

Estudio teórico y experimental de un proceso de precipitación de sílice sobre caliza

Por A. LA IGLESIA (*) y A. BUSTILLO (**)

RESUMEN

Se propone un nuevo método experimental de silicificación de carbonatos basado en las técnicas de crecimiento de cristales en solución por convección forzada. Las condiciones experimentales del método se aproximan a las naturales en cuanto a pH, temperatura y concentración de sílice. Se utilizan materiales de partida que en la naturaleza aparecen ya silicificados para facilitar el proceso.

Los estudios cinéticos realizados en las muestras durante la experiencia indican que la silicificación se produce en dos procesos; el primero de carácter localizado y a favor de dislocaciones y bordes de grano de los cristales de calcita, y el segundo de carácter amplio, que tiende a recubrir la superficie de la caliza uniendo las "islas de sílice" formadas en el primero.

De acuerdo con el estudio termodinámico, la mayor o menor facilidad del proceso de silicificación depende del pH y de la concentración de iones carbonato en el medio. La posibilidad de que aparezca una u otra fase cristalina de la sílice depende de la concentración de sílice en solución.

ABSTRACT

A new experimental method of silica precipitation on carbonates is carried out. The method is based on techniques of crystal growth in solution by forced-convection.

The experimental conditions of the method (pH, temperature and silica concentration) are similar to those of the natural conditions. The initial calcareous material is a limestone, that was somewhat silicified in Nature.

In this work the silica precipitation on carbonate has been made by means of two processes. The first produces island of silica along dislocations and calcite grain edges. The second joins the islands of silica and the surface of the limestone is covered by silica. According to the thermodynamic study, the process of silicification depends on pH and concentration of carbonate ions in the environment, while the phase of silica depends on concentration of silica in solution.

INTRODUCCIÓN

Son muchos los trabajos que se encuentran en la bibliografía referentes a reproducción experimental de procesos de silicificación. La mayor parte de estas experiencias, BISQUE (1962), WHITE y CORWIN (1962), ERNST y BLATT (1964), LA IGLESIA *et al.* (1973), se han llevado a cabo en condiciones hidrotermales que evidentemente no son las que corresponden a procesos sedimentarios de silicificación. En publicaciones recientes, se ha discutido mucho la posibilidad de extrapolar datos cinéticos obtenidos a altas temperaturas a procesos naturales que se realizan a baja temperatura. En este aspecto, son aleccionadores los trabajos de RAYNER (1962) y VAN OOSTERWICK GASTUCHE y LA IGLESIA (1978) sobre la síntesis de arcillas en condiciones hidrotermales. En ellos se demuestra que no es posible la

extrapolación de datos de velocidades de reacción obtenidos a alta temperatura a condiciones ambientales, porque cambian los mecanismos de reacción al pasar de un medio hidrotermal a otro de baja temperatura. Ejemplos concretos de variación de mecanismos de formación con la temperatura discutidos termodinámicamente pueden encontrarse en HELGELSON (1969).

En otro tipo de experiencias, menos frecuentes que las anteriores, se han realizado síntesis de fases cristalinas de la sílice en condiciones ambientales. Uno de los primeros trabajos en este sentido es el de BONDAN (1966), que obtiene una fase cristalina de sílice a partir de un proceso múltiple de solidificación-fusión de una solución acuosa de sílice monómera. Repitiendo esta operación 40 ciclos, obtiene una sustancia cristalina que identifica por difracción de rayos X como lusatita.

(*) Sección de Físico-Química Mineral. C. S. I. C. Madrid.

(**) Departamento de Petrología. Facultad de Ciencias Geológicas. Universidad Complutense. Madrid-3.

Un aporte más importante sobre el tema lo constituye el artículo de HARDER y FLEMING (1970), en el que se describe la obtención de cuarzo y cuarcina empleando disoluciones muy diluidas de sílice monomera. En su estudio, los autores ponen de manifiesto la acción catalítica positiva de ciertos hidróxidos amorfos en la cristalización del cuarzo.

MACKENZIE y GEES (1971), obtienen por primera vez una nucleación homogénea de cristales de cuarzo, en condiciones de superficie, a partir de disoluciones muy diluidas en sílice. En su trabajo, estos autores analizan el papel de las superficies inestables de los cristales naturales de cuarzo como posibles lugares activos para posibilitar el mecanismo epitáctico. PARAGUASSU (1972), estudia la precipitación de fases silíceas y la cementación de arenas por las mismas.

En cuanto a estudios termodinámicos sobre el proceso de silicificación de calizas, se han realizado muchos desde GOLDSCHMIDT (1912), que aborda el problema a partir de variaciones de entalpías standard del cuarzo, calcita y wollastonita a alta temperatura. KERN y WEISBROD (1964) recogen diversos estudios sobre el tema basados en el proceso de silicificación a alta temperatura. BURMAN y VAN DER PLAS (1971) estudian un posible mecanismo de silicificación basado en la reacción de la caliza y de la sílice en disolución para dar wollastonita. Posteriormente, según estos autores, por un ataque ácido a la wollastonita, se produce un lavado selectivo que trae como consecuencia la formación de sílice cristalina. Estas reacciones teóricamente se pueden dar en la naturaleza, pero necesitan medios tan ácidos que es difícil admitir que la calcita sea lo suficientemente estable en estas condiciones para servir de soporte de la silicificación.

En el presente trabajo, se intenta un nuevo método de silicificación que debido al control realizado en cuanto a pH y concentración de sílice y de iones calcio en el medio, se aproxima a las condiciones naturales de formación. Con el método propuesto se consigue silicificar superficialmente una caliza a pH comprendidos entre 6,5 y 10.

MATERIAL Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este trabajo, se ha partido de materiales que en la naturaleza aparecen ya silicificados, puesto que, de acuerdo con BISQUE (1962), presentan más susceptibilidad para la silicificación por poseer ciertos elementos o "lugares" que pueden actuar como núcleos de polimerización.

Se ha empleado una caliza de San Martín de la Vega que se encuentra silicificada, apareciendo dispersos en ella nódulos de ópalo y cuarzo. La composición química de la zona escogida exenta de sílex es dada en la tabla I.

El aparato que se ha proyectado para realizar la silicificación se presenta en la figura 1. Las partes fundamentales son de vidrio pirex y las uniones de tubos de goma. La velocidad de flujo de la disolución es alrededor de 10 ml/min., pudiéndose considerar un régimen laminar en los recipientes que contienen la resina, la muestra y el gel de sílice, ya que sus respectivas secciones son superiores a los 20 cms².

El recorrido que efectúa la solución a partir de la célula suministradora de sílice (1), es el siguiente: bomba peristáltica (2), cámara de expansión (3),

reactor que contiene la caliza (4), torre de cambio iónico (5), filtro (6), para volver la célula suministradora de sílice. Esta última célula se mantiene a temperatura constante de 40°C, mediante un termostato. La sílice se suministra introduciendo sacos

TABLA I

Composición química de la caliza de San Martín de la Vega

SiO ₂	0.32
Al ₂ O ₃	0.18
Fe ₂ O ₃ (1)	0.12
MnO	0.01
MgO	—
CaO	55.32
Na ₂ O	0.54
K ₂ O	0.02
TiO ₂	0.01
CO ₂	42.69
H ₂ O	0.56
Total	99.77

(1) Fe⁺⁺ y Fe³⁺

Analista: Marisa Vallejo

de diálisis "wiking", que contienen unos 10 gramos de gel de sílice recientemente precipitado y lavado hasta ausencia de iones Na⁺ y Cl⁻. Empleando este dispositivo se consiguen concentraciones de sílice en

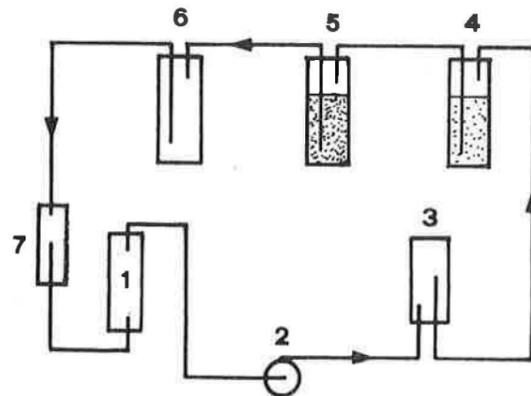


Fig. 1.—Esquema del aparato utilizado: 1. Fuente de sílice; 2. Bomba; 3. Cámara de expansión; 4. Cámara de silicificación; 5. Resina catiónica; 6. Filtro; 7. Depósito auxiliar.

equilibrio de alrededor de 35 ppm, mientras que si se usa la disolución directa del gel de sílice se conseguirían concentraciones en solución de 140 ppm a pH 7, y alrededor de 400 a pH 10 (ALEXANDER *et al.*, 1954; OKAMOTO *et al.*, 1957 y KRAUSKOPF, 1956).

Se ha empleado una bomba peristáltica con regulación de flujo de tipo Masterflex de la Cole-Parmer Instrument, con tubo de vitón, que garantiza un funcionamiento continuo sin roturas por más de 30 días. A la salida de la bomba se ha adaptado una cámara de expansión para eliminar las pulsaciones del flujo. La solución que sale de la cámara (3) pasa directamente al reactor (4), donde se encuentra la caliza. Durante este recorrido, la solución se enfría hasta 37°C (medidos en el reactor), favoreciendo este salto térmico la precipitación de la sílice. Para evitar que los iones Ca⁺⁺, desprendidos en el ataque puedan interactuar con el resto de la solución, se ha introducido una torre de cambio iónico (5) que contiene resina catiónica IR-120 en fase Na⁺.

Para evitar que el medio se impurifique por partículas procedentes de la disgregación del carbonato, se ha introducido el filtro (6) donde se separarán los limos resultantes.

La misión del depósito accesorio (7) es la de medir fácilmente el pH sin necesidad de interrumpir la operación y recoger partes alícuotas de la disolución para su análisis químico.

Las muestras de carbonato para silicificar se han introducido en pequeños granos con un diámetro comprendido entre 0,4 y 1 mm. La cantidad usada fue de 15 gramos de material. También se han introducido láminas de roca carbonática, de 0,03 milímetros de espesor montadas sobre un porta de vidrio, con objeto de poder observar las texturas resultantes en el caso de producirse una silicificación. Durante los 24 días que ha durado la experiencia se han extraído porciones de carbonato que una vez secadas y molidas se han estudiado por difracción de rayos X y análisis químico. También se ha controlado el pH y la concentración de sílice en solución, empleando un pHmetro Spandomatic BECKMAN y la colorimetría del complejo reducido azul del ácido silicomolibdico.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la figura 2, se presentan las variaciones del pH y concentración de sílice en la disolución a lo largo de la experiencia; estas variaciones tienen ca-

rácter asintótico y hacia el cuarto o quinto día de funcionamiento del aparato, prácticamente se estabilizan el pH y la concentración de sílice en disolución en 10.0 unidades y 39 ppm, respectivamente.

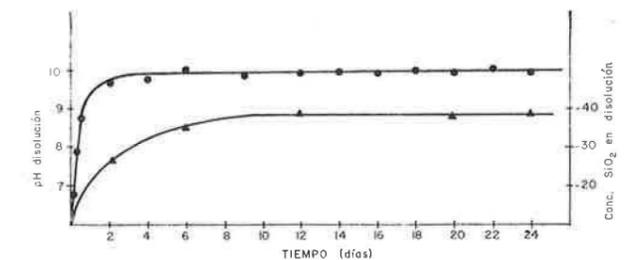


Fig. 2.—Variación del pH y concentración de sílice en la disolución durante la experiencia.

Durante el período de silicificación se extrajeron pequeñas porciones de material calcáreo a los 3, 6, 12 y 24 días, procediendo al análisis químico de las muestras después de mantenerlas en estufa a 100°C, hasta peso constante. Los resultados obtenidos del análisis se presentan en la tabla II, así como las relaciones molares CaO/SiO₂ para cada muestra. Estos resultados también se presentan en la figura 3. Es de hacer notar que tanto la curva que relaciona la variación del porcentaje de sílice como la curva de la relación molar CaO/SiO₂ cambian bruscamente de pendiente hacia el día 3 o 4 de la experiencia. Estas dos curvas dan idea de la cinética de la silicificación e indican dos mecanismos diferentes superpuestos de aporte de sílice a la caliza. El primero, de gran velocidad, acompañado por una variación del pH de la disolución, según muestra la figura 2, y el segundo, a menor velocidad, que puede tratarse de un proceso de simple difusión.

Las láminas delgadas de calizas introducidas en el reactor después de finalizar la experiencia no presentaban ningún tipo de textura opalina o cuarcífera conocida. El único efecto perceptible fue un mayor oscurecimiento de la lámina debido a su aumento de espesor por adherirse a ella las partículas silíceas.

El estudio por microsonda electrónica permite poner de manifiesto el mecanismo de la silicificación.

TABLA II

Porcentajes de CaO y SiO₂ y relación molar CaO/SiO₂ encontrados en la silicificación de la caliza de San Martín de la Vega

	Tiempo de silicificación (días)				
	0	3	6	12	24
% SiO ₂	0,32	0,90	1,02	1,14	1,45
% CaO	55,32	55,12	55,12	54,04	53,78
CaO/SiO ₂	185,22	65,62	57,90	50,79	39,74

Cuando se mantiene la lámina de caliza durante un corto período en el medio de sílice (3 días), aparecen sobre la superficie del carbonato cálcico pequeños granos laminares de bordes difusos, con alta concentración de sílice. En la figura 4, se presenta la distribución de Ca y Si a lo largo de un "grano"

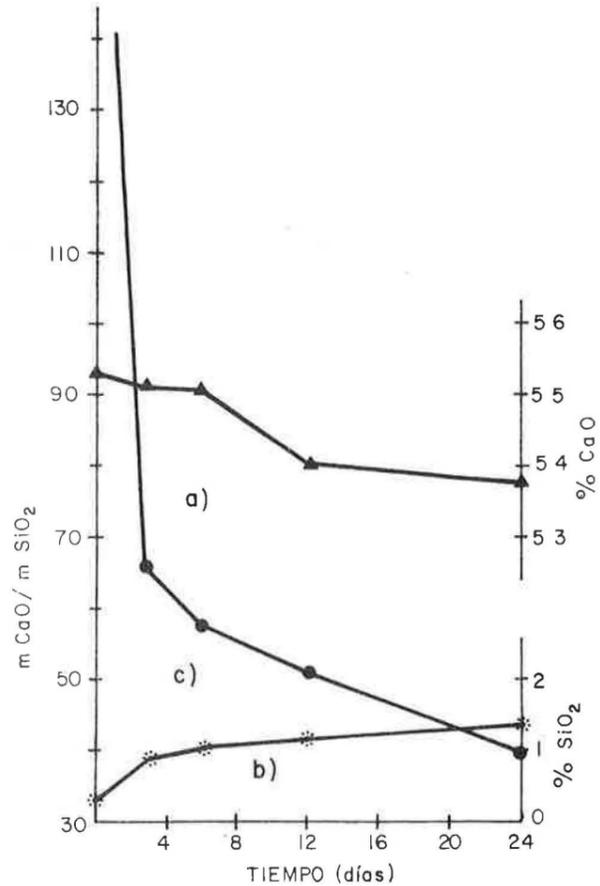


Fig. 3.—Variación de los porcentajes de CaO y SiO₂ en la muestra durante la experiencia. Curva a) porcentaje de CaO. Curva b) porcentaje de SiO₂. Curva c) relación molar CaO/SiO₂.

de 84 micras de longitud. Las curvas de distribución de Ca y Si son complementarias, de manera que una disminución del porcentaje de silicio trae como consecuencia un aumento del porcentaje de calcio. Los saltos bruscos en el porcentaje de la sílice en la curva de distribución se deben a que el depósito de sílice es irregular. No ha sido posible realizar un nuevo pulido de la superficie de la muestra porque la silicificación es muy superficial y se corre el peligro de eliminar la delgada película.

Cuando la preparación se mantiene en la disolución durante períodos más largos, debido al continuo aporte, los granos laminares se van extendien-

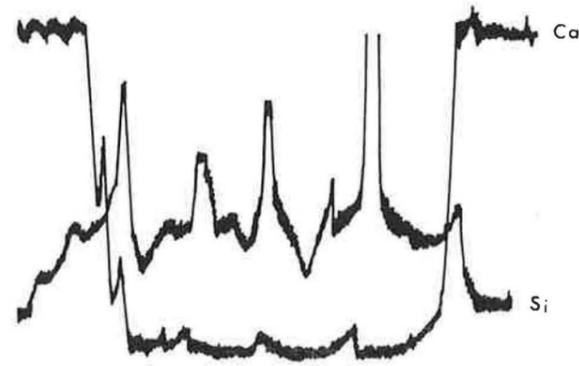


Fig. 4.—Estudio por microsonda de la distribución de sílice y calcio a lo largo de un grano de sílice depositado, longitud 84 μ.



Fig. 5.—Microfotografía de la distribución del Si (parte clara) y del Ca en una zona de la lámina de caliza (obsérvese cómo la parte ocupada por el Si tiene cierta morfología geométrica).

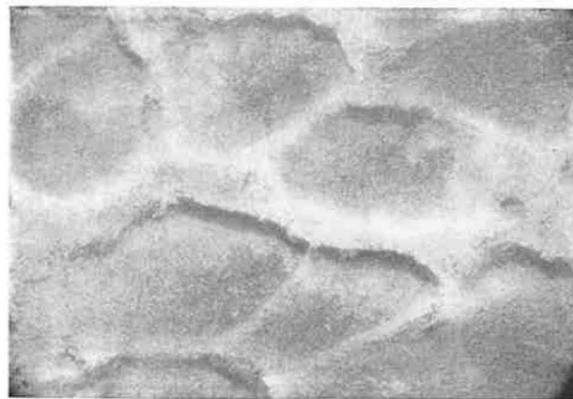


Fig. 6.—Microfotografía al Scanning del aspecto general de la lámina de caliza con pequeñas partículas de sílice; 45 aumentos.

do en la superficie hasta llegar a recubrir extensas zonas, como muestra la figura 5, donde se presenta la distribución de Ca (zonas oscuras) y Si (zonas claras) en una porción de muestra de 240 micras de lado.

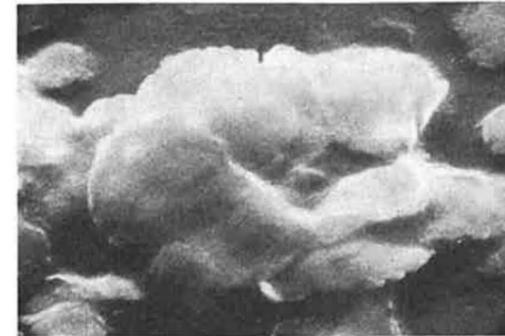


Fig. 7.—Microfotografía al scanning de una partícula silíceas; 3.600 aumentos.

La técnica de "scanning" pone de manifiesto que las zonas donde el porcentaje de Si es más alto que en el resto de la superficie, están constituidas por laminillas de contornos irregulares. En la figura 6 se observa un aspecto general de lámina de roca in-

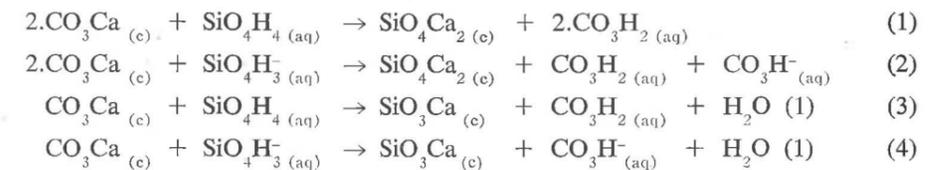
troucida sobre la cual existen multitud de partículas de sílice. En la figura 7 se presenta con más detalle una de estas partículas de sílice con forma laminar y contornos irregulares.

DISCUSIÓN

Como se observa en la figura 1, el pH de equilibrio de la experiencia resulta de 10.0. Según GARRRELS y CHRIST (1965), es este el pH que produce la disolución a saturación de calcita en agua pura. Según estos autores, las concentraciones iónicas del medio en estas condiciones son:

$$(Ca^{++}) = 10^{-3.9}; (CO_3^{=}) = 10^{-4.4}; (CO_3H) = 10^{-4.05} \text{ y } (OH^-) = 10^{-4.05}$$

Al emplear el sistema experimental una resina que cambia los iones Ca⁺⁺ en disolución por iones Na⁺, el medio experimental debe contener una disolución de carbonato sódico de idéntica concentración a la de carbonato cálcico. Se ha calculado el pH de esta disolución, teniendo en cuenta las constantes de disociación del ácido carbónico, y se obtiene un valor teórico de 10.05, que está de acuerdo con el valor experimental. Teniendo en cuenta, además, que pueden producirse reacciones de tipo:



la concentración de calcio en disolución por una u otra causa, debe ser baja. La posibilidad de que puedan producirse las reacciones anteriores está avalada por el alto contenido en sílice de los limos recogidos en el filtro cuya formación puede deberse a cualquiera de las reacciones (1), (2), (3) y (4).

Suponiendo un proceso de silicificación en una sola etapa, en la que se disuelve el carbonato y precipita la sílice, se pueden proponer las ecuaciones (5) a (13), recogidas en la tabla III como responsables del proceso de silicificación. Todas estas reacciones se pueden producir, durante la disolución a saturación de la calcita en un medio cuyo pH evolucione desde 5 a 10.0.

De acuerdo con HELGENSON (1969), a pH inferiores a 6.5 se producirá mayoritariamente la reacción (5), a pH comprendidos entre 6,5 y 10,4 se

produciría la reacción (6), y, finalmente, a pH superior a 10,4 la reacción (7).

Si en el medio existe una concentración de calcio suficiente, los iones calcio pueden precipitar en forma de silicato cálcico según las ecuaciones.



Si se suman estas ecuaciones a la (5), (6) y (7), se obtienen las ecuaciones (8), (9), (10), (11), (12) y (13) de la tabla II. Los márgenes de pH que estas reacciones pueden producir son los marcados anteriormente para las reacciones (5), (6) y (7) de acuerdo con HELGENSON (1969).

Se han calculado las energías libres de reacción para cada ecuación a 25°C, con los datos que se

TABLA III

Estudio termodinámico de las reacciones de silicificación que pueden producirse entre PH 5 y 10

E C U A C I Ó N		ΔG°_r
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ \text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{CO}_3\text{H}_{2(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-10.97 (5)
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ \text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-8.29 (6)
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ \text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} + \text{SiO}_2(c) \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + \text{Ca}^{2+}_{(aq)} + \text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-0.81 (7)
$2\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 3\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow 2\text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_4\text{Ca}_{2(c)} + 2\text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	30.22 (8)
$2\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 3\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow 2\text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_4\text{Ca}_{2(c)} + 2\text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + 2\text{H}^+_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	47.58 (9)
$2\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 3\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow 2\text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_4\text{Ca}_{2(c)} + 2\text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-1.34 (10)
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 2\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_3\text{Ca}_{(c)} + \text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	0.82 (11)
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 2\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_3\text{Ca}_{(c)} + \text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)}$	9.50 (12)
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	$+ 2\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)} \rightarrow \text{SiO}_2(c) + \text{SiO}_3\text{Ca}_{(c)} + \text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-27.81 (13)

recogen en la tabla IV. Estas energías libres se presentan en la tabla III. Como puede observarse, las únicas reacciones de silicificación termodinámicamente posibles son las que representan las ecuaciones (5), (6), (7), (10) y (13). Para este cálculo se han considerado las energías libres de formación de las fases sólidas SiO_2 , SiO_4Ca_2 y SiO_3Ca , como si fueran cristalinas. De haberlas considerado amorfas, la energía libre de reacción sería en todos los casos más positiva y, por tanto, la reacción menos posible. Las energías calculadas en la tabla III indican que puede realizarse una silicificación de la caliza con formación de sílice y silicato cálcico cuando el pH del medio corresponda a la presencia de CO_3^{2-} . Por otra parte, también puede producirse una silicificación sin formación de silicato cálcico cuando se produzcan iones Ca^{2+} en el medio en cantidad inferior a la permitida por el producto de solubilidad del silicato cálcico. Este es, precisamente, el papel de la resina catiónica, disminuir la concentración de ión calcio en disolución.

Aplicando el principio de Lechatelier a las ecuaciones (5), (6) y (7), al disminuir la concentración de ión calcio en disolución, el equilibrio se desplaza hacia la derecha, favoreciendo la formación de fases silíceas. El equilibrio se establece cuando no puede disolverse más calcita. Según nuestros datos experimentales, este equilibrio se consigue cuando se estabiliza el pH del sistema, hacia el sexto día de ataque. Durante este tiempo, en la superficie del carbonato se realiza un ataque selectivo en zonas inestables de la misma, jugando un importante papel las impurezas, imperfecciones, dislocaciones, bordes de grano, etc. El ataque trae como resultado una deposición de sílice en puntos singulares de la superficie. A este primer período se puede considerar como una etapa de nucleación de los gérmenes silíceos. De esta forma pueden explicarse los resultados obtenidos por barrido de ciertas áreas de la preparación por microsonda electrónica donde aparece una distribución inversa del porcentaje de Ca respecto al de sílice con una distribución irregular de esta última.

Posteriormente, alcanzando el equilibrio de pH, no puede seguir disolviéndose calcita, y a partir de este momento no son válidas las ecuaciones (3), (4) y (5). Pero sobre la superficie del carbonato ya existen núcleos de sílice y la disolución contiene una concentración de sílice monomera suficiente para continuar el crecimiento. Es entonces cuando comienza el segundo período de la silicificación, que consiste en un aporte de sílice sobre los núcleos que tiende a unirlos por formación de una película bidimensional. La terminología empleada en epitaxia para este proceso recibe el nombre de coalescencia, pero no la empleamos en esta discusión, puesto que no tenemos pruebas de la orientación de la capa silícea sobre el sustrato de calcita.

Las medidas de sílice en disolución indican que el equilibrio de difusión de la membrana se establece con una concentración de 35 ppm de sílice. Con este dato, suponiendo que la sílice precipitada esté en equilibrio con la solución, puede calcularse su energía libre de formación teniendo en cuenta la ecuación (9).



cuya constante de equilibrio es:

$$K = \frac{1}{[\text{SiO}_4\text{H}_4]} = 1716.73 \quad (10)$$

de acuerdo con GARRELS y CHRIST (1965), pág. 11

$$\Delta G^{\circ}_r = -1.364 \log K$$

$$\Delta G^{\circ}_r = 4.41 = (-\Delta G^{\circ}_f \text{SiO}_2 - 2 \Delta G^{\circ}_f \text{H}_2\text{O}) - (\Delta G^{\circ}_f \text{SiO}_4\text{H}_4)$$

Usando los valores de la tabla IV, puede calcularse la energía libre standard de formación de la fase silícea según $\Delta G^{\circ}_f \text{SiO}_2 = -203,53 \text{ Kcal/mol}$.

TABLA IV

Valores de las energías libres standard de compuestos e iones a 25°C y 1 at., empleadas para el cálculo de las ecuaciones de la tabla III

Especie	$\Delta G^{\circ}_f \text{ Kcal/mol}$
$\text{CO}_3\text{Ca}_{(c)}$	-269.91
$\text{SiO}_4\text{Ca}_{2(c)}$	-526.07
$\text{SiO}_3\text{Ca}_{(c)}$	-370.31
$\text{SiO}_2(c)$	-204.65
$\text{SiO}_4\text{H}_{4(aq)}$	-314.70
$\text{SiO}_3\text{H}^-_{3(aq)}$	-311.22
$\text{CO}_3\text{H}_{2(aq)}$	-148.94
$\text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)}$	-140.26
$\text{CO}_3\text{H}^-_{3(aq)}$	-126.17
$\text{Ca}^{2+}_{(aq)}$	-132.18
$\text{H}_2\text{O}_{(aq)}$	-56.69
$\text{H}^+_{(aq)}$	0.0
$\text{OH}^-_{(aq)}$	-37.59

Este valor es intermedio a la energía libre de formación del cuarzo, según MEL'NIK (1972), de -204.76 Kcal/mol y la de la sílice vítrea de ROBLE y WALDBAUM (1968), 203.30 Kcal/mol, lo que justifica la aparición de una fase de sílice de alta energía libre standard de formación y, por tanto, amorfa a la difracción de rayos X.

No se ha empleado en el cálculo anterior las distintas fases iónicas de la sílice (SiO_4H_3^- o $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$) porque a pH 10, en que se ha trabajado, la relación (SiO_4H_3^-) ($\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$) es de $10^{-8.84}$, según la constante de equilibrio de la ecuación. La relación $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}/\text{SiO}_4\text{H}_3^-$, para este pH, es aún más baja y, por tanto, los iones SiO_4H_3^- y $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$, al estar en tan pequeña concentración, no deben tener importancia en este proceso.

En la presente discusión, se ha desechado la posibilidad de formación de gérmenes laminares de sílice en la disolución y posterior deposición sobre las superficies de la roca carbonática, debido a que la concentración en sílice de la disolución (35 ppm) no es lo suficientemente alta para que se produzca esta nucleación secundaria. De acuerdo con las experiencias de solubilidad de la sílice de KRAUSKOPF (1956), serían necesarias concentraciones superiores a 400 ppm para que se produjera nucleación secundaria a los pH en que se ha realizado la experiencia.

CONCLUSIONES

A partir de los datos analizados anteriormente, se puede concluir que el proceso de silicificación descrito transcurre según el siguiente esquema:

1. Ataque selectivo en ciertas zonas de la superficie de la caliza por la disolución (influencia de imperfecciones cristalinas). Este proceso está controlado por la solubilidad de la calcita en las condiciones físico-químicas del medio (pH, concentración de carbonatos, concentración de calcio), y por la capacidad de cambio de la resina.
2. Durante el ataque se produce deposición de sílice sobre las zonas disueltas, siendo más exotérmica la reacción de silicificación a medida que disminuye el pH del medio.
3. En esta etapa la distribución de los núcleos de sílice depositados debe ser irregular, dependiendo de los puntos singulares de la superficie de la calcita.
4. Cuando el pH del sistema se estabiliza, no prosigue la disolución de la calcita, pero puede continuar la deposición de sílice debido a que los núcleos formados en la primera etapa crecen a expensas de la solución de sílice.
5. Este crecimiento posterior extiende los núcleos primarios sobre la superficie de la calcita formando un depósito laminar.
6. De acuerdo con el estudio termodinámico, la posibilidad de que aparezca una u otra fase cris-

talina de la sílice depende de la concentración de sílice en solución y de la fase silícica que constituye los núcleos originales.

BIBLIOGRAFÍA

- ALEXANDER, G. B.; HESTON, W. M. e ILLER, R. U.
1954. The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, 58, 453.
- BISQUE, R. E.
1962. Clay polymerization in carbonate rocks: a silicification reaction defined. *Clays and clay minerals*, 11, 365-374.
- BONDAN, E.
1966. The formation of crystalline aggregates in a suspension of amorphous silica in water by prolonged agitation. *Proc. Int. Clay Conf. Israel*, 2, 119-126.
- BUURMAN, P. y VAN DER PLAS, L.
1971. The genesis of Belgian and Deustlan flints and cherts. *Geologie en Mijbouw*, 50, 9-29.
- ERNST, W. G. y BLATT, H.
1964. Experimental study of quartz overgrowths and synthetic quartzites. *The Journal of Geology*, 72, 461-470.
- GARRELS, R. y CHRIST, L.
1965. *Solution minerals, and equilibria*. Harper and Row. New York, 450 págs.
- GOLDSCHMIDT, W. H.
1912. Die Gesetze der Gesteinsmetamorphose Vindensk. SKr. I mat. natur. vet: 22.
- HARDER, H. y FLEHMIG, W.
1970. Quarzsynthese bei tiefen temperaturen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 34, 295-305.
- HELGELSON, H. C.
1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Jour. Sci.*, 267, 729-804.
- IGLESIA, A. CABALLERO, M. y MARTÍN VIVALDI, J.
1973. Síntesis de una posible nueva fase de la sílice. *Estudios Geol.*, 29, 519-522.
- KERN, R. y WEISBROD, A.
1964. *Thermodynamique pour mineralogiste Petrographies et geologues*. Masson et Cie., París, 243 páginas.
- KRAUSKOPF, K. B.
1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10, 1-26.
- MACKENZIE, F. T. y GEES, R.
1971. Quartz synthesis at Earth surface conditions. *Science*, 173, 533-535.
- MEL'NIK, Y. P.
1972. Thermodynamic constants for the analysis of conditions of formation of iron ores. *Ins. Geochem. Phys. Minerals. Acad. Sci. Kiev*, 193 págs.
- OKAMOTO, G. OKURA, T. y GOTO, K.
1957. Properties of silica in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 123-132.

- PARAGUASSU, A. B.
1972. Experimental silicification of sandstone. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 83, 2853-2858.
- RAYNER, J. H.
1962. An examination of the rate of formation of kaolinite from a co-precipitated silica gel. *Coll. Internat. du C. N. R. S.*, 105, "Genese et Synthese des argiles", 123-127.
- ROBIE, R. y WALDBAUM, D.
1968. Thermodynamic properties of Minerals and real-

ted substances at 298.15° K and one atmosphere pressure and higher temperatures. *Geol. Survey Bull.*, 1259, 256.

- VAN OOSTERWICK GASTUCH, M. C. y LA IGLESIA, A.
1978. Kaolinite synthesis II. A review and discussion of the factors influencing the rate process. *Clays and Clay Minerals*, 26, 409-417.
- WHITE, J. F. y CORWIN, J. F.
1961. Synthesis and origin of chalcidony. *The American Mineralogist*, 46, 112.

Recibido el 3 de marzo de 1980.