero, 1979). (Todas las medidas en mm).

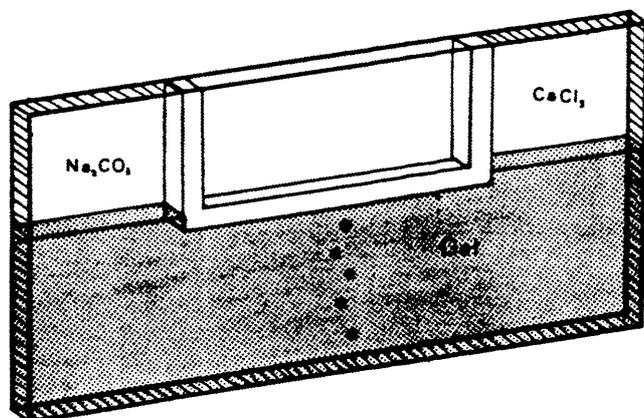


Figura 1.10. Dispositivo de placa en "U".

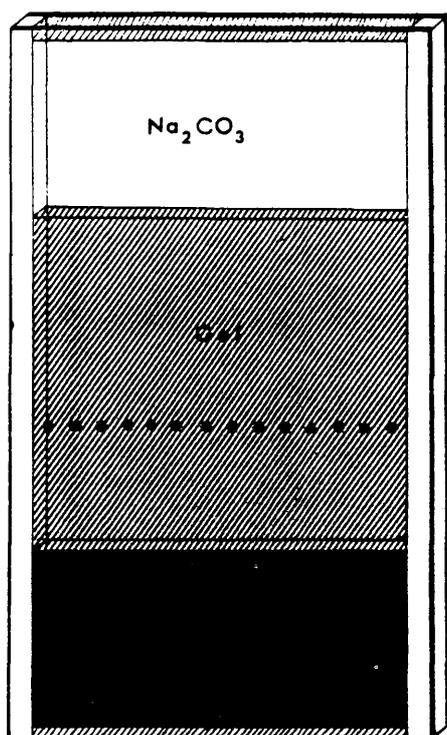


Figura 1.11: Dispositivo de placa vertical (escala real).

● : Precipitados.

dad de cada rama lateral, donde se alojan las soluciones reactantes. En posteriores fases del trabajo, debido a la aparición de nuevos problemas de experimentación, se han desarrollado variantes sobre este dispositivo inicial, modificando el tamaño de las placas y la distribución de la columna de gel dentro de estas. Una de estas variantes, que hemos denominado placa vertical, aparece en la Fig. 1.11.

### 1.3 TECNICAS AUXILIARES UTILIZADAS EN ESTE ESTUDIO.

#### 1.3.1. MICROSCOPIA OPTICA

Mediante esta técnica, se ha seguido y fotografiado la evolución temporal de los precipitados aparecidos tanto en los tubos en "U" como en las placas.

Se han utilizado para ello un microscopio NIKON-DIAPHOT y un estereomicroscopio ZEISS DRC, ambos provistos de cámara fotográfica, así como un microscopio OLYMPUS BHSP, provisto de sistema fotográfico automatizado OLYMPUS PH-10 ADS. La obtención de secuencias fotográficas a intervalos constantes sobre un mismo precipitado en crecimiento, se ha realizado mediante el uso de una unidad de control del lapso de tiempo OLYMPUS PM-IVM, con paso automático de película, lo que ha permitido, por ejemplo, realizar secuencias de 60 horas con fotogramas cada hora.

Para la extracción y limpieza de los cristales inmersos en el gel se utilizó el mismo estereomicroscopio ZEISS DRC, utilizando dispositivos de luz transmitida y luz diagonal, según los casos.

Las fotografías realizadas con nícoles cruzados se realizaron tanto en el microscopio NIKON-DIAPHOT (una vez adaptado a éste

un sistema de filtro polarizadores) como en el OLYMPUS, utilizando en este caso un módulo de medición de temperatura de color.

#### 1.3.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Esta técnica ha sido de gran utilidad para la observación en detalle de todas las texturas y morfologías de los precipitados obtenidos en el trabajo. Además se utilizó un dispositivo de análisis químico cualitativo mediante energía dispersiva de Rayos-X (EDAX), acoplado a uno de los microscopios utilizados, para realizar análisis micropuntuales de determinadas zonas de los cristales y agregados obtenidos. En ciertos casos, se ha utilizado uno de estos dispositivos de análisis para la realización de "mapping" de distribución de elementos, sobre la muestra estudiada, para el Ca y el Si.

Se han utilizado los siguientes aparatos: microscópio JEOL J.E.M. S-1, microscopio HITACHI HHS-2R, con dispositivo EDAX mod. 505, microscópio JEOL JSM-T 100 y microscópio JEOL JSM-35 C.

Los cristales y agregados se pegaron a portamuestras de aluminio, mediante cinta doblemente adhesiva o tintura de plata, tras lo cual se realizó la metalización de la muestra con la técnica de evaporación en vacío, usando un metalizador de alto vacío HITACHI HUS-4 GB y la técnica de Sputtering, con un aparato ION SPUTTER JEOL JFC 1100. En ambos casos, se metalizó con Au. En los casos en que los precipitados se hallaban "in situ", es decir sobre la placa de vidrio del dispositivo de crecimiento, ésta fué cortada en pequeñas porciones y cada una de ellas pegada al portamuestras de Aluminio mediante el uso de tintura de plata, y posteriormente metalizado el conjunto con Au.

El voltaje de aceleración empleado fué de 10, 15 y 25 KV, según los aparatos utilizados y la muestra en estudio.

Las fotografías se realizaron con una cámara CANON FTb de 35 mm en el microscópio HITACHI y película KODAK TRI-X de 400 ASA.

En los microscópios JEOL, la cámara usada fué una MAMIYA 6x7 con película de 60 mm: KODAK TXP 220 de 400 ASA, AGFA de 100 ASA, ILFORD FP-4 de 125 ASA, VALCA F 22 de 125 ASA y POLAROID.

#### 1.3.3. DIFRACCION DE RAYOS-X

Se han usado los métodos de polvo y cámara de Debye-Scherrer.

El aparato utilizado en un SIEMENS KRISTALLOFLEX 810, con radiación de Cu filtrada con Ni, con un voltaje de 40 KV y 30 mA y un registrador KOMPENSOGRAPH X-T SIEMENS. En el difractograma de polvo, el barrido se hizo de 2 a 70°, con una velocidad de 1°/minuto.

La cámara de Debye-Scherrer es una PHILLIPS PW 1002, usando el mismo equipo generador e igual radiación que en el caso anterior.

#### 1.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS.

Con el uso de esta técnica se ha determinado la naturaleza de los precipitados de carbonato obtenidos y de las membranas de los ACMI. Su utilización para la determinación química cualitativa de la composición de estas membranas ha estado debida a la imposibilidad de un análisis cualitativo de estas por el método de difracción de R-X, dadas las

características de baja cristalinidad que presentan.

El aparato utilizado ha sido un Espectrofotometro IR-FT DIGILAB 15 c con un barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Las pastillas de muestra se preparan mediante molturado con Br, en una proporción de 3 mgrs de muestra en 297 mgrs de KBr, siendo posteriormente prensada a 8  $\text{Tm/cm}^2$ .

#### 1.3.5. FOTODENSITOMETRIA

Esta técnica ha sido utilizada para el estudio de la evolución espacio-temporal de las zonas de precipitados a lo largo de la columna de gel, mediante el registro gráfico de las variaciones en la transmitancia-aborbancia de un haz luminoso que se hace pasar a través de un dispositivo en placa.

El aparato utilizado para este fin ha sido un Fotodensitómetro automático ATOM 429 DIGISCAN, en el cual se introduce un dispositivo de placa en "U" similar al descrito en Fig. 1.10, pero con un tamaño modificado, siendo en este caso sus medidas 125 x 60 x 5 mm, al objeto de hacer este compatible con las características del aparato.

Se han realizado tres barridos simultaneos a lo largo de la columna de gel a diferentes tiempos desde el comienzo de la experiencia.

## 2. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN DISTINTOS TIPOS DE GELES.

### 2.1. INTRODUCCION

A partir de la revisión bibliográfica realizada en el capítulo anterior se puede deducir fácilmente la gran complejidad del problema de síntesis, polimorfismo, crecimiento y caracterización morfológica de los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos por diferentes métodos experimentales.

Asimismo, se vió la idoneidad del método de crecimiento de cristales en geles para poder controlar ciertos parámetros que intervienen en los procesos de nucleación y crecimiento de los precipitados y simular en cierta medida las condiciones ambientales tanto geológicas como biológicas que se producen en ellos.

Por tanto, en el presente capítulo se presenta la síntesis de  $\text{CaCO}_3$  por la técnica de crecimiento en geles, tomando los principales tipos de estos usados hasta ahora, como medio de crecimiento. De estos geles, hay dos de tipo orgánico: gel de Gelatina (Kirov et al., 1972), y gel de Agar-Agar (Krishnan, Ignaman, Ramasamy y Laodha, 1981); uno del tipo enlaces cruzados: gel de Tetrametoxisilano (T.M.S.) (Arend, 1982), y finalmente, gel de Sílice (Hensch, 1970; García-Ruiz, 1980).

La aparición de ciertos agregados cristalinos llamados de "morfología inducida" (ACMI), citados por García-Ruiz y Amorós (1981), en carbonatos alcalinotérreos (Sr, Ba y Ca) y debidos, según estos autores, a una inestabilidad producida en el gel de Sílice a  $\text{pH} > 8.5$ , plantea el interesante problema de comprobar si este proceso es exclusivo de los geles de sílice y si así fuera, cuales son las causas que lo producen y como está

constituida e influye sobre el crecimiento y morfología de los cristales de carbonato del agregado, la matriz que aparece como substrato de estos.

Así pues, a continuación serán descritos en detalle, las técnicas experimentales empleadas para la obtención de precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en las condiciones específicas de cada tipo de gel. Se realizará también un estudio morfológico comparativo entre los agregados y monocristales obtenidos en cada uno de estos, que nos permite determinar las diferencias significativas existentes sin necesidad de profundizar en los detalles texturales y morfogenéticos, que serán tratados en un siguiente capítulo de la obra.

## 2.2 EXPERIMENTAL

Los dispositivos experimentales utilizados para los cinco tipos de geles han sido los mismos, al objeto de obtener la máxima similitud posible en cuanto a las variables que intervienen en el proceso.

Como ya se ha descrito anteriormente, el tubo en "U" corresponde con las medidas de la Fig. 1.6., rellenándose su parte horizontal con el sol y esperándose la gelificación (durante un tiempo variable, dependiente del tipo de gel y su concentración); la columna de gel así formada es de 110 mm de longitud y 9 mm de diámetro. Una vez producida la gelificación, son depositadas en ambas ramas laterales del tubo las dos soluciones reactantes: en la derecha, la solución de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  (0.5 M) y en la izquierda el  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (0.5 M).

Posteriormente, se sigue el desarrollo de la experiencia mediante la observación por estereomicroscopio y microscopio óptico, determinándose en cada caso el momento de aparición de la zona de primer

precipitado (en adelante F.P.) y su posterior evolución temporal. También se van observando y fotografiando las diferentes morfologías de los precipitados así como su evolución temporal y distribución espacial.

Una vez que se ha llegado a un estadio en el que no se producen cambios ostensibles en el desarrollo de la experiencia, lo que se debe a factores como: el descenso de aporte iónico por parte de las soluciones reactantes, deterioro del gel por envejecimiento o secado, etc., se procede a extraer los precipitados del tubo en "U", siguiendo el método descrito por García-Ruiz (1980).

Según el método citado anteriormente, una vez separados los precipitados del gel (utilizando NaOH (1 N), separación mecánica u otros métodos específicos para cada tipo de gel, que serán citados más adelante), los cristales o agregados son lavados varias veces con H<sub>2</sub>O bidestilada y con Alcohol Etilico, hasta quedar totalmente limpios de restos de gel. Una vez que los precipitados obtenidos están perfectamente limpios, se han realizado difractogramas de Rayos-X (método de polvo), microfotografías con microscopio óptico de luz transmitida, diagonal y con nicoles cruzados, y microscopía electrónica de barrido.

#### 2.2.1 CRECIMIENTO DE CaCO<sub>3</sub> EN GELES DE GELATINA.

Se ha empleado Gelatina MERCK para microbiología, grado reactivo. El sol se hizo con un 5% en peso de Gelatina en H<sub>2</sub>O destilada, agitando y calentando a 60°C hasta total dilución, se ajusta el pH a 10 por adición de NaOH (1 N). La gelificación se produce por descenso de temperatura hasta unos 20°C ± 5°C, con la que se realizarán todas las experiencias. Una vez producida la gelificación se depositan las soluciones reactantes en las

ramas laterales del tubo.

Los primeros precipitados aparecen transcurridos 5 días desde el comienzo de la experiencia y la evolución temporal de la F.P. viene reflejada en la Fig. 2.1., donde se pueden observar en los primeros estadios, bandas de precipitación en la zona central del tubo, tras las que aparecen después de unos 7 días sendas bandas de un precipitado "amorfo" hacia las dos ramas laterales. Posteriormente, se produce una progresiva extensión de las bandas cristalinas centrales hasta cubrir de precipitados la casi totalidad del tubo, desplazándose la F.P. preferentemente hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$

#### Naturaleza de los precipitados:

En las Figs. 2.2 y 2.3 aparecen los principales tipos de precipitados obtenidos en estas experiencias. La principal morfología que aparece consiste en cristales similares a los de caras no-singulares, citado por Prieto, García-Ruiz y Amorós (1981), formados por un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , sobre cuyas aristas principales aparecen caras de romboedro negativo  $\{01\bar{1}2\}$  y una banda central con caras de romboedro  $\{40\bar{4}1\}$  cubiertas de multitud de escalones.

En la Fig. 2.2.A, se muestra el aspecto general de uno de estos cristales, con los tres tipos de caras ya citados, observándose la ausencia en él de caras totalmente planas. En (B) aparece un detalle de la zona de borde entre caras de tipo  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{40\bar{4}1\}$  en donde se vé con claridad la rugosidad de todas las superficies, la morfología de las unidades cristalinas que forman el cristal y la disposición de grupos de estas en sucesivas capas. En (C) se muestra un detalle de la superficie de las caras  $\{40\bar{4}1\}$ , con un crecimiento de tipo bidimensional.

20

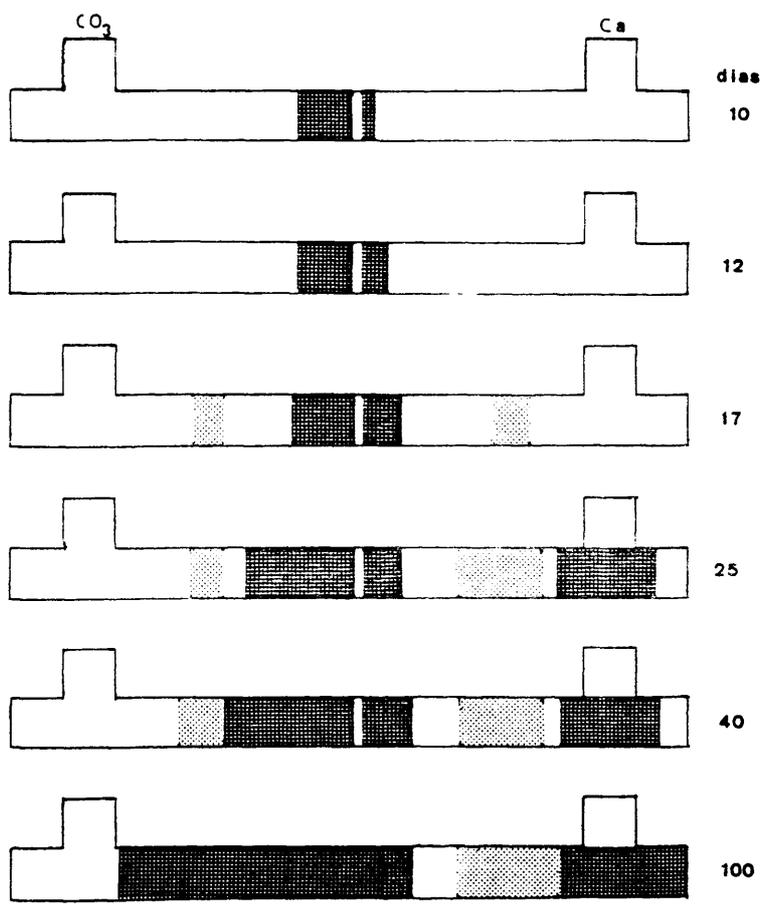
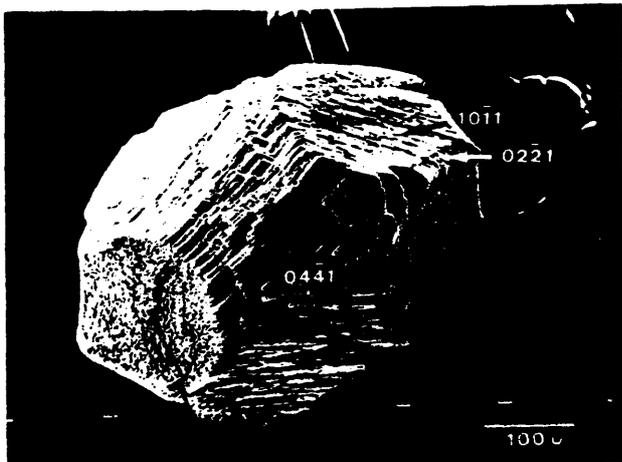
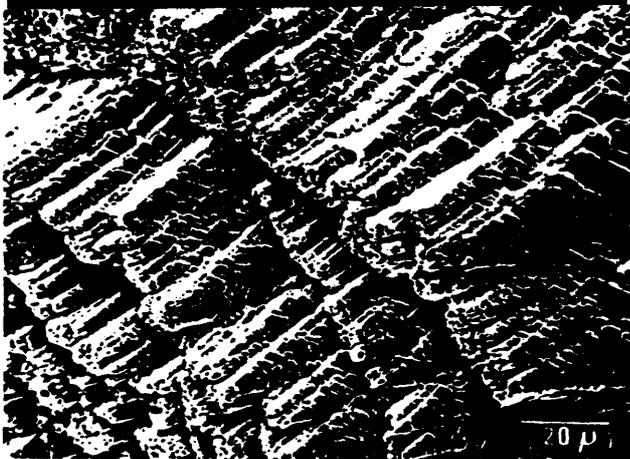


Figura 2.1. Evolución espacio-temporal de la zona de F.P. de  $\text{CaCO}_3$  en gel de Gelatina, a pH = 10.

-  Precipitados cristalinos.
-  Precipitados criptocristalinos.



A



B



C

Fig. 2.2. Precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en gel de Gelatina, a pH = 10

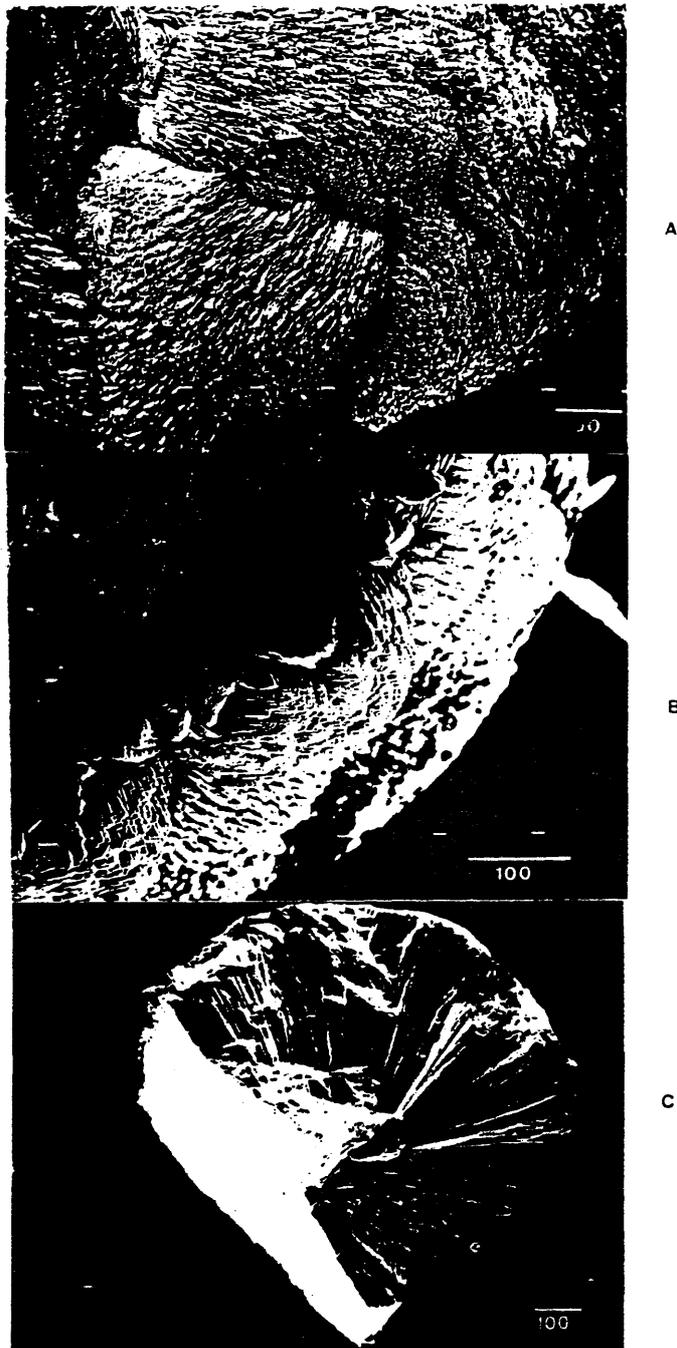


Fig. 2.3. Precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en gel de Gelatina, a pH = 10.

(Escala en micras)

Un segundo tipo morfológico consiste en agregados "en piña", formados por una acumulación de forma radial de los cristales anteriormente descritos. Dada su total similitud con uno de los precipitados obtenidos en geles de Agar-Agar, será comentado posteriormente. Otras morfologías son los agregados esferulíticos, representados en la Fig. 2.3. Presentan una superficie rugosa con disposición helicoidal de unidades formadas por placas policristalinas. Estas unidades se desarrollan helicoidalmente alrededor de un punto central, imbricándose más sobre otras y dando al agregado un aspecto externo esferulítico (Fig. 2.3.A). En (B) aparece uno de estos agregados en sección (debido a que ha crecido en contacto con las paredes de vidrio del tubo en "U") observándose un detalle de la zona de borde de esta. Aquí se puede ver que las unidades cristalinas que forman las placas son cristales con morfologías en "arco gótico" (Folk, 1985). En (C) se muestra el aspecto general del agregado anterior una vez partido mecánicamente, en él se observa con claridad que está constituido por láminas tabulares dispuestas radialmente en torno al núcleo. La superficie plana que aparece corresponde a la zona de contacto con el vidrio.

#### 2.2.2 CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN GELES DE AGAR-AGAR.

Se ha empleado Agar-Agar MERCK para microbiología, grado reactivo. El sol se hizo con un 0.5% en peso de Agar-Agar diluido en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada a  $60^\circ\text{C}$ , bajo agitación. El pH se ajusta a 10 mediante adición de NaOH (1 N). La gelificación se produce por descenso de la temperatura hasta la de experimentación, es decir a  $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  (Van Rosmalen, 1976). Una vez producida la gelificación, se depositan las soluciones reactantes en ambas ramas laterales del tubo en "U". La concentración de los reactivos, como ya

se dijo, es de 0.5 M.

Los primeros precipitados aparecen después de 4 días de experiencia y su evolución temporal viene reflejada en la Fig. 2.4. donde se observa, en los primeros estadios, una banda de precipitados situada aproximadamente en la zona central del tubo. Esta banda evoluciona progresivamente hacia las dos ramas laterales, inicialmente con mayor extensión hacia la del  $\text{Ca}^{2+}$  (10 días) y posteriormente hacia la del  $\text{CO}_3^{2-}$  (50 días; si bien, a los 40 días de experiencia aparece una pequeña banda individualizada, cerca de la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### Naturaleza de los precipitados

La morfología de los precipitados obtenidos en este tipo de gel es, en líneas generales, muy similar a la que presentan los obtenidos en geles de Gelatina. Los dos tipos morfológicos más abundantes aparecen en la Fig. 2.5. En (A) se muestra el aspecto general de un monocristal constituido por caras de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{40\bar{4}1\}$  de similares características a los descritos en geles de Gelatina (Fig. 2.2.A), pero con la ausencia de caras  $\{01\bar{1}2\}$ . En (B) aparece un detalle de la superficie de una cara  $\{40\bar{4}1\}$ .

El segundo tipo morfológico más importante son los agregados "en piña" (Fig. 2.2.C) formados, como ya se ha dicho, por un crecimiento radial de cristales del tipo anteriormente descrito.

#### 2.2.3 CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN GELES DE TMS.

Se ha empleado Tetrametoxisilano (TMS) FLUKA,

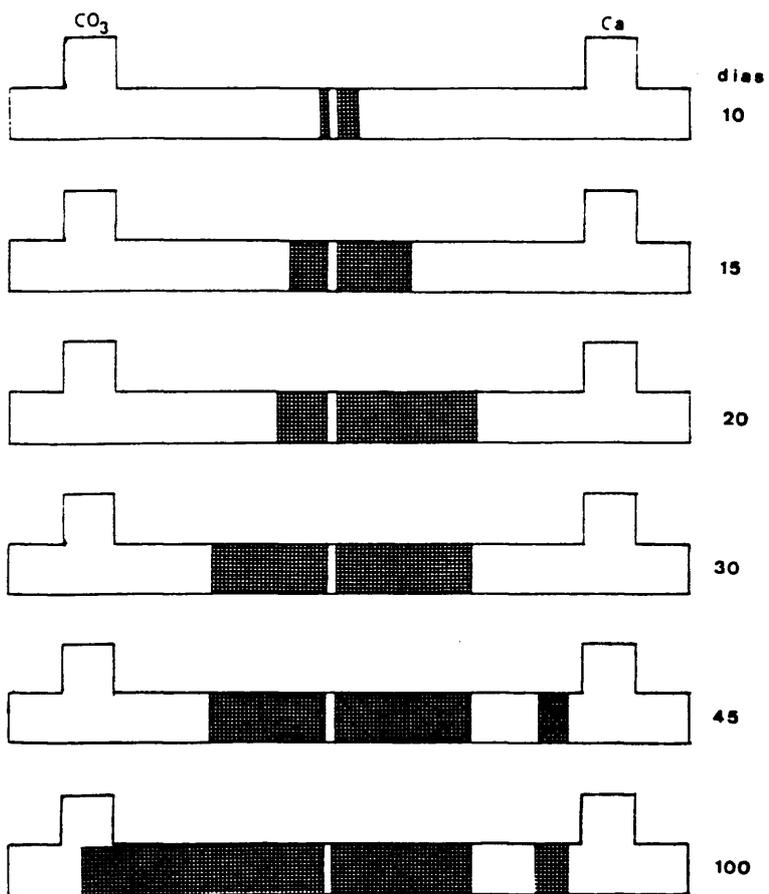


Figura 2.4. Evolución espacio-temporal de la zona de F.P. de  $\text{CaCO}_3$  en gel de Agar-Agar, a  $\text{pH} = 10$ .

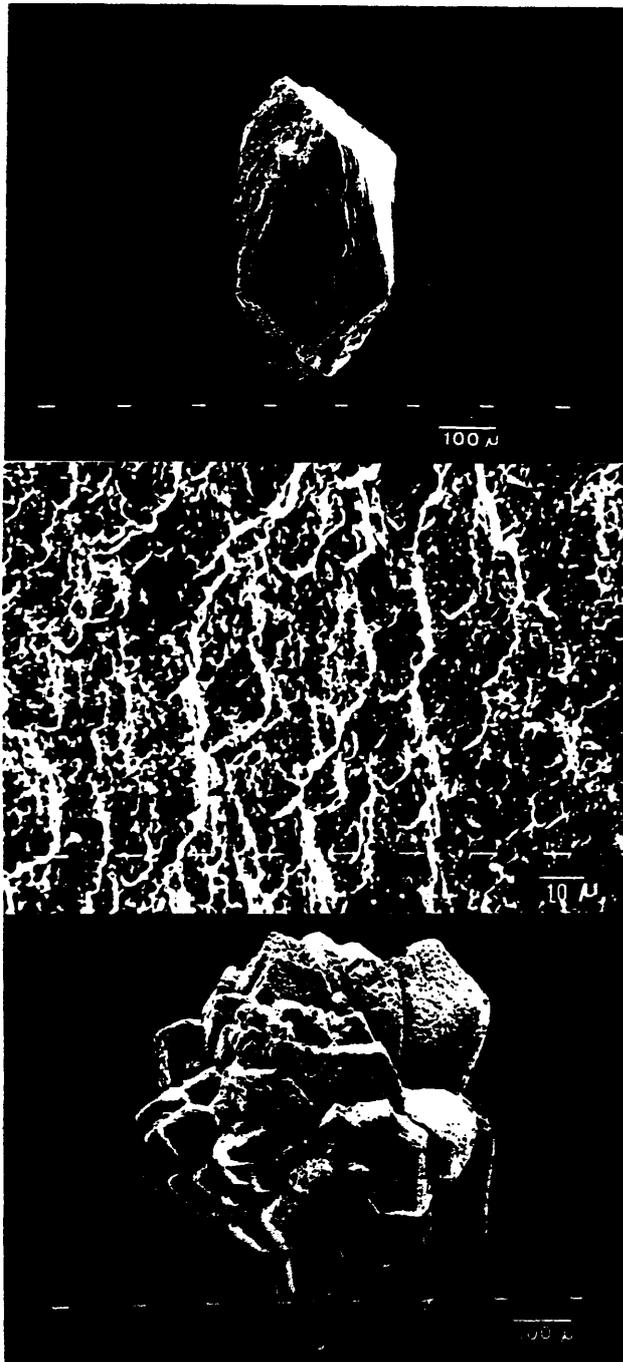


Fig. 2.5. Precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en geles de Agar-Agar, a pH = 10.

grado reactivo. El sol se hizo con TMS al 20%, en solución con H<sub>2</sub>O bidestilada, mezclando ambos mediante agitación magnética y ajustando el pH a 8.50 mediante adición de NH<sub>3</sub>OH al 25%. El tiempo de agitación necesario para la total homogenización de los dos principales componentes del gel es de unos 20 minutos. En este caso, se ha utilizado un pH inferior a 10, dada la gran cantidad de problemas presentes al intentar ajustar este tipo de geles a pH 10. De cualquier manera, el pH utilizado entra dentro del rango deseado para este trabajo (García-Ruiz, 1980).

Posteriormente se deposita el sol en el T.U. y se espera hasta que se produzca la gelificación. (Tiempo de gelificación: aproximadamente 20 h). Una vez producida esta, se depositan las soluciones reactantes: CaCl<sub>2</sub> (0.5 M) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.5 M) en ambas ramas laterales.

Los primeros precipitados aparecen después de 4 días de experiencia y su evolución temporal se puede observar en la Fig. 2.6. En los primeros estadios, aparece una banda de precipitación aproximadamente en la zona central del tubo de unos 2 cms. de longitud, manteniéndose esta distribución, con ligeras variaciones, a lo largo de todo el tiempo de experiencia.

#### Naturaleza de los precipitados

Dada la gran variedad de morfologías que aparecen en estas experiencias y la calidad cristalina de algunos monocristales de Calcita, obtenidos en ellas, se optó por realizar un estudio más profundo de los fenómenos y precipitados presentes en este tipo de geles, debiendo remitirnos al Capítulo 3 de esta Tesis.

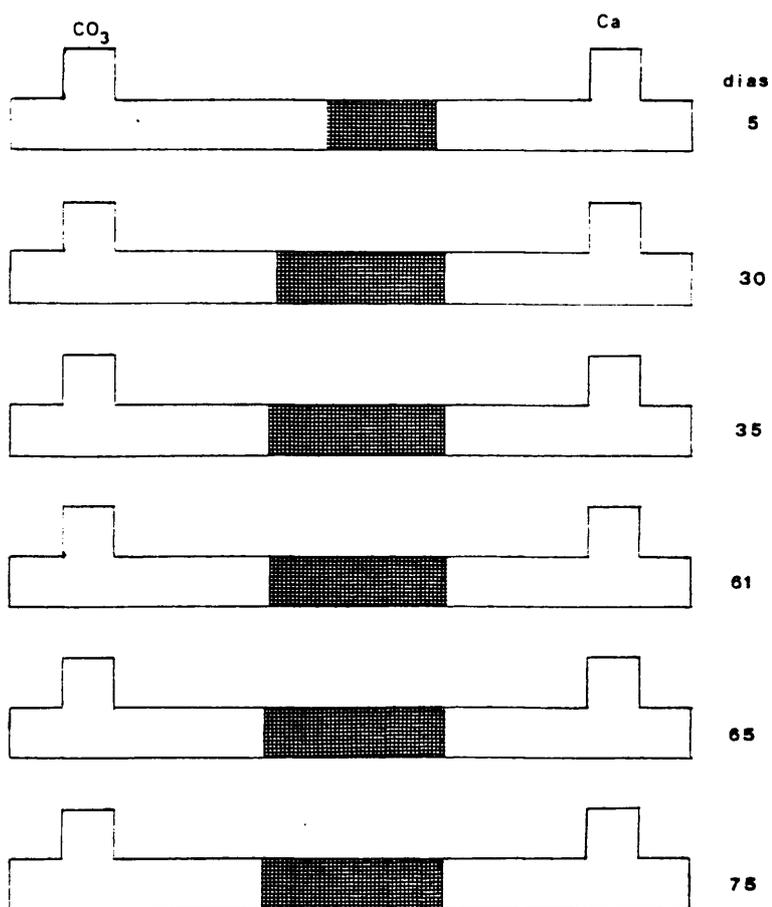


Figura 2.6. Evolución espacio-temporal de la zona de F.P. de  $\text{CaCO}_3$  en gel de T.M.S., a  $\text{pH} = 8.5$ .

#### 2.2.4. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN GELES DE SILICE.

El gel de Silice se obtiene mediante la acidificación de Silicato Sódico PANREAC, grado reactivo, de  $\rho = 1.58$ , con  $\text{ClH}$  (1 N) PANREAC (solución valorada), ajustando el pH a 10, bajo agitación continua. La proporción aproximada de Silicato en ácido es de 1/0.267. Una vez depositado el sol en el T.U., se produce la gelificación después de aproximadamente 30 min., tras lo cual se depositan las soluciones reactantes en ambas ramas laterales.

Los primeros precipitados aparecen transcurridos 8 días desde el comienzo de la experiencia y su evolución temporal aparece en la Fig. 2.7., donde se observa la zona de primer precipitado (F.P.) en la parte central del tubo, algo más cerca de la rama del Ca que de la del  $\text{CO}_3$ . Se puede ver en esta lámina, la evolución temporal de dicha banda de precipitados, observándose un desplazamiento general hacia ambas ramas.

#### Naturaleza de los precipitados

En las fotografías de las Figs. 2.8 y 9 se pueden observar los tipos morfológicos más representativos obtenidos en este tipo de gel. Algunas morfologías obtenidas en las distintas experiencias no aparecen en dichas figuras, dado que constituyen pequeñas variantes de las citadas y por tanto carecen de interés para el esquema general que pretende dar el presente capítulo. No obstante, serán tratadas posteriormente con detenimiento, ya que su detallado estudio puede servir para una mejor comprensión del resto de las morfologías.

La secuencia general que se observa espacialmente,

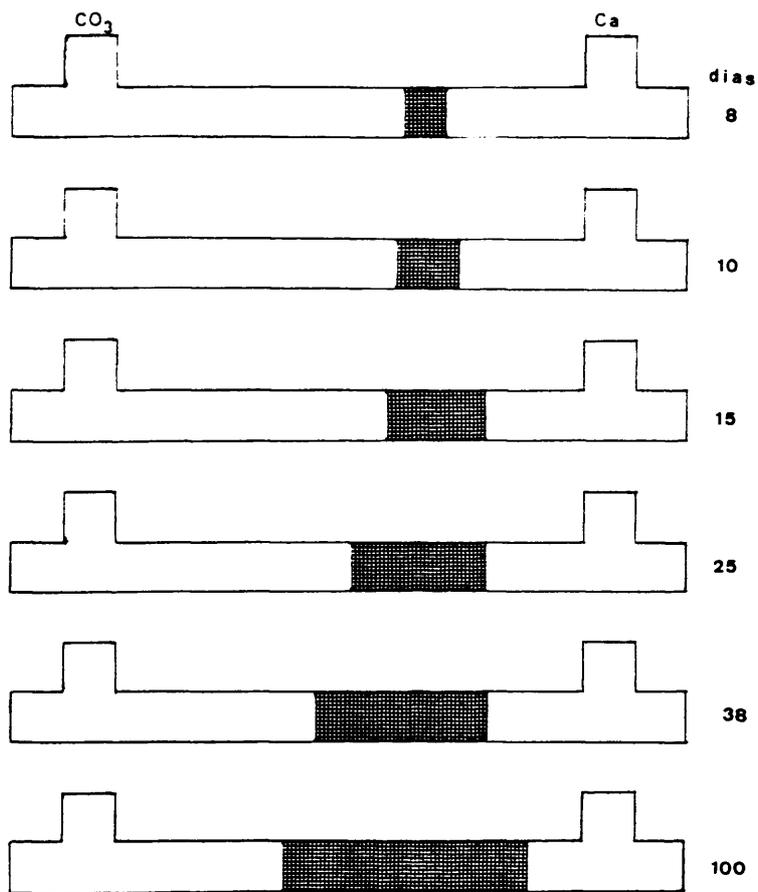


Figura 2.7. Evolución espacio-temporal de la zona de F.P. de  $\text{CaCO}_3$  en gel de Sílice, a  $\text{pH} = 10$ .

desde la rama del Ca a la rama del  $\text{CO}_3$ , es la siguiente:

- romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  de Calcita, junto a la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .
- cristales de caras curvas, formados por Calcita y de idéntica morfología a los descritos por Prieto, García-Ruiz y Amorós (1981).
- agregados de cristales aciculares, paralelos entre sí, según su eje de máxima longitud.
- agregados en "diábolo", formados por cristales aciculares como los del caso anterior, presentan láminas bandeadas formando dos conos opuestos, constituidos por "empalizadas" de pequeños cristales también aciculares y donde se observa la aparición de membranas de polisilicato cuya génesis y efectos serán tratados más adelante.
- esferulitos, perfectamente esféricos en la mayoría de los casos, con superficies de textura variable, están formados por cristales aciculares dispuestos radialmente, presentando por lo general bandeado concéntrico.

### 2.3. CONCLUSIONES

De las experiencias realizadas, se puede deducir

lo siguiente:

- Han aparecido precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en todas las experiencias realizadas, es decir, a T y P ambiente,  $\text{pH} = 10$  (excepto en gel de TMS),  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  como soluciones reactantes (ambos de 0.5 M) y en los cuatro tipos de geles utilizados (Gelatina, Agar-Agar, TMS y Sílice).
- En una primera etapa de estudio de los diferentes precipitados obtenidos, se ha observado la notoria diferencia morfológica entre los que

aparecen en gel de Sílice y los que lo hacen en los restantes tipos de geles, quedando por tanto confirmada la idea expuesta por García-Ruiz y Amorós (1981), de que a  $\text{pH} > 8.5$ , el gel de Sílice sufre una inestabilización, tal y como adelantó Banks et al. (1973), que provocaría la aparición de una matriz posiblemente constituida por un polisilicato. Esta matriz, como se demostrará más adelante, condiciona la morfología y pautas de crecimiento de los cristales de carbonato que se forman.

La existencia de esta matriz queda claramente demostrada atacando con  $\text{ClH}$  los diferentes precipitados cristalinos obtenidos en todas las experiencias realizadas con distintos tipos de geles (cuestión que será tratada en detalle en capítulos siguientes). De este ataque resulta la aparición de una membrana transparente, con la misma forma externa del agregado original, una vez desaparecida la totalidad de carbonato de éste por disolución. Este fenómeno solamente se produce en agregados obtenidos en gel de Sílice, viniendo así a confirmar la hipótesis anteriormente expuesta.

El polimorfo de  $\text{CaCO}_3$  que aparece exclusivamente en las experiencias es la Calcita, bajo multitud de tipos morfológicos.

Las condiciones experimentales utilizadas están totalmente de acuerdo con las citadas por Barta y Zemlicka (1971), como idóneas para el crecimiento y síntesis de Calcita, por la técnica de difusión en geles de Sílice, es decir: una concentración de las soluciones reactantes (entre 0.1 y 0.5 M), temperatura ambiente ( $20^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ) y una densidad del Silicato Sódico utilizado para formar el gel comprendida entre 1.04 y 1.06.

- Los resultados obtenidos en geles de TMS han sido de suficiente importancia, dada la perfección y tamaño de los monocristales de Calcita que en ellos aparecen, como para ser tratados en detalle y por separado, cuestión que desarrollaremos en el Capítulo 3.

### 3. ESTUDIO DEL CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ (CALCITA) EN GELES DE T.M.S.

#### 3.1. INTRODUCCION

Si consideramos el problema de la síntesis de  $\text{CaCO}_3$  en la fase Calcita, como un problema de obtención de monocristales, a partir de la utilización de diferentes tipos de geles en la T.C.C.G., se puede deducir, en base a los resultados experimentales del capítulo anterior, que la mayor calidad cristalográfica de los precipitados es la que se obtiene mediante el uso de geles de T.M.S.

En un intento de realizar una caracterización lo más exacta posible, de los procesos y cinética de crecimiento de este compuesto, dentro del ámbito del crecimiento en geles, hemos creído necesario realizar un estudio detallado de la influencia de las posibles variables experimentales presentes en esta técnica. Se han determinado parámetros de interés para la optimización de técnicas encaminadas a la mejora del tamaño y calidad cristalográfica de los cristales obtenidos, bajo el punto de vista de una posible utilización industrial de los monocristales de Calcita y con vistas a la determinación o aproximación a los fenómenos genéticos y de crecimiento de este compuesto, presentes en la naturaleza.

#### 3.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES SOBRE LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS

##### 3.2.1. EXPERIMENTAL

Los dispositivos experimentales utilizados han sido el tubo en "U" (Fig. 1.9) ; placas de vidrio en "U" (Fig. 1.10) y

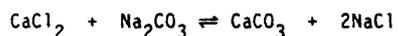
verticales (Fig. 1.11), descritos anteriormente.

El gel se preparó con mezclas de T.M.S., Fluka, grado reactivo, con H<sub>2</sub>O bidestilada, en proporciones del 10, 15 y 20%, ajustando su pH a 7.0 y 7.5, mediante adición de NaOH (1 N) ó NH<sub>4</sub>OH al 25%, bajo continua agitación. El sol se deposita en el tubo o placa hasta que se produzca la gelificación, tras lo cual se depositan en las zonas laterales las soluciones reactantes.

En las experiencias con placas de vidrio verticales, se utilizó la técnica del gel activo, mezclando soluciones de CaCl<sub>2</sub> con el sol de T.M.S. al 10%, depositada esta mezcla en el fondo de una placa vertical. Una vez producida la gelificación se deposita sobre este gel, otro gel de T.M.S. inerte con el pH deseado, esperando a que gelifique, tras lo cual se deposita la solución reactante de CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, sellando la parte superior e inferior de la placa con silicona.

Otra de las variables experimentales estudiadas ha sido la posible influencia de la concentración de las soluciones reactantes, que en todos los casos fueron CaCl<sub>2</sub> y CO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>. Se han realizado diferentes experiencias en tubo en "U" y placas verticales, empleando concentraciones de 0.1, 0.5 y 1 M en ambas soluciones. Las diferentes combinaciones utilizadas vienen reflejadas en la Tabla 3.1. Para las experiencias realizadas con placa vertical, las posibles combinaciones aparecen en la Tabla 3.2.

La precipitación del CaCO<sub>3</sub>, se produce como ya se ha dicho, a partir de una reacción de doble descomposición, según la siguiente fórmula:



precipitando el CaCO<sub>3</sub> y permaneciendo disuelto el NaCl.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{CaCl}_2$	0.1	0.5	1
0.1	-	-	TC-7
0.5	-	TC-8	TC-9
1	TC-10	TC-11	TC-12

Tabla 3.1: Experiencias en tubo en "U" con geles de T.M.S. al 10% de concentración y pH 7.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{CaCl}_2$	0.1	0.5	1
0.1	-	-	PC-7
0.5	-	PC-8	PC-9
1	-	PC-11	-

Tabla 3.2: Experiencias en placa vertical con geles de T.M.S. al 20% de concentración y pH 7.  
Rama del  $\text{Ca}^{2+}$ : solución de  $\text{CaCl}_2$  + gel de T.M.S. al 10%.

El tiempo de experiencia fué de 35 días, en las experiencias de la Tabla 3.1 y de aproximadamente 180 días en las de la Tabla 3.2. Una vez finalizado este, se procedió a la extracción de la columna de gel y la separación de los precipitados mediante métodos mecánicos, limpiándolos posteriormente de los restos de gel adheridos, por lavado con H<sub>2</sub>O bidestilada y Etanol.

El seguimiento de las morfologías de los precipitados y la evolución de la zona de precipitación, se realizó mediante Microscopía Óptica provista de sistema fotográfico; la caracterización química, mediante técnicas de difracción de Rayos-X; un posterior estudio en detalle sobre aspectos morfológicos y texturales de estos precipitados se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de barrido.

### 3.2.2. RESULTADOS

Las experiencias realizadas con geles al 10% de concentración y un pH = 7, descritas en la Tabla 3.1, en las que se utilizó como variable experimental el empleo de diferentes concentraciones de las soluciones reactantes, han sido tomadas como las más representativas del conjunto de las realizadas, describiéndose a continuación los principales resultados obtenidos.

Después del tiempo de experiencia (35 días), se observa como han evolucionado temporalmente las zonas de precipitados en cada tubo (siempre que estos se hayan producido), así como la naturaleza, tamaño y morfología de estos, presentes en cada una de ellas.

En las experiencias con bajas concentraciones de reactivos (0.1 M - 0.1 M; 0.1 M - 0.5 M y 0.5 M - 0.1 M) (ver Tabla 3.1),

no se produjo precipitación en todo el tiempo de experiencia, de ahí que aparezcan reflejadas sus referencias en la Fig. 3.1. Este hecho parece ser consecuencia directa de las bajas concentraciones de los reactivos, lo que imposibilitaría el alcanzar la sobresaturación crítica en ningún punto de la columna de gel y por tanto la nucleación de la fase  $\text{CaCO}_3$ .

Si se tiene en cuenta que para producirse inicio de la nucleación es necesaria la presencia en un punto dado de la columna de gel, de una concentración de  $\text{CaCO}_3$  muy superior al producto de solubilidad de esta substancia, podemos considerar las concentraciones iniciales de ambas soluciones, el volumen de cada una de ellas y el volumen de gel. A este último dato se le puede aplicar una pequeña corrección dado que a pesar de ser un medio con una alta porosidad (aproximadamente de un 99% García-Ruiz, datos no publicados), tiene una parte sólida que forma su armazón o estructura sólida, que representa el 1-2% de su volumen.

Si calculamos las concentraciones molares de cada una de las soluciones reactantes correspondientes al tiempo final de la experiencia, es decir, que la cantidad de soluto presente en cada solución reactante se halla repartida en el volumen total (suma de los volúmenes de ambas soluciones y del gel) por difusión, tendremos:

- Para una concentración inicial en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de 0.1 M y 1.90 cc de solución en la rama lateral que la contiene, la concentración final en el volumen total (10.48 cc) será de 0.018 M. Igual molaridad final cabe esperar en el caso del  $\text{CaCl}_2$ . De aquí se deduce que las concentraciones finales de ambos iones serán:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.018 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.018 \text{ M}$$

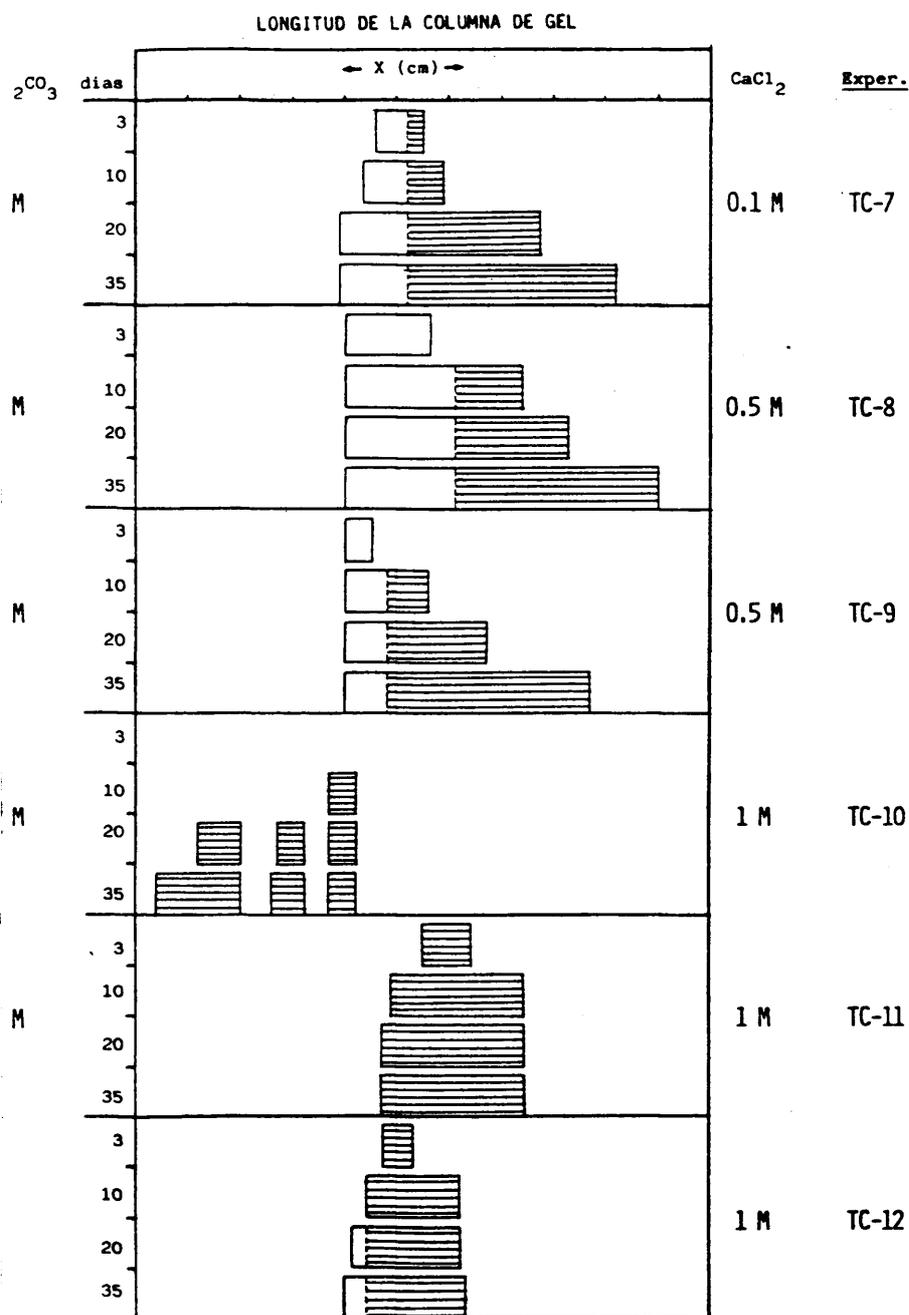


Fig. 3.1. Distribución espacial de los precipitados a lo largo de la columna de gel de T.M.S. en las experiencias realizadas, para intervalos de tiempo de 3, 10, 20 y 35 días.  
 Zona rayada=tamaño de cristal > 0.2 mm  
 Zona blanca=tamaño de cristal < 0.2 mm

Luego si:

$$[\text{CO}_3] \times [\text{Ca}] = 3.24 \times 10^{-4} \quad K_s (\text{CaCO}_3) = 4.7 \times 10^{-9}$$

la razón de sobresaturación será:

$$\alpha = \frac{3.24 \times 10^{-4}}{4.7 \times 10^{-9}} = 0.689 \times 10^5$$

y por tanto, cabría esperarse que se produjera la precipitación de la fase más insoluble, es decir el  $\text{CaCO}_3$  (Calcita). Dado que experimentalmente se observa que esta no se produce, se debe explicar este hecho en base a la gran diferencia existente entre el valor del producto de solubilidad ( $K_s$ ) de la substancia en cuestión y el valor del producto de las concentraciones de los iones que la componen. Para que se supere la barrera energética que supone la nucleación, este segundo valor debe ser muy superior al primero.

- Si las concentraciones de partida son:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.1 M) y  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) ó bien  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M) y  $\text{CaCl}_2$  (0.1 M), las molaridades resultantes serán:

$$\begin{array}{ll} [\text{CO}_3^{2-}] = 0.018 \text{ M} & [\text{CO}_3^{2-}] = 0.090 \text{ M} \\ \text{ó bien} & \\ [\text{Ca}^{2+}] = 0.090 \text{ M} & [\text{Ca}^{2+}] = 0.018 \text{ M} \end{array}$$

con lo cual el producto de ambas concentraciones será en ambos casos:

$$[\text{CO}_3^{2-}] \times [\text{Ca}^{2+}] = 1.62 \times 10^{-3} \gg K_s (\text{CaCO}_3) = 4.7 \times 10^{-9}$$

que pese a ser aún mucho mayor que el  $K_s$  del  $\text{CaCO}_3$  no es suficiente

para producir el inicio de la nucleación de esta fase. Aquí, la razón de sobresaturación será:

$$\alpha = \frac{1.62 \times 10^{-3}}{4.7 \times 10^{-9}} = 0.34 \times 10^6$$

Las posibles causas de este comportamiento pueden

ser:

- a) La zona de metaestabilidad de un compuesto es mayor mientras menor sea la solubilidad de este; así pues, y dado que la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  (Calcita) está comprendida entre valores de aproximadamente  $10^{-9}$ , es de esperar que su zona de metaestabilidad sea grande.
- b) Es conocido el hecho de que la presencia de un medio gelificado que evite la convección, aumenta la zona de metaestabilidad del compuesto, tal y como debe ocurrir en el caso que nos ocupa.

Los casos en los que se produjo precipitación parecen reflejados en la Fig. 3.1, en donde aparecen las zonas de precipitados y su evolución espacio-temporal para periodos de observación de 3, 10, 0 y 35 días, desde el comienzo de la experiencia. En esta figura se observa en general, la evolución de la zona de precipitados (F.P.) con el tiempo e realiza hacia la rama que contiene la solución reactante de menor concentración (García-Ruiz y Miguez, 1982). En las experiencias con igual concentración en ambas ramas laterales (TC-8 y TC-12) se aprecia un desplazamiento hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , más evidente en el primer caso; este hecho parece estar relacionado con las diferencias entre los coeficientes de difusión del  $\text{aCl}_2$  y  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , siendo mayor el segundo.

En base a este hecho se puede explicar que en

la experiencia TC-11, no se produzca un claro desplazamiento hacia la rama de menor concentración, en este caso la del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , sino que la F.P. se desarrolle en ambos sentidos sin apenas cambios sobre la posición de aparición del primer precipitado.

En la experiencia TC-10, se produjo una precipitación periódica, apareciendo tres bandas de precipitados que evolucionan temporalmente hacia la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de menor concentración.

Los precipitados obtenidos en estas experiencias presentan tres tipos morfológicos principales: romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , agregados de morfología esferulítica y cristales de caras curvas, similares a los descritos por Prieto et al. (1981).

Mediante difracción de Rayos-X se ha determinado que la naturaleza de todos los precipitados que aparecen es  $\text{CaCO}_3$  (Calcita). Se realizó después un estudio morfológico y textural en detalle de todas las morfologías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, que será tratado más adelante.

Otro grupo de experiencias similares a las ya citadas, fueron realizadas mediante la técnica de placa vertical, consistente en 2 placas de vidrio de 150 x 90 mm y 1 mm de espesor, separadas entre sí por varillas de plástico de 2 mm y selladas lateralmente con silicona (Fig. 1.11). En esta técnica se empleó la misma concentración y pH del gel que en las experiencias en tubo, si bien se utilizó gel activo de  $\text{CaCl}_2$ , mezclando esta solución con T.M.S. al 10% y depositando esta mezcla en el cuarto inferior de la placa vertical, y una vez producida su gelificación, se deposita sobre esta un gel inerte de T.M.S. a pH = 7.5 y al 10% de concentración, ocupando 2/4 de la placa, tras cuya gelificación se deposita sobre él, la solu-

ción de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Como se ha dicho, las concentraciones de los reactivos fueron las mismas que en las experiencias anteriores, apareciendo las posibles combinaciones realizadas entre estos en la Tabla 3.2.

Los precipitados que aparecen en estas experiencias con placa vertical no presentan apenas diferencias morfológicas con respecto a los obtenidos en los tubos, si bien el tamaño máximo de los cristales aquí obtenidos es ligeramente menor que en los tubos en "U".

Tanto en las experiencias con tubos, como en las placas, se observa que el desplazamiento de la F.P. llega en ciertos casos casi hasta la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$  en las primeras y a la interfase gel inerte/gel + solución de  $\text{CaCl}_2$  en las segundas, formándose precipitados dentro de la solución de  $\text{CaCl}_2$  y del gel con  $\text{CaCl}_2$ . Estos precipitados suelen ser romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  que se presentan normalmente como maclas entre monocristales, o bien cristales de caras curvas como los anteriormente descritos.

### 3.3. CINÉTICA DE CRECIMIENTO

#### 3.3.1 DETERMINACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CRECIMIENTO

Las medidas de velocidades de crecimiento se realizaron sobre cristales crecidos en placas en "U", con geles al 20% y  $\text{pH} = 7$ .

El seguimiento del crecimiento se realizó mediante Microscopía Óptica con dispositivo fotográfico. Se realizó una fotografía diaria a monocristales en crecimiento, comenzando las medidas en  $t = 20$  días desde el comienzo de la experiencia, ya que antes de este tiempo los precipitados no alcanzaron un tamaño apreciable.

En la gráfica de la Fig. 3.2., se han representado ambas medidas de  $\ell$  (expresadas en  $\mu$ ), con relación al tiempo (expresado en días). Como se puede observar con claridad, la velocidad de crecimiento tanto de las caras  $\{10\bar{1}\}$  como de la dirección  $[0001]$  experimenta un fuerte incremento en los primeros días de la secuencia, tendiendo luego hacia la estabilización, debido al progresivo agotamiento del aporte de reactivos desde las ramas laterales de la columna de gel, lo que condicionará un descenso en las velocidades de crecimiento. Este hecho será visto en detalle más adelante.

Dado que es conocido el hecho de que la relación  $\ell$ /tiempo es válida para determinar si la cinética de crecimiento está controlada por el transporte por difusión, se han representado en la gráfica de la Fig. 3.3. los cuadrados de las distancias  $\ell$  obtenidas para las caras  $\{10\bar{1}\}$  y la dirección  $[0001]$ , con respecto al tiempo, observándose en ambos casos una relación aproximadamente lineal entre  $\ell$  y  $t$ , con coeficientes de correlación de 0.958 para las medidas de las caras  $\{10\bar{1}\}$  y de 0.988 para los de la dirección  $[0001]$ . Esto indica claramente que el transporte por difusión es el proceso que controla la cinética de crecimiento en esta técnica.

Al igual que ocurre en experiencias con Fosfato Monopotásico (García-Ruiz et al. 1984) aunque parece un buen ajuste lineal de los datos de  $\ell$  versus  $t$ , se observa un cierto comportamiento ondulatorio, aún no explicado satisfactoriamente.

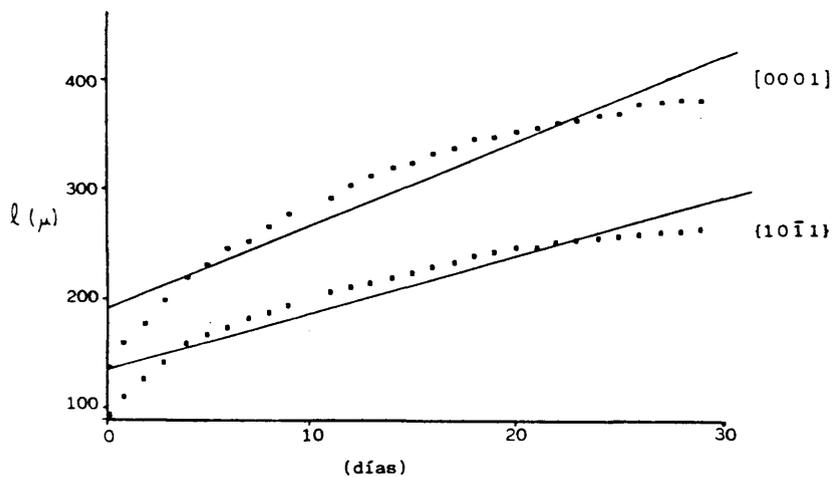


Fig. 3.2. Representación de los valores de  $l$  ( $\mu$ ) con respecto al tiempo para las caras  $(10\bar{1}1)$  y la dirección  $[0001]$ .

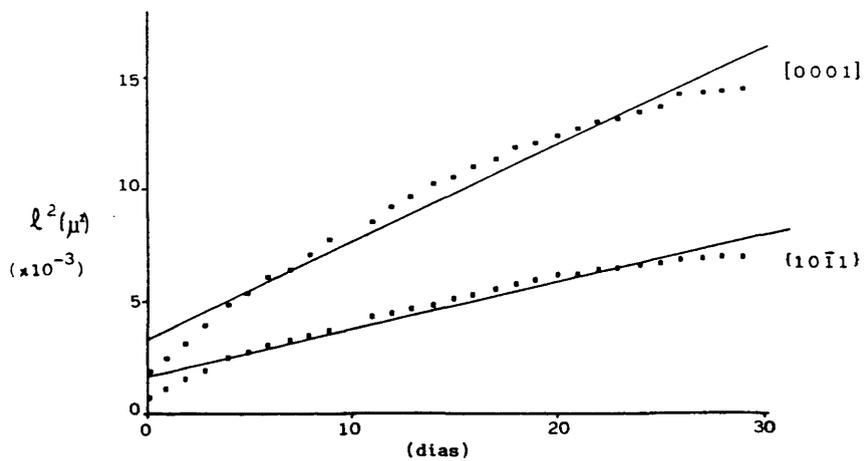


Fig. 3.3. Representación de los valores  $l^2$  ( $\mu^2$ ) con respecto al tiempo para las caras  $(10\bar{1}1)$  y la  $[0001]$ .

Siguiendo este método, se han obtenido varias secuencias de crecimiento de diferentes cristales aparecidos en la citada experiencia, que comprenden intervalos de tiempo entre 20 y 55 días. De estas se ha seleccionado como más representativa del proceso de crecimiento, la mostrada en la Fig. 3.7.A-F, en la que aparece una selección de seis estadios diferentes de un mismo romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , correspondientes a tiempos de 0, 1, 3, 7, 12 y 25 días, desde el inicio de la secuencia, o bien  $t = 20, 21, 23, 27, 32$  y 45 días desde el comienzo de la experiencia. Sobre este mismo cristal se han realizado estudios de los procesos de recrecimiento, tal y como veremos posteriormente (Fig. 3.7.G-H).

Dado que es posible calcular la velocidad de crecimiento de una cara del cristal, midiendo perpendicularmente las distancias entre dos caras opuestas que la delimitan (siempre que las pautas de crecimiento de las caras paralelas se supongan iguales) y observando la evolución de estas medidas con respecto al tiempo, se han realizado sobre el cristal de la secuencia las medidas de  $\ell$  para las caras  $\{10\bar{1}1\}$  y de las distancias entre los dos vértices principales del romboedro para el cálculo del crecimiento según la dirección  $[0001]$ .

Así pues, y dado que la velocidad de crecimiento viene dada por  $\ell/2$ , se han realizado las medias aritméticas de todos los valores de  $\ell/2$  obtenidos tanto para las medidas de  $\{10\bar{1}1\}$  como para  $[0001]$ , resultando las siguientes velocidades medias de crecimiento:

$$v_{\{10\bar{1}1\}} = 3.12 \mu/\text{día para las caras } \{10\bar{1}1\}, \text{ y}$$

$$v_{[0001]} = 4.46 \mu/\text{día para la dirección } [0001].$$

### 3.4. SECUENCIAS ESPACIALES Y TEMPORALES DE CRECIMIENTO

#### 3.4.1. SECUENCIAS ESPACIALES

Del estudio óptico realizado a lo largo del tiempo de experiencia y de los resultados finales obtenidos tanto en tubos como en placas ("U" y verticales), se ha determinado una secuencia morfológica espacial general de los precipitados aparecidos en gel de T.M.S. Esta secuencia, como es obvio, no es asimilable exactamente al resultado final de cada una de las experiencias, dado el gran número de variables en juego, pero es válida como muestra representativa del abultado conjunto de resultados experimentales obtenidos.

Si nos desplazamos espacialmente en la zona de precipitados, desde la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hacia la del  $\text{CaCl}_2$ , aparecen las siguientes morfologías (Fig. 3.4):

- Morfologías esferulíticas, policristalinas y presentando una disposición radial de los cristales; son por lo general, de pequeño tamaño, apareciendo en la zona próxima a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . (Fig. 3.4.A)

En ciertos casos, estas morfologías aparecen sustituidas o acompañadas por agregados en "roseta" y agregados cristalinos en "piña". (Fig. 3.4.D,B)

- Romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , que aparecen prácticamente a lo largo de casi toda la zona de precipitados, aumentando normalmente su tamaño a medida que están más próximos a la rama del Ca. La diversidad morfológica es, en este caso, también muy abundante, presentándose cristales de hasta 1.1 mm de arista, de gran transparencia y perfección,

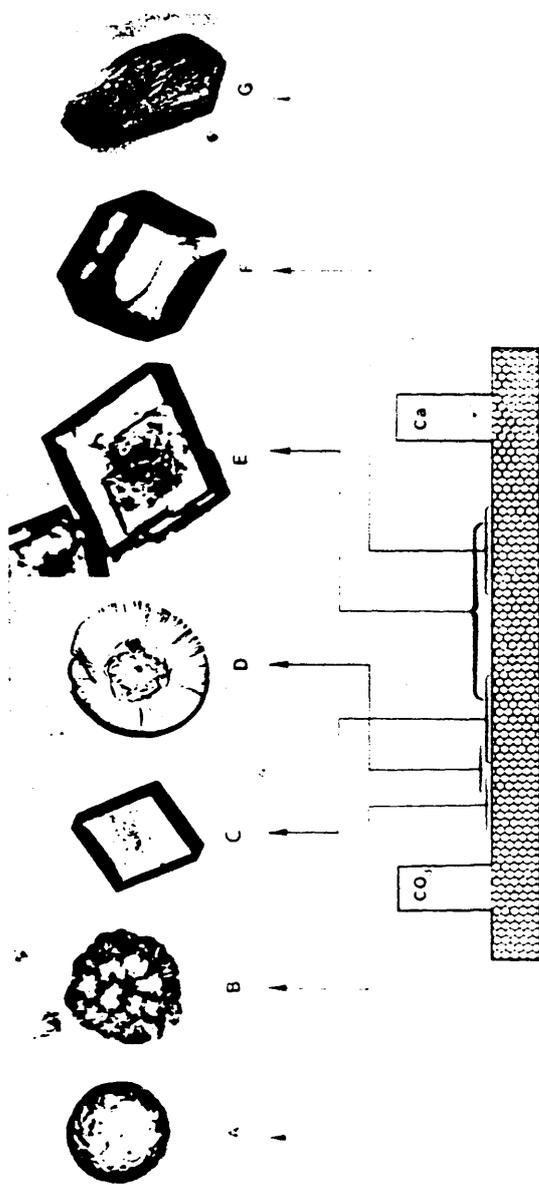


Fig. 3.4.: Secuencia morfológica espacial de los precipitados obtenidos en geles de T.M.S. y emplazamiento de estos en la columna de gel.

con caras planas, cristales con crecimientos en tolva, romboedros de aristas viseladas, etc. Algunas de estas morfologías pueden observarse en la Fig. 3.4 C y E.

- Cristales de caras curvas, formados normalmente por romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  rodeados de una franja lateral de aspecto curvado y que corresponde con posiciones de caras prismáticas  $\{10\bar{1}0\}$ , cuyo origen ha sido postulado por Prieto, García-Ruiz y Amorós (1982). Este tipo morfológico puede presentar multitud de formas, como las observadas en la Fig. 3.4. F y G, apareciendo en ciertos casos morfologías resultantes de la combinación de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  poco desarrollados y caras curvas, con las caras del primero planas y las del segundo repletas de escalones (Fig. 3.4.G)

En el caso de las placas verticales se pueden producir precipitados dentro del gel activo que contiene la solución de  $\text{CaCl}_2$ . En esta zona aparecen morfologías de cristales con caras curvas (Fig. 3.5.G) y agregados en "roseta" (Fig. 3.4.D).

De lo anteriormente expuesto, se puede deducir que la perfección de los cristales, así como su tamaño, aumenta desde la zona del  $\text{CO}_3$  hacia la del Ca, tendiendo a la forma de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , de mayor estabilidad. Por tanto, es posible determinar una secuencia morfológica espacial de carácter general, que si bien no resulta coincidente con los resultados obtenidos en todas las experiencias, si es representativa del proceso. Esta secuencia se puede observar en la Fig. 3.4, donde se han situado las citadas morfologías sobre las zonas de la columna de gel en las que aparecen.

### 3.4.2. SECUENCIAS TEMPORALES

Como ya se ha descrito en un anterior trabajo (Dominguez-Bella et al., 1983), las secuencias temporales de crecimiento vienen definidas como la sucesión de diferentes estadios morfológicos presentes en un mismo cristal o agregado, previamente precipitado dentro de la columna de gel, a lo largo del tiempo de experiencia.

En base a las secuencias fotográficas realizadas a lo largo del tiempo de experiencia sobre algunas morfologías, se ha podido seguir la evolución morfológica de estas. Se han seguido las evoluciones de: romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , esferulitos, cristales de caras curvas y rosetas.

Dado que apenas existe una evolución temporal en todos estos precipitados, aumentando tan solo en tamaño sin prácticamente ningún cambio morfológico, se ha optado por prescindir de las secuencias fotográficas temporales, de las que por otra parte, ya se ha visto alguna en páginas anteriores (ver Fig. 3.7.).

Dado que en sucesivos apartados de este capítulo, se realizará un estudio textual de todos los tipos de precipitados aparecidos, fundamentalmente en base a las diferencias presentes en su topografía de superficie, nos remitiremos a estos para describir las posibles secuencias temporales que aparecen, siempre referidas a estos cambios en las superficies del precipitado que apenas afectan a la morfología general de este.

### 3.5. PROCESOS DE RECRISTALIZACION

Ya que uno de los principales problemas planteados en la T.C.C.G., con vistas a su posible aplicación en el crecimiento industrial

de cristales de aceptable tamaño y buena calidad, es el de agotamiento de los reactivos, se han realizado experiencias encaminadas a dilucidar como repercute la renovación de las soluciones reactantes contenidas en el dispositivo experimental empleado, sobre la cinética de crecimiento y morfología de los cristales que estén creciendo en este.

Así pues, y dado que es un hecho experimentalmente comprobado el progresivo agotamiento de las soluciones reactantes, así como el descenso en sus concentraciones iniciales; se realizaron varias experiencias en placa en "U", con geles de T.M.S. al 20% de concentración y un pH = 7, utilizando como reactivos soluciones de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M) y  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M). En estas experiencias se produjeron los primeros precipitados después de 10 días de su inicio, comenzándose a realizar secuencias fotográficas de algunos cristales en crecimiento mediante Microscopía Óptica, a partir de los 20 días. A los 50 días, se extrajeron las soluciones iniciales de las ramas laterales de la placa, introduciendo en ellas, nuevas soluciones de iguales concentraciones (0.5 M), continuándose la experiencia hasta un tiempo de 150 días.

A lo largo de este periodo de tiempo se han realizado, como ya se ha dicho, varias secuencias fotográficas sobre diferentes cristales en crecimiento. De estas se han seleccionado dos como representativas de los procesos cinéticos que tienen lugar a lo largo de este tiempo. La primera secuencia, que hemos denominado RS, corresponde a un romboedro emplazado en la zona central de la columna de gel, es decir sobre la primera zona de precipitados (F.P.) formada en estas experiencias (ver Fig. 3.1., experiencia TC-8 para  $t = 3$  días). Comprende un tiempo de secuencia (T.S) de 55 días, que va desde un tiempo de experiencia (T.E) de 20 días hasta T.E = 85 días.

La segunda secuencia seleccionada se ha denominado RG, y comprende con otro romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  emplazado en una zona más próxima a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$  y por tanto a un intervalo de tiempo que correspondería con el último estadio evolutivo de la F.P. en la experiencia TC-8, de la Fig. 3.1.

En ambas secuencias se han realizado medidas de los valores de  $l$  correspondientes a caras  $\{10\bar{1}1\}$  y direcciones  $[0001]$  del cristal. Dado que, como se dijo con anterioridad, existe una relación entre la velocidad de crecimiento de una cara del cristal (incremento del valor de  $l$ ) y la raíz cuadrada del tiempo, es posible representar en una gráfica la evolución de  $l^2$  versus  $t$ , deduciéndose a partir de la geometría que esta presente, el proceso cinético dominante a lo largo del crecimiento del cristal.

Así pues, en la Fig. 3.5., aparece la gráfica  $l^2/t$ , correspondiente a los datos obtenidos en la secuencia RS, para la cara  $\{10\bar{1}1\}$  y la dirección  $[0001]$ . Para poder disponer de una mejor idea sobre el emplazamiento temporal de esta secuencia, se han señalado en la escala de  $t$ , los tiempos de la secuencia (T.S) y los de experiencia (T.E). También aparece reflejado el momento en el que se realizó el cambio de las soluciones reactantes (C.S), al objeto de poder relacionar este hecho con la evolución que presentan las medidas de  $l^2$  a partir de él. Se observa inicialmente un fuerte incremento en los valores de  $l^2$ , tanto para la dirección  $[0001]$  como para la cara  $\{10\bar{1}1\}$ , siguiéndose en ambos casos una pauta lineal, con coeficiente de correlación de aproximadamente 0.9. Esta tendencia se mantiene hasta un T.S. comprendido entre 20-25 días, tras lo cual se tiende hacia un menor ritmo de crecimiento. A partir del momento en que se realiza el cambio de

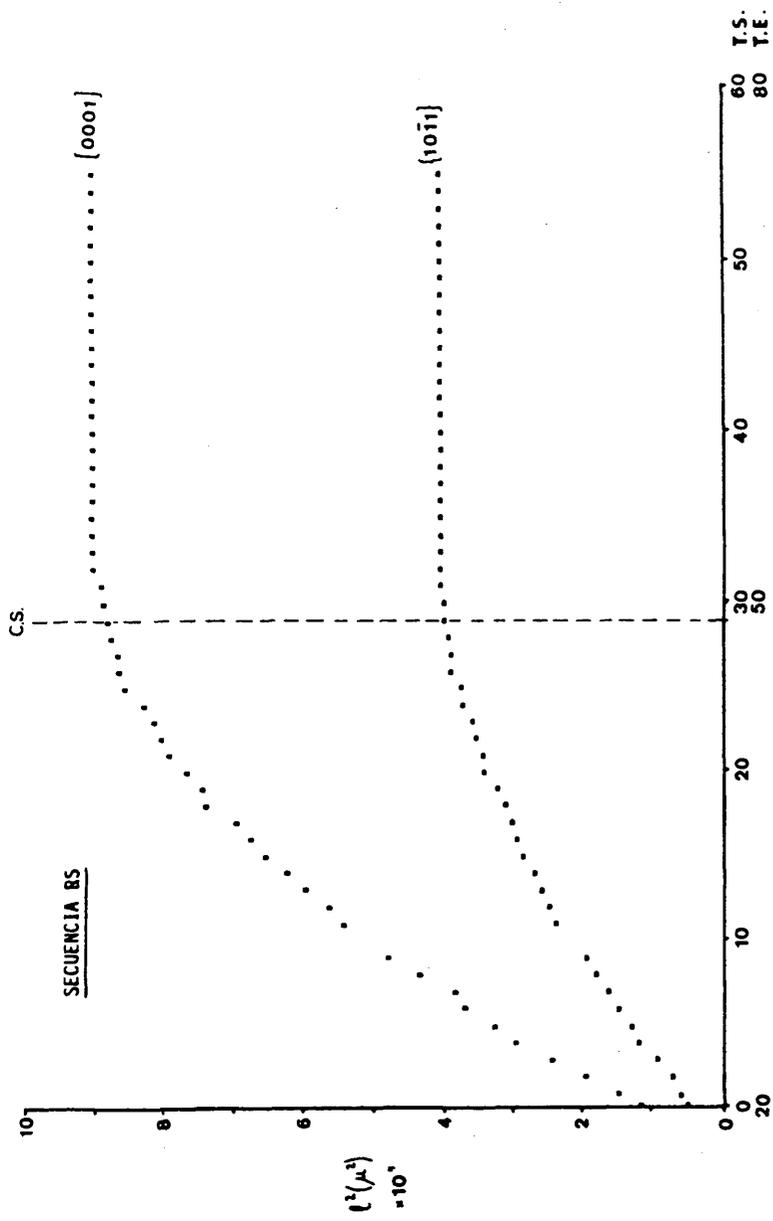


Figura 3.5: Evolución de las medidas de  $L^2$  de la cara  $(10\bar{1}1)$  y la dirección  $[0001]$  de un romboedro de Calcita crecido en gel de T.M.S., con respecto al tiempo. T.S.: Tiempo de la secuencia. T.E.: Tiempo de experiencia. C.S.: Cambio de soluciones reactantes.

las soluciones reactantes, la tendencia ya citada se mantiene por un periodo de 2-3 días, presentándose a continuación una pequeña subida que debe corresponder al momento en que alcanzan la posición del cristal (situado como ya se dijo, en la zona central de la columna de gel) las nuevas soluciones reactantes. El posterior desarrollo de los valores de  $l$ , que a priori debería seguir una pauta evolutiva similar a la presentada en los primeros días de la secuencia, no es en absoluto coincidente con este, observándose un débil crecimiento del cristal que se mantiene hasta el final del T.S, con una evolución lineal en todo este periodo de tiempo.

Este comportamiento resulta anómalo si se compara con la evolución seguida por la secuencia de crecimiento RG que presenta otro romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  en la misma experiencia, pero situado en la zona de precipitados más próxima a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ . Esta secuencia comienza en un T.E = 55 días, es decir después de haber realizado el cambio de las soluciones reactantes. En la Fig. 3.6., aparece la gráfica  $l^2/t$  correspondiente a este cristal, donde se observa una pauta lineal tanto para los valores de  $[0001]$ , como para los de  $\{10\bar{1}1\}$ , con coeficientes de correlación de 0.984 y 0.980. Las velocidades de crecimiento medias ( $l/2$ ) son:

$$V_{[0001]} = 1.40 \mu/\text{día}$$

$$V_{\{10\bar{1}1\}} = 1.35 \mu/\text{día}$$

Al igual que en la Fig. 3.5, se ha representado la escala de  $t$ , con los tiempos de secuencia (T.S) y los de experiencia (T.E).

Si se comparan las Fig. 3.5 y 3.6, se observa que la evolución seguida en el crecimiento de ambos cristales es muy similar, es decir se presentan inicialmente con altas velocidades de crecimiento y

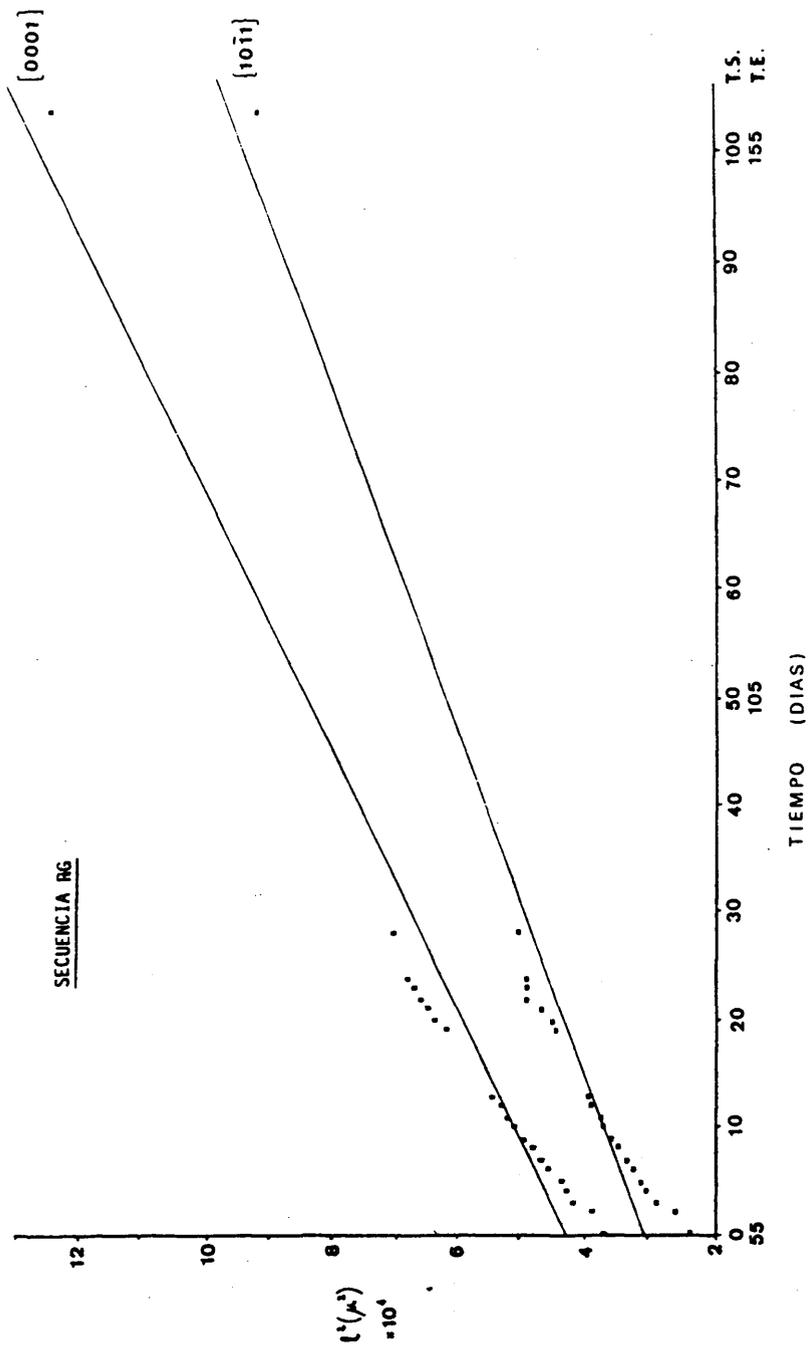


Figura 3.6: Evolución de las medidas de  $L^2$ , con respecto al tiempo para la cara  $[10\bar{1}1]$  y la dirección  $[0001]$  de un romboedro de Calcita crecido en gel de I.M.S. después del cambio de soluciones.

luego tienden hacia la estabilización, pasando a tener una baja velocidad.

Si se comparan las escalas de  $t$  en ambos casos y considerando que se trata de dos cristales de igual morfología y crecidos simultáneamente en la misma experiencia, resulta extraño el hecho de que para un mismo T.E = 55 días, la evolución de los valores de  $\ell^2$  en una y otra secuencia, sigan caminos tan diferentes. Así, en la secuencia RS, a partir de T.E = 55, la velocidad de crecimiento tanto para  $\{0001\}$ , como para  $\{10\bar{1}1\}$  es prácticamente nula; mientras que en la RG presenta valores de crecimiento de aproximadamente  $1.4 \mu/\text{día}$ .

Una posible explicación a este proceso se basa en considerar la diferente posición que ocupan estos cristales dentro de la columna de gel y el hecho demostrado del desplazamiento de la zona de precipitados (F.P) hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , tal y como se vió en la experiencia TC-8 (Fig. 3.1) con iguales concentraciones de las soluciones reactantes que en este caso. Así pues, es lógico pensar que tras el cambio de soluciones realizado, las condiciones idóneas para la precipitación se desplazan a lo largo de la columna de gel, hacia posiciones más próximas a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , favoreciéndose así el crecimiento de los escasos núcleos formados con anterioridad, uno de los cuales sería el correspondiente a la secuencia RG, e inhibiéndolo en la zona central de la columna en la que estaría emplazado el cristal de la secuencia RS.

Las secuencias fotográficas correspondientes a las dos secuencias de datos RS y RG, aparecen en las Figs. 3.7 y 3.8, en los cuales se ha seleccionado algunos estadios representativos del cristal, dentro del conjunto de su evolución.

La Fig. 3.7, correspondiente a la secuencia RS,

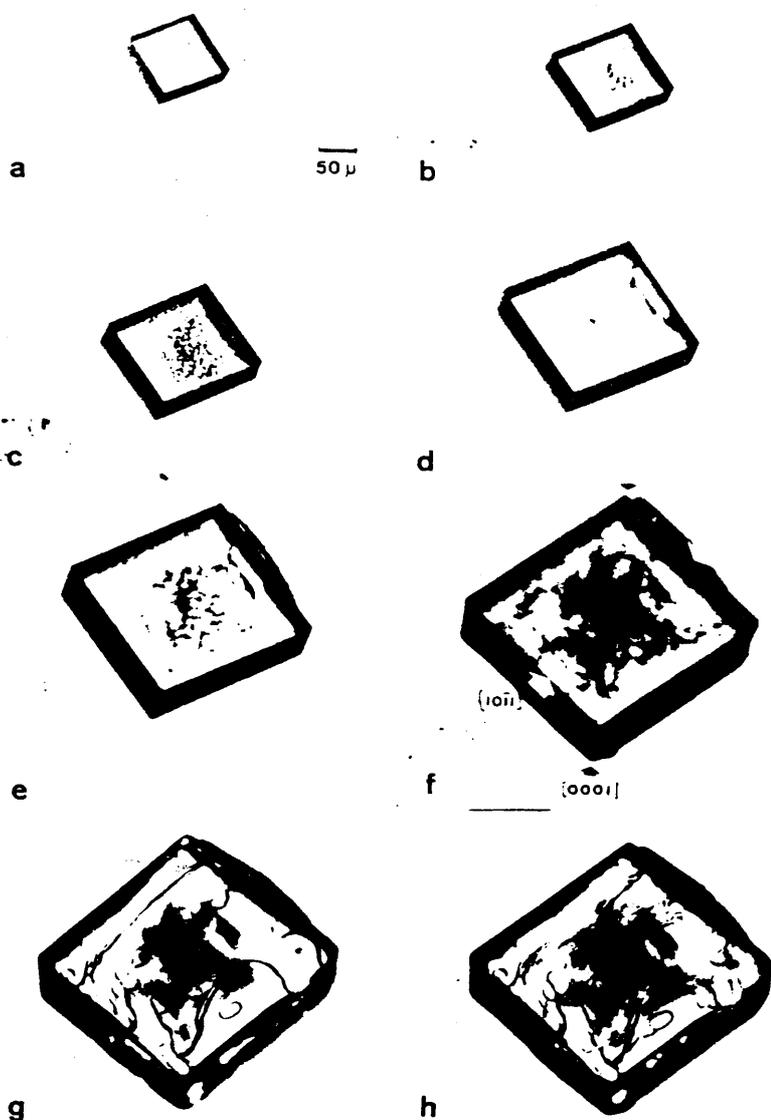


Fig. 3.7. Secuencia RS. Evolución temporal de un romboedro  $(10\bar{1}1)$ ; crecido en gel de T.M.S. A - F = crecimiento en condiciones normales. G - H = crecimiento tras el cambio de soluciones. (Ver texto).

muestra ocho diferentes estadios del romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  crecido en la zona central de la F.P y que corresponden con T.E = 20, 21, 23, 27, 32, 45, 55 y 65 días (fotos: A, B, C, D, E, F, G y H). Si se asimilan estas fotos a los datos aparecidos en la gráfica  $\ell^2/t$  de la Fig. 3.5, tendremos que A, B, C, D, E y F corresponden a la zona de fuerte incremento en los valores de  $\ell^2$  y por tanto alta velocidad de crecimiento del cristal, previo al cambio de soluciones; mientras que G y H lo hacen con la zona de crecimiento casi nulo, posterior a este cambio. El proceso de inhibición del crecimiento normal de este cristal, tras el cambio de las soluciones reactantes y el tipo de crecimiento que sobre él se desarrolla (ver Fig. 3.7. G y H), serán tratados en detalle más adelante.

La Fig. 3.8 corresponde con la secuencia RG, realizada sobre un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  crecido en contacto con la superficie del vidrio de una de las dos placas que forman el dispositivo experimental. Este contacto se produjo entre la cara  $\{10\bar{1}1\}$  y el vidrio, siendo ambas superficies totalmente paralelas. Como ya se vió en la Fig. 3.6, se comenzó la secuencia en un T.E = 55 días, es decir, seis días después del cambio de soluciones reactantes, obteniéndose fotografías del cristal a intervalos de aproximadamente 1 día. En este caso se presentan como representativas las fotos correspondientes a T.E = 55, 58, 61, 66, 76 y 83 días (fotos: A, B, C, D, E y F, respectivamente). El tipo de crecimiento seguido por el cristal a lo largo de la secuencia es continuo, si bien en los últimos estadios debe tender hacia la estabilización, siguiendo una pauta similar a la que presenta el cristal de la secuencia RS en el periodo de  $t$  previo a la recarga de soluciones. Las características texturales de la cara  $\{10\bar{1}1\}$ , en contacto con el vidrio, serán descritas en detalle más adelante, en base a los datos aportados mediante el estudio de este mismo cristal por MEB.

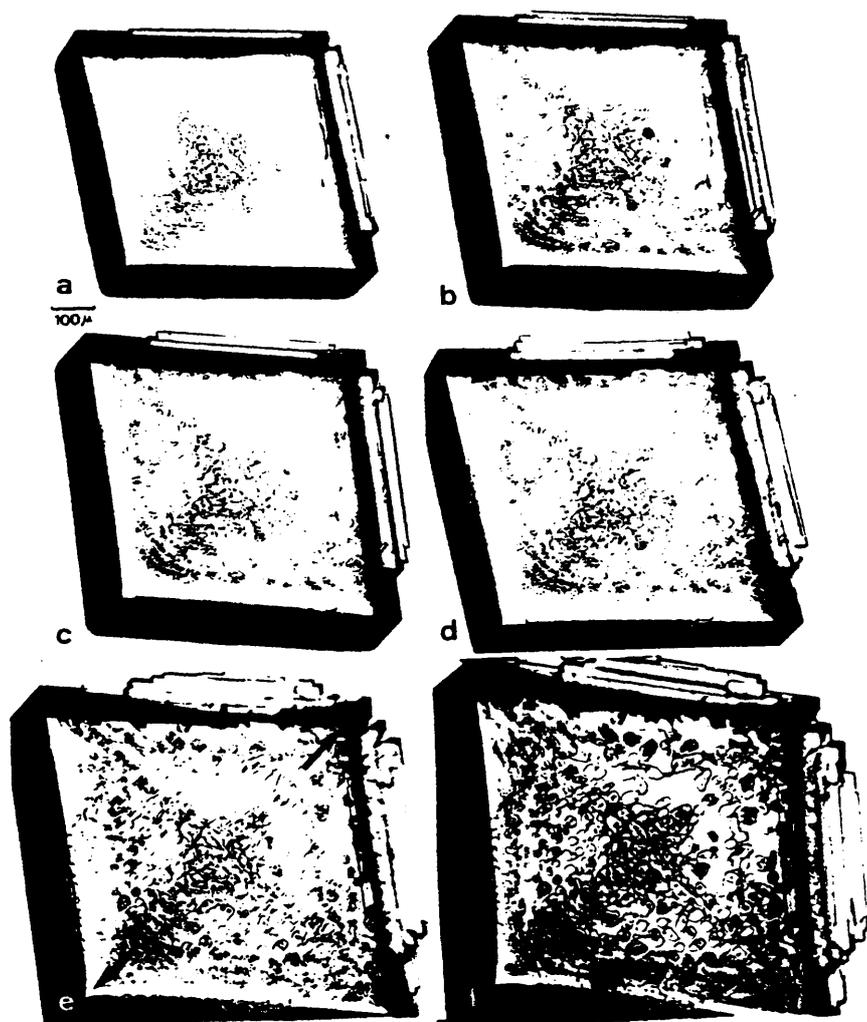


Fig. 3.8. Secuencias RG. Romboedro (10 $\bar{1}$ 1) crecido en contacto con la superficie del vidrio del dispositivo experimental, tras el cambio de soluciones. (Ver texto).

Así pues, en base a los resultados obtenidos en estas dos secuencias, se puede deducir qué tipo de mecanismos de crecimiento han tenido lugar sobre el cristal a partir del momento del cambio de soluciones, dada la importancia que esto puede tener con vistas al uso de la inseminación en esta técnica de crecimiento. Este hecho es claro si se considera que al cambiar las soluciones reactantes, se comienza en realidad un nueva experiencia, en la cual se habría realizado una inseminación de núcleos cristalinos dentro de la columna de gel (que se han formado previamente, en la primera parte del experimento). El nuevo aporte de materia puede repartirse a través de la columna de gel de las siguientes formas:

- a) Produciendo una nueva precipitación de nuevos núcleos cristalinos, con lo cual es lógico pensar que no tendría lugar un crecimiento apreciable de los cristales preexistentes dado el aumento de la cantidad de núcleos presentes en el gel.
- b) Provocando un incremento en la precipitación sobre los cristales preexistentes, con lo cual se produciría un aumento apreciable en el tamaño de estos, no formándose entonces nuevos núcleos cristalinos o bien formándose poca cantidad de ellos.

En base al estudio morfológico realizado por microscopía óptica y MEB, ha sido posible determinar cuál de estos dos fenómenos ha sido predominante en las experiencias realizadas y como ha evolucionado la morfología de los cristales preexistentes. Se han seleccionado dos secuencias de evolución temporal correspondientes a otros tantos cristales presentes en la FP de esta misma experiencia, en la zona próxima a la zona del  $\text{Ca}^{2+}$ , es decir, en una posición dentro de la columna similar a la del cristal de la secuencia RG, pero sin que en este caso, el cristal esté en contacto con

la superficie del vidrio.

En la Fig. 3.9, se puede observar una selección de fotografías que muestran diferentes estadios evolutivos de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , crecido en esta misma experiencia y situado en la posición ya citada, dentro de la columna de gel. Las fotos A, B, C, D, E y F corresponden a T.E.= 49, 59, 61, 68, 75 y 159 días, respectivamente.

En esta figura se observa con claridad el crecimiento bidimensional que se produce sobre la cara  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro. (En todos los casos observados, es este tipo de crecimiento el que predomina sobre cualquier otro). El crecimiento de estos escalones 2-D, parte de los vértices del romboedro ocupados por el eje ternario, desarrollándose en un principio paralelamente a las aristas de la cara y avanzando después hacia el interior de esta, formando márgenes de escalón rectos (paralelos a las aristas) o lobulados. Este tipo de crecimiento del borde del peldaño, que vá rellenando progresivamente el centro de la cara, parece ser el proceso dominante en estos cristales situados en la zona de la FP más próxima a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , después de realizado el cambio de soluciones reactantes en la placa en "U".

Como conclusión a todo lo anteriormente expuesto, se puede decir que los fenómenos de recristalización producidos en estas experiencias no provocan un aumento apreciable en la nucleación dentro de la columna de gel. El nuevo aporte de materia sobre la superficie de los cristales ya preexistentes, no produce un crecimiento 3-D sino que este es siempre bidimensional, con formación de escalones de crecimiento. Este hecho indica que la sobresaturación producida en el medio no es suficientemente alta como para dar un crecimiento dendrítico ( $\sigma^{**}$ ), ni la densidad de dislocaciones es tal que el crecimiento sea del tipo BCF (Sunagawa, 1982). Por tanto, se

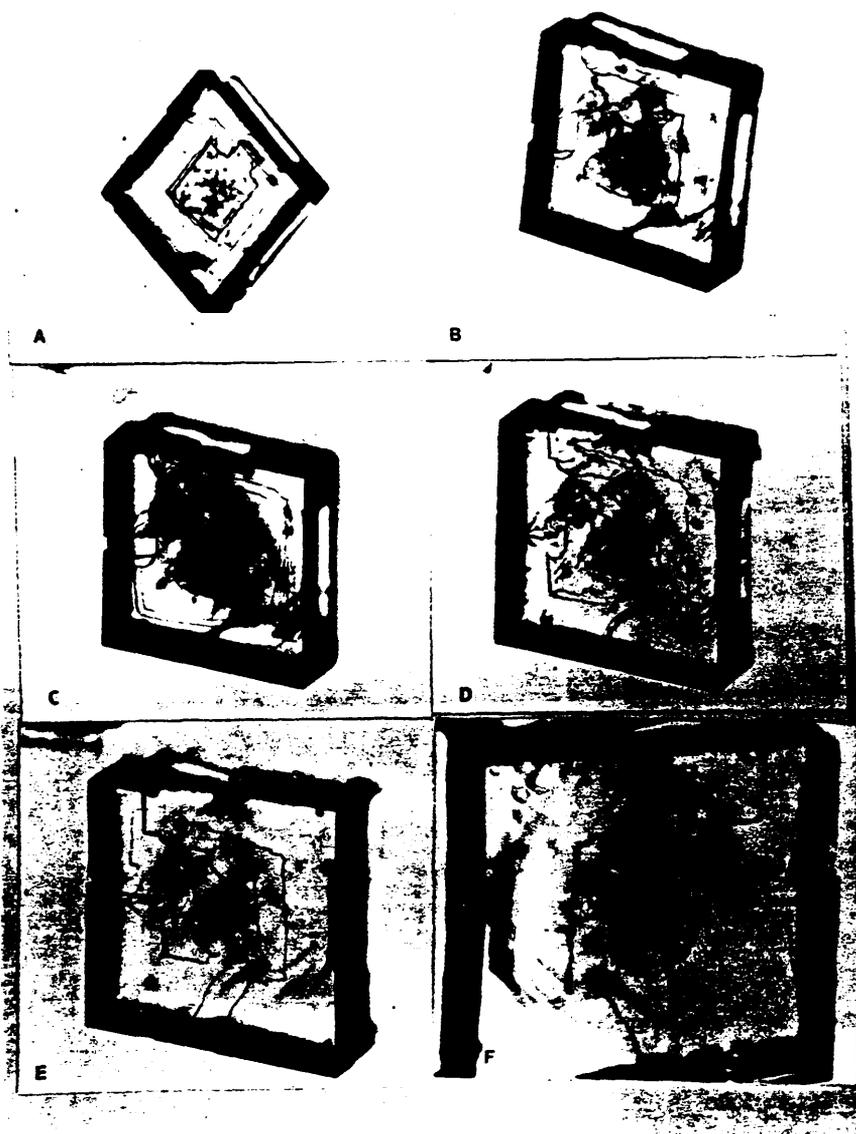


Fig. 3.9. Evolución temporal de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  crecido en la zona central de la F.P. tras el cambio de soluciones (ver texto).

deben producir unas sobresaturaciones comprendidas entre valores de  $\Delta\mu/KT$  de  $\sigma^*$  y  $\sigma^{**}$  (Sunagawa, 1982).

En cuanto a los aspectos cinéticos del crecimiento tras el cambio de las soluciones reactantes, la cinética seguida por los cristales es la misma que presentan estos al comienzo de la experiencia, estando siempre regulada por la difusión, tal y como se puede deducir a partir de los coeficientes de correlación lineal que presentan los datos de velocidades de crecimiento de los cristales estudiados (los coeficientes de correlación obtenidos para  $l^2/t$ , son del orden de 0.98. Ver p.ej. Fig. 3.3). Esta evolución consiste en un rápido crecimiento inicial, pasando luego a uno más lento y también lineal, que tiende a la estabilización a través de una ligera inflexión.

Con vistas a la aplicación de estos resultados a posteriores trabajos en los que se utilice una inseminación de núcleos, previa al momento de la carga de reactivos, se puede decir que este proceso no afecta prácticamente al número de núcleos presentes en el gel, por lo que puede ser de utilidad, con vistas a lograr mayores tamaños de cristales, debiéndose buscar un compromiso entre la velocidad de crecimiento del cristal y la velocidad de aporte de los reactivos, al objeto de producir sobresaturaciones bajas y continuas dentro de la columna de gel.

En el caso de que se pretendiera obtener un crecimiento idoneo, sobre núcleos cristalinos inseminados previamente en la columna de gel, la posición dentro de esta en la que se debería emplazar, ha de ser la zona intermedia entre la posición teórica de la FP y la rama del  $Ca^{2+}$ , dado que es en esta zona donde se producirán condiciones de baja sobresaturación, adecuadas para un buen desarrollo de los núcleos preexistentes,

aún cuando exista una precipitación de nuevos núcleos en la zona de FP teórica.

En base a los datos anteriores y a las observaciones experimentales mostradas en la Fig. 3.1, parece claro que existe un desplazamiento a lo largo de la columna de gel de la zona de precipitados (FP), desde la parte central de este, donde tiene lugar la primera precipitación, hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ . Este hecho vendrá condicionado por la diferencia entre los coeficientes de difusión del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{CaCl}_2$ , además de otros factores.

### 3.6 CARACTERIZACION MORFOLOGICA Y TEXTURAL DE LOS PRECIPITADOS

En el presente apartado, se realiza un estudio en detalle de los principales tipos morfológicos que presentan los precipitados aparecidos en experiencias realizadas con geles de TMS. Las características texturales que estos presentan se han obtenido en base a los datos aportados por microscopía electrónica de barrido y microscopía óptica.

Como muestra representativa, se han elegido para este estudio algunos precipitados de la experiencia PC-11, cuyas características aparecen en la Tabla 3.2. Asimismo, se ha trabajado con precipitados de experiencias realizadas en placa en "U" con gel de TMS al 20% de concentración, pH = 7 y concentraciones de (0.5 M) en las soluciones reactantes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ .

#### 3.6.1. PRECIPITADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA PC-11.

Como ya se ha dicho, las condiciones experimentales utilizadas en esta experiencia son las siguientes:

- Dispositivo de placa vertical (Fig. 1.11)

- Gel inerte de TMS, al 10% de concentración y pH = 7.5
- Solución reactante de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M)
- Segundo reactante, constituido por un gel activo al 10%, de TMS y una solución de  $\text{CaCl}_2$  (1 M).

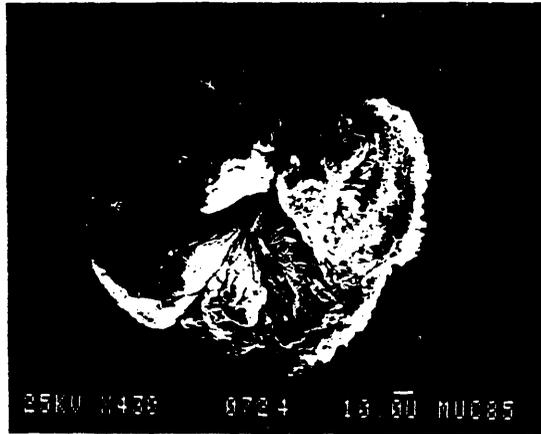
Los precipitados aparecidos en esta experiencia se describen a continuación, siguiendo su orden de aparición espacial, desde la rama del  $\text{CO}_3^{=}$  a la del  $\text{Ca}^{2+}$ .

Morfologías esferulíticas: aparecen inmediatamente después de la interfase gel inerte-solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Una vista general de un precipitado de este tipo aparece en la Fig. 3.10.A, donde se aprecia su carácter policristalino, con una disposición radial de las fibras. El tamaño aproximado de estos precipitados, es de unas 200  $\mu$  de diámetro del esferulito.

En la Fig. 3.10.B se observa un detalle del anterior, donde se distingue con claridad la disposición radial de gruesas fibras de cristales. Cada una de estas fibras está constituida por un apilamiento de cristales de calcita presentando una sección hexagonal, sin que se haya podido determinar con exactitud la disposición y forma cristalina que presentan las unidades que la componen.

Romboedros: aparecen en la mayor parte de la columna de gel inerte, siendo los precipitados más abundantes en las experiencias con geles de TMS.

Se presentan inicialmente como monocristales de caras planas, constituidas por romboedros de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$ . En la Fig. 3.11 se observa uno de estos cristales de caras planas, que presenta una zona de recrecimiento sobre una de sus aristas, debido a la zona de impacto producida al crecer en parte sobre la interfase gel-vidrio.



A



B

Fig. 3.10.(A) Esferulito radial crecido en gel de T.M.S.  
(B) Detalle del anterior.

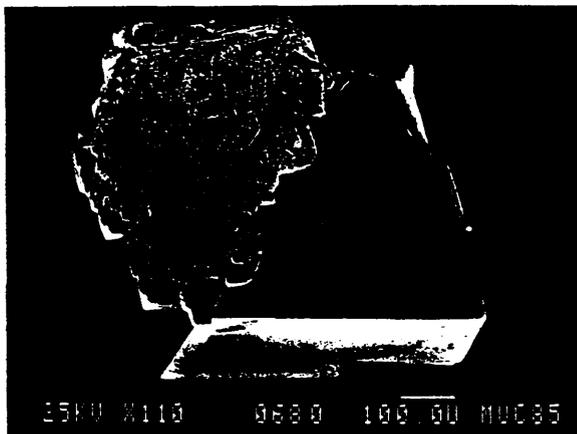


Fig. 3.11. Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  de caras planas, crecido parcialmente en contacto con la superficie del vidrio.

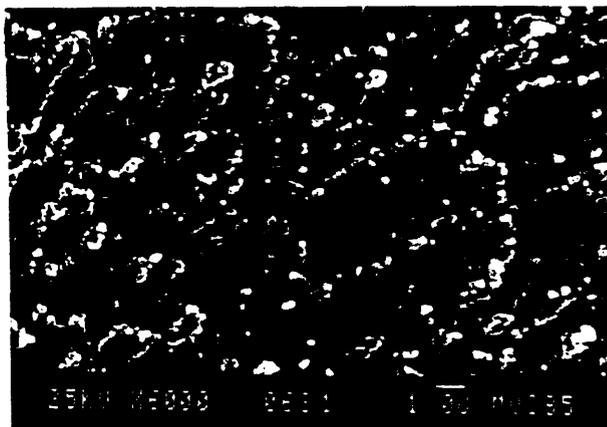
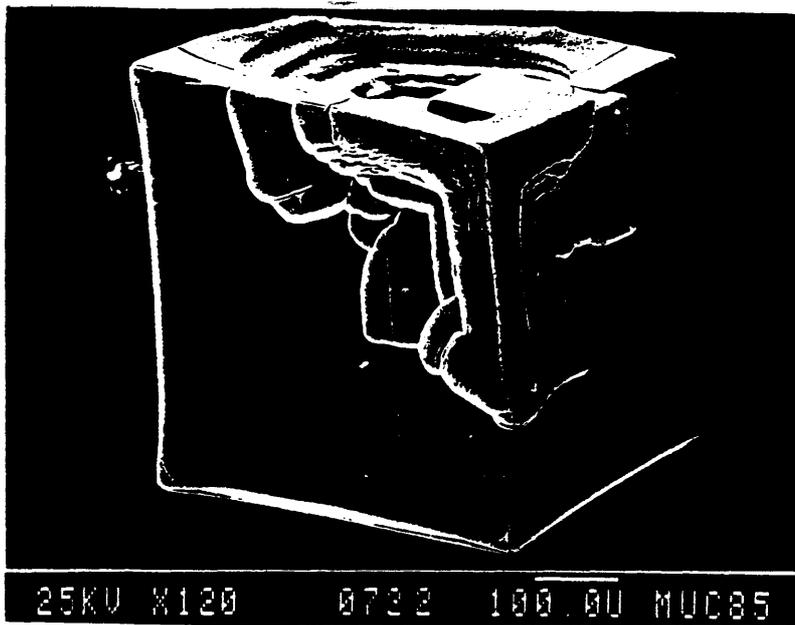


Fig. 3.12. Detalle de la cara plana  $\{10\bar{1}1\}$  del anterior.

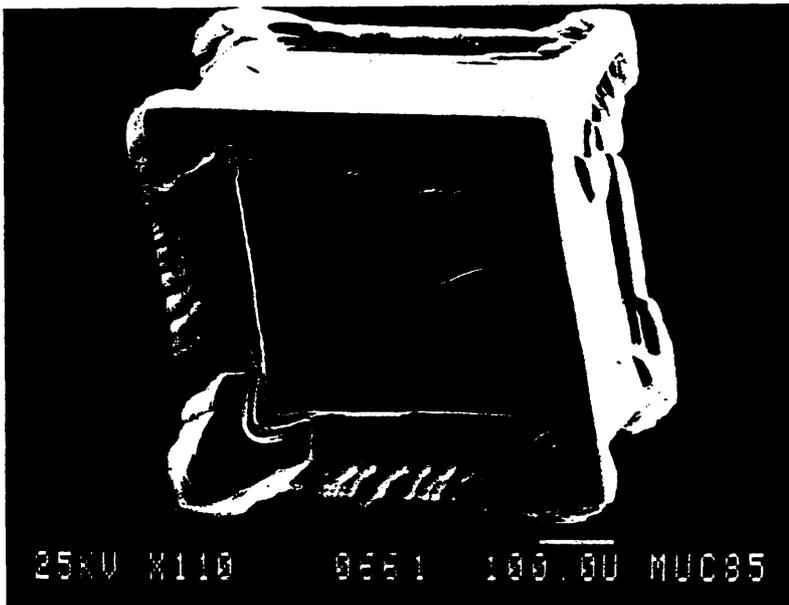
La superficie de una cara plana  $\{10\bar{1}1\}$ , aparece en la Fig. 3.12, presentando un desarrollo 2-D, con superposición de pequeñas placas tabulares de muy poco espesor y una incipiente formación de núcleos tridimensionales que no sobrepasan un tamaño de  $0.5 \mu$ , sobre estas.

A medida que avanza el tiempo de experiencia y el desplazamiento hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , se produce un fenómeno de crecimiento diferencial sobre estas caras planas del romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$ , apareciendo nuevas morfologías en estos cristales. En la Fig. 3.13.a, se observa un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  de  $0.8 \text{ mm}$  en la diagonal de la cara, en el cual comienza a producirse un crecimiento preferente según sus aristas principales que convergen en el eje  $\bar{3}$  del cristal, distribuyéndose radialmente a partir de este. Este crecimiento se produce por apilamiento sobre estas zonas de aristas y el vértice que definen cada grupo de tres de ellas, de unidades 2-D.

El aspecto general que estas zonas recrecidas presentan es el de un engrosamiento paralelo a la dirección de la arista, salvo en sus zonas extremas, donde este es de mayor magnitud, produciéndose preferentemente un desarrollo lateral de la zona engrosada. Si bien es en las aristas principales del romboedro donde se produce un mayor desarrollo del crecimiento y apilamiento de nuevas unidades, en las restantes aristas de este (sobre las que irían emplazados los ejes binarios del cristal), también se produce un crecimiento diferencial con respecto al resto de la cara  $\{10\bar{1}1\}$ . A partir de esto es lógico deducir que este tipo de crecimiento dará como resultado morfologías del tipo "hopper crystal" o tolva, donde los centros de las caras  $\{10\bar{1}1\}$  serán las zonas de menor desarrollo, tal y como se observa en la Fig. 3.13.b.



a



b

Fig. 3.13.a. Crecimiento preferencial según las aristas principales del romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ .

b. Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  mostrando un crecimiento del tipo "hopper cristal".

Si se considera el modo en como afectaría el Efecto Berg a un tipo de cristal cúbico (p.ej. Galena), se observa que este sería perfectamente simétrico al actuar sobre una cara de este, p.ej.  $\{100\}$ , formándose una cara en tolva con idéntica distribución de los escalones en cada una de las aristas de la cara. Si por el contrario se produce sobre un cristal cuyas aristas no presenten en su totalidad iguales características de simetría, es lógico suponer que actúe de forma diferencial sobre cada una de ellas. Así, en el caso de la Calcita, considerando un romboedro con caras del tipo  $\{10\bar{1}1\}$ , aparecen dos grupos de aristas netamente diferentes entre sí: por una parte, aquellas que convergen en el eje  $\bar{3}$  del cristal y coinciden a la vez con los planos de simetría de este y por otra, las que contienen a los ejes binarios.

Tal y como se observa en la Fig. 3.14a, las aristas del primer grupo presentan sobre ellas un mayor desarrollo de unidades 2-D, al contrario de lo que ocurre con las del segundo, dando al romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  una morfología similar a la que se representa, observable en el estudio realizado mediante MEB. En la Fig. 3.14.b, se comparan los elementos de simetría presentes en una cara  $\{100\}$  de un cristal cúbico y una  $\{10\bar{1}1\}$  de uno trigonal, como el que nos ocupa, y su efecto sobre el desarrollo de nuevas unidades de crecimiento a partir de sus aristas. Por tanto, se puede concluir que si en cristales del sistema cúbico se produce un Efecto Berg simétrico, en los cristales obtenidos en estas experiencias y pertenecientes al sistema trigonal, el Efecto Berg observado es claramente asimétrico, explicándose esta anisotropía a una diferente presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  sobre cada uno de los dos tipos de aristas presentes en las caras  $\{10\bar{1}1\}$  del cristal.

En la Fig. 3.15 a y b, aparecen a mayores aumentos la zona del vértice ocupado por el eje  $\bar{3}$  (a), y uno de los vértices laterales

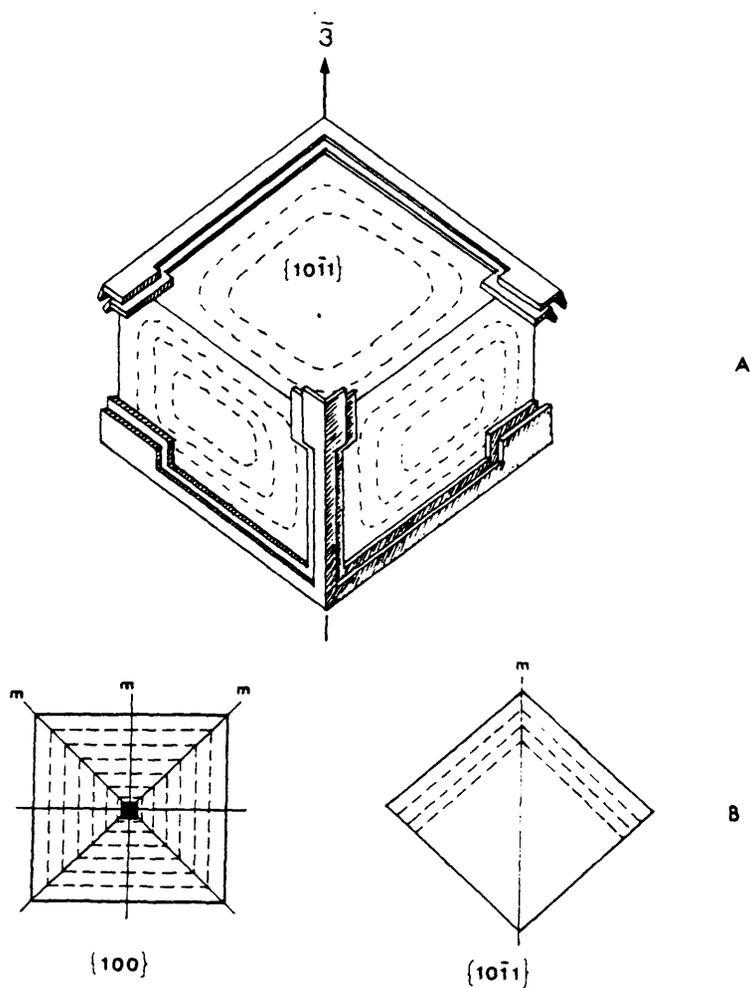


Fig. 3.14.(A) Esquema representativo del crecimiento en tolva de carácter asimétrico en romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  crecidos en gel de T.M.S.

(B) Diferencias en la disposición de los elementos de simetría entre una cara  $\{100\}$  de un cristal cúbico y la cara  $\{10\bar{1}1\}$  de un romboedro trigonal.

(Ver texto).

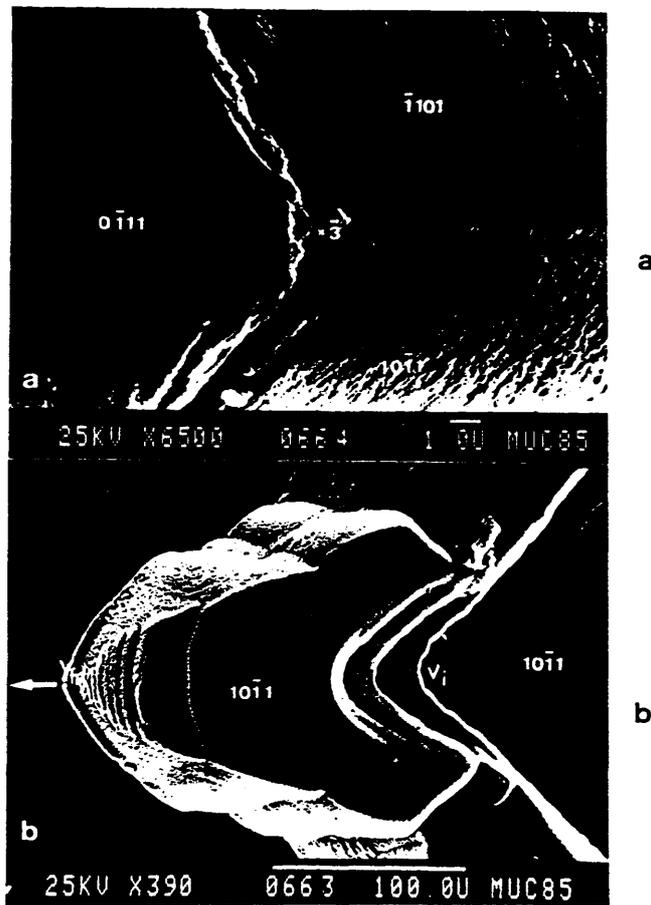


Fig. 3.15.(a) Detalle de la zona del vértice ocupado por el eje  $\bar{3}$  del romboedro  $10\bar{1}1$  de la Fig. 3.13.b.

(b) Detalle de uno de los vértices laterales del anterior romboedro, coincidente con un plano de simetría del cristal.

$V_i$  = Vértice inicial;  $V_f$  = Vértice final.

del romboedro de la Fig. 3.13, coincidente con un plano de simetría de este. En (a) se observan las unidades de crecimiento 2-D, dispuestos de forma paralela a cada una de las caras  $\{10\bar{1}\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$  y  $\{0\bar{1}1\}$ , estando perfectamente separadas entre sí y definiendo unas franjas acanaladas que corresponderían con las tres aristas. En (b) se muestra un detalle de un vértice secundario o lateral del cristal, coincidente con la posición de un plano de simetría; el engrosamiento se produce a favor de la arista situada debajo de este vértice y que estaría incluida dentro del plano ya citado, dejando una zona acanalada desde la posición del vértice inicial de esta cara del romboedro  $V_i$  hasta la correspondiente al estadio final observado en la foto ( $V_f$ ); esta zona se va rellenando a lo largo del proceso de unidades 2-D, tomando por fin un aspecto de varias placas superpuestas y de tamaño decreciente, correspondientes a caras  $\{10\bar{1}\}$  que también muestran un desarrollo preferente en las zonas de arista con respecto a las de cara plana; en consecuencia, presentan una zona acanalada que sigue la dirección del plano de simetría del romboedro (según la flecha de la Figura). La diferencia de altura que existe entre esta zona recrecida y la superficie de cara plana del romboedro, se salva con una serie de escalones formados por planos paralelos a ambos y de contornos curvos.

Al continuar este proceso de engrosamiento de las aristas del romboedro, se puede observar con claridad la formación de cristales en tolva, presentándose entre el centro de las caras planas  $\{10\bar{1}\}$  y las aristas, una zona con escalones claramente visibles en la Fig. 3.16 a y b. Esta figura corresponde a un romboedro en un estado evolutivo más avanzado, siendo las diferencias entre las zonas de centro de cara y aristas-vértices, más netas que en estadios anteriores. En la Fig. 3.16 a, se puede apreciar con claridad la existencia de fisuras en la superficie del cristal

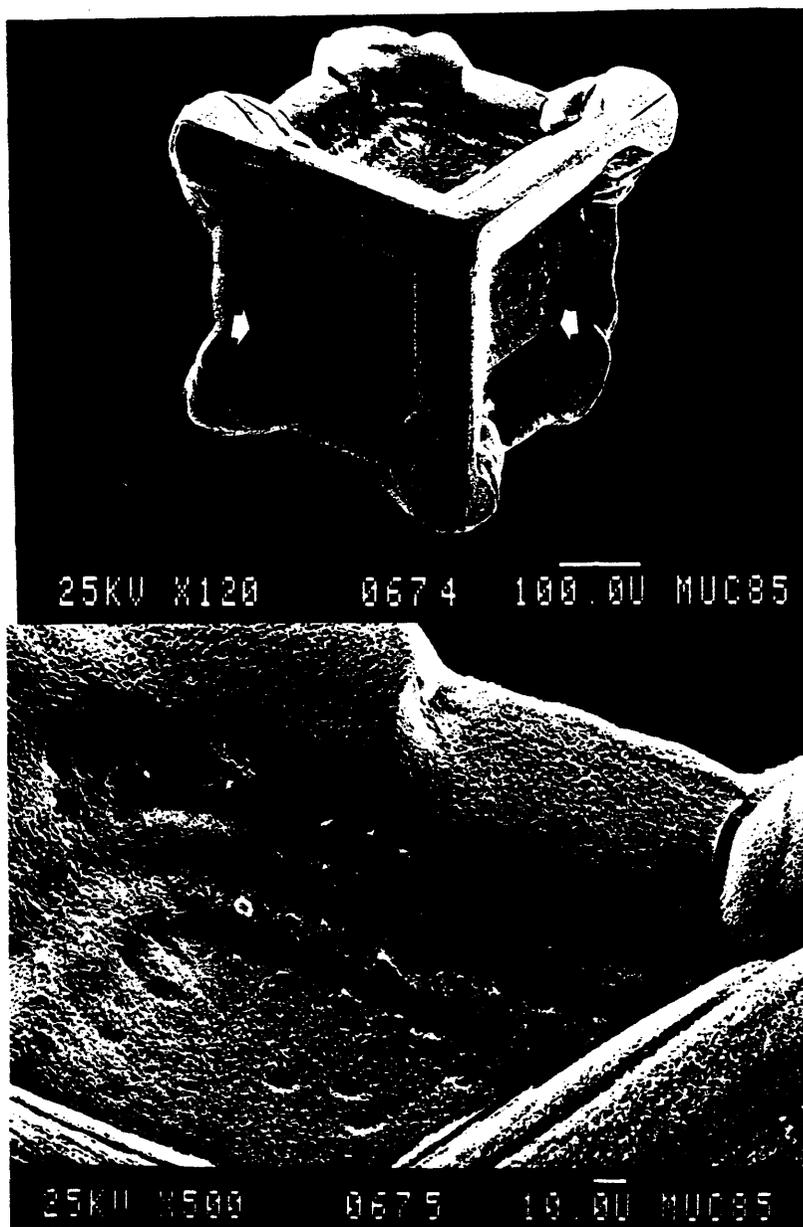
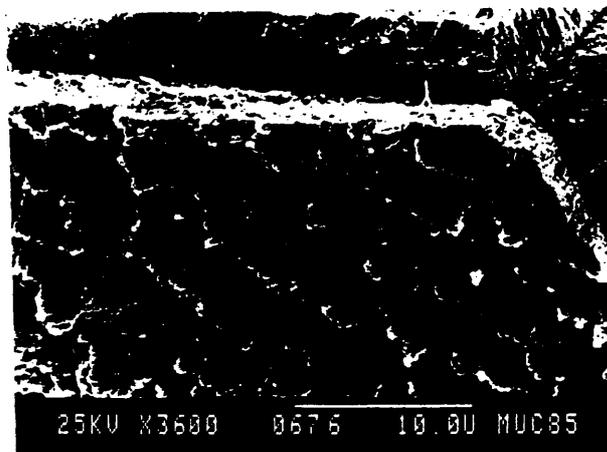


Fig. 3.16.(a) Romboedro  $(10\bar{1}1)$  con un claro desarrollo en tolva. Las flechas indican la posición de planos de exfoliación  $(10\bar{1}1)$ .  
(b) Detalle de una cara  $(10\bar{1}1)$  del anterior.

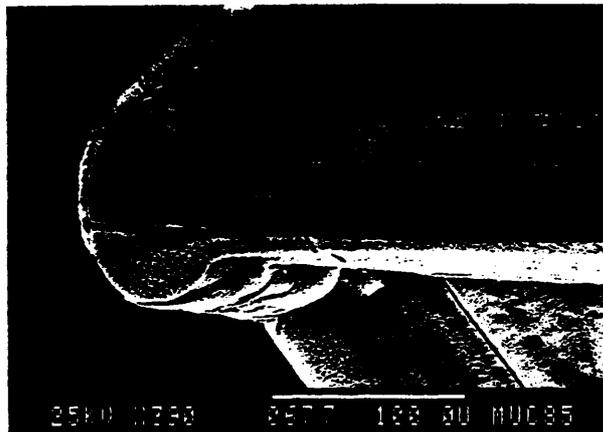
(flechas), que coinciden exactamente con las aristas y caras de este. Dado que estas fisuras corresponden con planos de exfoliación, se puede asegurar sin duda que todos los romboedros aparecidos en estas experiencias son del tipo  $r = \{10\bar{1}\}$  (Goltsmitz, (1913)). En la Fig. 3.16 b se muestra un detalle del mismo cristal, correspondiente a una cara plana  $\{10\bar{1}\}$  y sus márgenes laterales, donde se aprecian claramente los escalones de la tolva, si bien estos aparecen con contornos redondeados.

En la Fig. 3.17 a y b, se han obtenido detalles de la zona del vértice principal del romboedro anterior, coincidente con el eje  $\bar{3}$  del cristal y de una de las aristas que parten de éste (b). En la primera foto (a) se observan unidades de tridimensionales de núcleos cristalinos de aproximadamente  $0.5 \mu$ , formando grupos de morfología triangular, dejando entre ellos huecos de idéntica morfología; la parte externa de estos grupos se desarrolla a lo largo de una superficie planar, que coincidirá con  $\{10\bar{1}\}$ . En base a esta disposición de las unidades cristalinas, se podría explicar el aspecto externo de estas zonas recrecidas, ya que como se observa en (b), presentan una superficie rugosa o "picoteada", así como el redondeamiento que aparece en todos los escalones de la tolva. En esta misma figura 3.17.b, se aprecian también los crecimientos sobre una arista principal del romboedro, con mayor desarrollo lateral en un extremo, la acanaladura central de esta zona de arista, que separa unidades correspondientes con las dos caras del romboedro que la definen y una fractura del cristal, coincidente con planos de exfoliación.

Los estadios finales del proceso de crecimiento descrito darían como resultado morfologías de contorno estrellado y hexagonal, que recuerdan vagamente al romboedro inicial. Dos de estas morfologías aparecen en la Fig. 3.18 a y b, donde se observa la total desaparición de las caras



a



b

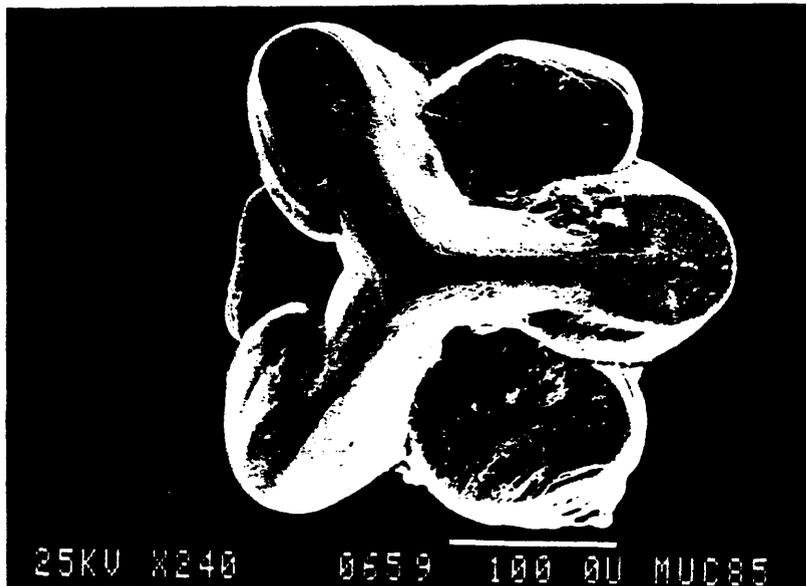
Fig. 3.17.(a) Detalle de la zona del vértice principal del romboedro  $(10\bar{1}1)$  de la Fig. 3.16.

(b) Detalle de una de las aristas recrecidas de este romboedro.

(Ver texto).



a



b

Fig. 3.18.(a) y (b) Morfologías estrelladas en romboedros  $\{10\bar{1}\}$  de Calcita.

planas  $\{10\bar{1}1\}$ , reducidas a huecos, y el predominio total de las zonas de aristas y vértices recrecidos, de contornos curvos y superficie rugosa.

Cristales de caras curvas, aparecen emplazados en la zona de gel inerte más próxima a la zona del  $\text{Ca}^{2+}$  y especialmente, dentro del gel activo de  $\text{CaCl}_2$  de esta rama. Presentan una cierta variedad morfológica entre ellos apareciendo diferentes tipos, si bien su modelo genético debe ser el mismo en todos los casos, a la vez que está claramente relacionado con el anteriormente expuesto para los romboedros, presentando junto con estos una secuencia evolutiva idéntica y con el mismo tipo de morfología de origen.

Tal es así, que las últimas morfologías descritas en el apartado anterior (Fig. 3.18 a y b), podrían incluirse en este grupo.

En la Fig. 3.19, aparece una morfología de cristal de caras curvas, donde se aprecian tres de las seis caras planas  $\{10\bar{1}1\}$ , ligeramente cóncavas, así como las tres aristas principales mostrando recrecimientos (a). Entre estas caras planas superiores y sus correspondientes de la parte inferior, aparece una banda curva, que en este caso es de contorno lobulado (b). Un detalle de esta zona se observa en (c), donde es evidente la presencia de núcleos tridimensionales de iguales características a los vistos en la Fig. 3.17.a, pero con diferente disposición con respecto al plano que delimitan, lo que se traduce en la formación de una superficie mucho más rugosa que en el caso anterior, ya que aquí la parte externa de estos grupos de núcleos no presentan una cara plana sino unas aristas formadas por el truncamiento de pequeñas caras  $\{10\bar{1}1\}$ .

Una segunda morfología dentro de este tipo de cristales es la que aparece en la Fig. 3.20. En (a) se observa una vista



Fig. 3.19.(a) Cristal de caras curvas.

(b) Detalle de la banda de caras curvas del anterior

(c) Detalle de la zona anterior, mostrando la dispo-



Fig. 3.20. (a) Aspecto general de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  de caras curvas.

(b y c) Detalle del anterior, mostrando la zona central con gran desarrollo de escalones.

(Flechas): direcciones del crecimiento a favor de las aristas principales.

general del cristal, constituido por un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  muy desfigurado a causa del intenso proceso de recrecimiento que sobre él ha tenido lugar, y por una banda central, ocupada en este caso por multitud de escalones de contornos redondeados. En las fotos (b) y (c), aparecen detalles del anterior, siendo claramente visibles la zona central de escalones formados por caras planas  $\{10\bar{1}1\}$  y por zonas curvas laterales a los anteriores, que coincidirán aproximadamente con planos prismáticos  $\{10\bar{1}0\}$ . Se observa también como se ha producido el desarrollo del crecimiento a favor de las aristas principales del romboedro inicial y su posterior extensión lateral (según marcan las flechas en (c)). Estos precipitados aparecen emplazados dentro de la columna de gel inerte, en la zona próxima a la interfase gel inerte-gel activo de  $\text{CaCl}_2$ .

El siguiente paso evolutivo está representado por la morfología que aparece en la Fig. 3.21, siendo este un claro ejemplo de cristal con caras curvas, ya que está constituido en su mayor parte por la banda curva lateral, tomando un aspecto abarrilado. En él se distinguen levemente las caras iniciales  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro de exfoliación, en los extremos, observándose que el desarrollo principal del crecimiento se ha producido también a lo largo de las aristas principales del romboedro, provocando la concavidad de las caras planas. A diferencia de la figura anterior, en esta toda la banda central ocupada antes por escalones, habría sido rellenada por el crecimiento de nuevos núcleos 3-D. Estos precipitados aparecen en la interfase gel inerte-gel con  $\text{CaCl}_2$ .

Agregados en "roseta", aparecen en la zona central del gel inerte, intercalados entre romboedros. Presentan una morfología general lenticular, con la zona central más gruesa que los bordes y perfil lobulado, de contorno aproximadamente hexagonal (Fig. 3.22).

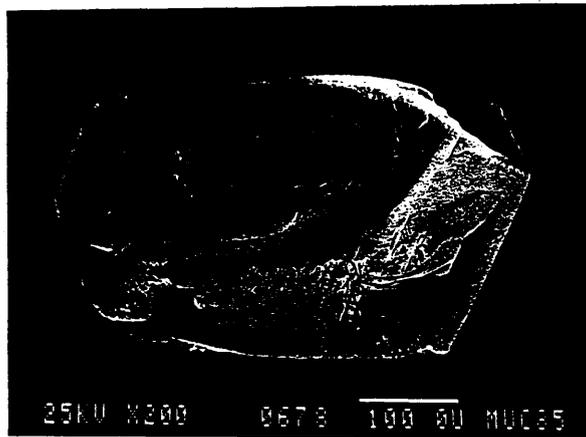


Fig. 3.21. Cristal de caras curvas con gran desarrollo de la banda lateral.



Fig. 3.22. Agregado en roseta.

Normalmente se presentan como conjuntos de varias lenticulas imbricadas entre sí. Si son observados con mayor detalle, se puede apreciar que están constituidos por apilamientos de capas irregulares probablemente dispuestas perpendicularmente a la dirección [0001] (Fig. 3.23.a). Cada una de estas capas aparece, a mayor magnificación, constituida por núcleos 3-D, en los cuales no se observa con claridad su pauta de apilamiento (Fig. 3.23.b); en esta figura se aprecian unas fracturas situadas en el centro del agregado, separadas entre sí con ángulos de aproximadamente  $120^\circ$  (ver flechas en (a)). Este hecho, unido al del contorno hexagonal de la lenticula, nos indica la existencia de una simetría trigonal. En (c), aparece una zona de borde del agregado, donde se aprecia como se puede producir el cambio de orientación de algunas placas 2-D a partir del apilamiento de estas entre sí, a partir de un eje común. Este proceso sería el precursor de las nuevas lenticulas que se imbricarían sobre la inicial.

Otras morfologías. Se comentan a continuación algunos de los tipos morfológicos aparecidos en esta experiencia, que son resultado de alguno de los ya descritos, sobre los cuales se han producido algún proceso especial, posterior a su desarrollo inicial. Tal es el caso de los romboedros crecidos en la interfase gel inerte-vidrio, es decir, aquellos romboedros que iniciaron su crecimiento en el gel próximo a una de las paredes de vidrio del dispositivo experimental y que al irse desarrollando, llegan a impactar sobre esta produciéndose entonces fenómenos de recrecimiento lateral. Según la disposición inicial del cristal con respecto al plano de la interfase, éste impactará con él de varias formas (con la cara  $\{10\bar{1}\}$  paralela a la interfase, con una arista, con el vértice que contiene el eje 3, etc.). Dada la gran variedad de las morfologías aparecidas, hemos seleccionado solo los casos más representativos.

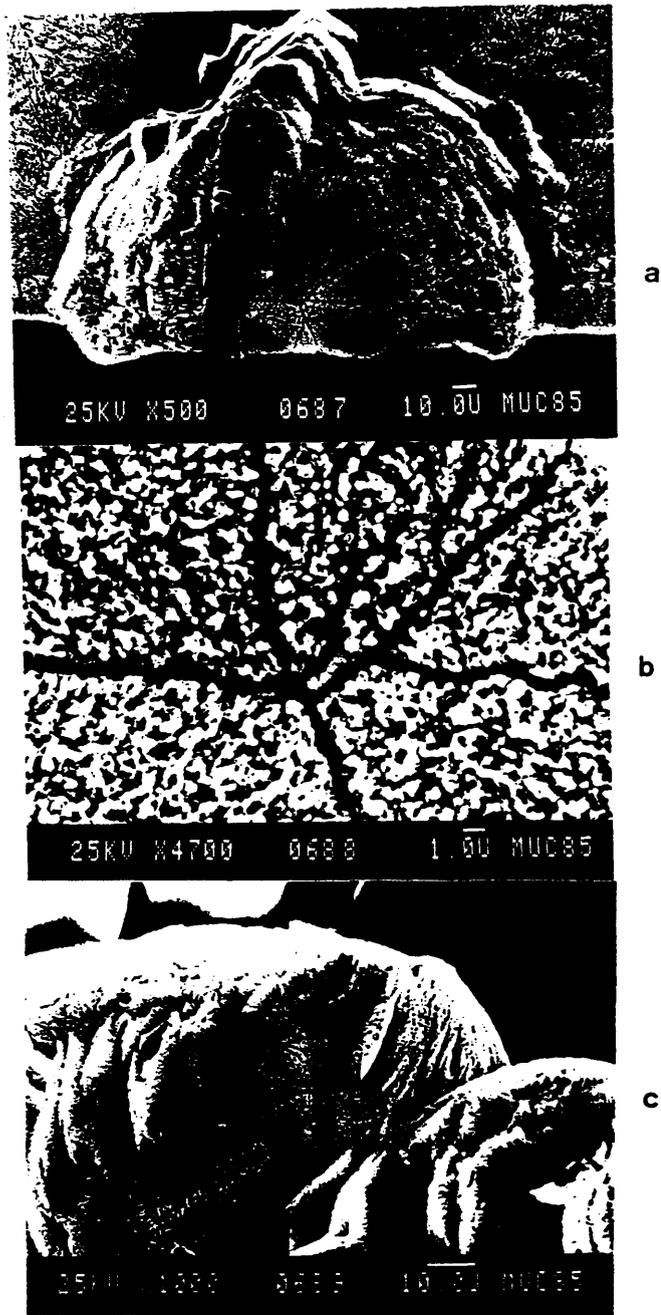


Fig. 3.23.(a) Detalle de la zona central de un agregado en "roseta".  
 (b) Superficie de la zona central del anterior.  
 (c) Zona marginal del anterior mostrando diferentes orientaciones en las lenticulas.

Si el romboedro contacta con la interfase, según la cara  $\{10\bar{1}1\}$ , se producen morfologías como la que se muestra en la Fig. 3.24.a, donde aparece un romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$  crecido según esta disposición, presentando una serie de recrecimientos laterales en todo su contorno, siguiendo un modelo concéntrico. En esta misma fotografía se puede observar la diferencia en el tipo de crecimiento que presentan los dos posibles tipos de márgenes de esta cara; es decir, la anchura y características texturales del margen superior y el derecho (b), son claramente diferentes a los del inferior e izquierdo (c). Estas diferencias estarían debidas a la diferente cantidad de huecos presentes en cada uno de estos emplazamientos; así en (b), el crecimiento se produciría a partir de un desarrollo bidimensional de grandes unidades ( $\approx 100 \mu$ ) siguiendo las direcciones indicadas por las flechas (ver foto) y especialmente en las zonas de contacto con el vidrio. En (c) se muestra el otro tipo de margen de crecimiento donde se desarrollan pequeñas unidades tridimensionales ( $\approx 1 \mu$ ) formando escalones, coronados por superficies planas  $\{10\bar{1}1\}$ , de contornos lobulados y márgenes de superficie curvada. Estos escalones se disponen concéntricamente en torno a los márgenes iniciales de la cara plana del romboedro y siguen manteniendo la orientación cristalográfica de este, tal y como se observa en esta fotografía, donde aparecen además dos grietas correspondientes a planos de exfoliación del cristal, que presentan igual orientación que los márgenes de la cara  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro (flechas).

En la Fig. 3.25, aparece la superficie de contacto entre el cristal y vidrio en un romboedro similar al anterior. En (a) se observa que está presente una textura rugosa con márgenes irregulares constituidos por apilamientos de unidades 2-D de un tamaño comprendido entre 50-200  $\mu$  aproximadamente.

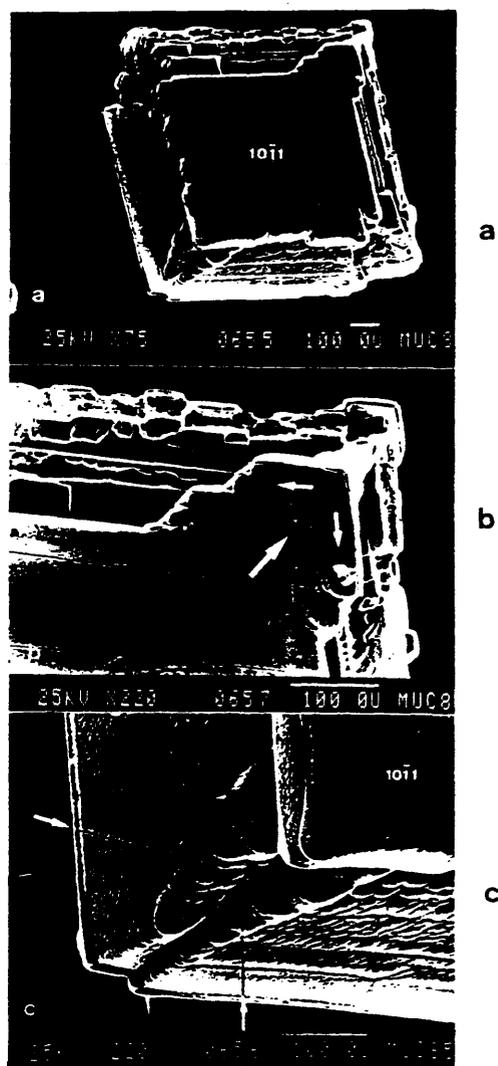


Fig. 3.24.(a) Vista general de un romboedro  $(10\bar{1}1)$  crecido sobre la interfase gel/vidrio.  
 (b) Detalle del vértice principal ocupado por el eje  $\bar{3}$  del cristal anterior.  
 (c) Detalle de un vértice secundario (las flechas corresponden con planos de exfoliación  $(10\bar{1}1)$ ).

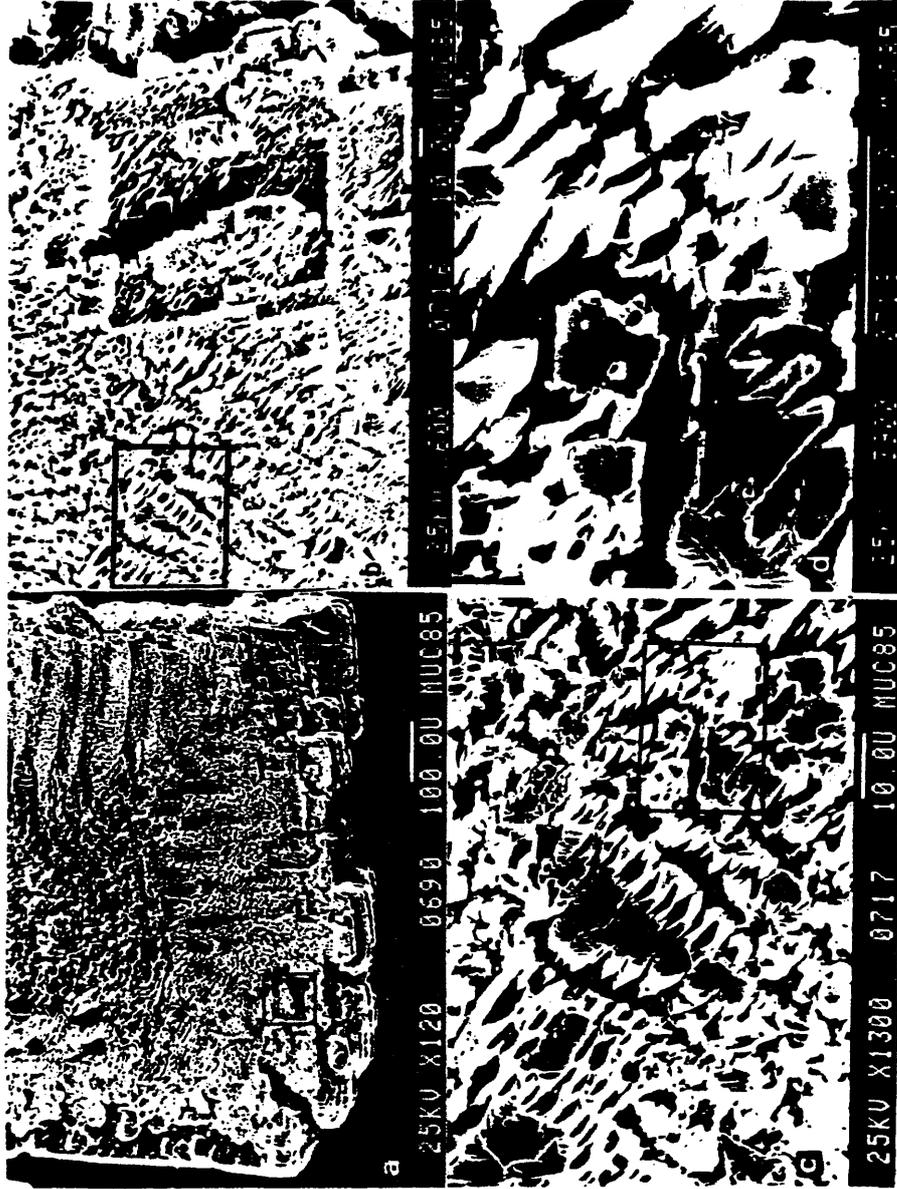


Fig. 3.25. (a-d) Superficie de contacto de un romboedro  $110\bar{1}1$  crecido sobre la interfase ge1/vidro. (Ver Text.)

En una zona más interna de esta superficie de contacto, se observa que esta aparece formada por unidades tridimensionales que se agrupan dando placas de contornos romboides que coinciden con las caras  $\{10\bar{1}1\}$  (b). Si se ven a mayor aumento estas superficies se aprecia la existencia de los núcleos 3-D ya citados, agregados en grupos de mayor tamaño (10-30  $\mu$ ) alargados según la diagonal menor de la cara  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro. Como se observa en (d), cada uno de estos grupos termina en una cara plana  $\{10\bar{1}1\}$ , estando constituido por unidades 2-D apiladas entre sí de forma paralela y desplazándose según la dirección  $[0001]$ . Este tipo de apilamiento produce contornos abudados, dejando entre las zonas de cristales, huecos de morfología lenticular (c), paralelos entre sí y con la dirección de la diagonal mayor de la cara del romboedro.

En la Fig. 3.26, aparece la zona marginal de esta superficie del contacto cristal-vidrio, pudiéndose observar dos texturas bien diferenciadas. Por una parte, se puede ver en (a) que la parte superior de la foto corresponde con la zona de borde del contacto (z.e) y que la parte inferior lo hace con una zona más interna de esta superficie (z.i). Como esta segunda textura ha sido anteriormente descrita en detalle, pasaremos ahora a comentar la primera. A partir de la observación de la foto (b), se aprecia con claridad la presencia de un desarrollo 2-D de caras  $\{10\bar{1}1\}$ , mucho mayor que en la zona interna del contacto vista anteriormente, lo que hace claramente diferentes las texturas de superficie resultantes. Se observa asimismo que el crecimiento de esta zona marginal (z.e), se produce siguiendo las mismas pautas que en la (z.i), es decir, por un apilamiento de unidades planas culminadas por caras  $\{10\bar{1}1\}$ , apiladas paralelamente y desplazándose según la dirección del eje  $\bar{3}$  (ver flecha).

En la Fig. 3.27.a, se muestra otro cristal  $\{10\bar{1}1\}$

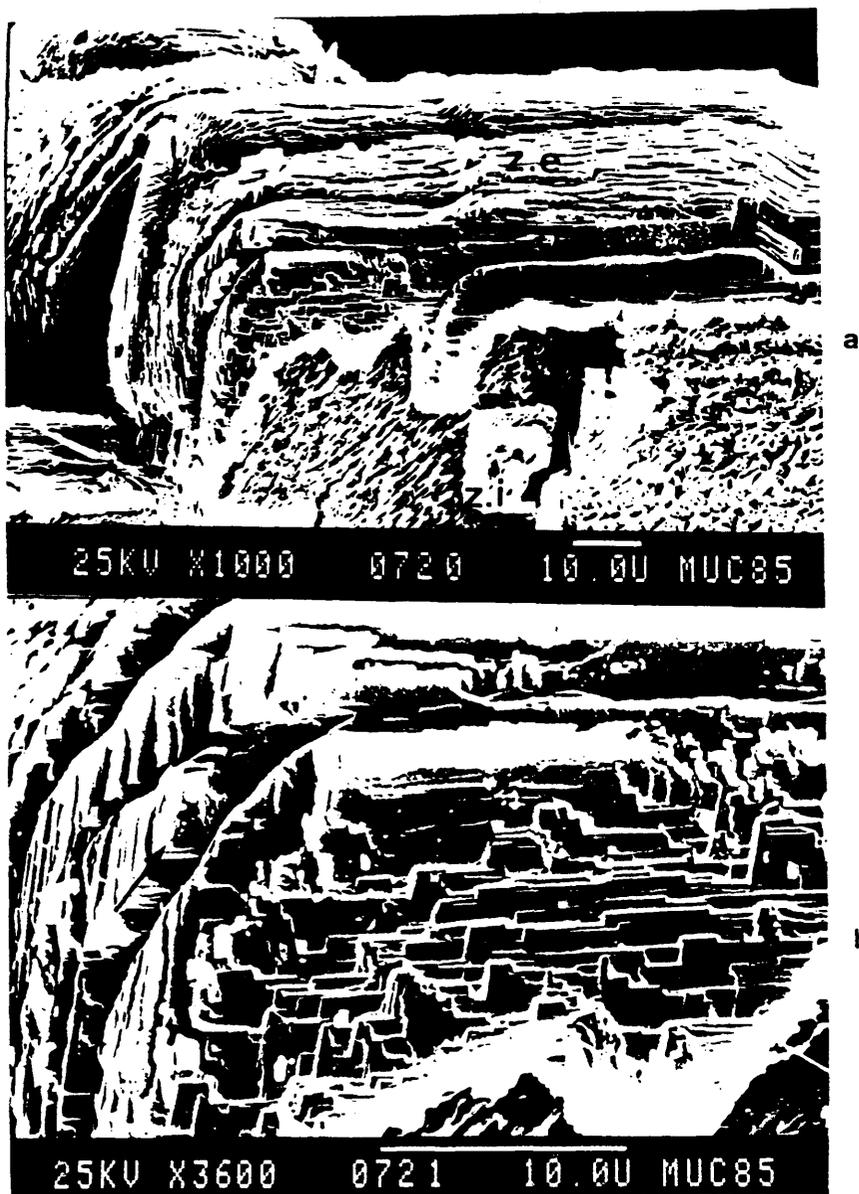
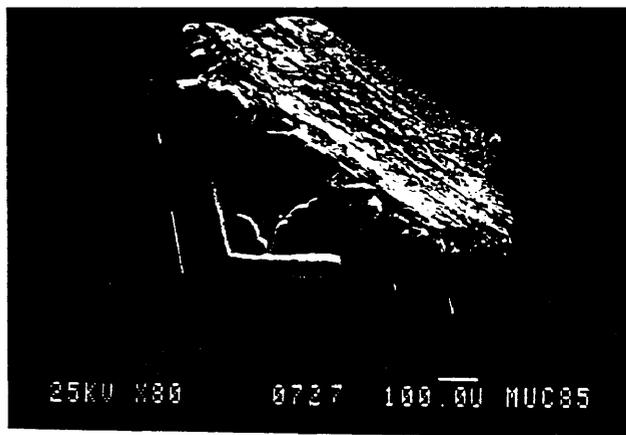


Fig. 3.26.(a) Detalle de la zona marginal del cristal anterior.

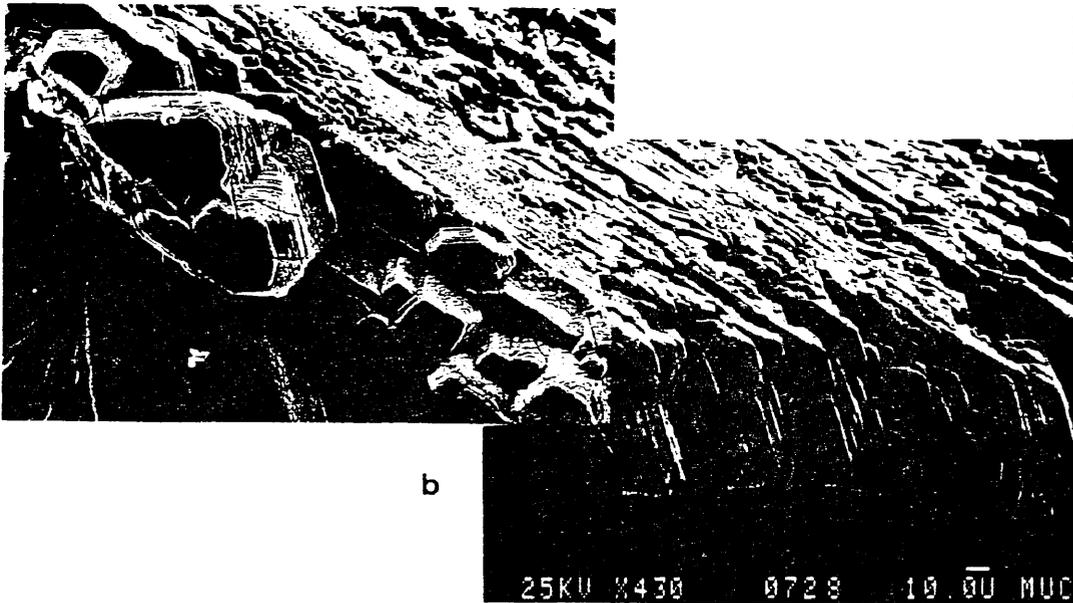
z.e: Zona de borde del contacto. z.i: Zona interna.

(b) Apilamiento de unidades 2-D en la zona de borde anterior.

La flecha indica la dirección del apilamiento.



a



b

Fig. 3.27.(a) Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  crecido en contacto con la interfase gel/vidrio, según un vértice lateral del cristal.  
 (b) Detalle de la placa formada en el contacto, mostrando las unidades 3-D que la componen.

crecido en contacto con la interfase gel-vidrio, mostrando un tipo de crecimiento igual al descrito anteriormente, es decir, con desarrollo preferencial a favor de las aristas y vértices del romboedro de exfoliación. En este caso, el contacto entre cristal y vidrio se ha producido sobre uno de los vértices laterales del romboedro, coincidente con la posición de un plano de simetría. A favor de este contacto, inicialmente de sección triangular, se desarrolla una placa irregular de aproximadamente  $70\ \mu$  de espesor, formada por el apilamiento de unidades tridimensionales.

Si se observan en detalle la superficie del contacto y los márgenes de esta placa cristalina (b), se aprecia la existencia sobre el plano del contacto de unidades 3-D con secciones triangulares terminadas en una cara plana coincidente con este plano. Estas caras planas corresponderán con caras prismáticas del tipo  $\{10\bar{1}0\}$  (ver flecha). En la zona marginal se aprecia un apilamiento paralelo de placas 2-D, constituidas a su vez por pequeños núcleos tridimensionales (romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ ) y presentando siempre superficies planas  $\{10\bar{1}1\}$ . Estas placas se pueden desarrollar lateralmente, pero manteniéndose siempre en la anchura de la interfase ( $\approx 70\ \mu$ ) lo que condiciona el espesor y morfología de la placa tabular recrecida.

### 3.6.2. PRECIPITADOS OBTENIDOS EN LA EXPERIENCIA CON PLACA EN "U".

Las condiciones experimentales presentes en ésta son las siguientes:

- Dispositivo de placa en "U" (Fig. 1.10)
- Gel inerte de TMS al 20% de concentración y pH = 7.
- Solución reactante de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M)
- Solución reactante de  $\text{CaCl}_2$  (0.5M)

- Cambio y recarga de las soluciones, transcurridos 50 días desde el inicio de la experiencia.

A continuación se describen las características morfológicas y texturales que presentan los precipitados obtenidos después de 180 días de experiencia. Al igual que en el apartado anterior, se ha seguido su orden de aparición espacial, desplazándonos desde la rama del  $\text{CO}_3^{=}$  hasta la del  $\text{Ca}^{2+}$ . Los precipitados que presentan igual morfología y caracteres texturales que alguno de los ya citados, son obviados en este apartado, haciéndose solo referencia a ellos; en estos casos, debemos pues remitirnos a las descripciones expuestas en el apartado anterior.

Morfologías esferulíticas, iguales a las descritas en 3.6.1.

Romboedros de exfoliación (1011), presentan ciertas diferencias con respecto a los ya descritos, pertenecientes a la experiencia PC-11. Su zona de emplazamiento es muy amplia, ya que aparecen a lo largo de casi toda la columna de gel, constituyendo la mayor parte de los precipitados.

En la Fig. 3.28 se observa una de estas morfologías, en la cual predomina como fenómeno principal, el desarrollo bidimensional de escalones de crecimiento, preferentemente según zonas próximas a las aristas y tomando como punto de origen el vértice correspondiente al eje  $\bar{3}$  del romboedro.

Los perfiles de estos escalones se ajustan normalmente a los contornos de la cara del cristal, siendo en ciertos casos lobulados.

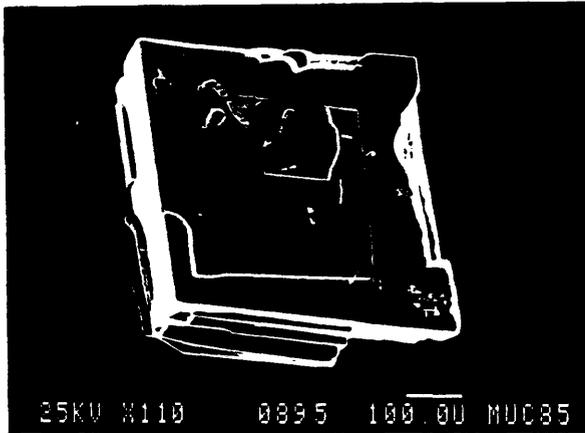


Fig. 3.28. Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  con desarrollo de escalones de crecimiento. Las flechas indican las direcciones principales del crecimiento.

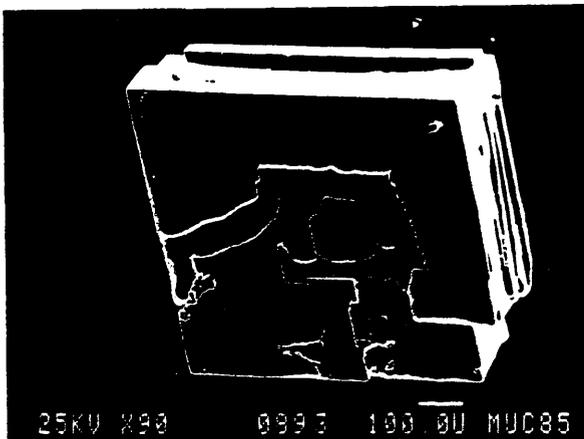


Fig. 3.29. Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  con desarrollo 2-D y escalones de crecimiento de bordes lobulados.

En esta misma figura se aprecia también la existencia de una cara curvada, correspondiente con las aristas laterales del romboedro, asimilable a la zona de caras curvas en los cristales con este tipo de caras. El origen de estas zonas curvas, probablemente está relacionado con fenómenos de crecimiento 3-D que rellenan los espacios comprendidos entre dos vértices coincidentes con planos de simetría y que corresponden con las aristas entre ellos. Estas zonas de aristas se presentan inicialmente cóncavas, ya que sus extremos (que corresponden con los vértices ya citados), se habrían desarrollado más, en un principio. Aparecen también en esta figura, puntos de emergencia de dislocaciones (flechas cortas), que actuarán como precursores del crecimiento 2-D.

En la Fig. 3.29, se observa un romboedro parecido al anterior, si bien en este caso existe un mayor y mejor desarrollo de los escalones de crecimiento 2-D, que partiendo del vértice que contiene el eje 3 del cristal, se desarrollan según las aristas de la cara, progresando también hacia el interior de esta. Presentan en general, bordes lobulados que acaban por rellenar en diferentes capas las zonas centrales de la cara que habían quedado deprimidas con respecto a las del borde, donde se desarrollan los escalones.

La superficie de estas caras es generalmente plana, salvo en las zonas de borde de escalón que aparecen ligeramente curvadas. Al igual que en la figura anterior, son claramente visibles los puntos de emergencia de dislocaciones, que originan nuevos escalones de crecimiento 2-D (flechas cortas). El cristal aquí mostrado corresponde con el que se vio en la Fig. 3.9.

Si se observa un romboedro obtenido en estas

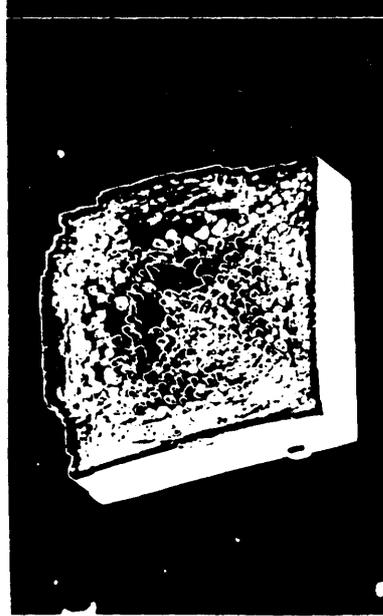
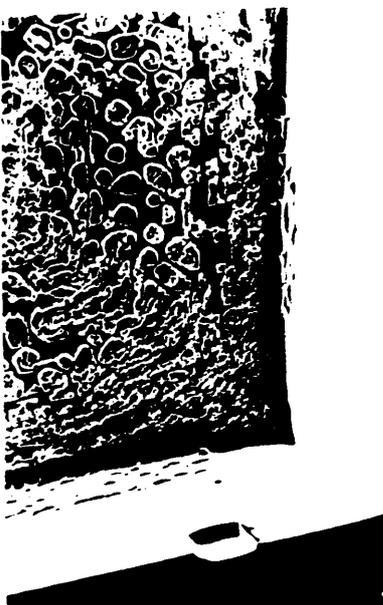
experiencias, cuya secuencia temporal de crecimiento a partir del cambio de soluciones ya ha sido descrita con anterioridad (Fig. 3.8), se puede apreciar sobre la superficie de la cara superior, crecida en contacto con el vidrio, la existencia de pequeñas unidades 2-D dispuestas de forma singular sobre ella (Fig. 3.30.A).

En la Fig. 3.30.B se muestra un detalle del vértice inferior izquierdo del cristal que contiene el eje  $\bar{3}$ , pudiendo observarse un mayor desarrollo de este con respecto a las dos aristas inmediatas, que no han experimentado el mayor desarrollo usual en ellas, debido a estar contenidas en el plano del contacto con el vidrio, al contrario de lo que ocurre con la tercera que aparece en relieve sobre las dos caras adyacentes.

La morfología y disposición de las unidades de crecimiento bidimensional que aparecen sobre la cara, se pueden apreciar en (a) y (b), donde se observa que existe una gran diferencia entre las situadas en los bordes extremos y el interior de esta. En la zona de margen de la cara, estas unidades presentan un menor tamaño ( $10 - 20 \mu$ ), mayor densidad de apilamiento y contornos rectilíneos coincidentes con los de esta (b) y (c). En la zona interna de la cara, las unidades 2-D son de mayor tamaño ( $15 - 40 \mu$ ), menor densidad de apilamiento y contornos por lo general, circulares o lobulados (d).

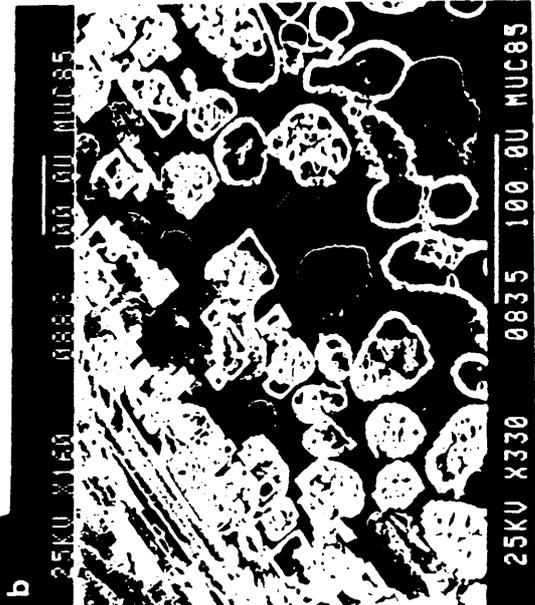
Si se observa en (a) y (b), la distribución y emplazamiento de estas unidades sobre la cara  $\{10\bar{1}\}$ , se distingue con claridad que existe un alineamiento de estas según las dos diagonales de la cara, en forma de aspa. A lo largo de estas dos líneas aparece una singular concentración de unidades bidimensionales, siendo diferentes sus morfologías según se trate de la diagonal mayor o menor de esta cara. Así, en la diagonal mayor





a

25KV X60 0881 100.0U MUC85



b

25KV X160 0882 100.0U MUC85



25KV X1000 0883 10.0U MUC85

25KV X330 0835 100.0U MUC85

(D.M. en la Figura), las unidades presentan contornos redondeados y el alineamiento es apenas visible. En la diagonal menor (d.m. en la Figura), coincidente con un plano de simetría del romboedro y un mayor crecimiento en los vértices que la limitan, las unidades 2-D presentan un perfil romboideo y bordes rectos, dando a veces formas en "V" coincidentes con los vértices (b). En una observación más detallada de ambos tipos de unidades, se aprecia la existencia en todas ellas de huecos de crecimiento de morfología lenticular o aserrada, cuyo eje de alargamiento coincide siempre con la dirección de la diagonal mayor de la cara del romboedro.

#### 4. CRECIMIENTO DE $\text{CaCO}_3$ EN GELES DE SILICE A pH 10

##### 4.1 PRECIPITACION Y EVOLUCION ESPACIO-TEMPORAL DE LA F.P. EN EXPERIENCIAS CON GEL DE SILICE A pH = 10

A partir de los resultados obtenidos en el Capítulo 2, se puede deducir con claridad que los procesos presentes en la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en geles de sílice a pH = 10, son netamente diferentes a los que aparecen en los restantes tipos de geles utilizados. De aquí que sea necesaria una profundización en el estudio de los procesos que tienen lugar en este tipo de geles, cuestión que desarrollamos a continuación.

Se realizaron experiencias con placas en "U", ya descritas en la Fig. 1.10, con 140 x 85 x 5 mm de medidas externas, en las cuales se deposita el sol, formando una columna de gel de 130 x 35 x 3 mm. También se han utilizado placas en "U" con idéntico diseño, pero de un tamaño de 125 x 60 x 5 mm, adaptadas especialmente a un fotodensitómetro, con objeto de poder seguir la evolución espacio-temporal de la zona de precipitados, a partir de barridos diarios a lo largo de esta placa. La utilización de placas en "U" presenta además de las ventajas citadas en el Capítulo 1, con respecto a los tubos en "U", la ventaja adicional de poder introducir el aparato de cristalización dentro del fotodensitómetro durante todo el tiempo de experiencia, sin que por ello sea alterado ningún factor ambiental ni de otro tipo, que pudiera tener influencia sobre el proceso de precipitación.

En todas las placas utilizadas para estas experiencias, las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Gel de Sílice, obtenido a partir de la gelificación con HCl. (1N) de una solución de Silicato Sódico, PANREAC, grado reactivo,

de  $\rho = 1.058$  grs/cm con una relación volumétrica entre ambas soluciones de:

$$\frac{\text{Na}_2 \text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{HCl (1N)}} = 3.07$$

El pH del sol se ajustó a 10 tras agitación, depositándose en las placas en "U" hasta que se produzca la gelificación. Tiempo de gelificación aprox. = 1 hora.

- Soluciones reactantes:  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M). Ambas soluciones se depositaron en las ramas laterales de la placa en "U", una vez gelificada la columna de gel, siendo las cantidades depositadas de 3 cc. en ambos casos. Tras esto, son sellados con silicona los orificios superiores de las ramas laterales, por las cuales se introdujo previamente en la placa el sol y las soluciones, quedando el conjunto totalmente hermético.
- Temperatura y presión ambientales ( $20^\circ\text{C} \pm 5$  y 1 atmósfera).
- Tiempo de experiencia: 35 días.

En las placas en "U" de mayores dimensiones, se ha seguido visualmente la evolución de la zona de precipitados con el tiempo, a través de los 35 días de la experiencia, pudiéndose observar esta evolución en la Fig. 4.1, donde se aprecian medidas realizadas a  $t = 1, 5, 10$  y 35 días.

En la observación del  $t = 1$  día, la banda que aparece no corresponde en realidad con la zona de precipitados, sino que se muestra como una banda blanquecina, similar a la producida por un precipitado amorfo, que en principio pensamos puede estar relacionada con un proceso de

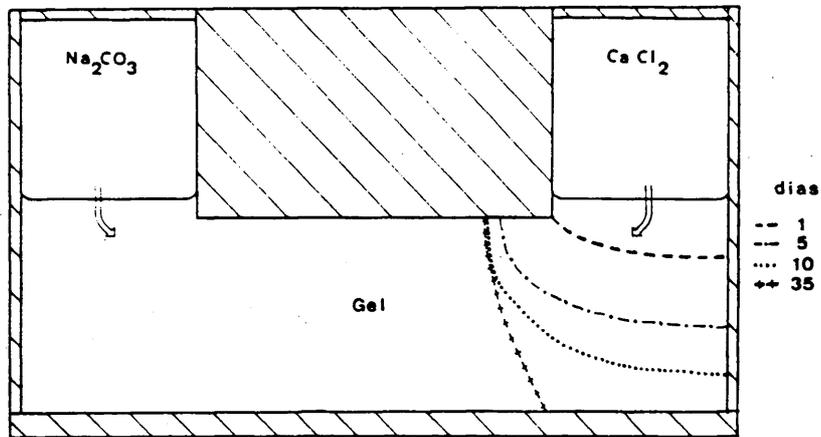


Figura 4.1. Evolución temporal de la zona de precipitados, en gel de Sílice a pH = 10 (placa en "U"). (x 1).

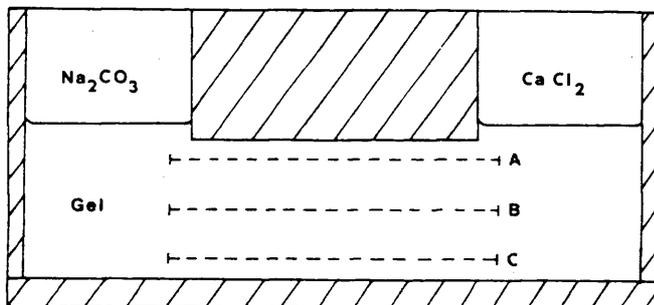


Figura 4.2. Disposición de los tres barridos nefelométricos realizados en placas en "U" pequeñas. (x 1).

reacción química entre la solución de  $\text{CaCl}_2$  que comienza a difundir y los grupos  $\text{SiO}_3$  que permanecen libres, entre la estructura del gel, debido al proceso de inestabilidad de este en  $\text{pH} > 8.5$ , ya citado. Esta banda de reacción blanquecina puede ser un claro síntoma de la existencia y comienzo del proceso de formación de la matriz silicatada que aparece en los ACMI de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en estas experiencias, discutiéndose más adelante en detalle diferentes aspectos sobre este proceso.

De la observación de la Fig. 4.1. se puede apreciar con claridad que la disposición espacial de las bandas de precipitados dentro de la columna de gel, a lo largo del tiempo de experiencia, coinciden exactamente con unas bandas teóricas de difusión que tuvieran su origen en la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ , presentando una distribución concéntrica a partir de esta superficie.

La F.P. que aparece en  $t = 35$  días, no sufre ninguna modificación en cuanto a su evolución espacial, si se prolonga el tiempo de experiencia hasta  $t = 70$  días, debiéndose este hecho al agotamiento de las soluciones reactantes o al descenso de su concentración (por haber sido consumida totalmente) en el proceso de crecimiento de los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos. Se puede llegar incluso a la desaparición total o parcial del volúmen de una o las dos soluciones reactantes, lo que se ha explicado por un cierto proceso de percolación.

Este proceso es claramente preferente en la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , hecho observado experimentalmente en la mayoría de los casos realizados y que coincide con los datos obtenidos por otros autores (Wilke y Chang, 1955) relativos a las velocidades de difusión del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{CaCl}_2$ . Según estos, el coeficiente de difusión del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  es muy superior al del

$\text{CaCl}_2$ , obtenidos a partir de la fórmula general

$$D = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{XMT}}{\eta V^{0.6}}$$

donde X = Parámetro de "asociación" del solvente (2.6 para el  $\text{H}_2\text{O}$ )

M = Peso molecular del solvente

T = Temperatura

$\eta$  = Viscosidad

V = Volumen molar del soluto

siendo el D ( $\text{CaCl}_2$ ) =  $1.203 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$ , obtenido experimentalmente (Robinson y Stokes, 1970).

El hecho de que la F.P. al final de la experiencia se encuentre emplazada a partir de la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ , llegando incluso a aparecer precipitados de  $\text{CaCO}_3$  dentro de la solución de  $\text{CaCl}_2$ , y de que su desplazamiento espacial a lo largo de este tiempo de experiencia se realice hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , confirma lo dicho en el Capítulo 2 (con experiencias en tubo en "U" e iguales condiciones así como en los datos adelantados por Garcia-Ruiz y Miguez, 1982; Lopez-Valero, 1979). Según todo esto, a igualdad de concentraciones entre las soluciones reactantes, la F.P. se desplaza hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ .

Una vez finalizada la experiencia y antes de proceder a la extracción del gel y los precipitados de la placa, se extrajeron las soluciones reactantes de ambas ramas laterales, procediéndose a un análisis mediante absorción atómica del ión  $\text{Na}^+$ , observándose que la concentración final de la solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pasa de  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = (0.5 \text{ M})$  en  $t = 0$  días, a  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = (0.44 \text{ M})$  en  $t = 37$  días.

Dado que aparecen precipitados de  $\text{CaCO}_3$  dentro de la solución de  $\text{CaCl}_2$ , es lógico pensar que ha tenido que existir un aporte

de iones  $\text{CO}_3^{=}$  que llegasen hasta esta rama, por difusión a través de toda la columna de gel; de ahí que se analizara asimismo el contenido en  $\text{Na}^{2+}$  presente en la solución de  $\text{CaCl}_2$  al final del tiempo de experiencia, resultando una diferencia en concentraciones dentro de esta rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , que va desde  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = (0.0 \text{ M})$  en  $t = 0$  días, hasta  $[\text{Na}_2\text{CO}_3] = (0.19 \text{ M})$  en  $t = 37$  días. Este hecho confirma lo anteriormente expuesto en relación con los diferentes coeficientes de difusión del  $\text{CaCl}_2$  y el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , lo que llega a producir un trasvase de solución desde la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hasta la del  $\text{CaCl}_2$ , produciéndose precipitados de  $\text{CaCO}_3$  dentro de esta, cuyas características morfológicas y texturales serán tratadas posteriormente.

A partir del estudio por fotodensitomería realizado en placas en "U" de las dimensiones ya citadas, se realizaron diariamente desde el comienzo hasta el final de la experiencia, 3 barridos a lo largo de la columna de gel, emplazados dentro de este según se observa en la Fig. 4.2. Estos barridos se han denominado A, B y C apareciendo los diagramas nefelométricos correspondientes a cada uno de ellos en la Fig. 4.3.

El barrido A corresponde a la zona superior de la columna de gel, más próxima a las interfases con las soluciones reactantes. El barrido B representa la zona central de esta columna, y el C a la zona inferior de la misma. Todos separados entre sí 1 cm.

Si se observan los diagramas correspondientes al barrido A, en  $t = 1$  día, se observa una subida en el nivel de base del diagrama, desde la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , comenzando a formarse una banda poco importante a medida que nos desplazamos hacia el  $\text{CO}_3^{=}$ . A continuación se produce un descenso, bajando del nivel de base, continuando luego de forma horizontal hasta una pequeña subida junto al extremo del  $\text{CO}_3^{=}$ . Estos hechos se pueden

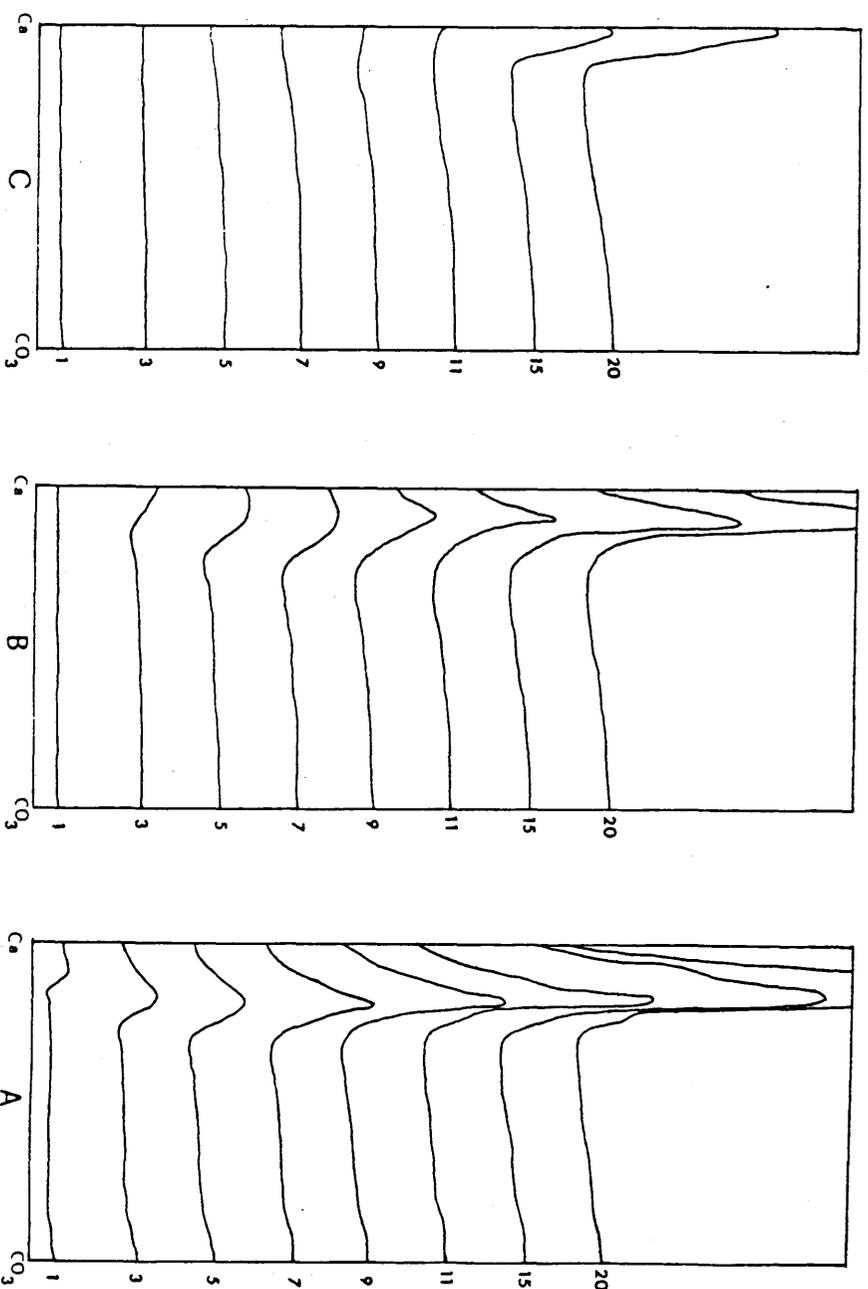


Figura 4.3. Diagramas nefelométricos correspondientes a los barridos A, B y C (Fig. 4.2.) para diferentes tiempos de experiencia.

interpretar como el comienzo de los fenómenos de difusión a partir de las ramas del  $\text{Ca}^{2+}$  y el  $\text{CO}_3$ ; la aparición de una bajada sobre el nivel de base, que denota un aumento local en la transmitancia óptica del gel, corresponde con la zona inmediata de la banda blanquecina mencionada anteriormente y que como ya se dijo presenta un aspecto de precipitado amorfo. La aparición de esta estrecha banda donde el gel se hace más transparente, ha sido registrada por primera vez experimentalmente. Este aumento de la transmitancia está relacionado con los fenómenos de reacción entre iones  $\text{Ca}^{2+}$  de la solución que difunde, y los grupos  $\text{SiO}_3$  que aparecen libres dentro del gel a  $\text{pH} = 10$ , lo que apoya el modelo de formación que se propondrá en el capítulo siguiente.

Los diagramas correspondientes a los barridos B y C para  $t = 1$  día, se presentan como líneas rectas, lo que indica que aún no han llegado hasta ellos los frentes de difusión; este fenómeno comienza a hacerse patente para un tiempo  $t = 3$  días en B y  $t = 9$  días en C. La aparición de los primeros precipitados de una cierta importancia, se puede cifrar en  $t = 6$  días para el barrido A;  $t = 9$  días para B y  $t = 13$  días para C.

Dado que las medidas de la evolución temporal de la F.P., en estas experiencias no resultan nunca exactamente iguales en los tres barridos realizados a lo largo de la placa en "U", debido a que las interfases gel-solución no son paralelas al frente de difusión teórico que se produciría a lo largo de la columna de gel, se produce un desfase en los tiempos de precipitación de cada uno de estos tres barridos A, B y C. Por tanto, se optó por realizar un nuevo diseño experimental, al objeto de poder determinar con exactitud la evolución de la F.P. a lo largo del tiempo.

El nuevo dispositivo diseñado aparece en la Fig. 4.4.A, y consiste también en dos placas de vidrio de las mismas medidas que

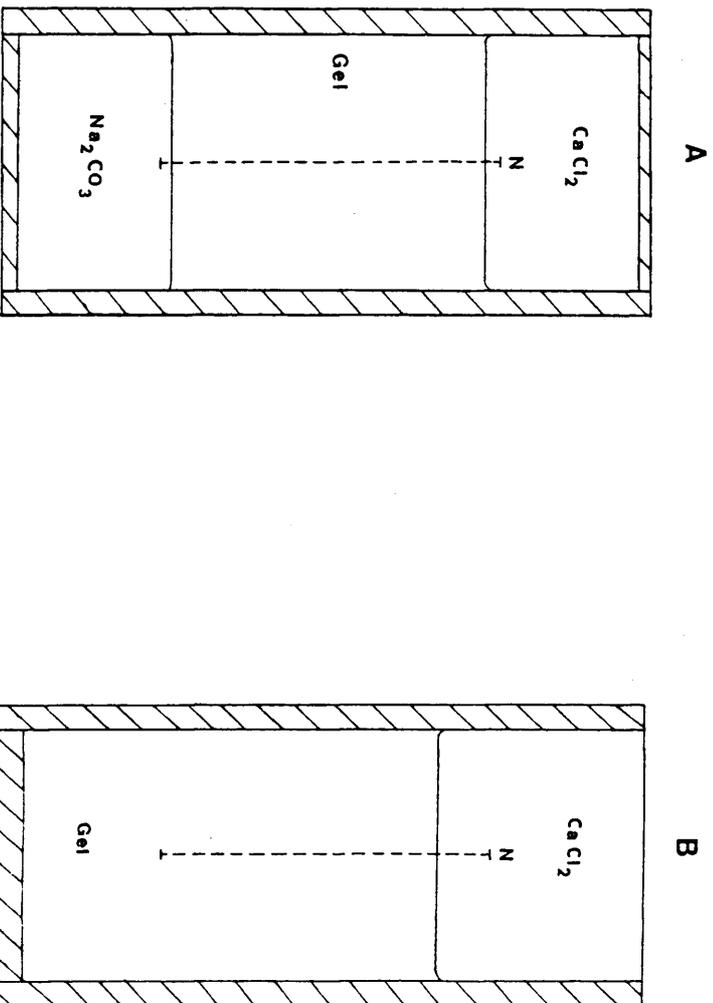


Figura 4.4. A: Dispositivo experimental de placa (doble difusión). N: Barrido nefelométrico. B: Dispositivo experimental de placa (difusión simple). N: Barrido nefelométrico.

las mostradas en la Fig. 4.2, separadas entre sí la misma distancia que en el caso anterior, por varillas de plástico y posteriormente selladas con silicona. En este, la columna de gel es de 60 x 50 x 3 mm y las interfases gel-solución se sitúan paralelamente al frente teórico de difusión a lo largo de esta.

Esta placa se introdujo en un fotodensitómetro, realizando un solo barrido a lo largo de la columna de gel, que se ha denominado A (Fig. 4.4). Este barrido se repitió en diferentes estadios de la experiencia, para tiempos comprendidos entre 0 y 275 horas, apareciendo las gráficas nefelométricas más representativas que se obtuvieron en la Fig. 4.5. En esta figura se puede observar un aumento en la absorbancia, que corresponde con la aparición de precipitados dentro de la columna de gel, a partir de la interfase  $\text{CaCl}_2$ -gel, desplazándose a medida que avanza el tiempo, hacia la rama que contiene el  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y aumentando la altura de los picos que aparecen, lo que implica una mayor densidad de precipitados (mayor absorbancia). Este progresivo desplazamiento hacia la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se produce desde un tiempo de 0 horas hasta uno de 100 horas, aproximadamente, estabilizándose entonces la posición del F.P. y aumentando la precipitación a partir de este momento hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , tal y como sugiere Kirov (1968).

A partir de los diagramas de la Fig. 4.5., se han obtenido las gráficas  $\ell/t$  y  $\ell^2/t$  correspondientes a este proceso de precipitación del  $\text{CaCO}_3$  a lo largo de la columna de gel de Sílice, tomando como  $\ell$  la distancia desde la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$  hasta el frente de precipitación y siendo  $t$ , el tiempo en horas correspondiente a cada medida.

Esta representación gráfica parte de una deducción a partir de la segunda ley de la difusión de Fick y se ha utilizado anterior-

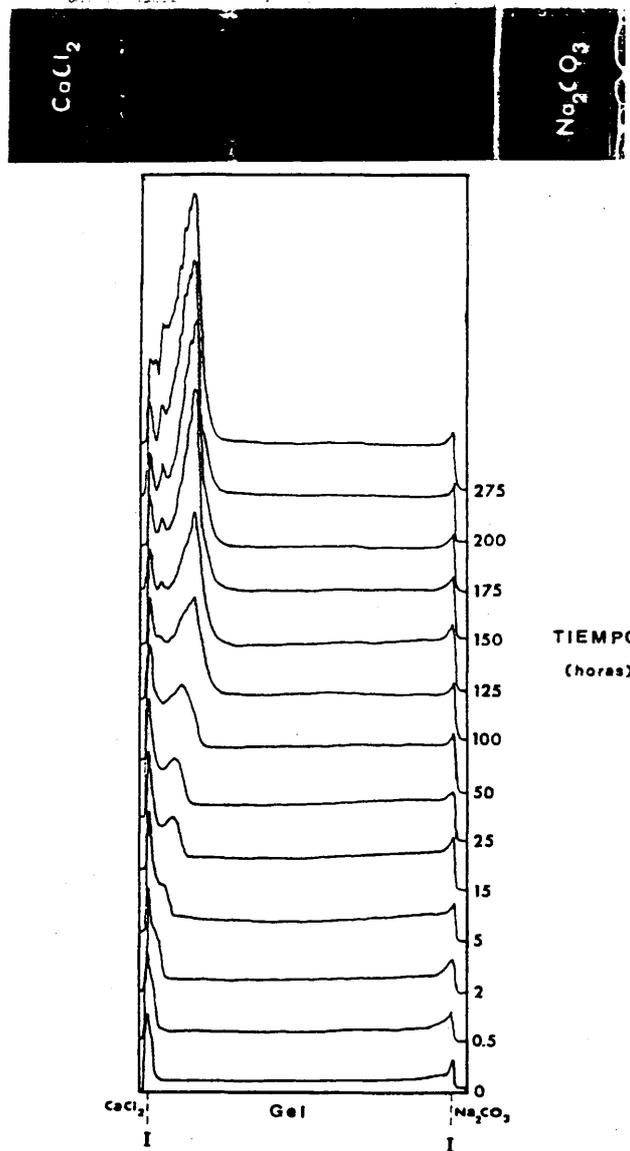


Figura 4.5. Diagramas nefelometricos obtenidos sobre la zona de barrido en experiencias de doble difusión (Fig. 4.4.A.) para diferentes tiempos de experiencia. I: Interfase gel/solución. El aumento en la absorbancia corresponde con la precipitación del  $\text{CaC}$

ente para el estudio de las velocidades de crecimiento en cristales de Calita. En este caso y a partir de la gráfica  $l^2/t$  y el coeficiente de correlación lineal que esta presente, es posible deducir cual es el proceso cinético que predomina en esta precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en gel de Sílice. En la Fig. 4.6. se observan estas dos gráficas  $l/t$  y  $l^2/t$ , con coeficientes de correlación lineal de 0.862 y 0.9 respectivamente, lo que nos indica que en el intervalo de 0 a 175 horas aproximadamente, el F.P. se desplaza siguiendo una pauta controlada por difusión. A partir de este valor de  $t$ , el desplazamiento se estabiliza pero continúa el proceso de precipitación y de evolución morfológica de los IMCA en la zona situada entre la F.P. y la solución de  $\text{CaCl}_2$ .

En el frente de la F.P., más próximo a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pueden también producirse nuevas precipitaciones pero siempre de menor importancia.

#### 4.1.1. DIFUSION DE $\text{CaCl}_2$ EN GEL DE SILICE A pH = 10

Al objeto de poder comprobar los procesos de difusión del  $\text{CaCl}_2$  en el gel de Sílice a pH = 10, así como la posible formación del complejo que origina la matriz silicatada dentro del gel, se han realizado experiencias consistentes en una placa vertical, igual a las ya descritas en anterioridad, pero solamente abierta por un extremo (Fig. 4.4.B). En esta placa se deposita un gel de Sílice, ocupando sus 3/4 partes, rellenando el resto con una solución de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) y sellando a continuación la placa con silicona. Una vez hecho esto, se introdujo la placa dentro de un fotodensitómetro, realizándose diferentes barridos a lo largo de ésta en tiempos comprendidos entre 0 y 350 horas. En la Fig. 4.7, se pueden observar algunas de las gráficas obtenidas a intervalos de tiempo diferentes, de cuya totalidad

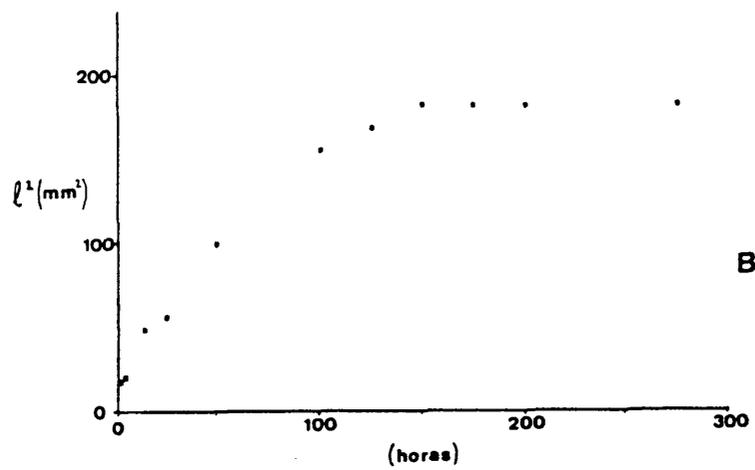
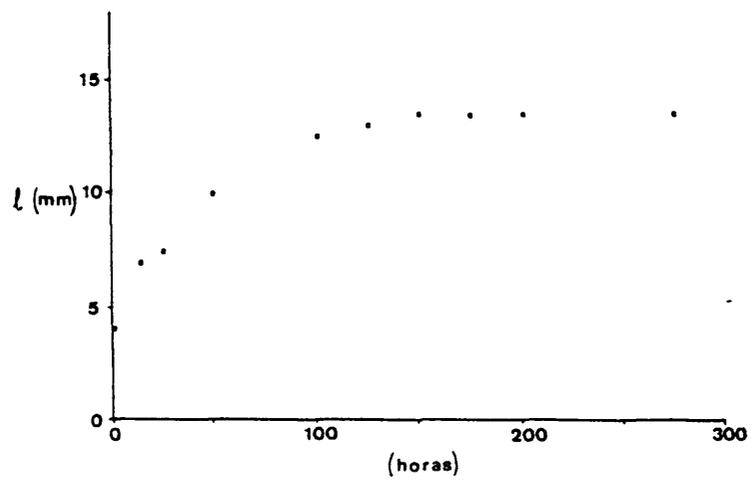


Figura 4.6.A: Evolución de la distancia entre la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$  y el frente de la zona de precipitados ( $l$ ), en función del tiempo (horas).

B: Representación de  $l^2$  en función del tiempo.

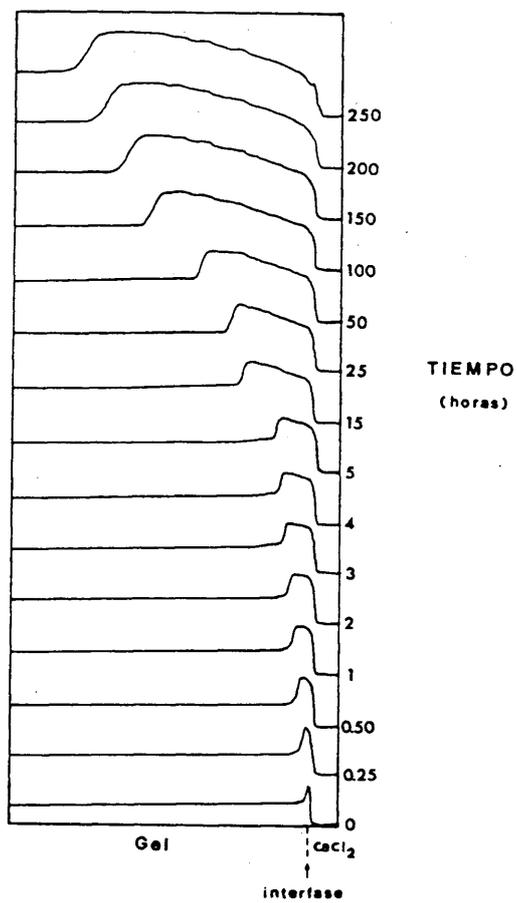


Figura 4.7.: Diagramas nefelométricos correspondientes al barrido N, en experiencias de difusión simple de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) sobre gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$  (fig. 4.4.B), para diferentes tiempos de experiencia (ver texto).

solo se han tomado estas como representativas del proceso.

Como ya hemos comentado con anterioridad, al iniciarse el proceso de difusión del  $\text{CaCl}_2$  en la columna de gel, se observa la formación de una banda blanquecina que puede corresponder con un precipitado amorfo y que se desplaza a lo largo de la columna, desde la interfase gel- $\text{CaCl}_2$  hacia la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , tendiendo a desaparecer una vez que comienza a precipitar el  $\text{CaCO}_3$ .

Esta banda debe ser por tanto, el producto de una reacción entre iones  $\text{Ca}^{2+}$  que comienzan a difundir desde la rama lateral y grupos silicatados, presentes dentro del gel de Sílice y liberados de este, merced a la inestabilidad que presenta a  $\text{pH} > 8.3$ , ya citada anteriormente (Iler, 1955).

En base a los resultados obtenidos a lo largo del tiempo de experiencia, de las distancias desde la interfase gel-solución hasta el frente de la banda de difusión, se ha obtenido al gráfica de la Fig. 4.8. , donde aparecen estas distancias (en mm) con respecto al tiempo (en horas). Estos datos presentan un coeficiente de correlación lineal de 0.953. Si representamos el cuadrado de estas distancias con respecto al tiempo ( $l^2/t$ ), obtenemos la distribución que aparece en la Fig. 4.9., con un coeficiente de correlación lineal de 0.997. Esta representación se realiza a partir del hecho conocido de que existe una clara relación entre la distancia y la raíz cuadrada del tiempo.

En base a esto, se deduce con claridad que todos estos fenómenos se ajustan perfectamente a un proceso de transporte controlado exclusivamente por difusión.

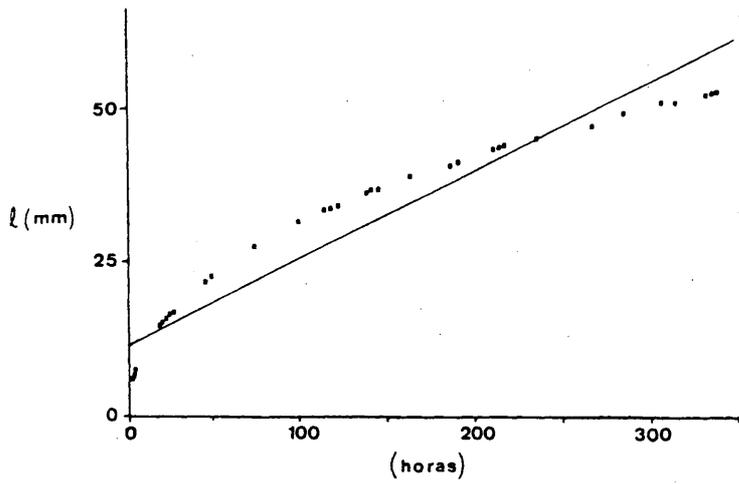


Fig. 4.8. Evolución de la distancia entre la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$  y el frente de la zona de precipitación-reacción (1), en función del tiempo (horas).

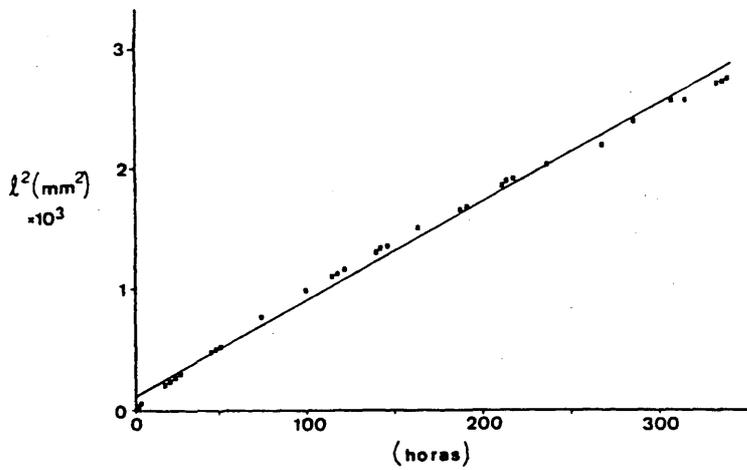


Fig. 4.9. Representación de  $l^2$  en función del tiempo.

#### 4.1.2. DIFERENCIAS ENTRE LA EVOLUCIÓN DE LA F.P. EN GELES DE SILICE Y DE T.M.S.

Si se comparan los resultados obtenidos en las placas en "U" de gel de Sílice a pH = 10 usando como reactivos  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0.5 M), con los resultantes de las experiencias con gel de Tetrametoxisilano al 20%, y con las mismas características experimentales (P, T, concentración de reactivos, pH), se observa inicialmente una clara diferencia en cuanto al emplazamiento final de la zona de precipitados. En el primer caso, esta aparece muy cerca de la rama del  $\text{CaCl}_2$  desplazándose desde el punto de precipitación inicial hasta la interfase entre esta solución y el gel, con una mayor densidad de precipitados en la zona de esta F.P. más próxima al  $\text{CO}_3$ . En el segundo caso, la zona de precipitados aparece en el centro de la columna de gel, desplazándose también hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , creciendo en tamaño los precipitados, según este sentido, sin llegar casi nunca hasta la interfase con el  $\text{CaCl}_2$ .

Otra diferencia básica entre ambos tipos de experiencias son los precipitados obtenidos en cada una de ellas, totalmente distintos entre sí, estando constituidos en el caso del gel de Sílice por agregados cristalinos de morfología inducida, cristales de caras curvas, esferulitos, etc., y en el gel de T.M.S., fundamentalmente por romboedros  $(10\bar{1}1)$ , como ya se vió en los Capítulos 2 y 3.

#### 4.2. INFLUENCIA DE LAS CONCENTRACIONES DE REACTIVOS SOBRE LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS EN GEL DE SILICE A pH = 10.

Con objeto de profundizar en el conocimiento de los procesos que intervienen en la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  en geles de Sílice a pH = 10, se ha realizado un estudio experimental más completo sobre este

tipo de geles.

De las múltiples variables que intervienen en la T.C.C.G.S., se ha tomado la concentración de las soluciones reactantes como condición a considerar, teniendo en cuenta que todas las experiencias se realizaron a P y T ambiente (1 atm.,  $20^{\circ}\text{C} \pm 5$ ) y a pH = 10. Las soluciones reactantes fueron también  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en concentraciones de 0.1 - 0.5 y 1 M. El dispositivo experimental utilizado en este caso fué el tubo en "U" de las dimensiones ya descritas, depositándose en él la solución de Metasilicato Sódico acidificado con HCl (1 N) y ajustado su pH a 10, bajo continua agitación. El tiempo de gelificación fué de aproximadamente 1 hora, tras lo cual se depositaron en las ramas laterales del tubo, las soluciones reactantes de acuerdo con todas las posibles combinaciones descritas en la Tabla 4.1. El tiempo de experiencia fué en todos los casos de 150 días, transcurridos los cuales se procedió a la separación de los precipitados del gel, mediante dilución de este con NaOH (1 N) y lavado en  $\text{H}_2\text{O}$  destilada y Etanol. El estudio de las diferentes morfologías aparecidas a lo largo de las experiencias y la evolución espacio-temporal de la F.P. en estas, se realizó mediante microscopía óptica provista de sistema fotográfico. Una vez finalizado el tiempo de experiencia se observa la existencia de una cierta relación entre las concentraciones iniciales de las dos soluciones reactantes empleadas ( $\text{CaCl}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y las características y emplazamiento en la columna de gel, de la zona de precipitados. En la Fig. 4.10, se puede observar el emplazamiento de esta zona tras 30 días de experiencia (l. horizont.) y las mismas, tras 150 días (l. vert.). A partir de esto, es posible determinar la evolución espacio-temporal de las zonas de precipitados en la columna de gel, dependiendo de las concentraciones iniciales de las soluciones reactantes, ya que el resto de las variables permanecen constantes en todas las experiencias.

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{CaCl}_2$	0.1	0.5	1
0.1	S-1	S-2	S-3
0.5	S-4	S-5	S-6
1	S-7	S-8	S-9

Tabla 4.1.: Experiencias realizadas con gel de Sílice a pH = 10, en tubo en "U". Concentraciones molares de las soluciones reactantes empleadas.

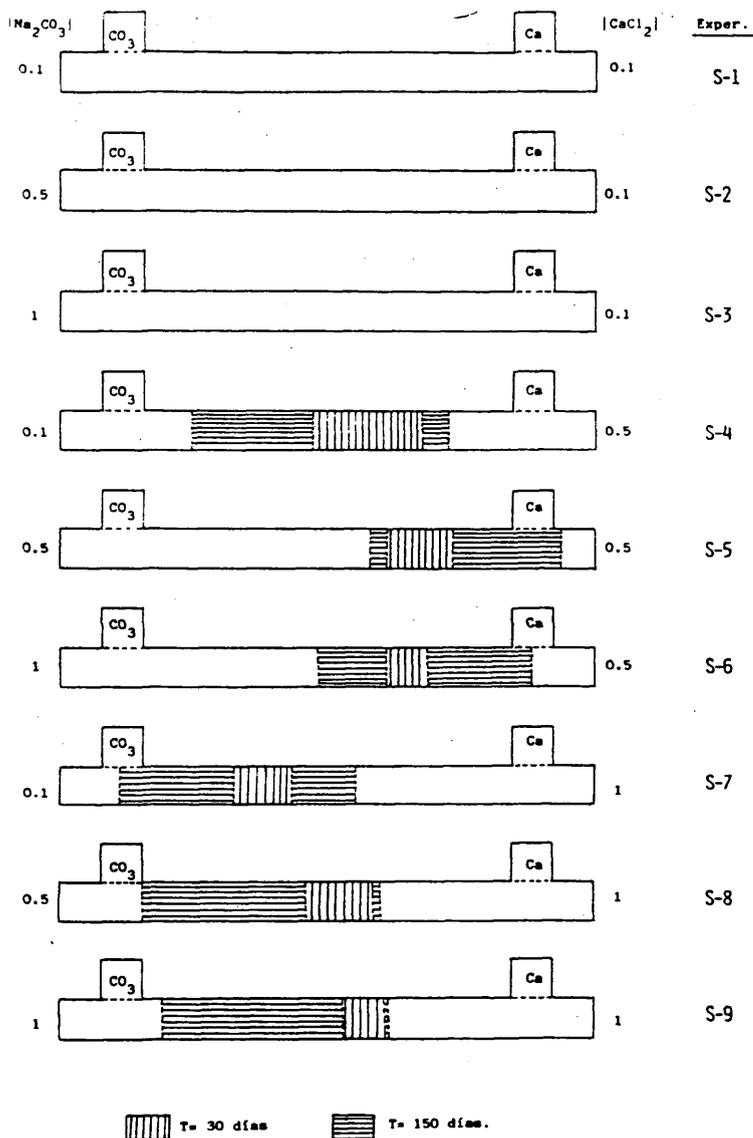


Fig. 4.10. Emplazamiento de la FP en experiencias con geles de Sílice a pH = 10, para diferentes concentraciones de las soluciones reactantes (ver texto).

Para concentraciones iniciales de  $\text{CaCl}_2$  bajas (0.1 M), no se produce precipitación alguna. Esto puede ser debido a que con unas concentraciones como estas, no es posible llegar en ningún punto de la columna de gel a la concentración crítica del  $\text{CaCO}_3$ , que sería necesaria para que se produjese la nucleación.

Por el contrario, para aquellos experimentos en los que la concentración inicial de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fué de (0.1 M) y siempre que la del  $\text{CaCl}_2$  fuese mayor de (0.1 M), se produjo precipitación. Este hecho es debido a la presencia en el gel de Sílice de una cierta cantidad de iones carbonato, como impurezas, según demostraron Banks et al. (1973). Por tanto, si se considera la columna de gel como un medio no inerte, ya que contiene uno de los reactivos ( $\text{CO}_3^{=}$ ), se puede explicar que las experiencias realizadas no sigan con exactitud la pauta de comportamiento dada por Garcia-Ruiz y Miguez (1982), según la cual la zona de primera precipitación en la técnica de gel de Sílice, (variante del gel inerte), empleada aquí, se situaría hacia la rama del reactivo de menor concentración.

Se debe tener en cuenta también el posible efecto que la formación de la matriz silicatada pueda ejercer sobre estos precipitados de  $\text{CaCO}_3$ .

A pesar de lo expuesto, se puede observar en la Fig. 4.10 que en las experiencias con concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  (1 M), la zona de precipitados se sitúa más cerca de la rama del  $\text{CO}_3^{=}$  que en los de concentraciones de  $\text{CaCl}_2$  menores (0.5 M).

## 4.2.1. DIFERENCIAS MORFOLOGICAS

A continuación son descritas brevemente las morfologías resultantes en cada una de las experiencias realizadas, siendo el tiempo de experimentación de 150 días en todos los casos.

- S-1, S-2 y S-3, no presentan ningún tipo de precipitados.
- S-4, presenta una secuencia morfológica espacial, desplazándose desde la rama del  $\text{CaCl}_2$  hacia la del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , formada por: agregados coraloideos, policristalinos, con bandeo concéntrico y constituidos por cristales aciculares dispuestos radialmente; su morfología externa no es totalmente esférica; agregados en gavilla o diábolo, constituidos por cristales aciculares formando dos conos huecos unidos por los vértices, presentando bandeo concéntrico y aumentando su curvatura en ambos extremos, con el tiempo, en forma de abanico; monocristales, constituidos por romboedros y cristales de caras curvas, formados básicamente por caras  $\{10\bar{1}\}$  y una banda lateral de caras con multitud de escalones, en el caso de los cristales de caras curvas; esferulitos, con superficie coraloide, policristalinos, con disposición radial de los cristales y morfología externa esférica.
- S-5, presenta una secuencia espacial desde el  $\text{Ca}^{2+}$  al  $\text{CO}_3$ , constituida por: cristales de caras curvas, iguales a los ya descritos; agregados paralelos, formados por cristales aciculares en forma de haz; agregados en gavilla o diábolo, también iguales a los mencionados con anterioridad, pueden llegar a evolucionar hasta morfologías casi esféricas; esferulitos, policristalinos, formados por cristales aciculares dispuestos radialmente, presentan bandeo concéntrico y morfología totalmente esférica.
- S-6, su secuencia consta de: monocristales, formados por romboedros  $\{10\bar{1}\}$  y cristales de caras curvas, iguales a los ya descritos; agregados paralelos,

constituidos por cristales aciculares paralelos entre sí, crecidos sobre un núcleo monocristalino, apareciendo englobados en membranas que rodean el agregado, evolucionando estos hasta agregados en gavilla o diábolo.

- S-7, en esta experiencia aparecen del  $\text{Ca}^{2+}$  al  $\text{CO}_3$ : agregados de cristales aciculares, de muy pequeños tamaño, agrupándose de forma paralela; monocristales, posiblemente combinaciones de romboedros, muy alargados según el eje C y de caras rugosas o escalonadas, sobre cuyos extremos se desarrollan cristales hasta formar agregados aciculares paralelos; agregados en gavilla o diábolo, constituyen el paso evolutivo siguiente a los anteriores; agregados en "barritas lobuladas", formados por sucesivos apilamientos de haces aciculares según la dirección de máximo alargamiento de estos, presentan también bandeado; esferulitos, con bandeado concéntrico, planares, constituidos por microcristales dispuestos radialmente.

- S-8, las principales morfologías que aparecen, siempre desplazándonos del  $\text{Ca}^{2+}$  al  $\text{CO}_3$ , son las siguientes: agregados de cristales aciculares, paralelos entre sí con respecto a su eje de mayor alargamiento, formando pequeños haces; monocristales, constituidos por combinaciones de caras de romboedros  $\{40\bar{1}1\}$  o  $\{02\bar{2}1\}$  y romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , sobre cuyos extremos pueden desarrollarse posteriormente cristales aciculares; agregados en gavilla o diábolo, iguales a los ya descritos; agregados en haz, formados por cristales aciculares inicialmente paralelos entre sí, presentan un gran desarrollo de matriz silicatada a su alrededor.

- S-8, presenta las siguientes morfologías: agregados aciculares, con cristales de este tipo desarrollados sobre los extremos de un núcleo monocristalino; agregados paralelos, provenientes de la morfología anterior, pero de mayor tamaño; agregados en gavilla o diábolo, iguales a los ya descritos; cristales en piña, formados a partir de romboedros y maclas de este tipo de

cristales; esferulitos, policristalinos, con bandeo concéntrico formado por cristales aciculares dispuestos radialmente.

De lo anteriormente expuesto, se puede deducir que no existen diferencias morfológicas apreciables en los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en gel de Sílice, relacionadas con el uso de diferentes concentraciones de reactivos, siempre a  $\text{pH} = 10$  y condiciones ambientales de P y T.

#### 4.3. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DE LOS PRECIPITADOS DE $\text{CaCO}_3$ EN GEL DE SÍLICE A $\text{pH} = 10$ .

En el presente apartado son descritas someramente las principales morfologías que presentan los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en las experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . Debe tenerse en cuenta que las morfologías aquí descritas no corresponden específicamente a condiciones experimentales concretas, sino que son resultado del conjunto de experiencias realizadas.

Dada la gran variedad morfológica de los precipitados, sería imposible realizar aquí una descripción morfológica y textural en detalle de cada uno de ellos. Por ello, más adelante se realizará esta descripción solamente para las morfologías más representativas, en base a los estudios realizados por microscopía óptica y electrónica de barrido.

Los principales tipos morfológicos son los siguientes:

- Romboedros de Calcita ( $10\bar{1}1$ ), de carácter monocristalino, caras planas y en algunos casos aristas biseladas o curvas, aparecen preferentemente en la zona inmediata a la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$  (Fig. 4.11.A.).

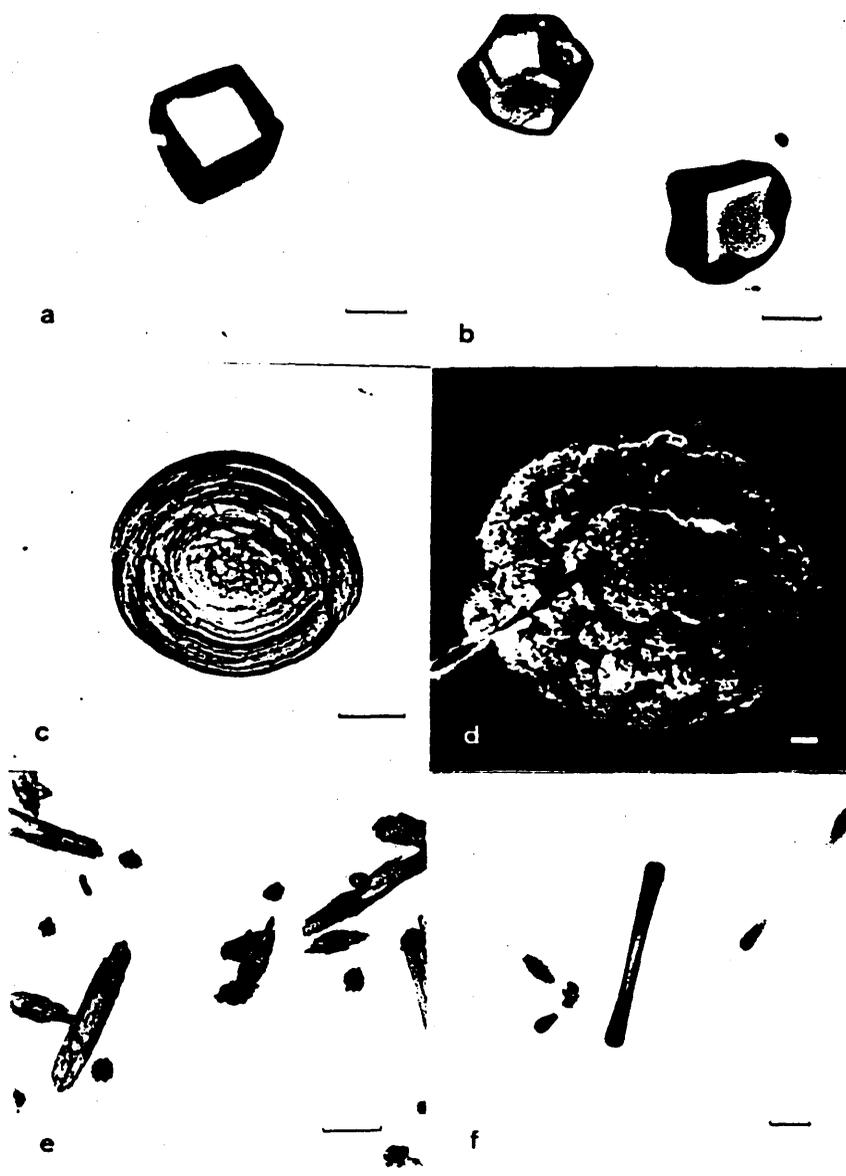


Fig. 4.11. Tipos morfológicos de  $\text{CaCO}_3$ , obtenidos en experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . (a) Romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ ; (b) Cristales de caras curvas; (c) Agregados esferulíticos; (d) Esferulitos coraloideos; (e) Agregados aciculares; (f) Agregados en barritas lobuladas. Barra de escala =  $100\mu$ .

- Cristales de caras curvas, formados por romboedros de exfoliación  $(10\bar{1}1)$  con caras planas y una banda curvada que corresponde, bien con caras prismáticas  $(10\bar{1}0)$ , o bien con caras de romboedro  $(40\bar{4}1)$ , con multitud de escalones de crecimiento en ellas (Fig. 4.11.B.). También estos son de carácter monocristalino, formados por Calcita y al igual que los anteriores, presentan frecuentemente en su interior un núcleo monocristalino original, que mantiene continuidad óptica con el resto del cristal, presentando una morfología de romboedro redondeado.
- Agregados esferulíticos, policristalinos y con continuidad óptica bajo observación microscópica; están formados por acículas policristalinas de Calcita dispuestas radialmente en una sucesión de bandas concéntricas, perpendiculares al eje de alargamiento de estos. Su morfología externa no es exactamente esferulítica, presentando un contorno en forma ovoide con sección quasi-triangular y curvada (Fig. 4.11.C.). Aparecen en casi todas las experiencias, en la zona inmediatamente inferior a los monocristales con caras curvas.
- Esferulitos coraloideos, de carácter claramente policristalino, superficie irregular (coraloide) y morfología esférica radial (Fig. 4.11.D.). Aparecen en muy pocas experiencias y ocupan una zona similar a la de los anteriores.
- Agregados aciculares, policristalinos, formados por acículas de Calcita, alargadas según el eje C de los cristales que la forman y dispuestas paralelamente entre sí y con respecto a este eje. Se forman normalmente a partir de un núcleo monocristalino central, casi siempre visible con microscopía óptica (Fig. 4.11.E.). En los extremos del eje de máximo alargamiento de este núcleo, se disponen los cristales aciculares, abriéndose radialmente hacia ambos extremos del agregado a medida que avanza su crecimiento; en

los últimos estadios de este, comienzan a adosarse nuevos cristales a los laterales del núcleo central, paralelamente a él, siguiendo el mismo tipo de desarrollo que los anteriores. Estos precipitados aparecen emplazados en la zona de F.P. más próxima a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ .

- Barritas lobuladas, formadas por agregados policristalinos del mismo tipo que los anteriormente descritos, de sección circular y constituidos por sucesivas bandas de acículas paralelas entre sí y alargadas según su eje C. Su crecimiento presenta fenómenos de discontinuidad, lo que da origen a la disposición en bandas o mazos de cristales. A menor resolución, estas alternancias aparecen como bandas oscuras, separadas por finas bandas claras que separan etapas de crecimiento conformando el aspecto lobulado externo (Fig. 4.11.F.). Aparecen en la zona central de la F.P.
- Agregados trilobulados, son asimismo una forma evolutiva de los dos tipos anteriores, su génesis posiblemente sea similar a la de estos, si bien presentan la peculiaridad de poseer una marcada simetría trigonal. Están constituidos por acículas alargadas según el eje C y paralelas entre sí, presentando también bandeo concéntrico. La morfología externa está constituida por dos conos de sección triangular unidos por los vértices y girados  $60^\circ$  entre sí, lo cual corresponde con un eje de simetría  $\bar{3}$  (Fig. 4.12.A.). A partir de los extremos del agregado, se pueden desarrollar ramas sobre cada uno de ellos, presentando estas las mismas características de una barrita lobulada (Fig. 4.12.B.). Este tipo de morfologías aparecen emplazadas en la zona central de la F.P.
- Agregados en diábolo o gavilla; es probable que se trate del siguiente paso evolutivo de los anteriores, están constituidos por acículas policristalinas dispuestas en bandas concéntricas a modo de empalizadas formando dos conos



Fig. 4.12. Morfologías de algunos precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . (A) Agregados trilobulados (B) Sección basal del anterior. (C) Agregado en "diábolo" o "gavilla". (D) Agregado en gavilla con varios conos imbricados. (E) Formación de brazos en un agregado en "gavilla" (nótese el bandeado. (F) Esferulito.

huecos, unidos entre sí por los vértices. La sección de estos es aproximadamente circular, apareciendo en ciertos casos varias generaciones de conos interpenetrados entre sí (Fig. 4.12. D.). Ambos extremos del agregado pueden terminar en una banda continua de cristales aciculares, o presentar zonas más desarrolladas, con formación de nuevas bandas, lo que determina un aspecto externo en forma de brazos (Fig. 4.12.E.). Al igual que los anteriores tipos, estos agregados tienden a aumentar su curvatura a medida que avanza el crecimiento, produciéndose una apertura en forma de abanico en ambos extremos, lo que determina finalmente una morfología casi esferulítica, con cristales radiales salvo en las zonas centrales que inicialmente quedan huecas formando unos "ojos" y que se van rellenoando del mismo tipo de cristales que constituyen el agregado hasta quedar totalmente colmatados. Este y otros procesos serán analizados en detalle más adelante. El emplazamiento de este tipo de morfologías dentro de la columna de gel, está siempre centrado en el frente de F.P. más próximo a la rama del  $\text{CO}_2$ . Bajo nicoles cruzados presentan la cruz de Malta, lo que demuestra su carácter policristalino.

- Esferulitos, formados por acículas dispuestas radialmente, presentan bandeo concéntrico. También están constituidos por Calcita, con superficies lisas si bien con discontinuidades. Presentan bajo nicoles cruzados la cruz de Malta, lo que indica un carácter policristalino (Fig. 4.12.F.). En ciertos casos la forma del esferulito no es perfectamente esférica, presentando una sección algo oblonga; si se observa la disposición del bandeo interno de estos esferulitos, se aprecia incluida en su interior una estructura en doble abanico, igual a la de los agregados en gavilla, con bandas concéntricas que se presentan discontinuas con respecto a las que aparecen en la zona ecuatorial del esferulito, perfectamente centrosimétricas

(Fig. 4.13.A.). La zona de aparición de estos precipitados es la inmediatamente adyacente al frente de la F.P., en su parte más próxima a la rama del  $\text{CO}_3^{=}$ .

- Agregados en "piña", están constituidos por romboedros de Calcita formados a partir de un cristal de aristas curvadas, sobre cuyas caras planas aparecen gran cantidad de placas tabulares que se desarrollan a partir de una discontinuidad lineal (Fig. 4.13.B. y C.). Presentan continuidad óptica y se encuentran emplazados desde el frente de la F.P., hasta cerca de la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .
- Agregados planares concéntricos, constituidos por recrementos de cristales aciculares a partir de un núcleo monocristalino, generalmente constituidos por un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ . Presentan una sección en forma de rombo, apreciándose un bandeo concéntrico así como continuidad óptica en todo el agregado, lo que indica una equiorientación de los cristales que lo forman. En los estadios finales de su crecimiento aparecen en los extremos de la diagonal mayor del rombo, agujas policristalinas, paralelas entre sí y con su eje de alargamiento, similares a un crecimiento dendrítico (Fig. 4.13.D.). Se localizan en una zona intermedia entre la F.P. y la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .
- Agregados en corona, están constituidos por un conjunto de cristales aciculares de Calcita mal definidos, desarrollados a partir de un núcleo monocristalino. Este núcleo está formado por un cristal de caras curvas, ya descrito anteriormente, cuya banda central se va engrosando lateralmente en un principio, para después de haberse formado una especie de cinturón alrededor del monocristal, desarrollarse paralelamente a la dirección del eje C de este, formando brazos o ramas paralelas entre sí, e incluso placas



Fig. 4.13. Morfologías de algunos precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . (A) Esferulito con estructura interna en "gavilla". (B y C) Romboedro agudo y agregado en "piña"; (D) Agregado planar concéntrico; (E) Agregado en corona; (F) Núcleo monocristalino en "grano de arroz"; (G) Agregado en "huso". Barra de escala (A-E) =  $100\mu$ ; (F-G) =  $10\mu$ .

tabulares entre estas ramas. En ciertas experiencias se aprecian diferentes estadios evolutivos que serán tratados en detalle más adelante (fig. 4.13.E). La zona de emplazamiento de estos precipitados está situada inmediatamente después (hacia el  $\text{CO}_3^{=}$ ) de la ocupada por los cristales de caras curvas, junto a la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$ .

- Cristales en "grano de arroz" y agregados en "huso"; estos dos tipos morfológicos actúan como núcleo para la formación de muchos de los agregados ya descritos. Los primeros están constituidos por combinaciones de romboedros con caras mal definidas y totalmente cubiertas de escalones de crecimiento, lo que les dá un aspecto de cristales redondeados similares a granos de arroz (Fig. 4.13.F.). El segundo tipo representa el siguiente paso evolutivo de los anteriores, sobre cuyos extremos van desarrollándose cristales aciculares, paralelos entre sí y con respecto al eje C, formando finalmente una varilla o haz de cristales paralelos que se desarrollan preferentemente siguiendo este eje de máximo alargamiento (Fig. 4.13.G.).

De lo anteriormente expuesto se deduce que la mayor parte de las morfologías que presentan los precipitados obtenidos en gel de Sílice a pH = 10 están formados por agregados cristalinos de morfología inducida (ACMI), predominando las formas de baja simetría. Asimismo, a partir del estudio mediante microscopía óptica de estos agregados se puede apreciar que los cristales de carbonato se encuentran dispuestos según una orientación determinada, presentando bajo nicoles cruzados la cruz de Malta pseudouniáxica, lo que demuestra su carácter policristalino.

Según propone Garcia-Ruiz (1980), al igual que los ACMI de otros carbonatos alcalinoterreos ( $\text{BaCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$ ), estos pueden clasificarse como agregados cristalinos, cristalograficamente incoherentes

y heterogeneos.

Es patente en ellos el predominio de líneas curvas, estando practicamente ausentes los planos, presentando además una baja y peculiar simetría, basada en ejes helicoidales cónicos, de orden infinito.

Todo esto, nos lleva a la convicción sobre la existencia de un substrato que actúa como soporte y canalizador de la nucleación y posterior crecimiento de los cristales de carbonato. De la composición y características de este substrato, nos ocuparemos en detalle más adelante.

#### 4.3.1. SECUENCIAS DE DISOLUCION

Dado que el caracter composicional de esta matriz la hace insoluble en HCl, una vez extraidos y limpios los precipitados, se procedió a realizar un ataque químico de un ACMI, mediante HCl (0.5 N), al objeto de contrastar los resultados experimentales de Garcia-Ruiz (1980). Se realizó una secuencia fotográfica completa del proceso de disolución del carbonato, observándose al final de este, la permanencia de una matriz transparente, con idéntica morfología que el agregado inicial e insoluble en el ácido (Fig. 4.14.). En esta secuencia se puede observar, a medida que avanza el proceso de disolución de la parte carbonatada del agregado, la presencia de la matriz silicatada que guarda perfectamente la morfología de este. Las microfotografías que aparecen en la secuencia de ataque, se han seleccionado entre una serie de 22 fotos, tomándose solamente las más representativas de estas, cuyos tiempos (en segundos) aparecen en el pie de figura. Todo el proceso de disolución dura aproximadamente cuatro minutos, aumentando o disminuyendo según la concentración del HCl y el tamaño del agregado.

Se debe diferenciar este proceso de ataque del

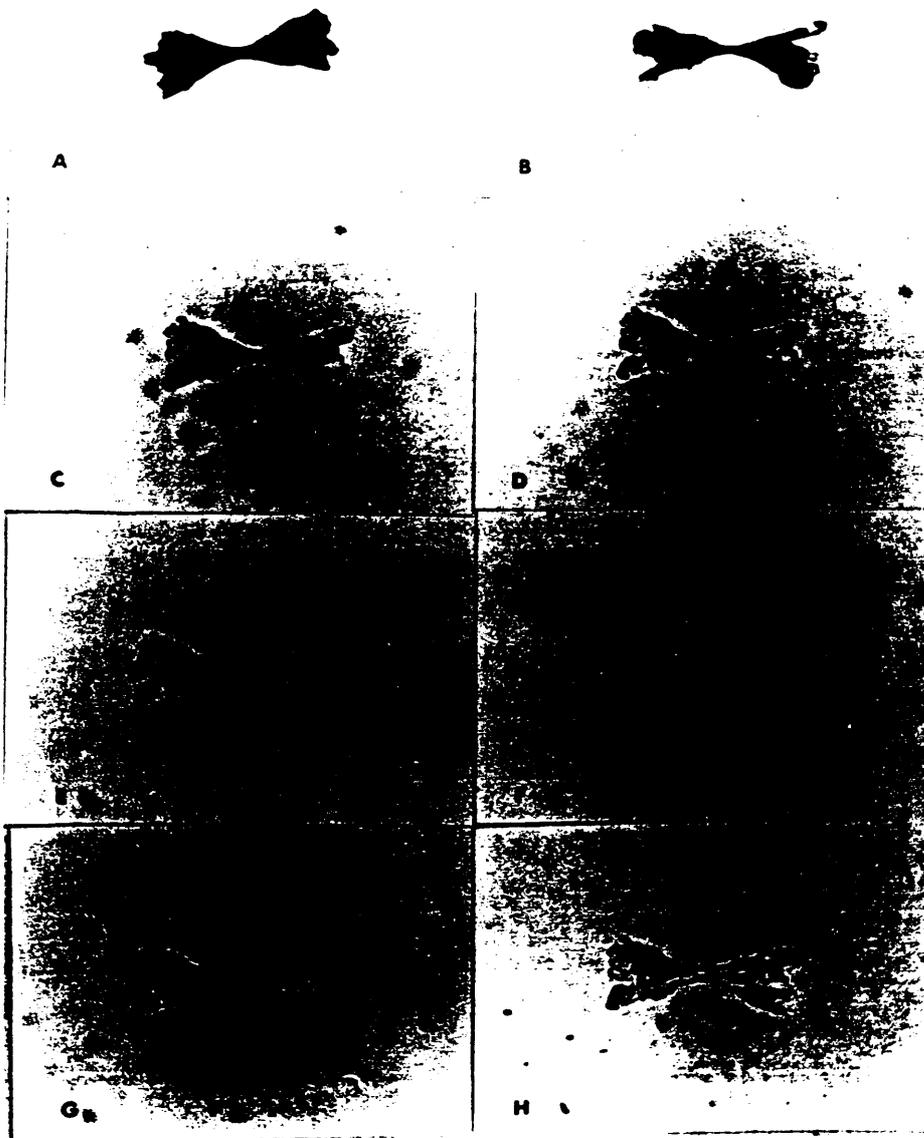


Fig. 4.14. Secuencia de disolución de un ACMI de  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{HCl}$ . (Las zonas oscuras corresponden con el carbonato. Barra de escala = 100  $\mu\text{m}$ ).

realizado por Henisch (1970) sobre romboedros de Calcita crecidos en geles de Sílice a pH menores al empleado aquí, ya que el material que permanece en ese caso, tras el ataque y disolución de la parte carbonatada del cristal, no es otro que restos de gel de Sílice englobados por el mismo cristal durante su crecimiento. Una secuencia de ataque de este tipo, sobre un romboedro de Calcita crecido en gel de Sílice a pH = 5, aparece en la Fig. 4.15. En esta se observa que el material que permanece, tras la disolución del carbonato es gel de Sílice, de acuerdo con los resultados de Henisch. Por el contrario, en el caso que nos ocupa, el material que permanece es la matriz silicatada, de diferente naturaleza al gel de Sílice.

Este tipo de ataques mediante HCl, se ha realizado sobre precipitados obtenidos en otro tipo de geles, ya citados en el capítulo 2, al objeto de comprobar si la existencia de la matriz silicatada era exclusiva de los precipitados obtenidos en gel de Sílice. A partir de las secuencias fotográficas obtenidas en estos procesos de disolución se ha demostrado que no aparece esta matriz en ningún otro de los tipos de geles experimentados.

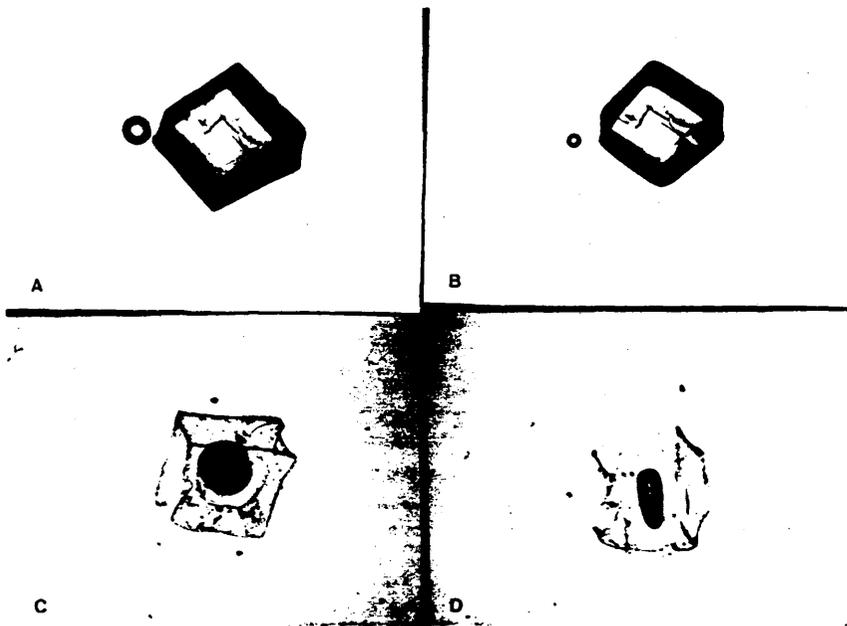


Fig. 4.15. Secuencia de disolución de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  de Calcita en HCl. Las zonas oscuras corresponden con el carbonato. (Las formas esféricas en A y B son burbujas de  $\text{CO}_2$ ).

## 5. NATURALEZA DE LOS ACMI, CRECIDOS EN GEL DE SILICE A PH 10.

### 5.1. INTRODUCCION

Como a se vió con anterioridad, el fenómeno de agregados cristalinos de morfología inducida en  $\text{CaCO}_3$  es exclusivo de los geles de Sílice a  $\text{pH} > 8.5$ . En el presente capítulo se aborda el problema de la caracterización química de las dos fases presentes en este tipo de agregados: la fase cristalina, de naturaleza carbonática, y la fase de baja cristalinidad, la naturaleza silicatada que coexiste con la anterior.

Para realizar esta caracterización, se han empleado las siguientes técnicas:

- A. Microscopía óptica y electrónica de barrido.
- B. Energía dispersiva de Rayos-X.
- C. Difracción de Rayos-X.
- D. Espectroscopía de I.R.

A continuación son expuestos los resultados obtenidos con cada una de estas técnicas, así como las interpretaciones a que dan lugar en cuanto a la naturaleza de ambos compuestos.

### 5.2. MICROSCOPIA OPTICA Y ELECTRONICA DE BARRIDO

El uso de la microscopía óptica ha sido fundamental a lo largo de este trabajo, especialmente en la realización de estudios morfológicos y de evolución espacio-temporal de los precipitados. Dado que este capítulo se centra en la identificación de las fases presentes en los precipitados obtenidos en gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ , la técnica de microscopía

óptica más utilizada ha sido la observación bajo nicoles cruzados usando un equipo de microfotografía OLYMPUS VH - VANOX provisto de módulos de exposición automática y temperatura de color.

En las fotografías obtenidas mediante esta técnica se han observado las características ópticas propias del  $\text{CaCO}_3$  (Calcita) en todos los precipitados presentes. En la Fig. 5.1., aparecen ACMI crecidos sobre la placa de vidrio del dispositivo experimental, mostrando morfologías en gavilla. En 5.1.A se muestran agregados totalmente mineralizados en un estadio final del crecimiento, todos ellos presentan colores de interferencia propios de la Calcita, bandeado concéntrico, textura acicular y la cruz de Malta pseudoniáxica, lo que indica un carácter policristalino y organizado. En 5.1.B aparecen agregados similares en un estadio intermedio de crecimiento (ver Capítulo 6), emplazados también sobre la interfase gel/vidrio. Aquí los colores de interferencia son más claros, debido al menor grado de mineralización y por consiguiente, al menor grosor del agregado. En la zona derecha de esta figura se observan crecimientos radiales en torno a núcleos policristalinos; las fibras que constituyen estos agregados presentan colores de interferencia gris-azulados, similares a los de los compuestos de sílice amorfa, con zonas de colores propios del carbonato. Este tipo de agregados presentan un crecimiento rápido con un menor grado de mineralización de carbonatos, lo que indica una mayor proporción relativa entre la matriz silicatada y la fase carbonatada. Las zonas marginales de estos agregados tienen una mayor cantidad de carbonatos precipitados, si bien el tipo de textura que presentan es muy similar a las texturas micríticas de las Calcitas naturales, lo que indicará un tamaño de cristal menor, así como unas condiciones de mayor sobresaturación, local o temporal, del medio. Este mismo efecto se puede observar en los agregados radiales de la Figura 5.2.A, en donde las zonas fibroso-radiales



Fig. 5.1.(A) Agregados en "gavilla" de  $\text{CaCO}_3$  precipitados sobre la interfase gel/vidrio. (Observación bajo nicoles cruzados).

(B) Agregados radiales de  $\text{CaCO}_3$ , parcialmente mineralizados. (Observación bajo nicoles cruzados).



Fig. 5.2.(A) Agregados radiales de  $\text{CaCO}_3$ , debilmente mineralizados en las zonas internas y con texturas micríticas en las externas. (Nicoles cruzados).

(B) Agregado esferulítico con bandeado concéntrico. (Nicoles paralelos).

del centro muestran colores gris-azulados, mientras que los márgenes presentan texturas micríticas más ricas en fase carbonatada. En la Fig. 5.2.B, aparece un agregado esferulítico con un claro bandeo concéntrico, disposición fibroso-radiada y la cruz de Malta pseudouniáxica, claramente visible.

Como ya se ha dicho con anterioridad, la microscopía electrónica de barrido ha sido de gran utilidad en los estudios morfológicos de los precipitados. Al objeto de separar la fase cristalina de  $\text{CaCO}_3$  de la matriz silicatada, para poder identificarlas mediante MEB, se procedió a un tratamiento de los agregados previo a su observación. Este tratamiento ha consistido en dos tipos de ataques sobre la fase carbonatada: uno químico, mediante disolución de esta con  $\text{HCl}$  (1 N) y otro mecánico, en el caso de precipitados desarrollados en la interfase gel/vidrio.

En el primer caso, si se realiza una disolución parcial de un ACMI mediante  $\text{HCl}$  (1 N), las zonas donde esta es más intensa, son los márgenes del agregado, apareciendo visible la matriz silicatada en contraste con la parte carbonatada aún no disuelta.

En la Fig. 5.3.A aparece un ACMI planar, parcialmente atacado con  $\text{HCl}$ . La matriz silicatada (M, en la foto) es claramente visible en la zona marginal del agregado, presentando un aspecto laminar carente de cualquier tipo de morfología cristalográfica. En la Fig. 5.3.B, se muestra un agregado crecido sobre la interfase gel/vidrio, también parcialmente disuelto en  $\text{HCl}$ , mostrando la matriz silicatada (M), en la zona marginal en la que ha sido totalmente disuelto el carbonato. (Imagen de electrones secundarios), así como el bandeo que este agregado presenta. Las bandas oscuras que aparecen en la figura corresponderán con bandas de menor índice de mineralización por lo que se hace más patente en ellas la desaparición

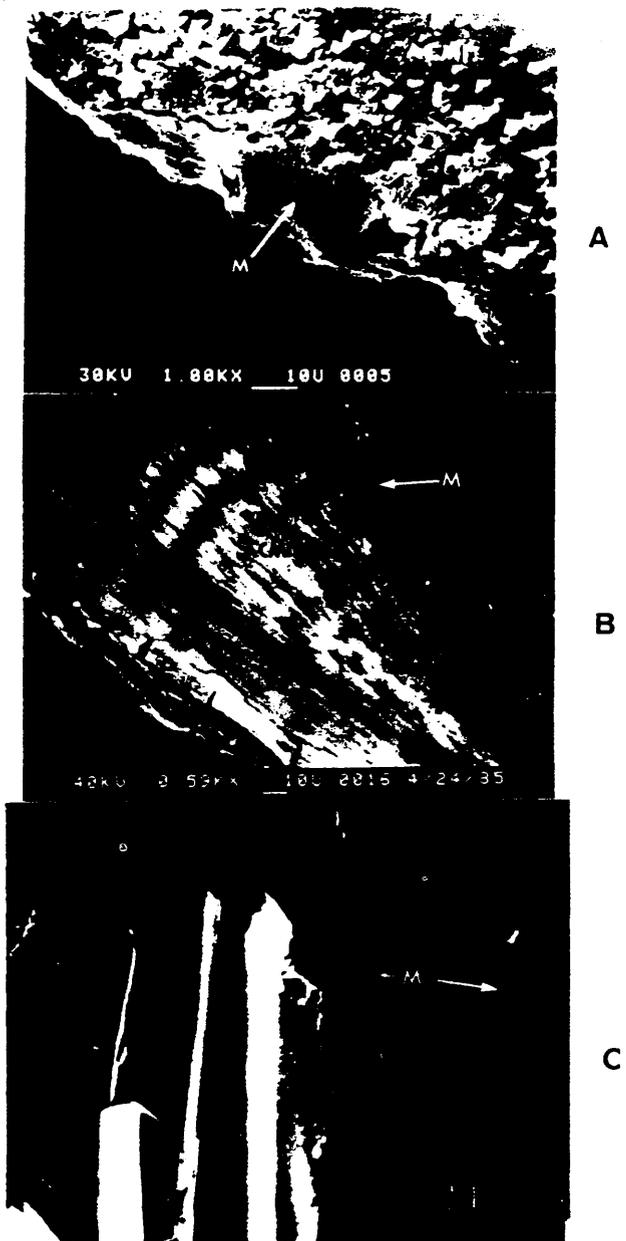


Fig. 5.3.(A) Agregado planar, parcialmente disuelto en HCl (MEB). (B) Agregado en gavilla, parcialmente disuelto con HCl (imagen de electrones secundarios). (C) Aspecto de un agregado fibroso laminar crecido en la interfase gel/vidrio, tras un ataque mecánico (MEB).

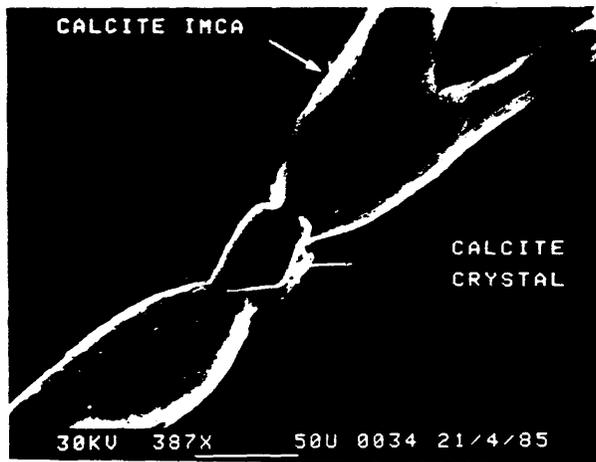
de la fase carbonatada. En el caso de que se realice un ataque mecánico sobre los ACMI crecidos en la interfase gel/vidrio; arrancando estos se puede observar bajo MEB que permanecen entonces sobre la superficie del vidrio, restos de la matriz silicatada de estos agregados, tal y como aparece en la Fig. 5.3.C. Estos restos de matriz (M, en la figura), conservan la morfología del agregado, (en este caso fibras laminares paralelas) en su contacto con la superficie del vidrio. Sobre esta matriz se realizaron análisis mediante energía dispersiva de rayos-X (recuadro central de la figura), aspecto que desarrollaremos en el siguiente apartado.

Mediante el uso de MEB es posible diferenciar texturalmente los ACMI de  $\text{CaCO}_3$  del gel de Sílice que en ciertos casos permanece adherido a la superficie de estos. Así en la Fig. 5.4.a y b, aparece un ACMI de  $\text{CaCO}_3$  con morfología en "gavilla", sobre cuya zona de núcleo ha crecido un monocristal de Calcita (a). Si se observa en detalle la superficie del agregado (b) son claramente diferenciables de este los restos de gel de Sílice adheridos a él (G.S. en la figura) ya que presentan una textura de masas irregulares con fractura concoidea mientras que el ACMI muestra una clara disposición en agujas laminares.

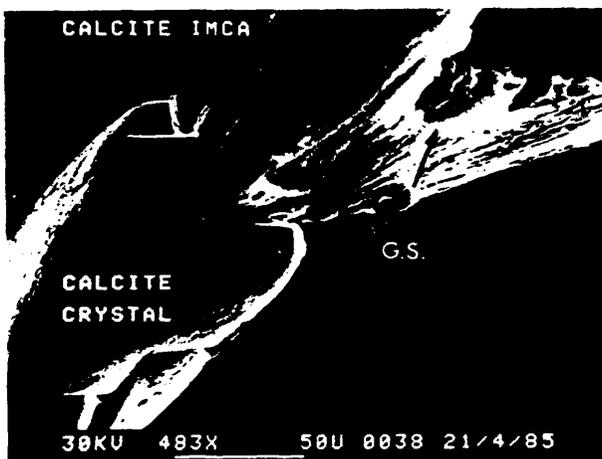
### 5.3. ANALISIS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS-X.

Este tipo de análisis fué realizado simultáneamente con la observación de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido. Se utilizó un equipo EDAX 505 junto con un microscopio HITACHI HHS-2R.

Mediante esta técnica solo es posible detectar elementos cuyo número atómico es superior a 6, por lo tanto no ha sido posible



A



B

Fig. 5.4.(A) Agregado en "gavilla" sobre cuyo núcleo se ha desarrollado un monocristal de Calcita.

(B) Detalle del anterior, mostrando las diferencias texturales entre el agregado y los restos de gel de Sílice (G.S.) adheridos a su superficie (MEB).

determinar la existencia en las muestras de los grupos  $\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc. En los diagramas obtenidos es posible, no obstante, deducir la presencia e incluso determinar las proporciones relativas de los dos principales componentes de los ACMI, Ca y Si.

Así pues, se han realizado diagramas de energía dispersiva de Rayos-X, sobre los ACMI estudiados por MEB, en la Fig. 5.5 aparece el correspondiente a un agregado de este tipo, en el que se observa un pico 3.69 KeV, de la línea de emisión  $K_{\alpha}$  del Ca, otro a 4.01 KeV de la línea  $K_{\beta}$  de este mismo elemento y finalmente, uno menor a 2.12 KeV que corresponde con la línea  $M_{\alpha}$  del Au con el que se metalizó la muestra. Así pues, este diagrama indica la presencia predominante de Calcita en la superficie del agregado, no apareciendo Sílice. Diagramas similares a este se han obtenido sobre esferulitos, cristales de caras curvas y romboedros, crecidos igualmente en geles de Sílice a pH = 10.

Si se realiza el diagrama sobre una superficie de fractura de un agregado, da un resultado como el mostrado en la Fig. 5.6., con un pico a 3.69 KeV y otro menor a 4.01 KeV, que corresponden al Ca; el pico del Au, a 2.12 KeV y finalmente uno de Si emplazado a 1.73 KeV, que corresponde con la línea  $K_{\alpha}$  de este elemento. La relación entre las intensidades de los picos principales de Ca y Si es de aproximadamente 10/3, de lo que se puede deducir que existe aproximadamente un 23% de Si en la muestra, con respecto al 77% de Ca. La aparición de Si en proporciones apreciables, dentro del ACMI, pone de manifiesto la existencia de la matriz silicatada también en esta técnica de análisis, quedando excluida la posibilidad de que el Si detectado provenga de restos de gel de Sílice adheridos al agregado, ya que el segundo análisis se realizó sobre una superficie de fractura de este.

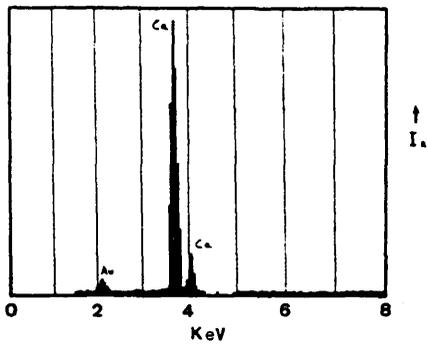


Fig. 5.5. Diagrama de energía dispersiva de Rayos-X de un ACMI de  $\text{CaCO}_3$ .

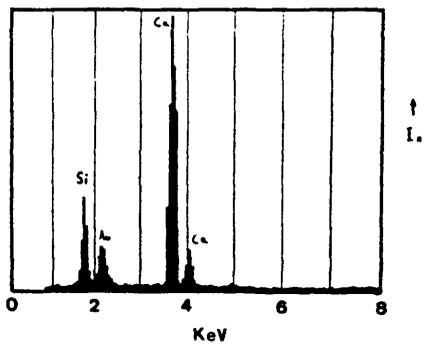


Fig. 5.6. Diagrama de energía dispersiva de Rayos-X de una superficie de fractura de un ACMI de  $\text{CaCO}_3$ .

Tal y como se vió en el anterior apartado, la matriz silicatada ha podido ser observada directamente mediante microscopía electrónica de barrido, sobre la superficie de la placa de vidrio del dispositivo experimental, al atacar mecánicamente o con HCl los agregados crecidos sobre esta. El diagrama realizado en esta matriz aparece en la Fig. 5.7., junto a la fotografía de la zona de ella sobre la que fué realizado. En este diagrama aparecen picos correspondientes a Si, Ca y al Au del metalizado de la muestra. En base a las intensidades relativas de estos picos, puede deducirse que el elemento primordial en esta matriz es el Si, es decir que se trata de un compuesto silicatado en el cual está presente el Ca, con una cierta abundancia.

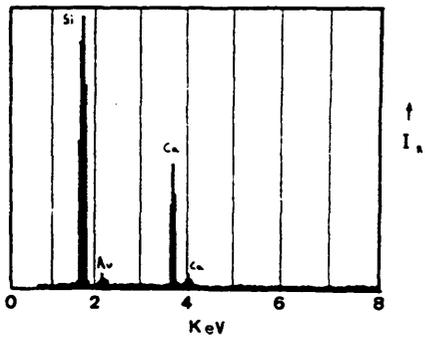
#### 5.4. DIFRACCION DE RAYOS-X.

Se utilizó el método de polvo para la realización de los difractogramas de una gran variedad de muestras, provenientes tanto de experiencias en tubo en "U" como de placas. En algunos casos se realizaron los diagramas sobre las mismas placas de vidrio del dispositivo experimental en cuya superficie de interfase con el gel, se habían desarrollado precipitados. En todas las ocasiones se han utilizado radiación de Cu K<sub>α</sub> filtrada con Ni, siendo la preparación de la muestra la habitual en esta técnica. El método de separación de los precipitados del gel y su posterior limpieza ha sido descrito previamente.

El diagrama de difracción que presentan los precipitados extraídos del gel puede observarse en la Fig. 5.8.A, en el que aparecen de forma clara, reflexiones correspondientes a CaCO<sub>3</sub> (Calcita) y unas bandas centradas aproximadamente en valores de  $2\theta = 14.3^\circ$ ,  $16.6^\circ$  y  $28^\circ$  (acom-



A



B

Fig. 5.7. (A) Matriz silicatada sobre la interfase gel/vidrio tras el ataque mecánico de un ACMI crecido en esta superficie. MEB.  
 (B) Diagrama de energía dispersiva de Rayos-X realizado sobre esta matriz. (Ver recuadro de la zona central de (A)).

pañadas de ciertas reflexiones de menor importancia) que corresponderán con la fase silicatada que unida a la anterior, forma parte de los precipitados.

El diagrama obtenido a partir de los agregados crecidos sobre las placas de vidrio del dispositivo experimental se muestra en la Fig. 5.8.B, apareciendo las reflexiones típicas de la Calcita y la banda más intensa de la fase silicatada. Sobre este diagrama es claramente visible la inversión en las intensidades relativas de algunas reflexiones de la Calcita, desapareciendo prácticamente la reflexión más intensa que corresponde a un espaciado de 3.03 Å y aumentando considerablemente las de 2.49, 2.09 y 1.44 Å. Este fenómeno indica la existencia de una orientación preferente en los cristales de Calcita que forman el agregado y que será estudiada en los capítulos ulteriores por la técnica de microscopía electrónica de barrido.

Al objeto de poder determinar aproximadamente la naturaleza de la fase silicatada presente en los agregados, se han realizado diferentes experiencias encaminadas a la síntesis de compuestos similares a esta. Si se considera la composición de los elementos presentes en el proceso, la P y T de trabajo y las condiciones de pH del medio, la fase resultante puede ser un compuesto similar al Silicato Cálcico Hidratado (CSH), presente asimismo en los denominados "Silica Gardens" (Double, 1976). La síntesis de ambos compuestos se realizó mezclando por una parte Metasilicato Sódico de  $p = 1.56$  con una solución de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M), obteniéndose un precipitado de CSH y por otra, haciendo reaccionar el mismo Metasilicato Sódico con granos de  $\text{CaCl}_2$  anhidrido, formándose los denominados "Silica Gardens" (García-Ruiz, 1985). En ambos casos, los precipitados resultantes fueron lavados con  $\text{H}_2\text{O}$  bidestilada y secados a 30°C. Otro de los precipitados estudiados mediante difracción de Rayos-X, ha sido el obtenido al hacer difundir una solución

de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M) en un gel de Sílice a pH = 10, cuyo proceso de formación fué descrito con anterioridad (Capítulo 4).

En la Fig. 5.8.E se muestra el diagrama de difracción del "Silica Garden" que presenta una gran banda centrada aproximadamente en  $2\theta = 26^\circ$ , correspondiéndole un espaciado de 3.45 Å y reflexiones poco definidas, que corresponden con espaciados de 4.18, 3.56, 3.02, 2.72, 2.05 y 1.815 Å. Sobre esta misma figura aparecen subrayadas las reflexiones aparecidas en un difractograma de la misma muestra pasados 20 días, correspondientes a espaciados de 2.34, 2.02, 1.430 y 1.219 Å, además de dos bandas que corresponden con espaciados de 6.1 y 5.1 Å. La aparición de todas ellas está relacionada probablemente con el diferente estado de hidratación del compuesto a lo largo del tiempo. La presencia de tres grandes bandas que corresponden con los mayores espaciados y la poca definición de las restantes reflexiones, indican que se trata de sustancias con una pobre ordenación estructural o lo que es igual, con un bajo grado de cristalinidad.

El difractograma correspondiente al Silicato Cálcico Hidratado (CSH) obtenido en este trabajo, se muestra en la Fig. 5.8.F. En él aparece, al igual que en el caso anterior, una gran banda centrada en  $2\theta = 26^\circ$  a la que corresponde un espaciado de 3.55 Å, una doble banda de 6.7 y 6.1 Å y varias reflexiones menores, de 3.02, 2.47, 2.09 y 1.96 Å, de las cuales coinciden aproximadamente con el diagrama anterior las de 3.02 y 3.55 Å.

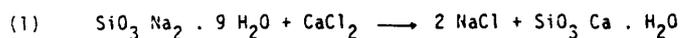
El gel de Sílice utilizado en nuestras experiencias, presenta un difractograma como el que se muestra en la Fig. 5.8.D. En este aparece una banda centrada en  $2\theta = 23^\circ$  a la que corresponde un espaciado de 3.80 Å, otras bandas menores con espaciados de 6.1, 5.2 y 4.6 Å y

reflexiones correspondientes a espaciados de 2.34, 2.12, 2.02, 1.861, 1.430 y 1.219 Å.

El difractograma correspondiente a un gel de Sílice más el precipitado formado dentro de este al hacer difundir en él una solución de  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M), aparece en la Fig. 5.8.C. En esta se observan tres bandas correspondientes aproximadamente con espaciados de 3.88 Å (banda principal), 6.3 y 5.2 Å (bandas menores). Además de las citadas bandas, aparecen reflexiones que corresponden a espaciados de 3.11, 3.04, 2.65, 2.34, 2.02, 1.430 y 1.219 Å.

Las nuevas reflexiones aparecidas en este diagrama, comparado con el anterior, corresponderán al precipitado formado en la reacción entre gel y  $\text{CaCl}_2$  (0.5 M), y que aquí hemos denominado "precipitado amorfo", si bien este nombre corresponderá con el aspecto exterior que presenta y no con su grado de cristalinidad real.

En los diagramas de esta Figura, han sido eliminadas las reflexiones producidas por el NaCl, formado inicialmente en la reacción entre el Metasilicato Sódico y la solución de Cloruro Cálculo (CSH y Silica Garden), o bien el HCl (Gel de Sílice), de acuerdo con las siguientes reacciones:



Estas reflexiones del NaCl desaparecen una vez que la muestra es triturada, sometida a un lavado intenso y posteriormente secada.

Dada la imposibilidad material de obtener una mínima cantidad de matriz silicatada, a partir del ataque con HCl de los ACMI,

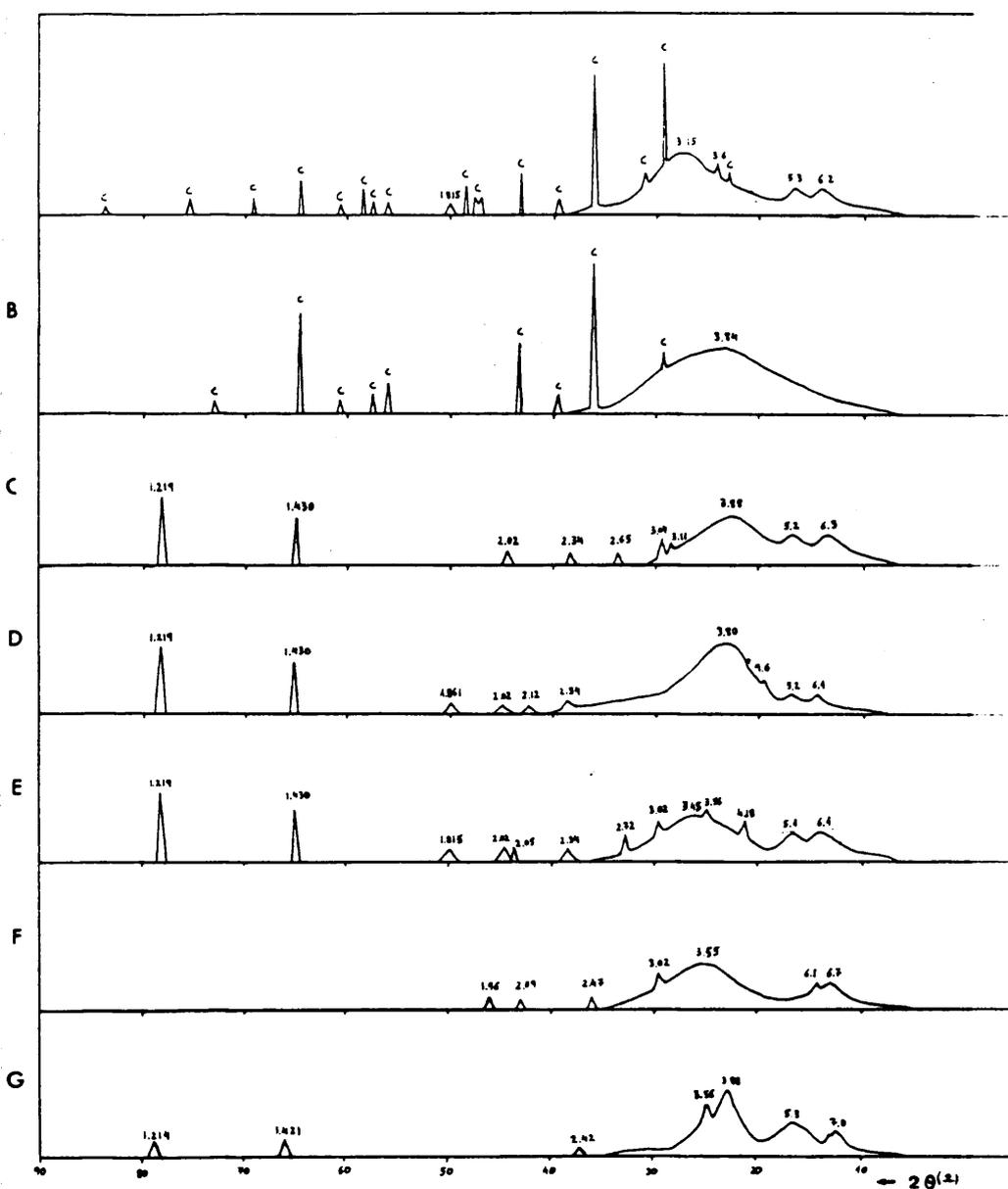


Fig. 5.8. Diagramas de difracción de Rayos-X de las siguientes sustancias:

A: ACMI de  $\text{CaCO}_3$  crecidos dentro del gel; B: ACMI de  $\text{CaCO}_3$  crecidos sobre la interfase gel/vidrio; C: Gel de Sílice + "precipitado amorfo"; D: Gel de Sílice; E: "Silica Garden"; F: Silicato Cálculo Hidratado(CSH); G: Matriz silicatada.

para la realización de un diagrama de Rayos-X, este se ha realizado sobre una pastilla de KBr (utilizada inicialmente para espectroscopía de I.R.), conteniendo una mínima cantidad de muestra. Del diagrama de difracción obtenido sobre esta pastilla, se han eliminado las reflexiones propias del KBr, resultando un diagrama como el que se muestra en la Fig. 5.8.G. En este se observan tres bandas de las cuales la mayor corresponde a un espaciado de 3.56 - 3.88 Å y las dos restantes a 7.0 y 5.3 Å. Además aparecen reflexiones de 2.42, 1.421, 1.214 Å.

El objeto de representar en esta Figura todos los diagramas de difracción realizados no es otro que el de disponer de una adecuada visión de conjunto, que permita establecer la existencia o no de similitudes entre ellos. Así, en el diagrama A de esta figura, se observan con claridad las reflexiones propias de la fase carbonatada correspondientes a Calcita (C, en el diagrama), así como las bandas y reflexiones producidas por la fase silicatada (con el espaciado en A, en el diagrama). En B aparece la citada inversión en las intensidades de ciertas reflexiones de la Calcita, lo que indica una orientación preferente de los cristales que forman el agregado. En C, D, E, F y G, aparecen los diagramas correspondientes al Gel de Sílice, gel + "precipitado amorfo", Silica Garden, CSH y Matriz silicatada de los ACMI.

En todos ellos se observa la presencia de bandas de difracción (tres por lo general) de las cuales la principal se sitúa en un rango de  $2\theta$  comprendido entre 22.5 y 27.5° al que corresponden espaciados de 3.88 a 3.15 Å. Las otras dos bandas de menor intensidad presentan espaciados de 7.09 a 6.1 Å y 5.2 Å, aproximadamente coincidentes en el Gel, Gel + "precipitado amorfo" y Silica Garden, desapareciendo la de 5.2 Å en el CSH.

Aparte de las bandas ya citadas, aparecen en estos compuestos, excepto el CSH, las reflexiones intensas que corresponden a espaciados de 1.430 y 1.219 Å coincidentes en todos ellos, así como una pequeñas reflexiones de menor intensidad, distribuidas por lo general en la zona de  $2\theta$  comprendida entre 25 y 50°. Entre estas, son de destacar las correspondientes a espaciados de 3.02-3.04 Å, 2.34 Å, 2.02 Å y 1.86 Å.

El tipo de compuesto que constituye la matriz silicatada de los agregados, debe formar parte del amplio grupo de los Silicatos Cálcidos hidratados, sustancias de composición variable y cuya formación no puede ser expresada por un equilibrio simple (Birchall et al., 1978). Estas forman parte fundamental del cemento Portland y han sido objeto de multitud de estudios, relacionados primordialmente con los procesos de hidratación en este tipo de cemento. En la mayoría de los autores, existe acuerdo en señalar que la identificación de este tipo de compuestos mediante técnica de difracción de Rayos-X resulta muy difícil (Midgley, 1962) en especial si se considera que existe una gran similitud entre los diagramas que estos presentan, unido al hecho de que por lo general, se trata de compuestos de baja cristalinidad, muy similares en sus características a un gel (Smith et al., 1972).

Una comparación entre diferentes tipos de silicatos cálcidos hidratados, similar a la realizada en este apartado, ha sido descrita por Birchall et al. (1978), en la que se sugiere que el CSH no es un compuesto único, sino que es factible la formación de hidrosilicatos de similar bajo grado de orden a largo alcance, en reacciones entre soluciones que contengan Ca y Si, como ocurre en el caso que nos ocupa.

De la comparación de las reflexiones que presenta la matriz silicatada en el difractograma de los ACMI, con Silicatos Cálcidos

hidratados y compuestos similares, no es posible deducir con exactitud a cual de estos podría corresponder, ya que las reflexiones no se ajustan a ninguno de ellos en particular a pesar de haberse realizado una exhaustiva búsqueda en el fichero ASTM y en monografías sobre el tema (Heller y Taylor, 1956).

De todo lo anteriormente expuesto se puede deducir que la técnica de difracción de Rayos-X permite establecer que la composición de la matriz silicatada que forma los ACMI debe englobarse en el grupo de los Silicatos Cálcidos hidratados.

#### 5.5. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJOS.

Se han utilizado las mismas muestras citadas en el apartado anterior, preparándose pastillas de 13 mm de diámetro, mediante mezcla de 3 mg de muestra en 300 mg de KBr, prensándose posteriormente a 10 Tm.

El rango de barrido utilizado fué de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  en el espectrofotometro DIGILAB FTS-IMX y de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  en un PHILLIPS SP3-300.

Como en el anterior apartado, al objeto de poder contrastar los resultados se realizaron previamente diagramas patrón de  $\text{CaCO}_3$  de alta pureza y gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . En la Fig. 5.9.A, aparece el diagrama del  $\text{CaCO}_3$  grado reactivo, observándose las bandas típicas de este compuesto situadas a 1795, 1286, 870, 849, 715, 675 y 325  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes todas ellas a vibraciones del grupo  $\text{CO}_3^{2-}$  y 2520  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde con grupos  $\text{HCO}_3^-$ . El espectro correspondiente al Gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ , aparece en la Fig. 5.9.B y presenta una banda a 3400  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a vibraciones del  $\text{H}_2\text{O}$

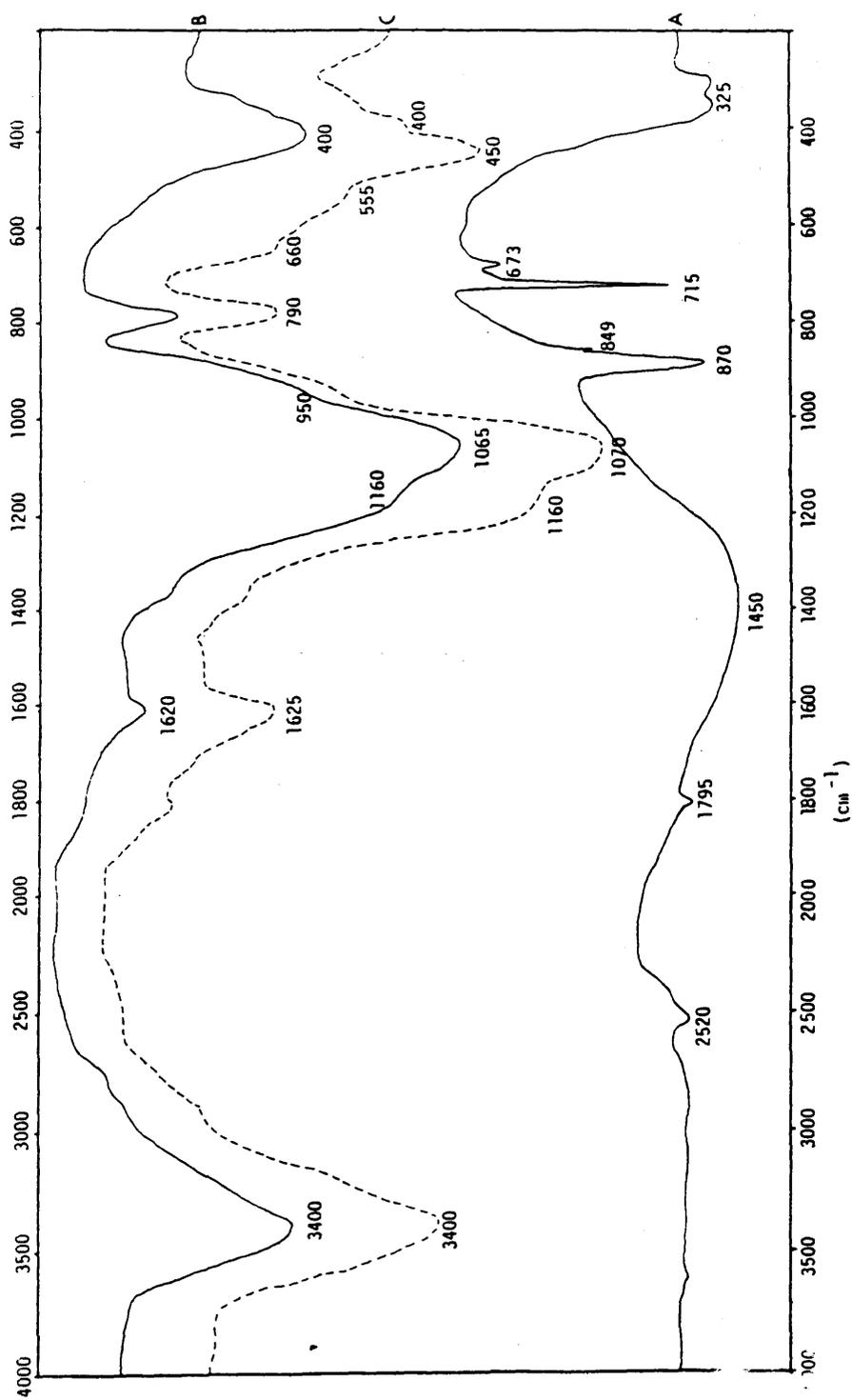


Fig. 5.9. Espectros de infrarrojos obtenidos. A:  $\text{CaCO}_3$  grado reactivo. B: Gel de Sílice a pH = 10. C: Gel de Sílice + "precipitado amorfo".

de cristalización o hidroxílica y otra a  $1620\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a  $\text{H}_2\text{O}$  intermolecular. Asimismo, presenta bandas a 1160, 1065, 950, 790 y  $400\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a vibraciones del grupo  $\text{SiO}_3$ . Muy similar al anterior, es el espectro del gel de Sílice + "precipitado amorfo", con las mismas bandas que el anterior (y otra nueva a  $1830\text{ cm}^{-1}$ ), Fig. 5.9.C, lo que indica que el nuevo compuesto formado que aquí hemos denominado "precipitado amorfo", no difiere substancialmente con respecto al gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ .

Se han realizado también diagramas de I.R. de las sustancias sintetizadas en el apartado anterior, así en la Fig. 5.10.A, se muestra el correspondiente al Silicato Cálculo hidratado (CSH) que presenta las bandas de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $3460$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$ , las de los grupos  $\text{SiO}_3$  a 1160, 1050, 960, 790 y  $450\text{ cm}^{-1}$  y otras bandas situadas a 1480, 862 y  $665\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ . La aparición de estas bandas de carbonatos no es extraña, ya que mediante espectroscopía de I.R. es posible detectar la presencia del ión carbonato dentro de los silicatos, aún en proporciones del 1%, por la presencia de una fuerte absorción en la región de  $1430\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo la posición exacta de esta de la naturaleza del carbonato presente (Farmer, 1964). En los Silicatos Cálculos sintéticos, la presencia de trazas de carbonatos, se manifiesta por la aparición de un doblete en  $1470 - 1430\text{ cm}^{-1}$ , tal y como ocurre en este caso. Esta presencia de grupos  $\text{CO}_3^{2-}$  no es extraña, si se tiene en cuenta que el Silicato Sódico comercial, empleado en la síntesis de estos compuestos, debe contener como impurezas grupos  $\text{CO}_3^{2-}$ , tal y como ha sido mencionado con anterioridad (Banks et al., 1973).

Si el CSH es calentado a unos  $300^\circ\text{C}$ , presenta un diagrama como el que aparece en la Fig. 5.10.B, en donde se observan las bandas del  $\text{H}_2\text{O}$  a  $3420$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$ , el doblete de bandas en  $1460 - 1380\text{ cm}^{-1}$

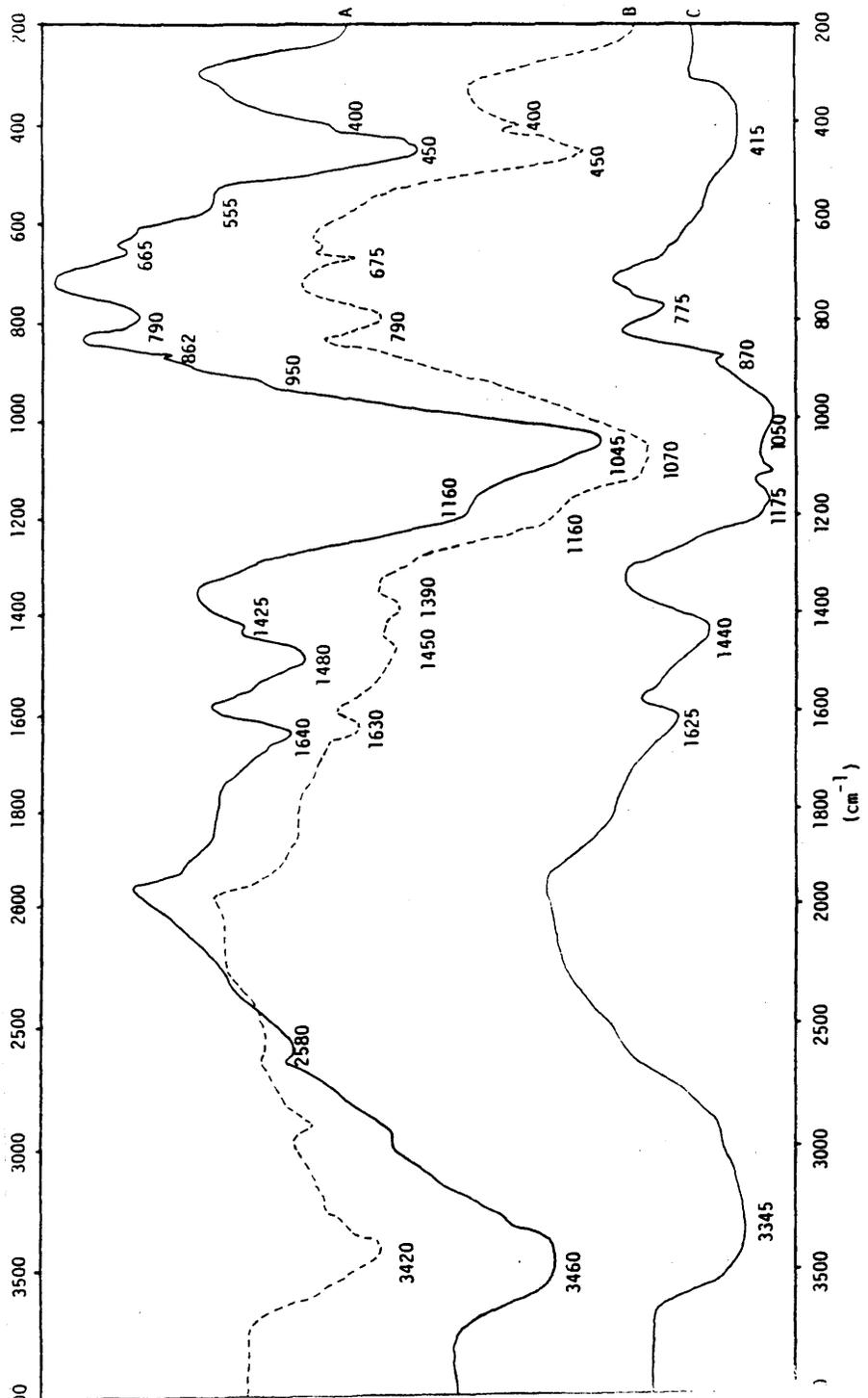


Fig. 5.10. Espectros de infrarrojos obtenidos. A: Silicato Cálcico Hidratado (CSH). B: CSH calentado a 300°C.

C: "Silica Gardien".

correspondiente a grupos  $\text{CO}_3^{=}$ , así como la banda a  $673 \text{ cm}^{-1}$ . Además se observan bandas similares a las del diagrama anterior, situadas a 1170, 1070, 790, 450 y  $400 \text{ cm}^{-1}$ , asignables a grupos Silicato. Tal y como señalan Decottignies et al. (1978), la banda de  $950 \text{ cm}^{-1}$ , típica de los Silicatos alcalinos y presente en el CSH y los geles de Sílice, desaparece cuando la muestra es calentada, tal y como ocurre en este caso. Esta banda ha sido atribuida generalmente a vibraciones Si-O .

En la Fig. 5.10.C, aparece el diagrama correspondiente al Silica Garden sintetizado en este trabajo, presentando una amplia banda de  $\text{H}_2\text{O}$  centrada a  $3345 \text{ cm}^{-1}$  y otra menor en  $1622 \text{ cm}^{-1}$ , bandas a 1440 y  $870 \text{ cm}^{-1}$  de grupos  $\text{CO}_3^{=}$  y bandas a 1175, 1050, 775 y  $415 \text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes a grupos Silicato. Es de destacar en este caso, la presencia de grupos  $\text{CO}_3^{=}$  al igual que ocurría con los geles de Sílice y el CSH, siendo su origen el mismo que en estos.

En la Fig. 5.11.A, se muestra el espectro de una muestra de ACMI una vez lavada y secada a  $50^\circ\text{C}$ . En este aparecen las bandas de  $\text{H}_2\text{O}$  a 3385 y  $1625 \text{ cm}^{-1}$ ; las bandas correspondientes al  $\text{CaCO}_3$  (Calcita) a 1445, 870, 849, 715, 673 y  $325 \text{ cm}^{-1}$  y finalmente una banda a  $1090 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde con vibraciones de grupos Si-O y otra a  $465 \text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a grupos O-Si-O. Estas dos últimas bandas representan a la matriz silicatada presente en los agregados. Dado que la mayor proporción de fase carbonatada en ellos, hace imposible una mejor caracterización de este compuesto, se realizó un ataque sobre la totalidad de los agregados obtenidos en una experiencia con HCl (1 N). Ya que la cantidad de muestra obtenida es muy pequeña y que esta queda fuertemente reducida si se disuelve con HCl la totalidad del carbonato presente en ella, se realizó solamente un ataque parcial de la

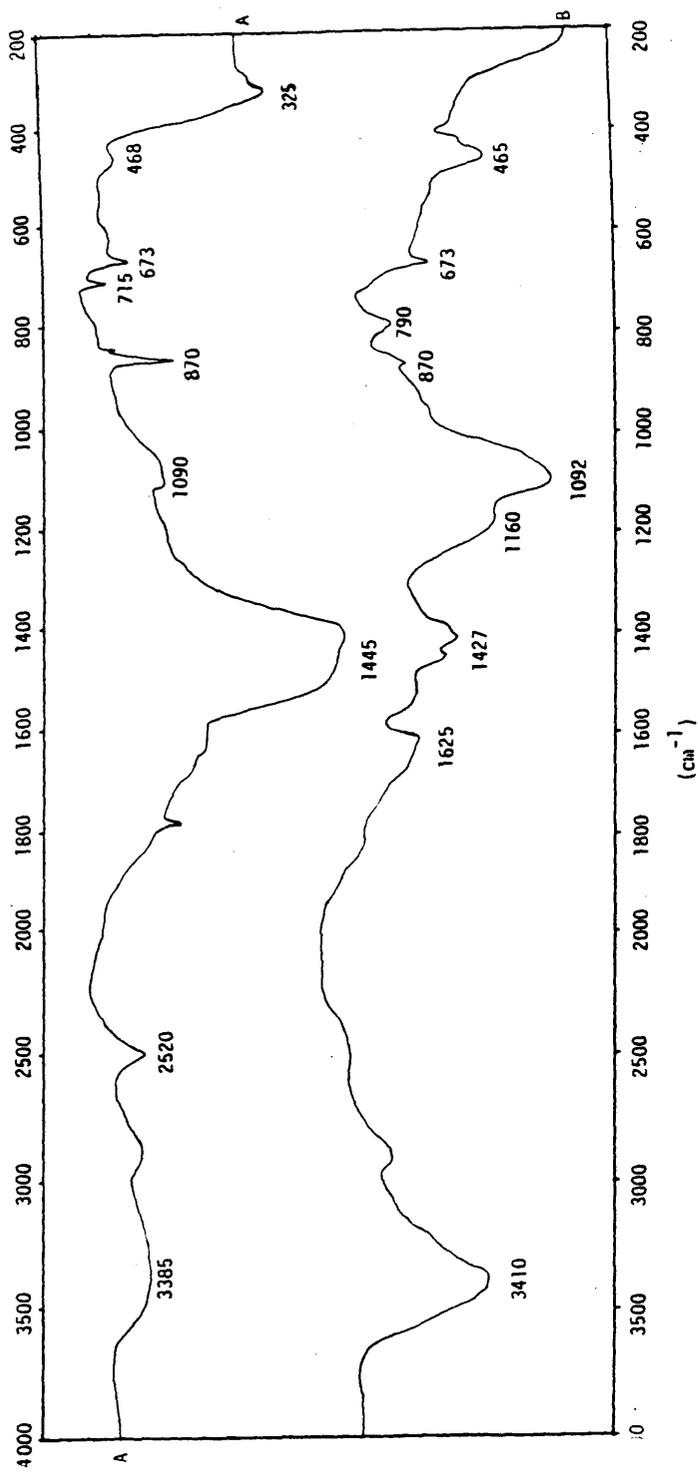


Fig. 5.11. Espectros de infrarrojos obtenidos. A: ACMI de CaCO<sub>3</sub>. B: Matriz silicatada con restos de CaCO<sub>3</sub>, resultante de la disolución de un ACMI en HCL.

muestra (aproximadamente: 1 minuto), lavando y filtrando posteriormente el producto resultante y una vez seco, mezclándolo con KBr y obteniendo una pastilla.

El espectro de I.R. obtenido sobre esta muestra en la que la matriz silicatada de los ACMI es el compuesto predominante, aparece en la Fig. 5.11.B. Como ya se ha dicho, una parte de la fase carbonatada permanece en la muestra, de ahí que aparezcan las bandas típicas de la Calcita a 1427 (doblete), 870 y 673  $\text{cm}^{-1}$ , si bien con poca intensidad. El compuesto silicatado de la matriz presenta bandas de  $\text{H}_2\text{O}$  a 3410 y 1625  $\text{cm}^{-1}$ , así como otras a 1160, 1092, 790 y 465  $\text{cm}^{-1}$ , típicas de grupos silicato. En base a esto se ha realizado un estudio comparativo entre este espectro y los correspondientes a Silicatos Cálcidos hidratados y compuestos similares, tanto de la bibliografía, como de los sintetizados por nosotros. La principal banda de este espectro aparece en 1092  $\text{cm}^{-1}$  con otra banda a 1160  $\text{cm}^{-1}$  superpuesta a la anterior. La asignación de estas bandas puede variar según el autor, así Decottignies et al., (1978) las asignan a vibraciones de estiramiento asimétrico de grupos Si-O-Si, en geles de Sílice.

La banda que aparece a 465  $\text{cm}^{-1}$  corresponde con vibraciones de deformación de grupos O-Si-O, y la banda de 790  $\text{cm}^{-1}$  debe corresponder a estructuras en anillo de grupos  $\text{SiO}_4$ . El hecho de que no aparezca en este espectro la banda de 950  $\text{cm}^{-1}$  típica de silicatos alcalinos, que sí lo hace en los espectros de geles de Sílice, parece despejar la duda de que la matriz silicatada de los ACMI pudiera ser en realidad, gel de Sílice incluido en el agregado durante su proceso de crecimiento.

Si se compara la fracción silicatada de este espectro con los obtenidos p.ej. por Hunt (1962), para los compuestos del

sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  dentro del cual aparecen minerales como la Oxanita, Truscottita, Gyrolita, Tobermorita, Xanotlita, Afwinita e Hillebrandita, se observa que no existe una exacta coincidencia con ninguno de ellos, si bien presenta grandes similitudes con algunos, especialmente con la Truscottita y la Gyrolita, dado que de los citados, es en estos dos compuestos donde aparece la banda característica de  $797\text{ cm}^{-1}$ .

Las composiciones aproximadas dadas por Hellér y Taylor (1956) son, para la Truscottita:  $\text{CaO}, 2\text{ SiO}_2, 1/2\text{ H}_2\text{O}$ , y para la Gyrolita  $2\text{ CaO}, 3\text{ SiO}_2, 2\text{ H}_2\text{O}$ . Así pues, dada la similitud composicional existente en este grupo de sustancias, unido al hecho de que del estadio de hidratación en el que se encuentren dependerá la posición e intensidad de las bandas de vibración (Lehmann y Dutz, 1962), resulta imposible definir con exactitud el compuesto que correspondería con la matriz silicatada de estos agregados, pudiendo solamente decirse que se trata de un Silicato Cálcico Hidratado de baja cristalinidad y por tanto, escasa ordenación estructural.

La presencia de las bandas de  $3410\text{ cm}^{-1}$  y  $1625\text{ cm}^{-1}$  indican la existencia de  $\text{H}_2\text{O}$  de cristalización ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ), debida a una superposición de bandas de vibración de grupos hidroxilo (H-O-H) y otra  $\text{H}_2\text{O}$  inter-capas, que produce la banda a  $1625\text{ cm}^{-1}$  por deformación de grupos H-O-H. Este hecho sería coincidente con la hipótesis de varios autores (Double y Hellowell, 1977 etc.) en la que se parte de un modelo basado en el apilamiento de sucesivas láminas de un material similar al  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sobre el que se asentarían grupos silicato. Dentro de estas láminas existe una porosidad intracristalina donde aparecerían dipuestos los grupos  $\text{H}_2\text{O}$ . La estructura desordenada del compuesto a largo alcance, posibilita también la existencia de porosidad intercristalina donde también el  $\text{H}_2\text{O}$  puede ser atrapado.

Finalmente, el efecto catalizador del  $\text{CO}_2$  sobre la reacción de hidratación del Silicato Cálcico, demostrado por Berger et al. (1972), la similitud estructural del  $\text{CaCO}_3$  con el  $\text{Ca(OH)}_2$  incluidas pruebas experimentales de crecimiento epitáxico entre ambos (Stade et al., 1984) y la existencia de relaciones epitáxicas entre monocristales de Calcita y la matriz silicatada de los IMCA han sido utilizadas (Garcia-Ruiz, 1985) para sospechar la existencia de capas de  $\text{CaCO}_3$  con estructura calcita sustituyendo total o parcialmente al  $\text{Ca(OH)}_2$  en los modelos estructurales del CSH. La resolución de las técnicas utilizadas hasta el momento nos han impedido verificar esta hipótesis.

## 5. PROCESOS MORFOGENETICOS EN ACMI DE $\text{CaCO}_3$ .

### 6.1. INTRODUCCION

En base a la observación continuada del proceso de precipitación y crecimiento de los diferentes tipos morfológicos obtenidos en las experiencias realizadas con geles de Sílice a  $\text{pH} = 10$ , con unas concentraciones de las soluciones reactantes de (0.5 M), se pueden establecer dos tipos principales de secuencias de crecimiento. Un primer tipo sería la secuencia espacial, que relaciona las distintas morfologías aparecidas a lo largo de la columna de gel, sobre la cual discutiremos a continuación; el segundo tipo serán las secuencias temporales de crecimiento, que describirán los diferentes pasos morfológicos seguidos por cada uno de los tipos de precipitados, desde el inicio hasta el final del tiempo de experiencia y que describiremos más adelante.

### 6.2. SECUENCIA ESPACIAL DE CRECIMIENTO.

Como ya se ha señalado, esta secuencia se ha realizado en base a la observación bajo microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido de las distintas morfologías aparecidas a lo largo de la columna de difusión de 110 mm, una vez finalizado el tiempo de experiencia.

Si nos desplazamos a través de esta, desde la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$ , hasta la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se observan las siguientes morfologías:

A: Agregados compuestos; se forman sobre la misma interfase gel/solución reactante de  $\text{CaCl}_2$  y están formados por dos tipos morfológicos bien dife-

renciados, por una parte aparecen romboedros (normalmente un solo cristal de aproximadamente 0.2 mm) que crece hacia dentro del gel, con un claro desarrollo de las caras del romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$ , pudiendo en ciertos casos presentarse con zonas de caras curvas ocupando posiciones de caras prismáticas  $\{10\bar{1}0\}$ .

El segundo tipo morfológico de estos agregados está formado por un conjunto de fibras policristalinas, paralelas entre sí y que crecen desde la interfase hacia la solución, desarrollándose dentro de esta. Cada una de estas fibras está constituida por una superposición de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , que presentan una continuidad cristalográfica según el eje 3. Es de destacar que se mantiene una continuidad epitáxica entre las dos partes del agregados. En la microfotografía óptica de la Fig. 6.1.A., se puede observar esta morfología, donde se aprecia claramente las dos partes del agregado separadas entre sí por una superficie plana que correspondería con el plano de la interfase gel/solución.

- B: Romboedros, formados por caras  $\{10\bar{1}1\}$ , de tamaños comprendidos entre 0.2 y 0.5 mm. Aparecen inmediatamente después de la interfase (a unos 1.5 - 2 mm) dentro del gel. Fig. 6.1.B.
- C: Cristales de caras curvas, este tipo morfológico descrito por Prieto, Garcia-Ruiz y Amorós (1981), presenta monocristales de aproximadamente 0.4 mm, constituidos por caras planas de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  y una banda lateral rugosa que correspondería con caras de prisma  $\{10\bar{1}0\}$  o romboedro  $\{40\bar{4}1\}$ , Fig. 6.1.C. Aparecen emplazados en la zona de los romboedros anteriores a unos 2 mm de la interfase. Sobre las caras planas  $\{10\bar{1}1\}$  de estos cristales aparecen, en la mayoría de los casos, agujeros o concavidades en el centro de ellas, cuyo origen será discutido más adelante.

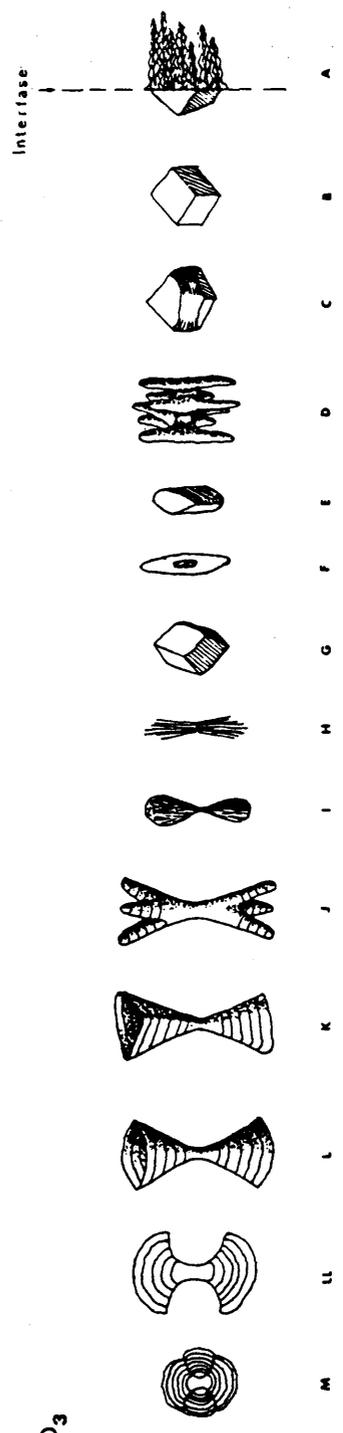


Figura 6.1.: Secuencia morfológica espacial de los precipitados obtenidos en gel de Sílice a pH = 10. Los diferentes tipos morfológicos aparecen situados según su emplazamiento espacial dentro de la columna de gel. El tipo A se encuentra sobre la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .

- D: Agregados en corona, constituyen una interesante variedad morfológica surgida a partir de cristales de caras curvas. Están formados por un núcleo monocristalino de este tipo de cristal, recrecido lateralmente y según la dirección del eje ternario, hasta dar seis brazos laterales que rodean el núcleo y uno central que sale de él, todos ellos paralelos entre sí y siguiendo la dirección [0001], Fig. 6.1.D. Su génesis y evolución temporal serán tratados más adelante. Aparecen emplazados justo inmediatamente después del tipo C, a unos 3 mm de la interfase, desarrollándose siempre en los últimos estadios de la experiencia.
- E: Núcleos monocristalinos, formados por pequeños cristales de tipo romboedro, con caras  $\{40\bar{4}1\}$  y un tamaño no superior a  $100\ \mu$ , Fig. 6.1.E. Presentan contornos redondeados dando un aspecto externo de huso o grano de arroz. En ciertos casos, estos han evolucionado hacia la siguiente morfología (Fig. 6.1.F.), en la que se ha producido un recrecimiento sobre el núcleo inicial, conservándose la forma externa de huso.
- F: Barritas paralelas y lobuladas, constituidas por los núcleos anteriores, sobre los cuales se ha producido un recrecimiento de fibras policristalinas, paralelas entre sí y al eje  $\bar{3}$  del núcleo, Fig. 6.1.I.; en general, estas fibras presentan etapas de crecimiento diferentes, lo que condiciona la aparición de un bandeado perpendicular a la dirección de alargamiento del agregado, dándole un aspecto externo de una barra lobulada de sección circular. El tamaño de estos agregados oscila entre 0.4 y 0.5 mm. Su emplazamiento dentro de la columna de difusión se encuentra en una zona situada a 5 ó 10 mm de la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$ .
- G: Agregados en gotas, formados por un conjunto de fibras policristalinas dispuestas en torno a su núcleo central en forma de dos gotas unidas

por sus vértices, Fig. 6.1.I, presentan una sección circular y se hallan emplazadas en la F.P. a unos 7 - 9 mm de la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$ .

- H: Agregados triblobulados, constituidos por un núcleo central similar al de los anteriores sobre cuyos extremos se desarrollan, siguiendo la dirección del eje  $\bar{3}$ , seis ramas o haces constituidos por el mismo tipo de acículas policristalinas, repartidas en dos grupos de tres, girados entre sí  $60^\circ$  y con ángulos entre cada rama de  $120^\circ$ , es decir, siguiendo exactamente una simetría del tipo  $\bar{3}$ , Fig. 6.1.J. Al igual que los anteriores, estos agregados pueden presentar un bandeo de las acículas perpendicular al eje de alargamiento de estas. Este tipo morfológico aparece en una zona situada a unos 18 mm de la interfase, constituyendo el inicio de la zona de mayor precipitación (F.P.), dentro de la columna de difusión.
- I: Agregados en diábolo, constituyen el principal tipo de precipitados presentes en la F.P. ocupando una zona de la columna situada aproximadamente a 25 mm de la interfase. Están formados por dos conos huecos unidos por sus vértices, de fibras policristalinas paralelas entre sí y con bandeo concéntrico perpendicular a la dirección de alargamiento de estas, Fig. 6.1. K y L. Su núcleo central es probablemente monocristalino coincidiendo su orientación con la de alargamiento del agregado. En algunos casos aparecen morfologías constituidas por varios conos imbricados entre sí.
- J: Romboedros en piña, constituidos por monocristales con caras planas que presentan las aristas curvadas, Fig. 6.1.G. Pueden seguir una evolución temporal hacia morfologías de aspecto esferulítico, como se verá más adelante. Aparecen emplazados a lo largo de toda la zona de F.P. pudiendo llegar a tener un tamaño de 1 mm. Dado que crecen en la misma zona que

los agregados de tipo F y H, pueden crear zonas de "sombra" a su alrededor, impidiendo el desarrollo de otras morfologías.

K: Esferulitos, formados a partir de agregados fibrosos en diábolo o gavi-lla; son policristalinos y con un claro bandeo concéntrico perpendicular a la dirección de alargamiento de las fibras. Aparecen emplazados al final de la F.P., a unos 30 mm de la interfase, siendo el último tipo morfológico de la secuencia espacial, Fig. 6.1.M.

De todas las morfologías descritas anteriormente, cabe señalar que todas ellas aparecen relacionadas en mayor o menor grado por la presencia de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  en su estructura, así como por la simetría de tipo  $\bar{3}$ .

Además de estos, pueden aparecer en algunas experiencias otros tipos morfológicos similares, no citados aquí dado su carácter puntual y no repetitivo.

En la Fig. 6.1., se puede observar toda la secuencia espacial completa, con las diferencias morfológicas ya descritas y situadas aproximadamente según su emplazamiento dentro de la columna de difusión desde la rama del  $\text{CaCl}_2$  hacia la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

### 6.3. SECUENCIAS TEMPORALES DE CRECIMIENTO.

A diferencia de la secuencia morfológica espacial, donde se reflejan los diferentes tipos morfológicos resultantes al final del tiempo de experiencia, en las secuencias temporales de crecimiento veremos como evoluciona en el tiempo cada uno de estos, hasta llegar a la morfología final.

En este apartado se citarán únicamente aquellos tipos que muestran una clara evolución morfológica a lo largo del tiempo, quedando obviados los que solo presentan un aumento de tamaño sin apenas cambio morfológico. Asimismo, el orden seguido para la descripción de cada una de las secuencias será el mismo utilizado en la secuencia morfológica espacial, es decir, desplazándonos desde la interfase  $\text{CaCl}_2$ /gel hacia la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fig. 6.1.).

#### 6.3.1. AGREGADOS EN CORONA.

Como ya se ha dicho, aparecen en la zona de la columna de gel inmediata a la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$ , inicialmente como romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , (Fig. 6.2.A.). A medida que aumenta su tamaño se produce un fenómeno de formación de caras no-singulares o caras curvas, en la zona del cristal que correspondería con caras prismáticas  $\{10\bar{1}0\}$  o de romboedro  $\{40\bar{4}1\}$ , dando como resultado un cristal de caras curvas constituido por dos zonas bien definidas: 6 caras planas de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  y la citada banda lateral de caras curvas, aproximadamente paralela al eje  $\bar{3}$  del cristal (Fig. 6.2.B.).

A continuación se produce un fenómeno de ahuecamiento de las caras planas  $\{10\bar{1}1\}$ , que como explicaremos después, puede estar relacionado con la presencia de la matriz de silicato (Fig. 6.2.C.), donde se observa un mayor desarrollo en las aristas que separan este tipo de caras, siguiendo la dirección del eje ternario y en la franja curva lateral, con un engrosamiento perpendicular a esta dirección, preferentemente concentrado en las zonas ocupadas por los planos de simetría del cristal (Fig. 6.2.D.).

En el siguiente paso evolutivo, se presentan morfologías originadas a partir de un desarrollo predominante según la dirección

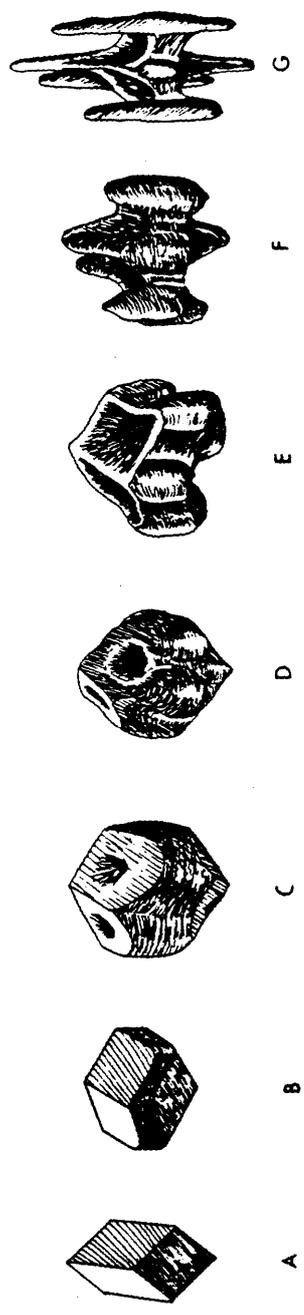


Figura 6.2.: Secuencia morfológica temporal de los "agregados en corona" (ver texto).

del eje ternario (Fig. 6.2.E.), observándose la casi total desaparición de las caras  $\{10\bar{1}1\}$  que permanecen como huecos entre cada grupo de tres costillas que a su vez corresponden con las aristas que delimitan las citadas caras, y presentando un gran desarrollo según la ya citada dirección. Estas acaban en su parte central, es decir, en el vértice ocupado por el eje  $\bar{3}$ , en un brazo policristalino que se desarrolla según este, en ambos extremos del agregado. En las zonas de crecimiento preferente de la banda lateral, que citamos con anterioridad, se reproduce el mismo fenómeno, apareciendo seis ramas policristalinas que se desarrollan paralelas a la central y por tanto al eje  $\bar{3}$  (Fig. 6.2.F.).

El estadio final de esta evolución es el agregado en corona, donde solamente se aprecian ya las siete ramas formadas a partir de una zona central poco definida (Fig. 6.2.G.). En este caso ya se trata claramente de un agregado policristalino, si bien con una ordenación condicionada por el núcleo, ya que presenta continuidad óptica. Su posterior desarrollo apenas presenta cambios morfológicos, aumentando tan solo de tamaño.

#### 6.3.2. ROMBOEDROS AGUDOS

Se presentan a lo largo de prácticamente toda la zona de precipitados. Aparecen inicialmente como romboedros de caras planas (Fig. 6.3.A.), pasando posteriormente a presentar un progresivo encurvamiento de sus aristas (Fig. 6.3.B.). A continuación, en la zona central de las caras planas del romboedro comienza a producirse un fenómeno de desarrollo y apilamiento de escalones de crecimiento 2-D con forma de cuña y perfil en arco gótico (Folk, 1985), (Fig. 6.3.C.). Este proceso de apilamiento (Fig. 6.4.), determina la formación de protuberancias sobre cada una de las caras planas del romboedro, lo que origina un progresivo redondeamiento de la forma externa

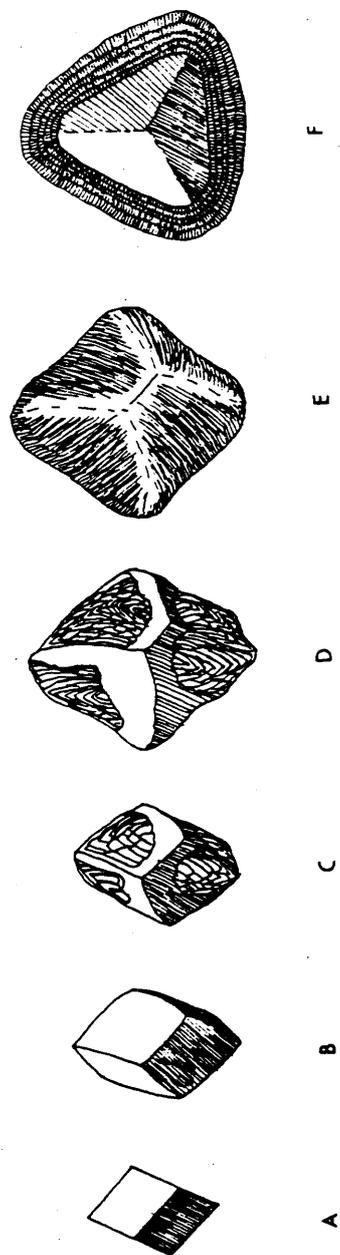


Figura 6.3.: Secuencia morfológica temporal de los romboedros agudos (ver texto).

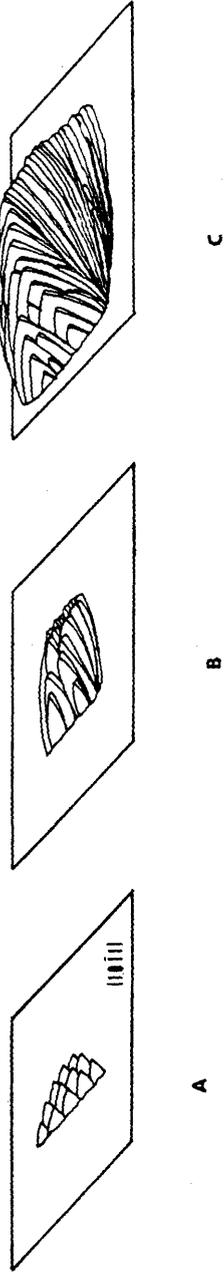


Figura 6.4.: Evolución morfológica temporal de una cara de romboedro agudo, con crecimientos en "arco gótico" (ver texto).

del cristal, hasta llegar al estadio que se observa en la Fig. 6.3.E.

En ciertos casos, puede aparecer en los momentos finales del proceso de crecimiento, una precipitación policristalina, alrededor del cristal formado, originando una serie de capas concéntricas externas alrededor de este, lo que le confiere un aspecto externo de tipo esferulítico (Fig. 6.3.F.).

### 6.3.3. AGREGADOS EN DIABOLO

Estos están formados por una serie de pasos evolutivos cuya secuencia de evolución temporal es muy similar a la citada para la evolución espacial (Fig. 6.1.). Su zona de emplazamiento ocupa la mayor parte de la F.P., apareciendo los últimos estadios del desarrollo de la zona más próxima a la rama de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

La evolución temporal de este tipo de agregados pasa inicialmente por un núcleo de carácter monocristalino constituido por un romboedro. Los índices de este cristal no han podido ser determinados con exactitud, dado su pequeño tamaño, si bien debe tratarse de un romboedro agudo  $\{40\bar{4}1\}$  o de combinaciones de este, con romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{02\bar{2}1\}$  (Fig. 6.5.A-A'). Sobre este núcleo se produce un apilamiento de nuevas unidades, en forma de fibras policristalinas que está condicionado tanto por la simetría del romboedro (3), como por la presencia de la matriz silicatada. Este proceso degenera en la formación de los denominados "agregados trilobulados" (Fig. 6.5.B.).

A partir de este estadio, en el que aparecen dos grupos de tres brazos o ramas que parten del núcleo, con ángulos de  $120^\circ$  entre ellas y girados con respecto al otro  $60^\circ$ , se produce un fenómeno de relleno

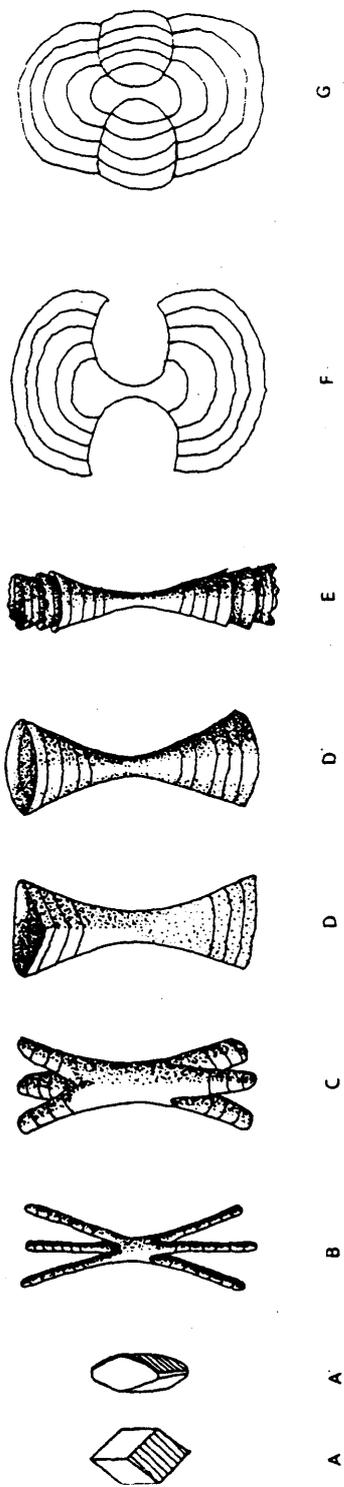


Figura 6.5.: Evolución morfológica temporal de los agregados en "diábolo" o "haz de trigo" (ver texto).

de las zonas intermedias, creciendo también estas en longitud hasta formar un agregado trilobulado fibroso. En este, el tamaño de cristal es mucho menor, observándose bajo microscopía óptica solamente finas fibras policristalinas (Fig. 6.5.C.). En estos agregados ya aparece claramente un bandeo concéntrico, cuyo origen y evolución serán tratados más adelante.

La anterior morfología puede presentar asimismo, un desarrollo mayor en las zonas situadas entre las ramas, hasta producirse una colmatación de estas zonas inicialmente deprimidas y originar un agregado formado por dos pirámides trigonales huecas, unidas entre sí por sus vértices (Fig. 6.5.D.).

El siguiente paso está caracterizado por un progresivo redondeamiento del perfil triangular del anterior estadio hasta dar una morfología bicónica o en diábolo (fig. 6.5.D'.), de perfil circular y generalmente hueca, si bien en ciertos casos aparecen imbricados varios conos en ambos extremos del agregado (Fig. 6.5.E.). La diferencia entre un agregado del tipo D y otro del tipo D', puede estribar en que se originen a partir de núcleos ligeramente diferentes.

Los agregados en diábolo (D') pueden evolucionar hacia morfologías de gavilla, en las que ambos conos del agregado comienzan a colmatarse y desarrollarse lateralmente, presentando en todo momento bandeo concéntrico (Fig. 6.5.F.). En un posterior estadio, se puede producir un relleno de las zonas laterales del agregado anterior, con un crecimiento radial igual al que presenta el resto de este y mostrando bandeo concéntrico en torno al núcleo. Este proceso origina morfologías esferulíticas (Fig. 6.5.G.).

Es de destacar que estos agregados están consti-

tuidos por acículas policristalinas formadas por una sucesión de romboedros de aproximadamente  $0.2 \mu$ , siguiendo el eje  $\bar{3}$  de estos. Macroscopicamente presentan bandeado concéntrico, estando formados los conos por tan solo una fina lámina de estas agujas.

#### 6.3.4. AGREGADOS ACICULARES LAMINARES

Estos son similares a los anteriores, si bien su proceso evolutivo es diferente. Se desarrollan preferentemente entre la interfase gel/ $\text{CaCl}_2$  y el comienzo de la zona de mayor precipitación de la F.P. Inicialmente están constituidos por un núcleo monocristalino en "grano de arroz" (Fig. 6.6.A.) sobre el cual se produce un desarrollo acicular (siguiendo preferentemente la dirección del eje c), de agujas laminares policristalinas, cuya sección presenta tres costillas separadas entre sí  $120^\circ$  (Fig. 6.6.B.). En los últimos estadios de su desarrollo, puede producirse un progresivo aumento del tamaño de estas acículas, apareciendo en ciertos casos romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  en crecimiento epitáxico con las láminas de las agujas. También puede producirse un aumento en el número de agujas formadas, que se desarrollan según el eje c de los cristales que las componen, apilándose paralelamente a sus ejes de alargamiento (Fig. 6.6.C.).

#### 6.4. VELOCIDADES Y CINÉTICA DE CRECIMIENTO.

Dado que se ha realizado una observación continuada bajo microscopía óptica, de los procesos ocurridos en la columna de difusión a lo largo del tiempo de experiencia, se han podido obtener diferentes secuencias fotográficas de varios tipos de precipitados, en distintas etapas de su crecimiento.

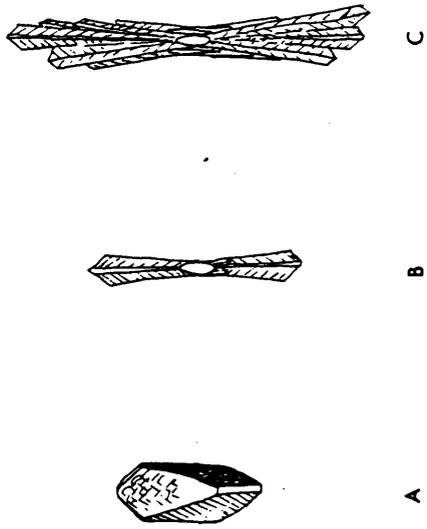


Fig. 6.6. Secuencia morfológica temporal de los agregados aciculares laminares.  
(Ver texto).

Si se tienen en cuenta las especiales características del aparato de cristalización (placa en "U") y el método de seguimiento del proceso de crecimiento (microscopía óptica), se pueden diferenciar dos posibles situaciones de trabajo:

- a) seguimiento de agregados emplazados dentro del gel,
- b) seguimiento de agregados crecidos en la interfase gel/vidrio.

#### 6.4.1. SECUENCIAS TEMPORALES DE CRECIMIENTO DE AGREGADOS CRECIDOS SOBRE LA INTERFASE GEL/VIDRIO.

Inicialmente, se ha elegido la segunda situación, ya que esta nos permite una mejor calidad óptica en la observación del proceso, que se desarrolla preferentemente en un plano (secuencias A,B,C,D,E y F).

En la Fig. 6.7., se observa como pueden aparecer diferentes tipos de agregados a favor de esta interfase, según la morfología y disposición inicial dentro del gel, del núcleo al que pertenecen. Para cada una de las secuencias realizadas, se obtuvieron fotografías en periodos de tiempo comprendidos entre 2 horas y 1 día, obteniéndose finalmente, una vez terminado el tiempo de experiencia, las medidas del crecimiento de estos (en  $\mu$ ) y su relación con el tiempo. Estas medidas se realizaron sobre la dirección de crecimiento de las acículas, [0001].

En el caso de secuencias obtenidas sobre cristales o agregados crecidos dentro del gel (secuencias G,H e I), las medidas se realizaron también según la dirección [0001], que correspondería con el eje  $\bar{3}$  del romboedro (10 $\bar{1}$ 1), morfología base de estos precipitados.

A continuación se describen algunas de las secuen-

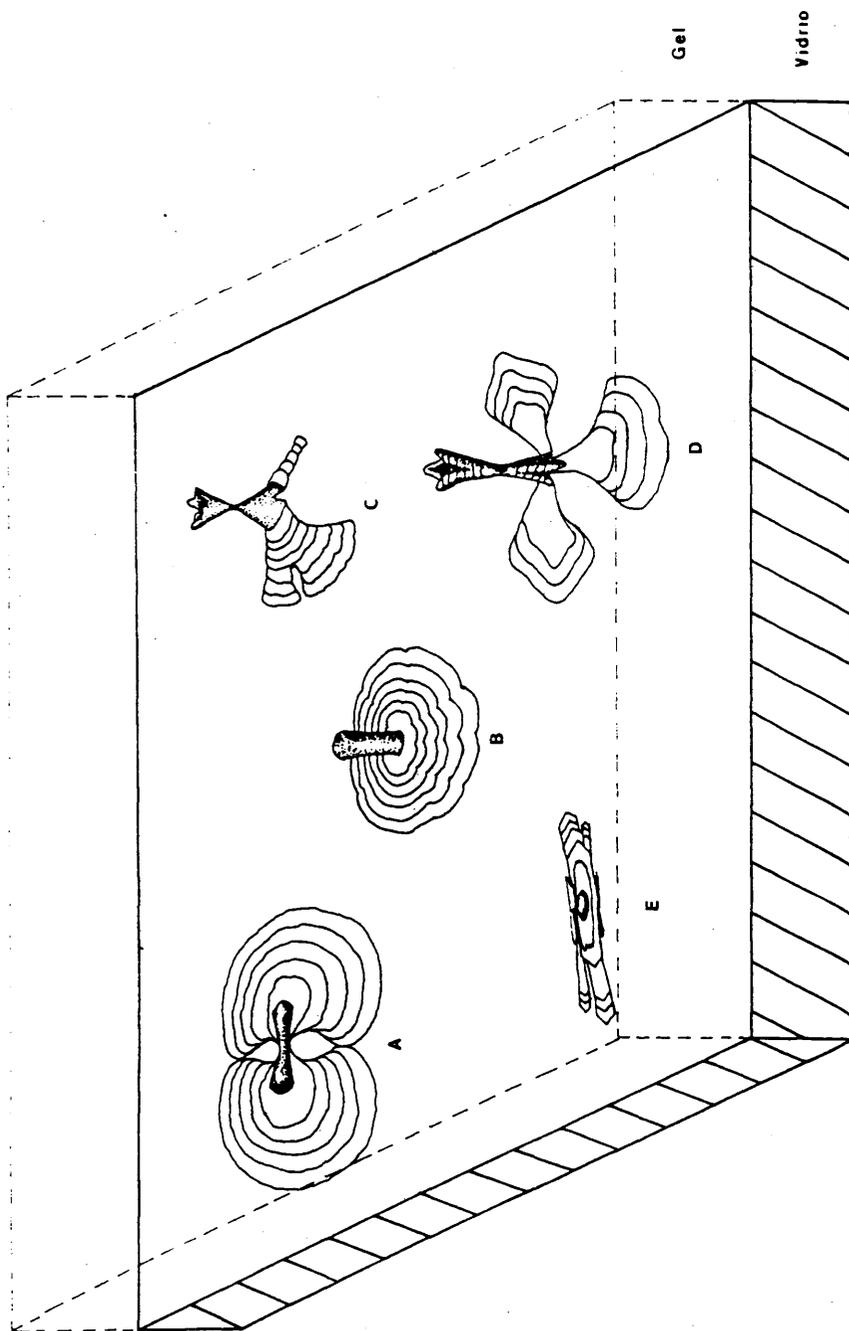


Figura 6.7.: Formación de diferentes tipos de agregados cristalinos sobre la interfase gel/vidrio, en función del tipo y disposición del núcleo inicial sobre el que se desarrollan (ver texto).

cias obtenidas en la zona de interfase gel/vidrio, acompañándose cada una de ellas con un esquema de su desarrollo temporal y gráficas de las medidas de crecimiento realizadas sobre estas.

Secuencia A: Corresponde a un agregado acicular situado en el frente de la zona de precipitados más próximo a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , del tipo que se observa en la Fig. 6.7.B. Presenta un perfil circular y es producto del crecimiento de un agregado paralelo situado inicialmente dentro del gel, de forma perpendicular a la superficie del vidrio, impactando al crecer contra él (zona negra central) y desarrollándose posteriormente de forma radial en torno a este núcleo central. Se ha elegido una secuencia fotográfica representativa dentro de la totalidad de fotos realizadas (Fig. 6.8.), donde se observan diferentes estadios del crecimiento. En la Fig. 6.9., aparecen también diferentes estadios evolutivos, pero con intervalos de 1 día entre sí, las flechas indican las direcciones de crecimiento del agregado.

A partir de las fotografías realizadas anteriormente se ha obtenido la gráfica/secuencia de la velocidad de crecimiento, en función del tiempo (Fig. 6.10.A.), donde se observan los datos del crecimiento (en  $\mu$ /día) según la dirección  $[0001]$  de los cristales o la dirección de máximo alargamiento de la agujas que componen el agregado, con respecto al tiempo en días. El coeficiente de correlación lineal para estos datos es de 0.998 y la velocidad media de crecimiento de  $39 \mu$ /día. En B, aparece la gráfica correspondiente a  $l^2/t$ , con un coeficiente de correlación lineal de 0.995.

Secuencia B: Corresponde a un agregado acicular situado en la misma zona que el anterior, del tipo que se observa en la Fig. 6.7.D. Presenta tres ramas originadas por el impacto contra el vidrio de un agregado trilobulado, también

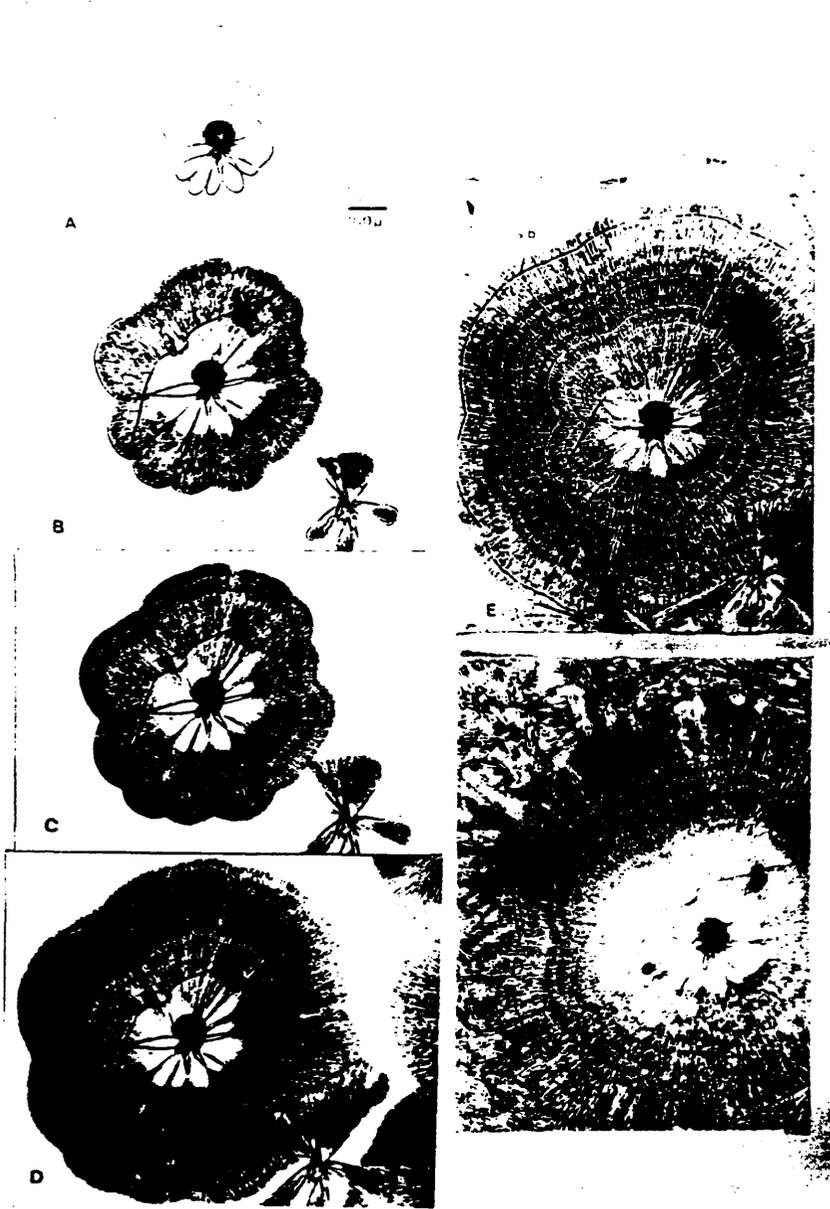


Fig. 6.8. Secuencia fotográfica representativa de la evolución temporal de un ACMI crecido sobre la interfase gel/vidrio. Tiempos de secuencia: A = 0; B = 3; C = 5; D = 7; E = 10 y F = 19 días. s.b. = banda de mayor tamaño del cristal.

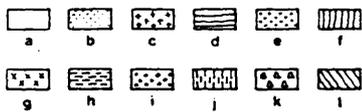
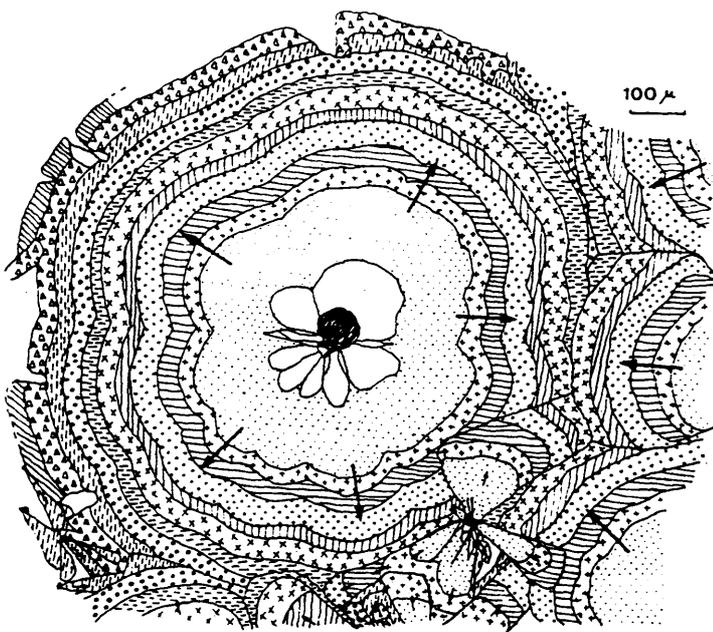


Fig. 6.9. Evolución diaria del crecimiento del ACMI correspondiente a la secuencia A con el tiempo.

Tiempos de observación: a = 0 ; b = 3 ; c = 4 ; d = 5 ; e = 6 ; f = 7 ; g = 8 ; h = 9 ; i = 10 ; j = 11 ;

k = 12 y l = 19 días. (Flechas = direcciones de crecimiento).

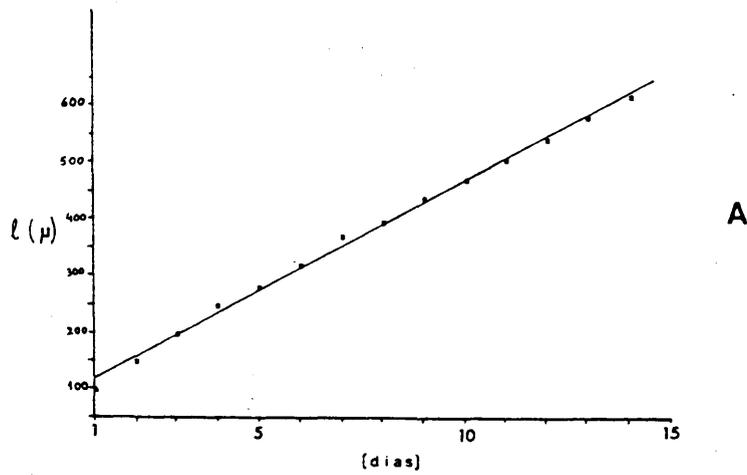


Fig. 6.10. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento del ACMI de la secuencia A, en función del tiempo.

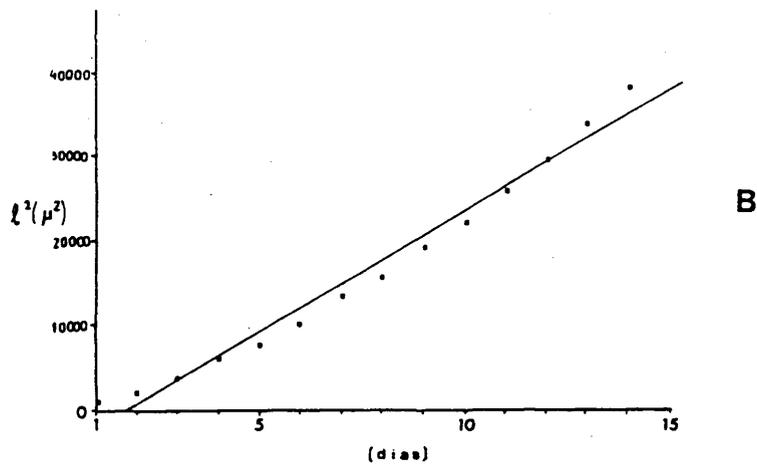


Fig. 6.10. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

situado inicialmente perpendicular a este.

La secuencia fotográfica elegida aparece en la Fig. 6.11., cuyos intervalos de tiempo se muestran al pie de esta figura. En la Fig. 6.12. aparecen las zonas crecidas en intervalos diarios, pudiéndose observar choques entre diferentes agregados en crecimiento y un progresivo relleno de los espacios situados entre las ramas del agregado.

En la Fig. 6.13.A, aparece el gráfico de velocidades de crecimiento obtenido en esta secuencia, con un coeficiente de correlación lineal en los datos de 0.999 y una velocidad media de crecimiento, según [0001], de  $51.8 \mu/\text{día}$ . En B se muestra el gráfico  $l^2/t$ , con un coeficiente de correlación lineal de 0.987.

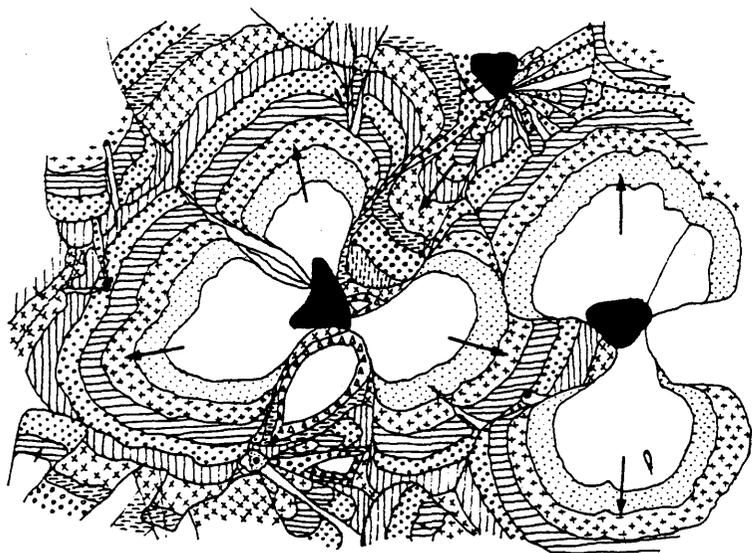
Secuencia C: Corresponde con un agregado acicular, semejante a los anteriores, emplazado en la misma zona y del tipo que aparece en la Fig. 6.7.A. En este caso se trata de un agregado que aparece dispuesto paralelamente a la superficie de la interfase gel/vidrio y en contacto con esta. Este agregado se desarrolla en forma de dos abanicos opuestos en cuya evolución temporal se produce un engrosamiento lateral, produciendo dos "ojos" laterales que pueden llegar a rellenarse totalmente (Fig. 6.14.) resultando finalmente un contorno circular; este fenómeno será tratado en detalle más adelante. En la Fig. 6.15. se observa el crecimiento diario de este agregado. Los datos relativos a su crecimiento, aparecen en la gráfica de la Fig. 6.16.A, presentando un coeficiente de correlación lineal de 0.998 y una velocidad media de crecimiento de  $43.5 \mu/\text{día}$ . En B, se observa la gráfica  $l^2/t$  de estas medidas, con un coeficiente de correlación de 0.992.

Secuencia D: Corresponde a varios agregados similares al tipo que aparece en la Fig. 6.7.C. Se encuentran emplazados en la zona de F.P. más próxima



Fig. 6.11. Secuencia B. Diferentes estadios de crecimiento del agregado, a lo largo del tiempo de experiencia.

A = 0; B = 1; C = 3; D = 6; E = 9; F = 13 días



100  $\mu$

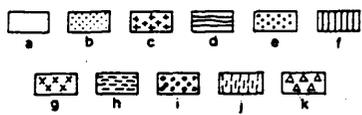


Fig. 6.12. Evolución diaria del crecimiento del ACMI correspondiente a la secuencia B.

Tiempos de observación: a = 0 ; b = 1 ; c = 2 ; d = 3 ;  
 e = 4 ; f = 5 ; g = 6 ; h = 7 ; i = 8 ; j = 9 y  
 k = 13 dfas. ( Flechas = direcciones de crecimiento).

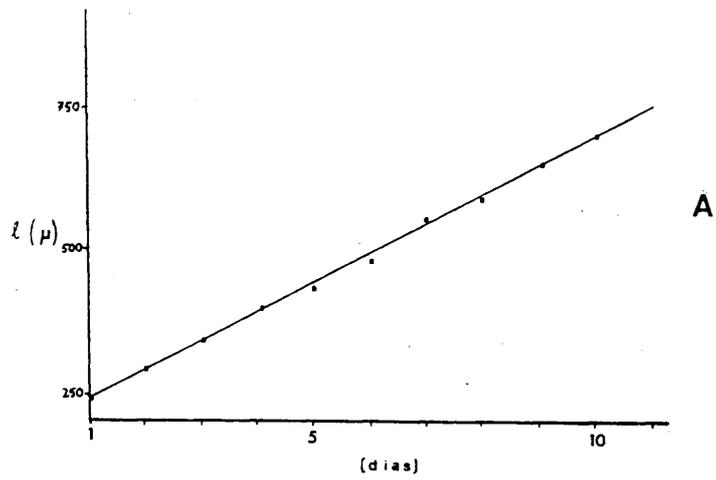


Fig. 6.13. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento con el tiempo en el ACMI de la secuencia B.

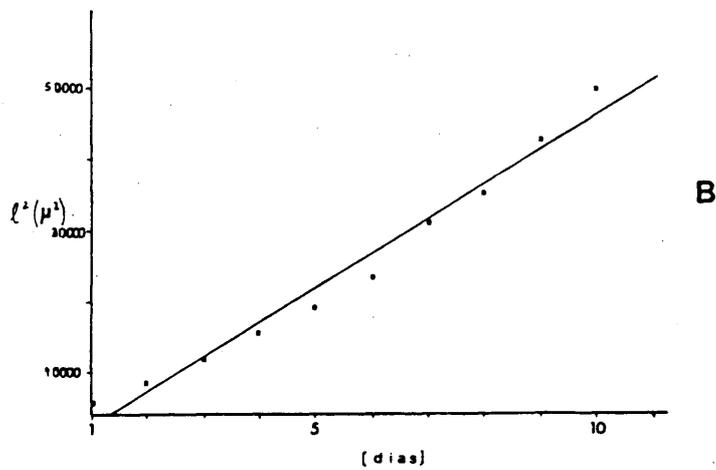


Fig. 6.13. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

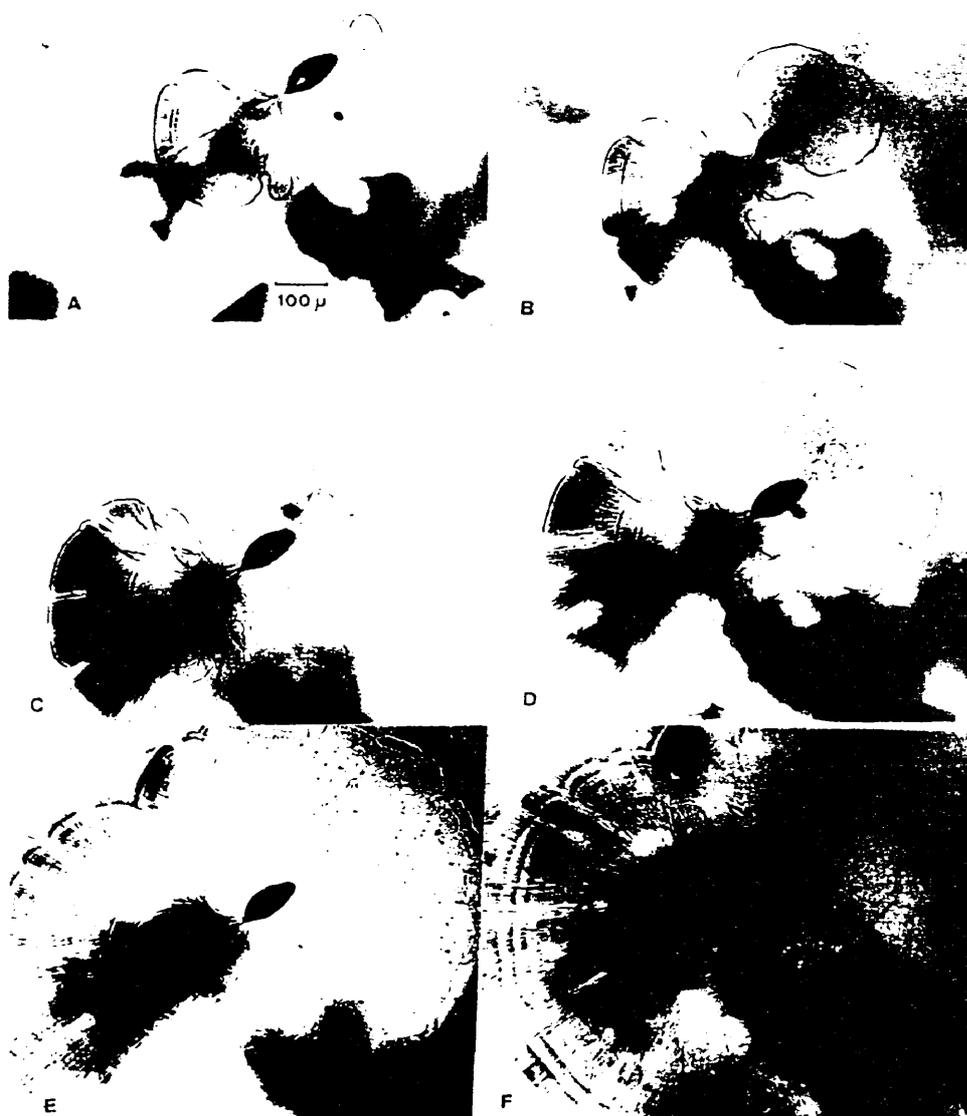


Fig. 6.14. Secuencia C. Diferentes estadios de crecimiento del agregado a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia.

A = 0; B = 1; C = 3; D = 4; E = 7; F = 10 días.

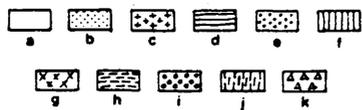
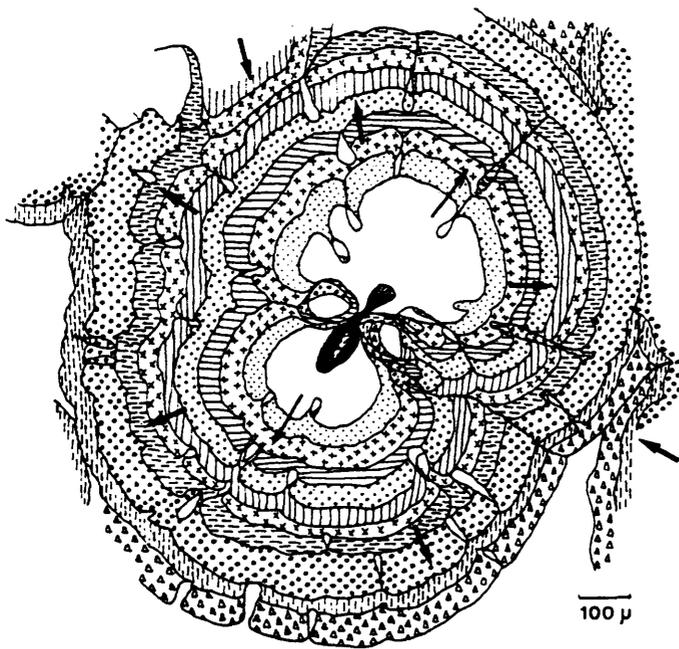


Fig. 6.15. Evolución diaria del crecimiento de un ACMI correspondiente a la secuencia C.

Tiempos de observación: a = 0 ; b = 1 ; c = 2 ;  
 d = 3 ; e = 4 ; f = 5 ; g = 6 ; h = 7 ; i = 8 ;  
 j = 9 y k = 10 días. ( Flechas = direcciones del crecimiento).

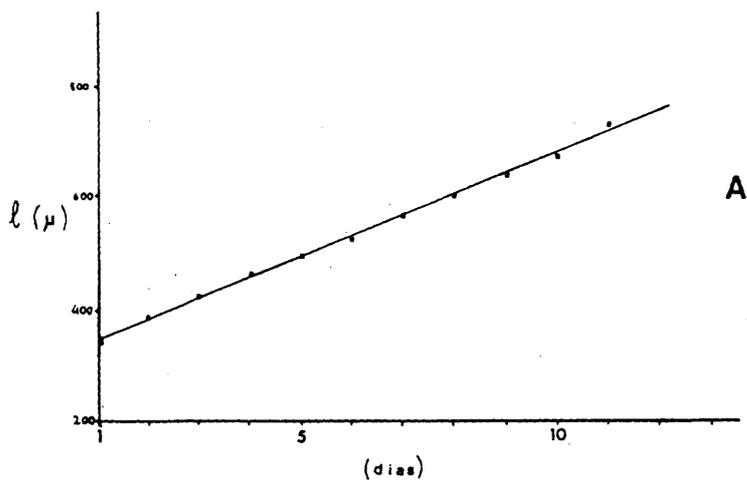


Fig. 6.16. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento con el tiempo, en el ACMI de la secuencia C.

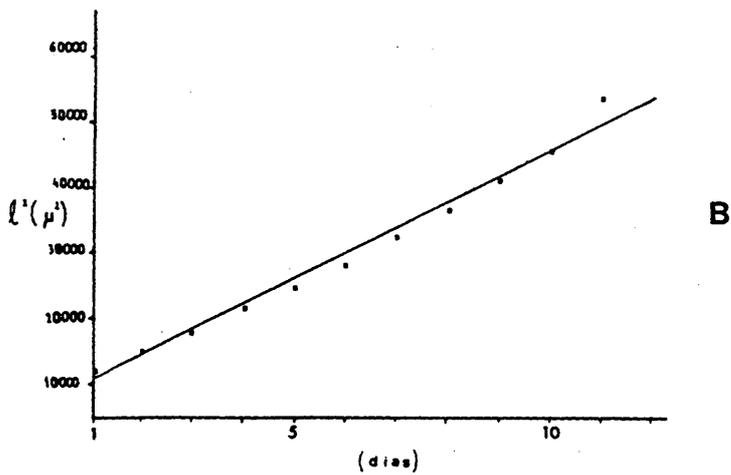


Fig. 6.16. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En la secuencia fotográfica de la Fig. 6.17., se observa la existencia de núcleos de diferentes tipos que se desarrollan radialmente hasta producirse choques entre los agregados y un relleno total de los espacios existentes entre ellos, dando finalmente un tapizado en mosaico con fibras orientadas en múltiples direcciones.

En la Fig. 6.18, se observa el desarrollo diario de cada uno de estos agregados, así como las direcciones de crecimiento de las diferentes zonas de estos. De la representación gráfica de los datos de crecimiento, que aparece en la Fig. 6.19., se ha deducido un coeficiente de correlación lineal para ellos de 0.997 y una velocidad media de crecimiento de  $40.5 \mu/\text{día}$ . En B aparece la gráfica  $l^2/t$  de estos mismos datos, con un coeficiente de correlación de 0.992.

Secuencia E: obtenida sobre un agregado policristalino similar al que se observa en la Fig. 6.7.E, donde el núcleo central se orienta paralelamente y en contacto con la interfase gel/vidrio. El emplazamiento de estos agregados dentro de la columna de gel se sitúa en una zona más próxima a la rama del  $\text{CaCl}_2$ , estando constituidos por acículas laminares formadas a partir de caras de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{11\bar{2}1\}$ . En la Fig. 6.20., se observa una secuencia fotográfica del crecimiento, donde se puede apreciar como este se concentra prioritariamente según la dirección  $[0001]$  de los cristales, paralelamente a la dirección de máxima elongación del núcleo central. Cada una de las agujas se puede dividir en varias, a medida que avanza el crecimiento, pudiendo producirse asimismo fenómenos de apilamiento lateral entre agujas. Los datos del crecimiento aparecen reflejados en la Fig. 6.21.A, presentando un coeficiente de correlación lineal de 0.985 y una velocidad media de crecimiento de  $33.4 \mu/\text{día}$ . En B se observa la gráfica  $l^2/t$  de estos mismos datos, con un coeficiente de correlación lineal de 0.956.

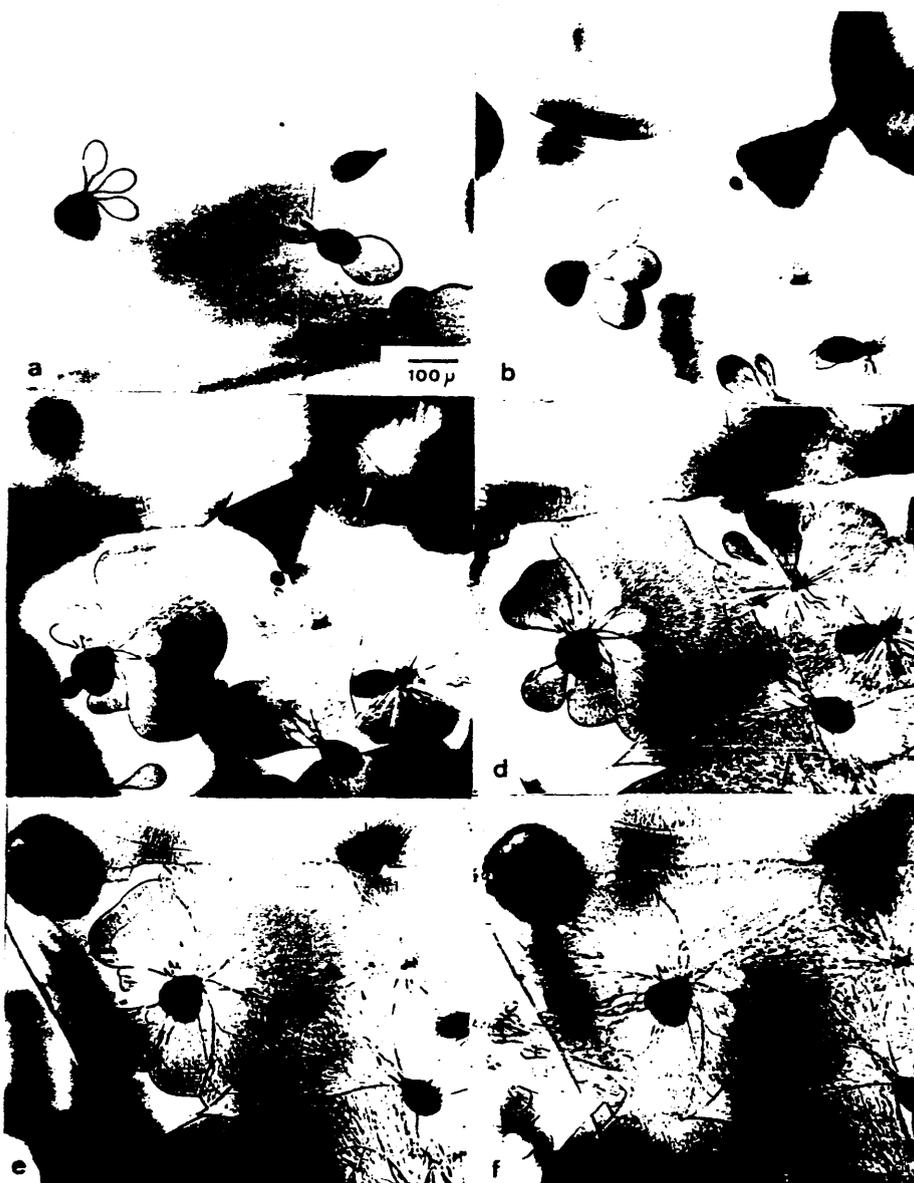


Fig. 6.17. Secuencia D. Diferentes estadios de crecimiento del agregado a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia. a = 0; b = 1; c = 3; d = 5; e = 6; f = 10 días.

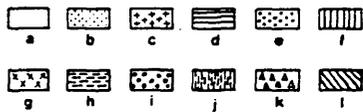
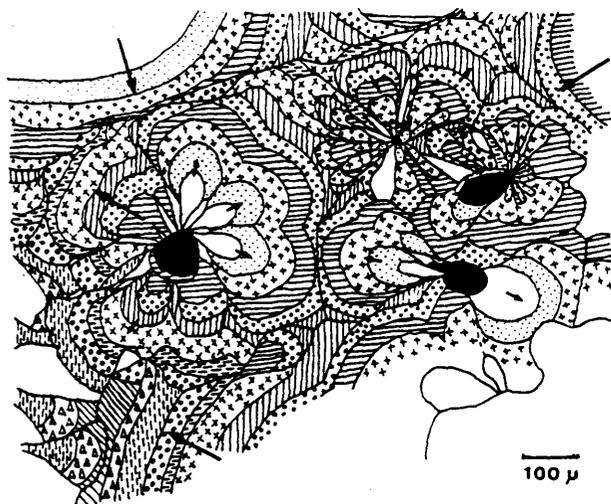


Fig. 6.18. Evolución diaria del crecimiento de un ACMI correspondiente a la Secuencia D.

Tiempos de observación: a = 0 ; b = 1 ; c = 2 ;  
d = 3 ; e = 4 ; f = 5 ; g = 6 ; h = 7 ; i = 8 ;  
j = 9 ; k = 10 y l = 13 días. (Flechas = direcciones de crecimiento).

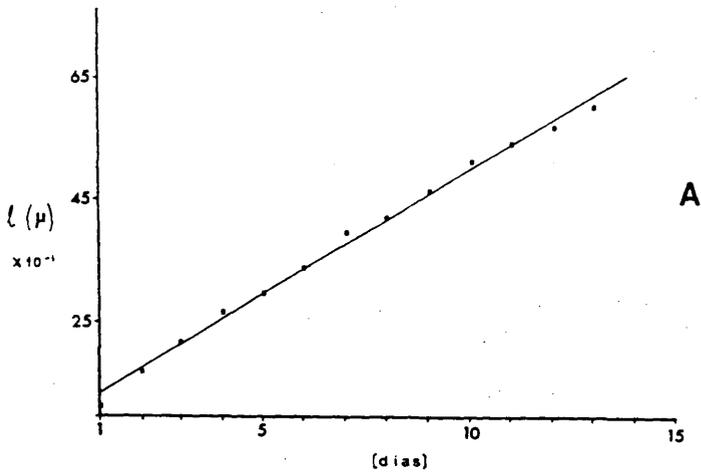


Fig. 6.19. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento con el tiempo, en el ACMI de la secuencia D.

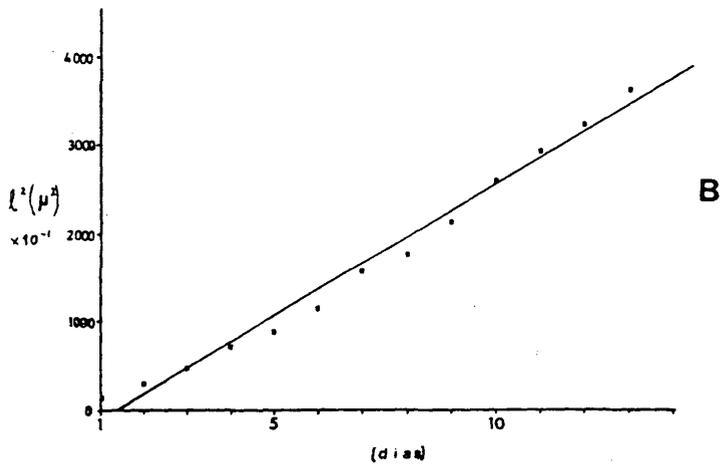


Fig. 6.19. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.



Fig. 6.20. Secuencia E. Diferentes estadios de crecimiento del agregado, a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia: A = 0 ; B = 3 ; C = 4 ; D = 5 ; E = 10 y F = 11 días.

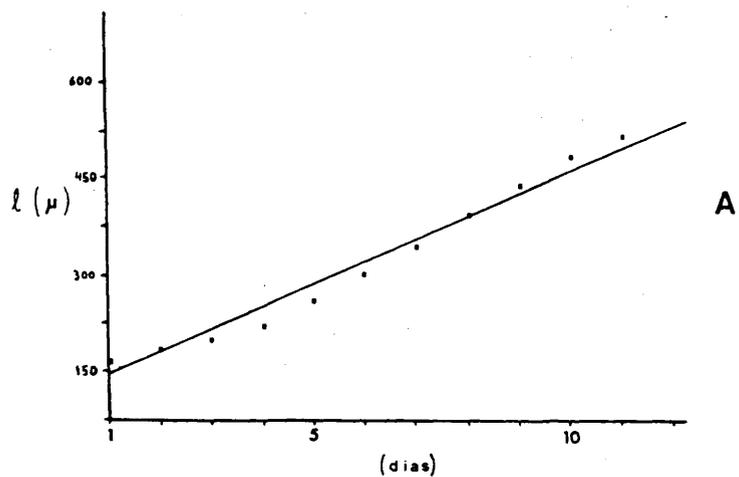


Fig. 6.21. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento con el tiempo, en el ACMI de la Secuencia E.

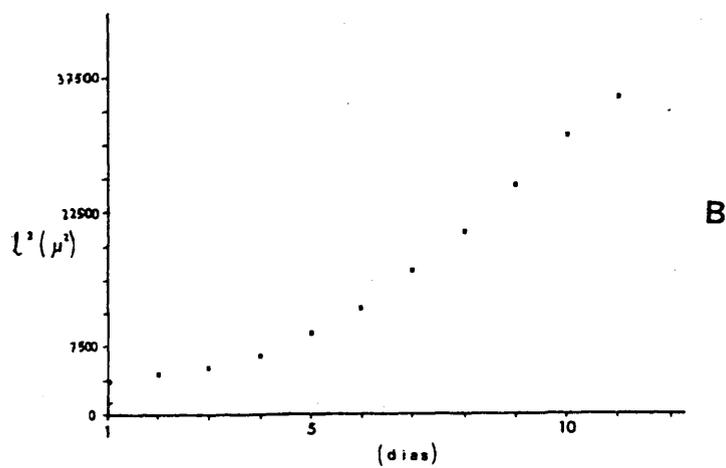


Fig. 6.21. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

Secuencia F: Corresponde a un agregado fibroso-radial que no presenta inicialmente bandeado. Su disposición es similar a la que aparece en la Fig. 6.7.A, con el núcleo central dispuesto paralelamente y en contacto con la superficie de la interfase gel/vidrio, desarrollándose preferentemente según ambos extremos de este núcleo. El emplazamiento de este agregado se situaría en la zona central de la F.P. Su constitución está basada en el desarrollo y apilamiento de acículas policristalinas formadas por romboedros. En la Fig. 6.22. aparece su secuencia temporal de crecimiento, donde se puede observar su desarrollo según el eje de alargamiento de las acículas y por apilamiento lateral de estas. El desarrollo diario de este agregado se muestra en la Fig. 6.23.

Los datos de la velocidad de crecimiento aparecen en la Fig. 6.24. En A, se observa la gráfica  $1/t$  con un coeficiente de correlación lineal de 0.987 y en B, se muestra  $l^2/t$  con un coeficiente de 0.990. La velocidad media de crecimiento deducida en este caso es de  $110 \mu/\text{día}$ .

Tal y como se ha dicho, este agregado no presenta inicialmente bandeado, si bien en los últimos estadios de la experiencia, su crecimiento sí presentó un bandeado concéntrico igual al que muestran los agregados anteriormente descritos. La presencia o ausencia de bandeado puede ser explicada en base a la relación existente entre el transporte de materia y la velocidad de precipitación. Un efecto de esta relación será la velocidad de crecimiento del agregado, de cuyo valor dependerá la formación del bandeado. Así pues, para velocidades de crecimiento altas, el crecimiento observado será de tipo continuo, si bien debe estar basado en la formación de un microbandeado no observable microscópicamente, incluso con el uso de M.E.B; mientras que para velocidades de crecimiento menores, se produce un bandeado observable incluso macroscópicamente.

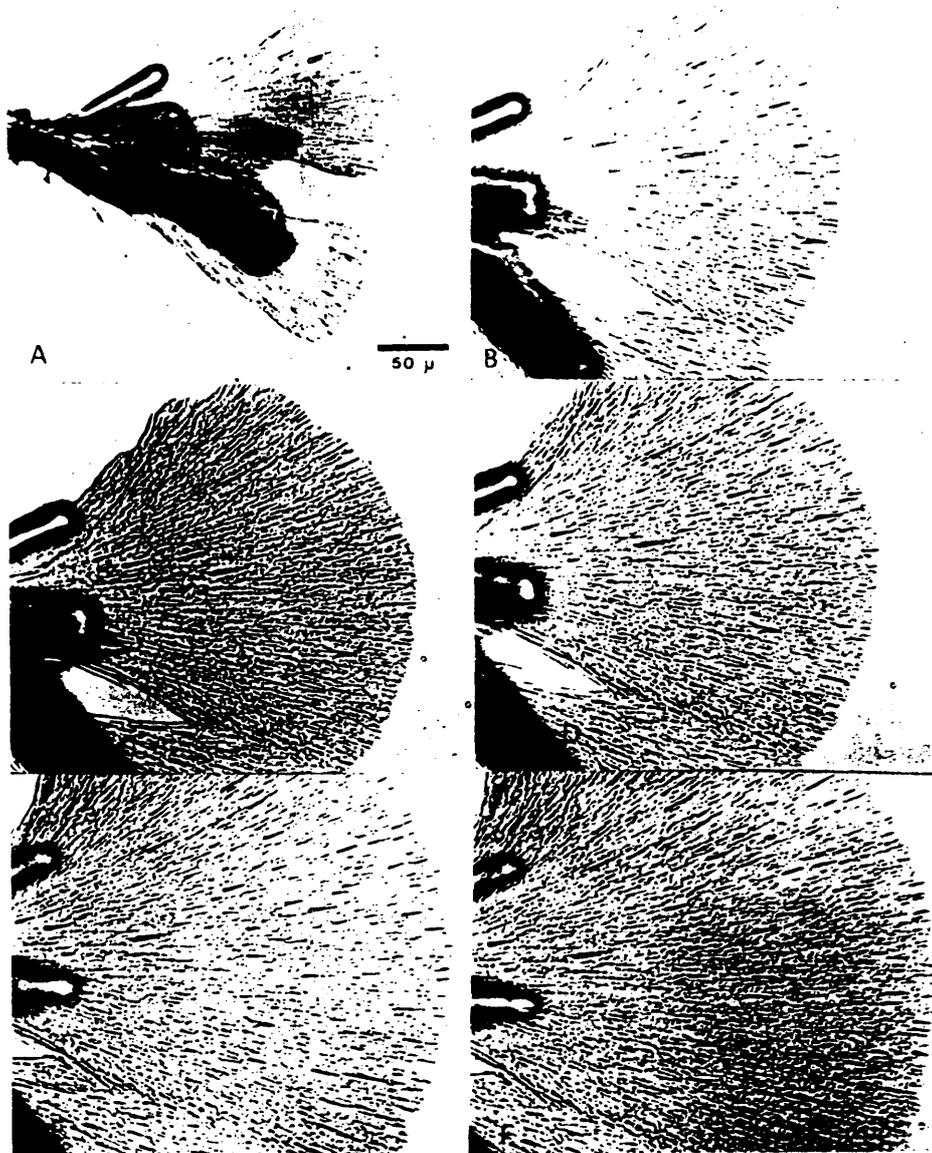


Fig. 6.22. Secuencia F. Diferentes estadios de crecimiento del agregado, a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia:  
A = 0 ; B = 23 ; C = 29 ; D = 35 ; E = 47 y F = 54 horas.

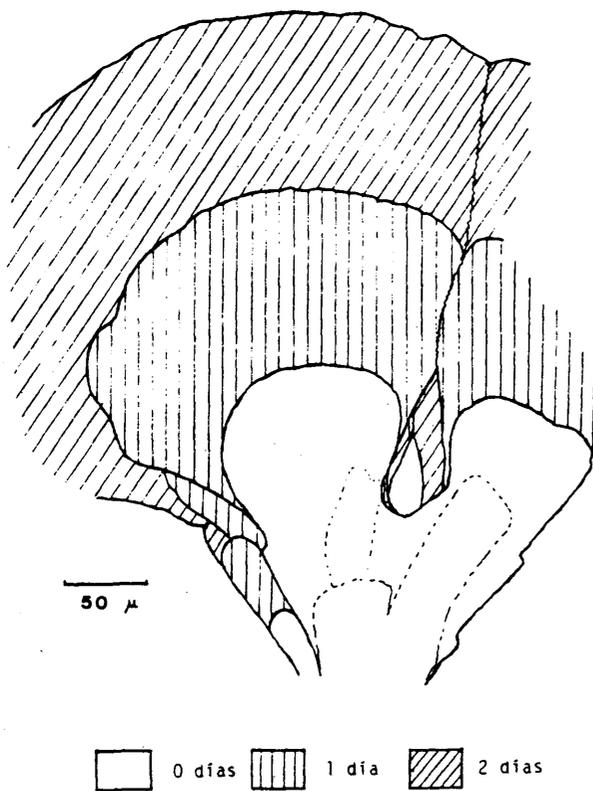


Fig. 6.23. Evolución diaria de un ACMI sin bandeado, correspondiente a la Secuencia F.

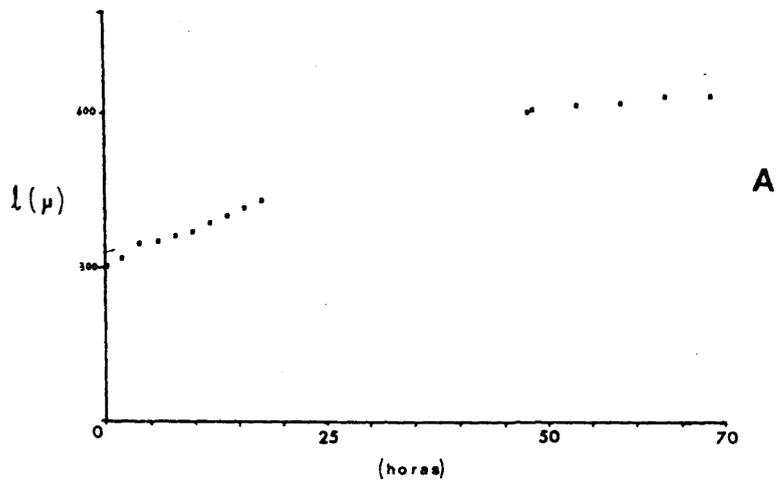


Fig. 6.24. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del crecimiento con el tiempo, en el ACMI de la Secuencia F.

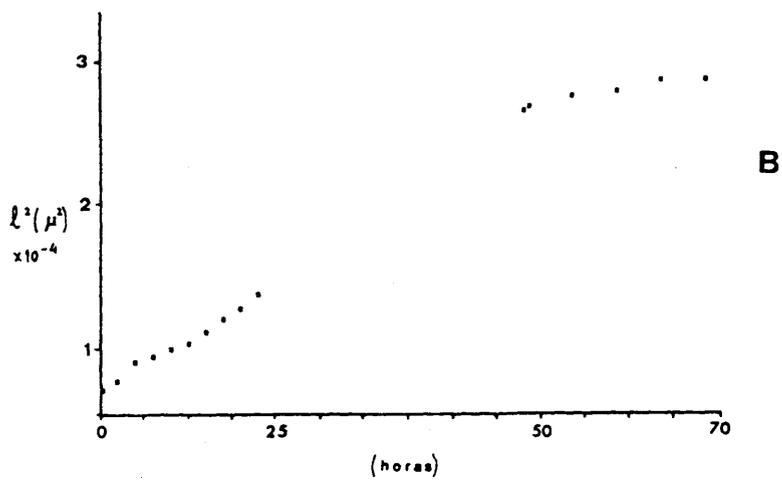


Fig. 6.24. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

Este fenómeno está basado en la existencia de un comportamiento ondulatorio en el proceso de crecimiento de cristales en geles, que ya ha sido apuntada por Garcia-Ruiz et al. (1985) y Dominguez et al. (1985).

#### 6.4.2. SECUENCIAS TEMPORALES DE CRECIMIENTO DE AGREGADOS OBTENIDOS DENTRO DEL GEL.

Como ya se ha dicho anteriormente, una primera posibilidad de estudio de la cinética de crecimiento y evolución morfológica temporal de los precipitados, es el seguimiento mediante microscopía óptica de agregados y monocristales emplazados dentro de la columna de gel.

En este caso se presentan secuencias de crecimiento de monocristales (romboedros) y agregados de varios de estos ("piñas"), teniendo en cuenta que la calidad óptica que se obtiene mediante la observación bajo microscopía es siempre menor a la lograda en el caso anterior.

Secuencia G: Realizada sobre un monocristal con caras planas de romboedro agudo de aristas curvas y sobre las cuales comienzan a desarrollarse escalones de crecimiento de contorno similar a "arcos góticos" (Folk, 1985). En la Fig. 6.25., se observa la evolución de estas caras planas hacia formas escalonadas, que confieren al cristal un perfil casi esferulítico.

Los datos del crecimiento según la dirección [0001], que aparecen en la Fig. 6.26.A, muestran un coeficiente de correlación lineal de 0.957 y una velocidad media de crecimiento de  $78.5 \mu/\text{día}$ . En B se muestra la gráfica  $l^2/t$ , con un coeficiente de correlación de 0.986.

Secuencia H: Muestra un agregado de varios monocristales como el anteriormente descrito, en forma de estrella; siguiendo la evolución temporal que aparece

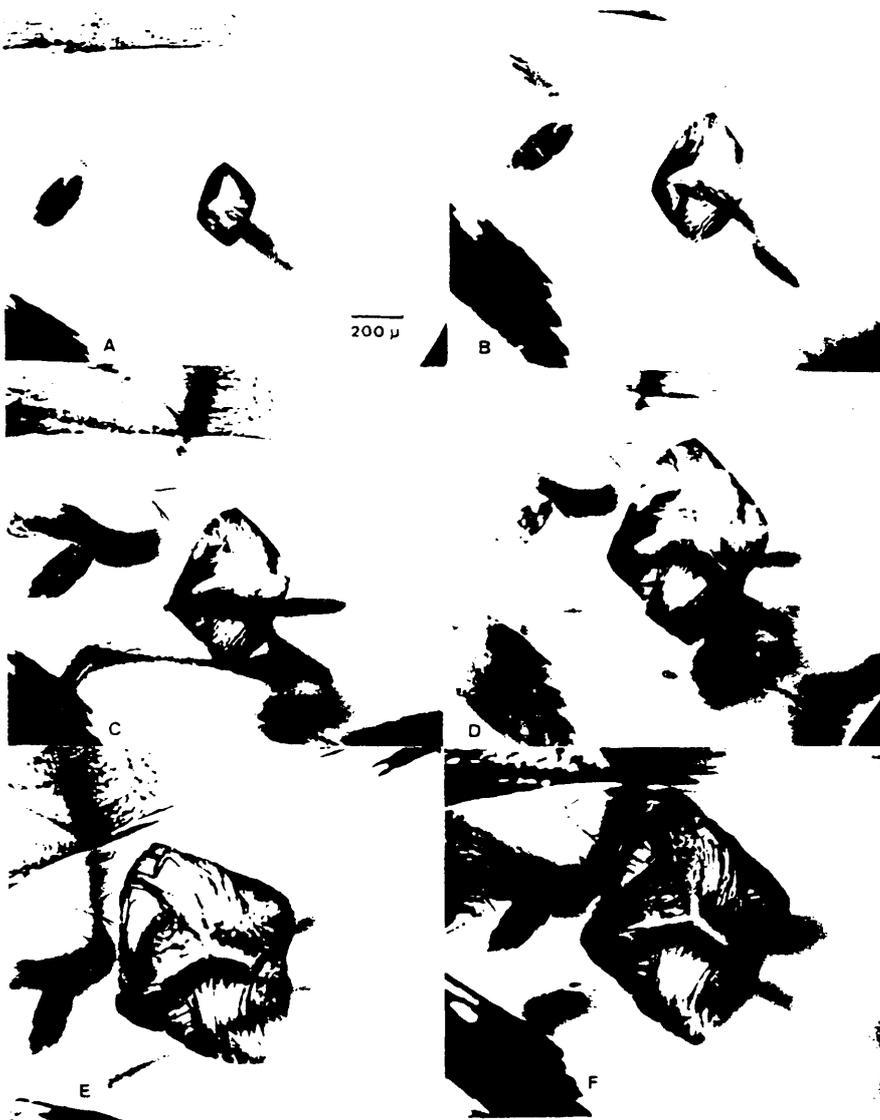


Fig. 6.25. Secuencia G. Diferentes estadios de crecimiento de un romboedro agudo, a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia:  
A = 0 ; B = 2 ; C = 3 ; D = 6 ; E = 12 y F = 13 días.

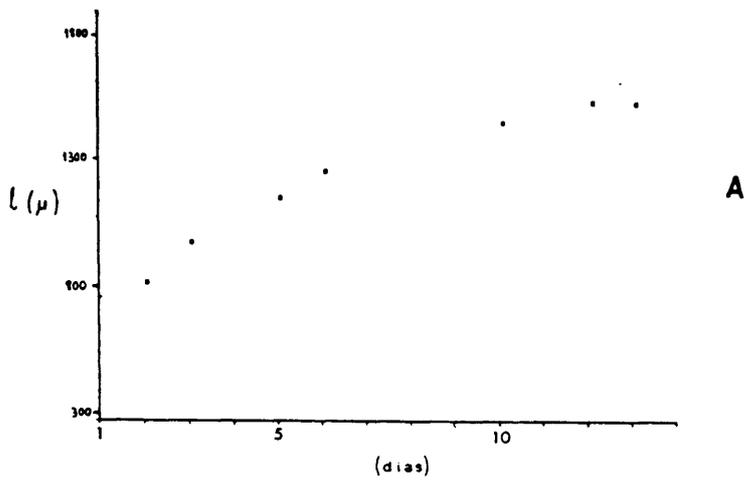


Fig. 6.26. (A) Representación  $l/t$  de la evolución del cremiento con el tiempo, del cristal de la Secuencia G.

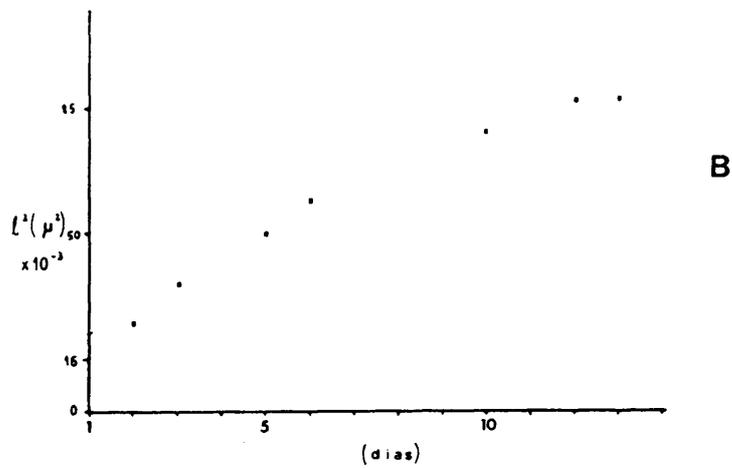


Fig. 6.26. (B) Representación  $l^2/t$  del anterior.

en la Fig. 6.27., se observa la formación de placas tabulares de perfil en "arco gótico". El estadio final es una morfología pseudoesferulítica, observable en esta misma figura.

Los datos de crecimiento para esta secuencia, dada la dificultad de asociar las medidas a una dirección cristalográfica clara, deben ser tomados con las debidas reservas, si bien el valor obtenido en medidas diametrales del agregado dan una velocidad de crecimiento media del orden de  $10 \mu/\text{día}$ .

Secuencia I: Se observan en ella dos tipos morfológicos bien diferenciados, por una parte, un agregado en "piña" y por otra, un agregado acicular en "barrita lobulada". El agregado en "piña", como ya se ha dicho, está constituido por varios romboedros maclados entre sí, con gran desarrollo de escalones de crecimiento en "arco gótico". El agregado en "barrita lobulada", como se explicó en capítulos anteriores, está formado por acículas policristalinas alargadas según la dirección  $[0001]$ . En la Fig. 6.28. se observan diferentes estadios de crecimiento de ambos agregados apreciándose un considerable aumento en el tamaño del agregado en "piña", mientras que apenas se observa crecimiento en la "barrita"; este fenómeno se produce siempre en la zona próxima a un cristal o agregado en "piña", creándose una franja de "sombra" a su alrededor, en la que apenas se produce desarrollo de otros precipitados. Al igual que en la secuencia anterior, a medida que avanza el crecimiento del agregado en "piña", se produce un progresivo redondeamiento de su morfología externa desembocando en una forma pseudoesferulítica.

La velocidad de crecimiento obtenida para este agregado es de  $19.7 \mu/\text{día}$ , habiéndose realizado las medidas sobre una línea diametral del agregado y por tanto sin ningún tipo de relación con alguna



Fig. 6.27. Secuencia H. Diferentes estadios de crecimiento del agregado, a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia: A = 0 ; B = 3 ; C = 6 ; D = 11 ; E = 14 y F = 35 días.



Fig. 6.28. Secuencia I. Diferentes estadios de crecimiento de un agregado en "piña" a lo largo de los siguientes tiempos de experiencia: A = 0 ; B = 2 ; C = 5 ; D = 9 ; E = 12 y F = 13 días.

dirección cristalográfica. Así pues, también deben ser tomados con las consiguientes reservas, los datos de los coeficientes de correlación lineal para las gráficas  $l/t$  y  $l^2/t$ , que fueron de 0.977 y 0.987, respectivamente.

Los datos obtenidos a partir de las secuencias realizadas, siempre en gel de Sílice, vienen reflejados en la Tabla 6.1, donde aparecen estas, los coeficientes de correlación lineal que presentan las gráficas  $l/t$  y  $l^2/t$  de cada una de ellas, la velocidad de crecimiento media y el emplazamiento dentro del dispositivo experimental de los agregados o cristales sobre las que se realizaron.

En la citada tabla, se han incluido los datos de crecimiento de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  obtenido en geles de T.M.S., al objeto de poder establecer relaciones entre los procesos de crecimiento presentes en un gel y otro.

A la vista de los datos que aparecen en esta tabla, se puede comprobar la diferente relación que existe entre los valores del coeficiente de correlación lineal obtenidos en la representación de  $l$  versus  $t$  y de  $l^2$  versus  $t$ , para las diferentes secuencias. Así, en A,B,C,D y E, los valores para  $l/t$  son siempre mayores que los correspondientes a  $l^2/t$ , mientras que en las secuencias F,G,H,I y T.M.S., los valores de  $l/t$  son siempre menores a los que corresponden a  $l^2/t$ . Este hecho puede ser explicado si se observan por una parte, los tipos de precipitados a los que corresponden estos dos grupos de secuencias y por otra, a las condiciones obtenidas en las experiencias realizadas en el Capítulo 4.

Así pues, en precipitados que presentan un mayor índice de cristalinidad, como ocurre con el romboedro de Calcita, crecido en gel de T.M.S. o con los romboedros agudos, agregados en "piña" y agregados

SECUENCIA	1/t COEFICIENTE CORRELACION LINEAL	1 <sup>2</sup> /t COEFICIENTE CORRELACION LINEAL	VELOCIDAD MEDIA DE CRECIMIENTO (μ/día)	MOTIVO	EMPLAZAMIENTO
A	0.998	0.995	39	Agregado acicular circular	Interfase gel/vidrio
B	0.999	0.987	51.9	Agregado acicular trilobulado	"
C	0.999	0.992	43.5	Agregado acicular en abanicos	"
D	0.997	0.992	40.5	Agregado aciculares	"
E	0.985	0.956	33.4	Agregado de agujas laminares	"
F	0.987	0.990	110	Agreg. acicular sin bandedado	"
G	0.957	0.986	78.5	Romboedro agudo	Interior del gel
H	0.838	0.886	10	Agreg. de romboedros en "estrella"	"
I	0.977	0.987	19.7	Agreg. de romboedros en "piña"	"
TMS [0001]	0.966	0.988	4.7 (t/2)	Romboedro (1011)	Interior del gel de TMS

TABLA 6.1. Datos relativos a la cinética de crecimiento de las secuencias realizadas en gel de sílice y de la secuencia de un romboedro (1011), crecido en gel de TMS.

aciculares sin bandeado (secuencias T.M.S., I,H,G y F) el crecimiento sigue una evolución más lineal (mayor coeficiente de correlación lineal  $l^2/t$ ), lo que indica que se trata de un proceso dominado por el transporte por difusión.

Los precipitados con un menor índice de cristalinidad, pertenecientes al grupo de los ACMI (secuencias A,B,C,D y E), presentan una tendencia más distante del comportamiento lineal (menor coeficiente de correlación lineal en  $l^2/t$ ), lo que indica que el proceso dominante no será la difusión, estando este condicionado por la presencia de interferencias producidas por la existencia en mayor o menor grado de la matriz silicatada.

#### 6.5. FORMACION DEL BANDEADO

Como se puede deducir de lo anteriormente expuesto, la morfología de los ACMI de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos en gel de Sílice más idónea para realizar un estudio de la cinética de crecimiento de estos, es la de agregados en gavilla.

Estos agregados presentan una distribución y morfología no cristalográfica, en ramas con forma de "haz de espigas" (Sheaf of wheat) o "gavilla" (Fig. 4.12), que si se desarrolla en la interfase gel/vidrio, toman la apariencia de doble abanico (Fig. 6.29.A).

Tal y como se verá más adelante, los agregados aciculares de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos se pueden diferenciar en tres tipos, de los cuales solo uno presenta bandeado concéntrico. A continuación son expuestas las principales características texturales que este tipo presenta así como las posibles hipótesis sobre la formación del bandeado.

Como se puede observar a partir de un estudio

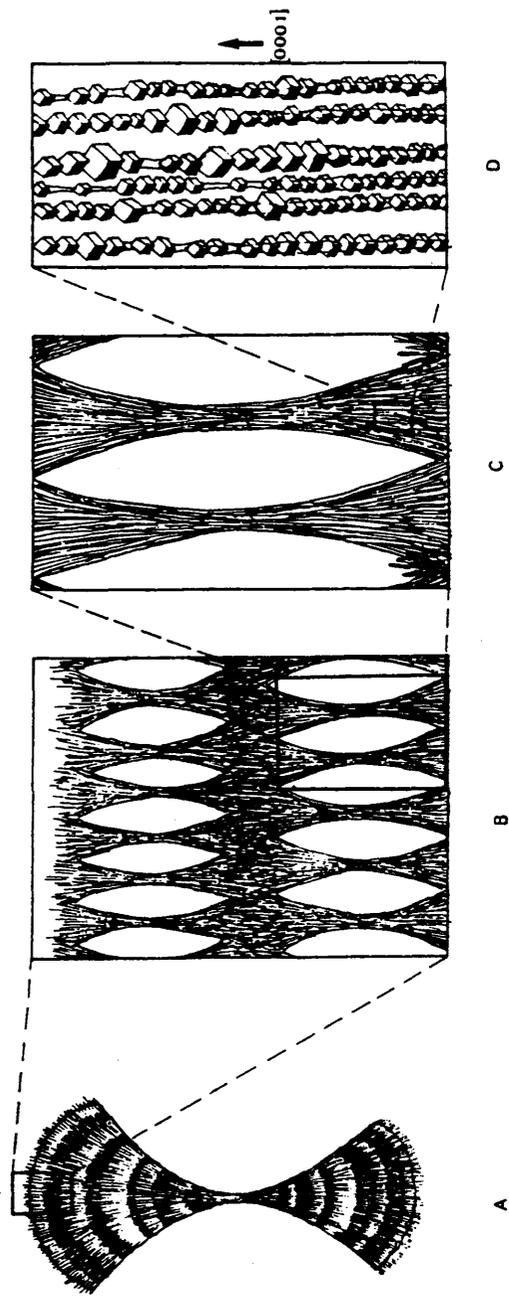


Fig. 6.29. Representación esquemática de las estructuras que presenta el bandeado en agregados en "gavilla".  
 (A). Vista general del agregado. (B). Bandas formadas por la superposición de microgavillas.  
 (C). Detalle de las anteriores. (D). Estructura de las fibras policristalinas.

de microscopía óptica, este tipo de agregados de morfología inducida presenta un claro bandeo concéntrico tanto en los crecidos dentro del gel (gavilla o diábolo), como en los que se desarrollan en la interfase gel/vidrio (doble abanico). Si son observados mediante MEB se puede ver con claridad que esta estructura está formada por gruesas bandas de agujas (a su vez constituidas por cristalitas de Calcita alargados) dispuestos radialmente a lo largo del agregado (Fig. 6.29.D).

Entre estas bandas aparecen zonas de baja densidad de partículas (más claras en microscopía óptica y más oscuras en MEB). Usualmente, la anchura de las bandas es siempre diferente, apareciendo en algunos casos, bandas más anchas en la parte externa del agregado que las que se sitúan más cerca del centro de este.

De cualquier manera, no existe un diseño de bandeo que responda a relaciones simples. En todos los agregados estudiados en este trabajo, no se ha encontrado en ningún caso, una coincidencia clara entre el diseño del bandeo que presentan y los modelos de crecimiento lineares o de Liesegang.

En el estudio mediante MEB se puede observar que la formación y morfología de todo el agregado está formado por microhaces dispuestos radialmente con respecto al conjunto; cada uno de estos está a su vez constituido por fibras también dispuestas radialmente y cada una de las fibras está construida por multitud de romboedros de Calcita dispuestos en un apilamiento según su eje C [0001]. El tamaño de las diferentes partículas (microhaces, fibras y romboedros) no es una característica típica de los ACMI de  $\text{CaCO}_3$ . Las zonas de baja densidad de partículas coinciden con el lugar geométrico ocupado por los centros de los microhaces y las zonas de alta

densidad con el correspondiente a dos abanicos simétricos (Fig. 6.29.B).

En algunos casos, aparecen en las micrografías ópticas, finas bandas negras que corresponden con zonas de fibras de muy alto tamaño de partícula. Estas zonas, al ser observadas con MEB, aparecen formadas por monocristales de Calcita con morfología de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  de un tamaño considerablemente mayor al del resto de los presentes en las fibras del agregado. En estos se puede observar con claridad una orientación según  $[0001]$ . (Fig. 6.29.D.)

Es muy importante hacer constar que se ha comprobado experimentalmente que la existencia del bandeo es un fenómeno absolutamente independiente de los procesos día-noche, así como de cualquier otro proceso de periodicidad externo al sistema. Esto ha sido posible realizando experiencias en total oscuridad, sin que aparezca ningún tipo de variación con respecto a las realizadas en condiciones normales. Se puede decir pues, que el bandeo puede ser explicado como una estructura auto-organizada, relacionada con el propio proceso de crecimiento.

La aparición de una cristalización rítmica o bandeo puede ser explicada por:

- La teoría de Mullin-Sekerka, según la cual se establece que las fluctuaciones de la longitud de onda más grandes que determinados valores críticos, crecen deformando el frente planar, siendo este valor crítico una función decreciente de la velocidad de crecimiento. Hay pues, un cambio en el grado de sobresaturación en la normal al frente de avance de la solución.

Este cambio puede ser explicado como un resultado de la velocidad de evolución del calor latente (dependiente de la difusividad térmica de la solución) o de la difusión del soluto desde la interfase (por

ej. el comienzo del estado firme en la normal al frente). El primer proceso ha sido usado para desarrollar un modelo cualitativo para la cristalización rítmica. Williamson (1968), usa el concepto de sobresaturación constitucional (el análogo de sobreenfriamiento constitucional en el crecimiento en solución) para el caso del cemento Portland, un material muy similar a los ACMI de  $\text{CaCO}_3$ . No obstante, las fases que forman estos agregados cristalinos (Silicato Cálcico Hidratado y Carbonato Cálcico) son debilmente solubles y además su solubilidad es debilmente sensible con respecto a los cambios de la temperatura.

Si consideramos la fase más soluble de ambos, es decir el  $\text{CaCO}_3$ , su producto de solubilidad varía con la temperatura entre  $9.55 \times 10^{-9}$  a  $0^\circ\text{C}$  y  $5.25 \times 10^{-9}$  a  $80^\circ\text{C}$  (Larson and Buswell, 1942). Incluso suponiendo que existe un gradiente de temperatura tan amplio cerca del frente de crecimiento, la sobresaturación relativa máxima obtenida así es de alrededor de 2.0.

En base a estos valores es pues muy difícil explicar la existencia de una precipitación periódica como resultado del gradiente de solubilidad generado por la difusión del calor latente.

- Alternativamente, la existencia de bandeado parece ser el resultado del compromiso entre la cantidad de substancia consumida en el proceso de crecimiento y la que difunde desde el grueso de la solución al frente de precipitación.

Un problema interesante es del de determinar si la formación de los ACMI es un proceso continuo (la velocidad de crecimiento es siempre positiva y la estructura de bandeado aparece como un cambio en el número y tamaño de los cristales), o por el contrario, puede existir un

instante en el cual la velocidad de crecimiento sea cero, con lo cual se producirán sucesivos estadios de nucleación y crecimiento. Se ha podido corroborar que la formación de bandas no responde a relaciones lineares, siendo además su tamaño (anchura) aleatorio, si bien siempre dentro de ciertos márgenes dimensionales, que en nuestras observaciones están entre  $8 \mu$  y  $90 \mu$ .

En la Fig. 6.30.A se muestra la distribución de las bandas que presenta un agregado de morfología inducida con bandeo concéntrico. El valor de la distancia igual a  $0 \mu$  corresponderá con el centro del agregado radial, situándose la interfase agregado/gel en un valor de  $625 \mu$ , que será a su vez, el radio de este. En esta figura aparecen dos tipos de bandas, diferenciados en base a las características que presentan bajo microscopía óptica y electrónica de barrido, ya comentadas con anterioridad en este mismo apartado. Las bandas oscuras corresponden con zonas de mayor densidad de partículas, mientras que las claras lo hacen con zonas de baja densidad. Una representación de las diferentes densidades de partículas de  $\text{CaCO}_3$ , a lo largo de este agregado, aparece en la Figura 6.30.B, cuya escala se corresponde con la de la Figura 6.30.A. En este caso se puede observar que existirá un comportamiento ondulatorio a lo largo del proceso de crecimiento del agregado (con fases de formación de zonas de alta y baja densidad) que no sigue una pauta lineal.

Por tanto, se puede proponer como modelo genético de este tipo de estructuras, un proceso fruto del compromiso entre la velocidad de crecimiento en la fase cristalina, en este caso Calcita, y la velocidad de aporte de materia desde las ramas que contienen las soluciones reactivas.

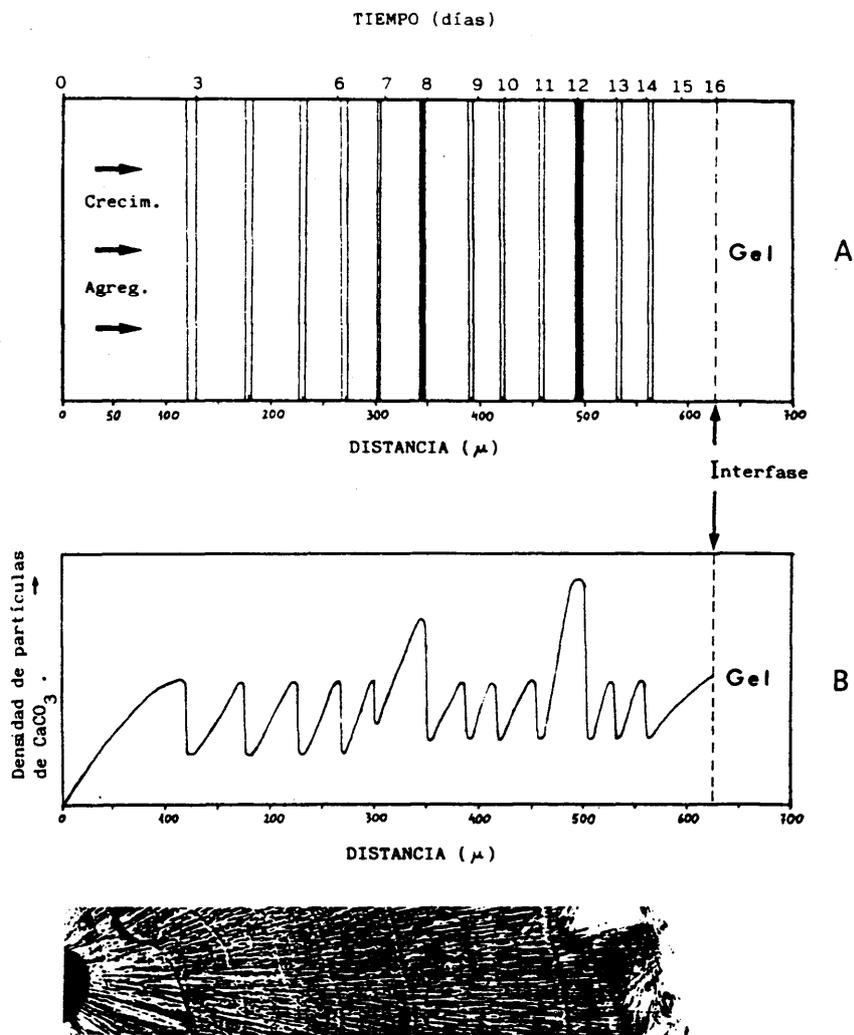


Fig. 6.30. (A) Distribución espacial de las bandas de un ACMI de  $\text{CaCO}_3$  en relación con el tiempo de formación de estos.  
 (B) Representación esquemática de la distribución espacial de la densidad de partículas a lo largo del anterior.  
 (C) Microfotografía del agregado.

Según esto, y dado que el transporte de materia se realiza únicamente por difusión, en la interfase cristal/solución, se producirían, tras alcanzarse la sobresaturación crítica (necesaria para iniciar el proceso de nucleación de los cristales), sobresaturaciones temporales debidas a un proceso de absorción por parte de los gérmenes cristalinos formados anteriormente y que permitirían el desarrollo de estos hasta alcanzar su tamaño definitivo.

Esta nucleación tendrá lugar a una cierta distancia de la interfase gel/agregado, variando de acuerdo con los valores que en cada caso presenten las concentraciones de  $\text{CO}_3^{2-}$ , que difunde hacia la superficie del cristal y del compuesto silicatado que se está formando a partir de esta. Dado que el producto de solubilidad de la matriz silicatada, debe ser menor que el de  $\text{CaCO}_3$ , es lógico pensar que siempre se producirá la precipitación de esta fase, antes que la del Carbonato, actuando a la vez los  $\text{Ca}^{2+}$  como precursores de la nucleación de este, una vez que los productos de las concentraciones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  sean iguales al  $K_s$  del  $\text{CaCO}_3$ . A partir de lo anteriormente expuesto, cabe pensar que se produzcan dos posibles variantes del modelo, cuya evolución se puede observar en la Fig. 6.31. Así, en la Fig. 6.31.A, aparece el frente de crecimiento del agregado presentando un crecimiento continuo de las gavillas que lo forman (1). A continuación se produce un paro en el crecimiento de estas fibras, apareciendo una nucleación de cristales de Calcita a una cierta distancia del frente de crecimiento (2); la orientación de estos nuevos núcleos es la misma que la de los cristales que forman las fibras anteriores, lo cual puede sugerir la existencia de fibras de matriz silicatada que actuarían de nexo de unión entre ellos y el frente del agregado, produciéndose en ambos casos un crecimiento epitáxico de la fase carbonatada sobre la matriz silicatada, si bien,

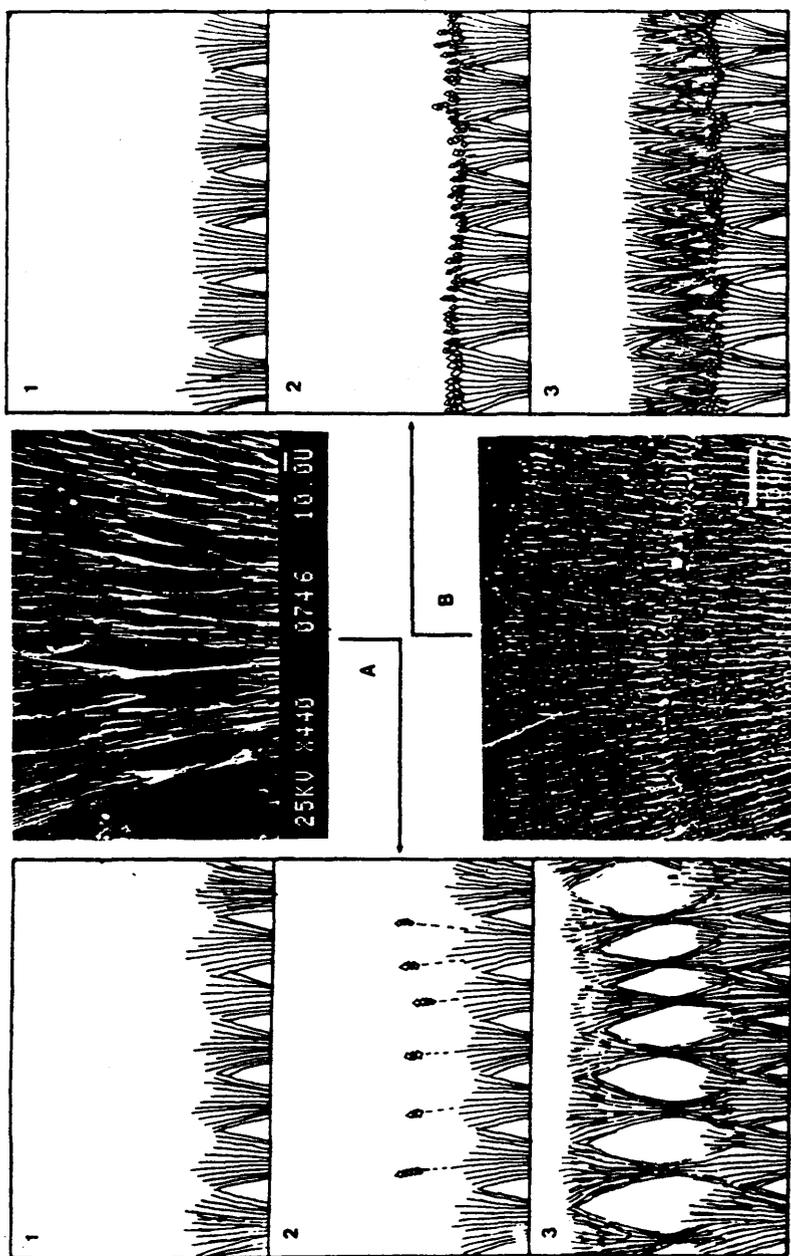


Fig. 6.31. (A y B) Tipos evolutivos posibles en la formación del bandeado del ACMI de CaCO<sub>3</sub> (ver texto).

la presencia de esta matriz no es detectable mediante microscopía óptica ni MEB. Este proceso culmina con el desarrollo de nuevas fibras aciculares en torno a los núcleos formados, siguiendo siempre un diseño en gavillas y generando una nueva banda del agregado.

En la Fig. 6.31.B, aparece el segundo modelo de crecimiento del agregado, en el que partiendo de un mismo estado inicial (1), se produce la precipitación de nuevos núcleos de carbonato, en este caso sobre el frente de crecimiento del agregado, esta nucleación produce una fina banda de cristales de un tamaño mayor al de la media del resto del agregado (2), claramente observable mediante microscopía óptica y electrónica de barrido. A continuación se produce un desarrollo normal de nuevas fibras formando microhaces en gavilla sobre estos núcleos preexistentes (3).

Ambos fenómenos sugieren la existencia de un proceso de mineralización de la matriz silicatada, que como ya se ha dicho precipitará en primer lugar, con los cristales de carbonato precipitados a continuación. Este proceso presenta asimismo, gran cantidad de analogías con los fenómenos de biomineralización que tienen lugar en seres vivos, por ej. moluscos, en los que la precipitación de carbonatos siempre se encuentra asociada a la presencia de una matriz orgánica.

#### 6.6. GENESIS Y EVOLUCION DE LOS "OJOS", EN AGREGADOS EN GAVILLA

A medida que avanza el crecimiento de un agregado en gavilla, se puede observar con claridad, especialmente si su crecimiento se sitúa en la interfase gel/vidrio, que se produce un desarrollo de dos morfologías en abanico, unidas entre sí por sus centros en el punto correspondiente al núcleo del agregado.

Cada uno de estos abanicos se desarrolla radialmente, aumentando su longitud según el eje principal del agregado y su anchura, al ir engrosándose este en sus laterales por desarrollo y apilamiento de nuevas fibras.

Este proceso de crecimiento desemboca en un progresivo curvamiento lateral de los contornos de ambos abanicos, llegando un momento en que los laterales de estos llegan a contactar. En este momento el agregado presenta un aspecto general como el observado en la Fig. 6.32.A, donde se aprecia la existencia de dos huecos u "ojos" a ambos lados del núcleo.

En posteriores estadios del crecimiento, se produce un proceso de acreción y desarrollo de nuevas acículas en las paredes de cada uno de los ojos, disponiéndose estas según un diseño radial, pero estando siempre condicionadas por la geometría del "ojo". Este proceso desembocaría en el relleno total de estos huecos, presentando esta zona una disposición de las agujas casi-concéntrica.

Todo el desarrollo de este fenómeno se puede observar en la secuencia temporal de la Fig. 6. 32., en donde se han seleccionado fotografías correspondientes a tiempos de 0, 4, 9, 11, 12 y 20 días, considerando como  $t = 0$  el momento en que se produce el contacto entre ambos abanicos de un mismo lateral del agregado.

En la Fig. 6.33., se puede observar un agregado de este tipo en su estado final, bajo nicoles cruzados, mostrando la cruz de Malta pseudouniáxica. Este hecho indica con claridad que se trata de agregados policristalinos orientados. En la misma foto se aprecia asimismo, el relleno de ambos "ojos" del agregado y su disposición, además del bandeado

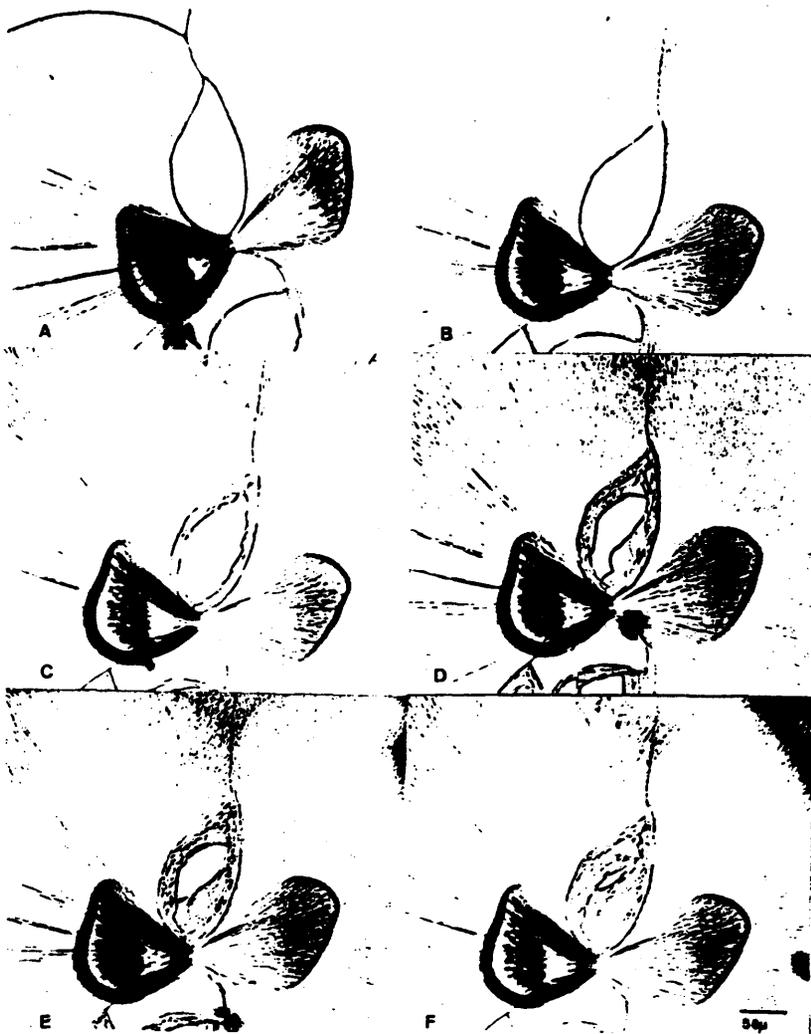


Fig. 6.32. Secuencia de evolución de los "ojos". Diferentes estadios evolutivos correspondientes a los siguientes tiempos de secuencia: A = 0 ; B = 4 ; C = 9 ; D = 11 ; E = 12 y F = 20 días.



Fig. 6.33. Agregado en "gavilla" mostrando los dos "ojos" laterales totalmente rellenos ( nicoles cruzados).

concéntrico que este presenta.

#### 6.7. TIPOS TEXTURALES EN AGREGADOS ACICULARES DE $\text{CaCO}_3$

Dentro de los agregados aciculares de morfología inducida, obtenidos en las experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ , aparecen tres tipos de acículas claramente diferenciados entre sí.

Estos tres tipos, descritos parcialmente a lo largo de este capítulo, se representan en la Fig. 6.34. En A se muestra una fibra de un agregado acicular fibroso, formado por la sucesión de romboedros  $\{1011\}$ , apilados según su dirección  $[0001]$  y con un tamaño medio de  $0.3\mu$ . En general, existe continuidad física entre los romboedros de una misma fibra, sin embargo, cuando esta no existe, aparece entre los romboedros una tenue fibra, de textura irregular, que debe corresponder con la matriz silicatada ya descrita. Este tipo de agregados aparecen en el frente de la F.P. más próximo a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . En B se muestra un agregado acicular laminar, cuyas fibras están formados por tres costillas tabulares, espaciadas entre sí aproximadamente  $120^\circ$  y de superficies y perfiles regulares. En el extremo de cada costilla pueden apreciarse caras de romboedro del tipo  $\{1011\}$  ó  $\{0221\}$ , lo que confirma la orientación de las unidades cristalinas que la forman. Estos agregados aparecen en la zona intermedia entre la F.P. y la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .

En el esquema C, se presenta una fibra de agregado acicular compuesto; en este caso aparecen también tres costillas pero de perfil aserrado y espesor variable, formando cada una de ellas una sucesión de grupos de dos domos, coincidentes con dos tipos texturales de superficies. Se acepta que están regidas por una simetría de eje ternario helicoidal, si

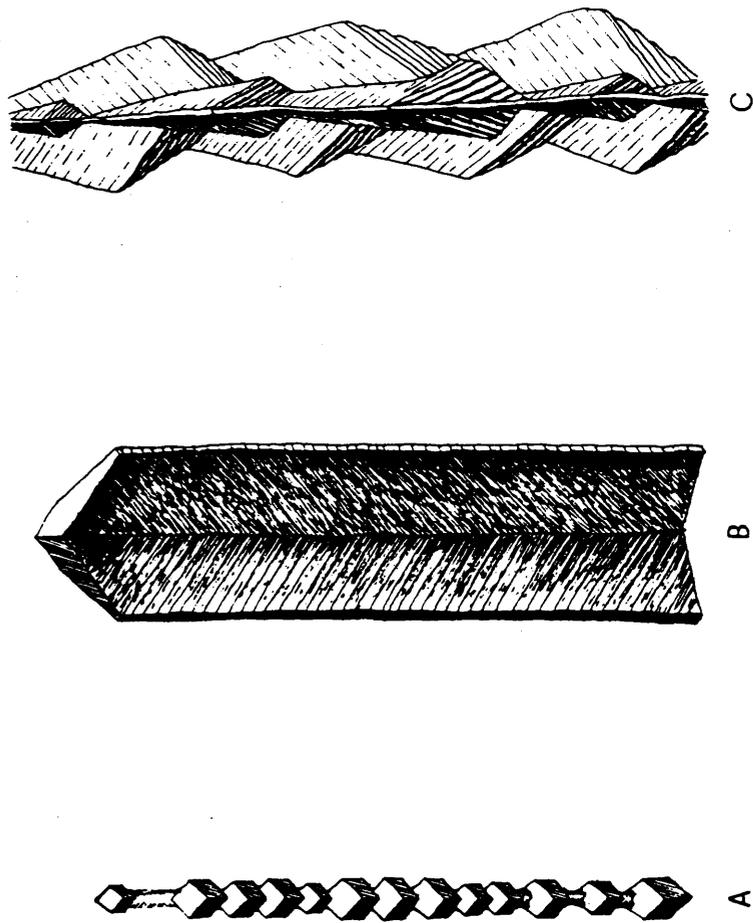


Fig. 6.34. Diferentes tipos de fibras policristalinas en agregados aciculares.  
A = Agregados aciculares fibrosos      B = Agregados aciculares laminares  
C = Agregados aciculares compuestos

bien se observan claramente relaciones lineales. Estos agregados aparecen emplazados sobre la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ . Las características texturales y estructurales de estos agregados, serán tratados en detalle en el siguiente capítulo.

## 7. ANALISIS TEXTURAL DE LAS PRINCIPALES MORFOLOGIAS OBTENIDAS

### 7.1. INTRODUCCION

En el presente capítulo se pretende dar una visión en detalle de las texturas que presentan los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  (Calcita), obtenidos en experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . Se ha seguido para este apartado la secuencia morfológica espacial que presentan los precipitados, ya citada en el Capítulo 6 (ver Fig.6.), comentándose los caracteres texturales de cada uno de ellos, a medida que van apareciendo al desplazarnos a través de la columna de gel, desde la rama del  $\text{CaCl}_2$  hacia la del  $\text{NaCO}_3$ .

Dado que el objetivo principal de este trabajo está basado en un estudio en detalle de los agregados cristalinos de morfología inducida de  $\text{CaCO}_3$ , pasaremos primero a revisar las características texturales y morfo genéticas de estos.

García-Ruiz (1980) realiza una clasificación de los agregados cristalinos, dividiendo estos inicialmente en dos grupos: los cristalograficamente coherentes y los cristalograficamente incoherentes. Cada uno de estos dos grupos se puede dividir en otros dos: homogéneos y heterogéneos, es decir, aquellos que están constituidos por una o dos fases.

Dentro de la gran diversidad de morfologías obtenidas en este trabajo, es difícil diferenciar morfológicamente en muchos casos, los precipitados cristalinos normales de los agregados cristalinos de morfología inducida; es decir, que aduciendo simples criterios morfológicos, es difícil discernir si el fenómeno de morfología inducida está realmente

actuando. Si se tiene en cuenta que para que se produzca la aparición de un ACMI es necesaria la presencia dentro de él de dos fases, la carbonática y la matriz silicatada, no se puede precisar en muchos casos el grado de presencia de esta matriz dentro del precipitado y por tanto la clasificación de este, en base a este parámetro. De ahí que haya que recurrir a criterios texturales y morfogénéticos en muchos de los casos, para poder realizar la clasificación del precipitado.

## 7.2. ANALISIS TEXTURAL DE LOS PRECIPITADOS

### 7.2.1 AGREGADOS COMPUESTOS

Estos agregados están formados por dos tipos morfológicos claramente diferentes, como ya se dijo en el capítulo anterior. Dado que aparecen emplazadas sobre la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ , ambas morfologías se desarrollan a partir de esta superficie de forma simultánea y diferente, debido a las características de cada medio a un lado y otro de esta.

En la Fig. 7.1. se pueden observar las dos morfologías que componen el agregado, estando claramente diferenciadas entre sí por una superficie planar coincidente con la de la interfase. Por una parte, un monocristal del tipo romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}\}$ , que presenta una banda lateral de caras no-singulares que ocuparía una zona de caras prismáticas del tipo  $\{10\bar{1}0\}$ ; su tamaño es de unas  $100 \mu$  y se desarrolla en el interior del gel. La segunda morfología está constituida por agregados paralelos formados por acículas policristalinas de hasta 1 mm de longitud; estas, a su vez, se crean a partir de la unión de tres costillas, separadas entre sí  $120^\circ$  y de perfiles dentados y anchura irregular. Estas costillas aparecen por tanto

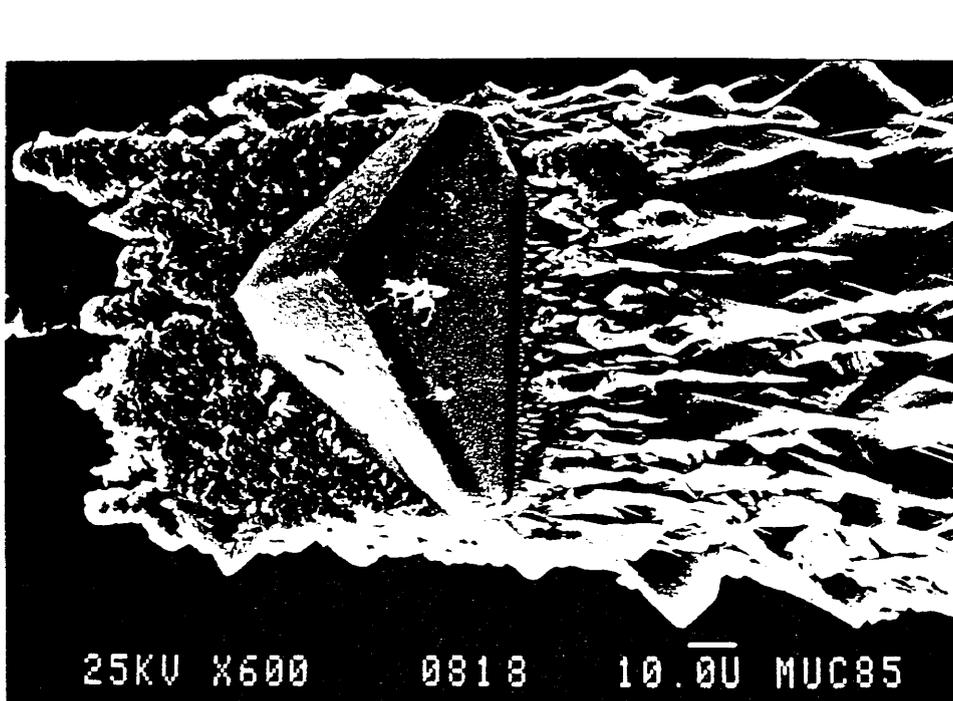


Fig.7.1. Agregado Compuesto, vista general.(M.E.B.)

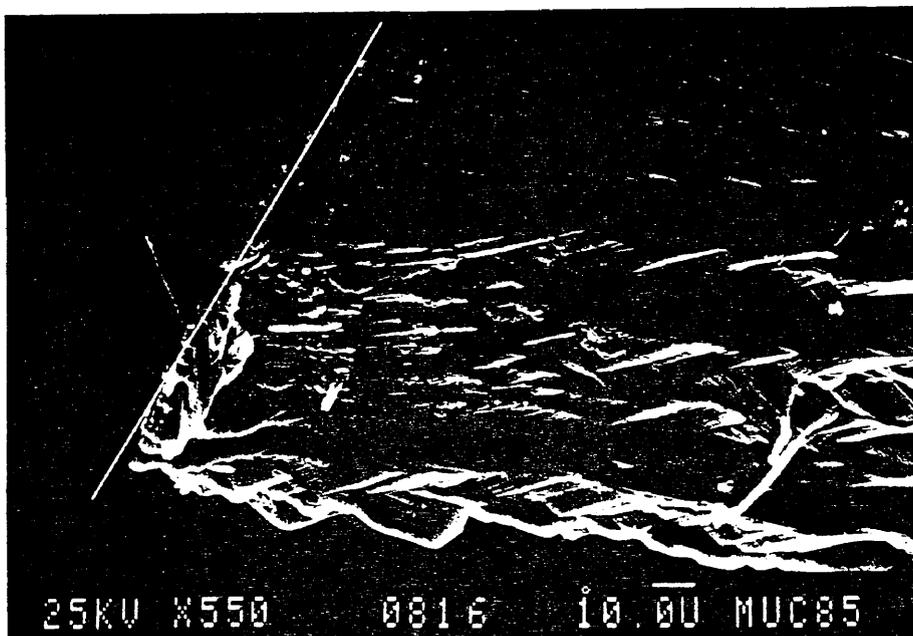


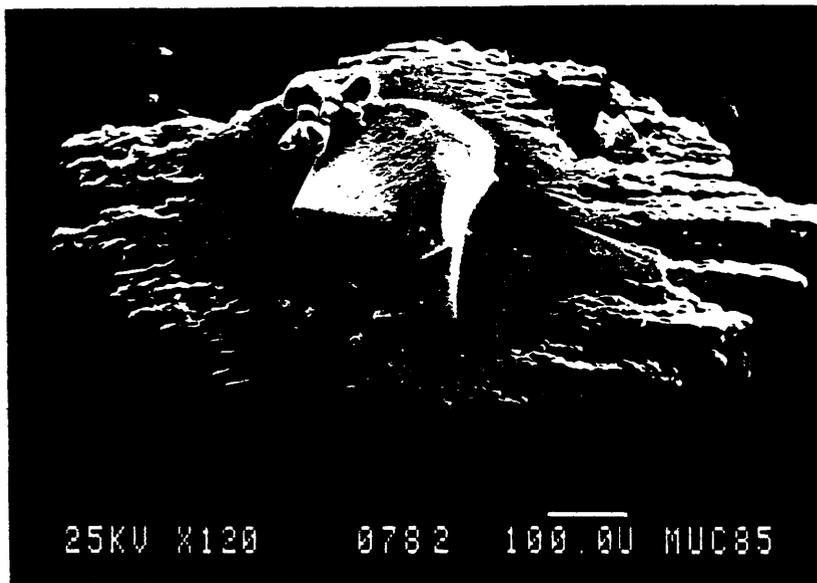
Fig.7.2. Agregado compuesto, emplazamiento de la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ .

relacionadas entre sí por un eje  $\bar{3}$ .

Un agregado similar aparece en la Fig. 7.2., donde se puede observar con claridad la orientación de las caras del romboedro y de las caras escalonadas que presentan las costillas que forman las fibras. Sobre esta misma foto se ha marcado la posición sobre la que se situaría la interfase gel/solución de  $\text{CaCl}_2$ , en relación con el emplazamiento original del agregado (G/S).

En ciertos casos, los procesos de génesis de caras no-singulares pueden presentar un mayor desarrollo sobre este tipo de precipitados apareciendo morfologías del tipo que aparece en la Fig. 7.3., en donde se observa una mayor abundancia de caras no planas en los cristales, predominando las formas redondeadas, tanto en el romboedro que crece dentro del gel como en las fibras que lo hacen en la solución (A). En (B) se muestra un detalle de la anterior, donde aparece un racimo de cristales de caras no-singulares crecidos sobre el romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ . En estos se aprecian con claridad las caras planas  $\{10\bar{1}1\}$  de romboedro de exfoliación y la zona de caras curvas (c.c.).

Volviendo a la zona de fibras del agregado, en ellas se puede apreciar la existencia de una misma disposición entre las costillas de cada una de estas, apareciendo tanto las fibras como las costillas paralelas entre sí (Fig. 7.4.A.). Si se observa en detalle una de las fibras, se distinguen con claridad las tres costillas que la componen, los perfiles dentados de estas y las variaciones en anchura y textura de superficie que se producen si nos desplazamos a lo largo de cada una de ellas (Fig. 7.4.B). Las zonas anchas o estrechas de cada costilla no aparecen dispuestas siguiendo una pauta regular o lineal, si bien se suelen presentar formando sucesivos

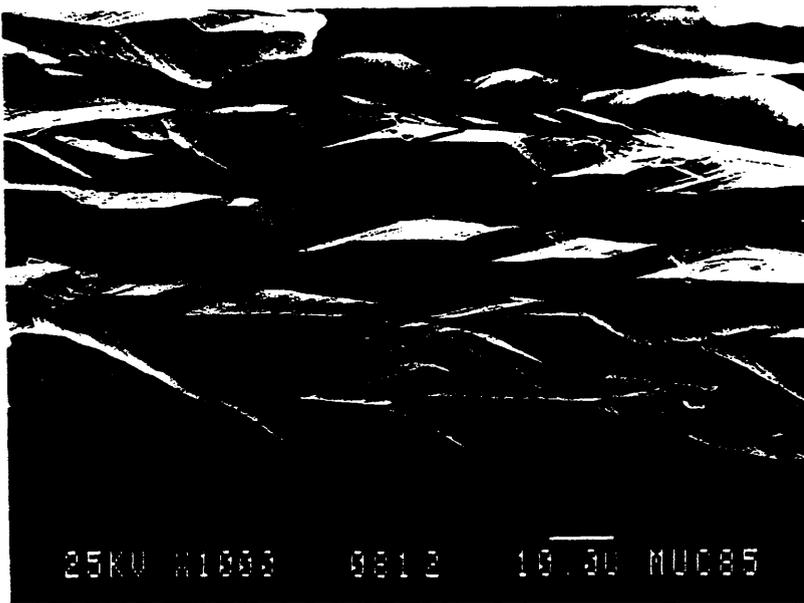


A

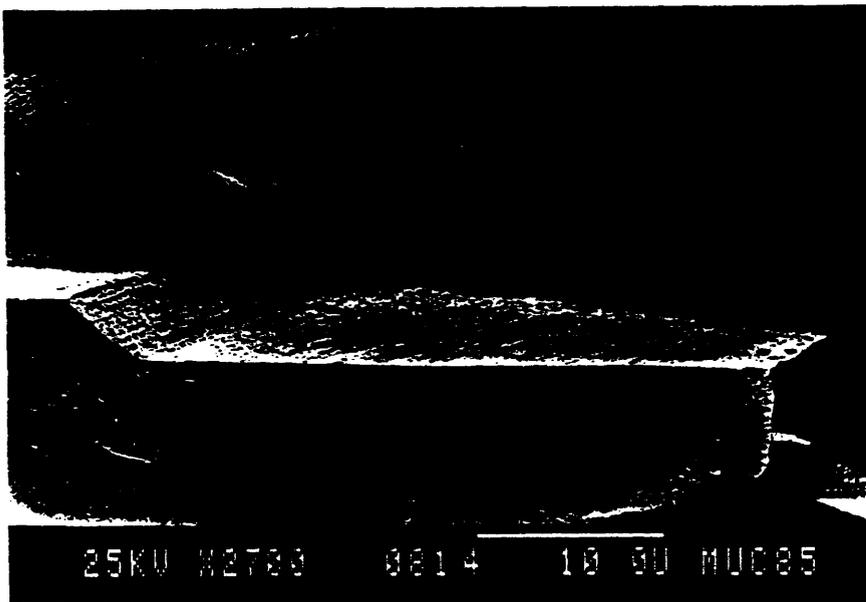


B

Fig.7.3. (A) Agregado Compuesto con predominio de caras curvas en sus cristales.  
(B) Detalle del anterior, mostrando cristales de caras curvas.(M.E.B.)



A



B

Fig.7.4. (A)Zona de fibras de un agregado compuesto.

(B)Detalle de las tres costillas de una fibra.(M.E.B.)

contornos en "punta de flecha" con ambos lados aproximadamente simétricos con respecto al plano central de la costilla. La sucesión de estas zonas ensanchadas a lo largo de cada fibra, considerando a la vez las tres costillas que la forman, parece estar regida por la simetría de un eje ternario helicoidal, si bien no puede establecerse ninguna relación lineal clara a este respecto (Fig. 7.4.A).

En la Fig. 7.5. se ha representado en detalle una costilla correspondiente a este tipo de agregados donde se observa la disposición de las unidades cristalinas que la forman, así como las diferentes texturas que en ellas se presentan. En base a la multitud de datos aportados por un estudio detallado mediante MEB se ha podido deducir que este tipo de agregados y en concreto las fibras que lo componen, están formados por una multitud de unidades 3-D de Calcita agrupados en unidades 2-D de mucho mayor tamaño.

Estas unidades 2-D presentan morfología tabular y como ya se ha dicho, tienen un carácter policristalino. Su tamaño está comprendido entre dos y treinta micras según los casos y evolucionan bien lateralmente, por acreción de nuevas microunidades 3-D en sus márgenes o bien por sucesivos apilamientos paralelos de nuevas unidades 2-D. Este segundo proceso es la base de la formación de una costilla, según el cual se produciría un sucesivo apilamiento de unidades 2-D siguiendo ciclos en los cuales se irá aumentando o disminuyendo progresivamente el tamaño y/o la anchura de estas unidades. Si se produce un aumento progresivo de este tamaño, se generan zonas escalonadas y de superficie irregular (Z.E. en la Figura). Si las unidades que se van apilando son cada vez de menor tamaño, se producen superficies más planas y regulares, observándose sobre ellas tan solo líneas

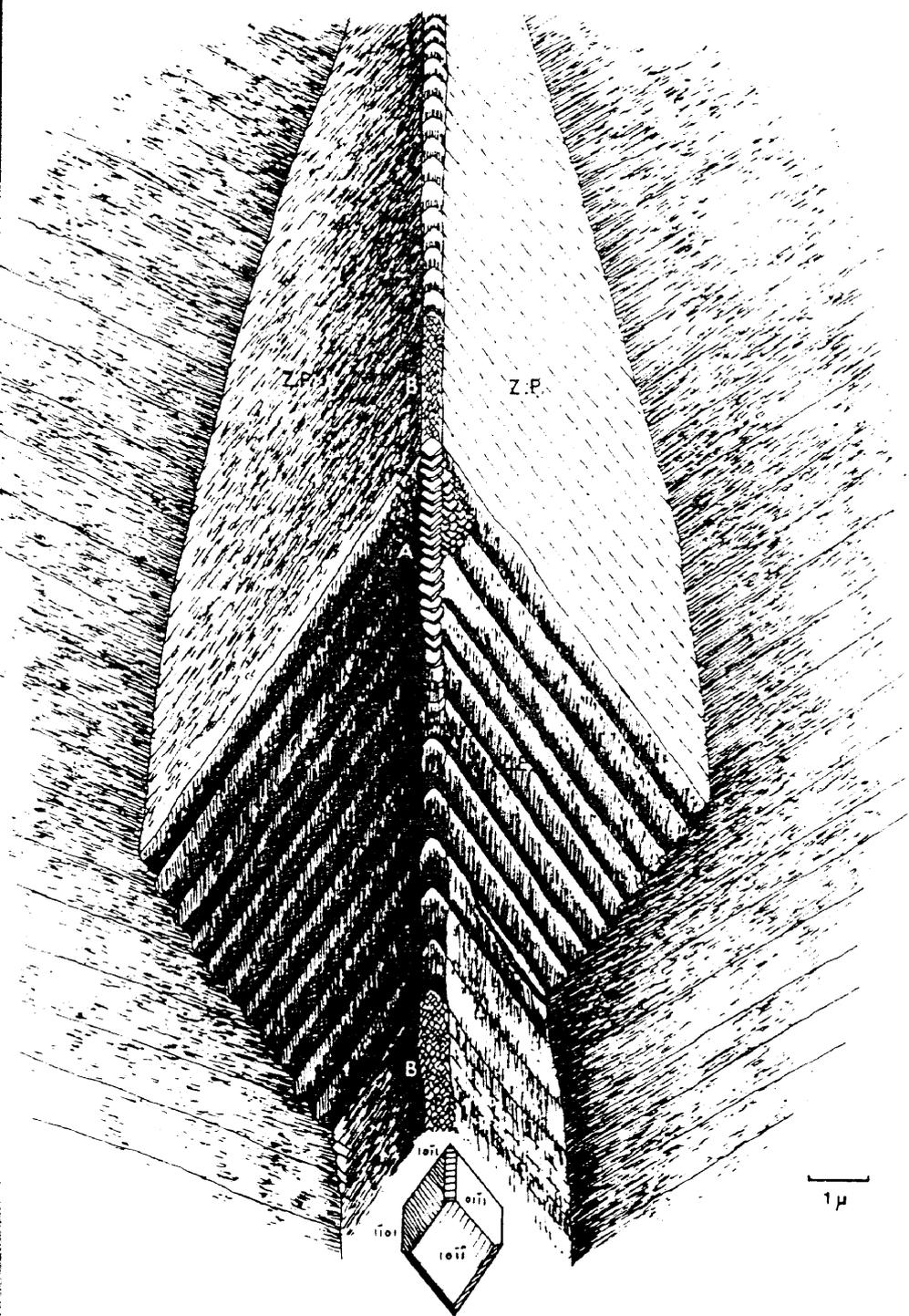


Fig. 7.5. Representación esquemática de una costilla

Z.P. = Zonas planares Z.E. = Zonas de escalones (ver texto).

poco definidas que denotan la separación entre cada dos unidades 2-D sucesivas (Z.P. en la Figura).

Al igual que ocurre en las zonas laterales de una costilla, en la zona central de esta se producen cambios texturales apreciables según estén aumentando o disminuyendo de tamaño las unidades 2-D que la forman. En el primero de los casos, esta superficie o franja central, se presenta al igual que las zonas laterales con una disposición de sucesivos escalones, observándose en ciertas zonas de ella las unidades 3-D que forman cada uno de ellos. Estas unidades resultan ser romboedros del tipo  $\{10\bar{1}1\}$ , de Calcita, orientados siempre según su eje C y apilados entre sí (A en la Figura). En el segundo caso, es decir, si se trata de una zona de disminución, la franja central presenta una textura formada por multitud de triángulos equiorientados, correspondientes cada uno de ellos a caras  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$  de cristales de Calcita. El aspecto externo de esta superficie es planar aunque si es observada a mucho mayor aumento aparece como irregular, dado que las pequeñas caras anteriormente citadas se disponen formando un cierto ángulo con el plano que esta superficie define (B en la Figura). Esta superficie correspondería con un plano de notación  $\{10\bar{1}0\}$ . Más adelante se verán en detalle fotografías obtenidas mediante MEB correspondientes a las zonas citadas anteriormente.

A partir de los datos texturales ya citados, se ha podido deducir que la formación de este tipo de fibras se basa en unidades cristalinas como la que aparece en la Fig. 7.5., formadas por la combinación de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{02\bar{2}1\}$ . Estas unidades 3-D se agrupan formando planos bulbares, normalmente del tipo  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$  (Fig. 7.6.A). Cada una de estas unidades 2-D se apila sobre la formada anteriormente, estando constituidas por planos  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\{0\bar{1}1\bar{1}\}$  y  $\{\bar{1}10\bar{1}\}$ , espaciados entre sí  $120^\circ$  y emplazados alrede-

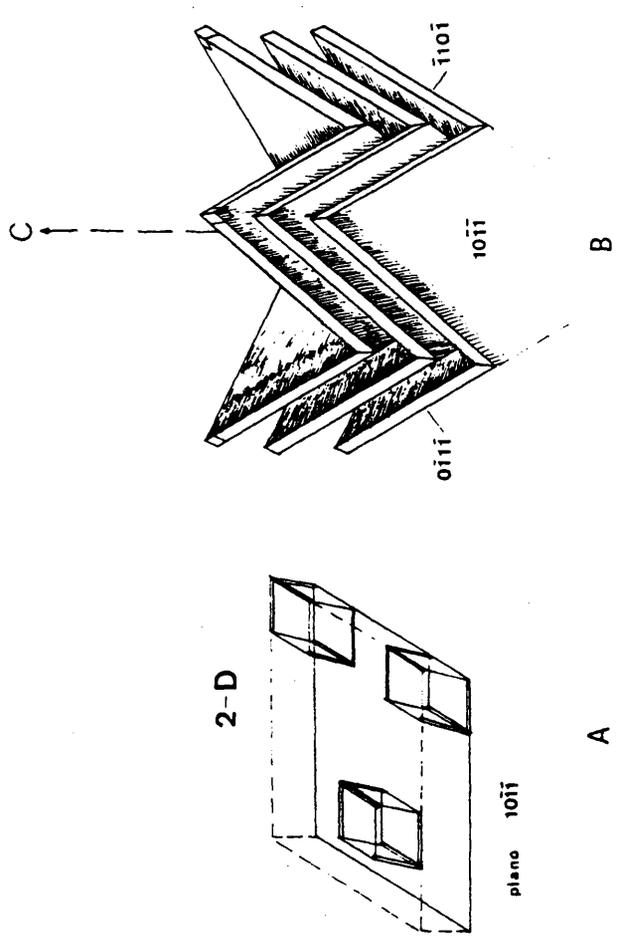


fig.7.6. (A) Formación de placas policristalinas tabulares a partir del apilamiento lateral de unidades 3-D.  
 (B) Apilamiento de las unidades tabulares anteriores, formando las tres costillas de una fibra.

del eje  $\bar{3}$  (c) del cristal. Estos planos forman un ángulo de  $45^\circ$  con este eje.

Dado que las unidades cristalinas básicas de estos agregados son el resultado de la combinación del romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$  y el romboedro  $\{02\bar{2}\bar{1}\}$  (Fig. 7.5), se pueden producir a lo largo del crecimiento de estos, fenómenos de competencia entre las dos formas, desarrollándose predominantemente un tipo u otro de caras. De ahí que sobre un mismo emplazamiento dentro de la placa policristalina (p. ej. sobre una costilla), puedan aparecer caras del tipo  $\{10\bar{1}1\}$  (Fig. 7.5.A), o bien del tipo  $\{02\bar{2}\bar{1}\}$  (Fig. 7.5.B). Otros aspectos de esta cuestión serán tratados en detalle más adelante, sobre otro tipo de agregados similares a este.

#### 7.2.2. ROMBOEDROS Y CRISTALES DE CARAS CURVAS

Se incluyen en este grupo ambas morfologías, dado que la segunda es consecuencia de la evolución temporal de la primera, estando ambas íntimamente relacionadas tanto morfológicamente como espacialmente. Como ya se ha dicho, estos tipos aparecen emplazados dentro del gel en una zona próxima a la interfase con la solución de  $\text{CaCl}_2$ .

Dado que los romboedros aparecen en los primeros estadios de la experiencia y evolucionan rápidamente hacia morfologías de cristal de caras curvas, es difícil obtener este tipo morfológico aislado del gel para poder realizar un estudio textural mediante MEB, a no ser que sea interrumpida la experiencia en sus comienzos para proceder a su extracción del gel. De ahí que se haya realizado el estudio textural, en base a los datos aportados por la microscopía óptica. Como se observa en la Fig. 7.7., se trata de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ , con caras planas y sin ninguna característica textural destacada.

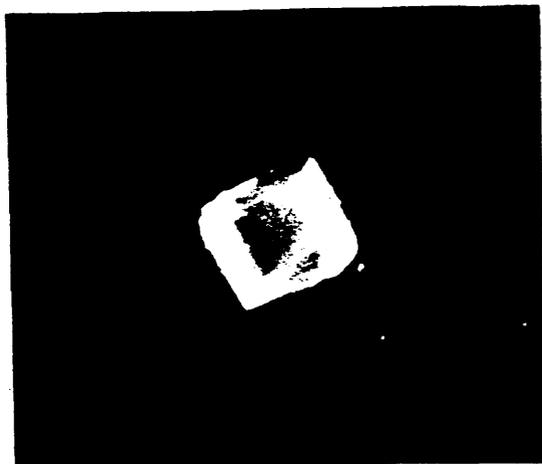


Fig.7.7. Romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$ . Microscopía óptica, luz diagonal.

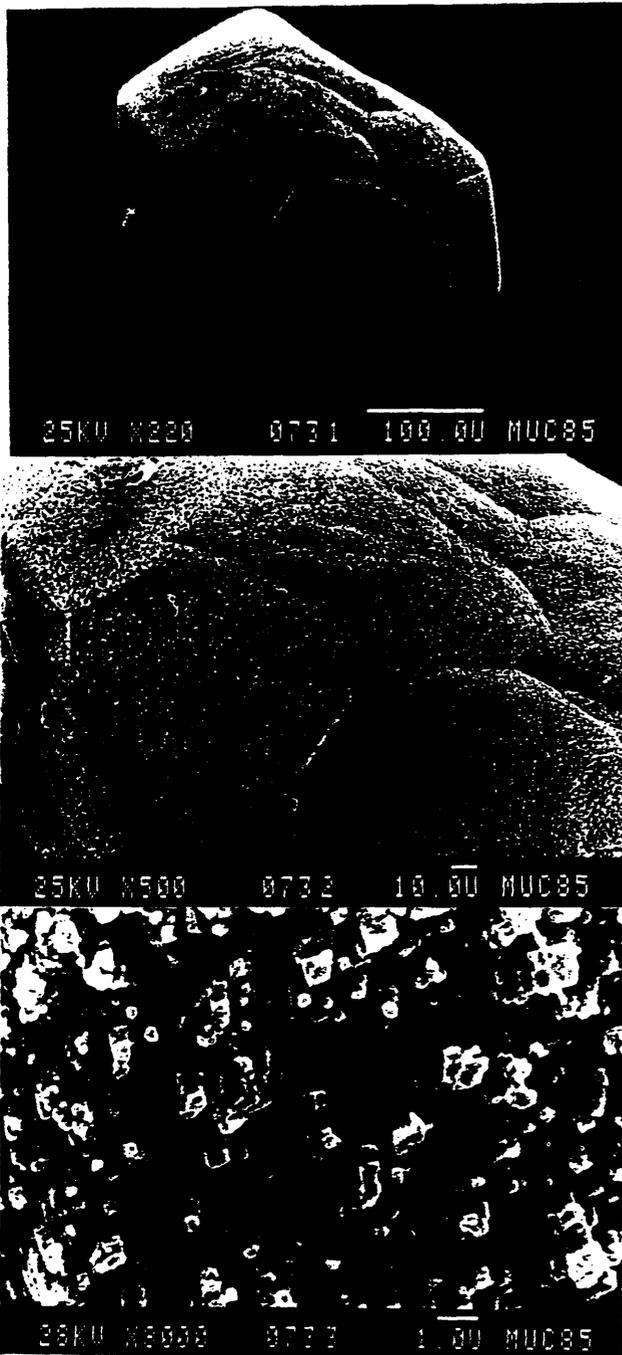


Fig.7.8. Cristal de caras curvas. Microscopía óptica, luz diagonal.

Los cristales de caras curvas, muy similares a los descritos por Prieto, Garcia-Ruiz y Amorós (1981), consisten como ya se dijo con anterioridad en seis caras planas de romboedro de exfoliación  $\{10\bar{1}1\}$  y una banda curvada que ocuparía posiciones de caras prismáticas  $\{10\bar{1}0\}$ . Un cristal de este tipo, fotografiado con luz diagonal, aparece en la Fig. 7.8. Si este tipo de cristales es observado mediante MEB, presenta un aspecto como el que se muestra en la Fig. 7.9.A, donde es claramente visible la diferencia entre caras  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro y la zona curva. En la Fig. 7.9.B, se muestra un detalle de la banda de caras curvas del cristal anterior, con su superficie rugosa. En la Fig. 7.9.C, aparece un detalle de esta superficie mostrando un crecimiento predominante de unidades 3-D, cuyo tamaño puede oscilar entre 0.3 y 2  $\mu$ . El tipo de caras que las constituyen parece coincidir con  $\{10\bar{1}1\}$ , presente en la morfología general del cristal.

Como ya se mencionó en el Capítulo 6, el siguiente paso evolutivo en la secuencia espacio-temporal que presentan estos precipitados consiste en cristales de caras del tipo  $\{10\bar{1}1\}$ , cuya parte central aparece deprimida, formando un hueco (Fig. 6.2.C). Un cristal de este tipo aparece en la Fig. 7.10.A, donde se observa con claridad la presencia de uno de estos huecos sobre la cara  $\{10\bar{1}1\}$  y la zona de caras no-singulares, de textura rugosa y coraloide. En la zona de cara plana, el tipo de crecimiento predominante origina desarrollos 2-D de placas  $\{10\bar{1}1\}$ . Si se observa en detalle la zona del hueco (Fig. 7.10.B), aparece una textura rugosa debida a un predominio del crecimiento 3-D con unidades de este tipo siguiendo una cierta disposición en sucesivas capas o planos paralelos a  $\{10\bar{1}1\}$ .

En la Fig. 7.11.A, aparece un estadio morfológico posterior al anterior tipo, que corresponde con el mostrado en la Fig. 6.2.D.



A

B

C

Fig.7.9.(A) Cristal de caras curvas .(B) Detalle de la banda curva central.  
(C) Detalle de la superficie anterior.(M.E.B.)

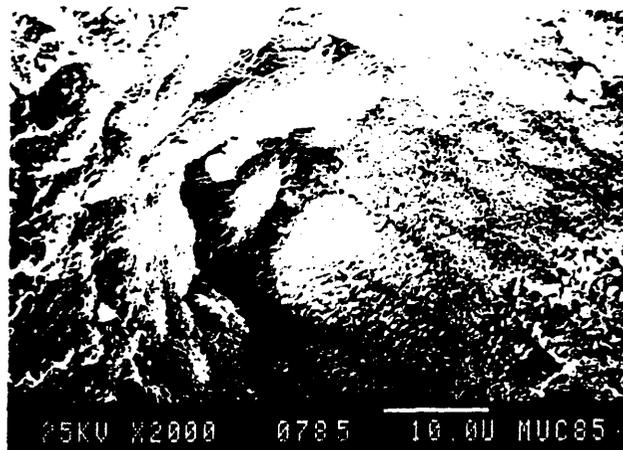
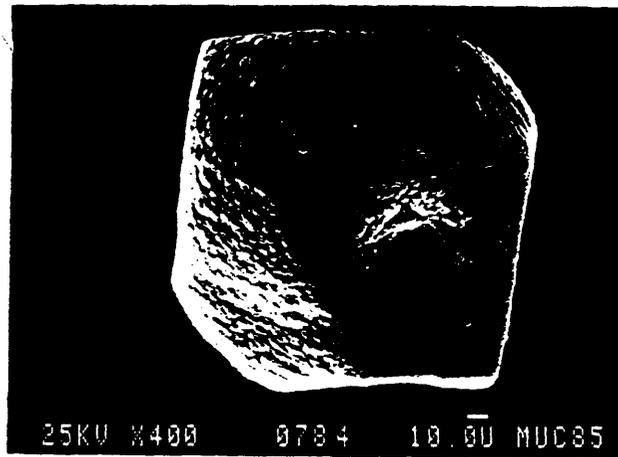


Fig. 7.10.(A) Cristal de caras curvas mostrando huecos en los centros de las caras planas (101).

(B) Detalle de la zona de hueco (MEB).

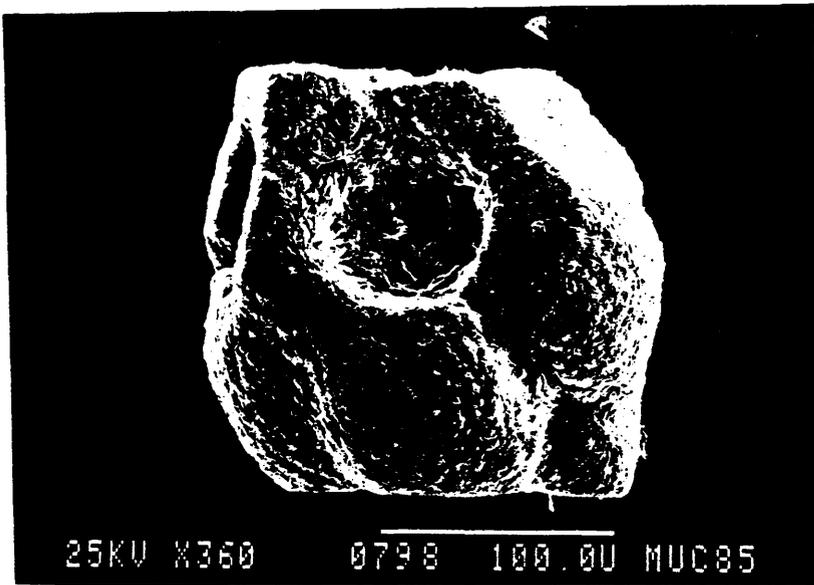
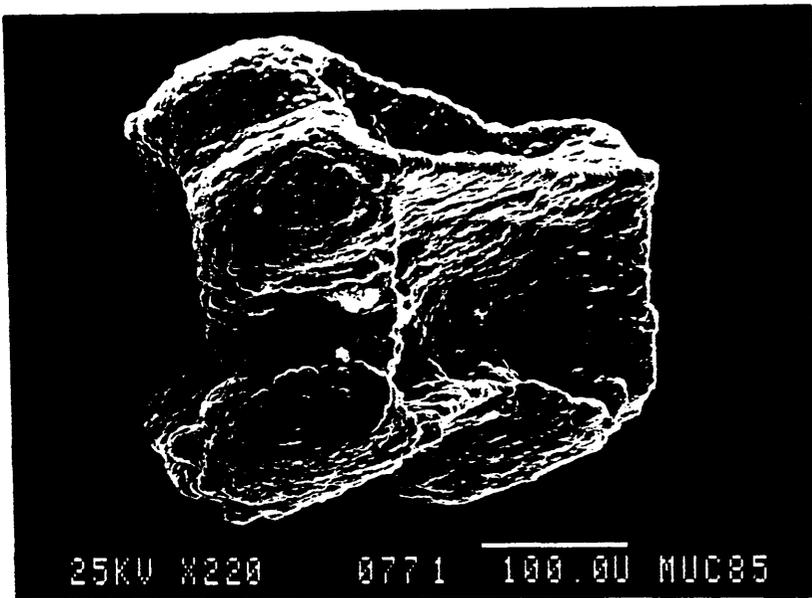


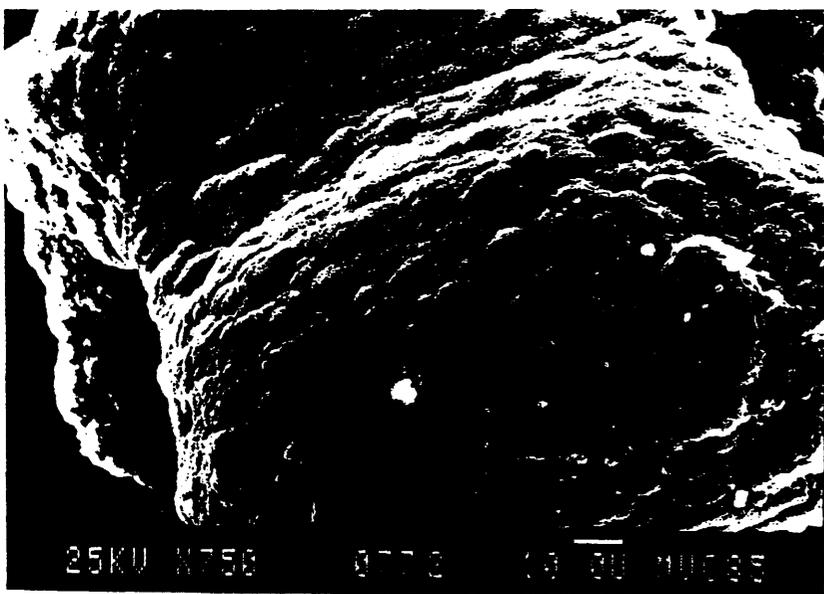
Fig. 7.11. Estado evolutivo posterior al mostrado en 7.10.(ver texto) (M.E.B.)

Aquí se puede observar un mayor desarrollo del cristal sobre las zonas de aristas entre caras del romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  coincidentes con la posición de los planos de simetría de este. Este fenómeno acrecienta el tamaño y profundidad de los huecos centrales sobre las caras del romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , inicialmente planas. Simultáneamente, se produce un desarrollo de determinadas zonas de la banda lateral del cristal, engrosándose estas según la perpendicular al eje C del mismo. Estas zonas de mayor desarrollo coincidirán aproximadamente con las posiciones de los ejes binarios del romboedro sobre el plano ecuatorial del cristal. La textura superficial que presentan sigue siendo como en el caso anterior, es decir rugosa y con desarrollo de unidades 3-D, excepto en las zonas de caras planas  $\{10\bar{1}1\}$ , que presentan un crecimiento preferencial de unidades 2-D. La zona central de estas caras en donde aparece situado el hueco, presenta similares características texturales a las mencionadas en el cristal anterior (Fig. 7.10). Los recrecimientos arborescentes que aparecen sobre la superficie del cristal corresponden a restos del NaOH utilizado en su separación del gel, siendo el resultado de un lavado defectuoso.

La siguiente morfología que aparece siguiendo esta secuencia correspondiente con la mostrada en la Fig. 6.2.E; es un híbrido entre cristal con caras no-singulares y agregado en "corona". En la Fig. 7.12.A, se muestra un agregado de este tipo en el que se observa la posición del eje C del romboedro inicial  $[0001]$ , la zona de banda lateral ocupada por caras no singulares y el emplazamiento de las caras de tipo  $\{10\bar{1}1\}$  del romboedro. Estas caras han desaparecido totalmente dejando en su lugar seis zonas deprimidas correspondientes a cada una de ellas y delimitadas entre sí (cada grupo de tres) por sendas costillas coincidentes con las aristas principales del romboedro. La zona de caras no-singulares presenta como en el caso anterior (Fig. 7.11) zonas recrecidas lateralmente que coinciden con las menciona



A



B

Fig. 7.12. (A) Agregado en corona, siguiente estadio evolutivo (M.E.B.)  
(B) Detalle de la superficie coraloide del anterior.

das costillas. En ambas zonas, la textura de superficie es rugosa y coraloide. Un detalle de esta superficie aparece en la Fig. 7.12.B, en la que se aprecia la textura coraloide de la zona correspondiente a caras no-singulares; aquí el crecimiento se basa también en unidades 3-D de un tamaño menor a  $1\mu$ , apiladas formando "grumos". En ciertas zonas se desarrollan por apilamiento de estas unidades, superficies planares que corresponderían con caras prismáticas del tipo  $(10\bar{1}0)$ .

### 7.2.3. AGREGADOS EN "CORONA"

Como ya se explicó en el capítulo anterior, este tipo de agregados corresponde a varias morfologías resultantes de una evolución temporal de romboedros y cristales de caras no-singulares, por tanto son descritas a continuación las características texturales de los últimos estadios de este proceso, que corresponderían con los aparecidos en la Fig. 6.2.

Si uno de estos agregados crece sobre la interfase gel/vidrio, presenta una superficie de contacto sobre la cual se pueden apreciar con mayor nitidez las características texturales y disposición espacial de las unidades cristalinas que lo forman. Uno de estos agregados aparece en la Fig. 7.13.A, en el que se aprecian las diferencias texturales entre la superficie crecida sobre el vidrio y el resto del agregado, crecido dentro del gel. La posición del eje C del agregado no es perpendicular a la superficie del contacto, de ahí que este se presente algo distorsionado con respecto a la morfología original, si bien se observa la presencia de los brazos laterales paralelos al eje C, tal y como se mostró en la Fig. 6.2.F. Estos brazos presentan asimismo superficies de contacto con el vidrio (Fig. 7.13.B).

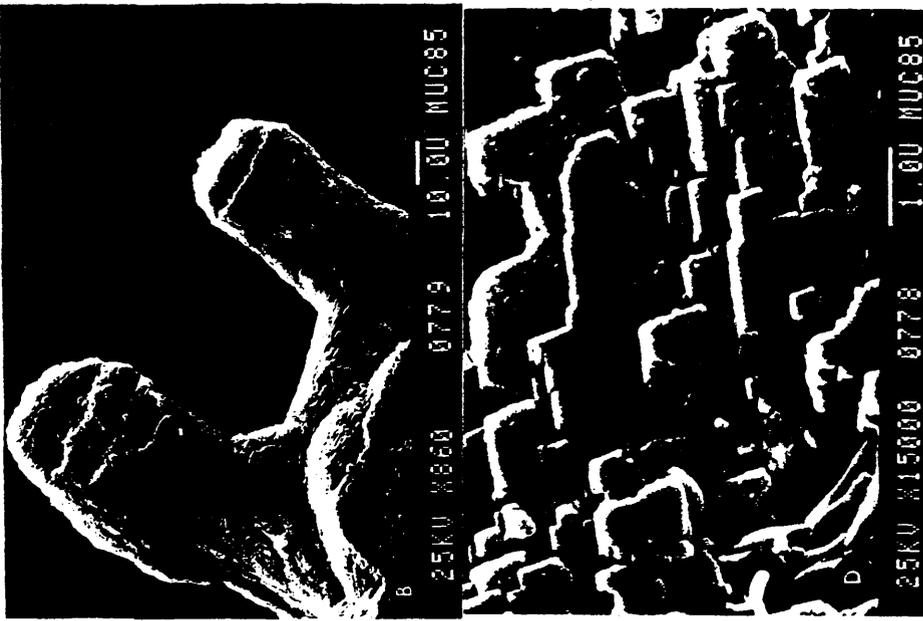
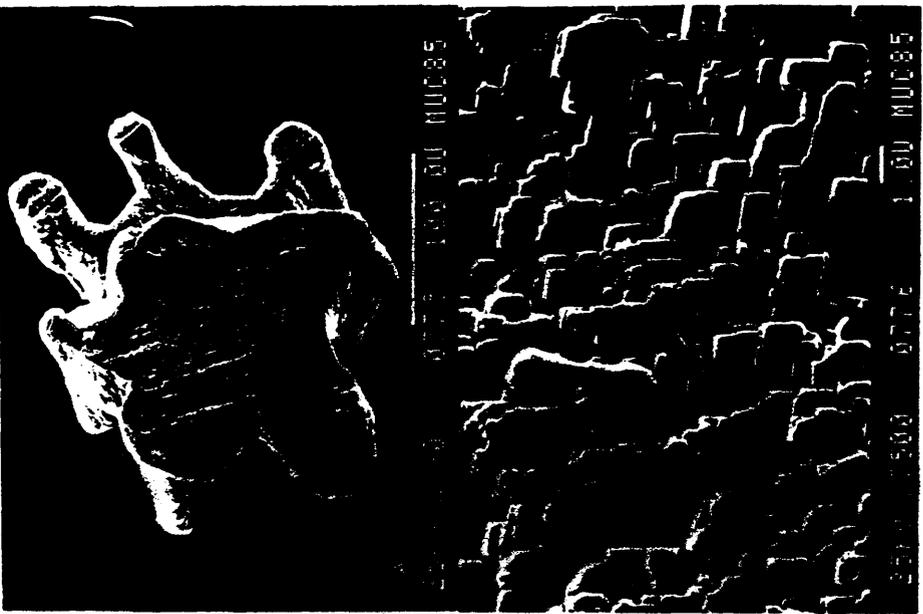


Fig. 7.13. (A) Agregado en corona crecido sobre la interfase gel/vidrio (M.E.B.). (B) Detalle de la zona de contacto de algunos

Todas estas superficies presentan pequeñas unidades 3-D de perfiles romboédricos, con un tamaño comprendido entre 0.3 y 10  $\mu$  (Fig. 7.13.C). Si son observadas a mayores aumentos, aparecen intercaladas entre las unidades de carbonato, unas láminas irregulares de naturaleza totalmente diferente a la de esta fase carbonatada (Fig. 7.13.D, flecha), que podrían corresponder con la matriz silicatada.

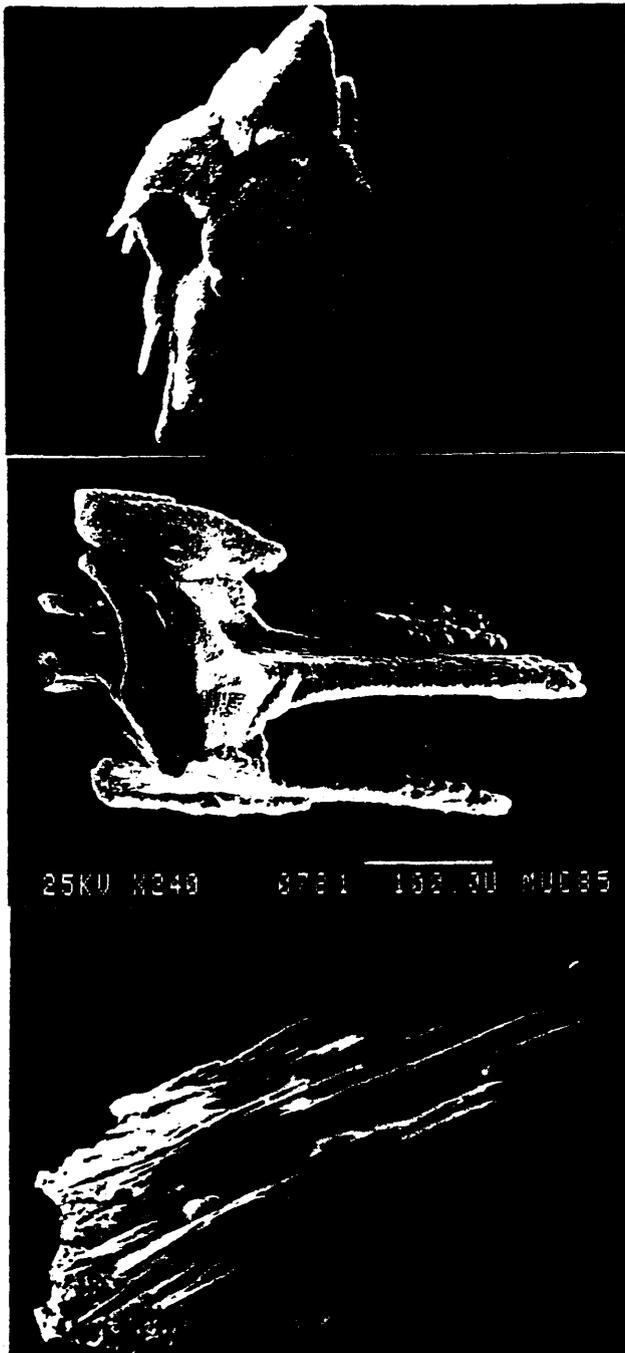
Una morfología similar a la anterior aparece en la Fig. 7.14.A, en donde se observa la posición del eje C [0001] del agregado y la de las caras  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{\bar{1}101\}$  del romboedro inicial, ahora ocupadas por huecos. En esta misma foto se aprecia también la existencia de seis ramas laterales, espaciadas entre sí 60° y coincidentes con los planos de simetría del romboedro (simbolizadas por R las coincidentes con las aristas superiores y R' las que lo hacen con las inferiores) y una rama central emplazada sobre el eje [0001].

Estadios posteriores en la evolución de los agregados en "corona", aparecen en la Fig. 7.14.B y C, en los que se aprecia un desarrollo preferencial según ramas paralelas al eje C.

#### 7.2.4. NÚCLEOS EN "GRANO DE ARROZ"

Este tipo de precipitados aparece bajo diferentes morfologías que, por lo general, no sobrepasan un tamaño de unas 200  $\mu$ . Su carácter inicial es monocristalino, si bien pasan rápidamente a ser policristalinos, debido a un rápido apilamiento de nuevas unidades en torno a ellos.

El núcleo inicial parece estar constituido por monocristales con una forma compuesta de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{02\bar{2}1\}$ , similares al mostrado en la Fig. 6.1.E. Estos monocristales actuarán como núcleos



A

B

C

Fig. 7.14. (A,B,C) Diferentes tipos de agregados en corona (M.E.B.).

de agregados, en los cuales las nuevas unidades cristalinas formadas mantienen la orientación inicial de este. Dada la rápida evolución temporal de estos precipitados, no ha sido posible obtener fotografías de MEB de ellos, debiendo remitirnos a las realizadas mediante microscopía óptica durante el tiempo de experiencia.

En la Fig. 7.15.A aparecen este tipo de núcleos, su carácter monocristalino se manifiesta al ser observados bajo nicoles cruzados. Las superficies de las caras suelen presentarse cubiertas de escalones de crecimiento, similares a los descritos por Folk (1985), y denominados "arcos góticos" (Fig. 7.15.A). Este tipo de crecimiento será comentado en detalle más adelante.

Cuando estos precipitados han sufrido una evolución temporal que produce un proceso de agregación sobre el núcleo inicial, se presentan morfologías como la que aparece en la Fig. 7.15.B y que hemos denominado "granos de arroz". Estos precipitados presentan una textura de superficie rugosa, muy similar a la descrita en los últimos estadios de los agregados en "corona" y que está producida por un sucesivo apilamiento rápido de pequeñas unidades cristalinas del tipo 3-D.

#### 7.2.5. AGREGADOS EN "ROSETA"

Este tipo de precipitados aparece ocasionalmente, mencionándose aquí más por su interés morfológico que por la abundancia de su presencia dentro de las experiencias realizadas. Observados bajo microscopía óptica se presentan como agregados planares, de contorno romboedral, redondeados y con un claro bandeado concéntrico, lo que recuerda a las morfologías que presentan las secciones de ciertos organismos del tipo nummúlites.

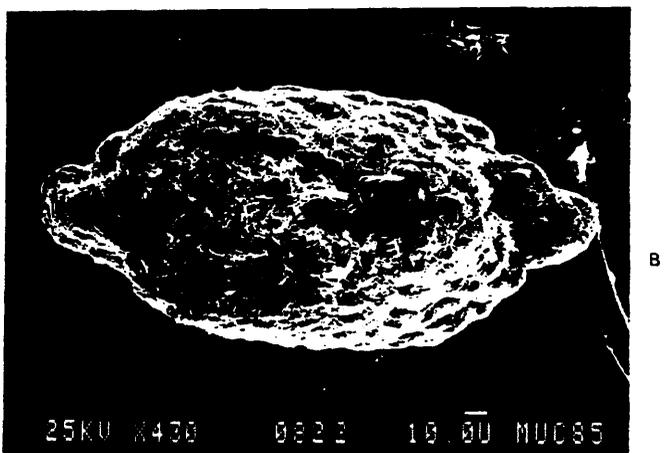


Fig. 7.15. (A) Núcleo en grano de arroz. Microscopía Óptica.  
(B) Núcleo en huso (M.E.B.).

En la Fig. 7.16.A aparece uno de estos agregados observado bajo microscopía óptica de transmisión, donde se aprecia con claridad el bandeado concéntrico y la existencia de un núcleo central posiblemente monocristalino. En 7.16.B se muestran otros observados bajo nicoles cruzados, apareciendo también bandeado y continuidad óptica en el agregado, lo que indica una equiorientación entre las unidades cristalinas que lo componen y el núcleo central. En esta misma figura aparecen morfologías circulares, con cristales aciculares dispuestos radialmente, presentando un carácter policristalino tal y como se deduce de la aparición de la cruz de Malta pseudouniáxica. Este otro tipo morfológico no ha sido estudiado en detalle dada su escasez, apareciendo solamente en experiencias aisladas.

La Fig. 7.17.A, muestra uno de estos agregados observado bajo microscopía electrónica de barrido en donde se aprecia su contorno en forma de rombo, así como un bandeado concéntrico. En 7.17.B aparece un detalle del anterior, con las unidades cristalinas que lo componen, estando estas dispuestas en forma de acículas dentadas paralelas entre sí y con la diagonal mayor del agregado (todas las flechas representan una misma dirección). Estas unidades presentan caras de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ , de superficie plana pero escaso desarrollo lateral, que deben corresponder con crecimientos dendríticos, lo que producirá cristales esqueléticos de Calcita, que se superponen entre sí formando cada una de las fibras (Fig. 7.17.C).

#### 7.2.6. AGREGADOS EN "PIÑA"

Como ya se dijo con anterioridad, este tipo de agregados se forman a partir de un romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  sobre cuyas caras planas se produce un fenómeno de formación de sucesivos escalones tabulares con perfil en "arco gótico" (Folk, 1985). El proceso morfogenético que produce esta



Fig. 7.16. (A) Agregados en roseta. Microscopía óptica.

(B) Agregados en roseta y agregados radiales. Microscopía óptica, nicoles cruzados.

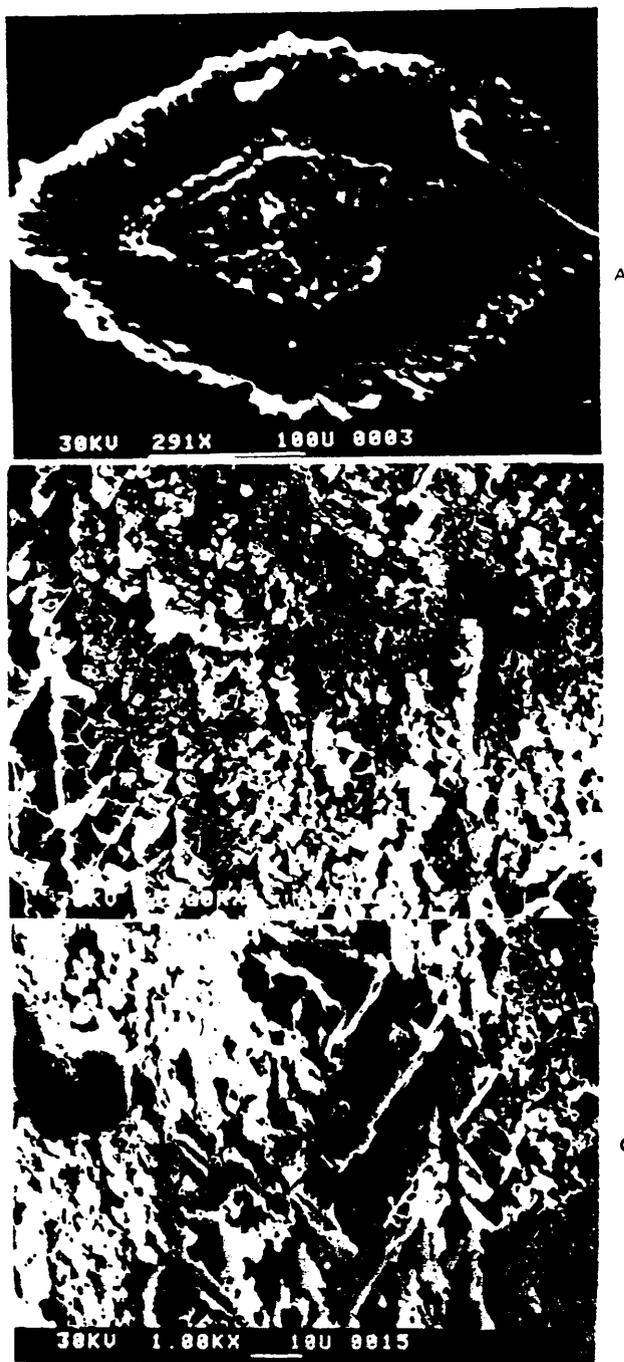


Fig. 7.17. (A) Agregado en roseta (M.E.B.).  
(B) Detalle de la superficie del anterior.  
(C) Detalle de las fibras.

evolución ya ha sido descrito en el capítulo anterior, limitándonos aquí a describir las características texturales de cada uno de los estadios morfológicos que se presentan.

Inicialmente aparecen romboedros de caras planas como el mostrado en la Fig. 7.18, y que anteriormente hemos denominado "romboedros agudos" (Fig. 6.1.G). Sobre estas caras se desarrollan unidades de crecimiento tabulares con perfiles en "arco gótico". Este tipo de crecimiento se produce por lo general desde la parte central de la cara  $\{10\bar{1}1\}$ , evolucionando hacia los vértices principales del cristal (ver Fig. 6.3.). Un estadio inicial en la formación de estas unidades aparece en la Fig. 7.18bis.A, en la que se observa la presencia sobre la cara plana de pequeñas unidades 3-D que aumentan progresivamente de tamaño haciéndose a la vez más planares; entre ambos tipos de superficies existe en ciertos casos una clara línea de discontinuidad que correspondería aproximadamente con la diagonal menor de la cara  $\{10\bar{1}1\}$  (ver Fig. 6.4.A).

A medida que avanza el desarrollo de estas unidades, se observa la evolución hacia un crecimiento bidimensional, mediante superposición de escalones. Cada uno de ellos presenta una forma de cuña, aumentando su espesor a medida que se aleja de la zona de origen. En este estadio es la morfología en "arco gótico" la que domina, tal y como se muestra en la Fig. 7.18bis.B (ver Fig. 6.4.B).

Si continúa el proceso de formación y apilamiento de nuevos escalones, se llega hasta tal total deformación de la morfología inicial del "romboedro agudo", ya que cada cara plana de este se ha convertido mediante el citado proceso, en una acumulación de nuevos cristales con contornos redondeados. El tipo de textura presente en este estadio aparece refle-

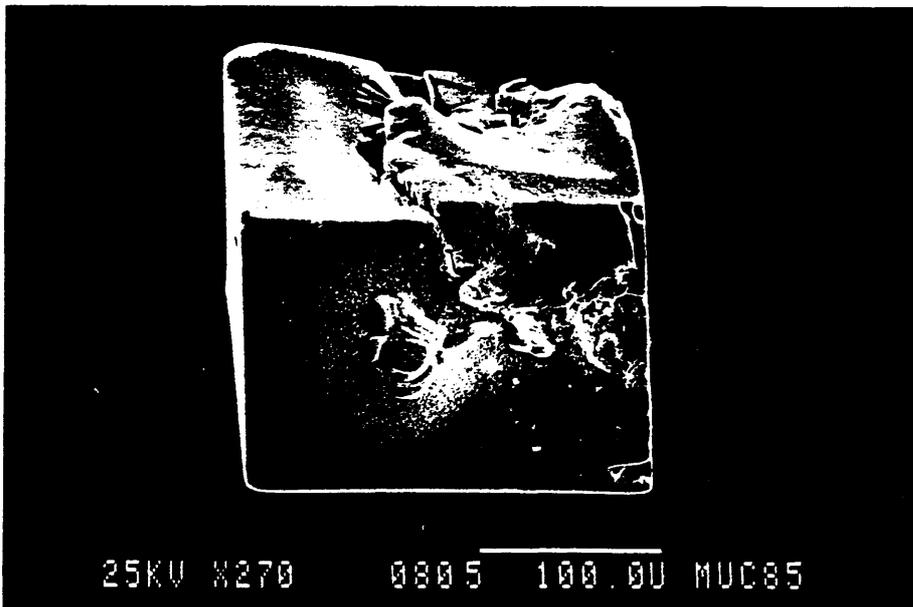
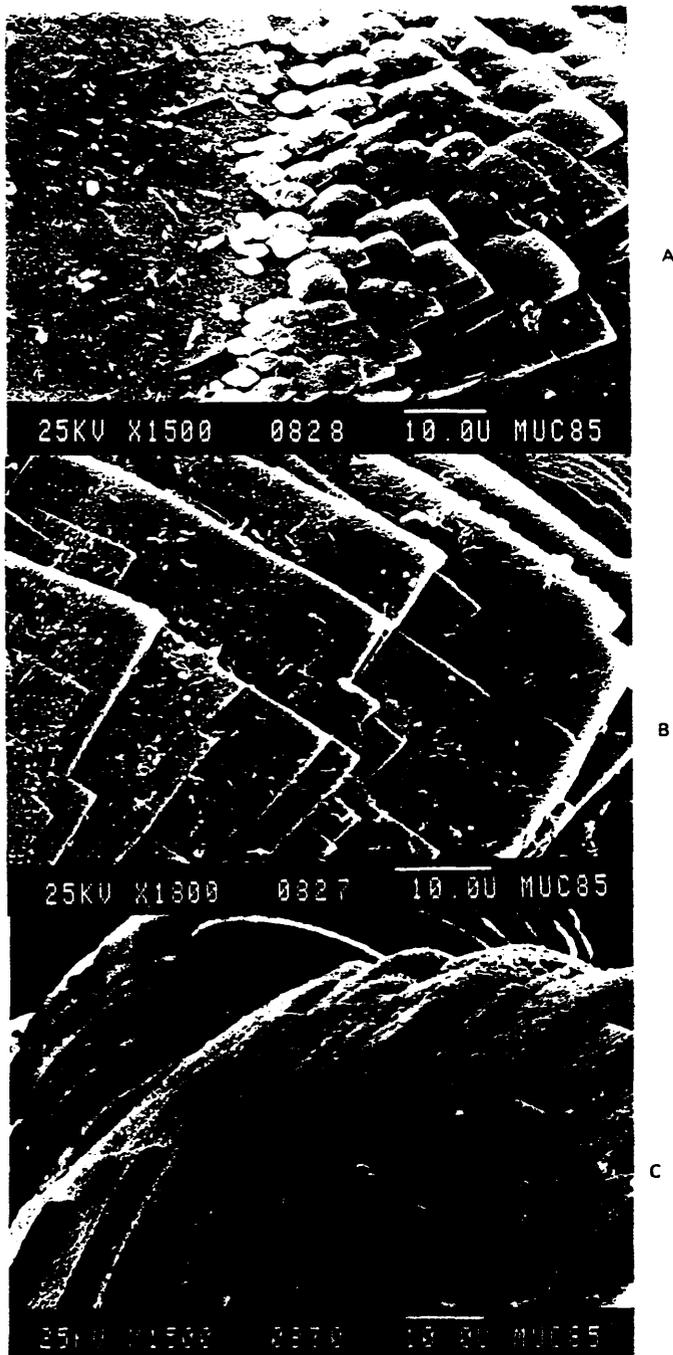


Fig. 7.18. Romboedro agudo. Vista general. (M.E.B.).



A

B

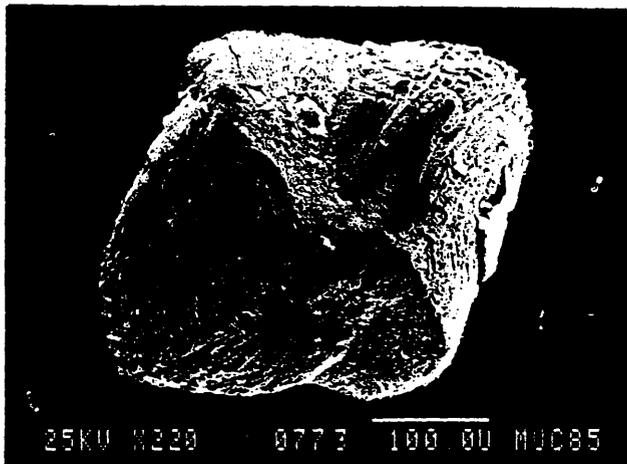
C

Fig.7.18.(bis) (A) Estadío inicial en la formación de unidades en arco gótico.  
 (B) Unidades 2-D con perfil en arco gótico.  
 (C) Estadío posterior en la evolución de estas unidades (M.E.B.)  
 (ver texto).

jada en la Fig. 7.18bis.C y correspondería con la mostrada en la Fig. 6.4.C. Aquí se aprecia un cierto curvamiento de estas unidades tabulares, si bien se mantienen los perfiles en "arco gótico".

Uno de los posibles aspectos finales de un agregado en "piña" es el que aparece en la Fig. 7.19.A, en el que predominan las formas redondeadas. En este caso se puede aún intuir la posición de las caras del romboedro inicial y se observa la presencia de escalones en "arco gótico". Si se observa en detalle la superficie del anterior agregado correspondiente al extremo superior de este (Fig. 7.19.B) se aprecia el progresivo redondeamiento de las superficies de las unidades tabulares, con un mayor desarrollo del crecimiento de tipo 3-D sobre estas.

En ciertos casos, el proceso de apilamiento de nuevas unidades tabulares y por tanto, el progresivo aumento en la esfericidad del agregado puede llegar a producir otros tipos morfológicos diferentes al ya señalado y con texturas superficiales netamente distintas de las presentadas por este. A continuación son descritos algunos de estos, como los que aparecen en la Fig. 7.20. A y B, que corresponden con dos estadios morfológicos diferentes dentro del mismo tipo de evolución. Ambos muestran morfologías tendentes hacia las formas esferulíticas. En A, A' y A" se muestra un "agregado en piña" con gran desarrollo de unidades en "arco gótico" (A') que observadas en detalle aparecen superpuestas e imbricadas entre sí, con caras del tipo  $\{10\bar{1}\}$  de muy escaso desarrollo. En B, B' y B" se muestra otro agregado similar al anterior, si bien el desarrollo de las unidades en "arco gótico" sobre el cristal inicial aparece mucho más evolucionado, llegando a producir una morfología prácticamente esferulítica, presentando estas el aspecto de escamas sobre su superficie (B' y B").



A



B

Fig. 7.19. (A) Agregado en "piña".

(B) Detalle del anterior (M.E.B.).



Fig. 7.20. (A, A', A'') Agregado en "piña" y detalles de los crecimientos en: "arco gótico".

(B, B', B'') Agregado en "piña" de contorno esferulítico y detalles de su superficie (M.E.B.).

En la Fig. 7.21.A, se muestra un agregado con morfología semiesferulítica, sobre la cual se ha marcado la posición del eje C del romboedro inicial y la de la cara  $\{10\bar{1}1\}$  de este. Si se observa en detalle la textura de superficie de la zona central de esta cara, que ha sufrido un proceso de recrecimiento de unidades en "arco gótico" (Fig. 7.21.B), aparecen sobre cada unidad, caras del tipo  $\{10\bar{1}1\}$  que presentan un progresivo aumento en el ángulo que forman con la superficie inicial de la cara del cristal, que correspondería con los mismos índices. Este tipo de texturas es muy similar a las descritas en conchas de *Ostrea Hyotis* (Bathurst, 1975, pag. 10).

Un estadio posterior en la evolución de estos agregados aparece en la Fig. 7.22.A, tratándose en este caso de un agregado también semiesferulítico, sobre cuya zona ecuatorial se produce un engrosamiento lateral formando una especie de anillo a su alrededor. Esta zona recrecida presenta una textura netamente distinta de las del resto del agregado que será descrita más adelante. Las superficies de estos agregados aparecen ocupadas por crecimientos de unidades en "arco gótico", de contornos redondeados y con una clara simetría trigonal (Fig. 7.22. B y C).

El siguiente tipo morfológico de esta secuencia temporal aparece en la Fig. 7.23.A, en la que se observa un monocristal (romboedro  $\{10\bar{1}1\}$ ), rodeado por un precipitado policristalino similar al descrito anteriormente, que ocupa la zona ecuatorial de este. En la parte central se distinguen con claridad tres caras del romboedro, agrupadas en torno al eje  $\bar{3}$  sobre los márgenes de estas caras "planas" aparece la franja lateral de precipitados, con una distribución concéntrica. Si se observa en detalle la zona central del agregado (Fig. 7.23.B), se aprecia la existencia de las unidades de crecimiento en "arco gótico" sobre las caras del romboedro (ver flecha),



A



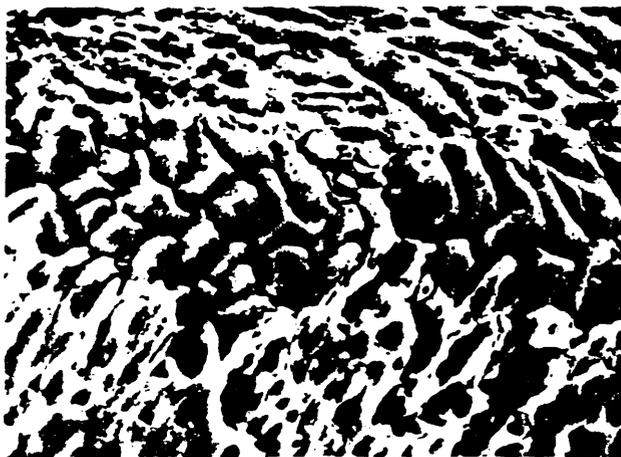
B

Fig. 7.21. (A) Agregado en "piña".

(B) Detalle de la superficie (M.E.B.).



A



B

Fig. 7.22. (A) Agregado en "piña" esferulítico y con desarrollo de una franja lateral policristalina.

(B) Detalle de la textura superficial (M.E.B.).

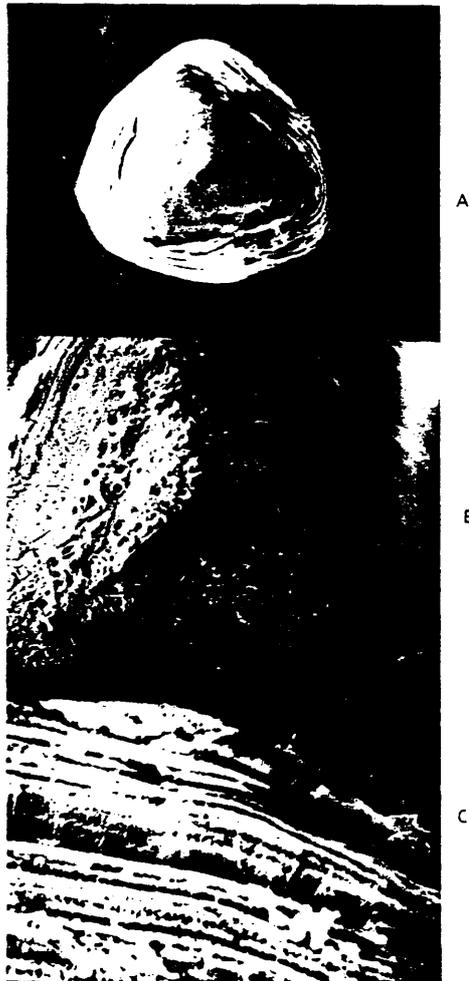


Fig. 7.23. (A) Agregado en "piña" con un gran desarrollo de la franja lateral.  
(B) Detalle de la zona del núcleo mostrando las tres caras del romboedro.  
(C) Detalle de la banda lateral mostrando bandeo concéntrico (M.E.B.).

desarrollándose siempre hacia la posición del eje  $\bar{3}$ . En la Fig. 7.23.C, aparece un detalle de la zona de margen recrecido, mostrando la disposición concéntrica de sucesivas capas policristalinas, constituidas a su vez por cristales aciculares de  $\text{CaCO}_3$  dispuestos radialmente. El origen de este tipo de precipitación, producida en los estadios finales de la experiencia, puede estar debido a un aumento local en la sobresaturación dentro de la columna de gel, lo que produciría una precipitación rápida de pequeñas unidades cristalinas de  $\text{CaCO}_3$ , unido al efecto de la matriz silicatada presente en mayor o menor cantidad dentro de este proceso.

#### 7.2.7. AGREGADOS ACICULARES

Como ya se dijo al principio de este capítulo, este tipo de ACMI representa el grupo de precipitados de mayor interés y abundancia en las experiencias con gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . Es en ellos donde el fenómeno de inducción de la morfología se hace más patente y variado, apareciendo formas con ausencia de simetría cristalográfica pero con una morfología autoordenada.

De los tres posibles tipos en los que se han dividido, ya ha sido descrito el tercero, que denominamos "agregados aciculares compuestos", cuya zona de emplazamiento dentro de la columna de gel era preferentemente la interfase entre el gel y la solución de  $\text{CaCl}_2$ . Pasamos pues a continuación a describir las características texturales de los dos tipos restantes, siguiendo como siempre, la secuencia de aparición de estos al desplazarnos sobre la columna de gel desde la rama del  $\text{Ca}^{2+}$  hacia la del  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Agregados aciculares laminares: Este tipo de precipitados corresponderían con las morfologías H e I de la Fig. 6.1, que denominamos con anterioridad

agregados paralelos y agregados en gota. Ambos están constituidos por fibras policristalinas crecidas en torno a un núcleo probablemente monocristalino, tal y como se mencionó en los capítulos 4 y 6. En los agregados paralelos se produce un apilamiento y desarrollo de estas fibras, en torno al núcleo, siguiendo la dirección de máximo alargamiento de este y de forma paralela a ella. A medida que avanza el crecimiento del agregado, aumenta el tamaño de los cristales que constituyen cada fibra, produciéndose por tanto un proceso de apertura radial de este, lo que originará morfologías en "gota". Ambos tipos morfológicos aparecen emplazados en la columna de gel en posiciones intermedias entre la zona del frente de primer precipitado (F.P.) y la zona de emplazamiento de los agregados en corona.

Si se desarrollan sobre la superficie de la interfase gel/vidrio, aparecen morfologías en doble abanico, con las fibras dispuestas radialmente en torno a la zona central en la que se sitúa el núcleo del agregado; ambos abanicos se disponen de forma simétrica con respecto a este.

Los primeros estadios evolutivos de este tipo de agregados consistirán en un reducido número de fibras más o menos paralelas entre sí y alargadas sobre ambos extremos del núcleo central. El tamaño de estos es de aproximadamente  $10 - 25 \mu$ . En la Fig. 7.24. se observan fibras formadas por tres costillas planares separadas entre sí  $120^\circ$ , que corresponderían con agregados del tipo B que aparece en la Fig. 6.34. El ancho aproximado de cada una de estas fibras es en este caso  $1 - 2 \mu$ , siendo los bordes de cada costilla de perfil aserrado.

En la Fig. 7.25. aparece un agregado en un estadio de mayor evolución, con un tamaño aproximado de  $300 \mu$ , así como un detalle

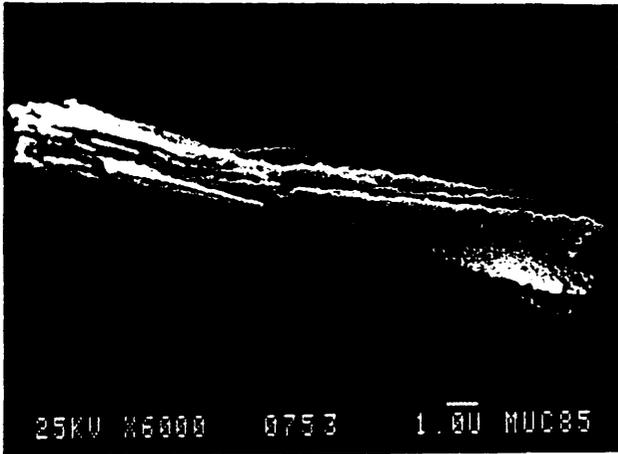


Fig. 7.24. Núcleo precursor de agregados aciculares laminares (M.E.B.)

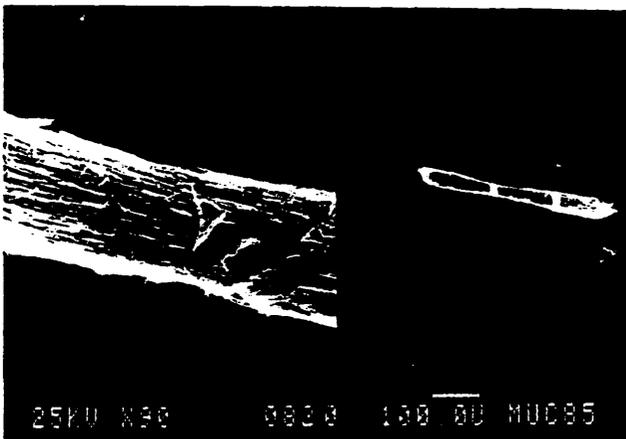


Fig. 7.25. Agregado acicular en un estadio mas evolucionado (M.E.B)

de su zona central, donde se observa la disposición paralela entre las fibras y el eje de máximo alargamiento del agregado. El tipo de fibras que lo constituyen es igual al descrito con anterioridad. Ambos agregados se han desarrollado en el interior del gel.

El segundo posible emplazamiento de la precipitación de estos agregados es, como ya se dijo, la interfase entre el gel y la placa de vidrio del dispositivo experimental, siendo en este donde se produce un mayor desarrollo de ellos, lo que posibilita su mejor estudio. A continuación son expuestas las principales características morfológicas y texturales que este tipo de agregados presenta.

En la Fig. 7.26.A, se muestra un agregado con la característica morfología en abanico constituido por fibras laminares dispuestas radialmente con respecto al núcleo, no presentando ningún tipo de bandeo. Sobre él aparecen restos de gel adheridos a su superficie, siendo claramente diferenciables texturalmente del agregado.

En la Fig. 7.26.B, aparece el extremo de una de las fibras del agregado anterior, observándose la existencia de las tres costillas laminares, separados entre sí aproximadamente  $120^\circ$ . La textura rugosa que aparece sobre la superficie de esta fibra corresponde con partículas de Au del metalizado de la muestra, de un tamaño aproximado de  $0.20\mu$ .

Dentro de este tipo de agregados laminares se pueden diferenciar subtipos, que si bien se basan todos en acículas constituidas por tres costillas laminares, pueden presentar entre sí diferencias texturales. Esta diferenciación corresponde en líneas generales con la zona de emplazamiento del agregado dentro de la columna de gel. En la zona más próxima al frente de la F.P., es decir a la rama del  $\text{CO}_3^-$ , los agregados pre-

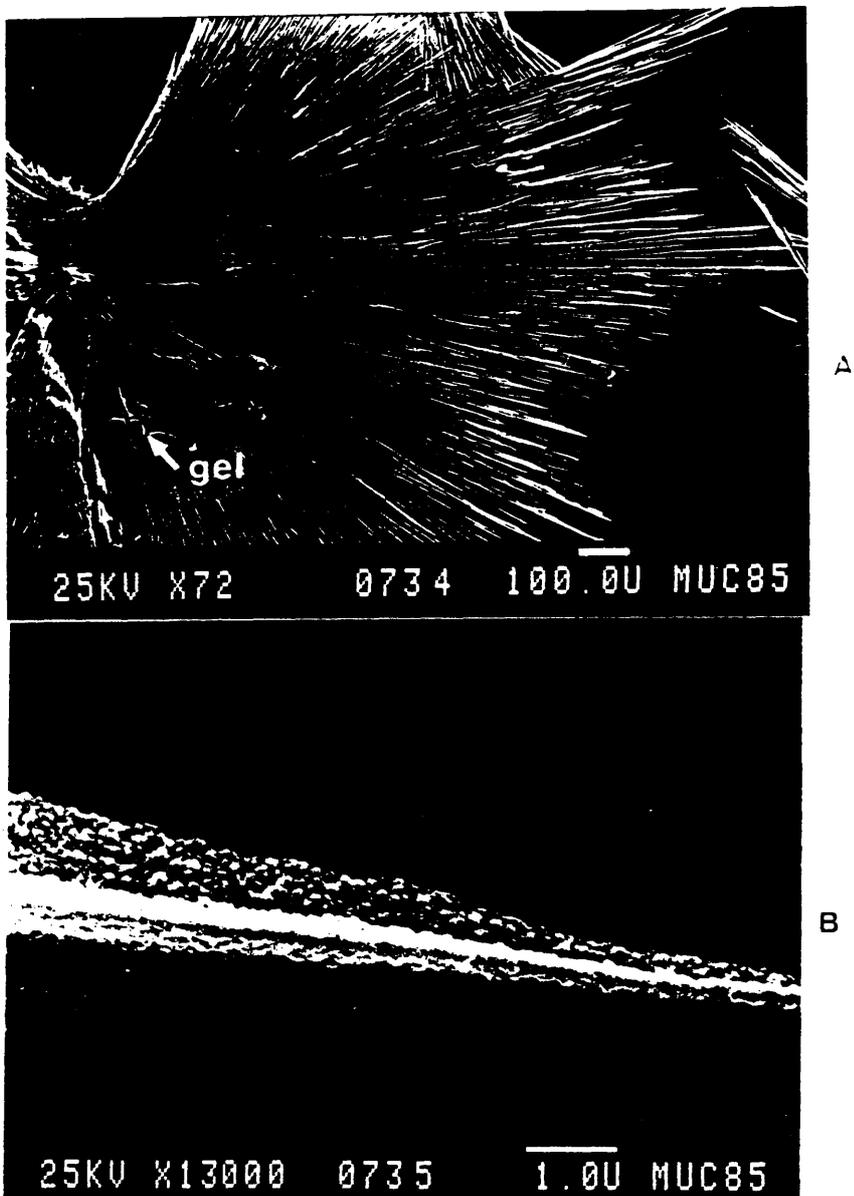


Fig. 7.26. (A) Agregado acicular laminar, sin bandeado. Vista general (M.E.B.).

(B) Detalle de un extremo de una fibra del anterior. El granulado de la superficie corresponde con las partículas de Au del metalizado.

sentan acículas constituidas por costillas de superficie planar y muy poco espesor, siendo muy homogéneas en toda su longitud y presentando sus extremos la misma estructura que el resto, es decir con formas en punta de lanza (Fig. 7.26.B). A medida que nos desplazamos hacia la rama del  $\text{Ca}^{2+}$ , se sigue manteniendo la estructura de acículas formadas por tres costillas, haciéndose estas cada vez más inhomogéneas, aumentando su grosor y apareciendo sobre ellas cristales de Calcita con formas compuestas por romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y  $\{02\bar{2}1\}$ . Estas presentan bordes dentados y extremos con caras planas de romboedro o bien con romboedros del tipo citado. Esta evolución morfológica espacial no fué mencionada en el Capítulo 6 dado que no produce un cambio apreciable en la forma externa del agregado, al menos bajo observación mediante microscopía óptica, siendo necesario para su estudio el empleo de microscopía electrónica de barrido, tal y como desarrollaremos a continuación.

Así pues, si seguimos la evolución de estos agregados comenzando desde la zona más próxima a la rama del  $\text{Ca}^{2+}$  hasta la más cercana a la rama del  $\text{CO}_3^{=}$ , aparecerán primero morfologías como las mostradas en la Fig. 7.27.A, B y C. En (A) se observan varios agregados crecidos sobre la interfase gel/vidrio, mostrando acículas paralelas entre sí y costillas de bordes dentados. En (B) se muestra un detalle de acículas pertenecientes a este tipo de agregados con perfiles dentados en las dos costillas en contacto con el vidrio y una superficie planar en la tercera costilla crecida dentro del gel (S.P. en la foto), cuyas características texturales serán comentadas más adelante. Se ha señalado asimismo la posición del eje  $\bar{3}$  de los cristales que forman la acícula, que coincide con la dirección de alargamiento de la misma. En (C) aparece un detalle de acículas similares a las anteriores, que previamente fueron parcialmente disueltas en HCl. Se observa que cada una de las costillas que forman la acícula está constituida por unidades

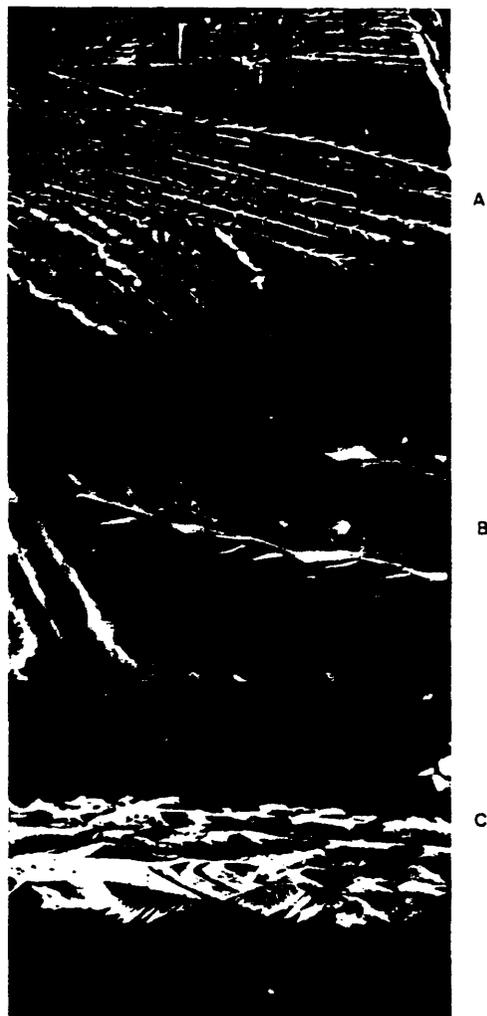


Fig. 7.27. (A,B,C,) Diferentes aspectos de agregados aciculares compuestos, crecidos sobre la interfase gel/vidrio. (M.E.B.).

tabulares de índices  $\{10\bar{1}1\}$  ó  $\{02\bar{2}1\}$ , que se superponen entre sí, según la dirección del eje  $\bar{3}$  del cristal. Este modelo de disposición estructural ha sido descrito con anterioridad para los agregados aciculares compuestos (ver Figs. 7.5. y 7.6.) y es perfectamente válido también para este tipo de agregados laminares.

Un tipo de acículas, parecidas a las ya citadas y asimilables a las que presentan los agregados aciculares compuestos, aparece en la Fig. 7.28.A, en donde se distinguen varias de ellas de diseño irregular. Presentan perfil dentado si están en contacto con el vidrio o la superficie plana ya citada, si la costilla ha crecido dentro del gel. A lo largo de cada acícula se distinguen en la zonas entre costillas, caras planas de romboedros e interpenetramientos entre las unidades de crecimiento correspondientes a dos costillas adyacentes, tal y como ocurría en los agregados compuestos (Fig. 7.4.A). En (B) se muestran los extremos de algunas costillas de este tipo, que a diferencia del descrito en la Fig. 7.26.B, muestra terminaciones con caras planas de romboedro  $\{10\bar{1}1\}$  (Fig. 7.28.C).

Las superficies planas que aparecen en los laterales de costillas crecidas dentro del gel, presentan generalmente texturas similares, es decir, una superficie que define aproximadamente un plano de índice  $\{10\bar{1}0\}$ , pero con textura rugosa (Fig. 7.29.A). Si se observa en detalle una de ellas, correspondiente a una acícula más regular (es decir que presenta una anchura de costillas aproximadamente uniforme y la zona entre dos costillas con superficies planas), aparecen sobre esta superficie unos escalones perpendiculares a la dirección de alargamiento de la costilla que vendrán definidos por caras del tipo  $\{10\bar{1}1\}$ , equivalentes a los planos que forman los dientes de sierra en las costillas crecidas en contacto con el vidrio



Fig. 7.28. (A) Acículas de agregados aciculares compuestos, mostrando interpenetraciones entre las tres costillas que lo componen.

(B) Detalle de la zona de extremos de acículas.

(C) Detalle del anterior, mostrando una cara del tipo  $(10\bar{1}1)$ . (M.E.B.).

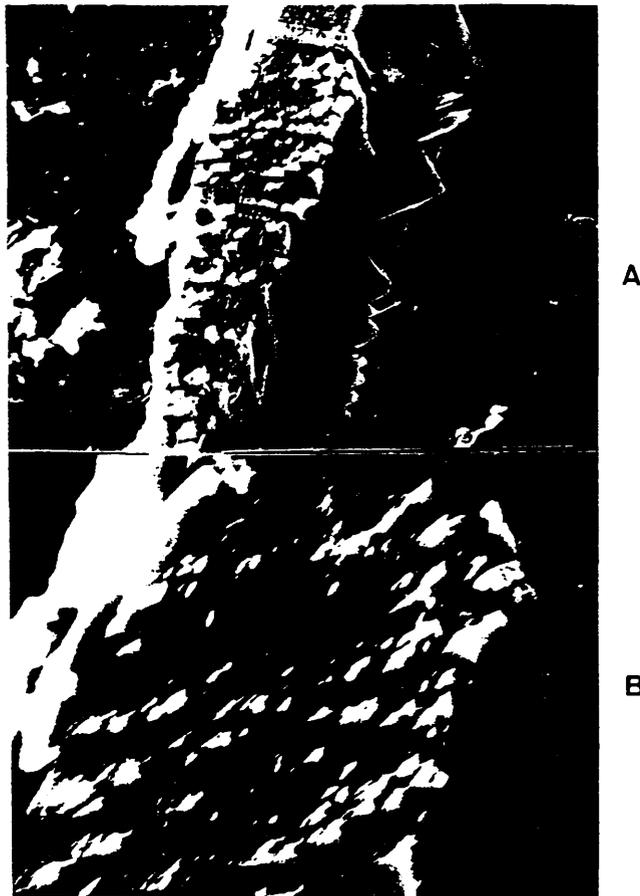


Fig. 7.29. (A) Acícula mostrando la superficie  $(10\bar{1}0)$  en el centro de cada costilla y los escaiones (e) formados sobre esta superficie.  
(B) Detalle de la anterior, mostrando las pequeñas unidades 3-D con caras  $(10\bar{1}1)$ .

((E) en Fig. 7.29.A). Además de estos escalones aparecen microtexturas formadas por pequeños triángulos coincidentes con las mismas caras anteriores que forman parte de los microromboedros que constituyen cada una de las placas de las costillas (ver Fig. 7.4.A), citados en los agregados compuestos (Fig. 7.6.). Este tipo de texturas se muestran en la Fig. 7.29.B y corresponderán con las que aparecen en la Fig. 7.5.(B).

En algunos agregados crecidos en contacto con el vidrio se puede producir un gran desarrollo de las superficies planas ya citadas, que delimitan a una de las costillas de cada acícula. Dado que en todos los casos hasta ahora descritos las acículas se desarrollan de forma paralela a la superficie de la interfase, se pueden originar texturas como la mostrada en la Fig. 7.30.A. En esta foto aparecen acículas de un agregado paralelas entre sí y con las costillas crecidas dentro del gel mostrando una mayor anchura y un perfil en zig-zag o en una sucesión de formas lenticulares. En la Fig. 7.30.B aparece un detalle de la anterior con las superficies  $\{10\bar{1}0\}$  de cada costilla y una estructura laminar en los laterales de esta. Estas láminas policristalinas aparecen a partir de extremos de acículas en crecimiento, pudiéndose originar a partir de su aparición la división de una acícula inicial en dos de ellas, produciéndose un aumento en la anchura del agregado a medida que se desarrolla radialmente, lo que originará las morfologías en abanico que estos presentan.

El último posible subtipo de agregados aciculares laminares es aquel que presenta acículas formadas por tres costillas de poco espesor, perfectamente laminares y con superficies planas; cada una de las tres está perfectamente individualizada de las otras y separada de ellas por un canal recto, es decir, no existen interpenetraciones de las unidades cris-



Fig. 7.30. (A) Agregado acicular crecido sobre la interfase gel/vidrio. Vista general.  
(B) Detalle del anterior, mostrando texturas laminares sobre cada costilla.  
(C) Detalle de las laminas.

talinas de dos costillas adyacentes como ocurría en casos anteriores. El perfil de las costillas no es dentado sino prácticamente rectilíneo. Los extremos de las acículas mantienen la misma morfología disminuyendo tan solo su tamaño (ver Fig. 7.26.B). Estos agregados aparecen en la zona más próxima a la rama del  $\text{CO}_3^{=}$ , es decir en la zona previa al frente de la F.P. ocupada por agregados aciculares fibrosos.

En la Fig. 7.31 se muestra un agrupamiento de varios de estos agregados entrecruzados entre sí, donde se pueden observar los caracteres texturales ya citados. Las líneas que aparecen en las superficies laterales de cada costilla (flecha) corresponden con los límites entre las unidades policristalinas tabulares que la constituyen (ver Fig. 7.5.).

En muchos casos se pueden producir procesos de recrecimiento sobre estos agregados, desarrollándose sobre ellos romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y cristales de caras curvas similares a los ya citados en anteriores apartados. Todos estos pequeños cristales que presentan la morfología de equilibrio pueden aparecer en los extremos de las acículas (Fig. 7.32.A) ó bien sobre las superficies centrales ó laterales de cada costilla (Fig. 7.32.B). En todos los casos, el eje C de los romboedros aparece equiorientado con el eje de máximo alargamiento de la acícula, es decir según la dirección  $[0001]$ , aunque no exista un contacto físico entre los sucesivos romboedros crecidos sobre la misma costilla. Este hecho indica claramente que existe una autoepitaxia entre las unidades cristalinas que constituyen la costilla y los cristales recrecidos posteriormente. En la Fig. 7.32.C, se muestra un detalle de la anterior, con romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  aislados o interpenetrados, siempre según la dirección  $[0001]$  coincidente con el eje  $\bar{3}$  de estos. Todos ellos aparecen sobre la misma costilla de una acícula del agregado. El tipo de crecimiento que estos cristales presentan es un desarrollo 2-D de sus caras, si

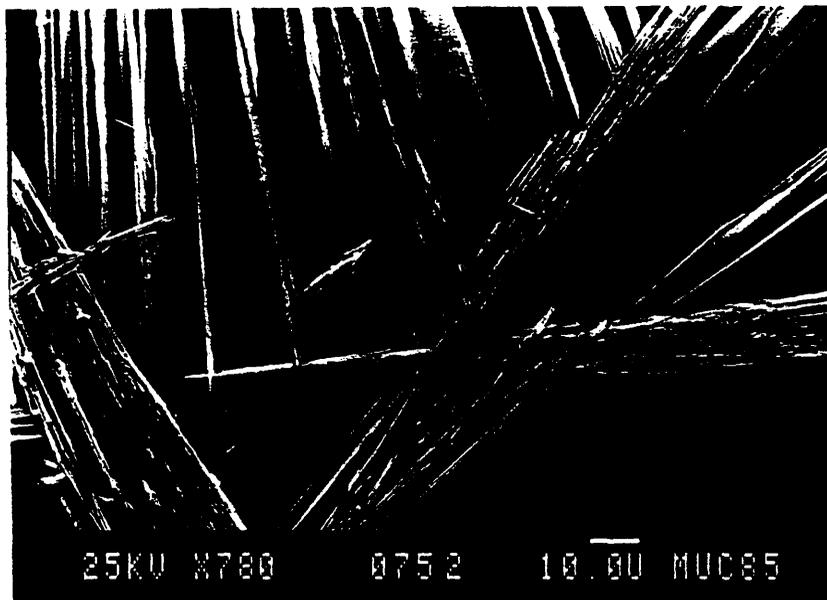


Fig. 7.31. Agregados aciculares laminares (M.E.B.).

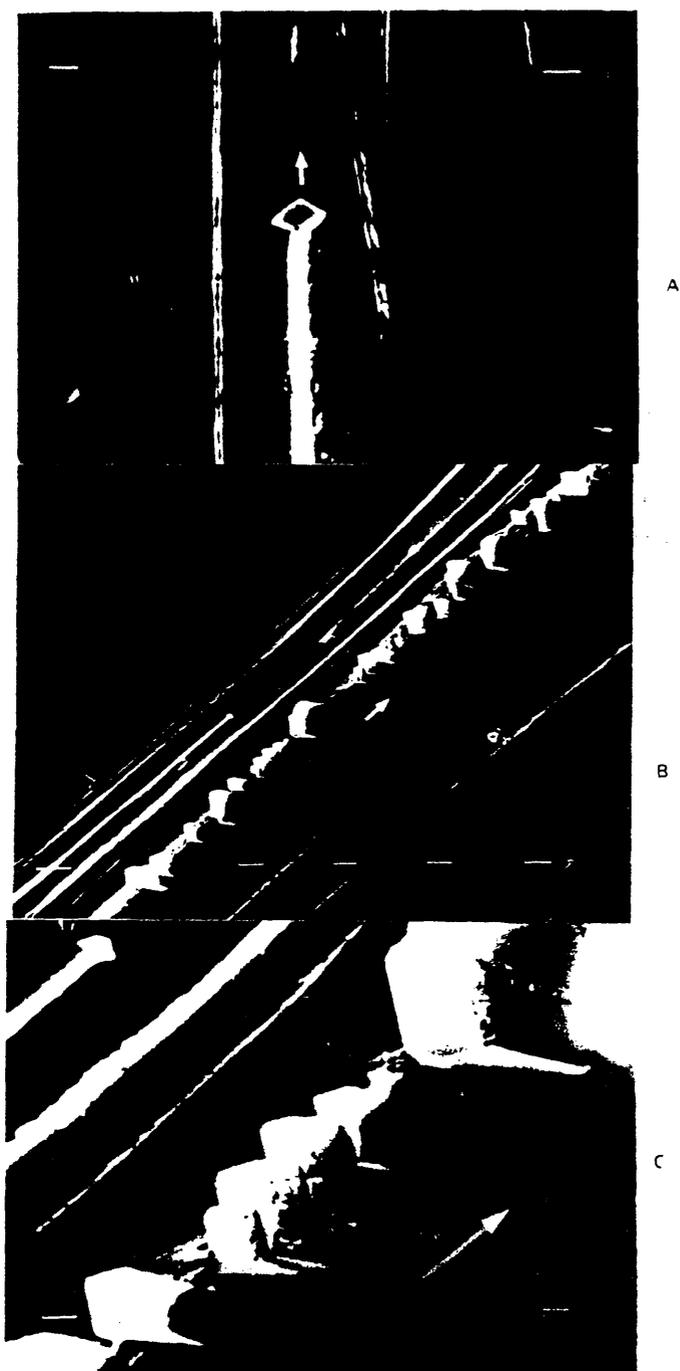


Fig. 7.32. (A) Extremo de una acícula laminar con un romboedro (1011). (M.E.B.).  
 (B) Crecimiento epitáxico de romboedros (1011) sobre la parte lateral de  
 una de las costillas aciculares laminares.  
 (C) Crecimiento de un romboedro (1011) sobre la parte lateral de una de las costillas aciculares laminares.

bien se observan zonas de gran abundancia de huecos en posiciones que corresponderían con caras del tipo  $\{10\bar{1}0\}$ , coincidentes a su vez con la superficie central de la costilla.

Si el proceso de génesis de estas zonas de gran abundancia de huecos se acentúa, las morfologías de equilibrio iniciales (romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ ), pasan a formar cristales de caras curvas como los que aparecen en la Fig. 7.33., consistentes en seis caras planas de índice  $\{10\bar{1}1\}$  y una franja lateral curvada y repleta de multitud de escalones con pequeñas superficies del mismo índice, que correspondería posicionalmente con caras prismáticas del tipo  $\{10\bar{1}0\}$ . Este tipo de cristales puede aparecer al igual que los romboedros de equilibrio, formando apilamientos según la dirección  $[0001]$ , con un tamaño de hasta  $50\mu$ .

Todos los agregados aciculares laminares vistos hasta ahora se han separado en dos grandes grupos: los crecidos dentro del gel y lo que lo hacían en la interfase gel/vidrio, con las acículas dispuestas de forma paralela a esta superficie. A continuación describiremos someramente las características morfológicas y texturales de los agregados de este tipo, crecidos también sobre la interfase gel/vidrio, pero con una disposición de las acículas no paralela a esta superficie. Este tipo de agregados presenta unas morfologías en forma de rosetas tabulares (Fig. 7.34.A), que se desarrollan sobre la interfase. En ellas aparecen las acículas dispuestas de forma paralela entre sí y acabadas en una superficie planar donde se pueden observar sus secciones triangulares con las tres costillas espaciadas entre sí aproximadamente  $120^\circ$  (Fig. 7.34.B). En la parte central de cada "roseta", es posible observar a mayores aumentos la existencia de una zona de núcleo, formada por romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  (Fig. 7.34.C) cuya dirección  $[0001]$  se presenta coincidente con el eje de alargamiento de las acículas.



Fig. 7.33. Crecimientos epitáxicos de cristales de caras curvas, sobre agregados aciculares laminares (M.E.B.).

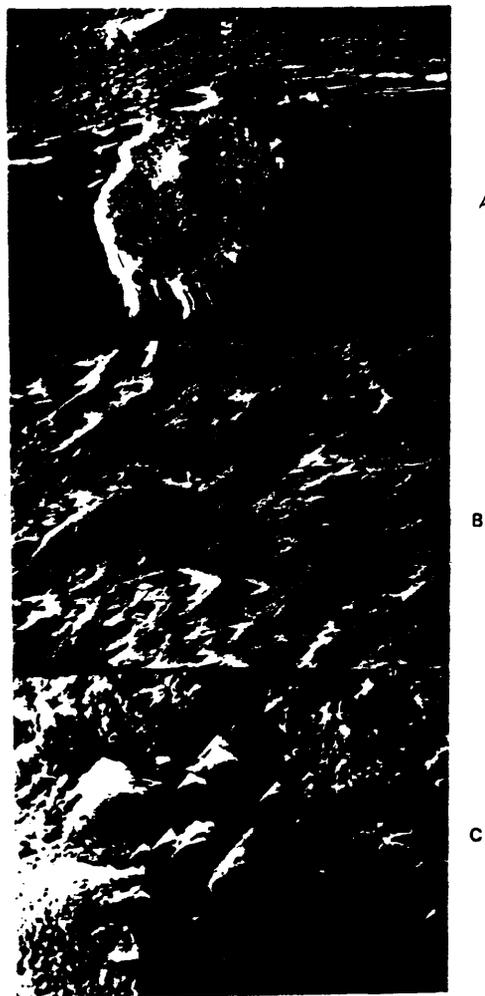


Fig. 7.34. (A) Roseta tabular de agregados aciculares laminares crecidos perpendicularmente con la interfase gel/vidrio.  
(B) Detalle de la superficie superior de la roseta anterior.  
(C) Detalle de la zona de núcleo, mostrando romboedro  $(10\bar{1}1)$ . (M.E.B.)

Agregados aciculares fibrosos: Este tipo de precipitados corresponderían con las morfologías J, K, L, LL y M de la secuencia espacial de la Fig. 6.1., es decir: agregados trilobulados, en "gavilla" o "diábolo" e incluso formas esferulíticas. Todas ellas están basadas en el mismo tipo de unidades cristalinicas, siendo las diferentes morfologías sucesivos pasos evolutivos del mismo tipo morfológico.

En líneas generales, estos agregados están formados por fibras policristalinas, dispuestas por lo general en haces de varias fibras. Cada una de las fibras está formada por una sucesión de romboedros  $\{10\bar{1}\}$  apilados según su dirección  $\{0001\}$ , en torno a la matriz silicatada que constituye el armazón de la fibra (Fig. 6.34.C).

La zona de emplazamiento de estos agregados es la que hemos denominado frente de F.P., es decir, será la más próxima a la rama del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y es la que presenta mayor densidad de precipitados.

Pasaremos a continuación a realizar un análisis textural pormenorizado para cada uno de los tipos morfológicos que constituyen este grupo de agregados.

- Agregados trilobulados: como ya se ha mencionado en anteriores capítulos, este tipo de agregados presenta una morfología externa compuesta de dos pirámides trigonales de sección redondeada unidas por sus vértices y giradas entre sí  $60^\circ$ . Inicialmente se presentan formando seis ramas policristalinas que coincidirán con las aristas de estas pirámides. En la Fig. 7.35.A, aparece la mitad de uno de estos agregados mostrando las tres ramas separadas entre sí aproximadamente  $120^\circ$ , así como la textura fibrosa que estas presentan. Un detalle de la zona central del agregado, correspondiente con su núcleo, aparece en la Fig. 7.35.B, donde se hace más visible la textura

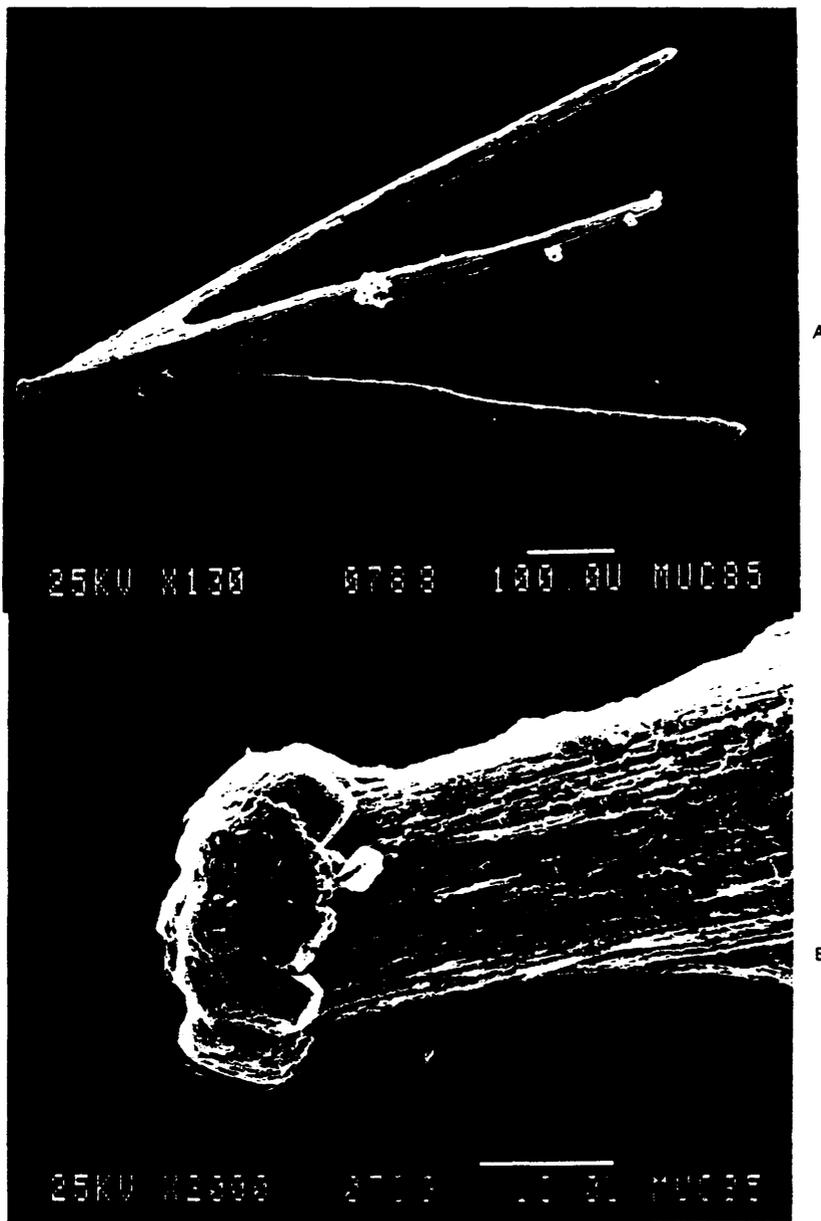


Fig. 7.35. (A) Vista general de la mitad de un agregado trilobulado (M.E.B.).

(B) Detalle de la zona de núcleo del anterior, mostrando cristales de caras curvas en crecimiento epitáxico con el agregado.

de las fibras, dispuestas de forma paralela al agregado, y se observan cristales de caras no-singulares (formados por romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  y una banda lateral curvada) que son producto de un recrecimiento sobre esta zona de núcleo posterior a la formación del agregado. La orientación de estos cristales recrecidos presenta como en otros tipos de agregados, fenómenos de autoepitaxia, con su dirección  $[0001]$  paralela a la de las fibras.

Los siguientes estadios evolutivos presentan morfologías como las que aparecen en la Fig. 7.36, en donde se ha producido un desarrollo lateral de las ramas del agregado, si bien conservando la misma simetría (A y B). Este proceso puede llegar a producir el relleno total de los espacios existentes entre las ramas, generando una morfología formada por dos conos huecos de sección triangular redondeada, girados uno con respecto al otro  $60^\circ$ . En la Fig. 7.36.C, se muestra la mitad de uno de estos agregados, partido por la zona central del núcleo. El tipo de unidades cristalinicas que los constituyen es siempre el mismo, es decir, fibras policristalinicas formadas por romboedros  $\{10\bar{1}1\}$ .

- Agregados en "gavilla" ó "diábolo": están formados por el mismo tipo de fibras anteriormente citadas, dispuestas en forma de "gavilla" o "diábolo". Por lo general, los dos conos que forman el agregado están huecos, desarrollándose las fibras a lo largo de paredes tabulares a modo de empalizadas. Al igual que los tipos anteriores, presentan bandeo concéntrico, si bien éste no es siempre claramente visible por MEB. En la Fig. 7.37.A, se muestra uno de estos agregados crecido dentro del gel a partir de un núcleo situado en la interfase gel/vidrio, de ahí que solo se haya desarrollado uno de los conos (ver Fig. 6.5.D). Presenta bandeo concéntrico y sección circular, con el interior hueco. Si se compara este agregado con el que aparece

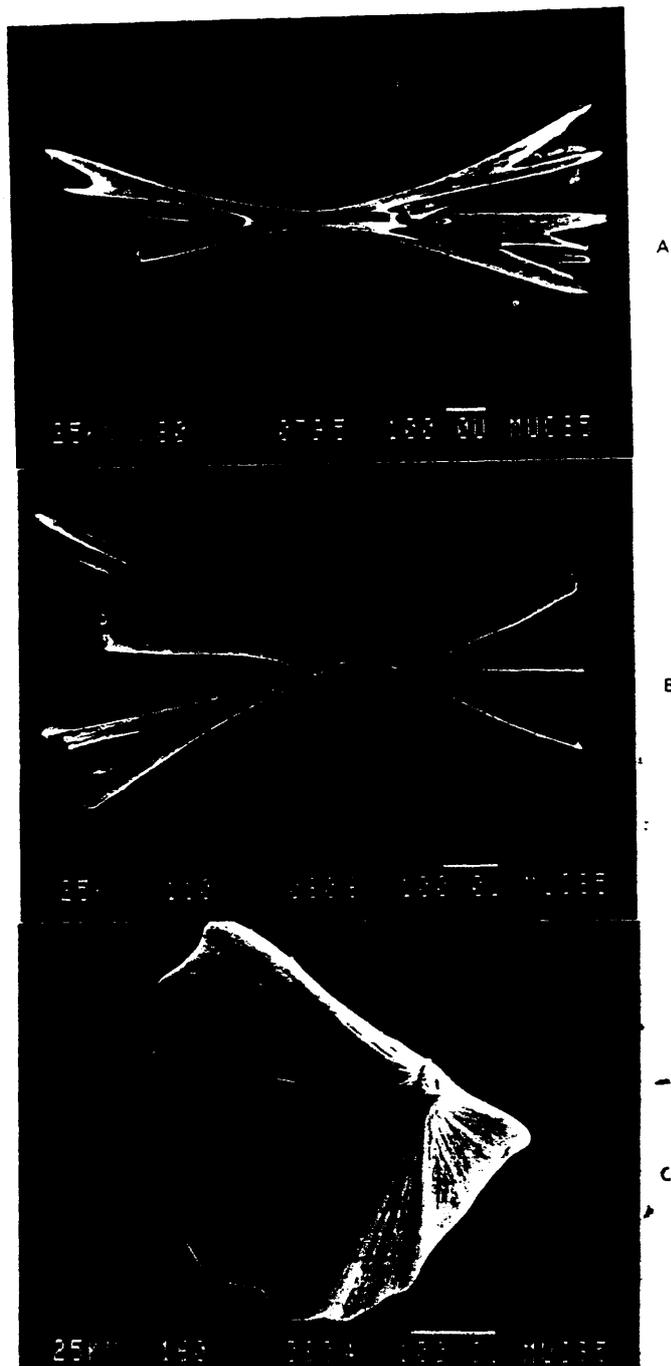


Fig. 7.36. (A,B) Diferentes aspectos de agregados trilobulados.  
(C) Mitad de un agregado en "diábolo". (M.E.B.).



A

B

C

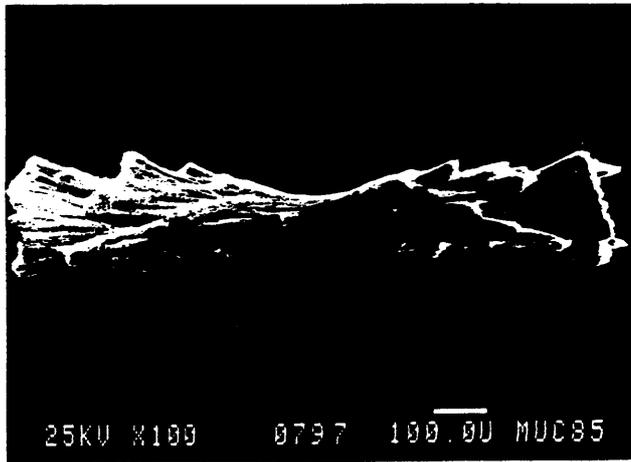
Fig. 7.37. (A) Agregado en "diábolo". (B) Agregado trilobulado.  
(C) Agregado en diábolo, con desarrollo de brazos (M.E.B.), (v. texto).

en la Fig. 7.37.B, crecido en condiciones similares pero perteneciente a los agregados trilobulados, se puede observar que mientras uno presenta una sección circular, el otro la tiene triangular (mostrando una simetría condicionada por un eje  $\bar{3}$ ), siendo ambos huecos y estando constituidos por el mismo tipo de fibras policristalinas.

Sobre los extremos de los agregados en "gavilla" pueden desarrollarse de forma irregular nuevas ramas de fibras, tal y como se muestra en la Fig. 7.37.C, en donde aparece uno de ellos partido por la zona del núcleo.

En ciertos casos pueden aparecer morfologías similares a la anterior pero en las cuales se ha producido el desarrollo del agregado formando una sucesión de conos imbricados entre sí, según su eje de alargamiento. Estos siguen presentando sección circular y bandeado concéntrico, estando constituidos por el mismo tipo de fibras policristalinas que los anteriores. En la Fig. 7.38. A y B, se muestran ejemplos de este tipo de morfologías.

Como ya se dijo con anterioridad, una de las principales características texturales de estos agregados es la presencia de bandeado cuya génesis ha sido ya tratada en el Capítulo 6. Este aparece tanto en morfologías en "gavilla" que presentan extremos homogéneos (Fig. 7.39.A y B), como en las que se han desarrollado de forma irregular originando ramas (Fig. 7.39. C y D). En ambos casos, la unidad cristalina básica es la fibra policristalina formada por romboedros  $\{10\bar{1}\}$ , apilados según su dirección  $[0001]$  (Fig. 7.39.E). Estas fibras se apilan paralelas entre sí, formando una especie de "empalizadas" superpuestas entre sí a lo largo del agregado, o bien en forma de "mazos", cuando sobre los bordes de este aparecen ramas



A



B

Fig. 7.38. (A,B) Diferentes aspectos de agregados en "diábolo" de conos imbricados (M.E.B.).



Fig. 7.39. (A) Agregado en "gavilla" mostrando bandeado.  
(B) Detalle del bandeado.  
(C) Agregado en "gavilla" con desarrollo de ramas.  
(D) Detalle de una rama, mostrando el bandeado.  
(E) Detalle de las fibras policristalinas que forman estos agregados (M.E.B.).

irregulares (Fig. 7.39.D).

Al igual que ocurre con otros tipos de ACMI, los agregados aciculares fibrosos pueden presentar dos emplazamientos dentro de la columna de gel: en el interior del gel, ya comentado y en la interfase gel/vidrio, que pasamos a discutir a continuación.

Cuando un agregado de este tipo comienza a desarrollarse sobre esta interfase, existen varias posibilidades en cuanto a la disposición que presente su núcleo, con respecto a la superficie de esta (ver Fig. 6.7).

Por lo general, la zona de núcleo se dispone de forma aproximadamente paralela a la superficie de la interfase, dando morfologías similares a las ya descritas para los agregados aciculares laminares, es decir en doble abanico. Esta morfología sería similar a la que resultaría tras seccionar longitudinalmente un agregado en "gavilla" crecido dentro del gel, por tanto se conserva la disposición de las fibras y el bandeo en igual posición que en estos.

En la Fig. 7.40.A, aparecen varios de estos agregados crecidos a partir de puntos diferentes de la superficie de la interfase, impactando entre sí a medida que avanza su crecimiento y mostrando un claro bandeo concéntrico, así como microhaces en algunos de los extremos de los agregados. Cada uno de estos microhaces, con un tamaño aproximado de  $100\mu$ , presenta igual morfología que el agregado, disponiéndose en ellos de forma paralela y formando en su zona central huecos lenticulares, que como ya se vió en el Capítulo 6 son lo que hacen ópticamente visible el bandeo (fig. 7.40.B).

Si se observa cualquiera de estos microhaces a

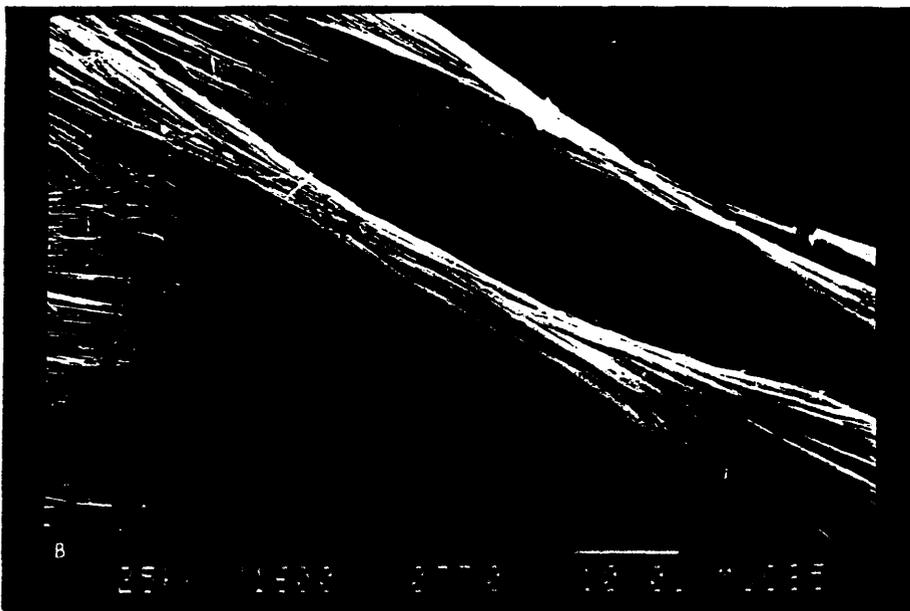
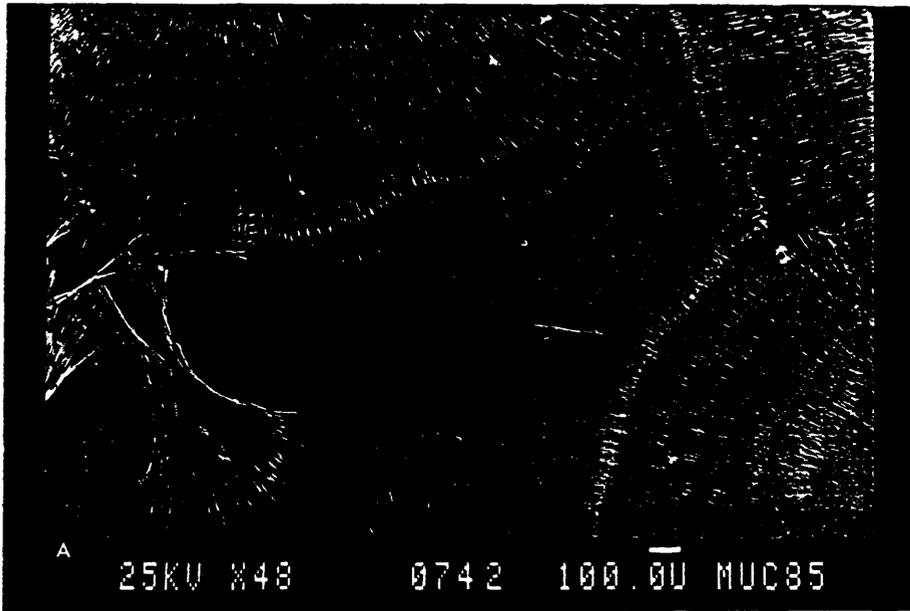


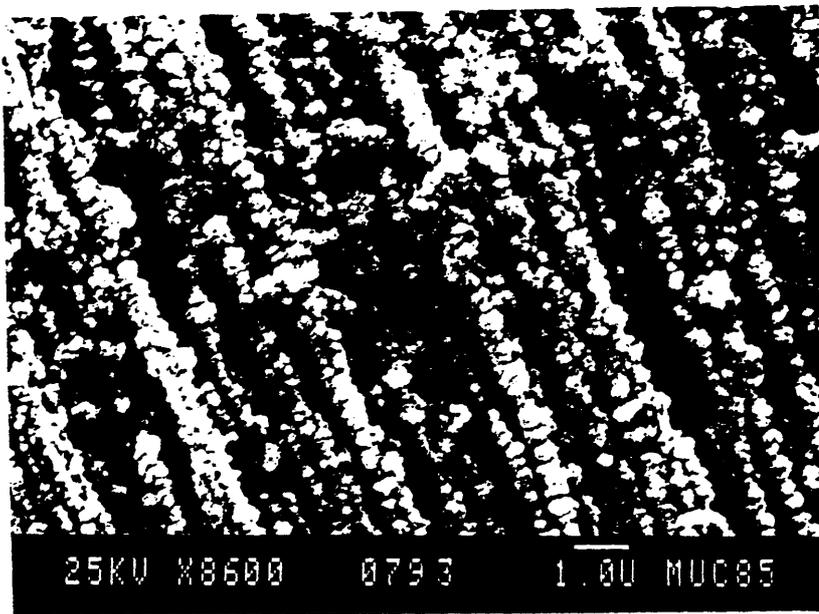
Fig. 7.40. (A) Aspecto general de agregados en gavilla crecidos sobre la interfase gel/vidrio.

(B) Detalle de los microfibrilos formadores del bandeo (M.E.B.).

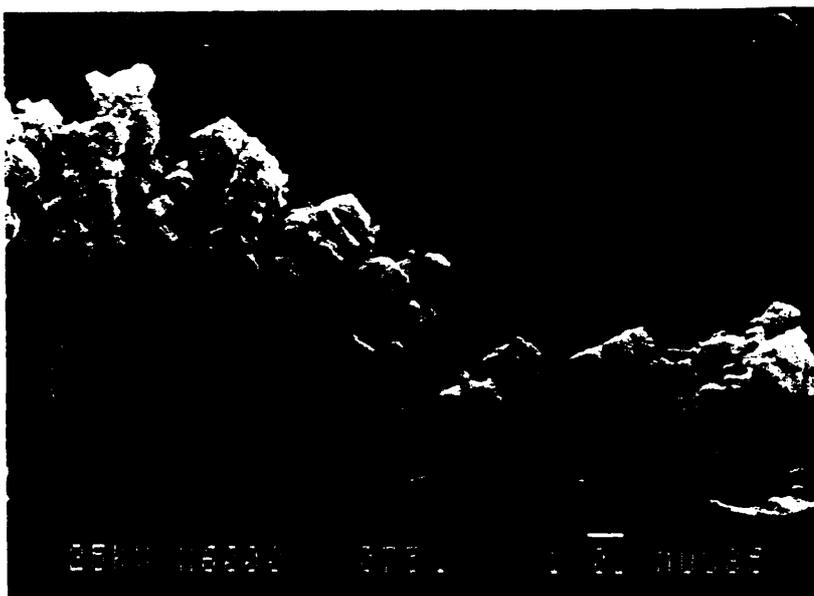
mayor resolución, es posible ver con claridad que están formados por fibras policristalinas (fig. 7.41.A), paralelas entre sí y con respecto a la dirección de alargamiento del agregado, si bien a medida que avanza el crecimiento de este, la disposición tanto de los microhaces como de las fibras que los componen, se hace radial con respecto al núcleo del agregado. El tamaño de los romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  que forman las fibras es por lo general de  $0.1$  a  $0.5\mu$ .

Pueden aparecer sobre el agregado bandas con un mayor tamaño de los cristales, originadas a partir de cambios en las condiciones de sobresaturación del medio. Estas zonas presentan el mismo tipo de romboedros  $\{10\bar{1}1\}$  que el resto del agregado, pero con un tamaño de cristal de  $1 - 3\mu$ . La disposición de estos cristales a lo largo de la fibra es también la misma, es decir, aparecen apilados según la dirección  $[0001]$  y por lo general interpenetrados entre sí (Fig. 7.41.B). Este hecho puede provocar la aparición de superficies planares mal definidas sobre estos grupos de cristales, que corresponderían con índices del tipo  $\{10\bar{1}0\}$  (Fig. 7.41.B).

Sobre las zonas de margen en crecimiento de estos agregados, se puede observar la génesis y desarrollo de las fibras policristalinas. En los primeros estadios del crecimiento de una nueva fibra, no existe por lo general una continuidad física entre los cristales de carbonato que la forman (Fig. 7.42), apareciendo estos dispuestos según una línea pero espaciados entre sí. En estas zonas de la línea no ocupadas por los precipitados carbonatados, aparece tenuemente la fibra, que corresponde con la matriz silicatada difícilmente observable incluso con el uso de MEB. En posteriores estadios evolutivos, sobre estas zonas libres de la fibra se irán desarrollando nuevos romboedros de Calcita hasta llegar a cubrirla prácticamente en su totalidad. Este proceso indica claramente la existencia de una epitaxia entre



A



B

Fig. 7.41. (A) Detalle de las fibras policristalinas de los agregados aciculares fibrosos (M.E.B.) (ver texto).  
(B) Detalle de una zona de banda de mayor densidad de precipitados.



Fig. 7.42. Zona de margen de crecimiento de un agregado en gavilla, con romboedros  $(10\bar{1})$  aparentemente aislados y equiorientados con las fibras del agregado M.E.B. (ver texto).

el substrato silicatado y la fase carbonática del agregado, corroborado anteriormente en base a otros criterios texturales (Fig. 7.32). Asimismo, aparece relacionado con el mecanismo genético que produce el bandeo presente en estos precipitados (ver Capítulo 6).

#### 7.2.8. OTRAS MORFOLOGIAS

Dentro de este grupo se han incluido algunos tipos morfológicos que si bien no presentan en caracter repetitivo a lo largo de las experiencias realizadas, aparecen en algunas de estas y muestran morfologías singulares, muy diferentes de las del resto de los precipitados descritos hasta ahora.

- Agregados en estrella: por lo general presentan morfologías cónicas, constituidas por un cono aplanado de bandas lobuladas sobre el que se desarrollan un número variable de ramas cilíndricas, similares a dedos. La zona central del cono puede presentarse generalmente ocupada por un hueco o bien por otro cono de menor tamaño. En todos los casos, aparece sobre estas morfologías un bandeo concéntrico observable bajo microscopía óptica y MEB (Fig. 7.43.A).

Si se realiza una más detallada observación de las texturas superficiales de estos agregados, mediante MEB (Fig. 7.43.B), se aprecia una textura rugosa e irregular a lo largo de toda la superficie de estos, con un desarrollo de formas microaciculares que tapizan esta. Bajo observación con nicoles cruzados en microscopía óptica, estos agregados presentan la cruz de Malta pseudouniáxica, lo que indica un caracter policristalino.



A



B

Fig. 7.43. (A) Aspecto general de un agregado en estrella.

(B) Detalle del anterior (M.E.B.).

## 8. CONCLUSIONES GENERALES

1. La formación de agregados cristalinos de morfología inducida de  $\text{CaCO}_3$ , en geles a  $\text{pH} = 10$ , es un fenómeno típico de gel de Sílice, no produciéndose esta en otros tipos de geles utilizados y con el mismo  $\text{pH}$  (Agar-Agar, Gelatina, T.M.S.). (Capítulo 2)

2. Este tipo de agregados de  $\text{CaCO}_3$  están constituidos por dos fases cristalinas claramente diferenciadas: una fase carbonatada, de Calcita, y una matriz de naturaleza silicatada, con un bajo grado de cristalinidad. La diferenciación entre ambas es posible en base al ataque químico del agregado mediante  $\text{HCl}$ , disolviéndose la fase carbonatada, mientras que permanece la matriz silicatada, que conserva la morfología inicial del agregado. (Capítulos 2 y 4)

3. Esta matriz es claramente diferenciable de las inclusiones de gel de Sílice en cristales de Calcita, descritas por Henisch (1970), en el crecimiento de este compuesto en geles de Sílice a  $\text{pH} = 5$ . Estas diferencias se ponen de manifiesto tanto por métodos de análisis, difracción de Rayos-X, espectroscopía de infrarrojos, así como por un estudio textural mediante microscopía electrónica de barrido. (Capítulo 5)

4. La matriz silicatada asociada a los ACMI de carbonato cálcico puede ser considerada como un silicato cálcico hidratado de bajo y variable grado de orden a larga distancia. Dicha matriz estaría formada por una estructura laminar desordenada. Cada capa ó lámina puede ser imaginada como un núcleo de calcita o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en la que los oxigenos forman parte de los grupos carbonato en el primer caso o de los grupos hidroxilo en el segundo pero a su vez

algunos de ellos están unidos a iones silicato con diferente grado de polimerización, fundamentalmente  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Entre estas láminas desordenadas existen poros intercristalinos que contienen  $\text{H}_2\text{O}$ , iones  $\text{Ca}^{2+}$  enlaces no saturados y polisilicatos de alto grado de polimerización. Esta estructura propuesta es similar a los productos de hidratación del cemento Portland. (Capítulo 5).

5. Se confirma que la formación de esta matriz silicatada, en geles de Sílice a  $\text{pH} > 8.5$ , está condicionada por dos factores que actúan simultáneamente (García-Ruiz, 1982):

- inestabilidad del gel de Sílice, por encima de valores de  $\text{pH} = 8.5$ , lo que origina la liberación dentro de este de grupos  $\text{SiO}_3$ .
- presencia de un metal alcalinoterreo, difundiendo a través del gel (en este caso  $\text{Ca}^{2+}$ ). (Capítulo 2)

6. El proceso genético que se produce en los ACMI de  $\text{CaCO}_3$  está condicionado por las concentraciones locales de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{=}$  en la columna de gel, a lo largo del tiempo de experiencia. Inicialmente se produciría una reacción entre los grupos  $\text{SiO}_3$  presentes en el gel y los iones  $\text{Ca}^{2+}$  que difunden a través de él para formar finalmente la matriz silicatada. Dado que todo el proceso tiene lugar en un medio acuoso y que la estructura de esta matriz está pobremente ordenada, es fácil que entren en ellas moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y grupos  $\text{CO}_3$ , tanto configuracional como intersticialmente. De hecho, es de esperar un efecto catalizador del  $\text{CO}_3^{=}$  sobre la hidratación del silicato cálcico (Berger et al., 1972) explicable por la naturaleza del producto obtenido tal como se propone en el punto 4 de estas conclusiones. La precipitación de la fase carbonatada (Calcita) estará regida por la condición normal para que esta se produzca,

es decir, que el producto de actividad iónica de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en un punto determinado de la columna de gel, sea mayor al producto de solubilidad crítico de la calcita en el caso de nucleación y el producto de actividad crítica para la nucleación bidimensional en el caso de crecimiento. (Capítulo 4).

7. El proceso de nucleación de la fase silicatada tiene lugar en la región de nucleación no-clásica, dada la baja solubilidad de esta, presentándose como partículas de baja ordenación estructural. La matriz silicatada puede actuar durante este proceso de precipitación, como substrato de nucleación para la fase carbonatada, produciéndose un crecimiento epitáxico entre ambas que estaría regido por sucesivos ciclos de precipitación: matriz-carbonato-matriz. (Apdo. 6.5.).

8. La formación de los ACMI de  $\text{CaCO}_3$  en geles de Sílice a  $\text{pH} = 10$  está condicionada por la presencia de dos fases claramente diferenciables: por una parte, una matriz silicatada, pobremente cristalina y con un desarrollo preferentemente bidimensional, y por otra, una fase carbonatada, cristalina y con un desarrollo 3-D. Entre ambas existen relaciones epitáxicas comprobadas experimentalmente y esperadas de la naturaleza cristaloquímica de ambas fases. (Capítulos 5 y 7).

9. La aparición y formación de la matriz silicatada sólo es posible en presencia de iones metálicos (en este caso  $\text{Ca}^{2+}$ ), que actúan como enlace entre las cadenas de silicato libres en el gel. La difusión a través del gel de la solución portadora del  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CaCl}_2$ ) condicionará la formación del compuesto silicatado, así como su evolución química y procesos de hidratación y envejeci-

miento, tanto espacial como temporalmente. Este proceso implica diferentes grados de ordenación estructural de la matriz silicatada a lo largo de la columna de gel, lo que provoca diferentes grados de influencia sobre la morfogénesis de las unidades de  $\text{CaCO}_3$  que precipitan simultáneamente con ella. El proceso anteriormente descrito explica la diversidad morfológica espacial de los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  obtenidos. (Capítulo 5).

10. Han sido definidas las secuencias de crecimiento espaciales y temporales de los principales tipos morfológicos que presentan los precipitados de  $\text{CaCO}_3$ , obtenidos en gel de Sílice a  $\text{pH} = 10$ , así como sus zonas de emplazamiento dentro de la columna de difusión. (Capítulo 6).

11. El tipo morfológico mostrado por los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  depende del grado de influencia de cada una de las dos fases presentes, por tanto:

- si predomina la fase carbonatada (Calcita), la morfología de los precipitados resultantes muestra predominantemente caracteres cristalográficos propios de este compuesto → Precipitación de romboedros y cristales de caras curvas.
- Si predomina la fase silicatada (matriz), la morfología de los precipitados es del tipo ACMI, presentando una simetría no cristalográfica.

Entre ambos extremos existen morfologías que representan a estadios intermedios entre ellos (Capítulo 6).

12. El bandeo observado en algunos agregados aciculares de morfología inducida ha sido explicado como alternancias de zonas de alta y baja densidad de partículas. Cada banda corresponde a su vez a microagregados que guardan

similitud morfológica con el conjunto. Se propone que el mecanismo de formación de dichas bandas es un compromiso entre el transporte por difusión hacia el frente del agregado y la capacidad de estos de adsorber las unidades de crecimiento transportadas. En el ciclo de histéresis así creado, pueden existir zonas de velocidad de crecimiento cero, lo que conlleva nucleaciones intermitentes de  $\text{CaCO}_3$ . (Capítulo 6).

13. Se han descrito los tres tipos de agregados aciculares de morfología inducida que han sido encontrados en geles de Sílice a  $\text{pH} = 10$ . (Apdo. 6.7.). Sus procesos morfogénéticos han sido detenidamente estudiados y se han propuesto los correspondientes modelos texturales de cada uno de ellos (Capítulo 7).

14. Finalmente, cabe mencionarse que se han desarrollado nuevos dispositivos experimentales, variantes de la técnica de crecimiento en tubo en "U", que permiten mejorar la observación microscópica y el estudio mediante fotodensitometría de los procesos de precipitación que tienen lugar durante las experiencias, así como facilitar ostensiblemente la extracción de los precipitados una vez finalizadas estas. (Apdos. 1.2. y 4.1.).

## 9. BIBLIOGRAFIA

- Adler, H.H.; Kerr, P.F. (1962). "Infrared study of aragonite and calcite".  
Am. Mineral., 47, 700-717.
- Akin, G.W.; Lagerwerff, J.V. (1965). "Calcium carbonate equilibria in aqueous solutions open to the air. I. The solubility of calcite in relation to the ionic strength". Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 343-352.
- Albright, J.N. (1971). Am. Mineral. 56, 620-624.
- Alexanderson, T. (1972) "Intragranular growth of marine aragonite and Hg-calcite: evidence of precipitation from supersaturated seawater". J. Sed. Petrol., 42, 441-460.
- Angino, E.E. (1967). "Far infrared (500-300  $\text{cm}^{-1}$ ) spectra of some carbonate minerals". Am. Mineral., 52, 137-148.
- Arend, H.; Connelly, J.J. (1982) "Tetramethoxysilane as gel forming agent in crystal growth". J. Crystal Growth, 56, 642-644.
- Arend, H.; Huber, W. (1972) "On a new hybrid gel technique of single crystal growth ( $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{I}_6$ )". J. Crystal Growth 12, 179-180.
- Arora, S.K. (1981). "Advances in gel growth: a review". Prog. Crystal Growth Charact. 4, 345-378.

- Baker, P.A.; Kastner, M. (1981). "Constraints on the formation of sedimentary dolomite". *Science*, 213, 214-216.
- Balascio, J.F. ; White, W.B. (1974). *J. Crystal Growth*, 23, 101.
- Banks, E.R.; Chianelly, P.; Pinto, Pintochovsky, E. (1973). "The growth of alkaline earth ortophosphates in gelatine gels". *J. Crystal Growth*, 18, 185-190.
- Barber, P.G.; Simpson, N.R. (1985). "A clarified gel for crystal growth". *J. Crystal Growth*, 73, 400-402.
- Barta, C.; Zemlicka, J; Rene, V. (1971) "Growth of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  crystals in gels". *J. Crystal Growth*, 10, 158-162.
- Bathurst, R.G.C. (1964). "The replacement of aragonite by calcite in the molluscan shell wall". En *Approaches to Paleocology*, eds. Imbrie, J. y Newall, N. John Wiley & Sons, New York, pp. 357-376.
- Bathurst, R.G.C. (1975) "Carbonate sediments and their diagenesis". Ed. Elsevier Scient. Publ. Co. Amsterdam, p. 658.
- Berger, R.L.; Young, J.F.; Leung, K. (1972) "Acceleration of hydration of calcium silicates by carbon dioxide treatment". *Nature*, 240, 16-18.

- Berner, R.A. (1975). "The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from seawater". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 489-504.
- Birchall, J.D.; Howard, A.J.; Bailey, J.E. (1978). "On the hydration of Portland Cement". *Proc. R. Soc. Lond.*, 360, 445-453.
- Bischoff, J.L. (1968) citado en Dragonne et al. (1975).
- Bischoff, J.L. (1969). "Temperature controls on aragonite-calcite transformation in aqueous solution". *Am. Mineral.*, 54, 149-155.
- Bischoff, J.L.; Fyfe, W.S. (1968). "The aragonite-calcite transformation". *Am. J. Sci.*, 266, 65-79.
- Blank, Z.; Speyer, D.M.; Brenner, W.; Okamoto, Y. (1967). "Growth of single crystals of silver halides in silica gels at near ambient temperatures". *Nature*, 216, 1103-1104.
- Boettcher, A.L.; Wyllie, P.J. (1968) "The calcite-aragonite transition measured in the system  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ". *J. Geol.*, 76, 314-330.
- Boggild, O.B. (1930). "The shell structure of molluscs". *Danske Vidensk. Selsk. Skrift.*, 9, 235-326.
- Bourgeois (1886) Citado en Dragonne et al. (1975).

- Bradbury, C., Callaway, P.M.; Double, D.D. (1976). "The conversion of high alumina cement/concrete". *Mat. Sci. Eng.*, 23, 43-53.
- Brar, N.S.; Schloessin, H.H. (1979). "Effects of pressure, temperature, and grain size on the kinetics of the calcite-aragonite transformation". *Canadian J. Earth Sci.*, 16, 1402-1418.
- Brar, N.S.; Schloessin, H.H. (1981). "Nucleation and growth of aragonite in a calcite single crystal". *Phase Transitions*, 1, 299-323.
- Bratter, P.; Moller, P.; Rosick, U. (1972). "On the equilibrium of coexisting sedimentary carbonates". *Earth Planet Sci. Lett.*, 14, 50-54.
- Brissot, J.J.; Belin, C. (1971) "Preparation of artificial calcite single crystals by solvent zone melting". *J. Crystal Growth*, 8, 213-215.
- Britton, H.T.S. (1927) "The soluble alkaline-earth aluminates". *J. Chem. Soc.*, 1, 422-436.
- Brooks (1950) citado por Dragonne et al. (1975).
- Brunauer, S.; Greenberg, S.A. (1962) "The hydration of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate at room temperature". *En Chemistry of Cement*, Vol. 1, 135. National Bureau of Standards Monograph 43.

- Busenberg, E.; Plummer, L.N. (1983). "A comparative study of the dissolution and precipitation kinetics of calcite and aragonite". U.S. Geol. Survey Report
- Cailleau, P.; Girou, A.; Humbert, L.; Jacquin, C.; Roques, H. (1982). "Formation of physical-chemical conditions of carbonate cements: experimental approaches". *Est. geol.*, 38, 233.
- Carlson, W.D. (1983). "Aragonite-calcite nucleation kinetics: an application and extension of Avrami transformation theory". *J. Geol.*, 91, 57-71.
- Carter, H.V. (1873). "The microscopic structure and mode of formation of urinary calculi". Churchill, London.
- Chafetz, H.S., Folk, R.L. (1984) "Travertines: depositional morphology and the bacterially constructed constituents". *J. Sediment. Petrol.*, 54, 289-316.
- Chave, K.E. (1965). "Calcium carbonate: association with organic matter in surface seawater". *Science*, 148, 1723-1724.
- Chave, K.E.; Smith, S.V.; Roy, K.J. (1972). "Carbonate production by coral reefs". *Marine Geol.*, 12, 123-140.
- Chave, K.E.; Suess, E. (1970). "Calcium carbonate saturation in sea-water". *Limnol. and Oceanogr.* 15, 633-637.

- Chessin, N.; Hamilton, W.C.; Post, B. (1965). "Position and thermal parameters of oxygen atoms in calcite". *Acta Crystallogr.*, 18, 689-693.
- Cho, S.A.; Gomez, J.A.; Camisotti, R.; Ohep, J.C. (1977). "Growth of BaMoO<sub>4</sub> and BaCO crystals in silica gel media". *J. Mat. Science*, 12, 816-822.
- Ciach, T.D.; Gillot, J.E.; Swenson, E.G.; Sereda, P.J. (1971). "Microstructure of calcium silicate hydrates". *Cement Concrete Res.*, 1, 13-25.
- Copeland, L.E.; Kantro, D.L.; Verbeck, G. (1962). "Chemistry of hydration of Portland Cement". En *Chemistry of Cement*, Vol. 1, 429. National Bureau of Standards Monograph 43.
- Craido, J.M.; Trillo, J.M. (1975). "Effects of mechanical grinding on the texture and structure of calcium carbonate". *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 961-966.
- Crawford, W.A.; Hoersch, A.L. (1972). "Calcite-aragonite equilibrium from 50°C to 150°C". *Am. Mineral.*, 57, 995-998.
- Currey, J.D. (1976). "Esqueletos animales". *Cuadernos de Biología*. Ed. Omega. Barcelona.
- Dasgupta, D.R. (1964). "The oriented transformation of aragonite into calcite". *Mineral. Mag.*, 33, 924-928.

- Davis, B.L.; Adams, L.H. (1965). "Kinetics of the calcite-aragonite transformation". *J. Geophys. Res.*, 70, 433-441.
- De Boer, R.B. (1977). "Influence of seed crystals on the precipitation of calcite and aragonite". *Am.J. Sci.*, 277, 38-60.
- Decottignies, M.; Phalippou, J.; Zarzycki, J. (1978). "Synthesis of glasses by hot-pressing of gels". *J. Mat. Sci.*, 13, 2605-2618.
- Deer; Howie; Zussman (1962) citado en Dragonne et al. (1975).
- De Keyser, W.L., Degueudre, L. (1950). "Contribution a l'étude de la formation de la calcite, aragonite et vaterite". *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 59, 40-71.
- Dennis, J.; Hensch, H.K. (1967). "Nucleation and growth of crystals in gels". *J. Electrochem. Soc.*, 114, 263-266.
- Dennis, J.; Hensch, H.K.; Cherin, P. (1965). *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1240.
- Desai, C.C.; George, K.V. (1981). "Growth and etching of calcite crystals". *Cryst. Res. Technol.* 16, 323-328.
- Devery, D.M.; Ehlmann, A.J. (1981) "Morphological changes in a series of synthetic Mg-calcites". *Am. Mineral.*, 66, 592-595.

Dickens; Brown (1970). Citado en Dragonne et al. (1975).

Dominguez Bella, S.; Garcia-Ruiz, J.M. (1983). "Agregados cristalinos de morfología inducida de Carbonato Cálcico. I. Secuencias morfológicas a pH 10". Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. (Geol.), 81, 173-185.

Dominguez Bella, S; Garcia-Ruiz, J.M.; Caballero Lopez, M.A. (1985). "Crecimiento de monocristales de Calcita en geles de T.M.S. a pH 7 bajo condiciones ambientales de P y T". Bol. Soc. Española Mineralogía, 8, 23-27.

D'Ord (1873). Citado en Carter, H.V. (1873).

Double, D.D.; Hellowell, A. (1976). "The hydration of Portland Cement". Nature 261, 486.

Dragonne, D.; Duval, F.; Garreau, J.; Girou, A.; Humbert, L.; Roques, H. (1975) "Genese experimentale et naturelle des carbonates de calcium". Informe del Instituto Francés del Petroleo

Duedall, I.W. (1972) "The partial molar volume of calcium carbonate in sea-water". Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 729-734.

Edmond, J.M.; Gieskes, J.M.T. (1970). "On the calculation of the degree of stimulation of sea water with respect to calcium carbonate under in situ conditions". Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 1261-1291.

- Ferguson, J.; Bubela, B.; Davies, P.J. (1978). "Synthesis and possible mechanism of formation of radial carbonate ooids". *Chem. Geol.*, 22, 285-308.
- Fisher, L.W.; Simons, F.L. (1926). "Applications of colloid chemistry to mineralogy. Part I. Preliminary report". *Am. Mineral.*, 11, 124-130.
- Fisher, L.W.; Simons, F.L. (1926) "Applications of colloid chemistry to mineralogy. Part II. Studies of crystal growth in silica gel". *Am. Mineral.*, 11, 200-206.
- Folk, R.; Chafetz, H.; Tiezzi, P. (1985). "Bizarre forms of depositional and diagenetic calcite in hot-spring travertines, Central Italy". *J. Sedim. Petrology*, 349-369.
- Franke, W.; Lenk, K.; Ittyachen, M.A.; Monahan Pillai, K. (1981). "The morphology of cerussite  $PbCO_3$  grown in Silica gel and on hydrothermal conditions". *J. Crystal Growth*, 51, 309-313.
- Gammage, R.B.; Glasson, D.R. (1976). "The effect of grinding on the polymorphs of calcium carbonate". *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 396-401.
- Garcia-Ruiz, J.M. (1980) "Teoría del crecimiento de cristales en geles. Precipitación polimórfica y agregados cristalinos de morfología inducida". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

- Garcia-Ruiz, J.M. (1982). "Crystal growth in gels. A laboratory analogous of the natural crystallization". *Estudios geol.*, 38, 209-225.
- Garcia-Ruiz, J.M. (1985). "On the formation of induced morphology crystal aggregates". *J. Crystal Growth*, 73, 251-262.
- Garcia-Ruiz, J.M. (1985). "Growth history of PbS single crystals at room temperature". *J. Crystal Growth* (en prensa).
- Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1979). "Crecimiento de cristales en geles II. Nueva variante". *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)*, 77, 101-119.
- Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1980). "Sobre la precipitación polimórfica del carbonato cálcico". *Estudios geol.*, 36, 193-200.
- Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1981 a) "Crystal aggregates with induced morphologies grown by silica gel technique". *Bull. Mineral.*, 104, 107-113.
- Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1981 b) "Morphological aspects of some symmetrical crystal aggregates grown by silica gel technique". *J. Crystal Growth*, 55, 379-383.
- Garcia-Ruiz, J.M.; Dieguez, E.; Cintas, A. (1985). "On the growth of KDP and KDP:Hf single crystals by the gel technique". *Mat. Res. Bull.*, 20, 1157-1163.

García-Ruiz, J.M.; Miguez, F. (1982). "Condiciones de formación del primer precipitado en la técnica del gel de Sílice". *Estudios geol.*, 38, 3-14.

García-Ruiz, J.M.; Prieto, M.; Amorós, J.L. (1979). "Sobre la influencia del transporte en la formación de caras curvas en cristales. II. Contrastación experimental". *Estudios geol.*, 35, 449-457.

Garrels, R.M. (1982). "Chemical equilibrium in sedimentary systems". *Estudios geol.*, 38, 289-294.

Gibson (1925). Citado en Dragonne et al. (1975).

Gillet, P.; Madon, M. (1982). "Une modele de dislocations pour la transition aragonite-calcite". *Bull. Mineral.*, 105, 590-597.

Girou, A. (1970). "Etude de la cinétique de précipitations des carbonates de calcium en phase aqueuse". Tesis Doctoral. Universidad de Toulouse.

Girou, A. (1971). Citado en Dragonne et al. (1975).

Girou, A.; Roques, H. (1971) "Etude théorique de la cinétique de précipitation des carbonates de calcium". *Ann. Speleologie* 26, 23-36.

Glasser, L.S.D. (1979). "Osmotic pressure and the swelling of gels". *Cement Concrete Res.*, 9, 515-517.

- Glober-Sippel (1967). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Goggetheim y Bahnck (1974). Citado en Garcia-Ruiz (1980).
- Goldsmidt, V. (1913). "Atlas der Krystallformen". Heidelberg. Carl Winters University. Band 2.
- Gwinnell, R.F. (1913). "Calcite crystals from a water tank". Min. Mag., 16, 343-347.
- Halberstad, E.S.; Henisch, H.K. (1968). "Experiments on crystal growth in gels". J. Crystal Growth, 3/4, 363-366.
- Halstead, P.E.; Lawrence, C.D. (1962) "Kinetics of reaction in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ". En Chemistry of Cement, Vol. 1, 321-325. National Bureau of Standards Monograph 43.
- Heath, G.R.; Culberson, C. (1970). "Calcite: degree of saturation, rate of dissolution and the compensation depth in the deep oceans". Geol. Soc. Am. Bull., 81, 3157-3160.
- Heller, L.; Taylor, H.F.W. (1956). "Crystallographic data for the calcium silicates" H.M. Stationery Office, London.
- Henisch, H.K. (1970). "Crystal growth in gels". Pennsylvania University Press.

- Henisch, H.K.; Dennis, J.; Hanoka, J.I. (1965). "Crystal growth in gels".  
J. Phys. Chem. Solids, 26, 493-500.
- Holmes, H.N. (1917). "The formation of crystals in gels". J. Phys. Chem.,  
21, 709-733.
- Horowitz, A.S.; Potter, P.E. (1971). "Introductory petrography of fossils".  
Springer-Verlag, New York.
- House, W.A. (1981). "Kinetics of crystallization of calcite from calcium bi-  
carbonate solutions". J. Chem. Soc. Faraday Trans., 77, 341-359.
- House, W.A.; Tutton, J.A. (1982). "An investigation of the heterogeneous nu-  
cleation of calcite". J. Crystal Growth, 56, 699-710.
- Huang, C.K.; Kerr, P.F. (1960). "Infrared study of the carbonate minerals".  
Am. Mineral., 45, 311-324.
- Hume; Jopley (1926). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Hunt, C.M. (1962). "Infrared absorption of some compounds in the  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$   
system". En Chemistry of Cement, Vol. 1, 297-304. National Bureau  
of Standards Monograph 43.
- Hunt, J.M.; Wisherd, M.P.; Bonham, L.C. (1950). "Infrared absorption spectra  
of minerals and other inorganic compounds". Anal. Chem., 22,  
1478-1497.

- Ikornikova, N.Y. (1971). "Hydrothermal synthesis of crystals". Consultants Bureau, New York, p.80.
- Iler, R.K. (1979). "The chemistry of silica". Ed. John Wiley & Sons, New York.
- Jackson, T.A.; Bischoff, J.L. (1971). "The influence of amino acids on the kinetics of the recrystallization of aragonite to calcite". *J. Geol.*, 79, 493-497.
- Jamieson, J.C. (1953). "Phase equilibrium in the system calcite-aragonite". *J. Chem. Phys.*, 21, 1385-1390.
- Kamhi, S. (1963). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Karniewicz, J.; Wiktorowska, B. (1980). "The crystal growth in gels". *Kristall u. Technik*, 15, 1227-1235.
- Katz, A. (1973). "The interaction of magnesium with calcite during crystal growth at 25°-90°C and one atmosphere". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1563-1586.
- Kazmierczak, T.F.; Thompson, M.B.; Nancollas, G.H. (1982). "Crystal growth of calcium carbonate: a controlled composition kinetic study". *J. Phys. Chem.* 86, 103-107.
- Keir, R.S. (1980). "The dissolution kinetics of biogenic calcium carbonates in seawater". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 241-252.

- Kendall, A.C.; Tucker, M.E. (1973). "Radial fibrous calcite: a replacement after acicular carbonate". *Sedimentology*, 20, 365-389.
- Kinloch, D.R.; Belt, R.F.; Puttback, R.C. (1974). "Hydrothermal growth of calcite in large autoclaves". *J. Crystal Growth*, 24/25, 610-613.
- Kinsman; Holland (1962). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Kirov, G.K. (1968). "Über die Möglichkeiten der Diffusionsverfahren bei der Kristallzucht (I). Theoretischer Teil". *Kristall u. Technik*, 3, 573-581.
- Kirov, G.K. (1972). "On the diffusion method for growing crystals". *J. Crystal Growth*, 15, 102-106.
- Kirov, G.K.; Vesselinov, I.; Cherneva, Z. (1972). "Conditions of formation of calcite crystals of tabular and acute rhombohedral habits". *Kristall u. Technik*, 7, 497-509.
- Kitano, Y. (1966). "Synthesis of magnesium calcites at low temperatures and pressures". *J. Earth Sci. Nagoya University.*, 14, 1-38.
- Kitano, Y. (1971). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Kitano, Y.; Hood, D.W. (1962). "Calcium carbonate crystals formed from seawater by inorganic process". *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 18, 141-145.

- Kitano, Y.; Hood, D.W. (1965). "The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 29, 29-41.
- Klem, W.A., Berger, R.L. (1972). "Accelerated curing of cementitious systems by carbon dioxide. Part I. Portland Cement". *Cement Concrete Res.*, 2, 567-576.
- Krishnan, S.; Gnanam, F.D.; Ramasamy, P.; Laddha, G.S. (1981). "Influence of impurity on rhythmic crystallization of calcium carbonate in Agar gel". *Cryst. Res. Technol.*, 16, 1103-1110.
- Kurczyk, H.G.; Schwiete, H.E. (1962). "Concerning the hydration products of  $C_3S$  and  $\beta$ - $C_2S$ ". En *Chemistry of Cement*, Vol. 1, 349-358. National Bureau of Standards Monograph 43.
- Lafon, G.M. (1970). "Calcium complexing with carbonate ions in aqueous solutions at 25°C and one atmosphere". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 935-940.
- Larson, T.E.; Buswell, A.M. (1942). Citado por Garrels, R.M. y Christ, C.L., en "Solutions, minerals and equilibria". Ed. Harper & Row, New York (1965).
- Lefauchaux, F.; Robert, M.C.; Manghi, E. (1982). "A comparison between gel grown and solution grown crystals - case of ADP and KDP". *J. Crystal Growth*, 56, 141-150.

- Lefauchaux, F.; Robert, M.C.; Manghi, E.; Arend, H. (1981). "X-Ray characterization of gel grown  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{PbHPO}_4$  crystals". *J. Crystal Growth*, 51, 551-556.
- Lehmann, H.; Dutz, H. (1962). "Infrared spectroscopy studies on the hydration of Clinker minerals and cements". En *Chemistry of Cement*, Vol. 1, 513-518. National Bureau of Standards 43.
- Lendvay, O. (1969). "On the diffusion method of crystal growth". A.F.C.R.I. Research Library. Translation. Nº 51 (Ref. 69-0275).
- Lind, M.D. (1978). "Crystal growth from solutions in low gravity". *A.I.A.A. Journal*, 16, 458.
- Lippman, F. (1959). Citado en Dragonne et al (1975).
- Lippman, F. (1973). "Sedimentary carbonate minerals". Springer-Verlag, Berlin.
- Lippman, F. (1982). "Nucleation and polymorphic precipitation of carbonate minerals". *Estudios geol.*, 38, 199-208.
- Lopez-Valero, I. (1979). "Crisalización del Oxalato Cálcico por la técnica del Gel de Sílice". Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense. Facultad de Ciencias Geológicas. Madrid.

Lucas (1967). Citado en Dragonne et al. (1975).

MacConnel (1960). Citado en Dragonne et al. (1975).

Mackensie (1923). Citado en Dragonne et al. (1975).

Malone, P.G.; Towe, K.M. (1970). Citado en Dragonne et al. (1975).

McCauley, J.W.; Roy, R. (1965). "Gel-growth of pure and doped  $\text{CaCO}_3$  (calcite) and  $\text{SrSO}_4$  single crystals". Am. Ceram. Soc. Bull., 44, 635-637.

McCauley, J.W.; Roy, R. (1966 a). "Evidence for epitaxial control of  $\text{CaCO}_3$  phase formation as the mechanism of the influence of impurity ions". Trans. Am. Geophys. Union, 47, 202-203.

McCauley, J.W.; Roy, R. (1966 b). "The effect of pH and concentration of reactions in the crystal growth of  $\text{CaCO}_3$ ". Geol. Soc. Am. Spec. Pap. 101, 136.

McCauley, J.W.; Roy, R. (1974). "Controlled nucleation and crystal growth of various  $\text{CaCO}_3$  phases by the silica gel technique". Am. Mineral 59, 947-963.

McTigue, J.W.; Wenk, H.R. (1983). "Microstructural controls on the aragonite-calcite phase transformation". Geol. Soc. Am. Abstr. Program 15 (en prensa).

- Metzger, W.J.; Barnard, W.N. (1968). "Transformation of aragonite to calcite under hydrothermal conditions". *Am. Mineral.*, 53, 295-299.
- Meyer, H.J. (1984). "The influence of impurities on the growth rate of calcite". *J. Crystal Growth*, 66, 639-646.
- Midgley, H.G. (1962). "The mineralogical examination of set Portland Cement". *En Chemistry of Cement*, Vol. 1, 479-490. National Bureau of Standards Monograph 43.
- Mitterer, R.M. (1971). "Influence of natural organic matter on  $\text{CaCO}_3$  precipitations. *En Carbonate Cements*. Ed. Bricker, O.P. The John Hopkins Press, Baltimore. Maryland, pp. 252-258.
- Morse, J.W. (1974). "Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. III. A new method for the study of carbonate reaction kinetics". *Am. Sci.*, 274, 97-107.
- Morse, H.W.; Donnay, J.D. (1931). "Calcite artificielle obtenue pour diffusion dans un gel". *Bull. Soc. Franç. Mineral.*, 54, 19-23.
- Muller, J.; Staesche, W. (19 ). "Precipitation and diagenesis of carbonates in the Ionian deep-sea".
- Murray, J.W. (1954). "The deposition of calcite and aragonite in caves". *J. Geol.*, 62, 481-492.

- Nancollas, G.H. (1977). "The mechanism of biological mineralization". *J. Crystal Growth*, 42, 185-193.
- Nancollas, G.H.; Kazmierczak, T.F.; Schuttringer, E. (1981). "A controlled composition study of calcium carbonate crystal growth: the influence of scale inhibitors". *Corrosion*, 37, 76-81.
- Nancollas, G.H.; Reddy, M.M. (1971). "The crystallization of calcium carbonate II. Calcite growth mechanism". *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 824-829.
- Nester, J.F.; Schroeder, J.B. (1967). "Growth of synthetic calcite single crystals". *Am. Mineral.*, 52, 276-279.
- Nickl, H.J.; Henisch, H.K. (1969). "Growth of calcite crystals in gels". *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1258-1260.
- Northwood; Lewis. (1968). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Patel, A.R.; Bhat, H.L. (1972). "Growth of single crystals of  $BaSO_4$  and  $SrSO_4$  from gels". *J. Crystal Growth*, 12, 288-290.
- Perkins, R.D. (1968). "Primary rhombic calcite in sedimentary carbonates". *J. Sediment. Petrol.*, 38, 1371-1373.
- Peterson (1962). Citado en Dragonne et al. (1975).

- Pingitore, N.E. (1982). "The role of diffusion during carbonate diagenesis".  
J. Sediment. Petrol., 52, 27-39.
- Pinto, B. (1976). "Litiasis renal". Ed. Salvat.
- Plummer, L.N.; Busenberg, E. (1982). "The solubility of calcite, aragonite and vaterite in  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  solutions between  $0^\circ$  and  $90^\circ$  and an evaluation of the aqueous model for the system  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ".  
Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 1011-1040.
- Pobeguín, T. (1954). "Contribution a l'étude des carbonates de calcium precipitation du calcaire pour les vegetaux. Comparaison avec le monde animal".  
Ann. Sciences Nat. Bot., 11e serie, 15, 29-109.
- Povarennykh, A.S. (1978). "The use of infrared spectra for the determination of minerals".  
Am. Mineral., 63, 956-959.
- Prieto, M.; Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1979). "Sobre la influencia del transporte en la formación de cars curvas en cristales. I. Parte teórica".  
Estudios geol., 35, 319-323.
- Prieto, M.; Garcia-Ruiz, J.M.; Amorós, J.L. (1981). "Growth of calcite crystals with non-singular faces".  
J. Crystal Growth, 52, 864-867.
- Pytkowicz, R.M. (1965). "Rates of inorganic calcium carbonate nucleation".  
J. Geol., 73, 196-199.

- Rao, M.S. (1973). "Kinetics and mechanism of transformation of aragonite to calcite". *Indian J. Chem.*, 11, 280-283.
- Reddy, M.M. (1975). "Kinetics of calcium carbonate formation". *Verh. Int'l. Verein. Limnol.*, 19, 429-438.
- Reddy, M.M.; Nancollas, G.H. (1971). "The crystallization of calcium carbonate. I. Isotopic exchange and kinetics". *J. Colloid. Interface Sci.*, 36, 166-172.
- Reddy, M.M.; Nancollas, G.H. (1976). "The crystallization of calcium carbonate. IV. The effect of magnesium, strontium and sulfate ions". *J. Crystal Growth*, 35, 33-38.
- Reddy, M.M.; Plummer, L.N.; Busenberg, E. (1981). "Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at constant P (CO<sub>2</sub>) and 25°C: a test of a calcite dissolution model". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2181-2189.
- Roques, H. (1964). "Contribution a l'étude statistique et cinétique des systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Carbonates". Tesis Doctoral. Toulouse. Citado en Dragonne et al. (1975).
- Roques, H.; Girou, A. (1974). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Rose (1837). Citado en Dragonne et al. (1975).

- Salje, E.; Viswanathan, K. (1976). "The phase diagram calcite-aragonite as derived from the crystallographic properties". *Contrib. Mineral. Petrol.*, 55, 55-67.
- San Miguel Arribas, M. (1980). "Revisión del genero Hemidiscoaster Tan Sin Hok". *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)*, 78, 329-334.
- Schott (1973). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Schwartz, A.; Eckart, D.; O'Connell, J; Francis, K. (1971). "Growth of vaterite and calcite crystals in gels". *Mat. Res. Bull.*, 6, 1341-1344.
- Simkiss, K. (1964). "Variations in the crystalline form of calcium carbonate precipitated from artificial sea-water". *Nature*, 159, 1113-1114.
- Sjöberg, E.L. (1976). "A fundamental equation for calcite dissolution kinetics". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 441-447.
- Sjöberg, E.L.; Rickard, D.T. (1983). "The influence of experimental design on the rate of calcite dissolution". Citado en Speer, S.A. (1976).
- Smith, R.H.; Bayliss, P.; Gamble, B.R.; Mills, R.H. (1972). "Crystallographic investigation of CSH(1)". *Cement and Concrete Res.*, 22, 559-566.

- Speer, J.A.; (1983) "Crystal chemistry and phase relations of orthorhombic carbonates". Rev. Mineral., 11. Cap. 5. Ed. R.J. Reeder. Min. Soc. Am.
- Sognaes, R.F. (ed.) (1960). "Calcification of biological systems". Washington D.C. Am. Ass. Adran. Sci.
- Söhnel, D.; Mullin, J.W. (1982). "Precipitation of calcium carbonate". J. Crystal Growth, 60, 239-250.
- Srizec, D.; Pokric, B.; Pucar, Z. (1976). "Precipitations in gels under conditions of double diffusion: critical concentrations and solubility products of salts". Z. Phys. Chem. Neue Folge, 103, 157-169.
- Stade, H.; Wieker, W. (1984). "Observations on silica gardens". Cement Concrete Res., 14, 663-669.
- Suess, E. (1970). "Interaction of organic compounds with calcium carbonate. I. Association phenomena and geochemical implications". Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 157-168.
- Suess, E.; Futterer, D. (1972). "Aragonitic ooids: experimental precipitation from seawater in the presence of humic acid". Sedimentology, 19, 129-139.
- Sunagawa, I. (1981). "Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals". Bull. Mineral., 104, 81-87.

- Sunagawa, I. (1982). "Morphology of crystals in relation to growth conditions". *Estudios geol.*, 38, 127-134.
- Tsusue-Holland (1966). Citado en Dragonne et al. (1975).
- Travis, D.F. (1963). "The structural features of mineralization from tissue to macromolecular levels of organization in the decapod crustacea". *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 109, 177-245.
- Vand, V.; Henisch, H.K.; McCauley, J.W. (1963). "Growth of single crystals in gels". *Acta Crystallogr.* 16, A137.
- Van Rosmalen, G.M.; Marchee, W.; Bennema, P. (1976). "A comparison of gypsum crystals grown in silica gel and agar in the presence of additives". *J. Crystal Growth*, 35, 169-176.
- Verges, V.; Madon, M.; Bruand, A.; Bocquier, G. (1982). "Morphologie et cristallogenese de microcristaux supergenes de calcite en aiguilles". *Bull. Mineral.*, 105, 351-356.
- Watabe, N. (1974). "Crystal growth of calcium carbonate in biological systems". *J. Crystal Growth*, 24/25, 116-122.
- Wieder, M.; Yaalon, D.H. (1974). "Effect of matrix composition on carbonate nodule crystallization". *Geoderma*, 11, 95-121.

Wilbur, K.M.; Watabe, N. (1963). "Experimental studies on calcification in molluscs and the algae *Coccolithos Hucleyi*". Am. N.Y. Acad. Sci., 109, 82-112.

Williamson, R.B. (1968). J. Crystal Growth, 3/4, 787.

Wilke, C.R.; Chang, P. (1955). "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions". J. Am. Inst. Chem. Eng., 1, 264-270.

Wray, J.L.; Daniels, F. (1957). "Precipitation of calcite and aragonite". J. Am. Chem. Soc., 79, 2031-2034.

Young, J.F., Tong, H.S.; Berger, R.L. (1977). "Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium in silicate pastes". J. Am. Ceramic Soc., 60, 193-198.

Zeller, E.J.; Wray, J.L. (1956). "Factors influencing precipitation of calcium carbonate". Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., 40, 140-152.

