

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física del Estado Sólido



TESIS DOCTORAL

**Estudio por métodos físicos de la morfología y estructura de
los fosfatos cálcicos de los cálculos renales**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Magna Santos Greve

Madrid, 2015

TP
1980
026

Magna Santos Greve



* 5 3 0 9 8 5 2 8 0 8 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

X-53-004699-6

ESTUDIO POR METODOS FISICOS DE LA MORFOLOGIA Y
ESTRUCTURA DE LOS FOSFATOS CALCICOS DE LOS
CALCULOS RENALES

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Estado Solido
Universidad Complutense de Madrid
1979



BIBLIOTECA

© Magna Santos Greve
Editorial de la Universidad Complutense de Madrid
Servicio de Reprografía, Noviciado , 3-Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-5515-1980

INSTITUTO DE OPTICA
"DAZA DE VALDES"
C.S.I.C.
MADRID

ESTUDIO POR METODOS FISICOS DE LA MORFOLOGIA
Y ESTRUCTURA DE LOS FOSFATOS CALCICOS
DE LOS CALCULOS RENALES.

Memoria presentada por

MAGNA SANTOS GREVE

*a la Facultad de Ciencias Físicas de la
Universidad Complutense de Madrid
para aspirar al grado de Doctor*

Madrid, Marzo 1979.

AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Espectroscopía Molecular del Instituto de Optica "Daza de Valdés", del Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Debo agradecer a la Fundación "Jiménez Díaz" las facilidades encontradas en sus laboratorios para la realización de los análisis elementales, así como para el empleo del microscopio óptico. Las muestras biológicas usadas en el trabajo fueron también facilitadas por dicha Fundación.

Expreso mi gratitud al Dr. P.F. González-Díaz por la dirección de este trabajo, y por las continuas orientaciones durante la realización del mismo. Al Dr. A. Hidalgo, Director del Instituto de Optica, por las facilidades encontradas en su Centro para la realización de este trabajo y, sobre todo, por sus valiosas sugerencias e interés.

Al Dr. L. Cifuentes Delatte de la Clínica de la Concepción, cuyo entusiasmo y dedicación al tema facilitaron en gran parte la realización de este trabajo. Al Dr. J.A. Aznárez, del Instituto de Optica, por sus orientaciones en el estudio de las muestras mediante microscopía electrónica de transmisión. Quiero expresar también mi gratitud a la Dra. J. Bellanato por sus continuos consejos, sugerencias y dedicación.

Asimismo debo mi gratitud al Prof. Dr. J. Serna, por haber aceptado ser ponente de esta Tesis.

Quiero además expresar mi agradecimiento a los Dres.: J.A. Medina de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma y A. Laborda del Instituto de

Edafología y Biología Vegetal, por haber puesto a mi disposición los microscopios electrónicos de barrido, J. García-Vicente del Instituto de Edafología y Biología Vegetal, por permitirme el uso del difractor de rayos X, J. Herranz del Instituto de Química-Física "Rocasolano", por el registro de los espectros en la zona del infrarrojo lejano, y a G. Kremenec del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, por permitirme el empleo del horno de su Laboratorio.

INDICE

	<u>Pág.</u>
1. INTRODUCCION	1
2. MATERIALES EMPLEADOS	6
2.1. De origen natural	6
2.1.1. Cálculos renales	6
2.2. De origen sintético	6
2.2.1. Hidroxilapatita estequiométrica	6
2.2.2. Carbonato-apatitas	7
2.2.2.1. Carbonato-apatita del tipo AB	7
2.2.2.2. Carbonato-apatita del tipo A	8
2.2.2.3. Carbonato-apatita del tipo B	8
2.2.3. Hidroxilapatitas de otros metales	8
2.2.4. Pirofosfatos cálcico y magnésico	8
3. METODOS EXPERIMENTALES	9
3.1. Espectroscopía de absorción infrarroja	9
3.1.1. Análisis cuantitativo	9
3.2. Difracción de rayos X	10
3.3. Microscopía electrónica	10
3.3.1. De transmisión	10
3.3.2. Difracción de electrones	12
3.3.3. De barrido	13
3.4. Microscopía óptica	13
3.5. Absorción atómica	13
3.6. Métodos colorimétricos	13
3.7. Método de decalcificación	13
3.8. Calcinación. Gasificación a elevadas temperatu ras	14
4. METODOS DE CALCULO TEORICO	14
4.1. Método CNDO/2	16
4.2. Determinación de frecuencias de torsión	16

5. RESULTADOS Y DISCUSION	20
5.1. Estudio de las muestras previo a la calcinación.	20
5.1.1. Tratamiento general de las muestras	20
5.1.1.1. Estudio de la morfología por microscopía óptica	20
5.1.1.1.1. Visión de las secciones a pequeños aumentos	21
5.1.1.1.2. Visión de las secciones a mayores aumentos	21
5.1.1.2. Análisis del contenido en calcio, magnesio y fósforo, en las muestras. Absorción atómica.	29
5.1.2. Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja	33
5.1.2.1. Estudio de las carbonato-apatitas sintéticas	33
5.1.2.2. Estudio de las carbonato-apatitas de los cálculos	40
5.1.2.2.1. Del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica	42
5.1.2.2.2. Del tipo fosfato octacálcico	46
5.1.2.2.3. Del tipo fosfato cálcico-magnésico	47
5.1.2.3. Proposición de un modelo para la carbonato-apatita B	48
5.1.2.4. Determinación del contenido en carbonato de las carbonato-apatitas AB	62
5.1.2.5. Determinación de la cantidad de oxalato cálcico en los cálculos	67
5.1.2.6. El entramado orgánico de los cálculos	71
5.1.3. Estudio por difracción de rayos X	74
5.1.3.1. De carbonato-apatitas sintéticas	74
5.1.3.2. De carbonato-apatitas de los cálculos de tipo hidroxilapatita no-estequiométrica	81
5.1.3.3. De cálculos de tipo fosfato octacálcico ...	85
5.1.3.4. De cálculos de tipo fosfato cálcico-magnésico	85
5.1.4. Microscopía electrónica	88
5.1.4.1. De transmisión	88
5.1.4.1.1. Cálculos del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica	88

5.1.4.1.2. Influencia del carbonato, magnesio y grado de deficiencia en la morfología de los fosfatos cálcicos de los cálculos	101
5.1.4.1.2.1. Influencia del contenido en carbonato de las apatitas en la morfología de los cálculos	101
5.1.4.1.2.2. Influencia del contenido en magnesio de las apatitas en la morfología de los cálculos	103
5.1.4.1.2.3. Influencia del grado de deficiencia de las apatitas en la morfología de los cálculos	105
5.1.4.1.3. Cálculos del tipo fosfato octacálcico ...	108
5.1.4.1.4. Cálculos del tipo fosfato cálcico-magnésico	114
5.1.4.2. De barrido	114
5.1.4.2.1. Cálculos del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica	117
5.1.4.2.2. Cálculos del tipo fosfato octacálcico ...	127
5.1.4.2.3. Cálculos del tipo fosfato cálcico-magnésico	127
5.2. Efectos de la temperatura en las apatitas cálcicas	131
5.2.1. Esquema general	131
5.2.2. Efecto en las apatitas no-estequiométricas ...	133
5.2.2.1. Las apatitas de bario, estroncio y plomo ...	149
5.2.2.1.1. Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja	150
5.2.2.1.1.1. Hidroxilapatita de estroncio	150
5.2.2.1.1.1.2. Carbonato-apatita de estroncio	158
5.2.2.1.1.2. Hidroxilapatita de plomo	160
5.2.2.1.1.3. Hidroxilapatita de bario	163
5.2.2.1.2. Estudio por difracción de rayos X	168
5.2.2.1.3. Determinación de la posición de los grupos OH en los canales	168
5.2.2.2. Justificación de la aparición de las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} en los espectros de la hidroxilapatita de calcio calentada a $T > 200^\circ\text{C}$.	185

5.2.3. Determinación del grado de deficiencia	189
5.2.3.1. En las apatitas cálcicas	189
5.2.3.2. En las apatitas conteniendo magnesio	192
5.2.3.2.1. Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja	192
5.2.3.2.2. Estudio por difracción de rayos X	194
5.2.3.2.3. Método para determinar el contenido en magnesio de las apatitas. Influencia del magnesio en el grado de deficiencia	194
5.2.3.3. En las apatitas carbonatadas	199
5.2.3.4. Determinación del grado de deficiencia en las carbonato-apatitas B	201
5.3. Efectos de la temperatura en las apatitas de los cálculos	202
5.3.1. Análisis del contenido en calcio, magnesio y fósforo por métodos convencionales	203
5.3.2. Estudio por espectroscopía de absorción infra roja de las carbonato-apatitas de los cál- culos	205
5.3.2.1. De cálculos del tipo carbonato-apatita no - estequiométrica	206
5.3.2.2. De cálculos del tipo fosfato octacálcico...	208
5.3.2.3. De cálculos de tipo fosfato cálcico-magnési co	210
5.3.3. Estudio por difracción de rayos X	212
5.3.3.1. De cálculos de tipo carbonato-apatita no-es tequiométrica	212
5.3.3.2. De cálculos de tipo fosfato octacálcico ...	214
5.3.3.3. De cálculos de tipo fosfato cálcico-magnési co	214
5.3.4. Proposición de fórmulas de las carbonato-apa- titas de los cálculos	216
5.3.5. Discusión de los resultados anteriores	222
5.3.6. Medida de los parámetros de las celdillas de los fosfatos estudiados	229
6. CONCLUSIONES	239
7. BIBLIOGRAFIA	242

1. INTRODUCCION

El estudio de la litiasis renal es de gran importancia desde un punto de vista clínico dada la gran incidencia de esta enfermedad. En efecto, más del 3% de la población(1) padece o ha padecido afecciones de esta naturaleza. Es lógica entonces la gran atención que ha recibido el estudio de la composición de los cálculos renales.

El primer método empleado para determinar la composición de los cálculos renales fue el análisis químico cualitativo (2,3), método que suministra, sin duda, datos importantes pero que resulta insuficiente. La necesidad de ampliar las técnicas de análisis de los componentes de los cálculos renales originó la cooperación entre departamentos médicos y químicos-físicos que, en nuestro caso, cristalizó en una colaboración entre el departamento de Urolitiasis de la Fundación Jiménez Díaz y el departamento de Espectros Moleculares del Instituto de Optica "Daza de Valdés" del C.S.I.C.. Dicha colaboración se concretó al comienzo en el análisis por Espectroscopía de Absorción Infrarroja de cálculos procedentes de pacientes tratados por el citado equipo médico.

La Espectroscopía de Absorción Infrarroja es un procedimiento específico, simple y que no requiere separación previa para la identificación de compuestos cristalinos o amorfos (4,5,6,7,8,9). A causa de la pequeña cantidad de muestra necesaria, el método permite el estudio separado de las distintas zonas que forman el cálculo y, por tanto, proporciona datos válidos que ayudan a determinar las distintas etapas de su formación. Es posible, además, mediante esta técnica, obtener datos cuantitativos de los componentes del cálculo (5,9).

Un método de singular interés en el planteamiento de

los problemas morfológicos que se presentan en los cálculos es el empleo de Microscopía Óptica de Polarización sobre cortes finos mineralógicos (10). Este procedimiento ha permitido algunos hallazgos de gran interés como la presencia de tejido óseo y preóseo en cálculos renales (11,12).

La difracción de rayos X (13,14,15) proporciona datos complementarios a los obtenidos por Espectroscopía de Absorción Infrarroja, aunque dada la pobre cristalinidad de ciertos componentes de los cálculos no resulta del todo satisfactoria.

Salvo esporádicas aplicaciones de la Microscopía Electrónica de Transmisión (16,17) y Barrido (18-22) los métodos hasta ahora citados son los que se vienen aplicando más corrientemente al problema de los cálculos renales. Con ellos se ha podido llegar a saber que los cálculos renales están constituidos por una parte mineral y otra orgánica.

Como resumen de la bibliografía consultada (9,13,23, 24) damos en la Tabla 1.I. las sustancias más frecuentemente encontradas en la parte mineral, así como los porcentajes promedio con que aparecen en los cálculos.

Aunque en algunos tipos de cálculos aparece una sola de estas sustancias como componente de su parte mineral, es más corriente que se presenten mezcladas. En la Tabla 1.II damos las asociaciones que más frecuentemente se citan en la bibliografía (9,13,23,24,25).

Nuestro trabajo en el análisis de cálculos renales nos llevó a la conclusión de que era necesario un estudio más profundo si se querían obtener resultados verdaderamente útiles relacionados con su origen, formación y desarrollo.

Nos decidimos por el estudio por métodos físicos (microscopía óptica, electrónica y de barrido, espectroscopía

TABLA 1, I

Recurrencia de las sustancias minerales más comunes en los cálculos según la bibliografía (9,13,23,24,25)

Nombre Químico	Fórmula Química	Nombre Mineralógico	Recurrencia*
Oxalato Cálcico Monohidrato	$\text{CaO}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Whewellita	44
Oxalato Cálcico Dihidrato	$\text{CaO}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Weddelita	53
Fosfato Cálcico Básico		Apatita	38
Fosfato Cálcico Básico Carbonatado		Carbonato-apatita	23
Fosfato amónico magnésico hexahidratado	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Struvita	25
Acido Úrico**	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$		9
Urato ámonico ácido	$\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$		2
Urato Sódico ácido Monohidrato	$\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		0,3
Cistina	$\{\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}\}_2$		1
Xantina	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$		0,04

* Expresada como el % de los casos en que cada especie aparece, en proporción claramente detectable, formando parte de un cálculo.

** Algunos autores diferencian entre ácido úrico anhidro y dihidrato.

TABLA 1.II

Asociaciones de componentes minerales de cálculos ordenados según la frecuencia con que se citan en la bibliografía (9, 13, 23, 24, 25).

- 1.- Mezcla de Oxalatos*-- Mezcla de Fosfatos**
- 2.- Mezcla de Fosfatos**--Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado
- 3.- Mezcla de Oxalatos*-- Mezcla de Fosfatos**--Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado.
- 4.- Acido Urico -- Mezcla de Oxalatos*
- 5.- Urato Amónico -- Mezcla de Oxalatos*
- 6.- Acido Urico -- Urato Amónico -- Mezcla de Oxalatos*
- 7.- Acido Urico -- Urato Amónico
- 8.- Urato Amónico--Mezcla de Fosfatos**--Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado
- 9.- Urato Amónico--Mezcla de Oxalatos*--Mezcla de Fosfatos* -- -- Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado
- 10.- Urato Amónico--Mezcla de Oxalatos*--Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado
- 11.- Urato Amónico--Mezcla de Oxalatos*--Mezcla de Fosfatos**
- 12.- Urato Amónico--Fosfato Amónico Magnésico Hexahidratado
- 13.- Acido Urico--Mezcla de Oxalatos*--Mezcla de Fosfatos**

* mono y dihidrato

** Apatita y Carbonato-apatita

de absorción infrarroja, difracción de rayos X (y de electrones) de la morfología y estructura cristalina y molecular del fosfato cálcico apatítico. Este fosfato es el compuesto mineral fundamental de los huesos y demás calcificaciones biológicas donde juega un papel importante en su nucleación y crecimiento (26-28). Al ser uno de los compuestos que más frecuentemente aparece en los cálculos es lógico pensar que también en estos intervenga decisivamente en su génesis y desarrollo.

Este trabajo se inicia con un estudio de las propiedades físico-químicas de los fosfatos cálcicos apatíticos, sintetizados en el laboratorio, como base para conocer las que cabe esperar en los de los cálculos renales. A continuación se realiza un estudio similar en estos últimos y se comparan los resultados.

Se estudia la influencia que la presencia de agentes tales como el grado de deficiencia en calcio, contenido en magnesio y carbonato, tienen en la estructura de los fosfatos cálcicos apatíticos de origen natural.

Finalmente se establece la relación existente entre la morfología y la estructura del fosfato apatítico.

2.- MATERIALES EMPLEADOS

Las muestras estudiadas tienen los siguientes orígenes:

2.1. De origen natural

2.1.1. Cálculos renales:

Se han estudiado cálculos de origen renal extraídos en la Clínica de la Concepción de la Fundación Jiménez Díaz. De entre todos los cálculos renales disponibles se han seleccionado diecisiete formados fundamentalmente por fosfatos cálcicos de la serie apatítica.

Es muy difícil encontrar muestras de suficiente tamaño formadas únicamente por estas apatitas; así, en las muestras seleccionadas, inevitablemente aparecen pequeñas proporciones de otros componentes, como oxalatos, fosfato amónico magnésico, etc. Este hecho tiene, por otra parte, la ventaja de poder estimar la influencia que los componentes minoritarios ejercen sobre los que constituyen el objeto de nuestro estudio.

2.2. De origen sintético

Para un mejor conocimiento de la estructura y composición de los cálculos renales, hemos estudiado algunos de sus componentes obtenidos sintéticamente: Así, han sido obtenidos en el laboratorio los siguientes compuestos:

2.2.1. Hidroxilapatita estequiométrica

En la literatura (29-32) se describen diversos métodos para obtener hidroxilapatita estequiométrica. Nosotros hemos elegido los siguientes:

1) Método de Carsen y col. (29). Este método consiste en disolver en 30 cc de agua 7,85 gr. de nitrato cálcico y llevarlo a pH 12 con amoníaco. La disolución así obtenida se añade

lentamente y con agitación vigorosa a otra, formada por 2,64 gr. de fosfato diamónico en 50 cc de agua, llevada a pH 12 también con amoniaco y diluida después hasta 80 cc con agua.

El precipitado obtenido se filtra y se lava con agua hirviendo, se calienta a 240°C durante una hora y finalmente a 800°C durante otra hora.

2) Por otra parte también se ha empleado el siguiente procedimiento:

En primer lugar se obtiene una apatita de estequiometría no determinada, para lo cual basta añadir gota a gota nitrato cálcico sobre fosfato amónico ácido en concentraciones aproximadamente equimoleculares. El precipitado resultante se lava con agua caliente y se recoge en una disolución concentrada de hidróxido sódico, hirviéndose la dispersión resultante durante media hora. El sólido se filtra y lava con agua caliente varias veces, y finalmente se calcina a 800-900°C durante dos horas.

2.2.2. Carbonato-Apatita

2.2.2.1. Carbonato-apatita del tipo AB

La obtención de la carbonato-apatita AB la hemos realizado según el método de Bonei y col. (34), que consiste:

La disolución obtenida al disolver 0,9 gr. de fosfato disódico y 0,138 gr. de carbonato sódico en 25 cc de agua y 0,5 cc de amoniaco se vierte gota a gota sobre otra disolución preparada con 1,7 gr. de cloruro cálcico disueltos en 100 cc de agua y 0,25 cc de amoniaco. La operación se hace de forma que dure unas tres horas. El precipitado obtenido se lava con agua hirviendo y se seca en estufa a aproximadamente 60°C.

2.2.2.2. Carbonato-apatita del tipo A

Se ha preparado siguiendo el método de Wallaeys (33) consistente en hacer pasar una corriente de gas carbónico seco sobre una hidroxilapatita estequiométrica a alta temperatura.

En nuestro caso, el flujo de la corriente de carbónico seco fué de 92,3 cc/min. en horno a 900°C durante una hora.

2.2.2.3. Carbonato-apatita del tipo B

La obtención de la carbonato-apatita B se ha llevado a cabo de la siguiente forma:

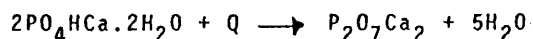
Una mezcla estequiométrica de carbonato-apatita AB y fluoruro cálcico se coloca en horno a 900°C y se hace pasar una corriente de gas carbónico seco con un flujo de 92,3 cc/min. durante una hora.

2.2.3. Hidroxilapatitas de otros metales

Las hidroxilapatitas de estroncio bario y plomo se han sintetizado según el procedimiento de Carsen empleado en la preparación de hidroxilapatita estequiométrica de calcio (2.2.1.) pero empleando $(\text{NO}_3)_2\text{Sr}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ y $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ respectivamente en lugar de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$.

2.2.4. Pirofosfatos cálcico y magnésico

El pirofosfato cálcico se obtuvo por calentamiento a 500°C de fosfato bicálcico dihidrato en horno, según la reacción:



Para obtener el pirofosfato magnésico basta calentar a 500°C durante una hora fosfato amónico magnésico hexahidra-

tado. La reacción que se produce es:



3.- METODOS EXPERIMENTALES

3.1. Espectroscopía de Absorción infrarroja

Para registrar los espectros de absorción infrarroja entre 4000 y 250 cm^{-1} , se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 457.

En la región 400-80 cm^{-1} se ha empleado un espectrofotómetro Fourier Politec FIR-30.

Las células de absorción se han preparado mediante el procedimiento de los comprimidos de bromuro potásico.

3.1.1. Análisis Cuantitativo

Hemos construido las curvas de calibrado siguiendo el siguiente procedimiento:

Se mezclan íntimamente unos seis miligramos de la sustancia a valorar con aproximadamente 1500 miligramos de bromuro potásico. Esta mezcla se separa en cinco partes cuyos pesos oscilen alrededor de 200, 250, 300, 350 y 400 miligramos. Se fabrican los comprimidos siguiendo el procedimiento habitual pesándose a continuación.

En los espectros registrados con estos comprimidos se miden las absorbancias correspondientes a determinadas bandas claves previamente elegidas, y se construyen las curvas de calibrado representando en ordenadas, las absorbancias de las bandas clave y en abscisas el producto del peso del comprimido por la concentración en tanto por uno en peso.

Podemos ajustar, por el método de los mínimos cuadrados, la recta obtenida a una ecuación del tipo $y=mx+n$, donde y es la absorbancia y x , el peso de la muestra (x =peso del comprimido por concentración).

Para deuterar las muestras hemos empleado el siguiente dispositivo: En un plato poroso incluido en un tubo cilíndrico de vidrio, tal como se detalla en la figura 1, se coloca la muestra, previamente desgaseada, y se calienta mediante camisa hasta una temperatura de aproximadamente 250°C, durante ocho horas, en atmósfera de D_2O .

3.2. Difracción de Rayos X

Para el registro de los difractogramas se ha utilizado un difractómetro Philips tipo 1010 equipado con goniómetro automático tipo PW 1050.

Hemos empleado las siguientes condiciones instrumentales:

Anticátodo Cu (40 KV, 20 mA)
Contador Centelleo (Tensión de trabajo 820V)

El método empleado es el de Debey-Sherrer o método del polvo.

3.3. Microscopía electrónica

3.3.1. De transmisión

Para la obtención de microfotografías y diagramas de difracción electrónica se ha empleado un microscopio electrónico Siemens Elmiscop 1A.

Las muestras se han preparado siguiendo los siguientes procedimientos:

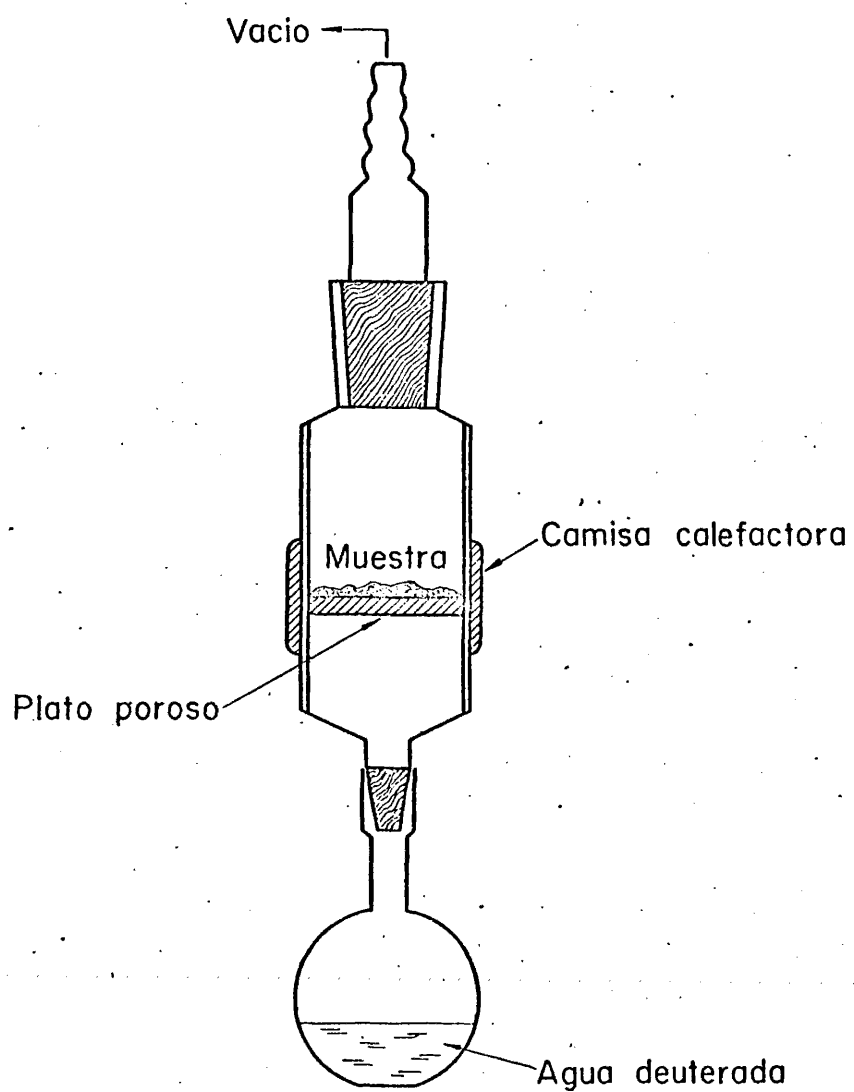


Fig. 1. Célula para la deuteración de las muestras.

1) Se deposita una pequeña cantidad de polvo de muestra finamente disgregado sobre una rejilla de cobre previamente recubierta de una finísima película de Parlodión o Collodion, reforzada con carbón.

2) Sobre la rejilla preparada en la forma anteriormente descrita, se deposita una gota de una suspensión en agua de la muestra que, posteriormente, se seca en estufa a 40°C.

3) En algunos casos, ha sido necesario emplear la técnica de réplica. Esta técnica consiste en depositar una fina película de Forvar sobre la superficie de un portaobjetos. Cuando la película ha adquirido una consistencia adecuada, se disponen sobre ella pequeños fragmentos de la muestra, que se retiran cuando se ha obtenido una impresión en la película suficientemente nítida y duradera. Con la película así marcada se recubren las rejillas que se refuerzan con carbón.

4) Para completar las informaciones obtenidas mediante los métodos anteriores, hemos recurrido a la fabricación de cortes finos en ultramicrotomo. Para ello es necesario incluir fragmentos de aproximadamente 2 mm. de diámetro en resina "Durcupan", que está constituida por la resina propiamente dicha (Epoxi-resina), un endurecedor (derivado de un ácido dicarboxílico), un acelerador (amino-fenol) y un plastificante (derivado del ácido ftálico). La inclusión así obtenida se talla y corta en secciones de muy pequeño espesor, con un ultramicrotomo LKB modelo 4800A.

3.3.2. Difracción de electrones

En las muestras preparadas por los procedimientos 1, 2 y 4, se obtuvieron los difractogramas de área seleccionada a 20.000 aumentos y se midieron.

Como la precisión de las medidas había de ser lo ma-

por posible, se hizo una evaporación de cloruro de talio o de plata sobre las rejillas una vez preparadas y fotografiadas, para ser usado como patrón de referencia de las medidas realizadas.

3.3.3. De Barrido

Fragmentos de cálculo son recubiertos con una delgada capa de oro en un metalizador Edwards y, posteriormente, observados y fotografiados en un microscopio electrónico de barrido Jeol 50A, o en otro modelo Philips SEM-500.

3.4. Microscopía óptica

Empleando un microscopio Nikon con luz polarizada, se han observado y fotografiado los cortes finos mineralógicos de las muestras, los cuales han sido obtenidos por inclusión en resina "Paraplex" y posterior pulido.

3.5. Absorción atómica

Las determinaciones de calcio y magnesio se han llevado a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer de doble haz 305B con llama de aire-acetileno y lámpara con cátodo de calcio y magnesio.

3.6. Métodos Colorimétricos

El fósforo ha sido determinado por el método colorimétrico de C.H. Fiske y Subbarow (35). El espectrofotómetro utilizado ha sido uno modelo Coleman 6/20 Junior II. Antes de realizar las determinaciones, el polvo del cálculo se ha disuelto en ClH 6N.

3.7. Método de decalcificación

Para estudiar la composición del entramado orgánico de los cálculos hemos procedido como sigue:

Se prepara una mezcla conteniendo 14,25 cc de formol, 5 cc de ácido nítrico concentrado y 80,75 cc de agua. En 50 cc de esta mezcla se sumerge el cálculo, se tapa cuidadosamente y se espera hasta que flote, proceso que suele durar de dos a tres días. El sólido resultante se filtra y se lava repetidas veces con agua caliente acidulada.

3.8. Calcinación. Gasificación a elevadas temperaturas

Las muestras han sido calcinadas en una mufla "Prolabo" equipada con indicador-regulador de temperatura, voltímetro indicador de tensión de salida y un potenciómetro de ajuste.

Cuando fue necesario calcinar muestras en corriente de gas carbónico, se utilizó un horno con un tubo insertado Gallenkamp FS-400, fijado con un termopar de platino-platino radio (13% de rodio). Los elementos de calentamiento están formados principalmente por "Molybdenum disilicido" y materiales metálicos y cerámicos.

4.- METODOS DE CALCULO TEORICO

4.1. Método CNDO/2

En algunos casos ha sido preciso el concurso de métodos de cálculo teórico para confirmar modelos establecidos a través de nuestras experiencias. Así, hemos empleado el método CNDO/2 (segunda generación del "complet neglect differential overlap") para el establecimiento de ciertas conformaciones más estables. Este método parte de las ecuaciones de Roothaan (36) que se refieren solo a los electrones de valencia, mientras que los núcleos y capas inertes electrónicas de los átomos se consideran como parte de un corazón molecular no-polarizable.

El método CNDO/2 introduce las siguientes aproximaciones (37):

- 1) Los orbitales atómicos se consideran ortonormalizados, de forma que para orbitales atómicos diferentes del mismo átomo, la integral de recubrimiento es cero, y para orbitales atómicos de átomos diferentes también se considera cero esta integral.
- 2) Se desprecian todas las integrales bielectrónicas donde haya solapamiento de diferentes funciones de base.
- 3) Las integrales de repulsión $\gamma_{\mu\nu}$ dependen solo de los átomos a los que pertenecen los orbitales atómicos ϕ_{μ} y ϕ_{ν} .
- 4) Las integrales $(\mu|V_B|\nu)$, cuando μ y ν pertenecen al mismo átomo, son nulas salvo si $\mu=\nu$, en cuyo caso se considera que los valores de estas integrales son iguales para todos los orbitales atómicos de valencia del mismo átomo.
- 5) Cuando ϕ_{μ} y ϕ_{ν} pertenecen a átomos distintos, el elemento de matriz $H_{\mu\nu}$ se puede expresar:

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^{\circ} S_{\mu\nu}$$

donde $S_{\mu\nu}$ es la integral de recubrimiento y β_{AB}° un parámetro que depende solo de la naturaleza de los átomos A y B.

Con estas aproximaciones se encuentra que, para moléculas atómicas, no se pueden calcular longitudes ni energías de enlace cuando los átomos están muy próximos o las energías son muy grandes. Para soslayar esta dificultad (38), se tuvo en cuenta una nueva integral (la integral de penetración) que era responsable de estas limitaciones del método.

Con una elección adecuada de los parámetros necesarios

se llegan a establecer unas expresiones de los elementos de matriz que resultan satisfactorias.

4.2. Determinación de frecuencias de torsión

El operador Hamiltoniano que representa la energía de rotación total de una molécula es:

$$H = T + V \quad [4.1]$$

donde T es el operador de energía cinética y V el operador de energía potencial.

Si consideramos que la molécula tiene un rotor interno, el operador T se puede escribir de la forma:

$$T = 1/2 \omega^+ I \omega + 1/2 \phi^+ I_\alpha \phi + \omega^+ I_\alpha \phi = 1/2 W^+ G^{-1} W \quad [4.2]$$

donde ω representa la velocidad angular de la rotación total, ϕ representa la velocidad angular del rotor, mientras que I e I_α son, respectivamente, los tensores momento de inercia total y del rotor. Por tanto,

$$W = [\omega_x, \omega_y, \omega_z, \phi]$$

y

$$G^{-1} = I_T = I + I_\alpha$$

Como el momento angular total clásico puede darse según la expresión:

$$P = G^{-1} W \quad [4.3]$$

la ecuación [4.2] puede escribirse

$$T = 1/2 P^+ G P \quad [4.4]$$

donde

$$P^+ = P_1 P_2 P_3 P_\phi$$

Si pasamos desde la expresión clásica [4.4] a la correspondiente descripción cuántica, esta expresión se transforma en (39,40):

$$T = 1/2 \sum_{K,1} S^{K1} P_K P_1 + 1/2 \sum_K g^{4K} p P_K + 1/2 \sum_I p g^{4I} P_I + 1/2 (p+1/4 (p \ln g)) g^{44} (p - 1/4 (p \ln g)) \quad [4.5]$$

donde $p = -i\hbar \frac{d}{d\alpha}$ y $g^{44} = (I_\alpha)^{-1}$. El primer término de la ecuación [4.5] representa la energía cinética debida a la rotación pura; el segundo, el acoplamiento entre la rotación interna y las restantes rotaciones y los dos últimos términos describen la rotación interna aisladamente. Ahora bien, dado que nuestro problema es el estudio del espectro vibracional, omitiremos el término de rotación pura. Por otra parte, como en nuestro caso los momentos de inercia totales del rotor (OH) y del resto de la molécula $(PO_4)_3 M_5$ son en extremo desiguales, los términos de interacción entre la rotación total y la interna serán prácticamente nulos, de manera que el segundo término de la ecuación [4.5] también puede despreciarse. De esta forma, el operador de energía cinética para la rotación interna puede escribirse:

$$T = -\left(\frac{d}{d\alpha}\right) B \left(\frac{d}{d\alpha}\right) - \frac{1}{4} \left(\frac{d}{d\alpha}\right) B \left(\frac{d \ln g}{d\alpha}\right) + \frac{1}{16} B \left(\frac{d \ln g}{d\alpha}\right)^2 \quad [4.6]$$

donde B es la constante de rotación cuya expresión es

$$B = \frac{\hbar^2}{2I}$$

Por otra parte, la única condición que se ha de imponer al operador de energía potencial, V, es que sea periódico respecto al ángulo de rotación interna dentro del intervalo

$\alpha = 0 \rightarrow \alpha = 2\pi$. El número de veces en que el valor de la energía potencial se repite en este intervalo se denomina periodicidad, n . La forma analítica de la función potencial de rotación interna es (40,43):

$$V = \sum_n V_n (1 - \cos(n\alpha)) / 2 \quad [4.7]$$

En el caso de rotores asimétricos, la constante de rotación, B , se desarrolla en una serie trigonométrica de la forma:

$$B = B_0 + \sum_n B_n \cos(n\alpha) \quad [4.8]$$

A partir de [4.6], [4.7] y [4.8], la expresión del Hamiltoniano puede escribirse:

$$H = - \left(\frac{d}{d\alpha} \right) \left(B_0 + \sum_n B_n \cos(n\alpha) \right) \left(\frac{d}{d\alpha} \right) + \frac{1}{2} \sum_n V_n^{ef} (1 - \cos(n\alpha))$$

donde

$$V_n^{ef} = V_n + V_n^{pseudop} \quad [4.9]$$

siendo $V_n^{pseudop}$ un término obtenido a partir del desarrollo en serie de la ecuación [4.6].

De la forma del Hamiltoniano [4.9], se deduce que las funciones propias de base de este Hamiltoniano han de ser funciones trigonométricas:

$$\rho = N \cdot \cos(n\alpha), \quad \rho = N \cdot \sin(n\alpha)$$

donde N es una constante de normalización. Los elementos de matriz de energía serán entonces:

$$H_{kl} = \int \psi_k^* H \psi_l d\alpha \quad [4.10]$$

donde las funciones de onda son $\psi_v = \sum_i^N t_{iv} \rho$, siendo N el número total de funciones de base.

La diagonalización de la matriz se lleva a cabo mediante el método de Givens-Heuscholder.

El programa de cálculo utilizado permite el uso de 8 términos en el desarrollo de V e igualmente otros 8 términos en el de B. Este programa precisa los siguientes datos de entrada:

- Constante de rotación, (B_0) en cm^{-1} .
- Coeficientes, V_i , del desarrollo de la función potencial en cm^{-1} .
- Coeficientes, B_i , del desarrollo de la constante de rotación en cm^{-1} .
- Número de funciones de base (50 en nuestro caso).
- Temperatura inicial y valor del incremento de la misma.

Suministra los siguientes resultados:

- Niveles de energía en cm^{-1} .
- Funciones propias de rotación.
- Probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura.

El ordenador utilizado ha sido el modelo IBM 360/44.

Para el cálculo de las frecuencias de las transiciones es preciso conocer, además de los niveles, las reglas de selección específicas y generales para una rotación de periodicidad n . Entonces, conociendo la probabilidad del ángulo de rotación con la temperatura, podemos obtener las transiciones permitidas en el espectro de absorción infrarroja.

La intensidad de una banda de absorción (44) es proporcional a la variación del momento dipolar de la molécula durante la transición.

$$I^{1/2} = \int \psi_i M \psi_f d\zeta \quad [4.11]$$

donde ψ_i y ψ_f son las funciones de onda de los estados inicial

y final de la transición, $d\zeta$, el producto de los elementos de volumen de todos los núcleos y M , el operador momento dipolar.

Las propiedades de simetría de ψ_i , ψ_f y M , permiten predecir cuando se anula la integral [4.11] y por tanto, cuando la transición correspondiente está prohibida en infrarrojo.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Estudio de muestras previo a la calcinación

5.1.1. Tratamiento general de las muestras

Cada una de las muestras, objeto de nuestro estudio, ha sido tratada siguiendo el siguiente esquema:

Se divide en dos partes, una de las cuales servirá para la obtención de un corte fino mineralógico y la otra, dividida en tres porciones, se empleará en:

- 1) Estudio de la micromorfología mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido y estructura cristalina por difracción de electrones de área seleccionada.
- 2) Estudio del entramado orgánico desmineralizado.
- 3) Determinación de composición química y estructura molecular mediante el análisis de los espectros de absorción infrarroja, difractogramas de rayos X y resultados por absorción atómica y métodos colorimétricos. Esta última porción, calcinada, será empleada a su vez para los diferentes estudios que se describen en la sección 5.3 de esta tesis.

5.1.1.1. Estudio de la morfología por microscopía óptica

Las muestras de cálculos se prepararon en secciones finas con el método descrito en la sección 3.4. La observa-

ción de estas láminas delgadas en el microscopio óptico de polarización conduce a los siguientes resultados:

5.1.1.1.1. Visión de las secciones a pequeño aumento

Es posible obtener así una visión de conjunto que es útil en el estudio del proceso de formación del cálculo.

La serie de muestras estudiadas se puede dividir en tres tipos:

- a) Cálculos estratificados. Formados por laminaciones concéntricas claras y oscuras (Fig.2).
- b) Cálculos de estructura lisa y homogénea. A estos aumentos no es posible distinguir sino una estructura completamente homogénea de color dorado (Fig.3).
- c) Cálculos muy dispersos. Formados por acúmulos oscuros completamente disgregados al azar (Fig.4).

En los tres tipos descritos se hace visible, al cruzar los nicols, la presencia de oxalato cálcico. Este aparece en forma de pequeños cristales dispersos entre la masa fosfática, o formando capas compactas con estriaciones radiales (Fig.5). También se ven, en algunas ocasiones, cristales romboidales de oxalato cálcico dihidrato (Fig.6).

5.1.1.1.2. Visión de las secciones a mayores aumentos

Se estudian así en detalle cada una de las zonas que se han podido diferenciar en el apartado anterior.

- a) Cálculos estratificados. Las zonas claras están formadas por acúmulos de pequeños esférulos, en unas ocasiones mal formados (Fig.7), y en otras perfectamente distinguibles formando capas concéntricas (Fig.8). En algunas ocasiones las unidades esferulíticas aparecen perfectamente aisladas (Fig.9). Los



Fig. 2.- Microfotografía óptica de un corte fino mineralógico (MOCFM) de un cálculo de fosfato formado por laminaciones concéntrica claras y oscuras (100X).

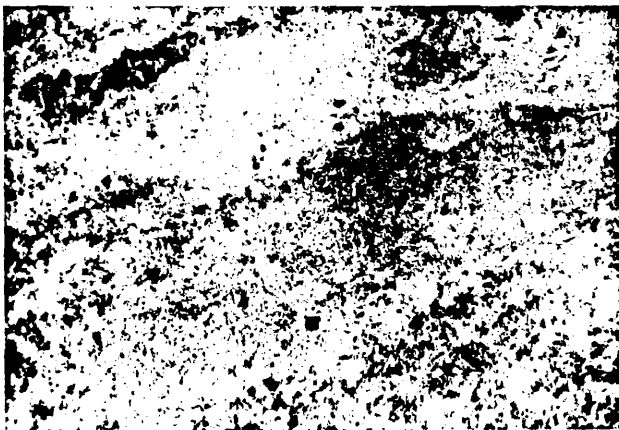


Fig. 3.- MOCFM de un cálculo de fosfato con apariencia homogénea (100X).

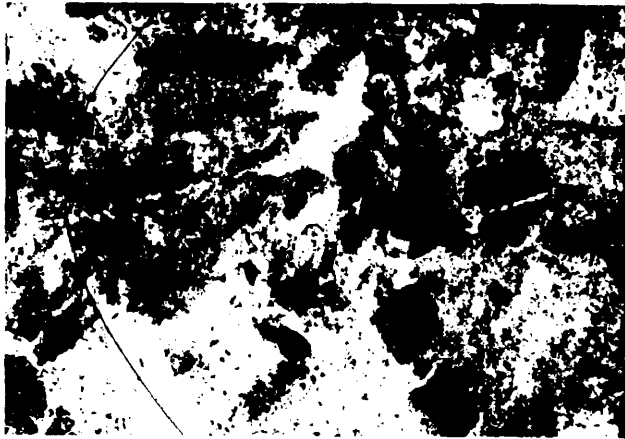


Fig. 4.- MOCFM de un cálculo de fosfato formado por acúmulos (100X).



Fig. 5.- MOCFM de un cálculo formado por pequeños cristales de oxalato dispersos sobre fosfato (100X).

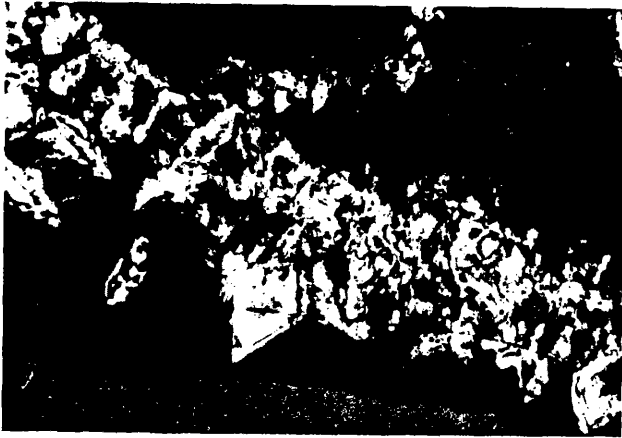


Fig. 6.- MOCFM de una zona de un cálculo formada por cristales romboidales de oxalato cálcico dihidrato (560X).

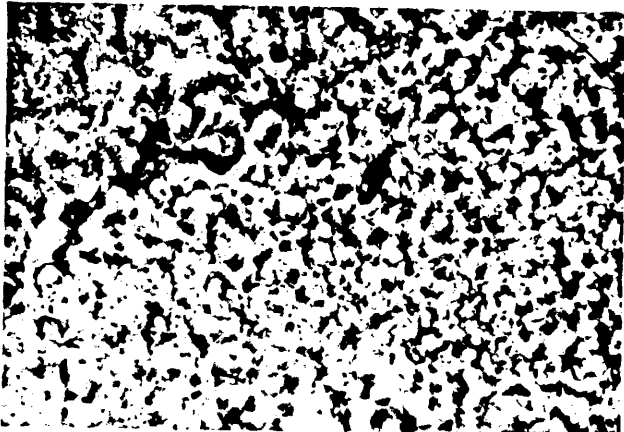


Fig. 7.- MOCFM de un cálculo formado por fosfatos dispuestos en unidades esferulíticas (560X).

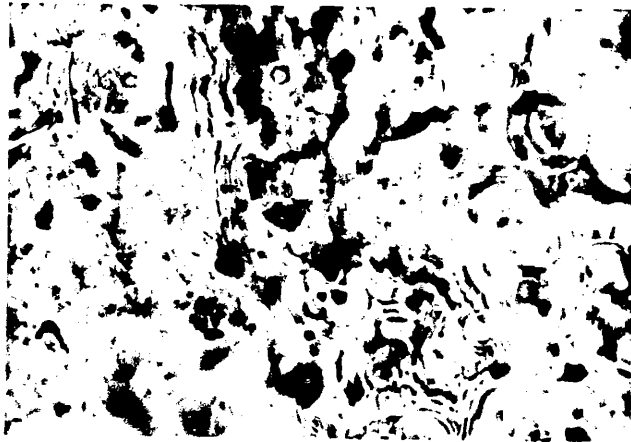


Fig.8 .- MOCFM de un cálculo formado por unidades esferulíticas constituidas en capas concéntricas de fosfatos (1000X).

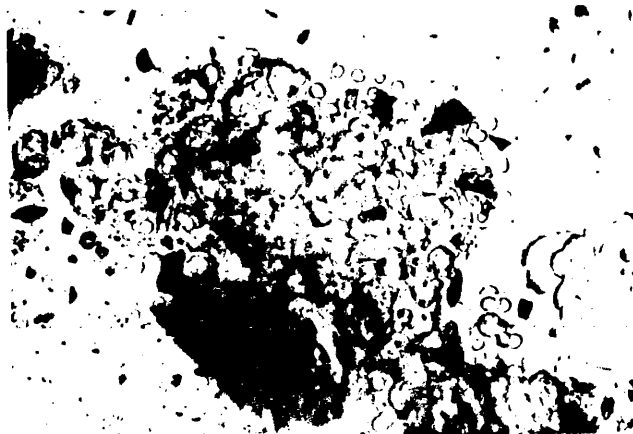


Fig. 9.- MOCFM de un cálculo formado por unidades esferulíticas aisladas (560X).

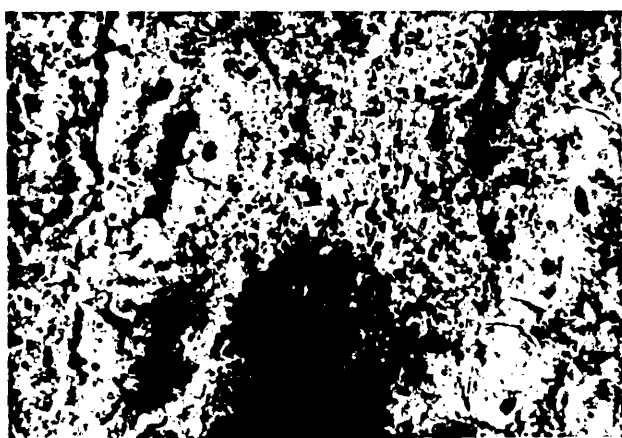


Fig. 10.- Huellas en una MOCFM de un cálculo de fosfato (1000X).



Fig. 11.- MOCFM de una zona de la Fig. 3 (1000X).

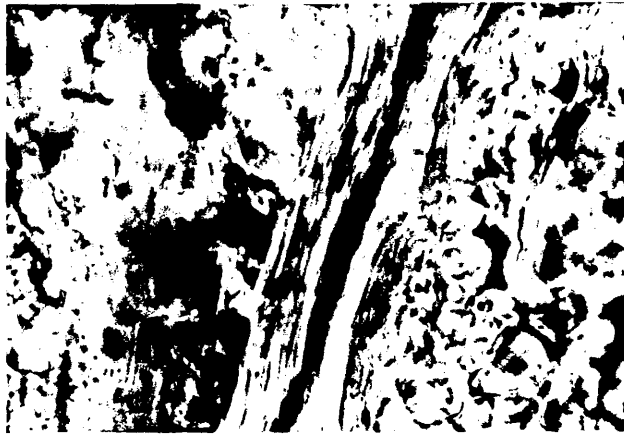


Fig. 12.- MOCFM de una zona con estructuras preoseas "aspidínicas" formada por fosfato cálcico (1000X).

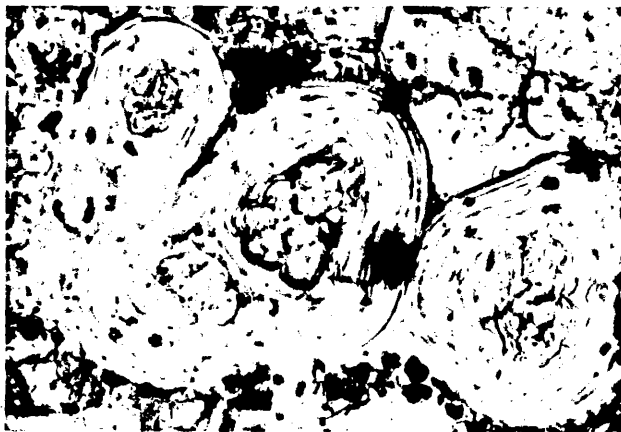


Fig. 13.- MOCFM de una zona con estructura preosea "aspidínica" circular. En el interior pueden observarse esférulos de fosfato cálcico (1000X).

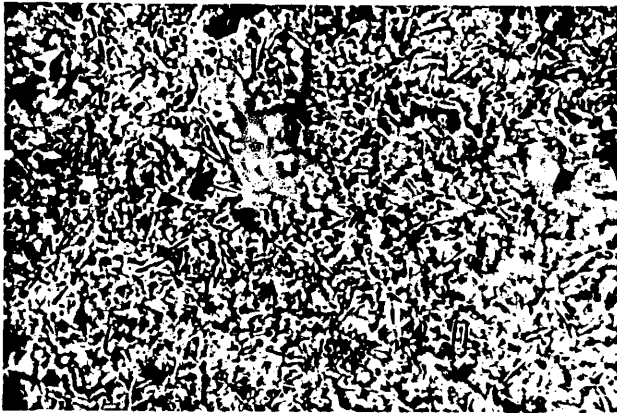


Fig. 14.- Cristales en aguja sobre fosfato en una MOCFM de un cálculo (1000X).

diámetros medios de estos esférulos son muy variables, oscilando entre $0,5 \mu$ y 10μ .

Las zonas oscuras corresponden a acúmulos de pequeñas formas alargadas, al parecer huecas, que pensamos sean huellas dejadas por la desaparición de elementos orgánicos (Fig.10). Estas huellas tienen unas dimensiones medias de $2 \mu \times 0,3 \mu$.

b) Cálculos de estructura lisa y homogénea. Se constituyen por agrupaciones continuas de cristales prismáticos mal formados (Fig.11).

c) Cálculos muy dispersos. Los acúmulos que se ven a pequeño aumento están formados por racimos de unidades esferulíticas como las de las figuras 7,8 y 9.

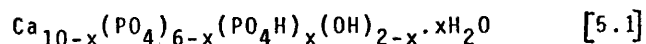
En algunas ocasiones, en cálculos del tipo a) y c) se ven estriaciones muy densas formando capas alternantes claras y oscuras, que han sido estudiadas (11), por su semejanza con estructuras preoseas "aspidinicas" (Fig.12). Estas estructuras, en algunas ocasiones, son circulares alrededor de un núcleo de formaciones esféricas (Fig.13).

También en el grupo c) se ha encontrado, en un caso, unos finos cristales en forma de agujas intimamente mezcladas con la masa fosfática (Fig.14).

5.1.1.2. Análisis del contenido en Ca, Mg y P en las muestras.

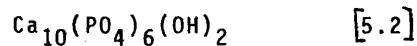
Absorción atómica.

Se sabe (45-48), que los fosfatos cálcicos presentes en los cálculos renales y, en general, en todas las calcificaciones patológicas o no, pertenecen a una familia de compuestos no-estequiométricos denominados apatitas, cuya fórmula general (49) es:

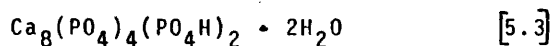


donde el parámetro x , llamado grado de deficiencia, puede va-

riar entre 0 y 2. Para $x=0$, el compuesto resultante, "hidroxilapatita estequiométrica", responde a la fórmula:



Para $x = 2$, la fórmula general 5.1. queda:



que se denomina "fosfato octacálcico". Entre estos dos términos extremos discurre una serie de compuestos que, en general, se conocen como hidroxilapatitas no-estequiométricas, las cuales, solo se diferencian, en principio, en el valor del grado de deficiencia. La relación Ca/P, característica de cada uno de los miembros de la familia apatítica, varía con el valor de x , según la ecuación:

$$\text{Ca/P (expresada en átomo-gramo)} = \frac{10 - x}{6} \quad [5.4]$$

Por tanto, un método para establecer las fórmulas químicas de las apatitas presentes en los cálculos es determinar su relación Ca/P. Esto se ha llevado a cabo en todas las muestras en estudio empleando la absorción atómica para la determinación del calcio y la colorimetría para la del fósforo.

Los resultados se dan en la Tabla 5.1, donde aparecen también los números de orden que asignamos a cada muestra.

Según la fórmula [5.4], los valores máximo y mínimo para la relación Ca/P que corresponden a $x=0$ y $x=2$, son respectivamente 1,666... y 1,333... Si se observan los valores obtenidos en la tabla 5.1, puede verse que, aunque alguno de ellos está dentro de este rango, existe, sin embargo, un grupo que sobrepasa el valor 1,666... de la hidroxilapatita estequiométrica, mientras que otros no alcanzan el de 1,333... del fosfato octacálcico.

TABLA 5.1

Relación Ca/P de las muestras en estudio y número de orden asignados a las mismas.

Número de orden de las muestras	Relación Ca/P expresada en átomo - gramo
1	1,46
2	1,92
3	1,57
4	1,71
5	1,48
6	1,16
7	2,00
8	2,25
9	1,59
10	1,70
11	1,26
12	1,68
13	1,57
14	2,18
15	1,75
16	1,57
17	2,46

TABLA 5.II

Relaciones Mg/P y (Ca + Mg)/P de las muestras en estudio

Muestra	Relación Mg/P en átomo-gramo	Relación (Ca+Mg)/P en átomo-gramo
1	0,05	1,51
2	0,11	2,03
3	0,04	1,61
4	0,11	1,82
5	0,15	1,63
6	0,11	1,27
7	0,06	2,08
8	0,08	2,33
9	0,09	1,68
10	0,07	1,77
11	0,13	1,39
12	0,05	1,73
13	0,04	1,61
14	0,10	2,28
15	0,02	1,76
16	0,08	1,65
17	0,11	2,57

Una posible explicación para la existencia de valores por debajo de 1,333... en muestras apatíticas es que éstas con tengan cationes Mg^{2+} sustituyendo a los cationes Ca^{2+} . Para comprobar esta hipótesis se han determinado el magnesio y las relaciones $(Ca + Mg)/P$. Los resultados obtenidos se dan en la Tabla 5.II, donde se presentan las relaciones Mg/P y $(Ca+Mg)/P$ para cada una de las muestras estudiadas.

Vemos que de los dos valores de Ca/P menores que 1,333... uno de ellos sobrepasa este valor al considerar el magnesio, mientras que el otro se aproxima sin alcanzar el valor límite. Este hecho puede estar originado por la presencia de una pequeña cantidad de iones Na^+ y H^+ sustituyendo a iones Ca^{2+} , o por la coexistencia con la fase apatítica de una pequeñísima proporción de fosfato amónico magnésico.

El grupo de valores con relación $(Ca + Mg)/P$ por encima del límite superior, 1,666..., que es el más numeroso, puede explicarse por:

- 1) La existencia de iones CO_3^{2-} incluidos en la red apatítica sus tituyendo a los iones conteniendo fósforo.
- 2) La presencia, en la muestra, de oxalato cálcico mono o dihidrato, compuesto muy frecuente en los cálculos renales.
- 3) La posible inclusión de cationes Ca^{2+} en el entramado de materia orgánica (mucoproteínas, polisacáridos, etc. (50,51)) que inevitablemente acompaña a la parte mineral del cálculo.

Más adelante veremos cómo estas posibles causas justifican los valores de las relaciones $(Ca + Mg)/P$ aquí obtenidas.

5.1.2. Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja

5.1.2.1. Estudio de las carbonato-apatitas sintéticas

Como se ha dicho, las apatitas presentes en los cálculos

contienen, en mayor o menor proporción, iones CO_3^{2-} incluidos en su estructura (45,46). Para ver como se sitúan estos iones ha sido preciso el estudio de muestras aisladas, de origen sintético, de las denominadas carbonato-apatitas. Para comprender bien como tienen lugar estas sustituciones es preciso recordar aquí la estructura de la hidroxilapatita estequiométrica. Este compuesto cristaliza en el sistema hexagonal (52-54), y posee una red de canales, cuya conformación se muestra en la figura 15 distribuida por toda su estructura (55,56,57,58). Estos canales son de naturaleza hexagono-helicoidal y sus paredes están formadas por iones Ca^{2+} y PO_4^{3-} que se sitúan formando hexágonos irregulares, cuyos vértices están ocupados alternativamente por Ca^{2+} y PO_4^{3-} , en el plano reticular (Fig.15). Los grupos OH^- (Fig.16) se sitúan ordenadamente a lo largo de los ejes de los canales hexagono-helicoidales, con sus oxígenos a 0,3 Å por encima del correspondiente plano reticular (52).

El espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita estequiométrica (Fig.17) tiene las siguientes características:

La banda de vibración de valencia de los grupos OH^- aparecen a 3572 cm^{-1} (59,60). Este valor está desplazado 72 cm^{-1} respecto a la banda correspondiente al OH^- del hidróxido cálcico. Este desplazamiento ha sido atribuido (61) a la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo OH^- y los átomos de los oxígenos de los iones PO_4^{3-} que los rodean (Fig.14).

A 630 cm^{-1} aparece la banda de libración de los grupos OH^- (60). Las frecuencias de las bandas correspondientes a los modos normales de vibración del grupo PO_4^{3-} son: $\nu_3^{111} = 1085 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3^{11} = 1055 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_3^1 = 1040 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_1 = 960 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4^{111} = 600 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4^{11} = 570 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_4^1 = 565 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_2^{11} = 342 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2^1 \sim 270 \text{ cm}^{-1}$.

El ión CO_3^{2-} puede incluirse en la red apatítica así constituida de tres formas diferentes: Carbonato-apatita A,

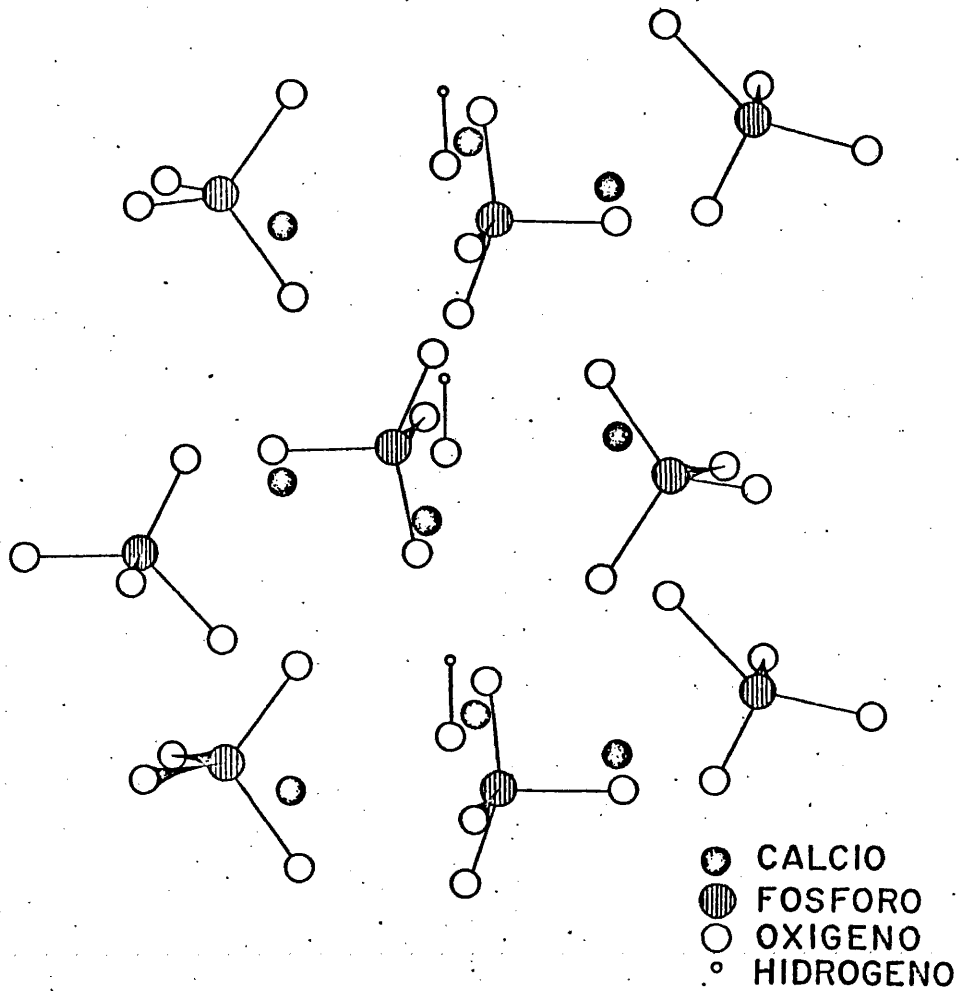


Fig. 15. Estructura del canal de la hidroxilapatita estequiométrica.

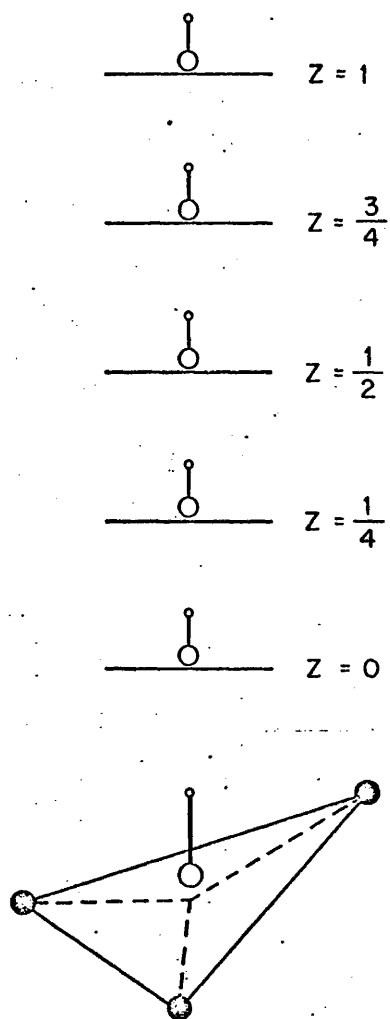


Fig. 16. Grupos OH en la hidroxilapatita estequiométrica.

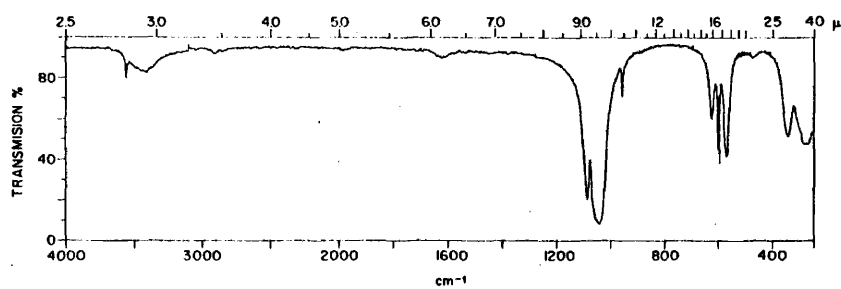


Fig. 17.- Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita estequiométrica.

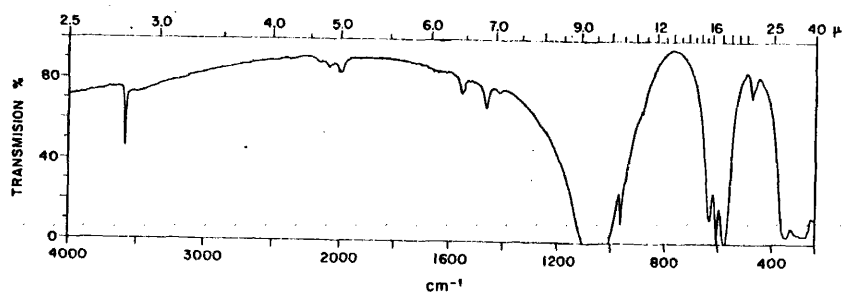


Fig. 18.- Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita A.

carbonato-apatita B y carbonato-apatita AB.

La carbonato-apatita A se obtiene al sustituir un ión CO_3^{2-} a dos grupos OH^- sobre el eje del canal apatítico. Esta sustitución se acompaña de la oclusión de una molécula de agua que queda retenida por un doble mecanismo de puentes de hidrógeno a los iones OH^- y CO_3^{2-} (62).

En el espectro de absorción infrarroja de este compuesto (Fig.18), las bandas originadas por los iones CO_3^{2-} sustituyentes aparecen a 1545, 1458 y 880 cm^{-1} . Las bandas de los grupos OH^- y PO_4^{3-} aparecen a las mismas frecuencias que en la hidroxilapatita estequiométrica.

Cuando el ión CO_3^{2-} reemplaza a un ión PO_4^{3-} en la superficie o interior de la red apatítica (62), el compuesto resultante es la carbonato-apatita B. La forma detallada de esta sustitución será tratada más adelante.

Las bandas de vibración de los grupos CO_3^{2-} en el espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita B están situadas a 1454, 1428 y 862 cm^{-1} (Fig.19), indicando que la posición de los iones CO_3^{2-} en la red de este compuesto es diferente a la posición de este ión en la carbonato-apatita A; siendo la simetría del CO_3^{2-} en ambos casos, distinta a la que este ión presenta en la calcita (CO_3Ca), como puede comprobarse por la presencia de bandas a aproximadamente 1430 cm^{-1} , a 873 y a 712 cm^{-1} de este compuesto, que se ha formado en el proceso de calcinación empleado para la obtención de la carbonato-apatita B. Como la sustitución se ha llevado a cabo aquí sobre fluoroapatita (60), compuesto este que posee iones F^- en lugar de los grupos OH^- , las bandas características de estos últimos no aparecen en el espectro de la figura 19, mientras que las bandas de los iones PO_4^{3-} han sufrido algunas alteraciones debidas al cambio de simetría de estos iones que activan la banda a 567 cm^{-1} y desplazan el modo ν_2^{11} desde 342 cm^{-1} a 315 cm^{-1} .

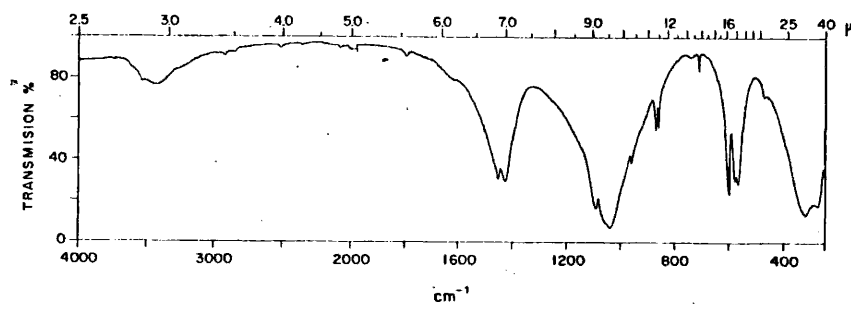


Fig. 19.- Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita B

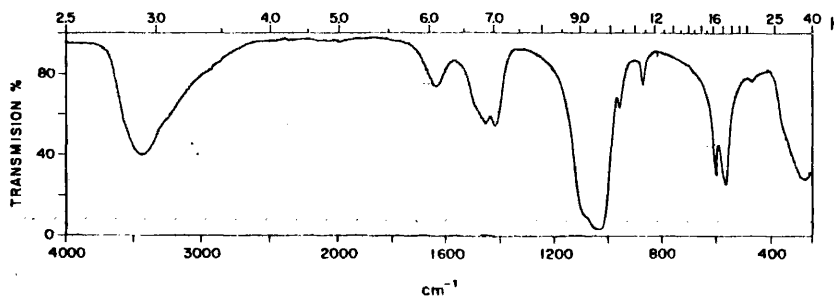


Fig. 20.- Espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita AB.

Si los dos tipos de sustitución ocurren conjuntamente, el compuesto resultante, la carbonato-apatita AB, no es una mera mezcla de la carbonato-apatita A y de la B, sino que se trata de un nuevo compuesto como se puede comprobar observando su espectro de absorción infrarroja (Fig.20). En este espectro, las bandas originadas por vibraciones de los iones CO_3^{2-} aparecen a: 1455, 1420 y 870 cm^{-1} , que, como se ve difieren de las del ión CO_3^{2-} en los compuestos antes estudiados.

Las bandas originadas por las vibraciones en los grupos PO_4^{3-} de la carbonato-apatita AB aparecen a las mismas frecuencias que en el caso de la hidroxil-apatita estequiométrica.

En los espectros de absorción infrarroja de estos compuestos puede observarse que tanto las bandas de los iones CO_3^{2-} como las de los grupos PO_4^{3-} aparecen ensanchadas respecto a las correspondientes bandas de la calcita y de la hidroxilapatita estequiométrica, atribuyéndose este hecho a una disminución de la cristalinidad de los compuestos conforme aumenta el contenido de carbonato.

5.1.2.2. Estudio de las carbonato-apatitas de los cálculos

En todas las muestras analizadas se ha encontrado que el fosfato apatítico estaba carbonatado, aunque la proporción de CO_3^{2-} varía sensiblemente de unas muestras a otras, como puede comprobarse en los espectros de absorción infrarroja de dos de las muestras elegidas, que se dan en la figura 21 a y b. En estos espectros puede verse también que la carbonato-apatita de estos cálculos es del tipo AB, lo que ocurre en todas las muestras en estudio.

Independientemente de la forma y de la proporción en la que los iones CO_3^{2-} se sitúan en la red, los cálculos estudiados

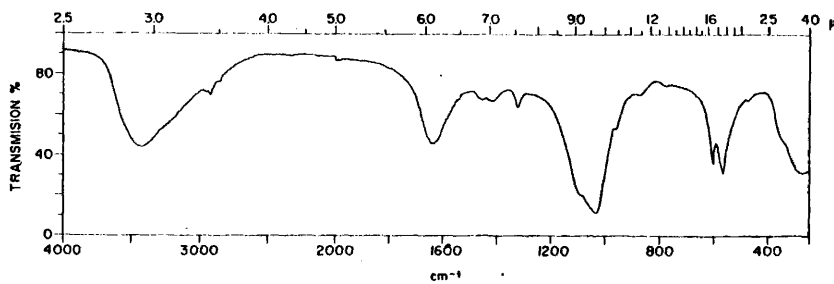


Fig. 21a.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo con bajo contenido en CO_3^{2-} .

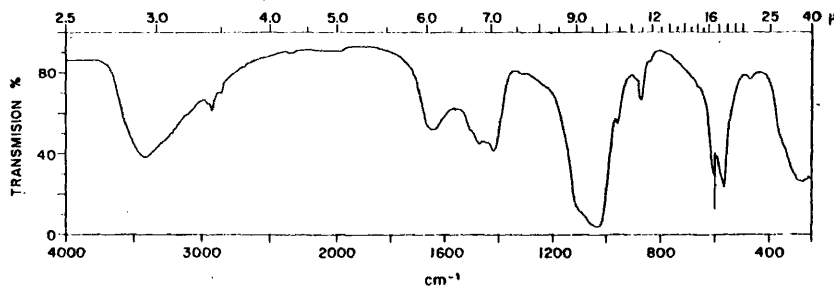


Fig. 21b.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo con alto contenido en CO_3^{2-} .

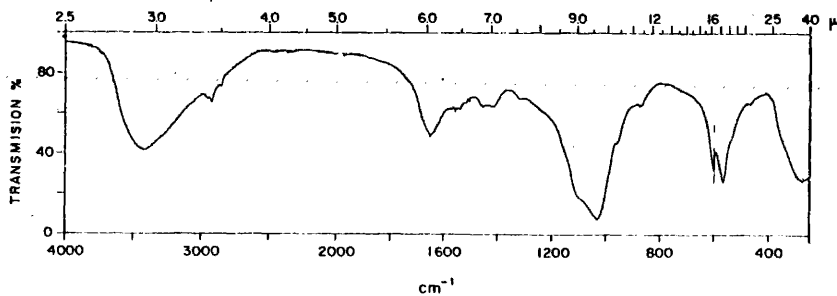


Fig. 22.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo formado por carbonato-apatita no-estequiométrica.

pueden clasificarse atendiendo al tipo de fosfato cálcico apatítico que predomine: De tipo hidroxilapatita no-estequiométrica, de tipo fosfato octacálcico y de un tipo de fosfato cuya estructura y composición no está aún bien establecida.

5.1.2.2.1. De tipo hidroxilapatita no-estequiométrica

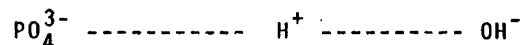
En la figura 22 se da el espectro de absorción infrarroja de un cálculo formado por carbonato-apatita no-estequiométrica. Este tipo de compuestos es el más abundante entre los fosfatos cálcicos de los cálculos y en él existen dos variables fundamentales, el grado de deficiencia, x , y la proporción de carbonato que contienen. Como ya dijimos en 5.1.1.2., la composición de estas sustancias, independientemente de su grado de carbonatación, discurre entre la hidroxilapatita estequiométrica y el fosfato octacálcico.

Una de las características más importantes de las carbonato-apatitas no estequiométricas es que cuando aumenta el grado de deficiencia, tiene lugar una disminución de la cristalinidad del compuesto, al igual que ocurre con el contenido en CO_3^{2-} . Esto puede comprobarse comparando el espectro de la figura 22 con el de la figura 17 de la hidroxilapatita estequiométrica.

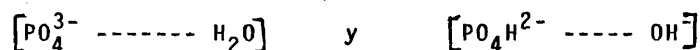
Las hidroxilapatitas no-estequiométricas se pueden considerar formadas a partir de la hidroxilapatita estequiométrica por adsorción de protones que se sitúan en los dos centros activos más característicos de este cristal; los iones PO_4^{3-} y OH^- ; de tal forma que el número de iones PO_4^{3-} y OH^- protonados es el mismo e igual, a su vez, al número de cationes Ca^{2+} que salen de la red. De esta forma, se conserva la neutralidad eléctrica del compuesto, mientras que cierto número de iones PO_4^{3-} y OH^- se convierten respectivamente en

iones PO_4H^{2-} y moléculas de agua, tal como se muestra en la figura 23.

La celdilla unidad de la hidroxilapatita estequiométrica está formada por dos agrupaciones $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Si suponemos que se adsorben dos protones sobre una celdilla, el resultado sería que en una de las dos agrupaciones aparecería una molécula de agua (o ión PO_4H^{2-}) mientras que en la otra quedaría un ión PO_4H^{2-} (o una molécula de agua). Se ha demostrado (61,63,64) que tanto en una como en otra de las agrupaciones $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ de una celdilla, tiene lugar una coexistencia espacial de las dos especies: PO_4H^{2-} y OH_2 , debido a un mecanismo prototrópico de la forma:



que da lugar a las dos siguientes conformaciones extremas:



Los espectros de absorción infrarroja de las muestras de este grupo son todos muy parecidos, estableciéndose solo diferencias sensibles en el contenido de CO_3^{2-} y en el grado de deficiencia. Así, puede observarse en la figura 21b, que corresponde al espectro del cálculo 4, que contiene la mayor proporción de carbonato entre todos los del grupo, según se puede comprobar por la presencia de intensas bandas en las regiones de 1450 y 870 cm^{-1} , respecto al de la figura 24 del cálculo 17, que prácticamente no contiene carbonato y donde el grado de deficiencia puede verse por la presencia de una banda ancha centrada a 870 cm^{-1} que está originada por la vibración $\nu_{\text{p-o-H}}$ de los iones PO_4H^{2-} . En los demás espectros de las muestras de este grupo, el contenido de CO_3^{2-} y el grado de deficiencia varían entre los valores extremos presentados en las figuras 21b y 24.

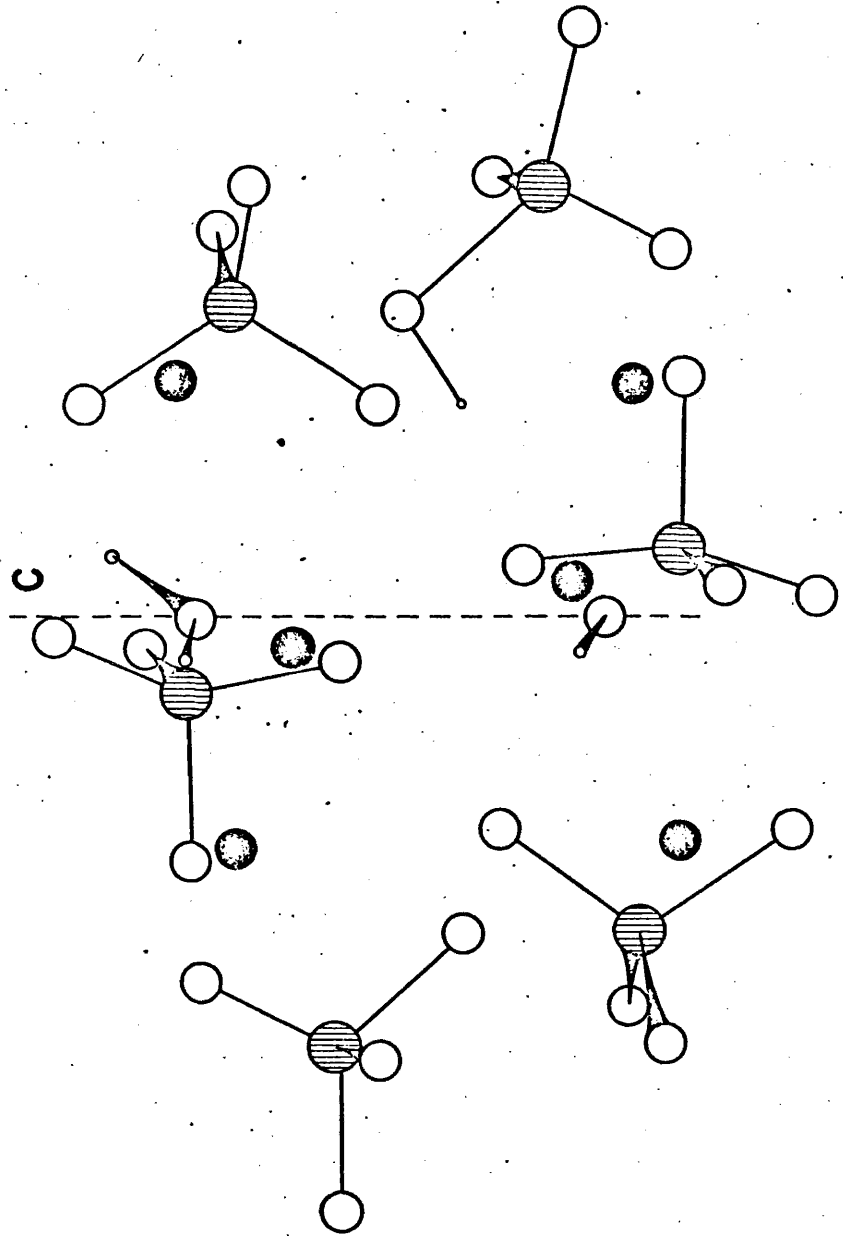


Fig. 23. Estructura del canal en la hidroxiapatita no-estequiométrica.

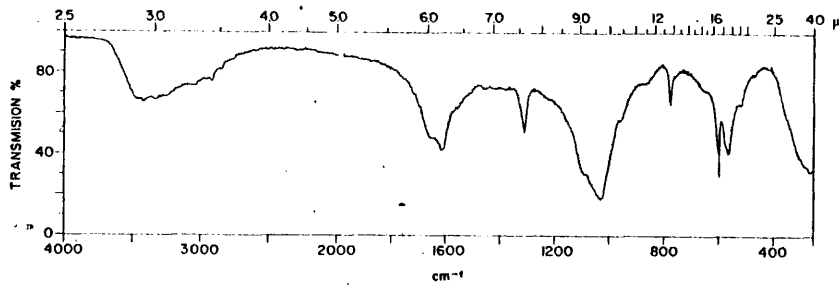


Fig. 24.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo formado por hidroxilapatita no-estequiométrica.

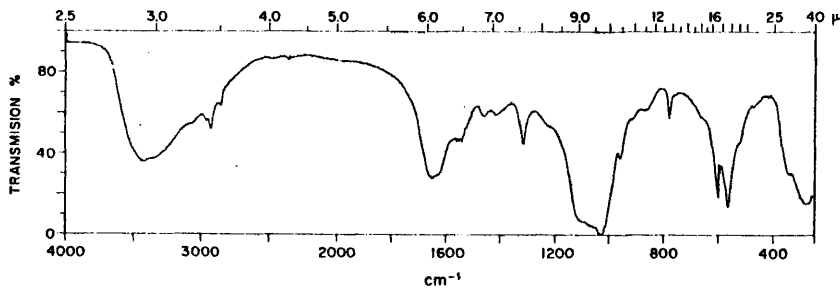


Fig. 25.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo que contiene una cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal.

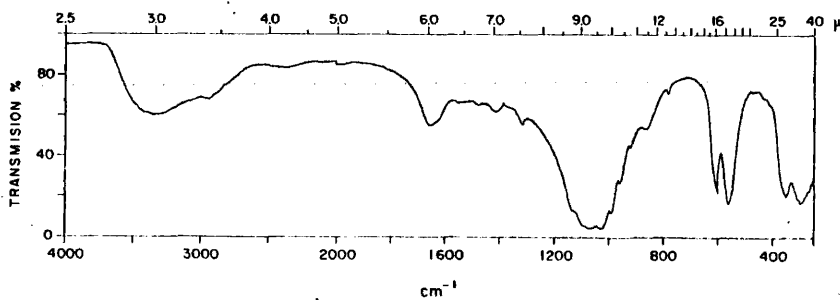


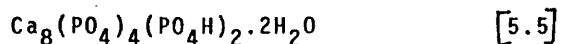
Fig. 26.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo formado por un fosfato cálcico-magnésico.

5.1.2.2.2. Del tipo fosfato octacálcico

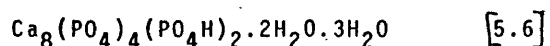
En la figura 25 damos el espectro de absorción infrarroja de la porción del cálculo 12 que contiene mayor cantidad de fosfato octacálcico.

Como ya dijimos, el fosfato octacálcico es el término extremo superior (en cuanto a grado de deficiencia se refiere) de la familia apatítica; la forma cristalina de este fosfato depende del número de moléculas de agua de cristalización.

Las apatitas cálcicas cristalizan en el sistema hexagonal, por lo que el fosfato octacálcico, de fórmula:



cristalizará en dicho sistema. Cuando este compuesto toma un número dado de moléculas de agua de cristalización, además del agua estructural que contiene, la especie resultante (verdadero fosfato octacálcico) cristaliza en un sistema diferente al hexagonal. La forma más común en que el fosfato octacálcico se presenta en la naturaleza es (65):



es decir, cuando toma tres moléculas de agua por celdilla para su cristalización. El compuesto [5.6] cristaliza en el sistema triclinico (65) y tiene un espectro de absorción infrarroja (66) con las siguientes características:

- 1°) En la zona de los modos ν_3 del ión PO_4^{3-} aparecen además, los modos ν_3 del ión PO_4H^{2-} que se sitúan a 1130, 1123 y 1105 cm^{-1} .
- 2°) Una banda débil a 917 cm^{-1} que se atribuye a un modo γ OH (66).
- 3°) La banda a 864 cm^{-1} característica de la vibración de va-

lencia P-O(H) del ión PO_4H^{2-} .

4°) El resto del espectro es similar al de las demás apatitas.

En el espectro del cálculo 12 (Fig.25) se observan todas las bandas descritas en el del fosfato octacálcico [5.6] más las que corresponden al ión CO_3^{2-} hacia 1460 y 1415 cm^{-1} y otras situadas a 1650, 1315 y 768 cm^{-1} del oxalato cálcico monohidrato. Por otra parte, en el espectro se observan también las bandas características de las apatitas deficientes. Todos estos resultados nos llevan a la conclusión de que en el cálculo 12 existe una parte de fosfato octacálcico [5.6], pero que se trata de una mezcla muy compleja en la que se encuentran además carbonato-apatita, apatitas deficientes y oxalato cálcico monohidrato.

El tipo de fosfato octacálcico que acabamos de describir [5.6], se presenta sólo en raras ocasiones en los cálculos, aunque compuestos del tipo [5.5], cuyo espectro de absorción infrarroja es muy parecido al de las carbonato-apatitas no-estequiométricas, no se pueden identificar sólo por espectroscopía infrarroja, siendo necesario recurrir a otras técnicas. Por ello, es posible que algunos de los cálculos clasificados, con la ayuda sólo de la espectroscopía infrarroja, en el apartado 5.1.2.2.1. correspondan a fosfatos octacálcicos del tipo [5.5].

5.1.2.2.3. Del tipo fosfato cálcico-magnésico

Existe un fosfato cálcico en los cálculos cuya incidencia es mayor que la del fosfato octacálcico tipo [5.6] y cuyo espectro de absorción infrarroja (Fig.26) solo se diferencia del de este (Fig.25) por presentar una nueva banda a 990 cm^{-1} . La figura 26 muestra el espectro de absorción infrarroja del cálculo 11 que pertenece a este grupo, y donde se

puede observar además la presencia de una pequeña cantidad de oxalato cálcico.

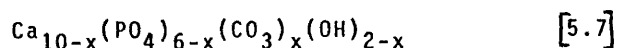
Dado que las muestras que contienen este tipo de fosfato (muestras números: 2,5,6,11 y 16) contienen a su vez las mayores proporciones de Mg^{2+} y que los iones PO_4H^{2-} y PO_4^{3-} no pueden dar lugar a otras bandas adicionales que las que presenta el fosfato octacálcico, la presencia de la banda a 990 cm^{-1} puede ser atribuida a la existencia de cierta cantidad de iones Mg^{2+} que de alguna forma se hayan incluidos en la red del fosfato octacálcico. Este hecho puede estar relacionado con la presencia de una banda a 990 cm^{-1} en algunos fosfatos de magnesio (67).

5.1.2.3. Proposición de un modelo para la carbonato-apatita B.

El mecanismo de sustitución de los iones CO_3^{2-} y la posición exacta y conformación de estos en la estructura de la carbonato-apatita A está bien establecida (68), mientras que en la carbonato-apatita B no se ha podido aún construir un modelo que explique satisfactoriamente como se realiza la sustitución, ni que proporcione la conformación exacta de dicho compuesto (69). Existe, sin embargo, evidencia experimental (70) de que la perpendicular al plano del ión CO_3^{2-} forma un ángulo de aproximadamente 35° con el eje c del cristal.

De los modelos, propuestos hasta ahora, para la carbonato-apatita B, el de Bonei y col. (71,72) es el más consistente.

Estos autores han determinado las variaciones del número de iones carbonato (CO_3^{2-}), fosfato (PO_4^{3-}) e hidroxilo (OH^-) en función del número de iones calcio (Ca^{2+}) por malla en una serie de muestras de carbonato-apatitas B sintéticas obteniendo las curvas de la figura 27. La fórmula:



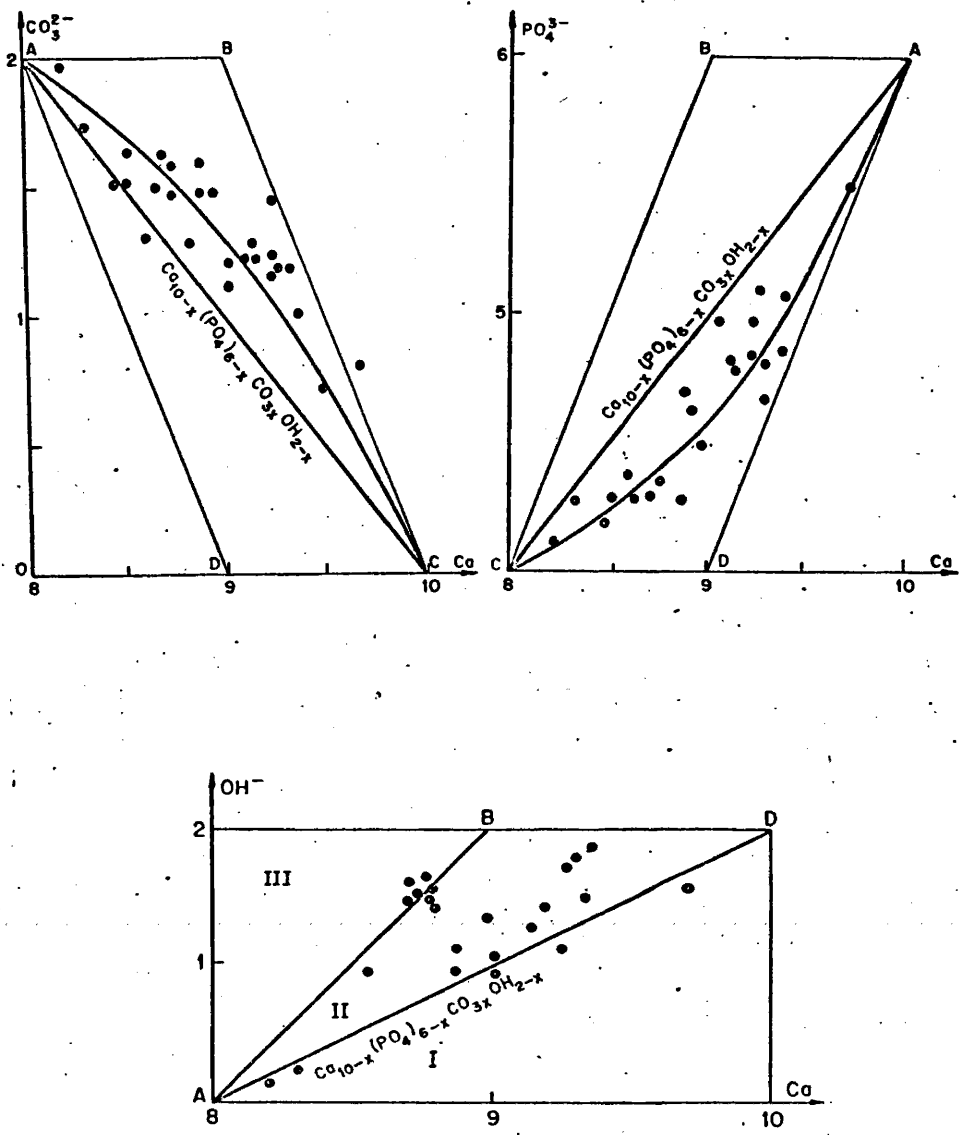
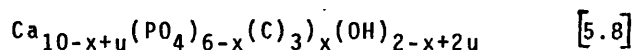


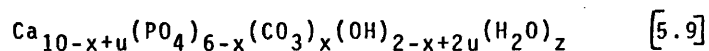
Fig. 27. Dominios dados por Bonel y col. para las relaciones $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$, $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ y $\text{OH}^-/\text{Ca}^{2+}$.

($0 \leq x \leq 2$), que aparece en esta figura, la establecen Bonel y col. en base a que la sustitución de un PO_4^{3-} por un CO_3^{2-} en la hidroxilapatita estequiométrica deja en la unidad fundamental de la carbonato-apatita así formada una carga residual positiva. Para neutralizar esta carga, formulan la hipótesis de que, simultáneamente a la sustitución de un PO_4^{3-} por un CO_3^{2-} , se produce la salida del par (OH^- , Ca^{2+}) de la red apatítica.

Sin embargo, los resultados experimentales se separan sensiblemente de la ecuación [5.7] como se puede observar en la figura 27. Por ello, Bonel y col. modifican la fórmula [5.7] incluyendo en ella un parámetro adicional u que puede variar entre 0 y $x/2$:



Por otra parte, como las muestras sufren una pérdida gradual de agua en su calcinación, estos autores dan como fórmula definitiva para la carbonato-apatita B, la siguiente:



donde z , en principio, es una variable no acotada.

La fórmula [5.9] puede criticarse en los dos siguientes puntos:

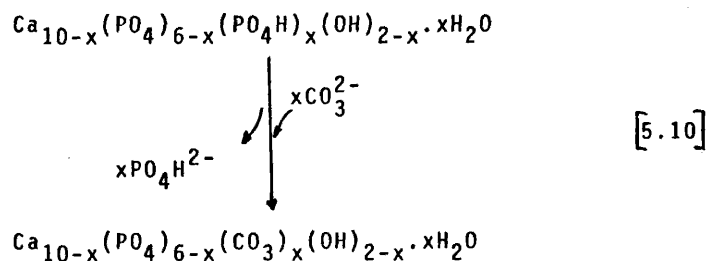
1°) Esta fórmula no explica de forma coherente el mecanismo por el cual se produce la sustitución, especialmente cuando la fórmula [5.7] se modifica para que coincida con los resultados experimentales, introduciendo los parámetros u y z .

2°) Como veremos más adelante, los productos de la calcinación de la carbonato-apatita B son invariablemente hidroxilapatita estequiométrica, óxido y/o hidróxido de calcio. Parece imposible, entonces, postular un mecanismo general mediante el cual

la fórmula [5.9] se transforme en las fórmulas representativas de los productos de calcinación experimentalmente obtenidos.

Uno de los productos de síntesis de la carbonato-apatita B consiste en calentar a ebullición una suspensión de hidroxilapatita en una disolución de carbonato sódico (73). Hemos comprobado que esta síntesis no tiene lugar cuando la hidroxilapatita empleada es estequiométrica, indicando que los iones PO_4H^{2-} y las moléculas de agua de las hidroxilapatitas no-estequiométricas han de jugar un papel fundamental en la síntesis de la carbonato-apatita B (74).

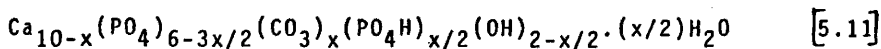
Basándonos en estos resultados y en los datos de Bonel y col. (Fig.27) hemos construido un modelo para la carbonato-apatita B (75). Este método se basa en la sustitución de iones PO_4H^{2-} de una hidroxilapatita no-estequiométrica por iones CO_3^{2-} , según la reacción:



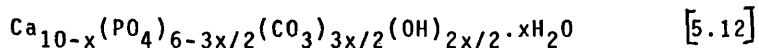
De esta forma, el equilibrio resonante (61), $\text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, que estabiliza la hidroxilapatita no-estequiométrica, queda roto de forma que $[\text{PO}_4\text{H}^{2-}] / [\text{H}_2\text{O}] = 0$. Para que se restablezca el equilibrio es necesario que el sistema evolucione hasta que la relación molar alcance un valor unidad.

Dado que la actual evidencia experimental (70) indica

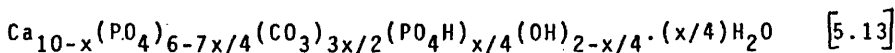
que los iones CO_3^{2-} ocupan una posición equivalente a los grupos fosfatos que sustituyen, el mecanismo resonante podría tener lugar también con la participación de los iones CO_3^{2-} , dando lugar a la formación de cierta cantidad de iones CO_3H^- . Sin embargo, en el espectro de absorción infrarroja de la carbonato-apatita B (Fig.19) no es posible detectar las bandas de absorción infrarroja de los iones CO_3H^- , por lo que suponemos que los iones CO_3^{2-} no intervienen en el mecanismo resonante que, por ello, transforma la fórmula [5.10] en:



El medio, rico aún en iones CO_3^{2-} , sustituye los iones PO_4H^{2-} formados, por CO_3^{2-} , dando lugar a:



De nuevo el mecanismo resonante puede restablecerse y de hecho ocurre, tal como puede comprobarse al observar los espectros de absorción infrarroja de todas las carbonato-apatitas B, donde aparece la banda a 870 cm^{-1} de los modos de vibración de valencia P-O(H) de los grupos PO_4H^{2-} . Obtenemos así:



Ahora bien, en estas condiciones los iones CO_3^{2-} no pueden formar ningún tipo de enlace con los grupos OH^- , dado que sustituyen a iones PO_4H^{2-} ya que el sistema resonante queda localizado entre dos PO_4^{3-} y una molécula de agua. Como los iones CO_3^{2-} tampoco pueden enlazarse con los PO_4^{3-} , el único mecanismo que justifica la sustitución es el de un enlace $\text{Ca}^{2+} \cdots \text{CO}_3^{2-}$; es decir, la carbonato-apatita ha de considerarse como una "mezcla íntima" de CO_3Ca con hidroxilapatita. La fórmula [5.13] representaría así una "mezcla íntima" de CO_3Ca con hidroxilapatita estequiométrica y si tuviera lugar una nueva sustitución de

grupos PO_4H^{2-} por iones CO_3^{2-} , entonces la relación Ca/P (Ca referido a la apatita) sería superior a la de la hidroxilapatita estequiométrica y el compuesto resultante, si existiera, ya no sería apatítico, en contra de la evidencia experimental.

Por consiguiente, en principio, para un valor de x (grado de deficiencia) dado, el contenido en carbonato puede variar entre 0 y $3x/2$. Así pues, la mayor proporción posible de carbonato que puede contener una apatita tiene lugar cuando $x=2$, es decir, en el fosfato octacálcico; mientras que la menor proporción posible corresponde a $x=0$, es decir, en el caso de la hidroxilapatita estequiométrica, donde la proporción de carbonato es nula, tal como se demuestra experimentalmente. Esta situación se representa en el gráfico de la figura 28.

El alcance de la resonancia protónica viene determinado por el propio valor de la deficiencia. En efecto, cuando $x=0$, el mecanismo resonante, como hemos dicho, no tiene lugar; para valores de x comprendidos entre 0 y 1, en orden creciente, la "proporción de la resonancia por celdilla" va aumentando hasta alcanzar un valor máximo para $x=1$ (fosfato α -tricálcico). A partir de $x=1$, la proporción de la "resonancia por celdilla" va disminuyendo hasta anularse cuando $x=2$, ya que el número de situaciones en las que una molécula de agua queda situada entre dos PO_4^{3-} y un PO_4H^{2-} , caso en el que la resonancia queda rota, va aumentando hasta que tiene lugar en todas las agrupaciones de todas las celdillas (fosfato octacálcico). Consecuentemente, la línea que representa el número de iones CO_3^{2-} que es una recta desde $x=0$ a $x=1$ (tramo a de la Fig. 29), a partir del valor $x=1$ se transforma en una curva (tramo b, Fig. 29) y, por tanto, la fórmula [5.12] deja de ser válida a partir de este valor. El área rayada de la figura 29 representa el conjunto de todas las carbonato-apatitas que pueden existir.

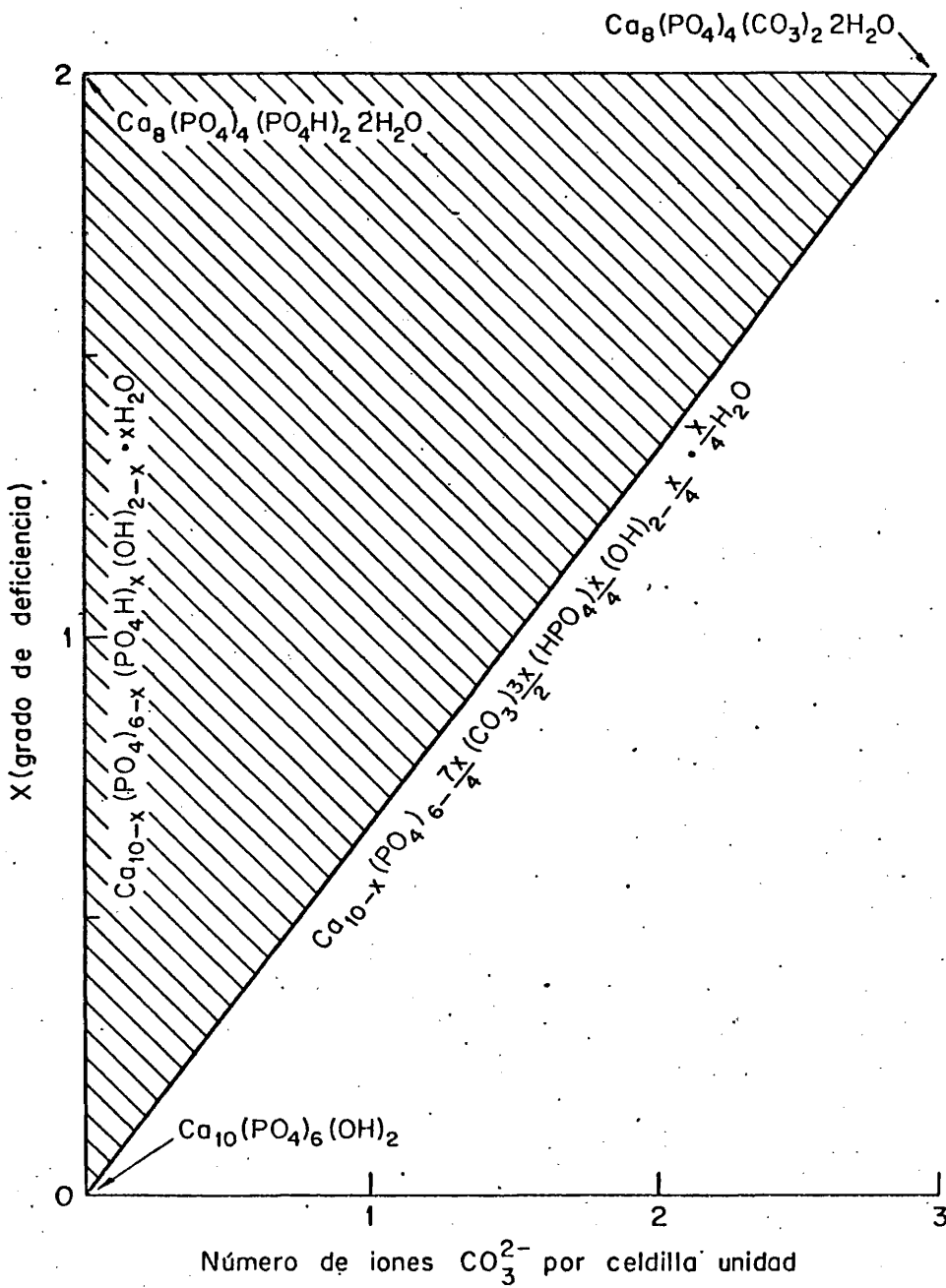


Fig. 28. Dominio teórico para la carbonato-apatita B.

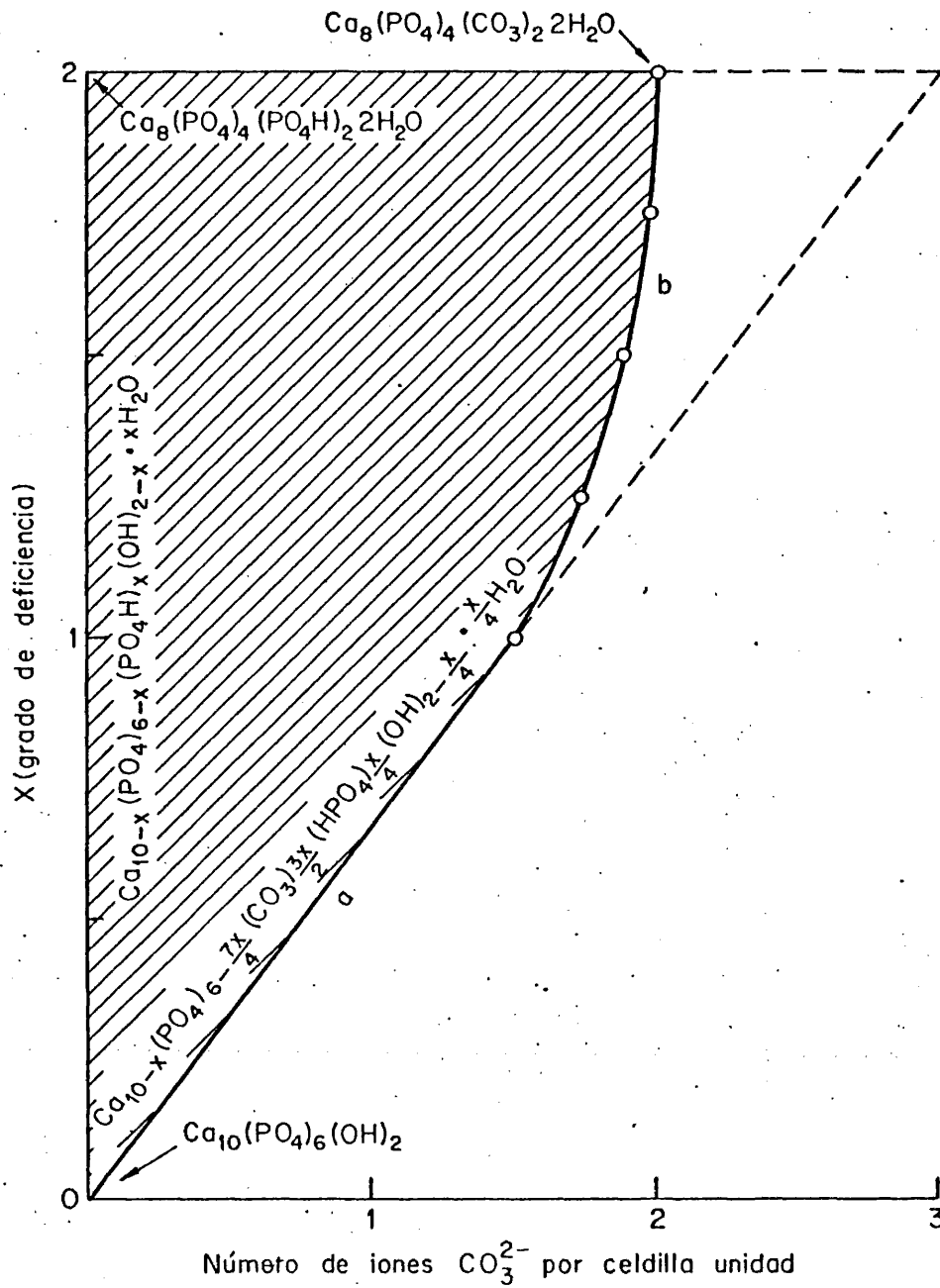
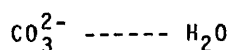


Fig. 29. Dominio teórico para la carbonato-apatita B, teniendo en cuenta el alcance de la resonancia protónica.

Las figuras 30, 31 y 32 muestran, respectivamente, las relaciones $\text{OH}^-/\text{Ca}^{++}$, $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{++}$ y $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}^{++}$. En el caso de las carbonato-apatitas B sintéticas al menos la primera sustitución ha de tener lugar, por eso los compuestos resultantes se situarán en las áreas doblemente rayadas. Estos resultados están en completo acuerdo con los obtenidos experimentalmente por Bonel y col. (Fig. 27).

Apoyándonos en la ausencia aparente de las bandas de absorción infrarroja características de los iones CO_3H^- en los espectros de las carbonato-apatitas B, dijimos que estos iones no intervenían en el mecanismo resonante. Sin embargo, es posible que debido a la pequeña proporción que se formaría de CO_3H^- en el caso de que éste interviniera en el mecanismo resonante o al solapamiento de sus bandas características con las más intensas del ión CO_3^{2-} , no pueda ser detectado en los espectros de absorción infrarroja. Para aclarar este punto hemos optimizado la posición de la molécula de agua directamente enfrentada al ión CO_3^{2-} en la conformación que resulta de sustituir un PO_4H^{2-} por un ión CO_3^{2-} . Con este fin, hemos empleado el método de cálculo semiempírico CNDO/2 (Secc. 4.1) usando una geometría del ión CO_3^{2-} optimizado también por el método CNDO/2, y la distancia entre el carbono del CO_3^{2-} y el oxígeno de la molécula de agua dada por Posner y col. (52) (Fig. 33).

En la figura 34 se da la curva de energía potencial correspondiente a la transición del protón antes aludido (H^{II}) desde una distancia $\text{O}^{\text{IV}} - \text{H}^{\text{II}}$ de 0,8 Å hasta que esta distancia es de 2,4 Å. Se observa la existencia de dos mínimos a 1,05 Å y a 2,05 Å que corresponden a las dos siguientes conformaciones:



[I]

y



[II]

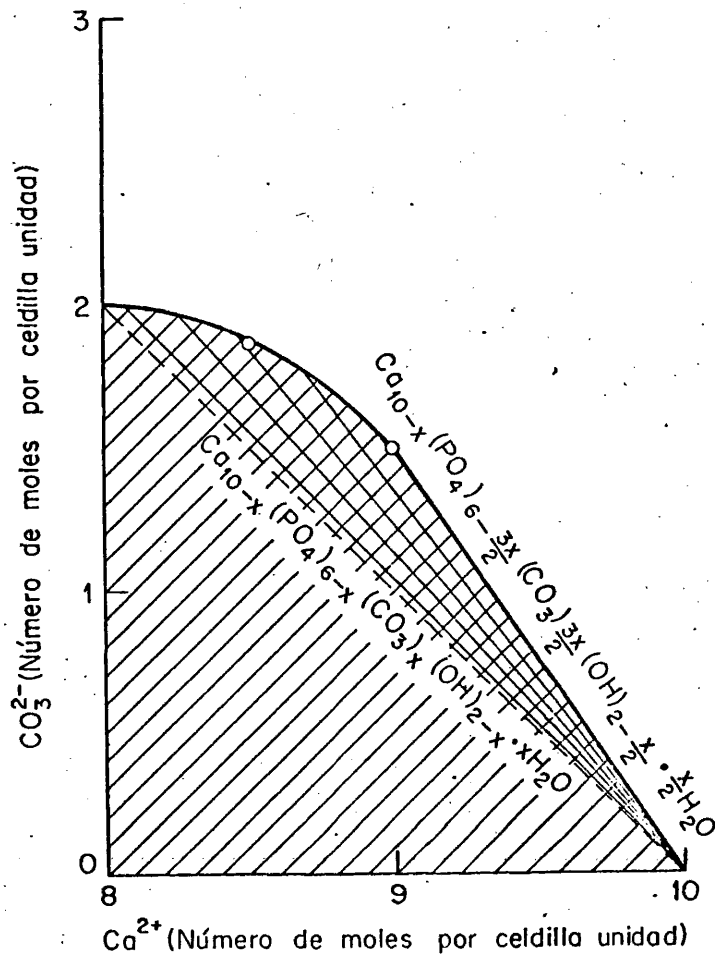


Fig. 30. Dominio teórico para la relación $\text{CO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ en la carbonato-apatita B.

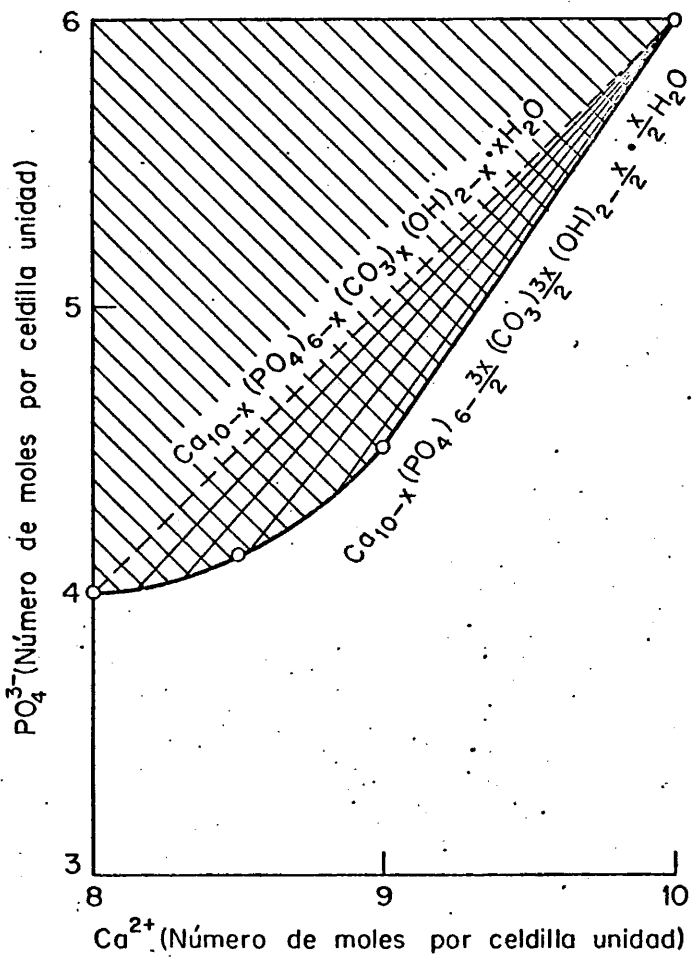


Fig. 31. Dominio teórico para la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ en la carbonato-apatita 'B'.

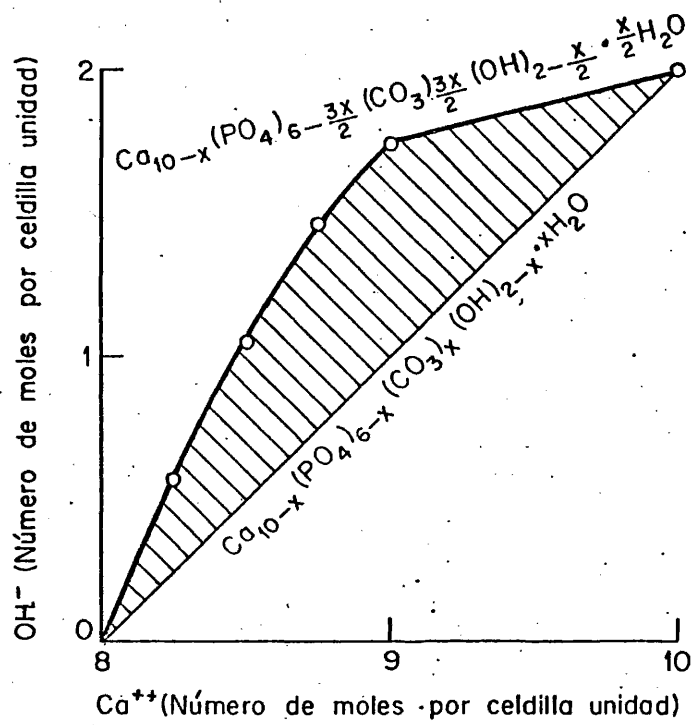


Fig. 32. Dominio teórico para la relación $\text{OH}^-/\text{Ca}^{2+}$ en la carbonato-apatita B.

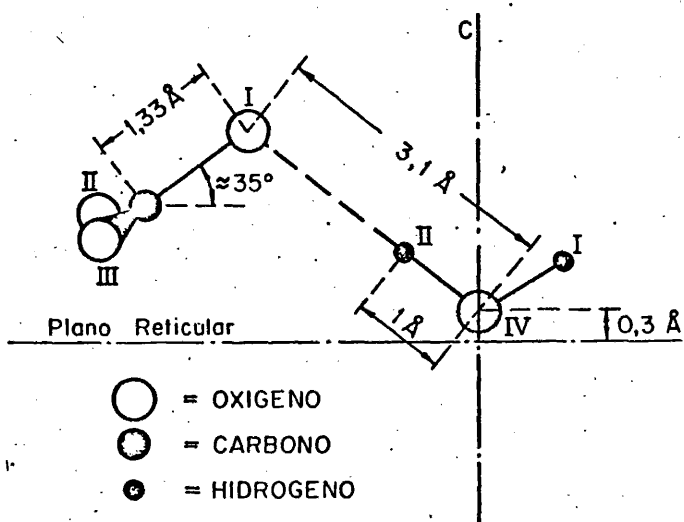


Fig. 33. Posiciones relativas de la molécula de agua y del ión CO_3^{2-} en la carbonato-apatita B.

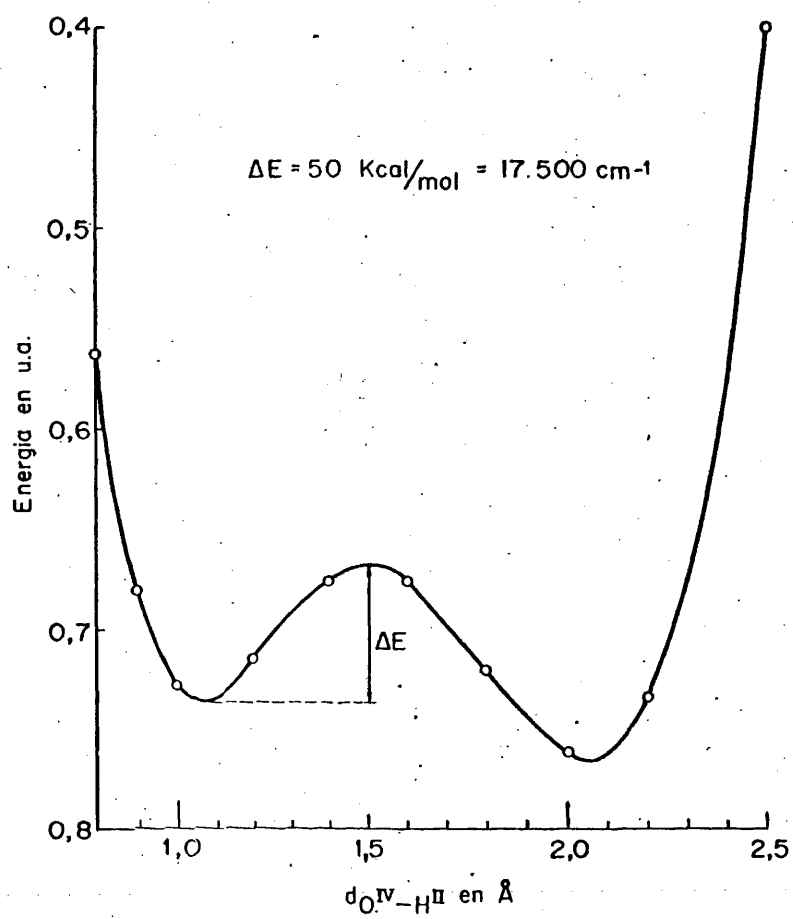


Fig. 34. Función potencial para el movimiento del protón a lo largo de la línea $O^{IV} \dots O^I$ de la Fig. 33.

Como quiera que la segunda de estas conformaciones es más estable que la primera, cabría esperar que el mecanismo resonante tuviera lugar también entre el ión CO_3^{2-} y las moléculas de agua. Sin embargo, la energía de activación (ΔE) que se necesitaría para este tránsito (Fig.34) es de $\sim 17.500 \text{ cm}^{-1}$ que parece imposible que el sistema pueda vencer.

Por estas razones, concluimos que el mecanismo resonante que tiene lugar en las carbonato-apatitas B no incluye al ión CO_3^{2-} y, por ello, solo la conformación [I] existe.

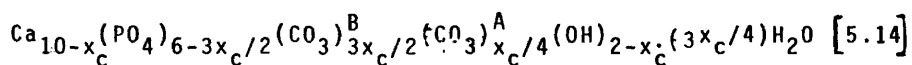
5.1.2.4. Determinación del contenido en CO_3^{2-} de las carbonato-apatitas AB.

Los cálculos renales estudiados, en casi todos los casos, contiene carbonato-apatita AB. La determinación del contenido en CO_3^{2-} de estas carbonato-apatitas tropieza con serias dificultades debido a la presencia simultánea en las muestras de otras especies conteniendo también carbonato, como la materia orgánica o el mismo CO_3Ca . Por otra parte, ya hemos visto que la proporción de CO_3^{2-} en las carbonato-apatitas B es variable y, por ello, para determinar la fórmula exacta de las carbonato-apatitas presentes en los cálculos, no es suficiente con recurrir a métodos analíticos convencionales.

La observación de todos los espectros de absorción infrarroja de los cálculos nos muestra que la relación de las bandas de los iones CO_3^{2-} correspondientes a las carbonato-apatitas A y B se mantiene aproximadamente constante en todos los casos. Por ello, nosotros supondremos que la proporción entre las sustituciones del tipo A y B es constante.

Si en la fórmula [5.12] se considera que la presencia de sustituciones del tipo B es completa, para el máximo

valor de x , entonces la relación molar $[\text{CO}_3^{2-}]_B / [\text{CO}_3^{2-}]_A$ es igual a 6. Así, suponiendo que esta relación se mantiene, la fórmula general que representa a las carbonato-apatitas AB de los cálculos será:



donde hemos tenido en cuenta que por cada sustitución del tipo A se produce una oclusión de una molécula de agua en el interior del canal apatítico (68). (Designamos por x_c el grado de deficiencia en calcio originado por el carbonato incluido en la red).

Así pues, para determinar la proporción de $[\text{CO}_3^{2-}]^B$ y $[\text{CO}_3^{2-}]^A$ en las carbonato-apatitas AB de los cálculos, hemos sintetizado una serie de muestras cuyo contenido total en carbonato se ha determinado por el método de Conway (76). A partir de la fórmula [5.14] y, conociendo la cantidad total de CO_3^{2-} , puede determinarse el valor correspondiente de x_c en cada caso. Los valores de x_c así obtenido se representan frente a la cantidad de CO_3Na_2 existente en la disolución original empleada para la obtención de la correspondiente carbonato-apatita AB (Fig. 35). Se observa que esta curva tiende asintóticamente al valor $x_c=1$ lo que justifica el haber elegido la fórmula [5.12] para representar a las carbonato-apatitas B de nuestros cálculos.

En la figura 36 se representan los valores de x_c frente a la relación de las absorbancias de las bandas a 1420 cm^{-1} (correspondiente a una vibración de valencia del ión CO_3^{2-} de la carbonato-apatita AB) y a 1035 cm^{-1} (característica de un modo ν_3 del ión PO_4^{3-}). Empleando la curva de la figura 36, nos será posible determinar la fórmula estructural de una carbonato-apatita AB, con solo registrar su espectro de absorción infrarroja.

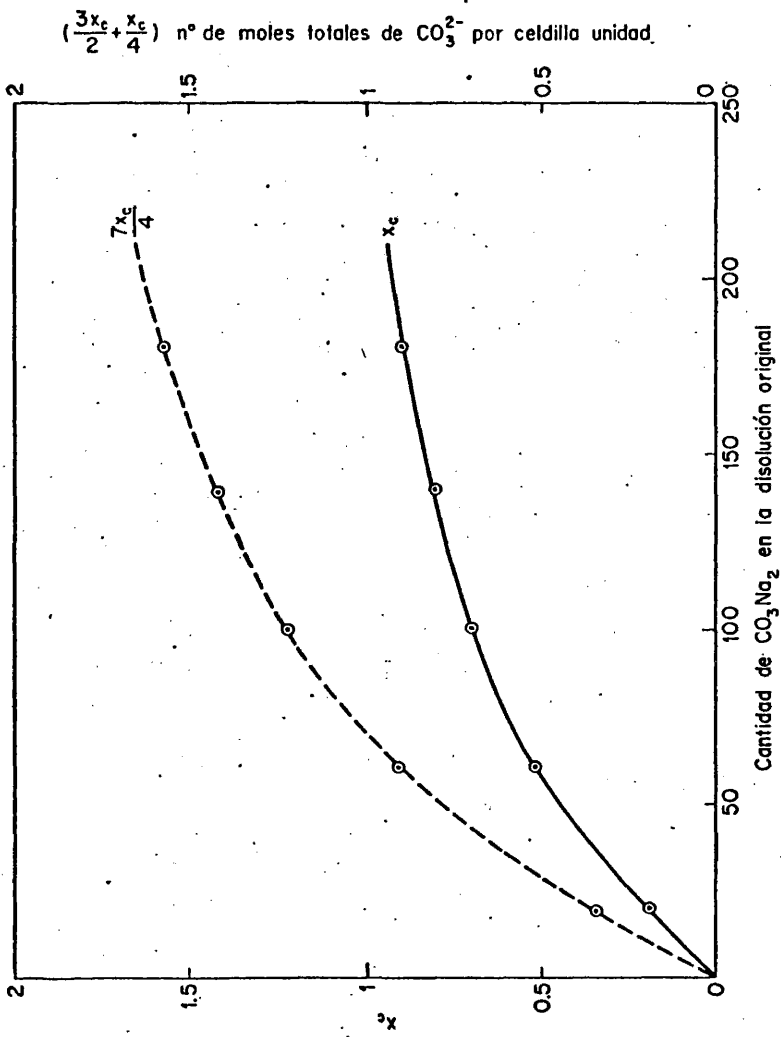


Fig. 35

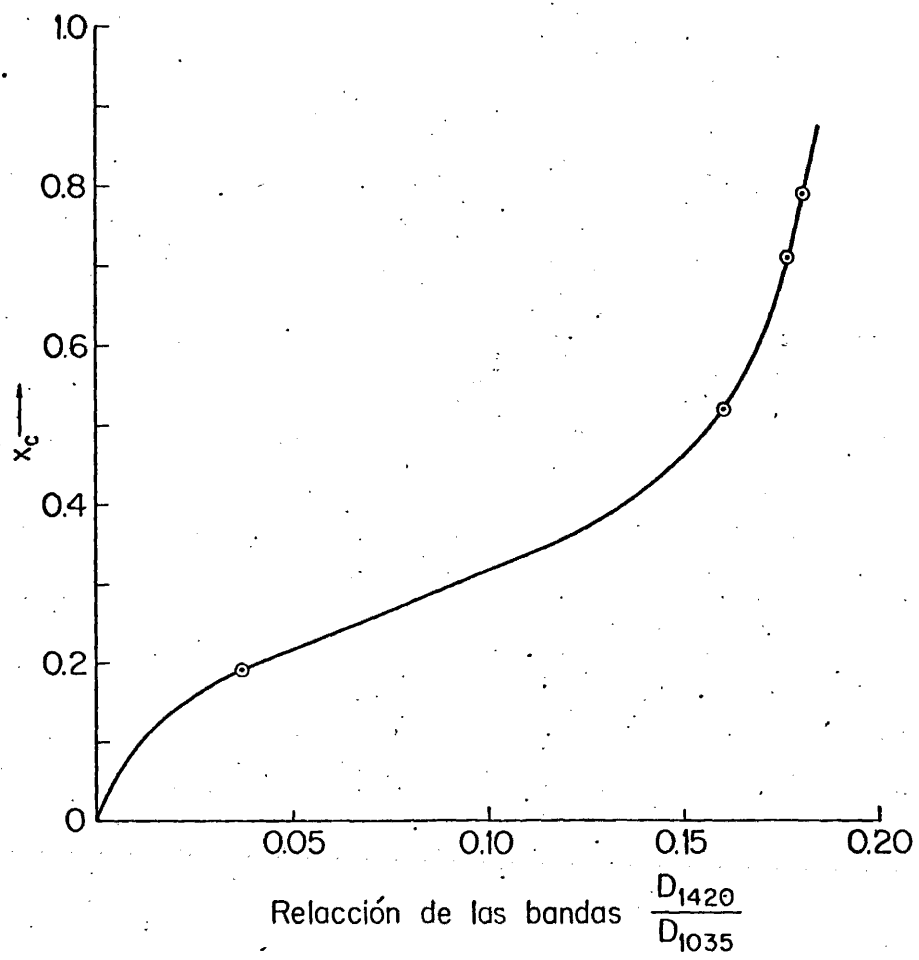


Fig. 36

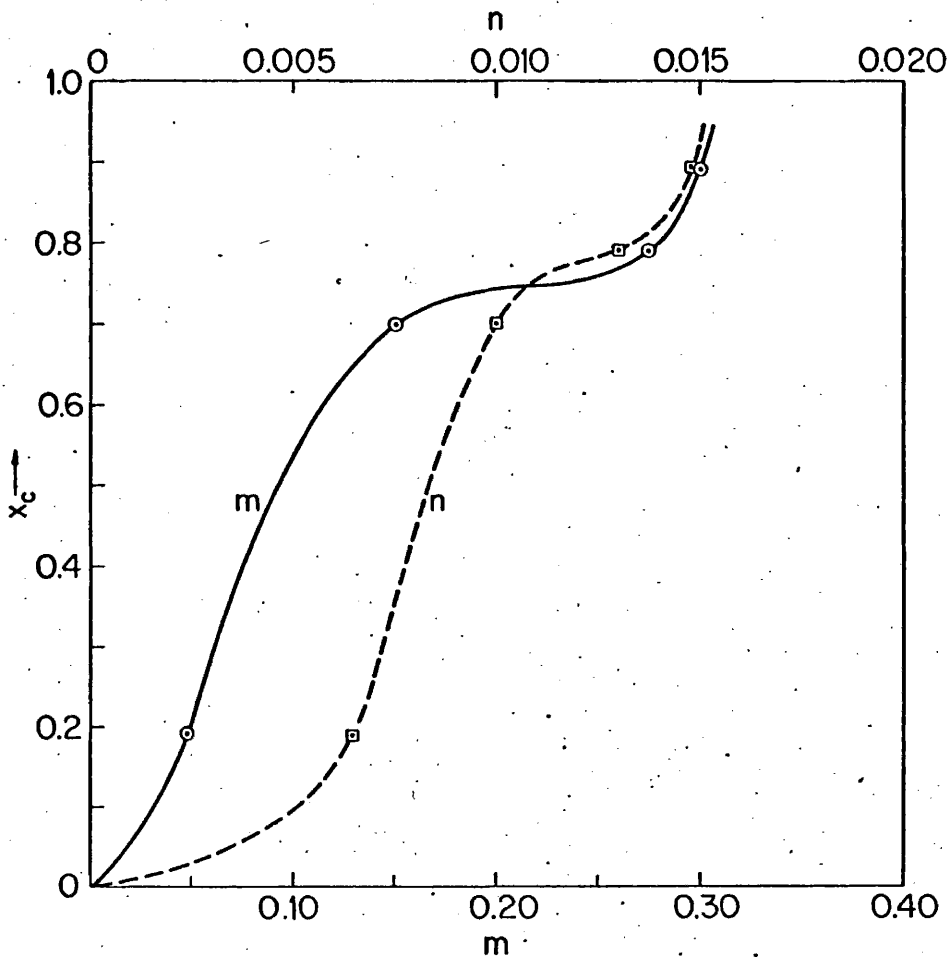


Fig. 37. Variación de los parámetros característicos de las rectas de valoración de la carbonato-apatita AB, en función de x_c .

Se han construido curvas de calibrado para cada una de las muestras sintetizadas, eligiendo como banda clave la situada a 1420 cm^{-1} . La curva obtenida en cada caso se ha ajustado por el método de mínimos cuadrados a ecuaciones analíticas del tipo $Y=mX + n$.

Representando los valores de m y n para cada una de las muestras frente a los valores de x_c obtenidos por el método de Conway, podemos construir las curvas de la figura 37.

Para determinar las características de la carbonato-apatita AB contenida en un cálculo renal procederemos de la siguiente forma: En el espectro de absorción infrarroja se medirá la relación entre las absorbancias de las bandas a 1420 cm^{-1} y 1035 cm^{-1} , lo que nos permitirá, con la ayuda de la curva de la figura 36 determinar el valor correspondiente de x_c . Este valor, llevado a la curva de la figura 37, servirá para obtener los valores de m y n , a partir de los cuales podrá valorarse el contenido en carbonato de las carbonato-apatitas AB.

En la tabla 5.III damos los valores obtenidos para x_c en cada una de las muestras en estudio junto con el número de moles de iones CO_3^{2-} por celdilla unidad en posiciones A y B.

La hipótesis de que la relación entre las sustituciones en posición B y A se mantiene constante e igual a 6 en un buen grado de aproximación, necesita una comprobación experimental adecuada. En la sección 5.3.4. se confirmará esta hipótesis por la consideración de otros resultados experimentales.

5.1.2.5. Determinación de la cantidad de oxalato cálcico en los cálculos

Los cálculos renales de fosfato cálcico apatítico contienen a menudo oxalato cálcico.

TABLA 5.III

Contenido en carbonato en posiciones A y B y valores de x_c en las muestras

Muestra	x_c	Moles de CO_3^{2-} Posición B	por celdilla unidad Posición A
1	0,315	0,472	0,079
2	0	0	0
3	0,295	0,442	0,074
4	0,775	1,162	0,194
5	0,255	0,382	0,056
6	0,215	0,322	0,054
7	0	0	0
8	0,350	0,525	0,087
9	0,280	0,420	0,070
10	0,200	0,300	0,050
11	0	0	0
12	0,150	0,225	0,037
13	0,175	0,262	0,044
14	0,335	0,502	0,084
15	0,790	1,185	0,197
16	0,200	0,300	0,050
17	0	0	0

El oxalato cálcico se presenta en los cálculos como mono y dihidrato, fácilmente identificables mediante espectroscopía de absorción infrarroja (4-9) o difracción de rayos X (13-15). También puede identificarse por microscopía óptica de polarización (10).

Aparte del interés que puede ofrecer el estudio de la influencia de la proporción del oxalato cálcico, en sus dos formas, sobre el tipo concreto de fosfato cálcico del cálculo, esta proporción ha de modificar necesariamente la relación Ca/P de la muestra. Por tanto hemos determinado la cantidad de oxalato cálcico presente en nuestras muestras, empleando el procedimiento descrito en la sección 3.1 de este trabajo. Las bandas claves elegidas han sido: 1318 cm^{-1} para el oxalato cálcico monohidrato y 1328 cm^{-1} para el dihidrato.

Las ecuaciones analíticas que representan las curvas de calibrado obtenidas son:

$$\text{Oxalato cálcico monohidrato: } y = 1,325 x - 0,045$$

$$\text{Oxalato cálcico dihidrato : } y = 0,379 x + 0,017$$

donde y es la absorbancia de la banda clave elegida en cada uno de los tipos de oxalato cálcico y x el peso de la muestra en el comprimido de BrK.

En la tabla 5.IV se da la proporción en tanto por ciento en peso de oxalato cálcico mono o dihidrato para cada muestra. Puede observarse que presentan una proporción variable y relativamente pequeña de oxalato cálcico.

Dijimos en la sección 5.1.1.2. que los valores anormalmente altos en la relación (Ca + Mg)/P podrían atribuirse en principio: 1º) Iones CO_3^{2-} incluidos en la estructura apatítica

TABLA 5.IV

Proporción de Oxalato Cálxico mono y dihidrato de las Muestras

Muestra	% en peso de Oxalato Cálxico	
	Monohidrato	Dihidrato
1	3,13	0
2	24,26	0
3	0	0
4	0	7,28
5	0	0
6	0	8,84
7	0	17,48
8	0	28,60
9	0	0
10	9,48	0
11	2,59	0
12	7,28	0
13	7,19	0
14	11,18	0
15	0	0
16	5,89	0
17	10,53	0

sustituyendo a iones PO_4H^- . 2°) Presencia de oxalato cálcico y 3°) Inclusión de átomos de calcio en el entramado de la materia orgánica.

Los valores que superan claramente la relación $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}$ de la hidroxilapatita estequiométrica (1,66..) aparecían en las siguientes muestras (Tabla 5.II):

- A.- 2, 7 y 17, justificados por los altos contenidos en oxalato cálcico (Tabla 5.IV).
- B.- 4, por la gran cantidad de sustituciones $\text{PO}_4\text{H}^- \text{---} (\text{CO}_3^{2-})^{\text{B}}$
- C.- 8, 10 y 14, justificados por los altos contenidos de $(\text{CO}_3^{2-})^{\text{B}}$ y oxalato (Tablas 5.III y 5.IV).

5.1.2.6. El entramado orgánico de los cálculos

En todos los cálculos existe materia orgánica distribuida desde el centro a la superficie, cuya composición bioquímica fundamental es una combinación de mucoproteína y mucopolisacaridos (49-51).

Para obtener la fracción orgánica de los cálculos hemos recurrido al procedimiento de desmineralización descrito en la sección 3.7. En la figura 38 damos el espectro de absorción infrarroja de la fracción orgánica, así obtenida, del cálculo 4. En todos los demás casos, los espectros son muy parecidos y muestran también la presencia de proteínas, polisacáridos y lípidos.

Hemos determinado la proporción de materia orgánica presente en cada caso y los resultados se presentan en la Tabla 5.V. En los casos en que alguna cantidad de oxalato cálcico ha quedado sin desmineralizar, se ha determinado ésta espectroscópicamente por el método descrito en 3.1. y en 5.1.2.5. y se ha deducido de la proporción de materia orgánica.

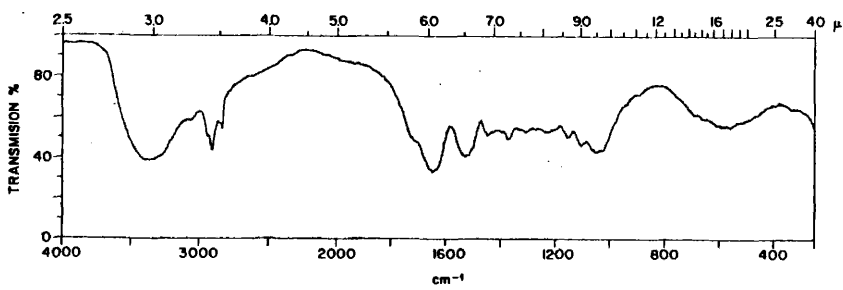


Fig. 38.- Espectro de absorción infrarroja de la fracción orgánica de un cálculo.

TABLA 5.V

Proporción de materia orgánica (expresada en % en peso)
de los cálculos en estudio

<u>Muestra</u>	<u>% en peso</u>
1	9,2
2	4,3
3	7,5
4	4,6
5	9,2
6	1,9
7	5,3
8	9,1
9	8,0
10	12,3
11	3,9
12	18,4
13	15,5
14	3,1
15	11,2
16	7,8
17	35,7

5.1.3. Estudio por difracción de rayos X

5.1.3.1. De carbonato-apatitas sintéticas

Las carbonato-apatitas AB son compuestos poco cristalinos y por eso, sus difractogramas de rayos X aparecen pobremente resueltos. En general, el contenido de iones CO_3^{2-} incluidos en la red apatítica propicia la no cristalinidad de éstas.

Para comprobar este fenómeno hemos registrado los difractogramas de rayos X de muestras sintetizadas al mismo pH con proporción variable de carbonato. En la figura 39 puede comprobarse como las líneas de la hidroxilapatita (Tabla 5.VI) (que como veremos después sufren un desplazamiento al incluirse el CO_3^{2-} en la red) van perdiendo altura y se ensanchan al aumentar el contenido en carbonato.

Los parámetros cristalinos de la celdilla de la hidroxilapatita sufren algunas modificaciones cuando se introduce en ellas los iones CO_3^{2-} . Para medir estos parámetros hemos registrado el difractograma de rayos X de una carbonato-apatita B estequiométrica (Fig.40), cuyas líneas damos en la tabla 5.VII, referidas al Cl_2Tl . Como tanto la hidroxilapatita como las carbonato-apatitas pertenecen al sistema hexagonal, las dimensiones de la celdilla unidad para uno y otro compuesto se obtienen mediante la fórmula (77):

$$d = 1 / \left[4/3a^2 (h^2 + k^2 + hl) - 1^2/c^2 \right]^{1/2} \quad [5.15]$$

dandóse en la tabla 5.VIII.

Puede observarse que el parámetro cristalográfico a (=b) en la carbonato-apatita B es menor que en la hidroxilapatita estequiométrica, mientras que el parámetro c es mayor.

Según los datos de Bonel y Montel (62), en la carbona-

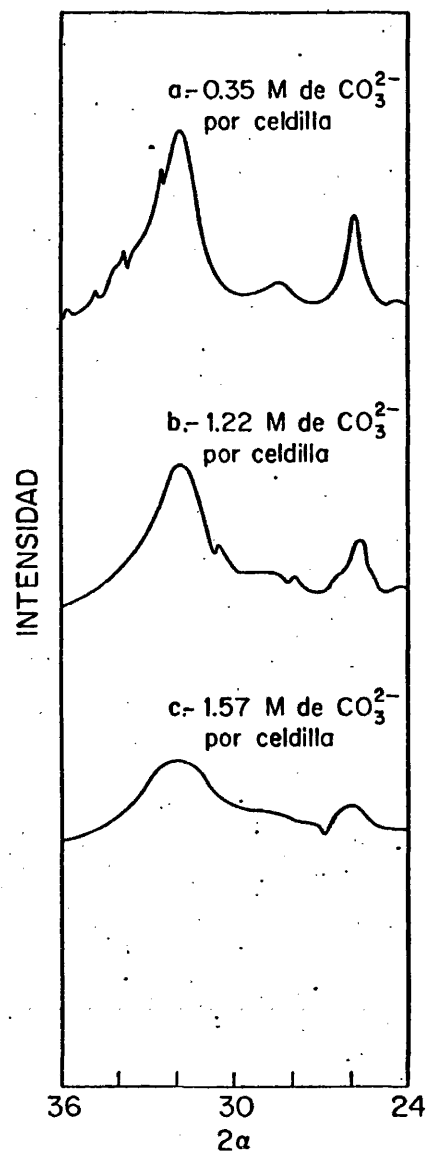


Fig. 39. Difractograma de rayos X de muestras sintetizadas a igual pH con proporción variable de carbonato.

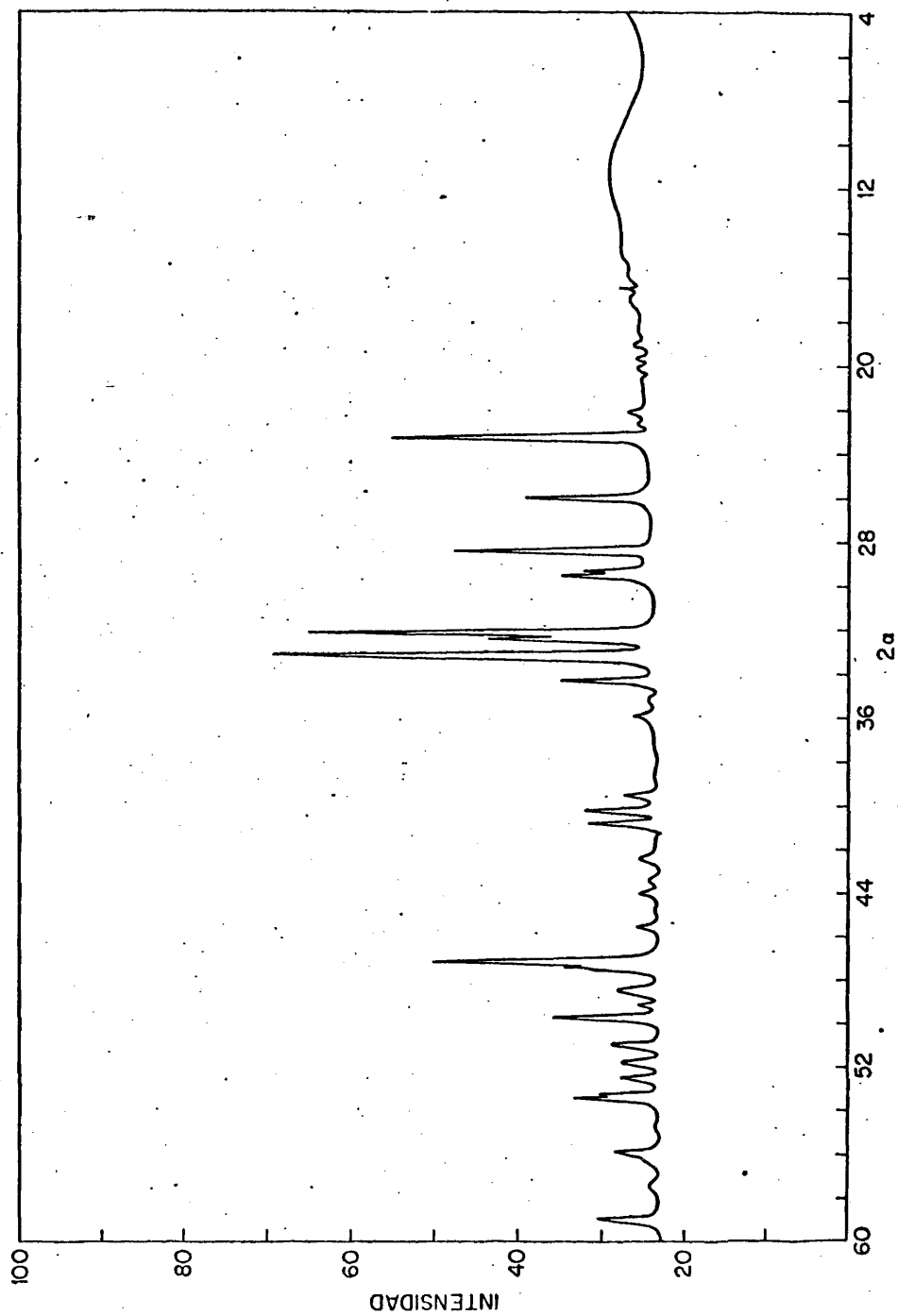


Fig. 40. Difractograma de rayos X de una carbonato-apatita B estequiométrica.

TABLA 5.VI

Datos del diagrama de rayos X de la Hidroxilapatita estequiométrica

$d \text{ \AA}$	I/I_0	h k l	$d \text{ \AA}$	I/I_0	h k l
8,189	17	100	1,810	17	321
4,080	9	200	1,783	12	410
3,442	40	002	1,758	13	402,303
3,292	10		1,721	20	004,411
3,172	10	102			
3,080	17	210			
2,816	100	211			
2,778	60	112			
2,723	60	300			
2,631	27	202			
2,530	7	301			
2,297	7	212			
2,261	25	310			
2,219	1	221			
2,151	8	311			
2,062	6	113			
2,000	5	203			
1,945	31	222			
1,894	14	312			
1,844	33	213			

TABLA 5.VII

Datos del diagrama de rayos X de la Carbonato-apatita B*

d Å	I/I ₀	h k l	d Å	I/I ₀	h k l
8,066	60	100	1,956	45	222
4,697	5	110	1,946	26	312
4,067	5	200	1,859	31	213
3,454	38	002	1,819	14	321
3,170	60	102	1,793	12	410
3,075	22	210	1,771	13	402,303
3,055	29		1,744	24	004,411
2,812	100	211	1,673	12	322,223
2,791	49	112	1,595	18	313
2,710	55	300			
2,642	29	202			
2,526	5	301			
2,309	8	212			
2,271	21	310			
2,240	1	221			
2,170	6	311			
2,086	5	302			
2,020	7	113			

* Esta muestra contiene iones flúor reemplazando a los grupos OH de los canales apatíticos.

TABLA 5.VIII

Parámetros de la celdilla unidad en la hidroxilapatita estequiométrica y en las carbonato - apatitas B y A.

	a (=b) Å	c Å	v Å ³
Hidroxilapatita estequiométrica	9,418	6,884	610,602
Carbonato-apatita B	9,386	6,908	608,631
Carbonato-apatita A	9,417	6,892	611,138

TABLA 5.IX

Parámetros de la celdilla unidad del fosfato α -tricálcico

	a (=b) Å	c Å	v Å ³
Fosfato α -tricálcico	9,374	6,854	602,282

to-apatita del tipo A ocurre el efecto contrario; es decir, mientras el parámetro $a(=b)$ aumenta con el contenido en carbonato, el c disminuye.

Sin embargo, en la interpretación de los datos de la Tabla 5.VIII es preciso tener en cuenta que en la obtención de la carbonato-apatita B hemos empleado F_2Ca para evitar la formación de carbonato-apatita A. El parámetro a en la fluoroapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, vale 9,359 Å, lo que se traduce en una disminución de 0,06 Å en el correspondiente parámetro de la carbonato-apatita B, dado que el grado de fluoración de ésta es completo. Por tanto, el verdadero valor del parámetro $a(=b)$ en la carbonato-apatita B es $a(=b)=9,446$ Å. Este aumento del parámetro $a(=b)$ respecto al de la hidroxilapatita estequiométrica se justifica:

Según vimos (Sec. 5.1.2.3.) el mecanismo resonante que tiene lugar en las carbonato-apatitas B no incluye al ión CO_3^{2-} y la conformación $CO_3H^- \text{ --- } OH^-$ no puede existir; por tanto, al aumentar el número de iones CO_3^{2-} , incluidos en la red apatítica, aumentará el número de situaciones en las que el mecanismo resonante queda roto y, como consecuencia, la sección eficaz promedio de los canales apatíticos aumentará; es decir, el parámetro $a(=b)$ se hará mayor.

Por otra parte, teniendo en cuenta que el parámetro c en la fluoroapatita vale 6,869 Å, este parámetro aumenta en la carbonato-apatita B, respecto a la hidroxilapatita estequiométrica, hasta un valor de $c=6,923$ Å. Este aumento ha de estar originado por la diferente posición relativa del calcio respecto a los grupos CO_3^{2-} y PO_4^{3-} .

No hemos encontrado ninguna razón que justifique ni los valores dados por Bonel y Montel (62) ni los encontrados por nosotros para los parámetros cristalográficos de la carbonato-apatita A. De cualquier forma, dada la pequeña proporción de iones

CO_3^{2-} en posición A de nuestras muestras, e ignorando si la variación de estos parámetros con el contenido en CO_3^{2-} es o no lineal, no se puede establecer ninguna conclusión al respecto.

5.1.3.2. De Carbonato-apatitas de los cálculos del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica

Al igual que ocurría en el caso del ión CO_3^{2-} , el aumento del grado de deficiencia, x , produce en las apatitas una disminución de su cristalinidad. Se comprueba como las líneas del difractograma de rayos X, que en la hidroxilapatita estequiométrica aparecen bien resueltas y agudas (Fig. 41), pierden buena parte de esta resolución y sufren un ensanchamiento en el caso de la hidroxilapatita no-estequiométrica (ver Fig. 43).

Por otra parte, el aumento del grado de deficiencia, x , da lugar a ciertas variaciones en los parámetros cristalográficos. En efecto, mientras que el parámetro $a(=b)$ aumenta, el c disminuye con el grado de deficiencia (63). A partir de los datos obtenidos en el difractograma de rayos X del fosfato α -tricalcico ($x=1$) (Fig. 42) hemos determinado, con ayuda de la fórmula [5.15], los parámetros cristalográficos de este compuesto que se dan en la tabla 5.IX, viéndose que en efecto tiene lugar el fenómeno señalado.

Vemos así que el grado de deficiencia tiene un efecto paralelo al contenido en carbonato de las carbonato-apatitas en cuanto a la cristalinidad se refiere.

En la figura 43 damos el difractograma de rayos X del cálculo 8, donde puede observarse que la carbonato-apatita AB no-estequiométrica del cálculo aparece poco cristalina. Los difractogramas de todas las muestras de este grupo son muy parecidos al de la figura 43. El cálculo 8 contiene una pequeña proporción de oxalato cálcico dihidrato que se caracteriza por el pico a 6,08 Å.

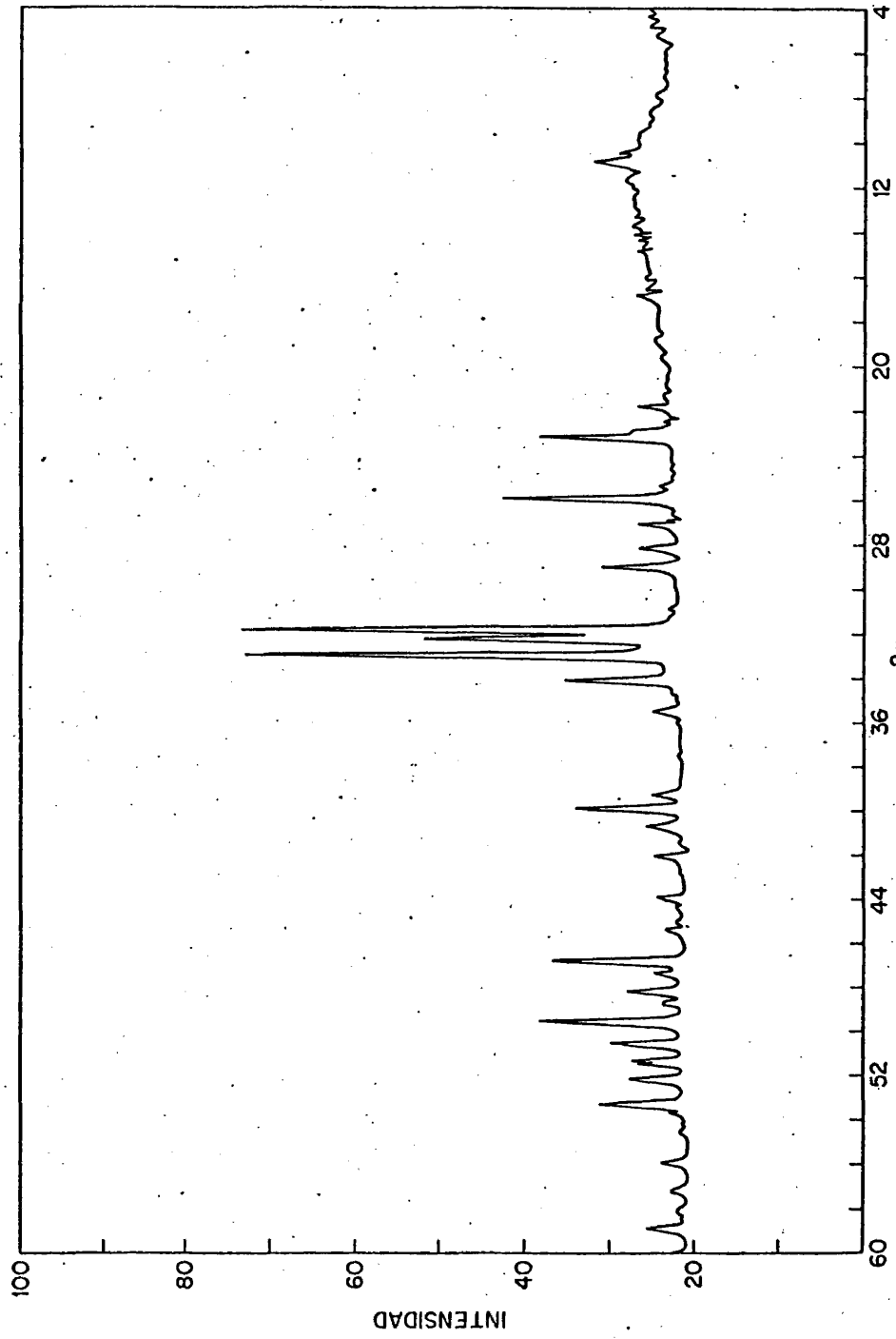


Fig. 41. Difractograma de rayos X de la hidroxilapatita estequiométrica.

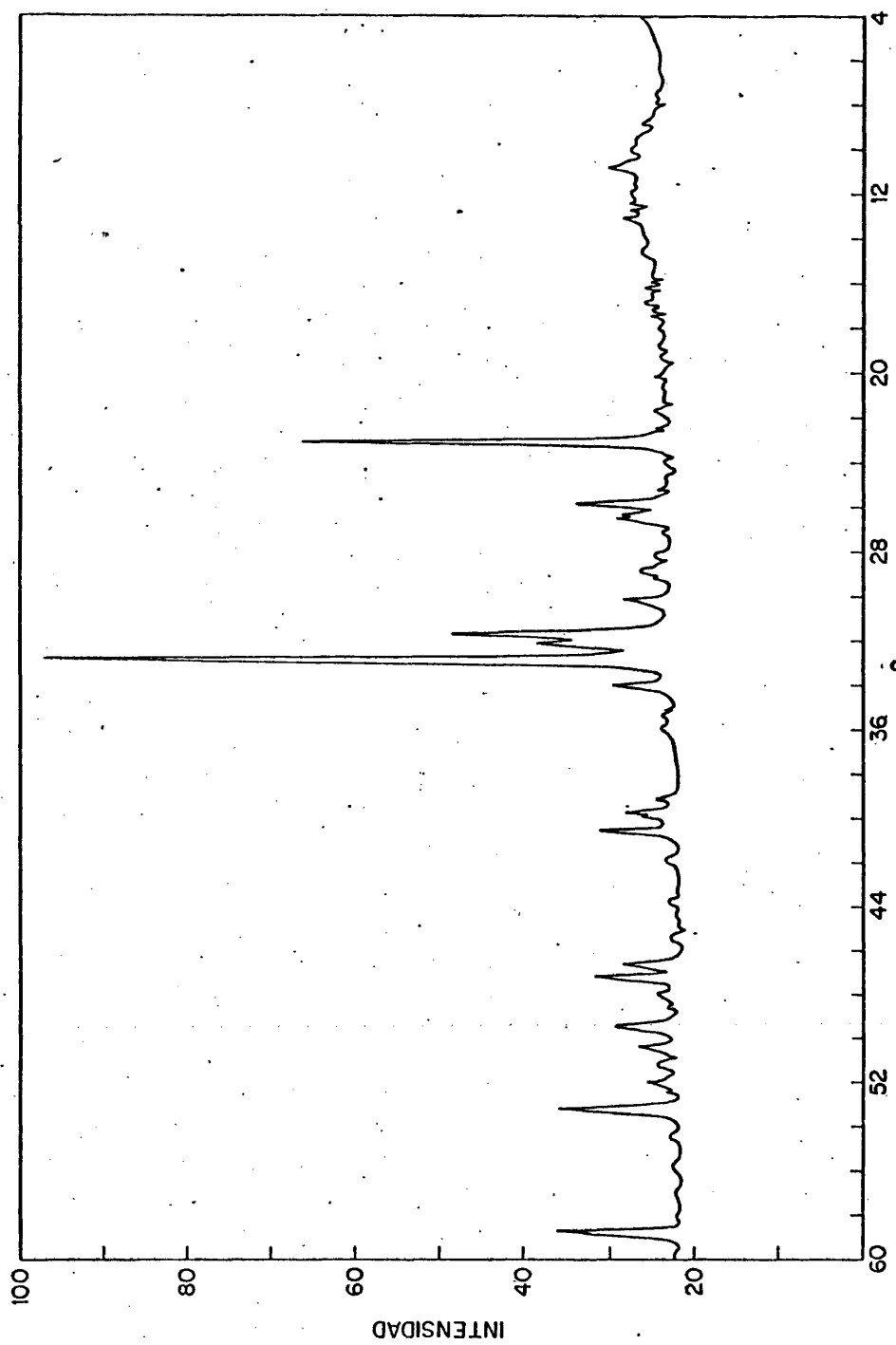


Fig. 42. Difractograma de rayos X del fosfato α -tricalcico.

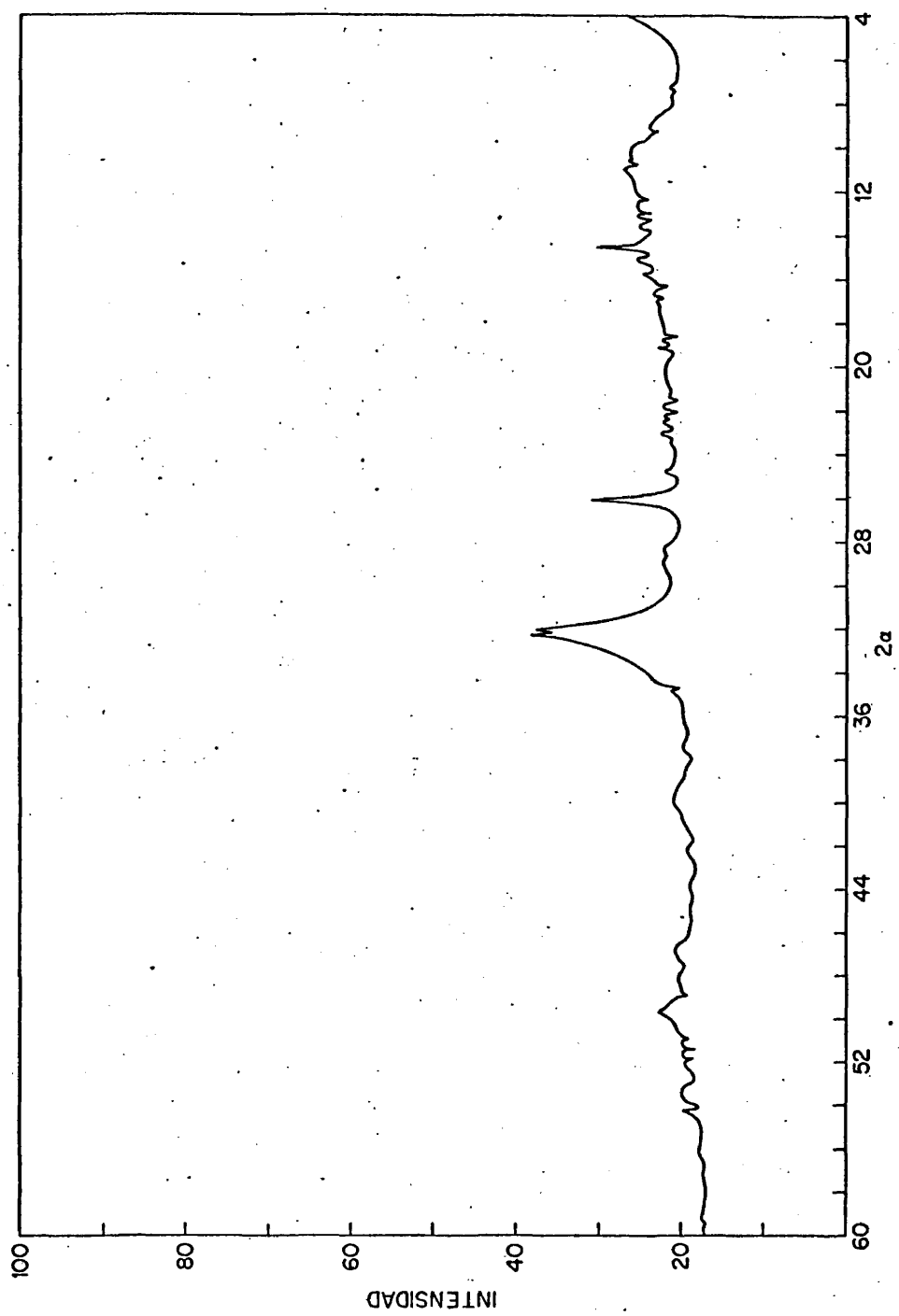
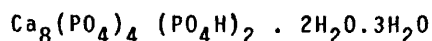


Fig. 43. Difractograma de rayos X de una carbonato-apatita de un cálculo.

5.1.3.3. De cálculos del tipo fosfato octacálcico

En la figura 44 mostramos el difractograma de rayos X del cálculo 12 que, como vimos en 5.1.2.2.2. contiene fosfato octacálcico,



La presencia de fosfato octacálcico se comprueba por la existencia en el difractograma de la línea característica a 18,019 Å (78). El resto de las líneas de este fosfato coinciden con las de la carbonato-apatita AB no-estequiométrica presente, como se demuestra por la consideración de la relación de intensidades de las líneas comunes.

Entre todas las muestras estudiadas por espectroscopía de absorción infrarroja y difracción de rayos X sólo en el cálculo 12 se ha podido detectar la presencia de fosfato octacálcico no-hexagonal.

5.1.3.4. De cálculos de tipo fosfato cálcico-magnésico

Los resultados por espectroscopía de rayos X parecen confirmar las hipótesis formuladas a partir de los datos infrarrojos (5.1.2.2.3.). En efecto, todas las muestras que incluimos en este apartado presentan un difractograma de rayos X (Fig.45) diferente del de el fosfato octacálcico no-hexagonal y, por supuesto, del de las carbonato-apatitas no estequiométricas. Además, puede comprobarse que estos difractogramas son muy parecidos a los del ortofosfato β -tricálcico $[\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ y al de la witlokita de magnesio, $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$ (79). Como tanto en el difractograma de la figura 45 como en los espectros de absorción infrarroja (Fig.26) no se detectan compuestos de magnesio definidos, tales como el fosfato amónico magnésico, los ortofosfatos magnésicos, el bifosfato magnésico etc. que en ciertos casos aparecen en los cálculos, se

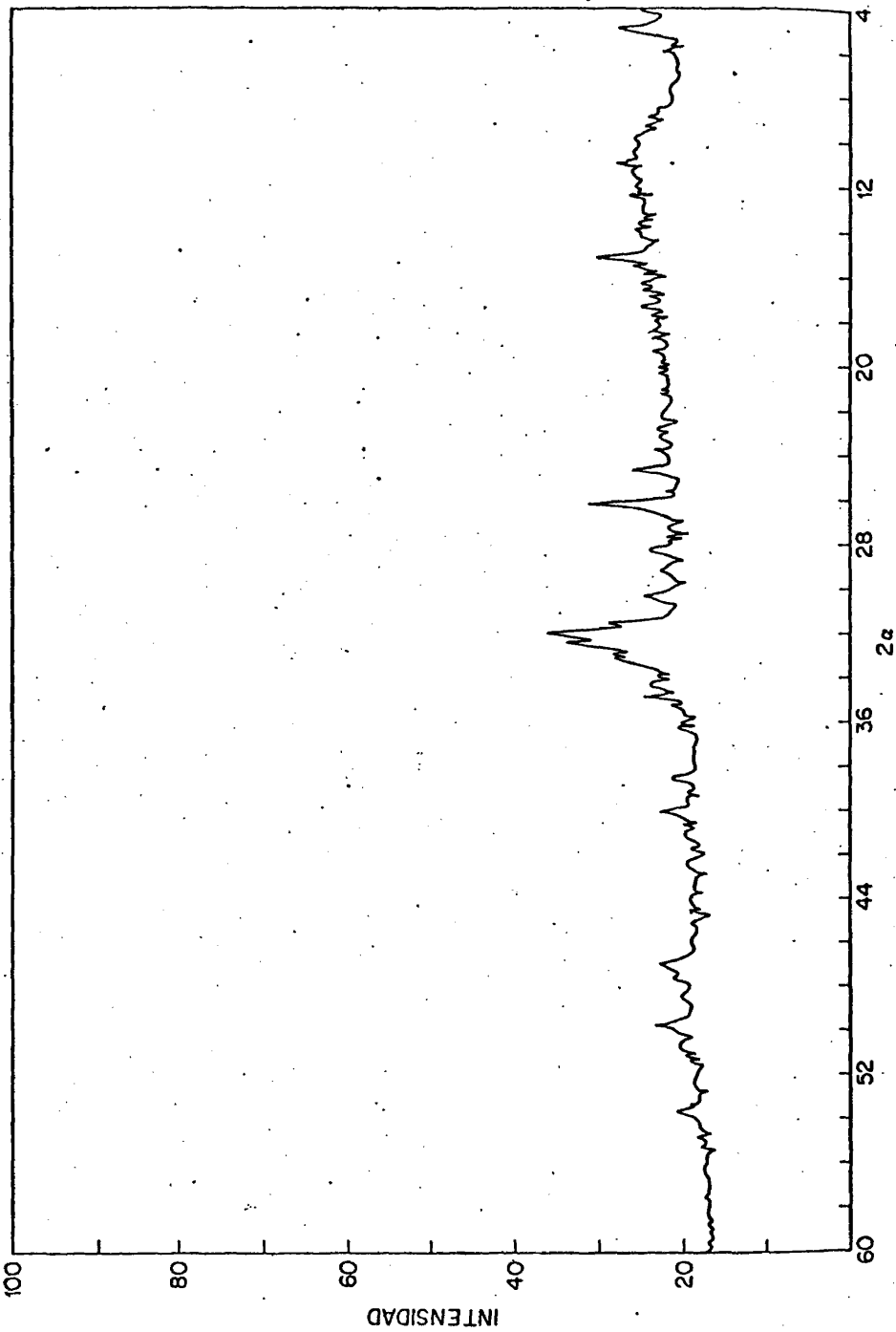


Fig. 44. Difractograma de rayos X de un cálculo que contiene una cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal.

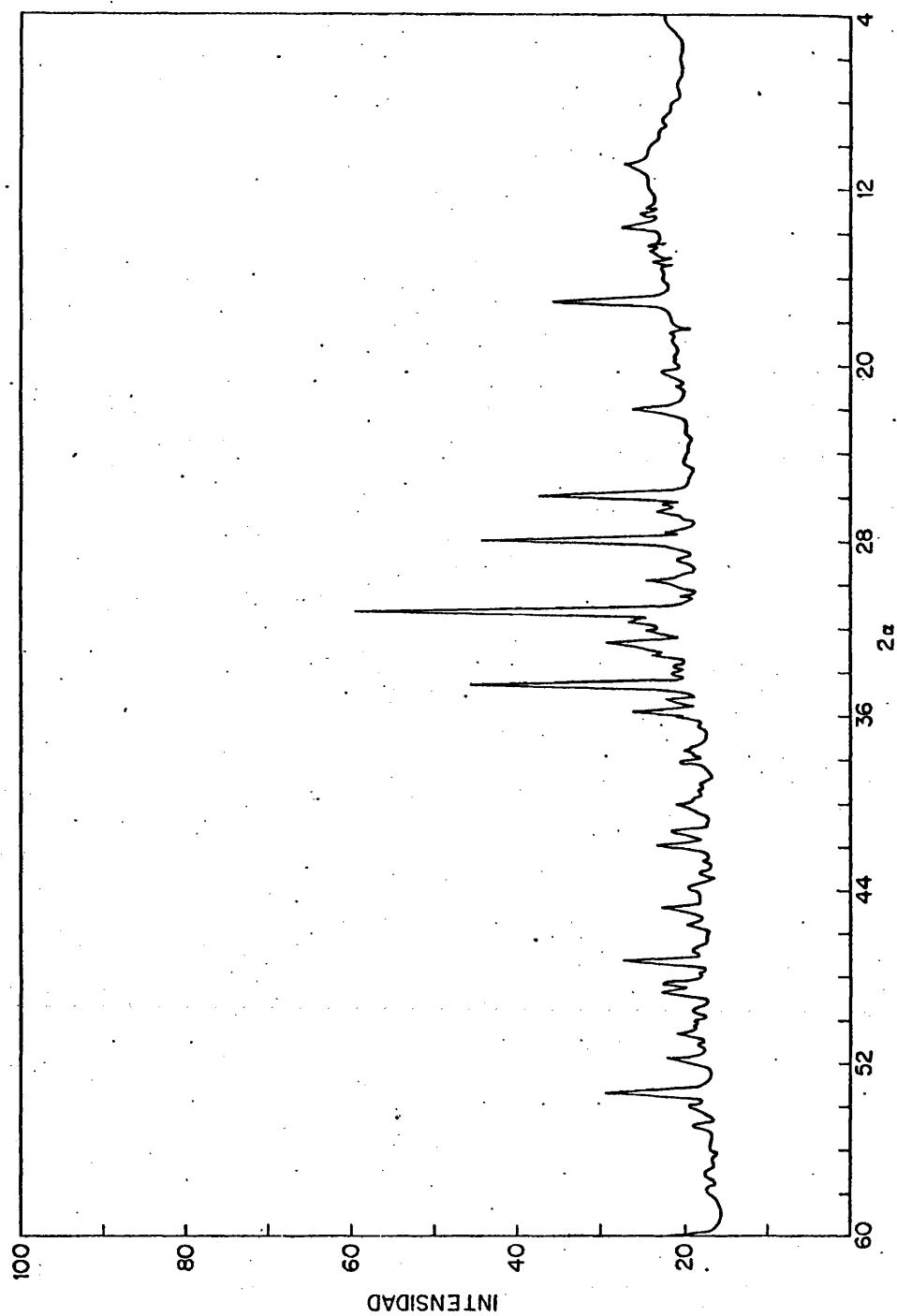


Fig. 45. Difractograma de rayos X de un cálculo formado por un fosfato cálcico-magnésico.

puede pensar que la relativamente alta proporción de magnesio contenidas en las muestras (Sec. 5.1.1.2.) cuyo componente mayoritario es el fosfato aquí estudiado, debe estar incluida de alguna forma dentro de la red del fosfato octacálcico, dando lugar a un nuevo compuesto.

Como quiera que las especies estudiadas en este apartado no pueden identificarse con el ortofosfato β -tricálcico, es lógico suponer que corresponda a alguna forma de witlokita de magnesio. Este compuesto, además, presenta unas relaciones Ca/P y (Ca + Mg)/P próximas a la relación Ca/P=1,33... mientras que la primera de estas relaciones en el ortofosfato β -tricálcico se separa sensiblemente del valor 1,33...

5.1.4. Microscopía Eléctronica

5.1.4.1. De transmisión.

Se han obtenido las microfotografías de cortes finos de diversas partes de cada uno de los cálculos siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.3.1. De esta forma se han podido identificar diversos tipos de cristales y estructuras que nosotros clasificamos en los tres siguientes grupos:

5.1.4.1.1. Cálculos del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica

(Ver cita 21)

Estos cálculos muestran abundantes regiones formadas por bloques estrechamente ensamblados (Fig. 46). La disposición paralela de los bloques y de las subestructuras que los conforman, dan a estas regiones la apariencia de estar altamente organizadas. El tamaño y la distancia entre estos bloques son variables, oscilando entre 70 Å y 1000 Å su anchura, y entre 300 Å y 5000 Å su longitud, mientras que la distancia entre bloques va-

ría entre 45 Å y 100 Å. La resolución de nuestras medidas nos permite asegurar que la disposición de los bloques y de las subunidades que conforman los mismos, se extienda tridimensionalmente a través de toda la estructura apatítica, aunque una hipótesis en este sentido parece bastante razonable.

En apoyo de esta hipótesis se puede aducir que en la figura 46 aparecen también algunas de las unidades subestructurales que son cristales en agujas, cuyas dimensiones se corresponden con los valores encontrados para los bloques de menor tamaño. En efecto, en la figura 47 puede observarse cómo una de las regiones formadas por bloques aparece parcialmente escindida en pequeños cristales de la misma morfología que los que observamos en la figura 46. La figura 48 presenta un área donde la estructura en bloques se ha transformado completamente en pequeñas unidades cristalinas (U_1). Puede observarse que estos cristales se distribuyen totalmente al azar, lo cual parece confirmar nuestra hipótesis anterior.

Cada una de las unidades cristalinas U_1 se componen en muchos casos, probablemente en todos, de subunidades mucho más finas (U_2) dispuestas paralelamente en forma casi perfecta (Fig. 49).

Las dimensiones medias de las unidades U_1 son: 920 Å X 4000 Å; mientras que las de las unidades U_2 son: 82 Å X 800-4000 Å, en buen acuerdo con los datos obtenidos sobre la figura 46. La resolución de nuestro microscopio, en las condiciones experimentales empleadas, no permite saber si cada una de las sub-unidades cristalinas U_2 están o no formadas por otras subunidades cristalinas más pequeñas.

Por la abundancia que muestran los cálculos de este grupo en las formas morfológicas que acabamos de describir y, teniendo en cuenta que los cristales de hidroxilapatita o de sus allegados no estequiométricos crecen a lo largo del eje c,



Fig 46.- Microfotografía electrónica de un corte fino (MECF) que presenta estructura apatítica en bloques (30.000X).

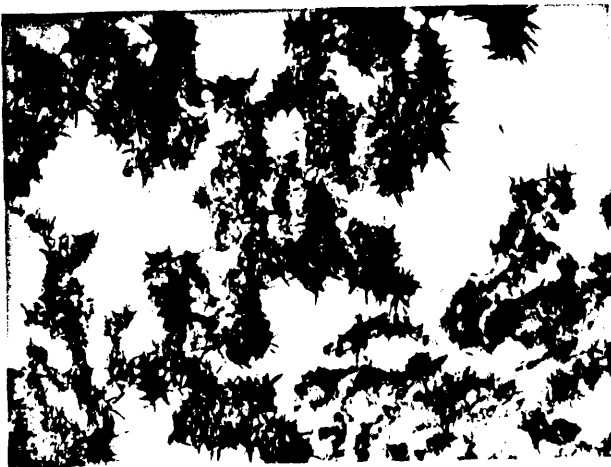


Fig. 47.- MECF que presenta la composición cristalina de uno de los bloques (30.000X).

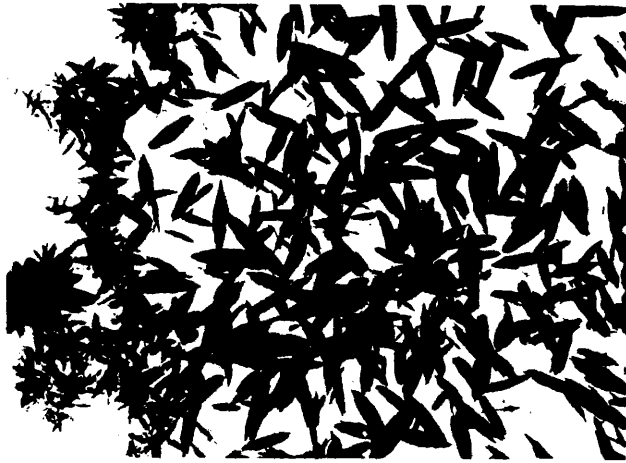


Fig. 48.- MECF mostrando unidades U_1 (30.000X).



Fig. 49.- MECF de la misma zona de la figura 48, donde pueden observarse las unidades U_2 (114.000X).

es lógico suponer que las subunidades cristalinas descritas correspondan a las hidroxilapatitas no estequiométricas presentes en las muestras. En efecto, los diagramas de difracción de electrones realizados sobre áreas conteniendo estas unidades confirman esta suposición (Fig. 50).

De todos los resultados obtenidos cabe deducir lo siguiente: Las áreas mas o menos homogéneas como las de la figura 46 están formadas por agregados de subunidades cristalinas de hidroxilapatita no-estequiométrica distribuidas totalmente al azar. A partir de esta situación, el mecanismo de crecimiento de los cristales apatíticos tiene lugar por un crecimiento a lo largo del eje c de las pequeñas unidades U_2 , presentes en la figura 46, desde aproximadamente 300 Å hasta aproximadamente 4000 Å, que simultáneamente, van ordenándose paralelamente unas a otras por una razón obviamente estérica. De esta forma, el empaquetamiento sucesivo de unidades U_2 daría lugar al crecimiento transversal de los cristales apatíticos y, por tanto, a las unidades cristalinas U_1 .

Las zonas en las que las estructuras detectadas son del tipo que acabamos de describir no muestran presencia alguna de materia orgánica o solo películas muy finas de la misma, solo detectable a grandes aumentos. En este último caso, en la película orgánica aparecen dispersas unidades U_2 de longitud muy pequeña.

Sin embargo, cuando la materia orgánica que co-existe con el mineral es abundante (Fig. 51), no aparecen unidades cristalinas del tipo U_1 , aunque sí unidades U_2 de gran longitud.

Este hecho ha de ser interpretado considerando que la materia orgánica en cuyo seno se sitúan los núcleos de crecimiento de los cristales apatíticos (unidades U_2 de pequeña longitud), disminuye sensiblemente las posibilidades de desplaza-



Fig. 50.- Diagrama de difracción electrónica (DDE) de un área compuesta por unidades U_2 .



Fig. 51.- MECE correspondiente a una zona con abundante materia orgánica (18.000X).

miento de estas unidades primitivas U_2 , permitiéndolas crecer tan solo a lo largo del eje c.

De cualquier forma, la presencia de materia orgánica en las regiones donde tiene lugar el crecimiento de los cristales apatíticos, hace pensar que el crecimiento transversal de éstos ha de llevarse a cabo según un mecanismo en el cual preponderen los siguientes efectos:

a) Efecto estérico, ya citado, que tiende a ordenar paralelamente a los cristales apatíticos en crecimiento longitudinal. Para que esto tenga lugar, es necesario que la mineralización del cálculo esté en un estado suficientemente avanzado; es decir, que exista una proporción relativamente baja de materia orgánica.

b) Una vez situadas las unidades U_2 en forma paralela, han de existir ciertos "intermediarios orgánicos" que, enlazándose a los átomos de calcio de las diferentes unidades U_2 paralelas, reúnan a éstas en paquetes. El posterior proceso de mineralización irá eliminando estos "intermediarios orgánicos" dejando cristales apatíticos prismáticos bien formados.

En zonas en las que la materia orgánica es abundante, hemos detectado la presencia de bolas incluidas en el seno de esta materia orgánica (Fig. 52). El diámetro medio de estas bolas, detectadas mediante microscopía electrónica de transmisión, oscila entre 800 Å y 10 μ . Estos resultados coinciden con los valores de los diámetros de las estructuras esferulíticas observadas por microscopía óptica (Sec. 5.1.1.1.).

En algunas ocasiones, las bolas aparecen desprendidas del soporte orgánico. En estos casos puede apreciarse (Fig. 53) que, en la película orgánica, aparecen huecos circulares cuyos diámetros corresponden a los de las bolas y que, por tanto, han de corresponder a las posiciones que ocupaban éstas en la figura 52.

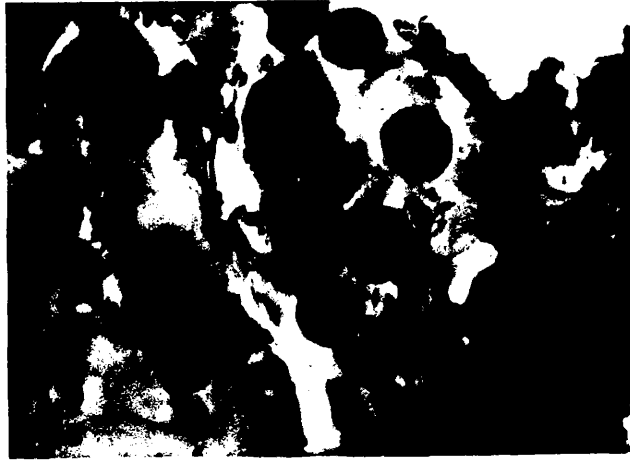


Fig. 52.- MECF que presenta bolas y abundante materia orgánica (18.000X).

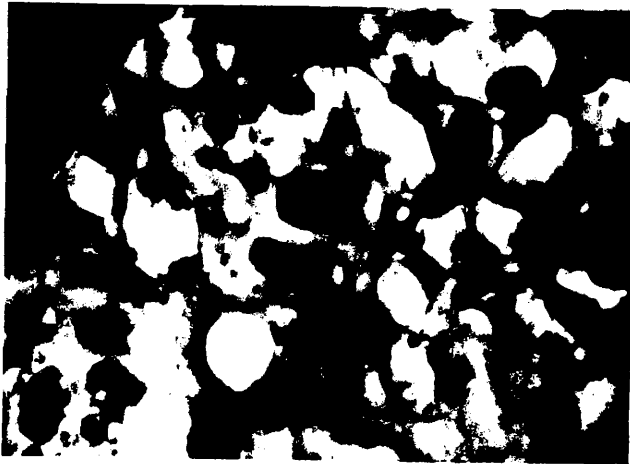


Fig. 53.- MECF que presenta bolas desprendidas del soporte orgánico (18.000X).

La difracción de electrones de zonas en las que estas formaciones esféricas aparecen situadas sobre fibras de materia orgánica indican que estas zonas están formadas por fosfatos cálcicos apatíticos (Fig. 54). La razón por la que estas apatitas presentan morfología esférica, por otra parte muy abundante según hemos visto en microscopía óptica, es dudosa, aunque pudiera estar relacionada con la diferencia de densidad entre la materia orgánica y la sustancia mineral, y con la elevada tensión superficial de las fibras orgánicas.

La estructura de las bolas varía entre unas, de apariencia homogénea, hasta otras que presentan cierta analogía con las regiones en bloques anteriormente descritas. Realmente, pueden observarse algunas concreciones esferulíticas erizadas de pequeños cristallitos (Fig. 55), cuyas dimensiones medias corresponden a las de las unidades U_1 .

Como las bolas son ricas en sustancia orgánica, a los incipientes cristales de apatita que contienen, solo les queda la posibilidad de un crecimiento sustancial hacia afuera dado que, como hemos visto, el crecimiento de los cristales apatíticos tiene lugar primero a lo largo del eje c .

Una posible situación posterior es el desprendimiento de los cristales crecidos longitudinalmente sobre la superficie de la bola, y su posterior ordenación para formar unidades U_1 . La continuación de este proceso iría destruyendo paulatinamente los esférulos, dado que los fosfatos cálcicos apatíticos se han de formar en su interior y crecer a expensas de la materia orgánica. En la figura 56 damos una prueba en favor de lo que acabamos de proponer ya que, puede observarse en ella, bolas parcialmente convertidas en cristales prismáticos, junto con acúmulos de unidades cuyas dimensiones corresponden a aquellas de las unidades U_1 .

Vemos así, que aunque el mecanismo general de crecimien

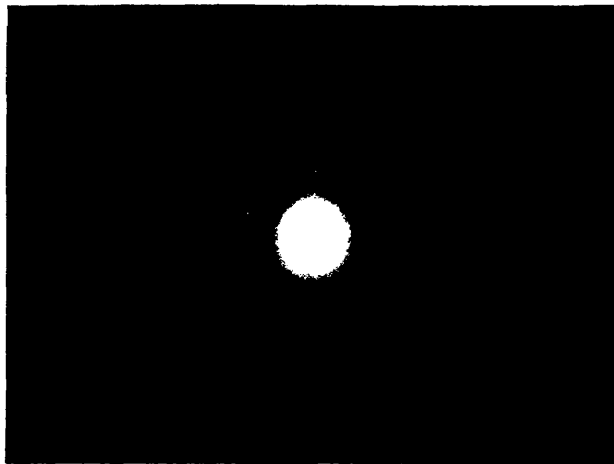


Fig. 54.- DDE de una bola.



Fig. 55.- MECF que presenta bolas erizadas (30.000X).



Fig. 56.- MECF que contiene bolas y unidades U_1 (32.000X).



Fig. 57.- MECF presentando huellas (18.000X).

to de los cristales de hidroxilapatita es siempre el mismo, las formas morfológicas que estos compuestos presentan en los cálculos renales son variables como consecuencia de la presencia de la materia orgánica cuya influencia llega así a ser aparente: Además de aportar algunos o todos los iones que conforman el compuesto mineral (nivel químico o bioquímico), la sustancia orgánica de los cálculos renales formados por fosfatos calcicos apatíticos actúa a nivel estérico determinando su morfología general y local.

Existen zonas en estos cálculos donde el mineral apatítico compactamente dispuesto, presenta huellas profundas (Fig. 57) cuyas dimensiones medias son $2\mu \times 0,3\mu$. Estas dimensiones y la forma que presentan dichas huellas corresponden a las descritas en la sección 5.1.1.1. Cuando el espesor del mineral del corte es pequeño, es posible observar el fondo de estas huellas (Fig. 58), viéndose que es una película delgada de material orgánico. Este hecho indica que la sustancia que haya dado lugar a estas huellas, que pueden verse en las figuras 57 y 58, se sitúa directamente sobre las fibras de materia orgánica, anterior o simultáneamente a la formación del mineral.

El oxalato cálcico se presenta en forma de cristales con subestructura esponjosa (Fig. 59). Un examen detallado de dichos cristales indica que están compuestos de subunidades esferulíticas de un diámetro variable entre 100 y 1000 Å. La naturaleza exacta de los esferulitos no puede ser bien establecida aunque puede verse que dan fenómenos electrolucientes que permiten determinar sus bordes agudos. Estos esferulitos se presentan normalmente en acúmulos y más raramente en forma aislada los de mayor diámetro. Los esferulitos aparentemente no contienen ninguna sustancia en su interior, sin embargo, A.S. Meyer y col. (21), estudiando cálculos formados por oxalato cálcico mediante microscopía electrónica de transmisión, dan prue-

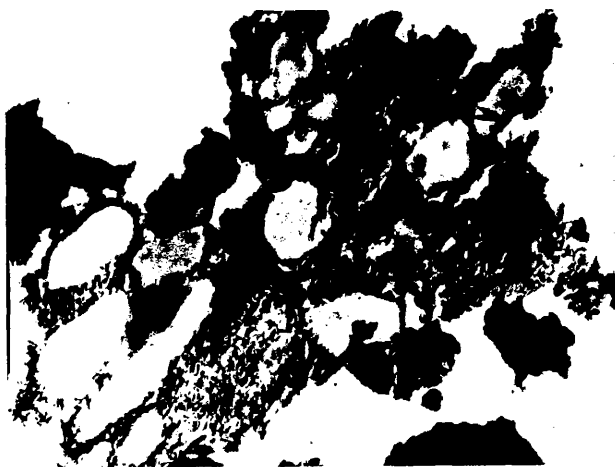


Fig. 58.- MECF donde se puede observar el fondo de las huellas (18.000X).

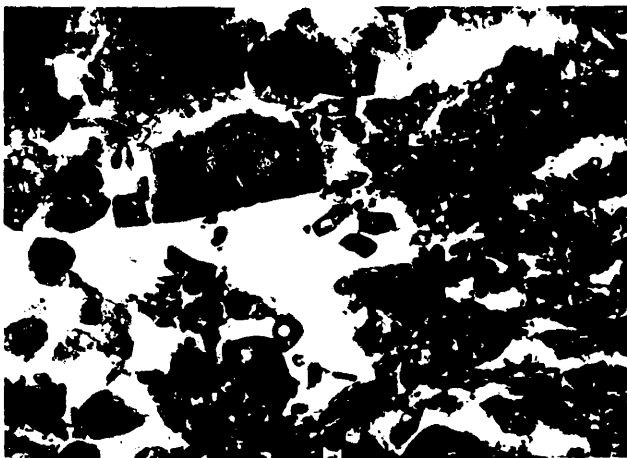


Fig. 59.- MECF formado por oxalato cálcico (22.000X).

bas de que el interior de los esferulitos está relleno por un líquido de densidad mayor que la del agua. La presencia de miriadas de esferulitos no homogéneos sugiere la posibilidad de una nucleación no-clásica como el principal mecanismo de iniciación de la precipitación del oxalato cálcico (21).

5.1.4.1.2. Influencia del carbonato, magnesio y grado de deficiencia en la morfología de los fosfatos cálcicos de los cálculos

Con el fin de poder estimar la influencia de las distintas variables que, como hemos visto, determinan la composición de los fosfatos cálcicos de los cálculos, en la morfología de éstos, se han obtenido las microfotografías de un gran número de zonas de los mismos que se han comparado entre sí.

5.1.4.1.2.1. Influencia del contenido en carbonato de las apatitas en la morfología de los cálculos

Cuando un cálculo renal de fosfato cálcico apatítico no contiene, a la luz de la espectroscopía infrarroja, carbonato-apatita, la estructura morfológica que presenta es de grandes concentraciones de microcristales, tanto del tipo U_1 como del tipo U_2 (Fig. 60). La proporción estimada de materia orgánica en cálculos de este tipo es escasa.

Conforme la cantidad de iones CO_3^{2-} contenidos en la red cristalina de las apatitas aumenta, la proporción de microcristales tiende a disminuir. En los casos en que el contenido en CO_3^{2-} es mayor, la identificación de los microcristales es prácticamente imposible y no se detectan zonas en las que aparezcan cristales en forma de agujas onduladas. La proporción de zonas en las que puede observarse acúmulos de bolas es función directa del contenido en carbonato. Estas bolas se presentan bien o



Fig. 60.- MECF correspondiente a un fosfato apatítico con escasa proporción de carbonato (30.000X).



Fig. 61.- MECF correspondiente a un fosfato apatítico con abundante proporción de carbonato (18.000X).

mal formadas (Fig. 61). El contenido en materia orgánica parece aumentar con la proporción de carbonato, según puede comprobarse en la figura 61.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros métodos (difracción de rayos X y espectroscopía de absorción infrarroja), mediante los que vimos que con el contenido en carbonato disminuía la cristalinidad de los compuestos apatíticos.

5.1.4.1.2.2. Influencia del contenido en magnesio de las apatitas en la morfología de los cálculos

De la observación de los cortes finos de cálculos renales de fosfato cálcico apatítico se deduce que, cuanto mayor es la proporción de magnesio (determinado por Absorción Atómica) de estos cálculos, las áreas estudiadas abundan en zonas compactas (Fig. 62), donde no es posible detectar cristales apatíticos típicos. No obstante, estas zonas están formadas por apatitas cálcicas como puede comprobarse por el diagrama de difracción de electrones de las mismas (Fig. 63). Como los anillos del diagrama de difracción son anchos, es preciso suponer que el tamaño de los cristales apatíticos ha de ser muy pequeño.

Por otra parte, en el examen realizado por microscopía electrónica no ha sido posible detectar ningún tipo de cristal diferente del de los fosfatos cálcicos apatíticos. Este hecho parece querer indicar que el magnesio tiene que estar incluido de alguna forma en la red cristalina de las apatitas.

Los intentos de síntesis de una apatita de magnesio o de calcio y magnesio han sido infructuosos, cualquiera que sea el método empleado para su obtención (Sec. 2.2.). Además no existe ningún dato bibliográfico que indique la existencia de una apatita de magnesio, sea natural o sintética. Se puede entonces concluir que el magnesio no puede formar parte de una estructu-

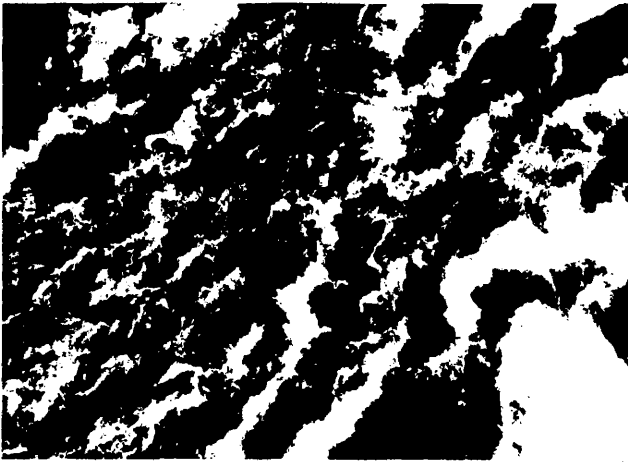


Fig. 62.- MECF correspondiente a un fosfato apatítico con abundante proporción de magnesio (30.000X).

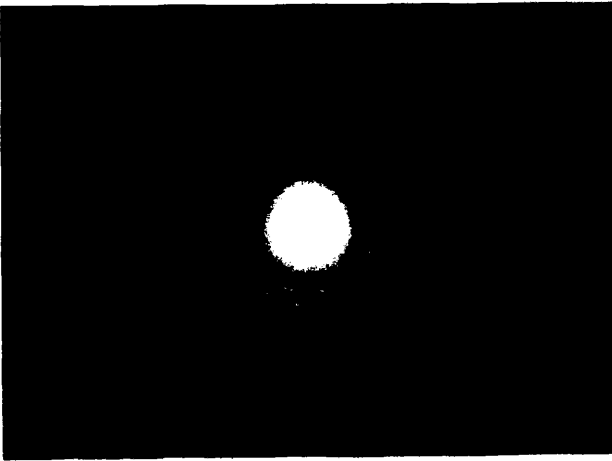


Fig. 63.- DDE de una zona con abundante proporción de magnesio.

ra cristalina apatítica y, por tanto, ha de ocupar posiciones superficiales.

Hemos visto que los cristales apatíticos son tanto menores cuanto más magnesio contengan. Por lo tanto, de lo dicho anteriormente se deduce que los iones Mg^{2+} de los cálculos de fosfatos apatíticos sustituyen isomórficamente a iones Ca^{2+} en la superficie de los cristales, inhibiendo el crecimiento de los mismos.

Una prueba en favor de este mecanismo se verá en la sección 5.2.3.2., cuando al calcinar las muestras por encima de $700^{\circ}C$ nos aparezca un ortofosfato mixto de calcio y magnesio.

5.1.4.1.2.3. Influencia del grado de deficiencia de las apatitas en la morfología de los cálculos

A partir de las relaciones Ca/P dadas en 5.1.1.2. y teniendo en cuenta los contenidos en carbonato y oxalato de los cálculos, es posible hacer una estimación del grado de deficiencia promedio de las apatitas. De esta forma, ha sido posible establecer la relación entre el grado de deficiencia y la morfología de las apatitas.

En las muestras de mayor grado de deficiencia, los cortes finos muestran zonas mayoritarias con abundante número de bolas bien formadas (Fig. 64). El contenido de fibras orgánicas de estos cálculos es el mayor que hemos detectado (Fig. 65). También presentan muchas regiones donde aparecen formaciones de agujas onduladas de fosfato cálcico (Fig. 66).

De este estudio puede deducirse que el contenido en material orgánico de los cálculos renales, así como la presencia de bolas bien formadas de fosfato cálcico, están directamente relacionados con el grado de deficiencia de las apatitas. La presencia de agujas onduladas está de acuerdo con la gran can-



Fig. 64.- MECF correspondiente a un fosfato apatítico con baja estequiometría (18.000X).



Fig. 65.- MECF de una zona análoga a la de la figura 64 (18.000X).



Fig. 66.- Formaciones cristalinas onduladas en una MECF correspondiente a un fosfato apatítico con baja estequiometría (18.000X).

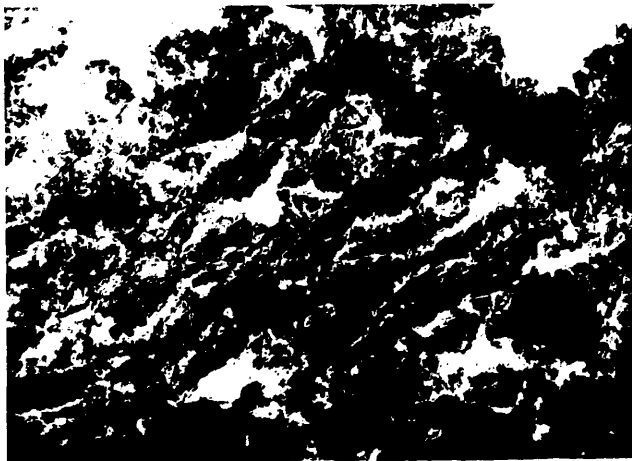


Fig. 68.- Bloque de apariencia poco cristalina de una MECF de un cálculo que contiene una cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal (30.000X).

tividad de sustancia orgánica y con la proporción pequeña de magnesio que presentan estos cálculos. En estas condiciones los cristales apatíticos pueden crecer longitudinalmente y los defectos de calcio en la red pueden permitir adoptar formas cristalinas no rectas. Efectivamente, la deficiencia en calcio, consecuencia de la deficiencia en PO_4^{3-} y en OH^- , deja hueco alguno de los cuatro lugares que ocupan los cuatro cationes de Ca^{2+} que unen los dos subgrupos que conforman la celdilla unidad de la hidroxilapatita. La existencia de estos huecos permite que el cristal que se desarrolla a lo largo del eje c, que en este caso podrá ser curvo, se adapte a las exigencias morfológicas que la abundante cantidad de materia orgánica impone (Fig.67).

Es interesante recordar aquí que, en microscopía óptica, las bolas se ven como formadas por anillos concéntricos. La hipótesis que acabamos de establecer podría explicar este tipo de morfología, y a su vez, justificar que en los cálculos donde el fosfato cálcico es muy deficiente las bolas están perfectamente formadas.

5.1.4.1.3. Cálculos del tipo fosfato octacálcico

Mediante la microscopía electrónica de transmisión hemos explorado las diferentes zonas de un cálculo que contiene cierta cantidad de fosfato octacálcico no-hexagonal (determinado por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X). Hemos podido observar las siguientes características:

- 1.- Regiones con abundante contenido de bloques de apariencia muy poco cristalina (Fig. 68).
- 2.- Regiones en las que abundan las unidades cristalinas U_1 y U_2 (Secc. 5.1.4.1.1.).
- 3.- Zonas conteniendo cristales prismáticos bien definidos (Fig. 70).
- 4.- Abundante materia orgánica sobre la que se disponen láminas cristalinas de formas diversas, entre las que abundan lámi-

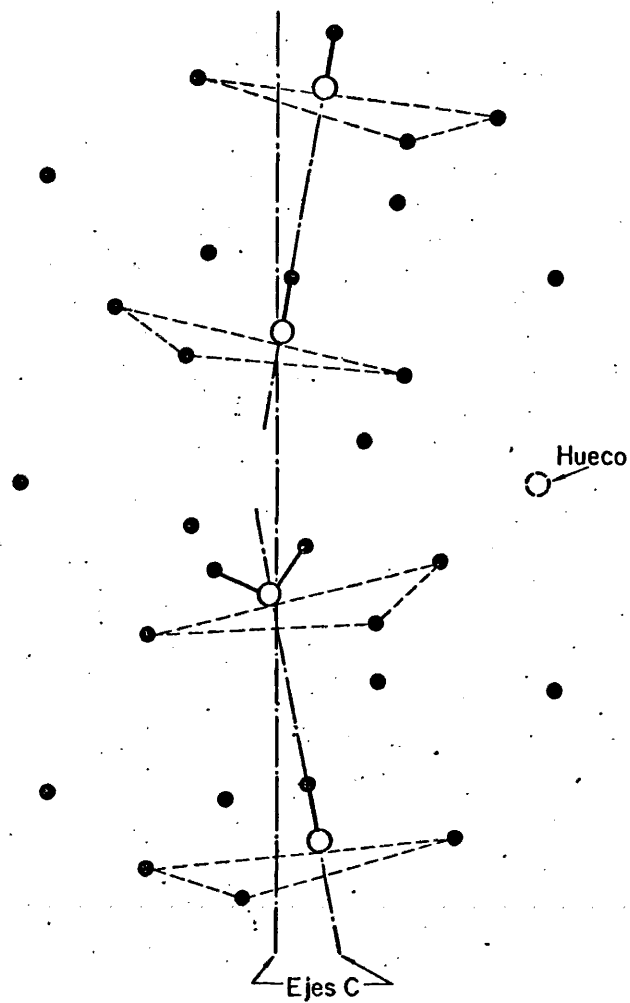


Fig. 67. Esquema del desarrollo a lo largo del eje c de los cristales apatíticos con baja estequiometría.

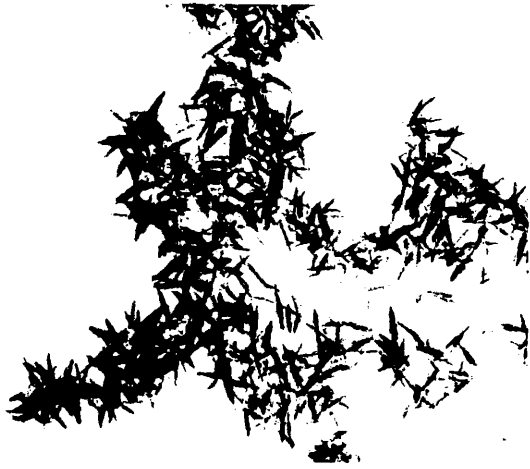


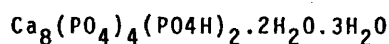
Fig. 69.- Unidades U_1 y U_2 en una MECF de un cálculo que contiene cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal (30.000X).



Fig. 70.- Cristales prismáticos en una MECF de un cálculo que contiene cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal (45.000X).

nas con formas de segmento o sector circular, junto con cristales prismáticos (Fig. 71), más cortos y menos perfectos que los del apartado 3. También se puede observar la existencia de material como el encontrado en la región 1.

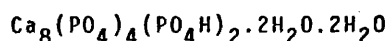
Los diagramas de difracción de electrones de área seleccionada realizados sobre las regiones del tipo 1 (Fig. 72) indican la presencia de apatitas cálcicas no-estequiométricas y, además, fosfato octacálcico no-hexagonal [5.6] :



Este compuesto ha sido identificado fundamentalmente por la presencia en el diagrama de un punto a $18,77 \text{ \AA}$ (78) característico de este compuesto. Los demás espaciados apreciables de este tipo de fosfato octacálcico han sido también identificados.

Las regiones del tipo 2 dan diagramas de difracción electrónica correspondientes a las apatitas cálcicas no-estequiométricas.

En la figura 73 se muestra una microfotografía tomada de una región del tipo 3 en la que puede observarse un cristal de forma de lámina dispuesto sobre un cristal prismático. El diagrama de difracción de electrones de este conjunto (Fig. 74) indica la presencia de dos especies diferentes (ésto se ha comprobado realizando los diagramas de difracción electrónica de estos cristales cuando se han encontrado aislados). El cristal prismático corresponde a fosfato octacálcico no-hexagonal:



espaciado más característico a $9,21 \text{ \AA}$ (80) ha sido identificado sobre la figura 74. La lámina sin duda corresponde a un



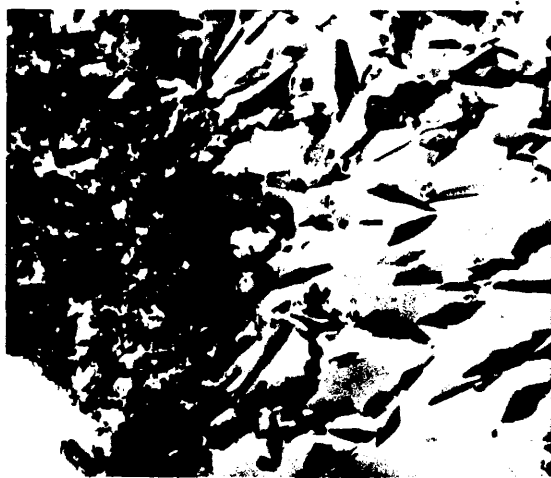


Fig. 71.- Láminas cristalinas sobre película orgánica en una MECF del cálculo de la figura anterior (21.000)

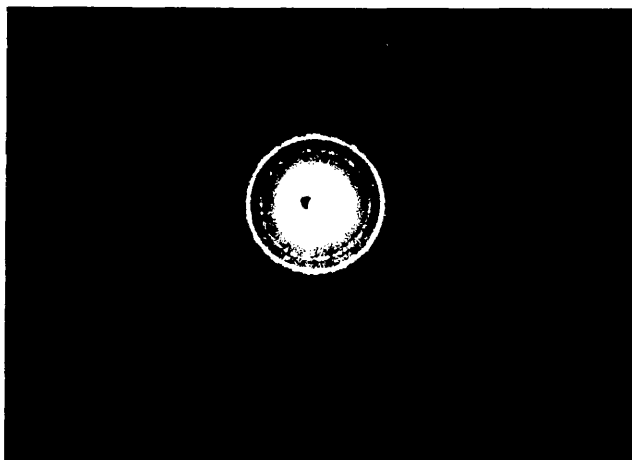


Fig. 72.- DDE de una zona en bloques correspondiente al cálculo de la figura anterior.

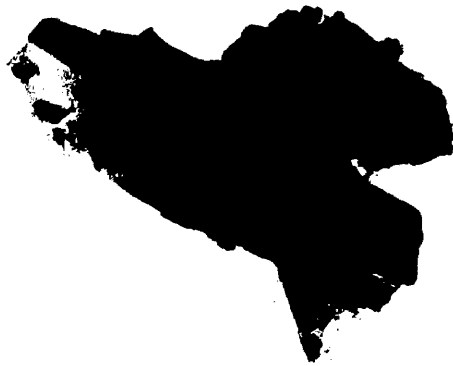


Fig. 73.- Láminas cristalinas sobre cristal prismático en una MECF del cálculo de la figura anterior (30.000X).

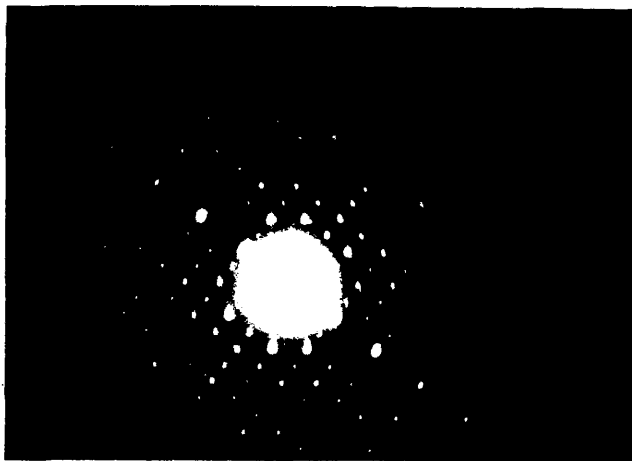


Fig. 74.- DDE del area de la figura anterior.

fosfato cálcico ya que presenta espaciados a aproximadamente 3,47 y 2,81 Å, propios de la familia apatítica.

Reflexiones intensas por encima de 3,50 Å no aparecen nunca en los compuestos apatíticos, pero sí en los fosfatos octacálcicos no hexagonales. Como quiera que cuanto menor es el número de moléculas de agua de cristalización, menor es el espaciado situado por encima de 3,50 Å, nosotros pensamos que este compuesto ha de tener un número de moléculas de agua de cristalización próximo a 1.

Los diagramas de difracción de electrones que se han realizado sobre regiones tipo 4, presentan las mismas características que los correspondientes a regiones tipo 3.

5.1.4.1.4. Cálculos del tipo fosfato cálcico-magnésico

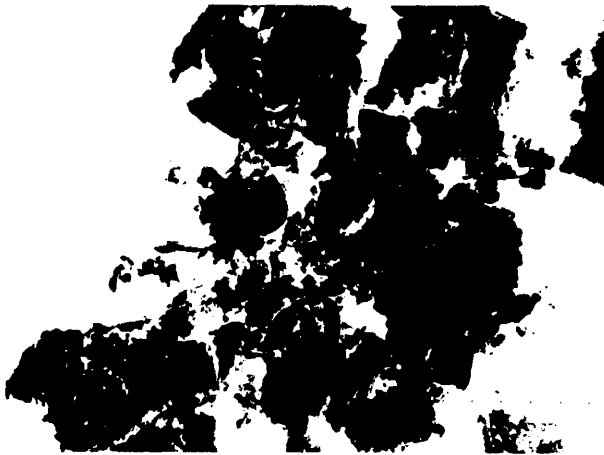
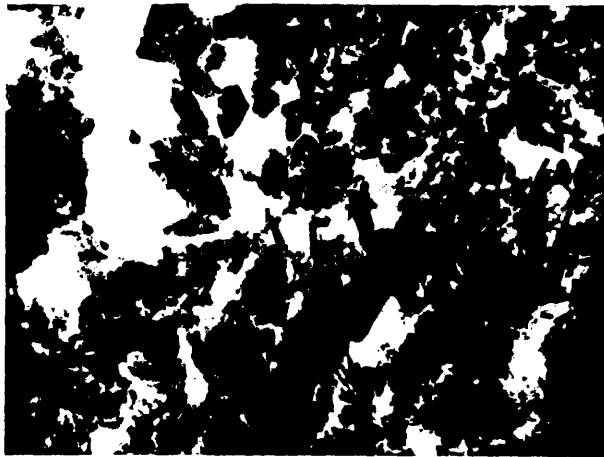
Los cálculos que contienen witlokita de magnesio presentan proporciones de materia orgánica escasa. La witlokita se presenta como prismas rectangulares y láminas cristalinas (Figs. 75 y 76).

La figura 77 muestra el diagrama de difracción de electrones de un cristal de witlokita.

El hecho de que los cristales de witlokita aparezcan siempre mezclados con los del fosfato cálcico (Fig. 78), parece sugerir alguna relación entre estas dos especies. La presencia de cierta cantidad de magnesio en todas las apatitas, y el hecho de que la relación $(Ca+Mg)/P$ en la witlokita esté comprendida en el rango del de las apatitas (79), podría interpretarse considerando que la proporción de magnesio en la formación del fosfato es crítica; de forma que, cuando la cantidad de magnesio sobrepasa cierto límite, el fosfato resultante es la witlokita y en caso contrario el compuesto apatítico.

5.1.4.2. De Barrido

Con el microscopio electrónico de barrido descrito en



Figs. 75 y76.- Prismas rectangulares y láminas cristalinas en una MECF correspondiente a un cálculo conteniendo una alta proporción de fosfato cálcico-magnésico (18.000X) y (30.000X).

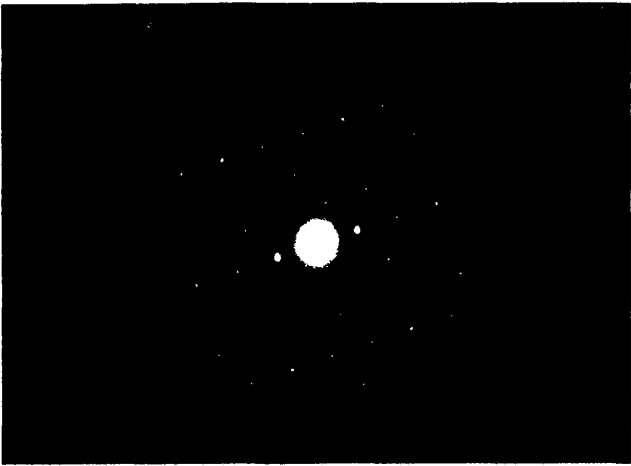


Fig. 77.- DDE de un cristal de witloquita.



Fig. 78.- Coexistencia de witloquita y apatita en una MECF de un cálculo conteniendo alta proporción de fosfato cálcico-magnésico (30.000X).

3.3.3., hemos registrado las microfotografías de las zonas que se han encontrado más características de cada uno de los cálculos.

Se han identificado así, diversos tipos de cristales y estructuras que, coincidentes con lo visto hasta ahora, se han podido clasificar en:

5.1.4.2.1. Del tipo hidroxilapatita no-estequiométrica

En general, los cálculos formados por hidroxilapatita no-estequiométrica presentan abundantes zonas compuestas por acúmulos de bolas en el seno de una matriz orgánica (19, 20). El diámetro de estas bolas es muy variable, habiéndose podido medir valores comprendidos entre $0,8\mu$ y 6μ .

El tamaño y proporción de las bolas, junto con la presencia simultánea de material orgánico, medidas y detectadas respectivamente mediante la presente técnica, concuerda plenamente con lo visto en microscopía electrónica de transmisión (Secc. 5.1.4.1.1. Figs. 52 y 53).

Además de las formaciones con apariencia claramente esférica, se aprecian zonas con aspecto vitreo, lo que indica una apreciable proporción de materia orgánica. El aspecto de estas zonas, muy característico en algunos casos, sugiere que el fosfato inorgánico que las compone esté incluido en el seno del material orgánico, adoptando formas redondeadas, en lo que pudieran ser precursores de las bolas propiamente dichas. La transición entre estas formas redondeadas de apariencia vitrea y las bolas bien constituidas, queda patente si se sigue la secuencia de figuras 79 a 83. Puede observarse una disminución progresiva en la proporción de materia orgánica, en tanto que la nitidez de las esferas es cada vez más aparente. Cuando las bolas están ya suficientemente definidas, es frecuente distinguir membranas de sustancia orgánica que

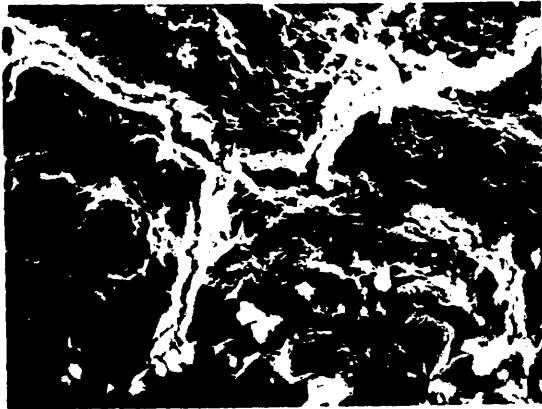


Fig. 79 (1250 X)



Fig. 80 (6.600 X)

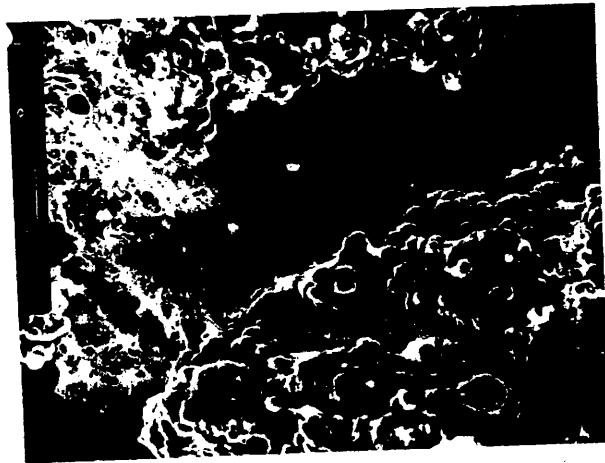


Fig. 81 (1.100 X)



Fig. 82 (10.000 X)

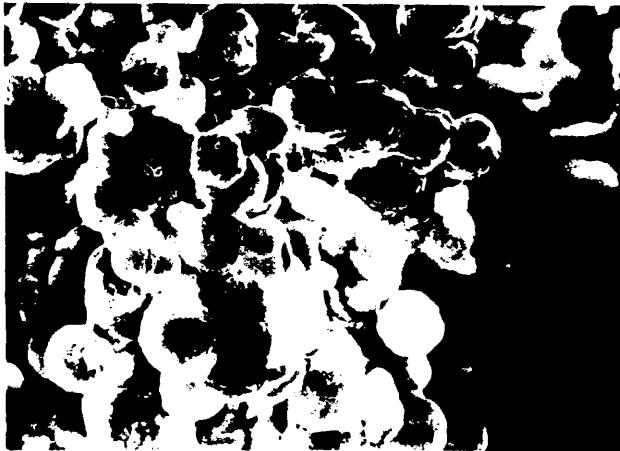


Fig. 83 (6.600 X)

Figs. 79, 80, 81, 82 y 83. Microfotografías electrónicas de barrido (MEB) en las que puede apreciarse la formación progresiva de bolas a expensas de la materia orgánica en cálculos de fosfatos apatíticos.

conectan unas bolas con otras (Figs. 81 y 82). Una observación detallada de estas imágenes, que se presentan muy frecuentemente en los cálculos, parece indicar que cada una de las bolas está recubierta por dicha membrana, sugiriendo que en el interior de las fibras de materia orgánica están los núcleos de crecimiento de las formaciones esféricas. En efecto, en la figura 81 puede observarse una zona donde el material orgánico se presenta aislado y que, al ser observada a mayores aumentos (Fig. 84), presenta numerosos puntos de calcificación. Probablemente debido a la propia naturaleza de la materia orgánica, ésta se presenta en algunas ocasiones rodeando a las bolas como verdaderas fibras de diámetro muy pequeño (Fig. 85).

Cuando la proporción de material orgánico es escaso, el fosfato cálcico apatítico se presenta en acúmulos dispersos con tendencia, en algunas ocasiones, a la formación de bolas (Fig. 86).

En otras ocasiones, a pequeños aumentos, aparecen zonas de bolas muy bien formadas (Fig. 87), en las que no es posible detectar señal alguna de materia orgánica. A mayores aumentos se comprueba que la superficie de estas bolas está recubierta por pequeños cristales laminares cuyas dimensiones oscilan entre 0,5 y 1,5 μ de largo por 100 - 300 Å de espesor. Estos cristales, señalados ya por Spector y col. (22), se sitúan perpendicularmente a la superficie de la bola formando diminutas celdas de forma poliédrica variable (Fig. 88). Por las dimensiones que presentan, estos cristales pueden corresponder a las unidades U_1 , detectadas en microscopía electrónica de transmisión, (Figs. 47, 48 y 55 Secc. 5.1.4.1.1.) dada, además, la ausencia de material orgánico en las zonas que aquí estamos considerando.

Existen, además otras zonas en las que las bolas aparecen escindidas en cristales prismáticos dispuestos en for-

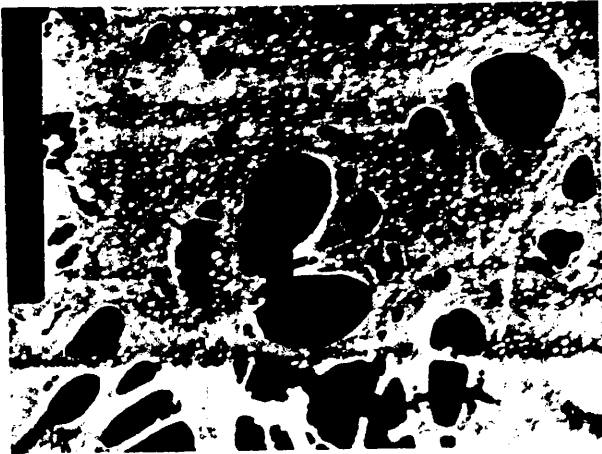


Fig. 84.- Detalle en la MEB de la película orgánica presente en la Fig. 81 (11.000X).

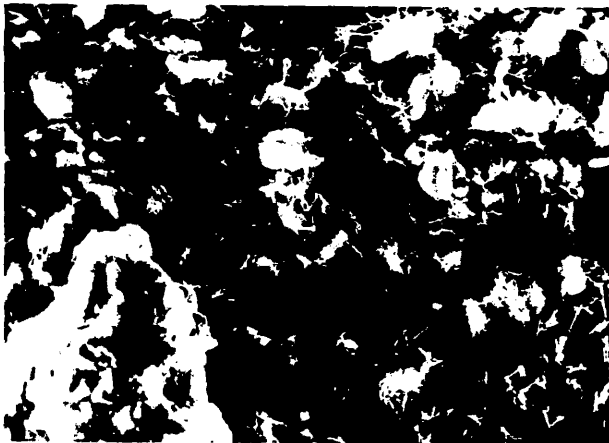


Fig. 85.- Fibras orgánicas entre bolas apatíticas en una MEB de un cálculo conteniendo fosfato apatítico (6.600X).

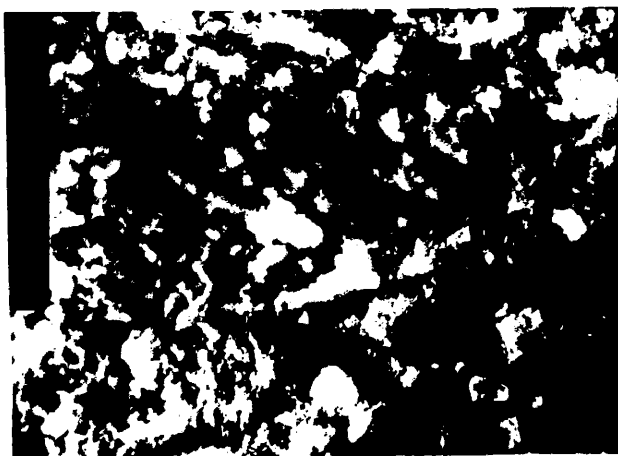


Fig. 86.- MEB de una zona con bajo contenido en materia orgánica de un cálculo conteniendo fosfato apatítico (2.200X).

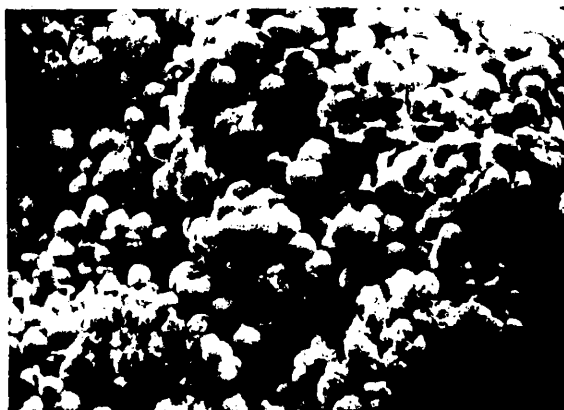


Fig. 87.- MEB de bolas bien formadas de un cálculo de fosfato apatítico (1250X).

ma radial, (Figs. 89 y 90), entre abundantes fibras de material orgánico. Por su forma, cada uno de estos cristales ha de corresponder a una especie apatítica con un alto valor de su estequiometría. A la vista de los resultados anteriores, nosotros postulamos la existencia de dos mecanismos a través de los cuales la concentración de fosfato cálcico apatítico aumenta hasta alcanzar, en ciertos casos (ver Fig. 88), el cien por cien respecto a la parte orgánica:

1) Si suponemos que el pH alcanza valores próximos a la neutralidad en la zona donde va a iniciarse la mineralización de una bola, la apatita que se forme en ella tendrá un alto grado de no-estequiometría. El crecimiento de los cristales tendrá, como vimos en la sección 5.1.4.1.2.3., suficientes grados de libertad para adaptarse a los diversos obstáculos que la materia orgánica y el propio mineral le vayan presentando a su crecimiento. De esta forma, la densidad de las regiones mineralizadas será elevada y, por tanto, el tiempo necesario para la mineralización completa de la bola será largo, explicándose así la ausencia aparente de materia orgánica en estas zonas (Fig. 88).

2) Si, por el contrario, el pH de las zonas que rodean los núcleos de mineralización en las bolas es suficientemente alto, los cristales apatíticos solo podrán crecer a lo largo del eje c, ya que su estequiometría ha de ser elevada. Por esta razón, a medida que los cristales vayan creciendo, se dispondrán en forma radiada o en "ramilletes", según que el núcleo original de crecimiento esté situado en el centro o próximo a la superficie de la bola. Así pues, una bola sometida a este mecanismo perderá su entidad en un tiempo sensiblemente más corto que el que se necesita para que una bola sometida al mecanismo 1) quede completamente convertida en material mineral. Se explicaría así la abundante cantidad de fibras orgánicas que acompañan a los cristales prismáti-



Fig. 88.- MEB de celdas poliédricas sobre la superficie de bolas apatíticas (4.200X).

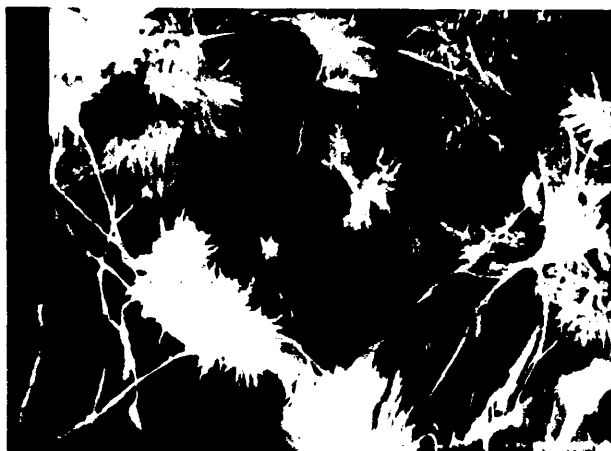


Fig. 89.- MEB de bolas escindidas en prismas cristalinos en un cálculo de fosfato apatítico (17.000X).



Fig. 90.- MEB de prismas cristalinos en un cálculo de fosfato apatítico (10.000X).



Fig. 91.- MEB de una zona de un cálculo de fosfato apatítico, mostrando huellas marcadas sobre fosfato aparentemente uniforme (15.000X).

cos de la figura 89.

Aparecen también, con bastante frecuencia, huellas marcadas sobre la masa fosfática. Estas huellas, que aparecen bien sobre fosfatos de apariencia uniforme (Figs. 91 y 92) o bien sobre bolas (Fig. 93), tienen dimensiones variables, que oscilan entre 8 μ y 1 μ de longitud por 0,3 μ y 0,6 μ de ancho, en buen acuerdo con lo encontrado en microscopía electrónica de transmisión (Secc. 5.1.4.1.i., Figs. 57 y 58) y por otros autores (19, 81); no se han podido detectar aquí, sin embargo, la presencia de la película orgánica en las huellas que fue vista por esta última técnica.

5.1.4.2.2. Cálculos de tipo Fosfato Octacálcico

En el cálculo 12 donde, por otras técnicas, se había encontrado una cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal, pueden observarse finas agujas desordenadas (Fig. 94) cuyas dimensiones oscilan entre 1 y 5 μ de longitud por 0,1 a 1 μ de espesor. Estas agujas han de corresponder a las aristas de las láminas con formas diversas detectadas en microscopía electrónica de transmisión (Fig. 71).

5.1.4.2.3. Cálculos de tipo fosfato cálcico-magnésico

Los cálculos pertenecientes a fosfatos de este tipo muestran abundantes zonas formadas por gran número de unidades cúbicas de tamaño bastante homogéneo (la arista de los cubos apenas oscila alrededor de las 2 μ). En la exploración sobre un campo completo formado por unidades cúbicas encontramos las siguientes particularidades:

- 1) Zonas formadas por cubos cuyas caras son superficies curvas que, en muchos casos, les dan apariencia de verdaderas bolas (Fig. 95).
- 2) Zonas en las que las aristas de los cubos aparecen más o

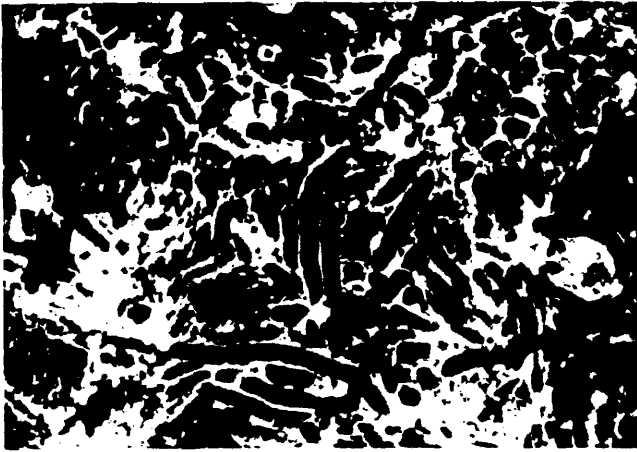


Fig. 92.- Sección longitudinal de las huellas marcadas sobre fosfato apatítico (MEB a 5.000X).

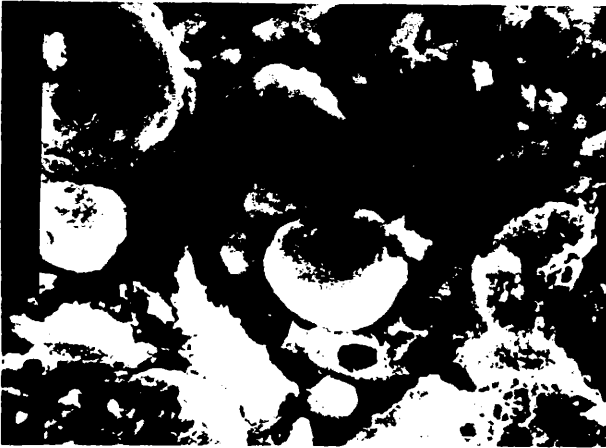


Fig. 93.- MEB de un cálculo de fosfato apatítico donde las huellas aparecen marcadas sobre bolas (8.400X).

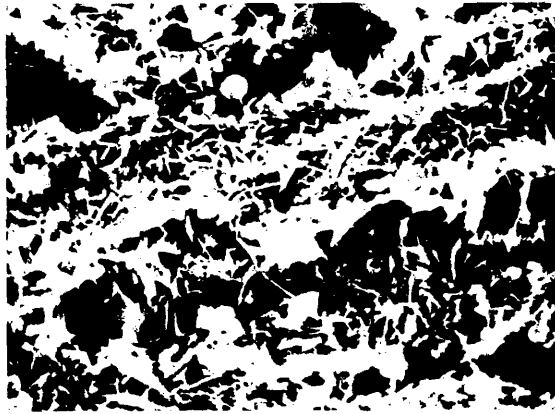


Fig. 94.- MEB de finas agujas en un cálculo que contiene cierta proporción de fosfato octacálcico (2.500X).



Fig. 95.- MEB de pseudobolas en calculos que contienen fosfato cálcico-magnésico (1.250X).

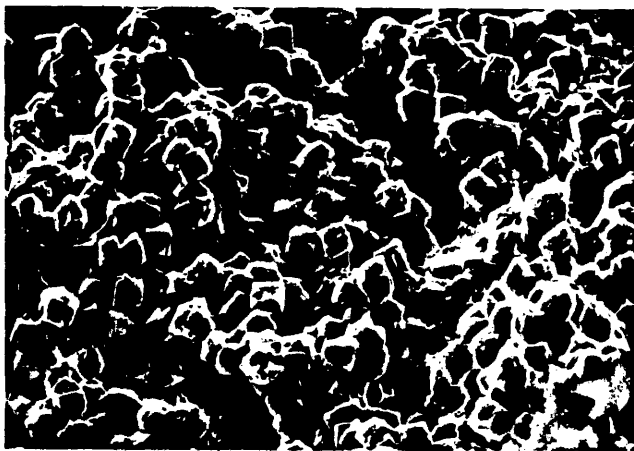


Fig. 96.- MEB de pseudocubos en cálculos que contienen fosfato cálcico-magnésico (2.500X).



Fig. 97.- MEB en la que se presenta la estructura laminar de los cubos en cálculos que contienen fosfato cálcico-magnésico (5.000X).

menos suavizadas, aunque las superficies de las caras son ya planas (Fig. 96).

Tanto en zonas del tipo 1) como 2) se detecta la presencia de materia orgánica formando fibras que, sin duda, recubren a las unidades pseudocúbicas.

- 3) Zonas formadas por acúmulos de láminas cuadrangulares que se disponen en forma cúbica (Fig. 97), que a menores aumentos se confunden con las zonas descritas en 1) y 2). Se detecta también en este tipo de zonas, la presencia de fibras orgánicas que ya no recubren a los cristales.

La existencia de estos tres tipos de zonas ha de interpretarse en forma unitaria con los mecanismos 1) y 2) propuestos en la sección 5.1.4.2.1. para los cálculos formados por hidroxilapatita no-estequiométrica. En efecto, si el contenido de magnesio y otros cationes es el adecuado, y si el pH de las zonas que rodean el núcleo de mineralización es próximo al requerido para un grado de deficiencia de 1,43 (ver sección 5.3.4. de esta tesis) el fosfato formado será del tipo witlokítico, compuesto definido que cristalizará en una forma determinada. Es posible ver aquí (Fig. 97) que la witlokita de los cálculos cristaliza en formas de láminas cuadrangulares que se agrupan en formas cúbicas debido a que el desarrollo de los cristales tiene lugar en el seno de bolas de materia orgánica, donde la mínima energía potencial de dispersión cristalina es el agrupamiento cúbico. Las zonas formadas por pseudocubos con caras curvas han de corresponder a bolas donde la mineralización en witlokita es aún incipiente. La presencia, por otra parte, de fibras orgánicas en todas las zonas indica una cristalización rápida de la witlokita.

5.2. Efectos de la temperatura en la apatitas cálcicas

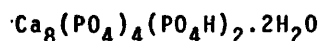
5.2.1. Esquema general

Cuando las carbonato-apatitas, sintéticas o naturales, se someten a tratamiento térmico, tienen lugar los siguientes fenómenos que hemos comprobado por espectroscopía de absorción infrarroja y difracción de rayos X:

1.- Pérdida de agua adsorbida y de cristalización.

Debido a la gran actividad superficial de las carbonato-apatitas, existe siempre una considerable cantidad de moléculas de agua adsorbida. Este agua se pierde gradualmente entre 30°C y aproximadamente 1000°C.

Las carbonato-apatitas no contienen agua de cristalización, salvo el fosfato octacálcico que puede tener dos o tres moléculas. En este caso, C.W. Anderson y col. (82) han encontrado que las moléculas de agua de cristalización se pierden a una temperatura cercana a los 200°C. El fosfato octacálcico se transforma así en fosfato hexagonal apatítico:



2.- Pérdida de carbonato en forma de CO₂.

Este proceso es gradual y tiene lugar entre unos 60° y 800°C.

3.- Pérdida del agua estructural que se produce también en forma continua entre unos 200° y 700°C. El mecanismo de esta pérdida consiste en la unión de un protón al ión PO₄³⁻ para dar origen a un PO₄H²⁻ y a un hidroxilo.

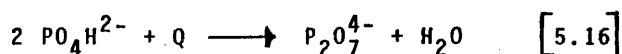
4.- Transformación de dos iones PO₄H²⁻ en un ión P₂O₇⁴⁻ con pérdida de una molécula de agua (83). En este proceso que es continuo intervienen uno de los iones PO₄H²⁻ formados en el mecanismo anteriormente descrito y otro de los existentes en la carbonato-apatita original.

5.- Experimentalmente se demuestra que las carbonato-apatitas

aumentan su cristalinidad con la temperatura. El fosfato octacálcico triclínico a unos 200°C sufre una pérdida de cristalinidad debido al tránsito de la fase triclínica a la hexagonal; después, vuelve de nuevo a aumentar su cristalinidad con la temperatura. Una de las causas que justifican el aumento de cristalinidad en todos los casos es, sin duda, la pérdida de agua adsorbida.

5.2.2. Efecto en las apatitas no-estequiométricas

Las apatitas cálcicas no-estequiométricas contiene iones PO_4H^{2-} en su estructura (ver fórmula [5.1]), que se transforman por calentamiento en iones pirofosfato (83), según la reacción:



Esta reacción puede seguirse por espectroscopía infrarroja ya que el pirofosfato cálcico presenta una banda a 715 cm^{-1} donde no absorben el PO_4^{3-} , el PO_4H^{2-} , los grupos OH ni los iones CO_3^{2-} (Fig. 98).

En estas condiciones, un buen método para determinar el grado de deficiencia (proporción de iones PO_4H^{2-}) podría ser la medida de la cantidad de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ formados al calentar las muestras hasta 700°C. Sin embargo, se ha comprobado recientemente (84) que la proporción de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ formados no corresponden a la cantidad de iones PO_4H^{2-} presentes inicialmente en las muestras. Se ha demostrado asimismo que la curva que representa la cantidad de pirofosfato frente a la temperatura (83,85) no puede emplearse con garantías para la determinación de la proporción de iones PO_4H^{2-} .

Cuando las muestras se calientan a temperaturas superiores a 700°C (83) comienza la formación de un nuevo compuesto, el ortofosfato β -tricálcico (Fig. 99) que en este tipo de reacciones se muestra estable a temperaturas superiores.

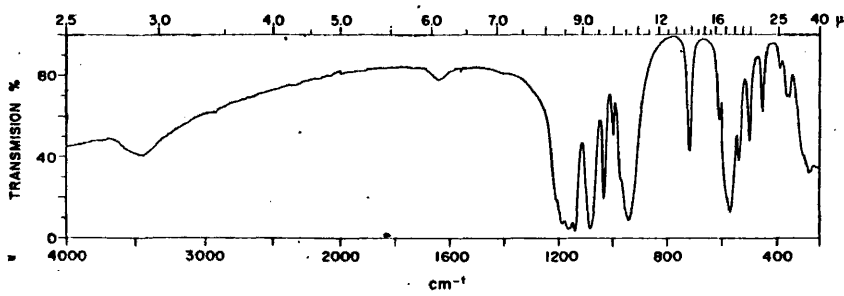


Fig. 98.- Espectro de absorción infrarroja del γ -pirofosfato cálcico

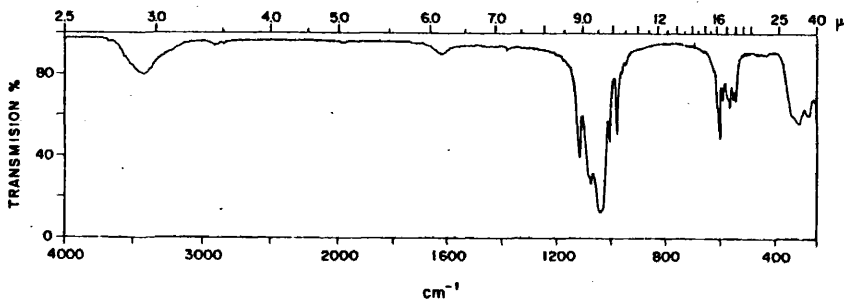


Fig. 99.- Espectro de absorción infrarroja del ortofosfato β -tricalcico.

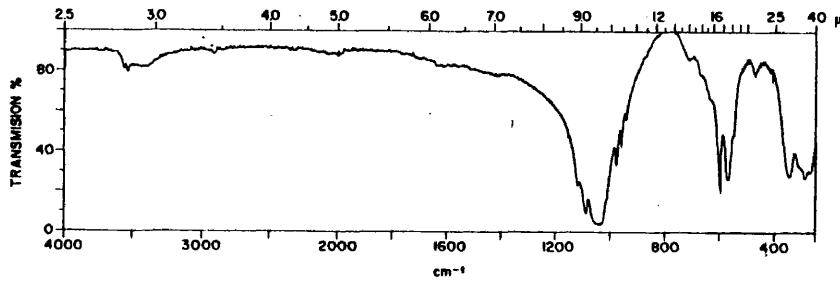
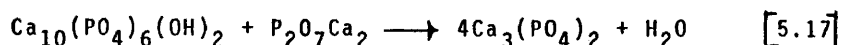


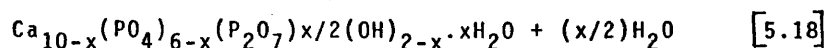
Fig. 100.- Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita no-estequiométrica de un cálculo calcinado a 750°C durante 2 horas.

La única posibilidad de formación del ortofosfato β -tricálcico es por reacción de la hidroxilapatita estequiométrica con el pirofosfato cálcico



Sin embargo, la reacción [5.16] no justifica que se forme hidroxilapatita estequiométrica.

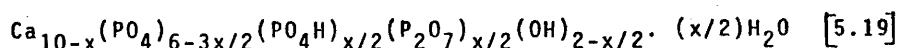
Por debajo de 700°C la hidroxilapatita no-estequiométrica sufre primero un proceso de pérdida de agua debido a la transformación [5.16]. Así se formará:



Los iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ los hemos considerado formando parte de la apatita resultante. Para llegar a esta conclusión nos hemos basado en los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X. En el espectro de absorción infrarroja de muestras calcinadas (Fig. 100) aparece un pirofosfato que no corresponde a las diversas formas cristalinas del pirofosfato cálcico (86); mientras que en los difractogramas de rayos X (Fig. 101), no se observa la presencia de ningún tipo de pirofosfato cálcico.

Al calcinar por debajo de 700°C una hidroxilapatita no-estequiométrica, la relación molar $[\text{PO}_4\text{H}^{2-}] / [\text{H}_2\text{O}]$ ha pasado de ser la unidad a ser cero en la fórmula [5.18].

Ahora bien, sabemos que la hidroxilapatita no-estequiométrica alcanza su máxima estabilidad cuando la mencionada relación molar vale la unidad, por lo que el compuesto [5.18] obtenido en la calcinación tenderá a alcanzar dicho valor y la fórmula [5.18] se convertirá en:



Vemos así, que el agua perdida por debajo de 700°C se

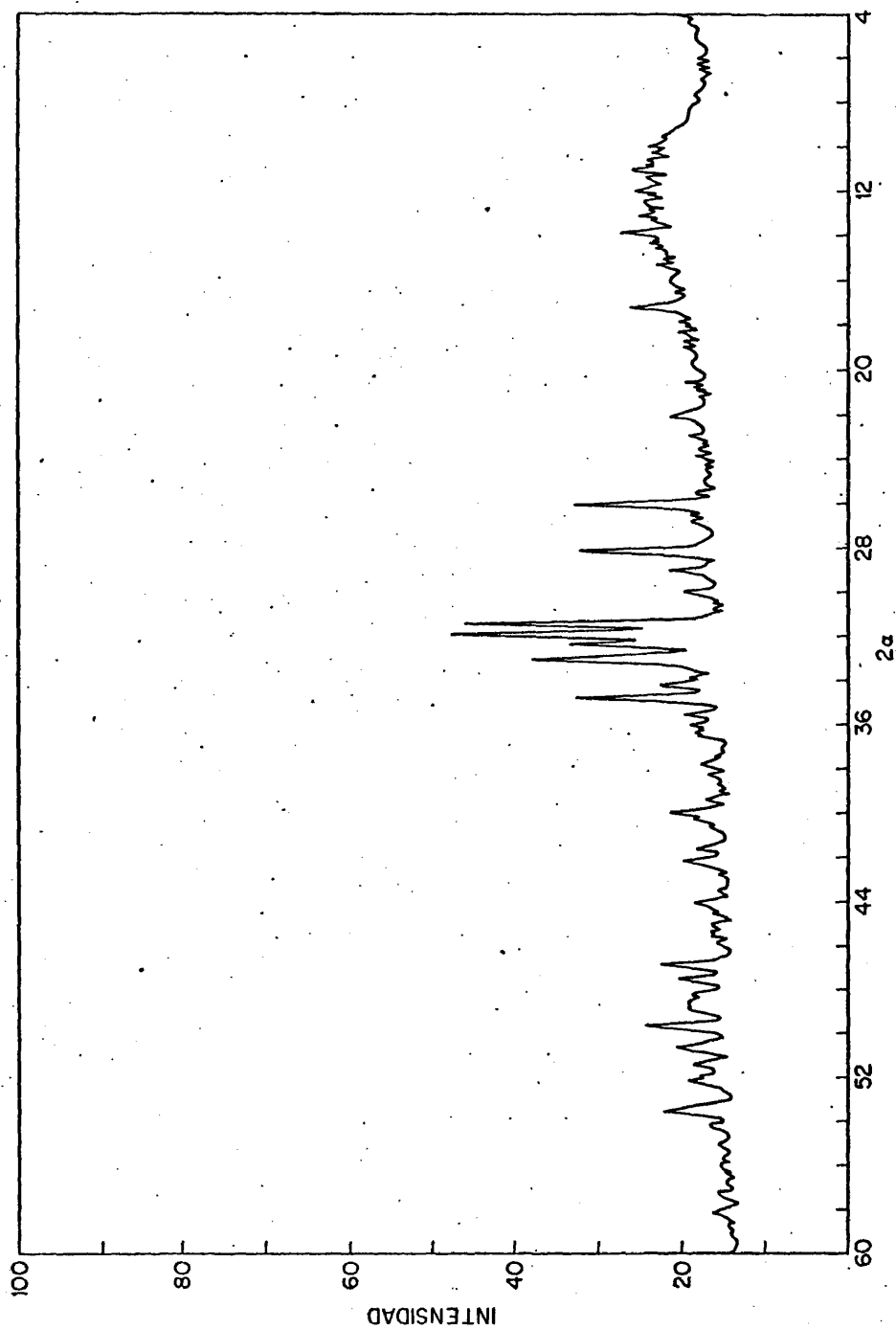
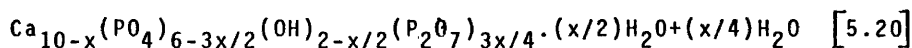
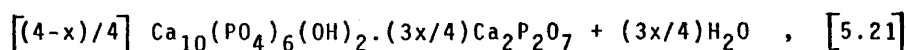


Fig. 101. Difractograma de rayos X de un cálculo formado por hidroxilapatita no-estequiométrica calcinada a 750°C durante dos horas.

puede considerar que proviene en parte de la reacción [5.16] y que paralelamente, parte del agua estructural se combina con iones PO_4^{3-} para originar iones PO_4H^{2-} y OH^- , consiguiéndose así que la relación molar $[\text{PO}_4\text{H}^{2-}]/[\text{H}_2\text{O}]$ alcance de nuevo el valor 1. De esta forma, en el proceso de calcinación tiene lugar una pérdida simultánea de iones PO_4H^{2-} y de moléculas de agua estructural. Los iones PO_4H^{2-} , formados en este proceso, se deshidratan con arreglo a la reacción [5.16], con lo que el compuesto [5.19] se transforma en:

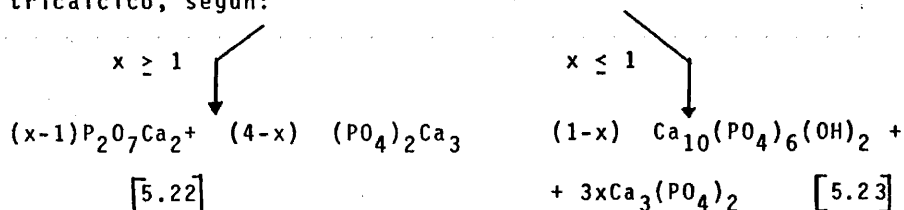


En este momento debe detenerse el proceso, dado que el compuesto apatítico [5.20] puede considerarse como una mezcla íntima de hidroxilapatita estequiométrica con pirofosfato cálcico y agua:



y si el proceso continuara, no podría existir hidroxilapatita estequiométrica al alcanzar la relación Ca/P valores superiores a los correspondientes a este último fosfato.

A temperaturas por encima de 700°C el fosfato formado en el proceso anteriormente descrito sufre un reagrupamiento si se considera la fórmula [5.20], ó la hidroxilapatita estequiométrica y el pirofosfato cálcico de la fórmula [5.21], reaccionan entre sí formándose en ambos casos ortofosfato β-tricálcico, según:



Los productos de reacción formados dependen del grado de deficiencia, x, de la muestra original. Cuando $x > 1$, se

formará una mezcla de pirofosfato cálcico y ortofosfato β -tricálcico, mientras que si $x < 1$, se formará una mezcla de hidroxilapatita estequiométrica y ortofosfato β -tricálcico. Para $x = 1$ (fosfato α -tricálcico), se formará solo ortofosfato β -tricálcico.

En la figura 102 damos los espectros de absorción infrarroja del fosfato α -tricálcico (a) y del ortofosfato β -tricálcico (b). El ortofosfato β -tricálcico se ha obtenido por calcinación del fosfato α -tricálcico durante 3 horas a 800°C .

El espectro de absorción infrarroja de la figura 102 (b) parece confirmar la hipótesis expuesta anteriormente sobre la formación del ortofosfato β -tricálcico puesto que en el mismo no aparece ni el pirofosfato cálcico ni la hidroxilapatita estequiométrica. El difractograma de rayos X (Fig. 103) confirma este resultado.

En las figuras 104, 105, 106 y 107 damos los espectros de absorción infrarroja y los difractogramas de rayos X de hidroxilapatitas no-estequiométricas con valores de x respectivamente mayor y menor que 1, confirmándose cualitativamente nuestras predicciones.

En principio, las fórmulas [5.22] y [5.23] podrían servir para determinar el grado de deficiencia, x , de cualquier muestra que contenga hidroxilapatita no-estequiométrica; calcinando las muestras y determinando las cantidades de pirofosfato, ortofosfato β -tricálcico e hidroxilapatita estequiométricas formadas. Sin embargo, se comprueba que la reacción entre la hidroxilapatita estequiométrica con el pirofosfato cálcico no llega, en general, a ser completa. Este hecho puede explicarse mediante los siguientes argumentos:

- 1) Las reacciones en estado sólido son lentas y difíciles de completar.

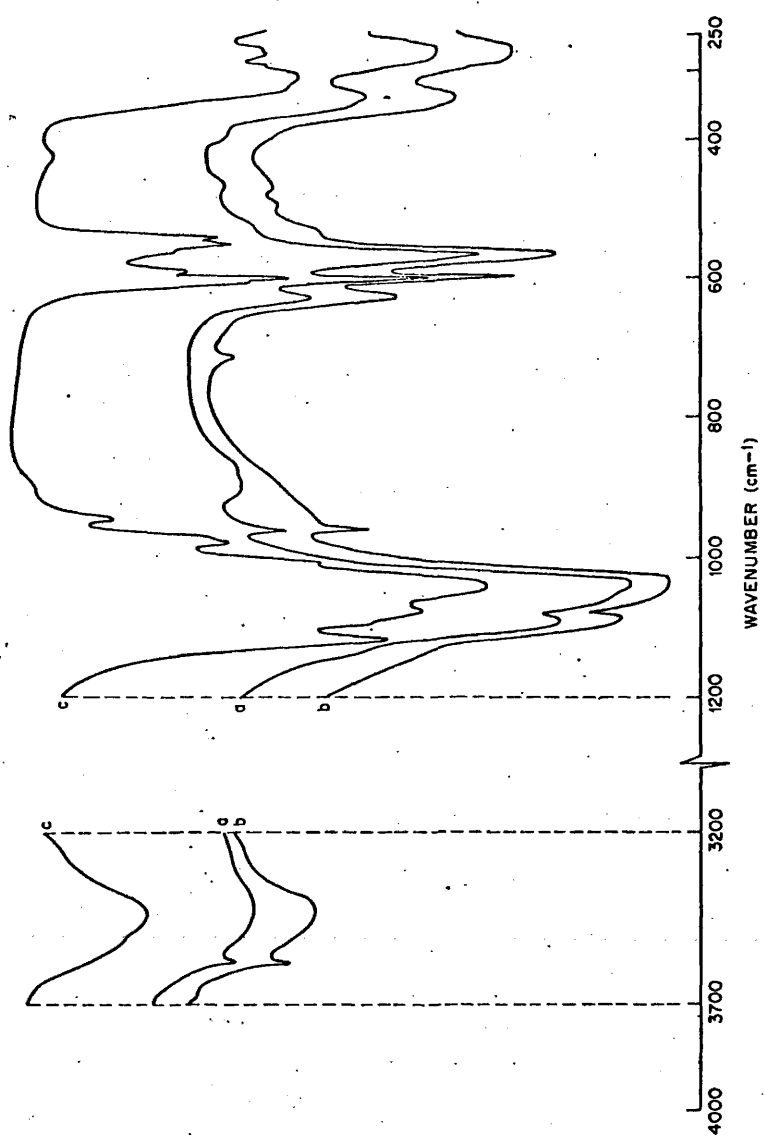


Fig. 102. Espectros de absorción infrarroja de (a) fosfato α -tricalcico, (b) la misma muestra calcinada 3 horas a 300°C y (c) la misma muestra calcinada 3 horas a 800°C (ortofosfato β -tricalcico)

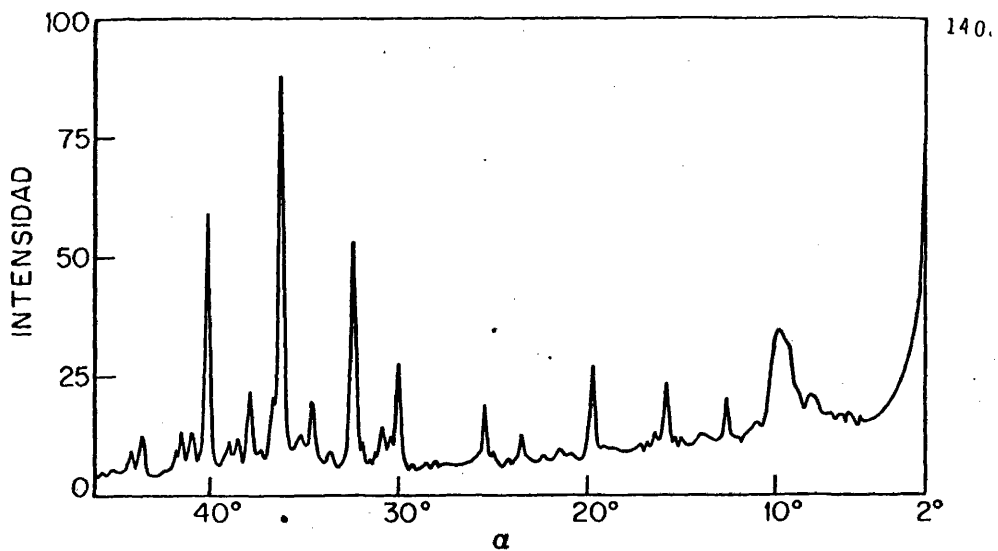


Fig. 103.- Difractograma de rayos X del ortofosfato α -tricálcico calcinado a 750°C durante 2 horas.

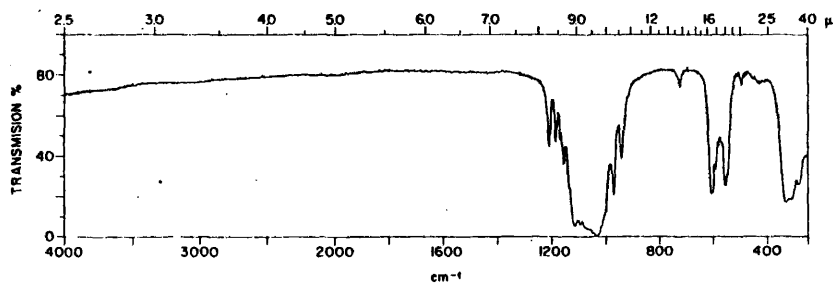


Fig. 104.- Espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita no-estequiométrica con $x > 1$.

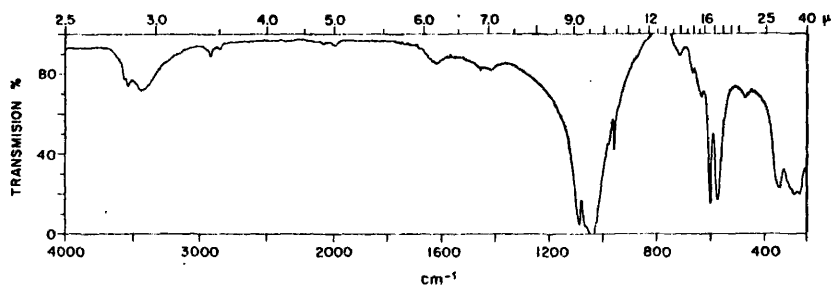


Fig. 105.- Espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita no-estequiométrica con $x < 1$.

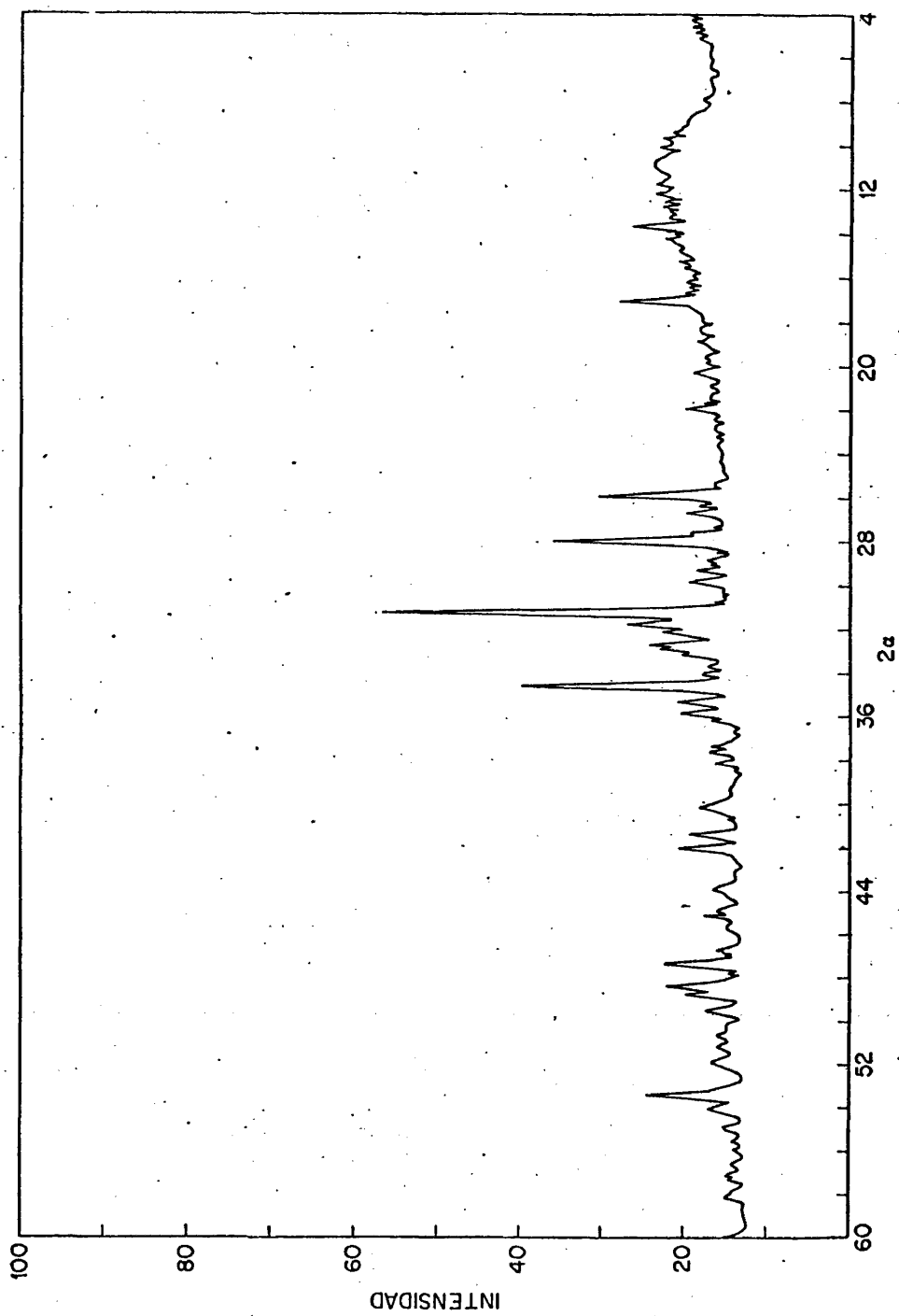


Fig. 106. Difractograma de rayos X de una hidroxilapatita no-estequiométrica con $x > 1$.

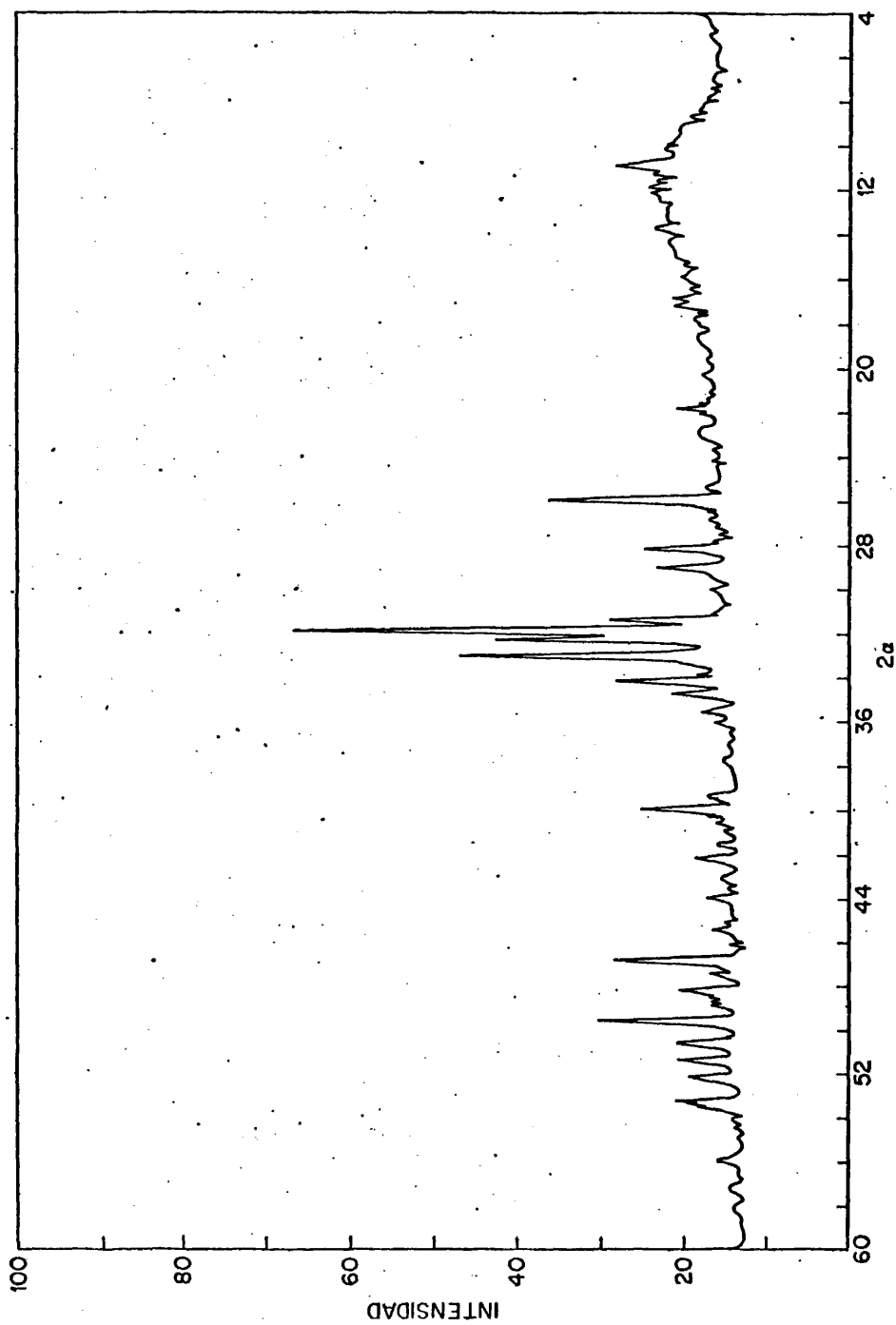


Fig. 107. Difractograma de rayos X de una hidroxilapatita no-estequiométrica con $x < 1$

- 2) Los iones $P_2O_7^{4-}$, incluidos en la red cristalina de la apatita, forman un compuesto estable que, en las condiciones experimentales usadas por nosotros, no parece probable sea destruido, impidiéndose así la reacción de estos iones $P_2O_7^{4-}$ con la hidroxilapatita estequiométrica; será necesario pues conocer la proporción de iones $P_2O_7^{4-}$ que quedan incluidos en la red de la apatita que permanece después del tratamiento térmico.

El espectro de absorción infrarroja (Fig. 100) y el difractograma de rayos X (Fig. 101) de una muestra calentada a 750°C , indican la presencia de grupos pirofosfatos dentro de la estructura apatítica. Esto se deduce fundamentalmente por la presencia de la banda infrarroja a 715 cm^{-1} , correspondiente a iones $P_2O_7^{4-}$, mientras que en el difractograma de rayos X no se detectan las líneas correspondientes al pirofosfato cálcico. En el espectro de absorción infrarroja aparecen dos nuevas bandas a 3540 y 670 cm^{-1} . Se comprueba que la intensidad de estas bandas está directamente relacionada con la intensidad de la banda a 715 cm^{-1} , siendo la relación entre las absorbancias de estas tres bandas aproximadamente la misma en todos los casos estudiados. Por estas razones, nosotros suponemos que las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} corresponden a ciertos modos de vibración de la hidroxilapatita perturbada por la presencia de iones $P_2O_7^{4-}$ en la celdilla unidad.

La banda a 3540 cm^{-1} debe atribuirse a una vibración de valencia OH. Debido a que la relación entre las absorbancias de las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} es siempre la misma, nosotros atribuimos, en principio, esta última banda al modo libracional del grupo OH. El modo libracional de los grupos OH en las apatitas, es una rotación del protón alrededor del eje c de los canales hexágono-helicoidales (57, 87). La banda de libración OH en la hidroxilapatita no perturbada por iones $P_2O_7^{4-}$ aparece a 630 cm^{-1} . Nuestra asignación está de

acuerdo con la regla general de H.R. Oswald (88) puesto que se produce un aumento de la frecuencia libracional al disminuir la frecuencia de vibración de valencia.

Cuando los iones $P_2O_7^{4-}$ quedan incluidos en la estructura de la hidroxilapatita, disminuye la frecuencia de vibración de valencia de los grupos OH, lo que se interpreta como un aumento en la intensidad de los puentes de hidrógeno; es decir, como una disminución de la distancia O...O. Si este fenómeno ocurre, son posibles dos alternativas: que se conserve la simetría del canal o que esta simetría disminuya. En la primera, aparecerá una banda de libración a consecuencia de la rotación del hidrógeno de los grupos OH alrededor del eje de simetría del canal, que no aparecerá si la segunda de las alternativas tiene lugar. Como hemos visto que aparece una banda a 670 cm^{-1} , que hemos atribuido al modo libracional de los grupos OH perturbados por los iones $P_2O_7^{4-}$ incluidos en la red apatítica, deducimos que la simetría del canal se conserva.

Para confirmar esta asignación hemos deuterado (Secc. 3.1.) una muestra previamente calcinada a 750°C . En los espectros de absorción infrarroja de la figura 108 se observa que las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} , (Fig. 108a), están afectadas por la deuteración (Fig. 108b). En efecto, la intensidad de las bandas a 3572 , 3540 (vibraciones de valencia), 670 y 630 cm^{-1} (de libración) disminuyen sensiblemente y aparecen cuatro nuevas bandas a 2630 , 2610 , 525 y 475 cm^{-1} , que se relacionan con los cuatro modos de los grupos OD. Las bandas de libración OD del espectro de la figura 108 b, aparecen como hombros debido a que se solapan con las bandas correspondientes a los modos ν_4 y ν_2 de los iones PO_4^{3-} . En la tabla 5.X damos, junto a la posición de estas bandas y las de los grupos OH, las relaciones de frecuencias entre estas últimas y sus análogas deuteradas, viéndose que siguen bien la regla general $\nu_{OH}/\nu_{OD} \sim \sqrt{2}$.

Tres asignaciones opcionales de la banda a 670 cm^{-1} po

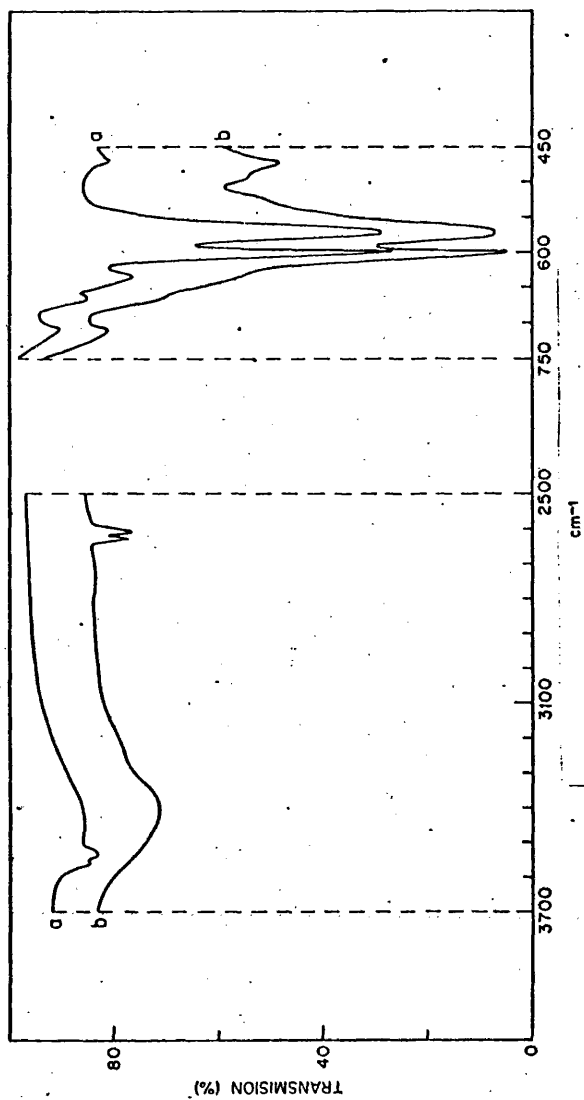


Fig. 108. Espectros de absorción infrarroja de (a) hidroxilapatita no-estequiométrica calcinada a 750°C durante 2 horas. (b) La misma muestra deuterada.

TABLA 5.X

Frecuencias de vibración de valencia y libración de los grupos OH y OD en la hidroxilapatita no-estequiométrica calcinada.

Bandas de vibración de valencia (cm ⁻¹)		vOH/vOD	Bandas de libración (cm ⁻¹)		vOH/vOD
OH	OD		OH	OD	
3572	2630	1,35	670	525	1,27
3540	2610	1,35	630	475	1,32

TABLA 5.XI

Frecuencias fundamentales y especies de simetría del ión PO₄³⁻ libre.

T _d -modos fundamentales	T _d -frecuencias calculadas (cm ⁻¹)	Especies	T _d
v ₁	940	A ₁	0
v ₂	420	E	0
v ₃	1020	F ₂	1
v ₄	560	F ₂	1

drían argumentarse: 1°) Que esta banda fuera debida a un modo libracional de moléculas de agua incluidas en la red apatítica. Sin embargo, se ha señalado (87) que los modos de libración de las moléculas de agua en las apatitas se sitúan en la región de 100 cm^{-1} . La segunda asignación posible se justificaría por el desplazamiento de los grupos OH a lo largo del eje c (Fig. 109 posición A). Esta explicación es coherente, según la regla de Oswald, con la disminución de la frecuencia de la banda OH de valencia. La tercera explicación consiste en suponer que, como consecuencia de la formación de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, la sección eficaz promedio de los canales hexágono-helicoidales apatíticos se reduce (Fig. 109, posición B), lo que aumentaría la fuerza de los puentes de hidrógeno así como la frecuencia de la libración OH.

Para ver cual de estas dos últimas interpretaciones es más consistente, conviene recordar que el origen de las bandas de libración es una rotación impedida de un rotor (en este caso, el grupo OH) alrededor del eje de inercia resultante de la agrupación molecular que se trate (en este caso, la celdilla unidad de la hidroxilapatita). Este movimiento está representado por una función potencial que tiene la forma (40,43):

$$V = \sum_n V_n / 2 (1 - \cos n \phi) \quad [5.24]$$

donde n es la periodicidad y ϕ el ángulo de rotación. Según la ecuación de Fateley (43), la frecuencia de libración está relacionada con los coeficientes V_n del desarrollo [5.24], en la aproximación armónica, mediante la fórmula:

$$V_L^2 = B \sum_n n^2 V_n$$

siendo B la constante de rotación.

Según la segunda de las explicaciones anteriormente pro

$$\Delta\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 50 \left[\left(\frac{3.35}{d_{0\dots 0}} \right)^{12} - \left(\frac{3.35}{d_{0\dots 0}} \right)^6 \right]$$

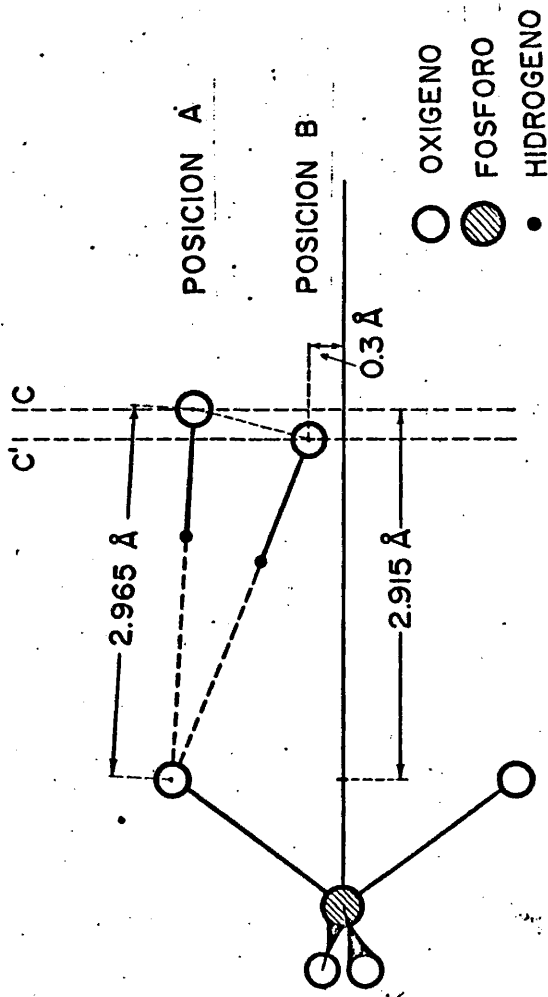


Fig. 109. Posiciones del grupo OH que justifican la posición de la banda $\nu_s(\text{OH})$ a 3540 cm^{-1} en la hidroxilapatita no-estequiométrica calcinada.

puestas, los coeficientes V_n han de aumentar respecto a los de la hidroxilapatita no perturbada, ya que la interacción entre los protones de los grupos OH y los oxígenos de los iones PO_4^{3-} que los rodean han de ser mayor. En este caso, sin embargo, como la constante de rotación B es inversamente proporcional al momento de inercia reducido I_r de esta rotación, B debe sufrir una disminución respecto a su valor en el caso de la rotación OH en la hidroxilapatita no perturbada. Por tanto, aparecen dos mecanismos antagónicos que, puede pensarse, se compensan entre sí. Como esto no ocurre en la explicación tercera, sugerimos aquí que el origen de las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} es una contracción promedio de la sección eficaz de los canales apatíticos debido a la formación de iones $P_2O_7^{4-}$ dentro de la red apatítica.

5.2.2.1. Las apatitas de Bario, Estroncio y Plomo

En varios capítulos de este trabajo hemos explicado ciertos hechos experimentales mediante un modelo resonante en el cual tenían lugar fenómenos prototrópicos entre las moléculas de agua y los grupos PO_4^{3-} . Este modelo nos ha proporcionado explicaciones satisfactorias a los datos experimentales, pero tal modelo era construido sobre la hipótesis de que en la rotación de las moléculas de agua alrededor de su eje de simetría I_B (eje c del canal), las interacciones que esta molécula de agua sufría con el resto de la celdilla unidad apatítica tenían lugar a través sólo de enlaces con los iones PO_4^{3-} que los rodean. Esto mismo era asumido para el caso de la rotación OH y para las bandas de libración y de vibración de valencia de estos iones.

Para confirmar estas hipótesis es preciso un estudio comparativo de diversas hidroxilapatitas formadas con varios cationes divalentes. Así hemos sintetizado las hidroxilapatitas de Ba, Sr y Pb que, conjuntamente con la de Ca, constituyen un grupo lo suficientemente numeroso para deducir conclusiones respecto a los mecanismos fundamentales de retención

de los grupos OH y las moléculas de agua en la red apatítica. La síntesis de estos compuestos se ha llevado a cabo mediante los métodos descritos en la sección 2.2.3. de este trabajo.

5.2.2.1.1. Estudio por espectroscopía infrarroja

El ión PO_4^{3-} libre de interacciones pertenece al grupo puntual de simetría T_d . Debido a las interacciones que el PO_4^{3-} ha de sufrir en la red apatítica, es de esperar que la alta simetría representada por el grupo T_d se reduzca a cualquiera de sus subgrupos C_{2v} , C_s ó C_3 . En la tabla 5.XI, damos las frecuencias fundamentales del ión PO_4^{3-} , junto con sus especies de simetría y modos normales para este grupo.

En la tabla 5.XII damos los modos de vibración permitidos en IR para cada uno de los subgrupos en los que puede decaer el grupo T_d .

Dependiendo entonces de qué simetría tenga el ión PO_4^{3-} en cada una de las apatitas objeto de nuestro estudio, aparecerá un número dado de bandas de absorción infrarrojas.

Los modos normales ν_s y ν_L del ión OH^- no son degenerados y las bandas a qué dan lugar están permitidas por las reglas de selección.

Aparte de los armónicos y bandas de combinación, existe también la posibilidad de vibraciones del tipo OHM-OH que han de aparecer en la zona de frecuencias más bajas en el infrarrojo lejano, dado que se trata de enlaces débiles entre átomos no directamente enlazados.

5.2.2.1.1.1. Hidroxilapatita de Estroncio

En la Figura 110 se dá el espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de Sr, en la región comprendida entre 4000 y 400 cm^{-1} ; las asignaciones de los modos fundamentales se dan en la tabla 5.XIII.

TABLA 5.XII

Modos de vibración permitidos en infrarrojo para cada uno de los grupos en que puede decaer el grupo T_d .

Modos fundamentales	C_{3V}	C_{2V}	C_S
ν_1	1	1	1
ν_2	1	1	2
ν_3	2	3	3
ν_4	2	3	3

TABLA 5.XIII

Características del espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de estroncio en la región $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

Banda	Frecuencias(cm^{-1})			Intensidad
	$T_d-PO_4^{3-}$	PO_4^{3-}	OH	
ν_1	940	943		m
ν_2	420	459 454		d d
ν_3	1020	1070 1022 1015		f f h
ν_4	560	593 572 561		f h f
$\nu_S(OH)$			3593	m
$\nu_L(OH)$			539	m

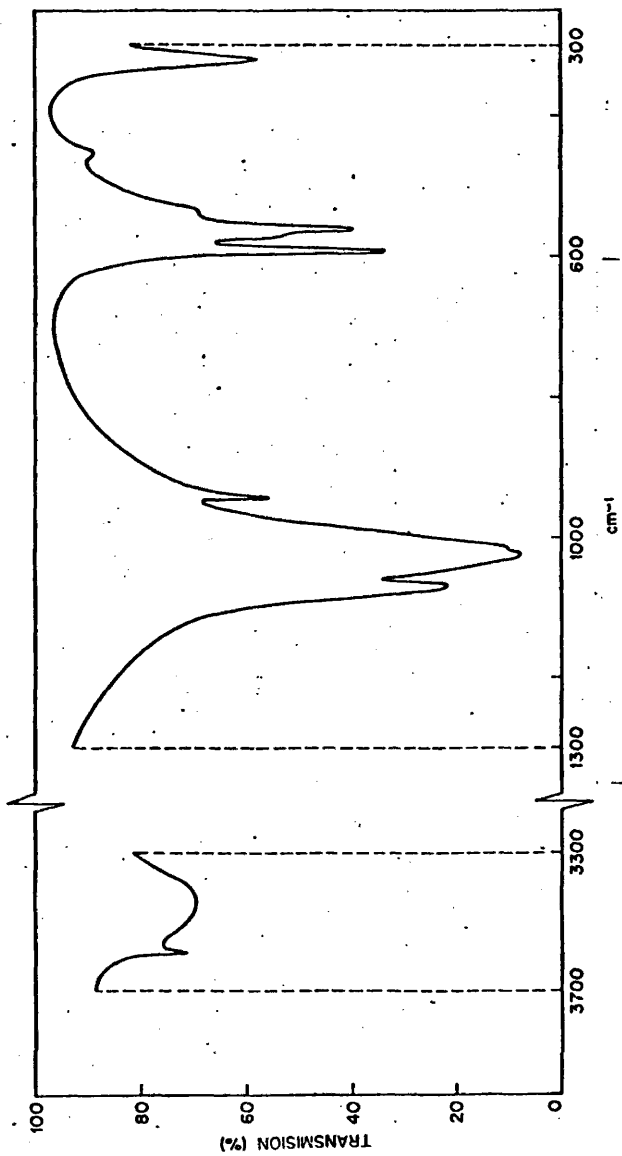


Fig. 110. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxiapatita de estroncio en las regiones 3700-3300 y 1300 -300 cm^{-1} .

La posición y asignación de las bandas en la tabla 5.XIII están en buen acuerdo con las dadas por B.O. Fowler (89), pero difieren con las sugeridas por V.M. Bhatnagar (90) para los modos ν_2 , que atribuye a las absorciones a 330 y 235 cm^{-1} .

De la comparación de las Tablas 5.XII y 5.XIII puede deducirse que el ión PO_4^{3-} en la hidroxilapatita de Sr pertenece al grupo puntual de simetría C_s , tal como ocurre en la hidroxilapatita de Ca (59).

La figura 111 muestra el espectro de absorción infrarroja en la región comprendida entre 460 y 60 cm^{-1} , mientras que en la tabla 5.XIV se dan las asignaciones de las bandas de este espectro.

La banda situada a 145 cm^{-1} es atribuida a un modo vibracional ν_L (OH) del grupo OH. Esta asignación se justifica porque en la rotación del grupo OH alrededor del eje c del canal existen dos posiciones de máxima posibilidad (87): La primera de ellas, origina la banda a 539 cm^{-1} [ν_L (OH)] y la segunda, origina el modo a 145 [ν_L (OH)] .

La banda a 330 cm^{-1} puede ser, en principio, asignada bien a una vibración de un OHSr-OH bien a un modo ν_2 de los iones PO_4^{3-} . En el último caso, una de las bandas a 459 ó 454 cm^{-1} , aquí asignadas al doblete ν_2 , tendría que ser atribuida a otro modo diferente. Nosotros pensamos que la banda a 330 cm^{-1} corresponde a la vibración OHSr-OH ya que las bandas de los posibles dobletes (459-330 cm^{-1}) ó (454-330 cm^{-1}) estarían demasiado separadas. El doblete ν_2 lo asignamos, pues, a las bandas a 459 y 454 cm^{-1} .

Para confirmar las asignaciones anteriores se han registrado los espectros de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de Sr parcialmente fluorada y clorada. En la figura

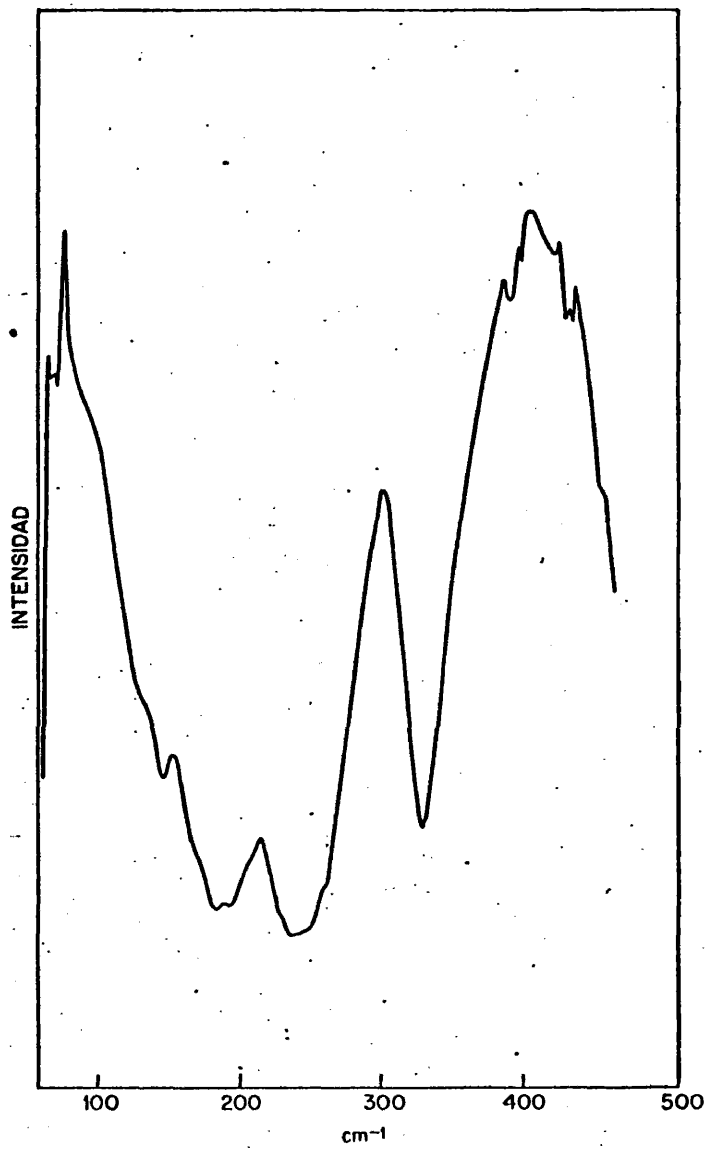


Fig. 111. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de estroncio en la región 500-60 cm^{-1} .

112 se da el espectro de absorción infrarroja de la hidroxapatita de Sr parcialmente fluorada en la región espectral comprendida entre 4000 y 300 cm^{-1} . Se puede observar que aparece una nueva banda de vibración de valencia OH situada a 3535 cm^{-1} . Esta banda se atribuye a la formación de un puente de hidrógeno OH...F. La distancia O...F resulta de 3,11 Å de acuerdo con la curva que relaciona la distancia O...F con la variación de frecuencia $\Delta\nu_{\text{O-H}}$; como esta distancia es de 3,14 Å en la fluoroapatita de Ca (60,91), se deduce que la movilidad de los grupos OH^- y los F^- a lo largo de los canales apatíticos es mayor en el caso del compuesto de Sr que en el de Ca.

La relación D_{560}/D_{330} es 0,60 en el espectro de la figura 112; este valor es menor que en el caso de la apatita de Sr sin fluorar (0,63), indicando que la asignación dada anteriormente a la banda situada a 330 cm^{-1} es consistente. Los restantes modos y sus asignaciones en la apatita de Sr fluorada son los mismos que en el compuesto sin fluorar, aunque las intensidades de las bandas a 3593 y 539 cm^{-1} son menores debido a la parcial sustitución de grupos OH por iones F^- .

Los espectros de absorción infrarroja en la zona 4000-300 cm^{-1} , dados en la figura 113, corresponden a dos apatitas de estroncio cuyos contenidos en Cl^- son diferentes. La banda de vibración de valencia de los grupos OH enlazados por puentes de hidrógeno a los iones Cl^- (O-H... Cl^-) aparece a 3508 cm^{-1} , deduciéndose que la distancia O...Cl es de aproximadamente 2,79 Å (91). En los espectros de absorción infrarroja de la figura 113 se puede observar también que la banda a 539 cm^{-1} , atribuida al modo ν_{LOH} , y la banda a 330 cm^{-1} , asignada a $\nu_{\text{S}} \text{OHSr-OH}$, disminuyen de intensidad respecto a la banda situada a 560 cm^{-1} . La relación D_{330}/D_{560} pasa del valor 0,59 a 0,37 al aumentar el contenido en Cl, confirmándose así las asignaciones anteriores. La posición y asignación de las restantes bandas de los espectros de absorción infrarroja de la figura 113 son las mismas que las que corresponden al compuesto sin halogenar (Tablas 5.XIII y 5.XIV).

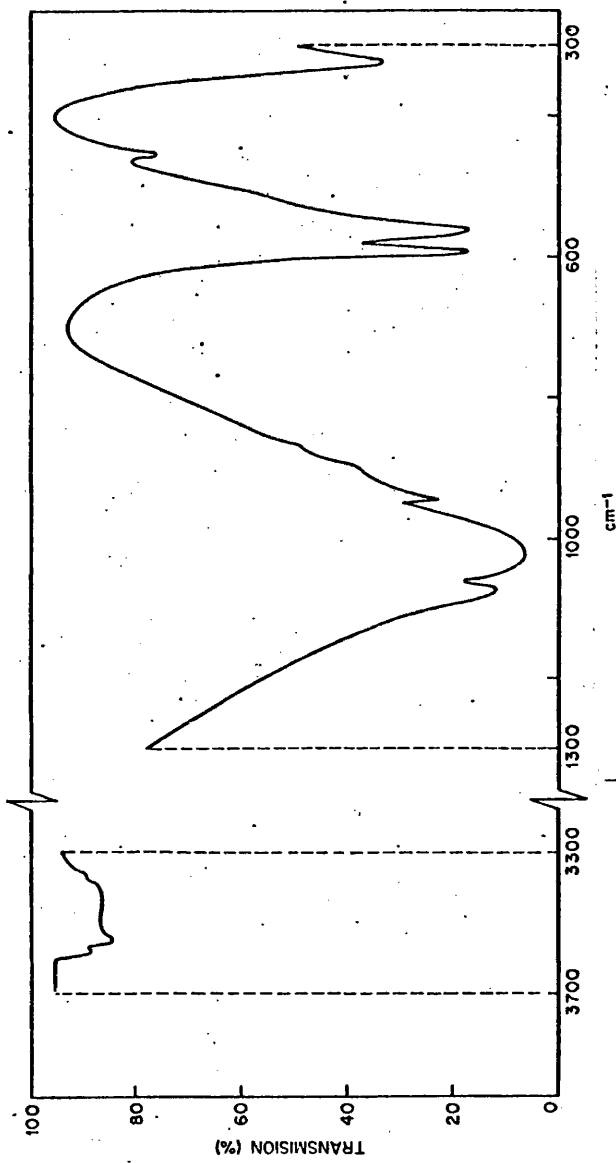


Fig. 112. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de estroncio parcialmente fluorada en las regiones 3700-3300 y 1300-300 cm^{-1} .

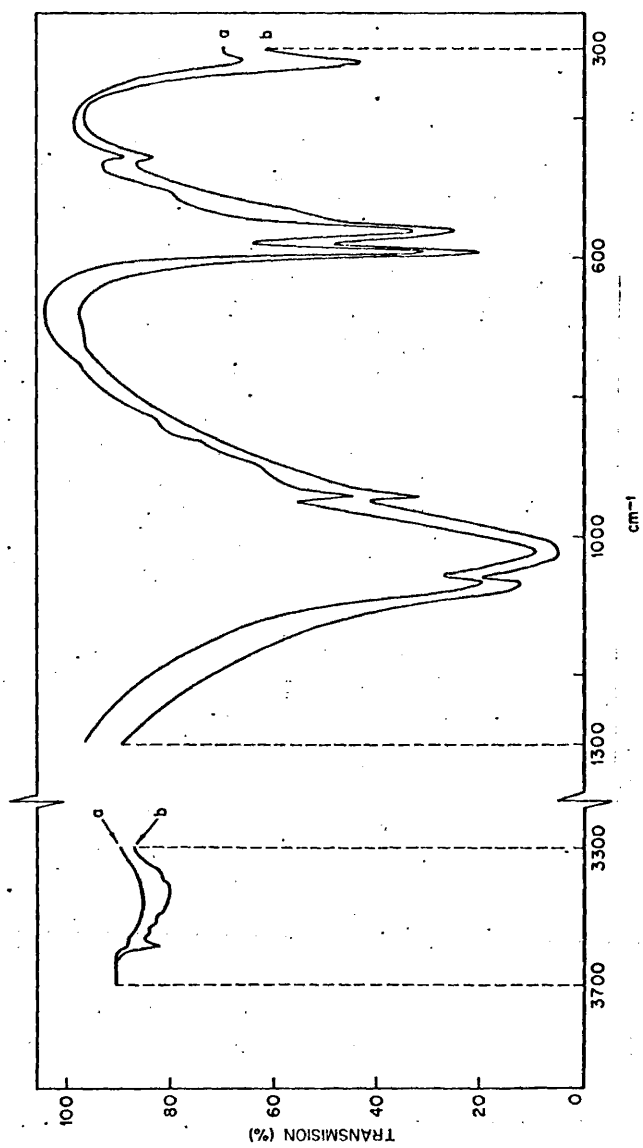


Fig. 113. Espectros de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de estroncio
 (a) parcialmente clorada, (b) totalmente clorada.

5.2.2.1.1.1.2. Carbonato-apatita de Estroncio

Las hidroxilapatitas de Sr, estudiadas en el apartado anterior, fueron sintetizadas mediante el método descrito en 2.2.3. Podría esperarse que, análogamente al caso de la hidroxilapatita de Ca, al disminuir el pH de precipitación se formará hidroxilapatita de Sr no-estequiométrica; sin embargo, esto no ocurre así, puesto que al disminuir el pH de la precipitación continua apareciendo hidroxilapatita de Sr estequiométrica bien cristalizada. El mismo fenómeno también ocurre cuando se reduce el número de iones PO_4^{3-} de la disolución original, es decir, cuando el número de estos iones es menor que el de la estequiometría de la hidroxilapatita de Sr requiere. Se comprueba que cuando este fenómeno tiene lugar, el compuesto toma iones CO_3^{2-} del medio para dar lugar a una carbonato-apatita de Sr bien cristalizada.

Las bandas de absorción infrarroja de los iones CO_3^{2-} de una carbonato-apatita de Sr, aparecen a 1454, 1439, 1425 y 1406 cm^{-1} (Fig. 114 a). Los espectros de absorción infrarroja de una carbonato-apatita de estroncio parcialmente fluorada (Fig. 114 b) y otra casi totalmente clorada (Fig. 114 c) muestran que las bandas a 1454 y 1425 cm^{-1} disminuyen de intensidad a medida que aumenta el número de iones halógenos introducidos en el canal, mientras que las bandas a 1439 y 1406 cm^{-1} se conservan. Este hecho indica que los iones CO_3^{2-} ocupan dos posiciones distintas en la red cristalina de la hidroxilapatita de Sr, similares a las descritas para las carbonato-apatitas de calcio A y B (Secc. 5.1.2.1.).

El mecanismo de formación propuesto (Secc. 5.1.2.3.) para la formación de la carbonato-apatita de calcio tipo B, supondría la sustitución de los iones PO_4H^{2-} por los grupos CO_3^{2-} . La existencia de una carbonato-apatita de estroncio B en la que los iones CO_3^{2-} ocupan las posiciones que habrían de ocupar los grupos PO_4H^{2-} (en este caso, inexistentes) parece confirmar el mecanismo propuesto para la formación de la carbonato-apatita B. Los parámetros cristalográficos (ver sección 5.2.2.1.3.)

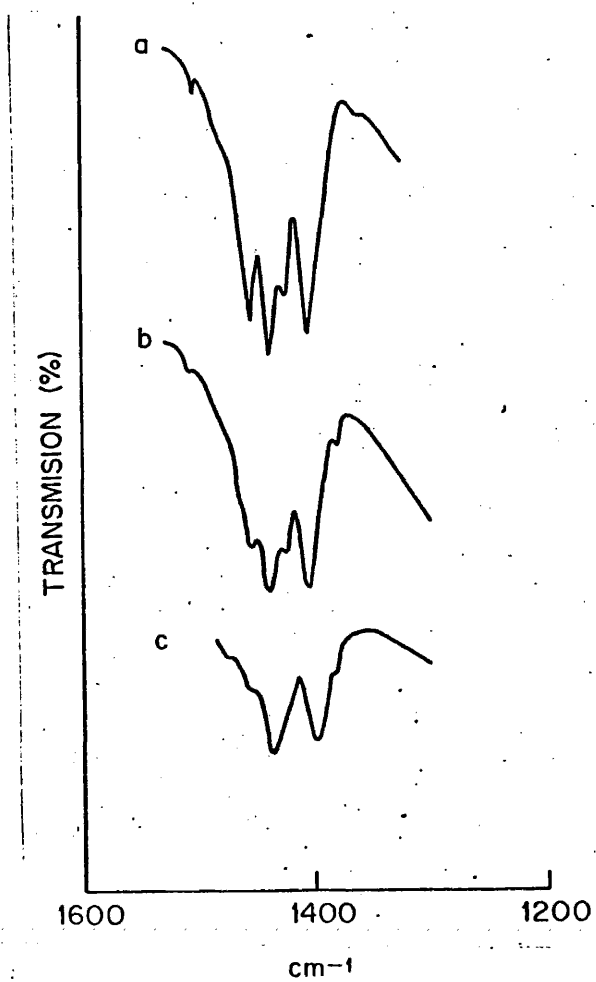


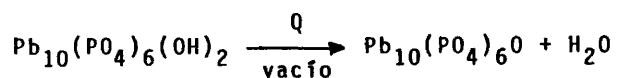
Fig. 114. Bandas correspondientes al CO_3^{2-} en el espectro de absorción infrarroja de (a) carbonato-apatita de estroncio, (b) carbonato-apatita de estroncio parcialmente fluorada y (c) carbonato-apatita de estroncio totalmente clorada.

de la hidroxilapatita de estroncio son mayores que los de la de calcio. En las hidroxilapatitas de calcio, el mecanismo que estabiliza a los compuestos no-estequiométricos es la existencia de una resonancia entre las configuraciones extremas $\text{PO}_4^{3-} \dots \text{H}_2\text{O}$ y $\text{PO}_4\text{H}^{2-} \dots \text{OH}^-$ (63). Si existieran compuestos análogos de estroncio la distancia entre los PO_4^{3-} y las moléculas de agua y los PO_4H^{2-} y los grupos OH^- o cualquiera de las situaciones intermedias, sería mayor que en el caso de la hidroxilapatita no-estequiométrica de calcio, por lo que podría pensarse que tal mecanismo estabilizante no puede tener lugar y, no se forma hidroxilapatita no-estequiométrica de estroncio.

5.2.2.1.1.2. Hidroxilapatita de Plomo

El espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita de plomo, sintetizada según el procedimiento descrito en la sección 2.2.3., se da en la Fig. 115 a. En la tabla 5.XV figuran los números de onda de las bandas registradas y las asignaciones de éstas dadas por nosotros.

J. Engel y W.E. Klee (92) atribuyen el hombro a 550 cm^{-1} al movimiento de libración de los grupos OH mientras que no mencionan el que aparece a 610 cm^{-1} . Nosotros atribuimos la absorción a 550 cm^{-1} a un modo ν_4 de los iones PO_4^{3-} , y la a 610 cm^{-1} , a la libración OH. Estas asignaciones se basan en el estudio de la deshidratación de las muestras a 300°C a vacío; en tales condiciones, tiene lugar la siguiente reacción:



La banda de la vibración de valencia OH a 3559 cm^{-1} disminuye su intensidad en el espectro de una muestra deshidratada (Fig. 115b), mientras que el hombro a 550 cm^{-1} permanece prácticamente inalterado y la absorción a 610 cm^{-1} desaparece casi por completo. Por todo ello, nosotros atribuimos la absor

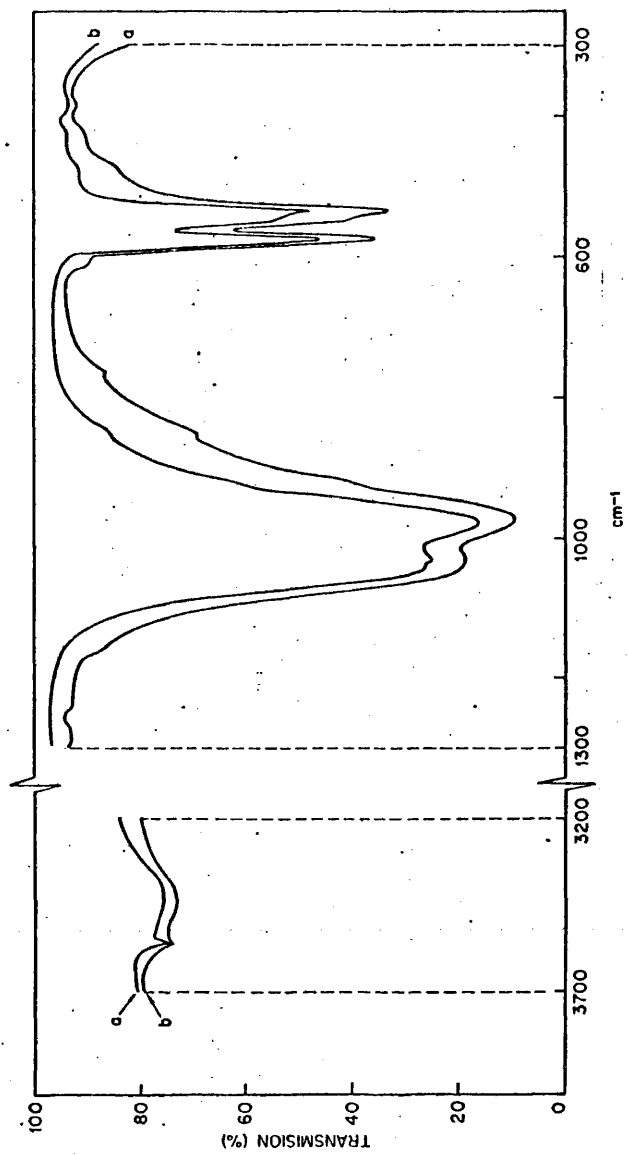


Fig. 115. Espectros de absorción infrarroja de (a) hidroxilapatita de plomo, (b) la misma muestra deshidratada.

TABLA 5.XIV

Características del espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de estroncio en la región 460-60 cm^{-1} .

Banda (cm^{-1})	Asignación
330	OHSr--OH vibración
235	Sr-- PO_3^{3-} vibración red
195	Vibración de red
180	Vibración de red
145	$\nu^{\perp}(\text{OH})$
125	Vibración de red
72	Vibración de red

TABLA 5.XV

Características del espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de plomo en la región 4000-250 cm^{-1} .

Banda	Frecuencia (cm^{-1})		Intensidad
	$\text{T}_d\text{-PO}_4^{3-}$	PO_4^{3-}	
ν_1	940	925	h
ν_2	420	440	md
		380	d
ν_3	1020	1040	f
		1030	f
		985	f
ν_4	560	576	f
		550	h
		535	f
$\nu_5(\text{OH})$			3559

ción a 610 cm^{-1} al modo libracional de los grupos OH. Del número de bandas registradas (tabla 5.XV) puede deducirse que el grupo puntual de simetría al que pertenece el ión PO_4^{3-} en la hidroxilapatita de plomo es el C_s .

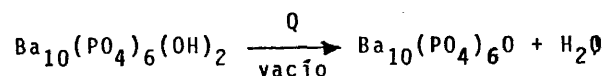
En las Figuras 116 y 117 se dan los espectros de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de plomo completamente fluorada y clorada (piromorfita). La posición e intensidad de las bandas así como las asignaciones se dan en la tabla 5.XVI.

5.2.2.1.1.3. Hidroxilapatita de Bario

Mediante el procedimiento de síntesis descrito en la sección 2.2.3. de este trabajo, hemos obtenido la hidroxilapatita de bario, cuyo espectro de absorción infrarroja damos en la figura 118 a. Los números de onda e intensidad de las bandas registradas así como sus asignaciones se dan en la tabla 5.XVII.

En esta tabla se puede observar que, en la zona de los modos ν_3 , aparecen siete vibraciones mientras que en la zona de los modos ν_2 aparece solo una y dos en la de los modos ν_4 . Dentro de las posibilidades expresadas en la Tabla 5.XII, vemos que los iones PO_4^{3-} , en la hidroxilapatita de bario, solo pueden pertenecer al grupo puntual C_{3v} . Por tanto de las siete bandas, que aparecen en la zona de los modos ν_3 , cinco han de ser atribuidas a combinaciones ($\nu_2 + \nu_4 = 1025\text{ cm}^{-1}$ y $\nu_2 + \nu_4 = 1003\text{ cm}^{-1}$) y a la presencia de iones PO_4H^{2-} que, sin duda, existen como se comprueba por la existencia de la banda a 874 cm^{-1} .

En la Figura 118 b se presenta el espectro de absorción infrarroja de una hidroxilapatita de bario calentada a unos 300°C a vacío, en cuyas condiciones este compuesto sufre la reacción:



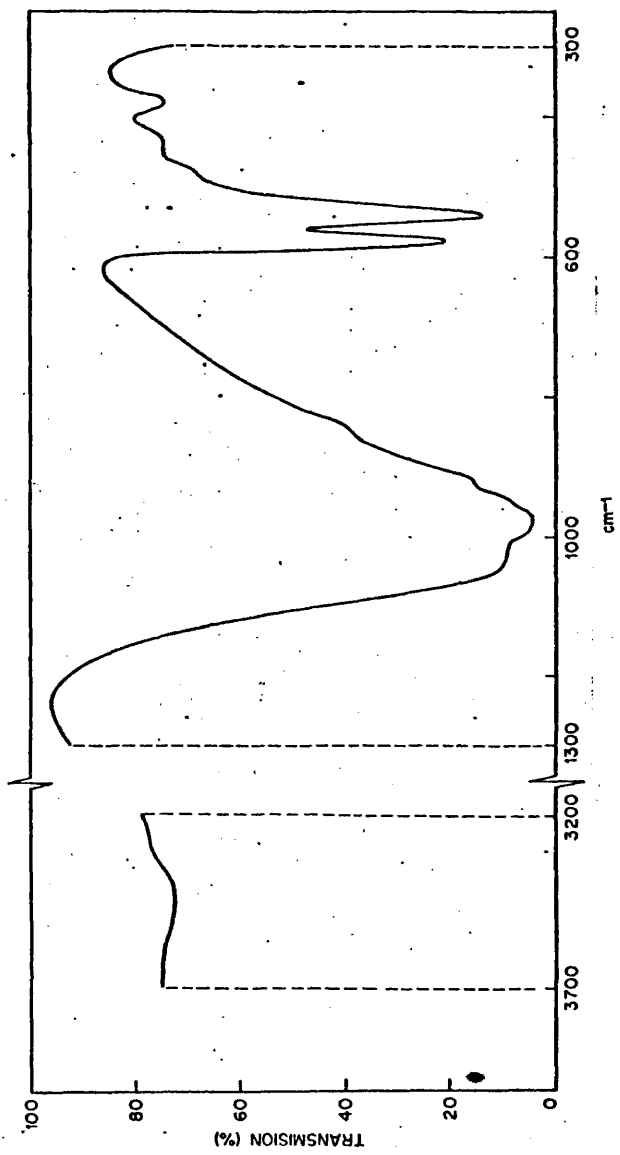


Fig. 116. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxiapatita de plomo fluorada.

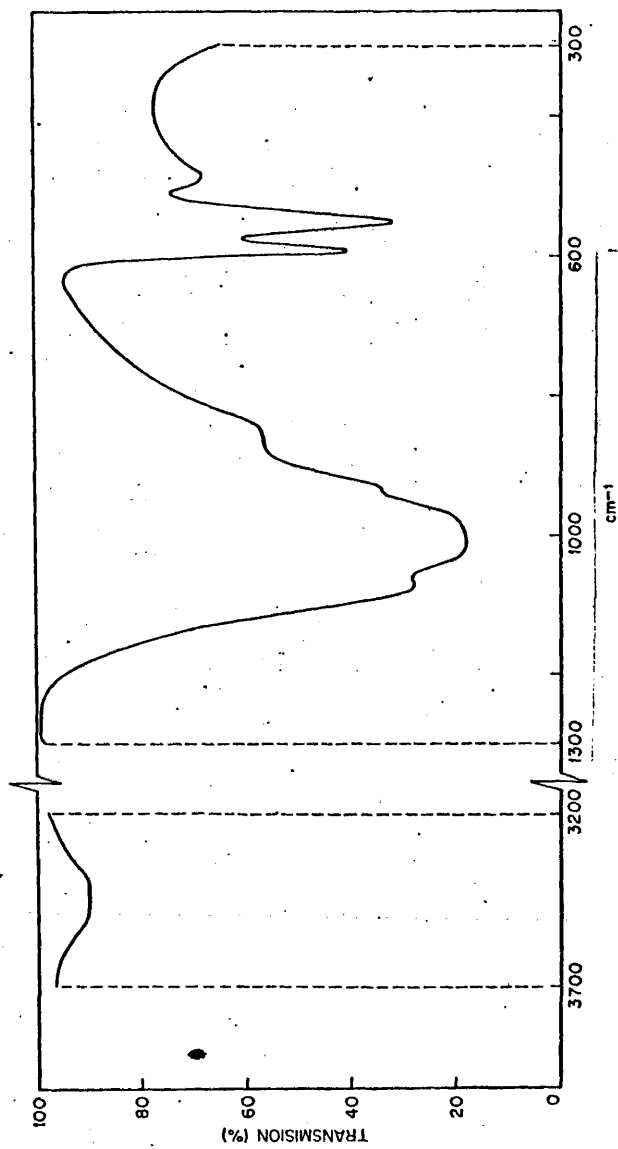


Fig. 117. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de plomo clorada (piromorfita).

TABLA 5.XVI

Características del espectro de absorción infrarroja de fluoroapatita y cloroapatita de plomo en la región 4000-250 cm^{-1} .

Banda	$T_d\text{-PO}_4^{3-}(\text{cm}^{-1})$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{F}^-)(\text{cm}^{-1})$	Int.	$\text{PO}_4^{3-}(\text{Cl}^-)$	Int.
ν_1	940	920	m	934	m
ν_2	420	435 385	d m	420 370	d md
ν_3	1020	1042 980 950	f f h	1075 1000	f f
ν_4	560	579 543	f f	592 550	f f

TABLA 5.XVII

Características del espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de bario en la región 4000-250 cm^{-1} .

Banda	$T_d\text{-PO}_4^{3-}$	PO_4^{3-}	OH	Intensidad
ν_1	940	932		m
ν_2	420	443		d
ν_3	1020	1175 1085 1055 1049 1028 1007 999		h h h f h f h
ν_4	560	582 560		f f
$\nu_s(\text{OH})$			3606	d
$\nu_L(\text{OH})$			430	d

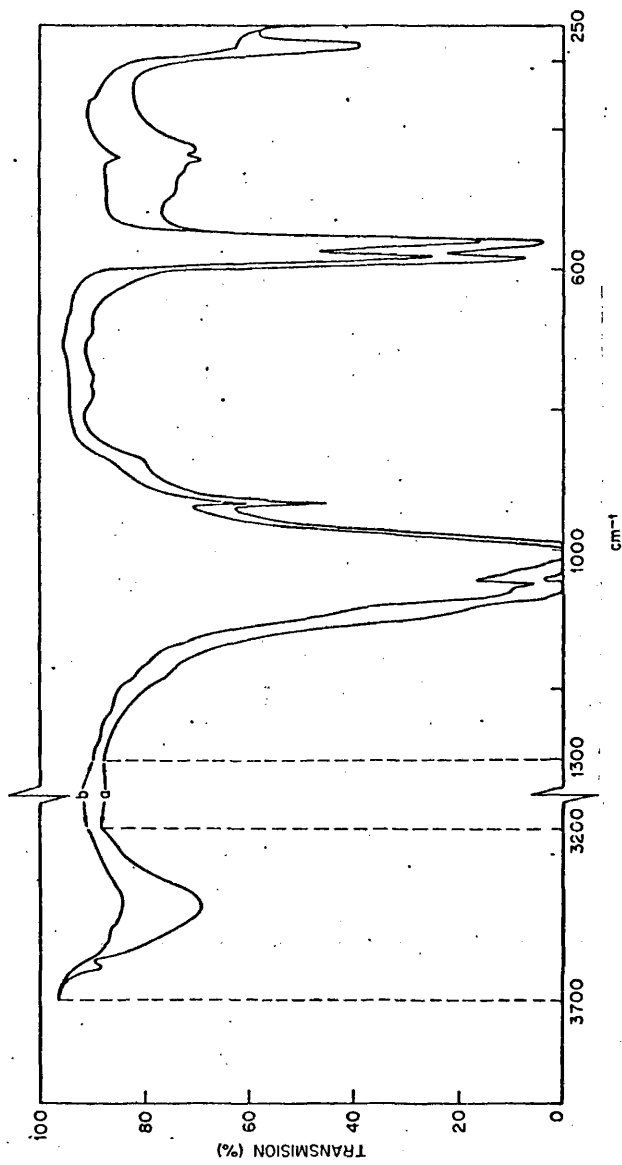


Fig. 118. Espectros de absorción infrarroja de (a) hidroxilapatita de bario,
(b) la misma muestra deshidratada.

Como la intensidad de las bandas situadas a 3606 y 430 cm^{-1} (Fig. 118 b) disminuye, nosotros asignamos estas bandas a los modos ν_s y ν_L de los grupos OH. Se observa además que la banda a 278 cm^{-1} ha disminuido también; por ello, atribuímos esta banda a una vibración OHBa-OH.

Los espectros de la hidroxilapatita de bario clorada y fluorada se dan en las Figs. 119 y 120. En el primero se observan tres bandas en la región de los modos ν_4 del grupo PO_4^{3-} a 565, 567 y 559 cm^{-1} , mientras que en el segundo estas bandas aparecen a 589, 570 y 558 cm^{-1} . El grupo puntual de simetría de los iones PO_4^{3-} se ha reducido al grupo C_s de nuevo.

En el espectro de la cloroapatita de bario, aparece una banda ν_{OH} a 3542 cm^{-1} que corresponde a una distancia O-H...Cl de unos 2,90 Å.

5.2.2.1.2. Estudio por Difracción de Rayos X

Los difractogramas de rayos X de las hidroxilapatitas de estroncio, plomo y bario se dan en las Figuras 121, 122 y 123. Las líneas y sus intensidades se dan en las Tablas 5.XVIII, 5.XIX y 5.XX. Se observa que las hidroxilapatitas están bien cristalizadas, y que en los valores de los espaciados influye el radio iónico del catión.

5.2.2.1.3. Determinación de la posición de los grupos OH en los canales

El desplazamiento de la frecuencia de la vibración de valencia OH en la hidroxilapatita de calcio respecto a la frecuencia $\nu_s \text{OH}$ en el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (72 cm^{-1}) puede ser explicado por la formación de puentes de hidrógeno bien entre los dos OH adyacentes de la celdilla unidad o entre uno de estos grupos OH y los oxígenos de los iones PO_4^{3-} que los ro-

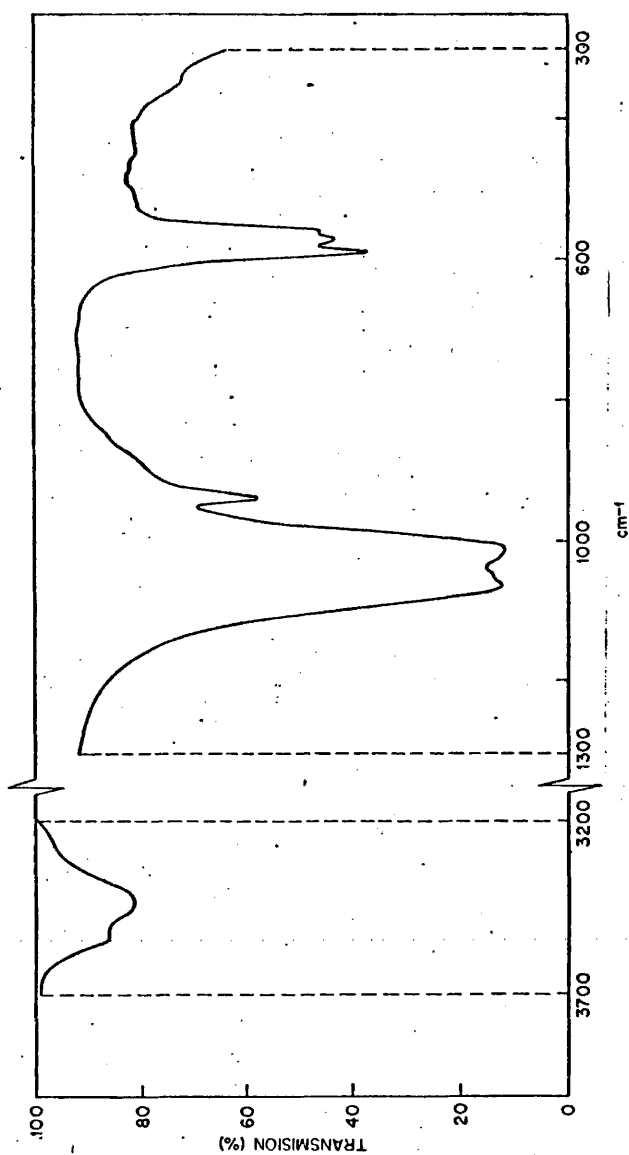


Fig. 119. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxiapatita de bario clorada.

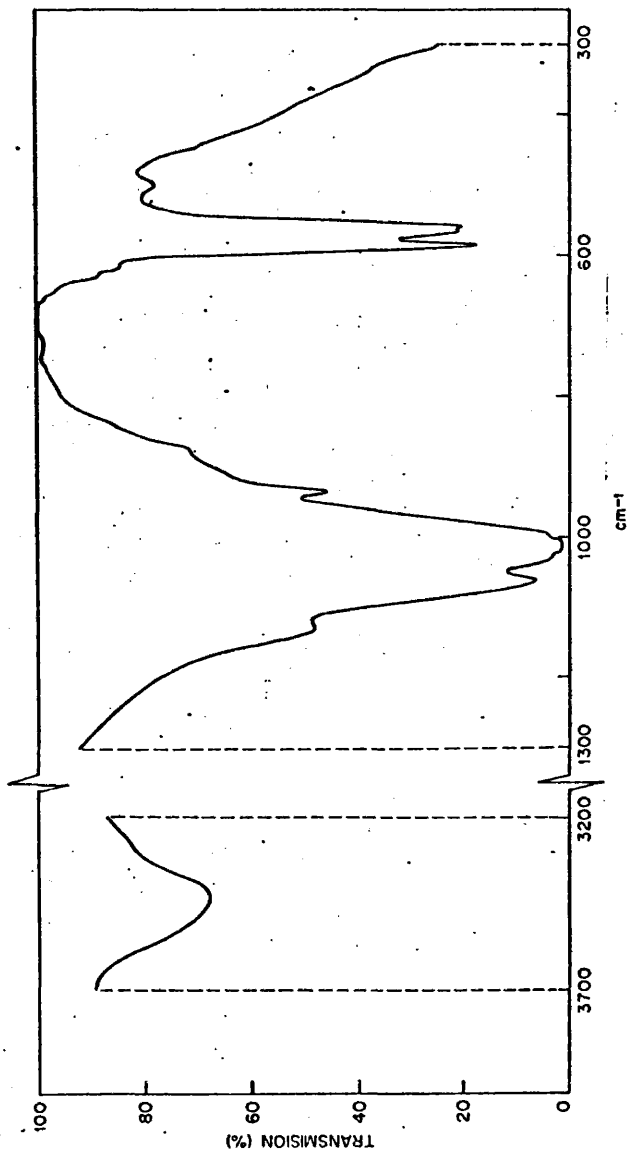


Fig. 120. Espectro de absorción infrarroja de la hidroxilapatita de bario fluorada.

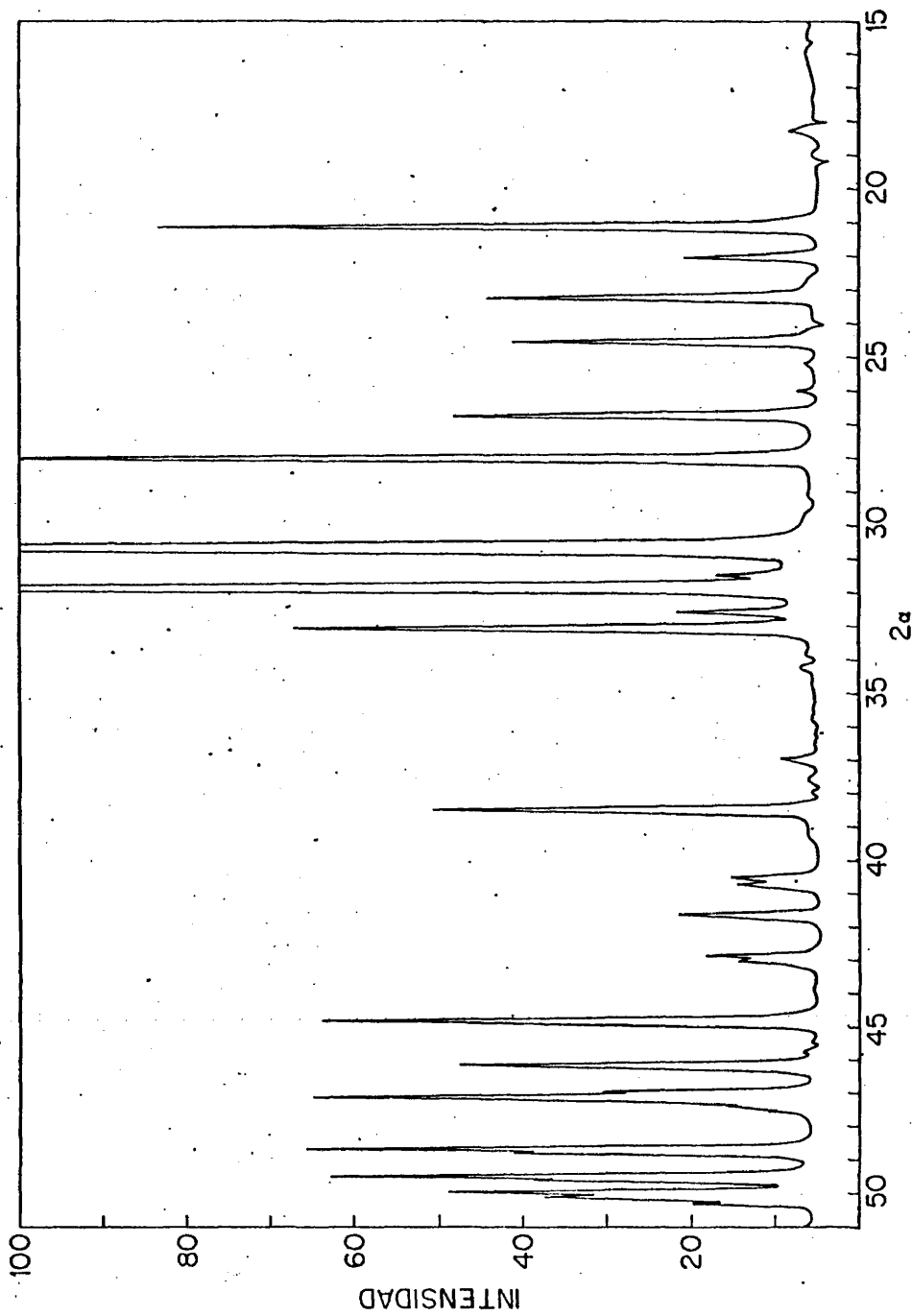


Fig. 121. Difractograma de rayos X de la Hidroxilapatita de estroncio.

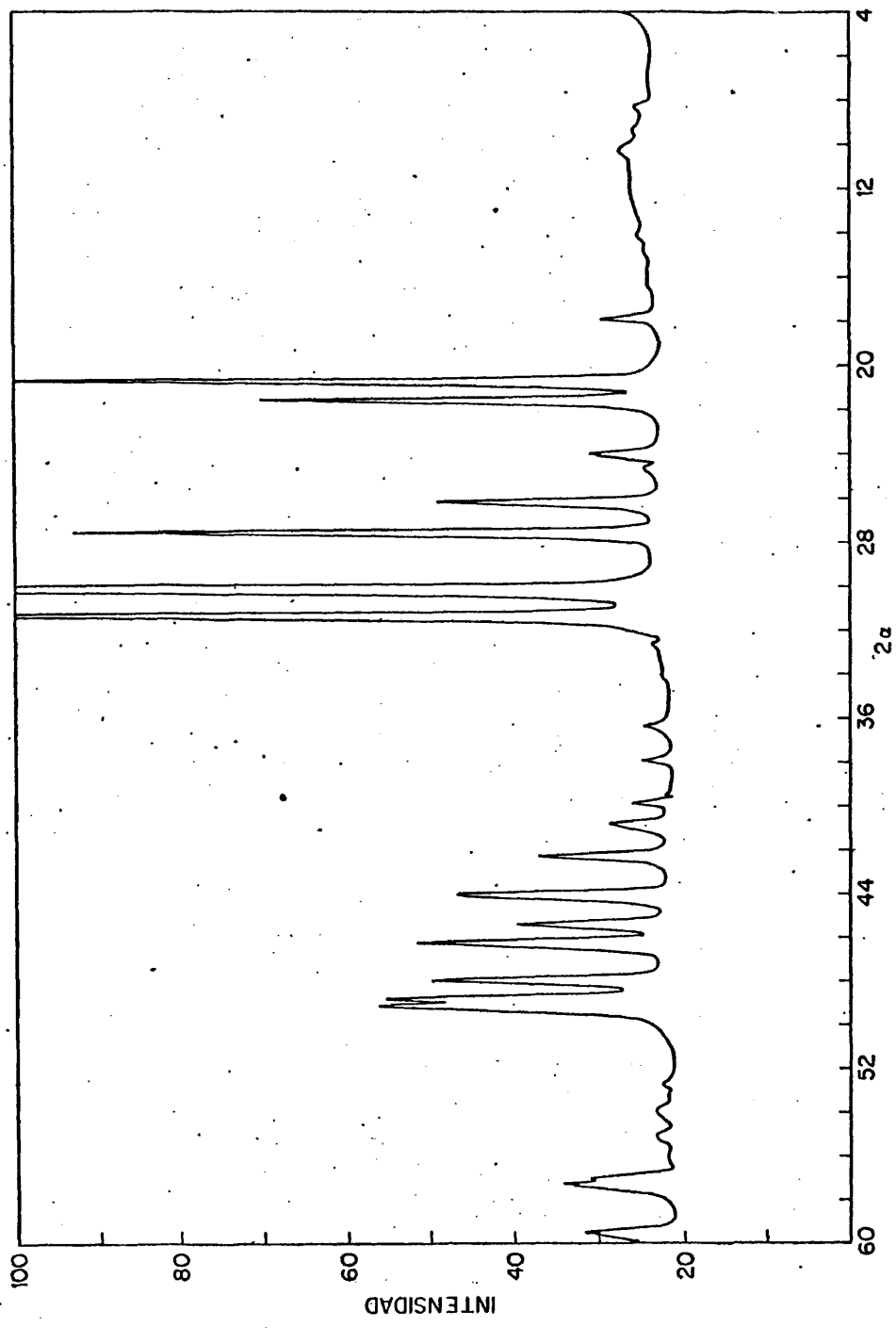


Fig. 122. Difractograma de rayos X de la hidroxitapatita de plomo.

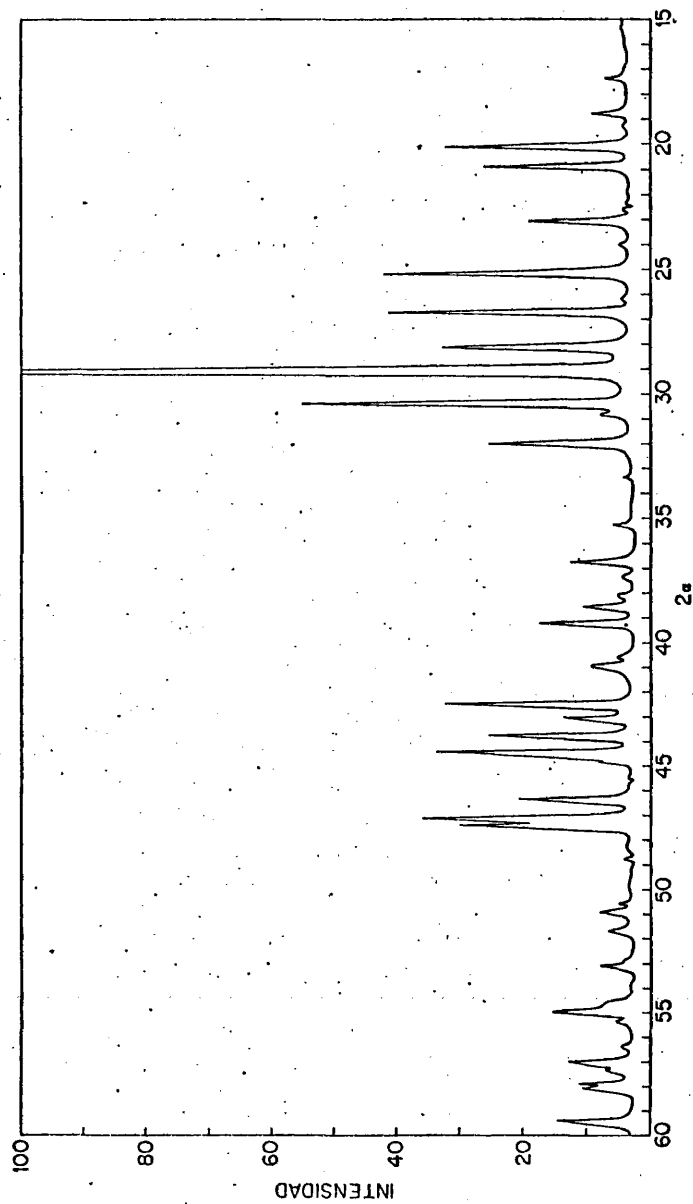


Fig: 123. Difractograma de rayos X de la hidroxilapatita de bario.

TABLA 5.XVIII

Datos del diagrama de rayos X de la hidroxilapatita de estroncio.

\bar{a} (Å)	I/I ₀	hkl	d (Å)	I/I ₀	hkl
4,860	0,3	110	1,852	3,2	
4,219	7,5	200	1,840	4,2	213
3,999	1,5	111	1,835	3,1	
3,645	3,5	202	1,828	1,4	321
3,346	4,2		1,730	0,8	004,411
3,200	100	102	1,699	0,3	
2,930	100	211	1,685	0,3	104
2,858	1,1	112	1,658	0,6	
2,823	100	300	1,639	0,5	322,223
2,764	1,6	202	1,610	2	313
2,724		301	1,606	1,1	
2,450	0,4	212	1,600	1,2	
2,355	4,4	310	1,595	1,4	
2,241	1		1,591	0,7	
2,231	0,9		1,582	1	501,204
2,184	1,6	311	1,578	0,7	
2,124	1,3	302	1,568	0,6	
2,037	5,7	113	1,546	1,4	
1,983	4,1	203	1,543	2,2	420
1,949	2,5		1,539	0,8	
1,944	5,7	222	1,529	2	331
1,886	5,8	312	1,525	0,8	
1,880	3,5	320	1,501	3,4	214,421
1,856	5,6		1,496	2	

TABLA 5.XIX

Datos del diagrama de rayos X de la hidroxilapatita de plomo

d (Å)	I/I_0	h k l
4,951	0,8	101
4,287	100	110
4,111	6,2	200
3,713	1	
3,423	0,2	002
3,235	9,2	102
2,962	100	210
2,855	100	211
2,469	0,3	301
2,372	0,4	212
2,260	0,5	310
2,212	0,9	311
2,137	1,9	302
2,054	3,2	113
1,996	2,3	203
1,963	3,9	222
1,896	3,7	312
1,864	4,4	320
1,854	4,5	213
1,609	1,6	313
1,553	1,3	420

TABLA 5.XX

Características del diagrama de rayos X de la hidroxilapatita de bario.

d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0	hkl
9,562	0,3	100	2,205	0,6	
5,109	0,3	101	2,128	2,7	302
4,731	0,5	110	2,099	0,9	113
4,414	2,6		2,067	2,1	400
4,247	2,1		2,039	2,9	203
3,856	1,4	111	1,959	1,6	222
3,539	3,5	201	1,928	2,9	
3,336	3,4	002	1,916	2,4	
3,173	2,6	102	1,804	0,2	321
3,066	100	210	1,792	0,4	410
2,943	4,7		1,768	0,3	402
2,906	0,4	211	1,725	0,4	004
2,799	2	112	1,681	0,5	1,04
2,544	0,3	301	1,669	1,1	
2,447	0,8		1,631	0,2	322
1,409	0,1		1,614	0,9	313
2,360	0,2		1,592	0,8	
2,333	0,7		1,586	0,7	501
2,296	1,3	212	1,555	1	420
2,223	0,3	221			

dean. La distancia entre dos planos reticulares adyacentes ($3,44 \text{ \AA}$), excluye el primero de los dos mecanismos postulados mientras que la distancia $\text{HO} \dots \text{O PO}_3$, más corta ($3,068 \text{ \AA}$), favorece el segundo mecanismo si se supone que este puente de hidrógeno es lineal (93,94,95). Sin embargo, esta posibilidad ha sido puesta en duda (92) al considerar que la expansión de la celdilla unidad al pasar de la hidroxilapatita de calcio a la de bario, no corresponde a los desplazamientos de la frecuencia de vibración de valencia de los grupos OH en estos compuestos. Se propone por tanto que el mecanismo que explique este fenómeno ha de ser más complejo. Un modelo posible puede ser suponer la existencia de puentes de hidrógeno no lineales, aunque también podría suponerse que los cationes formaran enlaces con los grupos OH.

Por otra parte, se observa que no existe una relación sistemática entre la razón ν_s/ν_L y el radio del catión en los espectros de las hidroxilapatitas de calcio, estroncio, bario y plomo. Basándose en este hecho, G. Engel y W.E. Klee (92) sugieren que las causas que modifican las frecuencias de las bandas de vibración de valencia y de libración de los grupos OH no son las mismas y concluyen que el principal mecanismo por el que estos grupos OH se enlazan a la red apatítica ha de ser diferente a un efecto de puentes de hidrógeno.

Nosotros discutiremos este problema suponiendo un grado de libertad adicional a lo largo del eje c para los grupos OH.

En la tabla 5.XXI se dan las posiciones de las bandas de vibración de valencia y de libración de los grupos OH en las hidroxilapatitas de bario, estroncio, calcio y plomo junto con los modos de libración ν_L^1 (OH) que aparecen en el infrarrojo lejano y las relaciones ν_s/ν_L y ν_s/ν_L^1 en cada caso.

TABLA 5.XXI

Frecuencias de vibración de valencia y de libración de los grupos OH en las hidroxilapatitas de bario, estroncio, calcio y plomo.

Catión	ν_s (cm ⁻¹)	ν_L (cm ⁻¹)	ν_s/ν_L	L (cm ⁻¹)	ν_s/ν_L
Ba	3606	430	8,38		
Sr	3593	539	6,66	145	24,78
Ca	3572	630	5,66	180	19,84
Pb	3559	610	5,83		

TABLA 5.XXII

Radios iónicos y parámetros cristalinos de las hidroxilapatitas de bario, estroncio, calcio y plomo.

Catión	Radio iónico del catión (Å)	a=(b) (Å)	c (Å)	c/a	V (Å) ³
Ba	1,35	10,178	7,730	0,759	800,764
Sr	1,13	9,764	7,260	0,744	692,137
Ca	0,99	9,418	6,883	0,731	610,513
Pb	1,20	9,886	7,302	0,739	713,646

Los valores de la relación v_s/v_L son arbitrarios, mostrando un punto singular en la hidroxilapatita de Pb. G. Engel y W.E. Klee atribuyeron (92) esta falta de continuidad en los valores de la relación v_s/v_L a que los efectos que determinan los modos de vibración de valencia OH no son los mismos que los que dan lugar a los modos de libración OH.

El valor de la frecuencia de vibración de valencia X-Y depende únicamente de la constante de fuerza del enlace X-Y (aquí OH). En el caso de la frecuencia de libración de los grupos OH no ocurre así ya que, al depender ésta además de las energías de enlace de átomos no directamente enlazados, ha de estar determinada no solo por la constante de fuerza O-H sino por la posición relativa que dichos átomos ocupen en la red apatítica. Por tanto las causas que determinan los valores de las frecuencias v_s y v_L no son las mismas ni tienen porque seguir los mismos hábitos.

Nuestra interpretación difiere de la dada por G. Engel y W.E. Klee que explican los valores de la relación v_s/v_L suponiendo que la frecuencia v_L está relacionada directamente a la naturaleza del catión.

Mediante difracción de rayos X, usando ClTl como referencia, hemos determinado los parámetros cristalográficos de las hidroxilapatitas de Ba, Ca, Sr y Pb. Los resultados se dan en la tabla 5.XXII. Los valores dados en esta tabla están en buen acuerdo con los datos de la literatura (96, 97, 98). En la tabla 5.XXII puede también observarse que las dimensiones de la celdilla unidad dependen directamente del radio iónico del catión y que la relación c/a disminuye continuamente al pasar del Ba al Ca y aumenta al pasar del Ca al Pb.

La variación de la relación c/a indica que el ángulo formado por el enlace OH y el eje ha de ser diferente para

cada una de las apatitas aquí estudiadas, siempre que se admita la formación de puentes de hidrógeno lineales OH...OPO₃.

Como consecuencia en la rotación impedida de los grupos OH alrededor del eje c, la posición relativa de estos respecto a los otros grupos de la celdilla unidad será diferente para cada catión; por tanto, se explica así los valores arbitrarios obtenidos para las relaciones v_S/v_L y v_S/v_L' (Tabla 5.XXI).

Por otra parte, puesto que la ecuación (99)

$$\log \Delta v_S = \log 50 + 6(\log 3.35 - \log d) \quad [5.25]$$

que relaciona el desplazamiento de la frecuencia de vibración de valencia OH (Δv_S) con la distancia (d) O...O, en los puentes de hidrógeno OH...O, reproduce muy bien la distancia experimental (3,068 Å) (59,63) en la hidroxilapatita de calcio cuando se determina Δv_S utilizando como frecuencia de referencia la del Ca(OH)₂ a 3644 cm⁻¹, se ha sugerido (59,63) que el mecanismo que justifica los bajos valores de la frecuencia de vibración de valencia OH en las apatitas tiene que ser un efecto de puentes de hidrógenos lineales.

Usando la relación [5.25] para calcular la distancia d, se pueden obtener los parámetros geométricos de los canales en cada una de las apatitas estudiadas (Fig. 124). La tabla 5.XXIII muestra los valores de los parámetros así obtenidos junto con los valores de la constante de rotación B:

$$B \text{ (cm}^{-1}\text{)} = h/(8\pi^2 c I_r) \quad [5.26]$$

(siendo h la constante de Planck, c, la velocidad de la luz en el vacío e I_r, el momento de inercia reducido del rotor) para la rotación de los grupos OH alrededor del eje c.

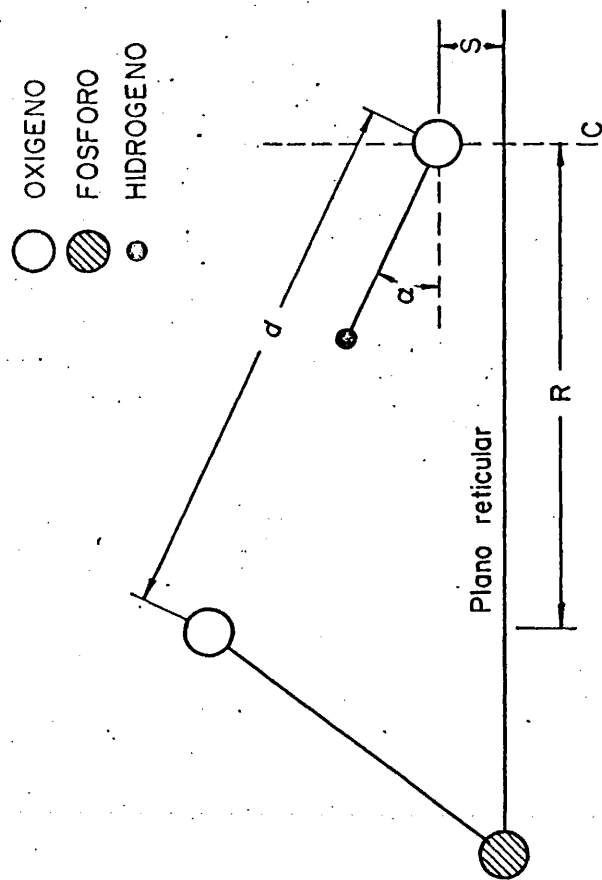


Fig. 124. Parámetros geométricos de los canales respecto a la rotación impedida de los grupos OH alrededor del eje c.

Para calcular el momento de inercia reducido I_r , es necesario conocer la distancia interatómica O-H. Por medio del método CNDO/2, calculamos los valores del orden de enlace, N , del enlace O-H, a partir del cual obtenemos la constante de fuerza de dicho enlace K , mediante la relación semiempírica (100):

$$K \text{ (din/cm)} = 1,67 N_{\text{O-H}} (E_{\text{O}} E_{\text{H}} / d_{\text{O-H}}^2)^{3/4} + C \quad [5.27]$$

donde E_{O} y E_{H} son las electronegatividades del oxígeno y del hidrógeno respectivamente y C es un parámetro que determinamos en el caso de la hidroxilapatita de Ca, donde la distancia O-H es conocida y aproximadamente igual a 1 Å (52).

La ley de Hooke nos ha permitido calcular las frecuencias de vibración de valencia OH y construir la curva de la figura 125. Con ayuda de esta curva pueden estimarse los valores de d en cada una de las hidroxilapatitas.

La rotación impedida de los grupos OH en las apatitas tiene periodicidad 3. Por tanto, la función potencial correspondiente a esta rotación es:

$$V = V_3/2 (1 - \cos 3 \theta) \quad [5.28]$$

donde θ es el ángulo de rotación.

Usando el programa FORTRAN IV descrito en la sección 4.2 de esta tesis, en el que hacemos $B_0=B$ y, por tanto, $B_3=0$, se han ensayado diferentes valores de V_3 para cada valor de B de la Tabla 5.XXIII. De esta forma, el valor del término potencial V_3 de cada una de las hidroxilapatitas aquí estudiadas ha sido optimizado. Los valores óptimos obtenidos se dan en la Tabla 5.XXIV, donde se representan también los valores de las relaciones v_s/V_3 .

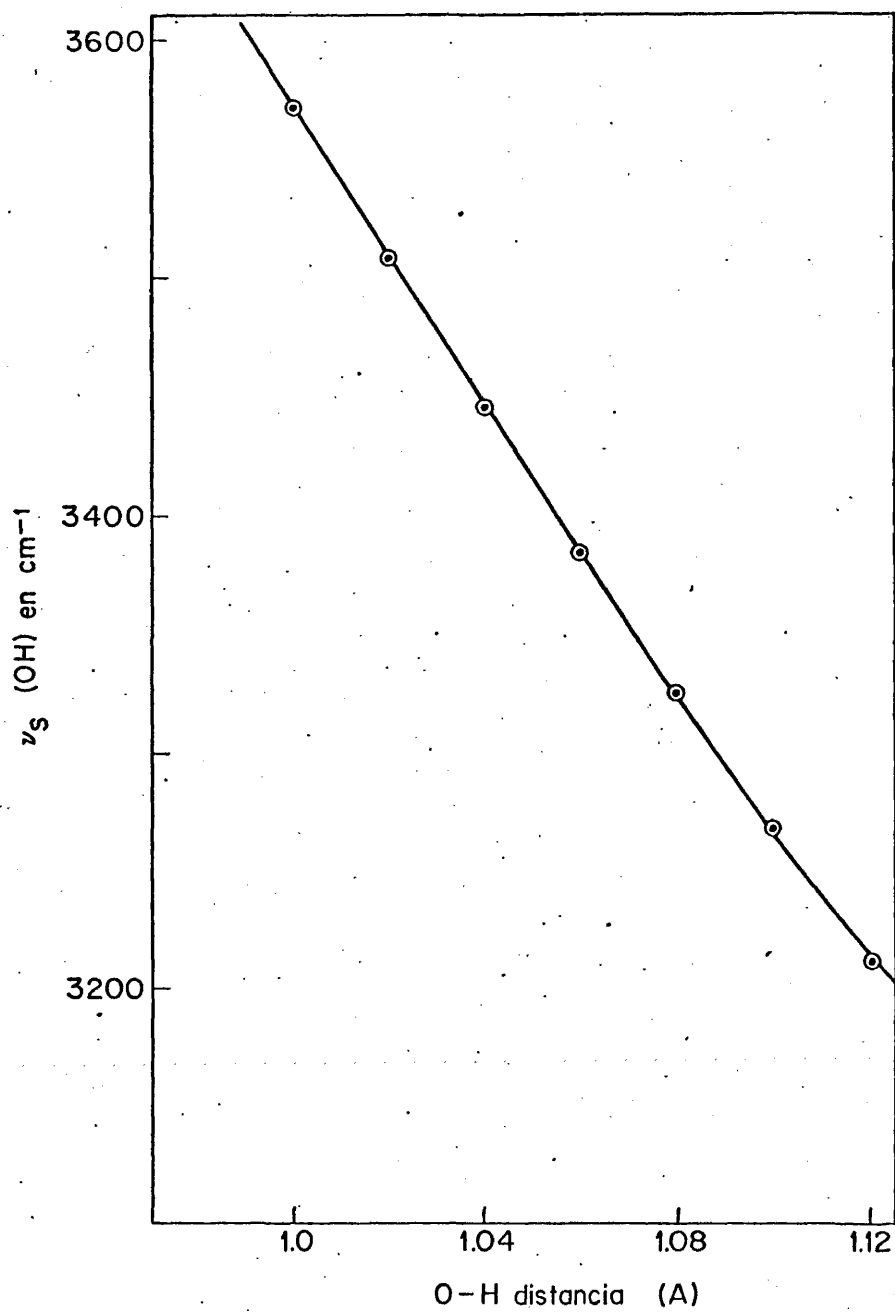


Fig. 125

TABLA 5.XXIII

Parámetros geométricos (Fig. 124) y constante de rotación de los grupos OH en la celdilla unidad de las hidroxilapatitas de bario, estroncio, calcio y plomo.

Catión	d (Å)	R (Å)	S (Å)	α (Å)	B (cm ⁻¹)
Ba	3,507	3,293	0,05	20,2	18,93
Sr	3,340	3,088	-0,02	22,5	19,53
Ca	3,068	2,915	0,30	18,2	18,45
Pb	3,065	3,060	1,08	3,3	16,75

TABLA 5.XXIV

Término potencial V_3 y relación v_s/V_3 en las hidroxilapatitas de bario, estroncio, calcio y plomo.

Catión	V_3 (cm ⁻¹)	v_s/V_3
Ba	1335	2,70
Sr	2000	1,79
Ca	2750	1,29
Pb	2775	1,27

En esta Tabla se puede observar que los valores de la relación v_5/V_3 disminuyen continuamente al aumentar V_3 ; es decir al disminuir v_5 . Se ve así que no existe ningún punto singular en esta serie, y por ello, concluimos que el principal mecanismo que retiene a los grupos OH en la red apatítica es por puentes de hidrógeno y no cabe esperar que la naturaleza del catión tenga una influencia decisiva en la frecuencia de libración OH.

5.2.2.2. Justificación de la aparición de las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} en los espectros de la hidroxilapatita de calcio calentada a $T > 200^\circ\text{C}$

Como vimos en la sección 5.2.2., las hidroxilapatitas no-estequiométricas poseen iones PO_4H^{2-} incluidos dentro de la red cristalina que, al calentar las muestras por encima de 200°C , se transforman en iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; vimos también que estos iones permanecen incluidos dentro de la estructura apatítica y que dos nuevas bandas OH situadas a 3540 y 670 cm^{-1} aparecen en los espectros de absorción infrarroja de estas muestras (Fig. 100). Estas bandas han sido asignadas a un modo de vibración de valencia y a un modo de libración de grupos OH situados de forma diferente a la conocida en la hidroxilapatita de calcio.

En la sección 5.2.2., señalábamos también las dos posibles interpretaciones que podrían justificar la aparición de estas dos nuevas bandas OH: A) que los grupos OH se desplacen a lo largo del eje c. B) que la sección eficaz media de los canales hexágono-helicoidales apatíticos se reduzca por la formación de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ dentro de la estructura tridimensional.

Para decidir de forma clara cual de estas dos interpretaciones es más consistente, hemos representado los términos potenciales V_3 obtenidos en la sección anterior frente a las distancias $O(\text{H}), \dots O$ de cada una de las apatitas de bario, es-

truncio, calcio y plomo (Fig. 126 a).

A partir de esta curva se puede deducir que el valor del término potencial V_3 que corresponde a una distancia $O(H)...O$ de 2,96 Å, calculada con la ecuación [5.25] para la banda a 3540 cm^{-1} , es de 2990 cm^{-1} . Los valores de la constante de rotación, B, para cada una de las posiciones A y B dadas en la figura 111 son:

$$B_A = 16,93\text{ cm}^{-1}$$

$$B_B = 18,27\text{ cm}^{-1}$$

Usando el programa de cálculo descrito en la sección 4.2 obtenemos que los valores del término potencial V_3 para una frecuencia libracional de 670 cm^{-1} (Fig. 126 b), son en cada caso:

$$V_{3A} = 3327,5\text{ cm}^{-1}$$

$$V_{3B} = 3102,5\text{ cm}^{-1}$$

De estos dos valores, el segundo, que corresponde a la posición B, es prácticamente coincidente con el obtenido para V_3 a partir de la frecuencia de vibración de valencia del grupo OH (3080 cm^{-1}), demostrándose así que la explicación B es la más probable; es decir, el origen de la aparición de las bandas a 3540 y 670 cm^{-1} en los espectros de absorción infrarroja de hidroxilapatias no-estequiométricas calentadas por encima de 200°C ha de ser atribuido a una reducción de la sección eficaz media de los canales hexágonohelicoidales apatíticos (Fig. 109, posición B).

Por otra parte, el hecho de que la frecuencia de vibración de valencia y de libración solo dependan de los en-

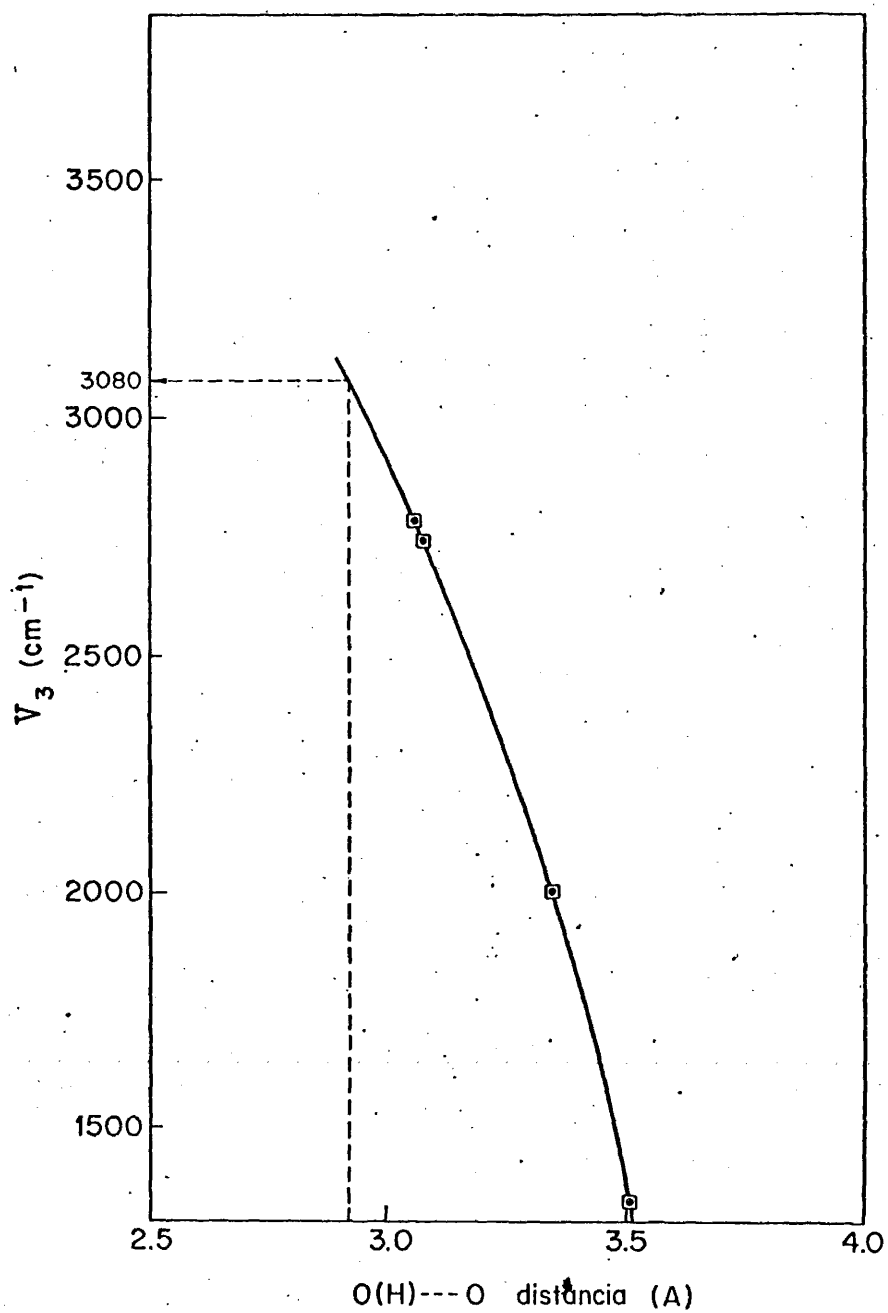


Fig. 126 a.

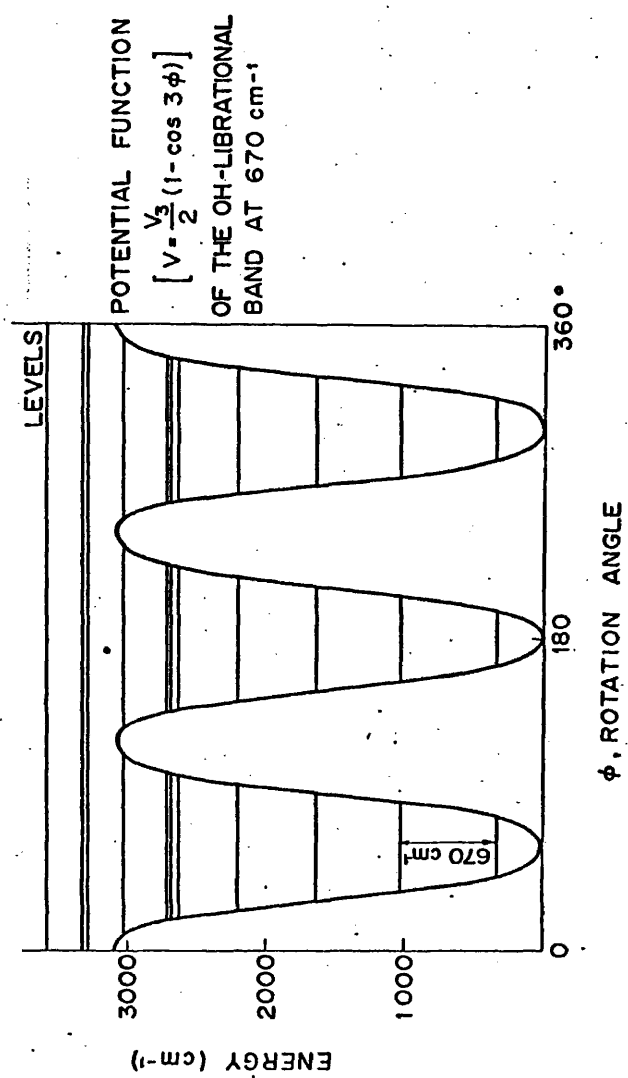


Fig.126 b. Función potencial y niveles de energía correspondientes a la rotación impedida de los grupos OH en la hidroxilapatita no-estequiométrica calcinada.

laces $\text{OH}\dots\text{PO}_4$, justifica el mecanismo resonante entre los iones PO_4^{3-} y las moléculas de agua propuesto para la hidroxilapatitas no-estequiométricas (63).

5.2.3. Determinación del grado de deficiencia

5.2.3.1. En apatitas cálcicas

Ya dijimos que la determinación de la proporción de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ o del ortofosfato β -tricálcico, formados en el proceso de calcinación de la hidroxilapatita no-estequiométrica, no proporciona un buen método para la determinación del grado de deficiencia (Secc. 5.2.2.). Para determinar el grado de deficiencia, x , nos valdremos del siguiente procedimiento:

Calentamos una muestra a 750°C durante dos horas y registramos el espectro de absorción infrarroja que, dependiendo del grado de deficiencia de la muestra original, ha de corresponder a:

1.- Mezcla de hidroxilapatita y ortofosfato β -tricálcico.

En este tipo de muestras hemos procedido como sigue:

Con ayuda de la ecuación [5.29] obtenida de la curva de calibrado correspondiente a la banda a 715 cm^{-1} se determina la cantidad de pirofosfato cálcico que permanece sin reaccionar.

$$y = 2,093 x - 0,091 \quad [5.29]$$

Una serie de mezclas formadas por diferentes proporciones de hidroxilapatita estequiométrica y pirofosfato cálcico se calientan a 750°C durante dos horas. Se registran los difractogramas de rayos X correspondientes. Se comprueba, mediante el empleo de la espectroscopía infrarroja y la difracción de rayos X, que la proporción óptima de mezcla para que

La reacción entre la hidroxilapatita estequiométrica y el pirofosfato cálcico sea completa es 1:1, lo que confirma que la reacción tiene lugar según el esquema [5.17]. Se construye una curva (Fig. 127) en la que se representa la relación molar entre la hidroxilapatita estequiométrica y el pirofosfato cálcico presentes en la mezcla original, frente a la relación de las intensidades de las líneas del difractograma correspondiente a la hidroxilapatita residual (211) y al ortofosfato β -tricálcico formado (217).

Hemos comprobado que el difractograma de rayos X de una hidroxilapatita conteniendo iones $P_2O_7^{4-}$ en su estructura no varía respecto al de la hidroxilapatita estequiométrica. Por ello, con ayuda de la curva de la figura 127 y del difractograma de rayos X de la muestra calentada a 750°C durante dos horas, es posible determinar la relación hidroxilapatita/pirofosfato, teniendo en cuenta que en el pirofosfato de esta relación no está incluido el que aparece en el espectro de absorción infrarroja. A partir de esta relación también podemos determinar la relación molar hidroxilapatita estequiométrica/pirofosfato que ha quedado sin reaccionar, considerando la cantidad de pirofosfato medido en el espectro de absorción infrarroja.

De esta forma, de la fórmula [5.21] podemos deducir:

$$\left(\frac{\text{Pirofosfato}}{\text{Hidroxilapatita}} \right)_{\text{IR}} \left(\frac{\text{Pirofosfato}}{\text{Hidroxilapatita}} \right)_{\text{RX}} = \frac{4-x}{3x} \quad [5.30]$$

donde x es el grado de deficiencia.

El número de iones $P_2O_7^{4-}$ que puede contener una celda unitaria de hidroxilapatita puede ser mayor, igual o menor que 1. Como consecuencia, en este grupo pueden estar incluidas apatitas cuyo grado de deficiencia sea ≈ 1 .

2.- Ortofosfato β -tricálcico.

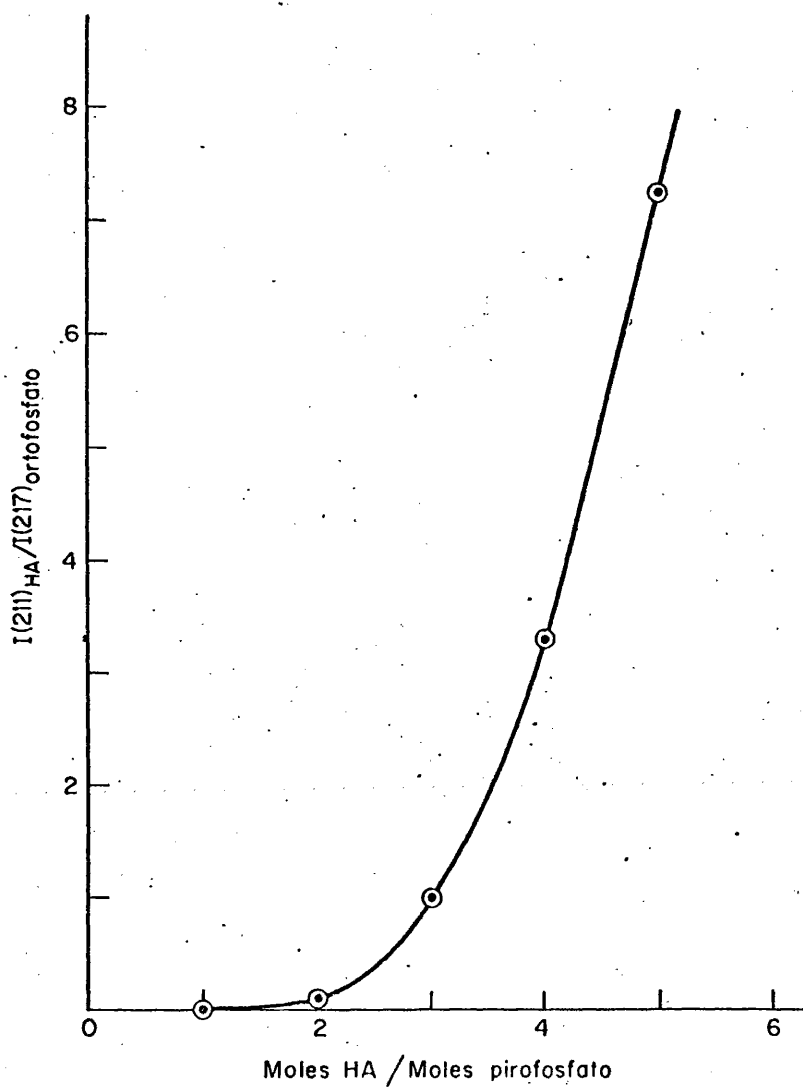


Fig. 127

En este caso, el grado de deficiencia vale 1.

3.- Mezcla de ortofosfato β -tricálcico y pirofosfato cálcico. El pirofosfato cálcico presente en este tipo de muestras constituye una fase separada, y el valor de x es siempre mayor que 1.

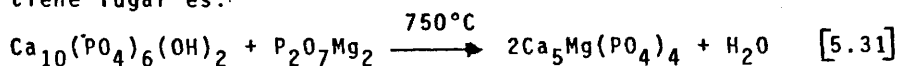
La relación molar (Pirofosfato/Hidroxiapatita) RX vale 1 (Fig. 127), obteniéndose entonces el grado de deficiencia añadiendo a la unidad el doble del número de iones $P_2O_7^{4-}$ que se determina espectroscópicamente teniendo en cuenta la fórmula [5.22].

5.2.3.2. En las apatitas conteniendo magnesio

Las apatitas de los cálculos renales contienen iones Mg^{2+} , en mayor o menor proporción (Secc. 5.1.1.2.). Para determinar la influencia del magnesio en los productos de calcinación, hemos estudiado la reacción entre el pirofosfato magnésico y la hidroxiapatita estequiométrica calcinando, a $750^\circ C$ durante dos horas, mezclas con diferentes proporciones de dichos compuestos.

5.2.3.2.1. Estudio por espectroscopía de absorción infrarroja

Del estudio de los espectros de absorción infrarroja de dichas mezclas calcinadas, se deduce que la reacción que tiene lugar es:



puesto que, las bandas registradas en nuestro espectro, (Fig. 128), coinciden con las del ortofosfato β -tricálcico, aunque en el compuesto que contiene magnesio las bandas son menos intensas y están peor resueltas. Este efecto ha sido comprobado registrando los espectros de absorción infrarroja de muestras cuyo contenido en magnesio variaba desde 0 $[Ca_3(PO_4)_2]$ a 1 $[Ca_5Mg(PO_4)_4]$.

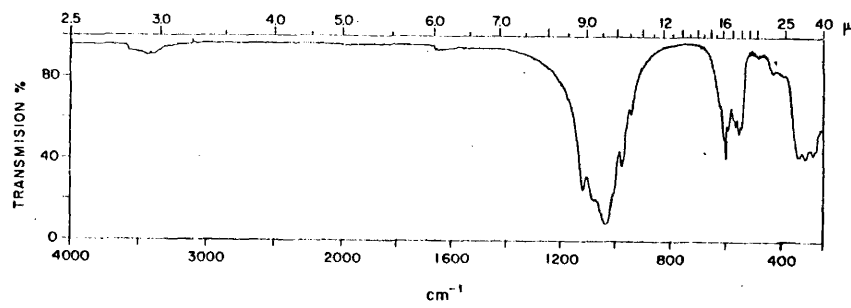


Fig. 128.- Espectro de absorción infrarroja del $\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$.

5.2.3.2.2. Estudio por difracción de rayos X

El difractograma de rayos X del $\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$, (Fig. 129), es similar al del $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, diferenciándose del de éste en que las líneas están ligeramente desplazadas hacia valores más bajos del espaciado. El desplazamiento de la línea (217) situada a $31,25^\circ$ para el ortofosfato β -tricálcico es de $0,25^\circ$, por lo que se sitúa a $31,50^\circ$ en el ortofosfato mixto de calcio y magnesio. Para la línea (220) a $34,60^\circ$ del ortofosfato β -tricálcico obtenemos un valor de $34,92^\circ$ en el caso del ortofosfato mixto de calcio y magnesio.

5.2.3.2.3. Método para determinar el contenido en magnesio de las apatitas. Influencia del magnesio en el grado de deficiencia

En la reacción de formación del ortofosfato, la cantidad total de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ha de ser, como hemos dicho, 1:1 respecto a la hidroxilapatita estequiométrica. El ión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ puede estar en forma de sal de calcio o magnesio; lo cual introduce un grado de libertad adicional que ha de tenerse en cuenta para determinar la composición de la apatita original, ya que ésta puede contener cantidades variables de magnesio. Para determinar el contenido de magnesio de las apatitas y ver su influencia en el grado de deficiencia obtenido mediante el método descrito en la sección 5.2.3.1., hemos preparado una serie de mezclas de pirofosfato cálcico y pirofosfato magnésico en proporción relativa variable, con cantidades constantes de hidroxilapatita estequiométrica. La proporción hidroxilapatita/pirofosfato total, ha sido ligeramente superior a la unidad para que la hidroxilapatita sobrante de la reacción pueda ser empleada como patrón de referencia. Las mezclas así constituidas han sido calentadas a 750°C durante dos horas. Se ha observado que la reacción

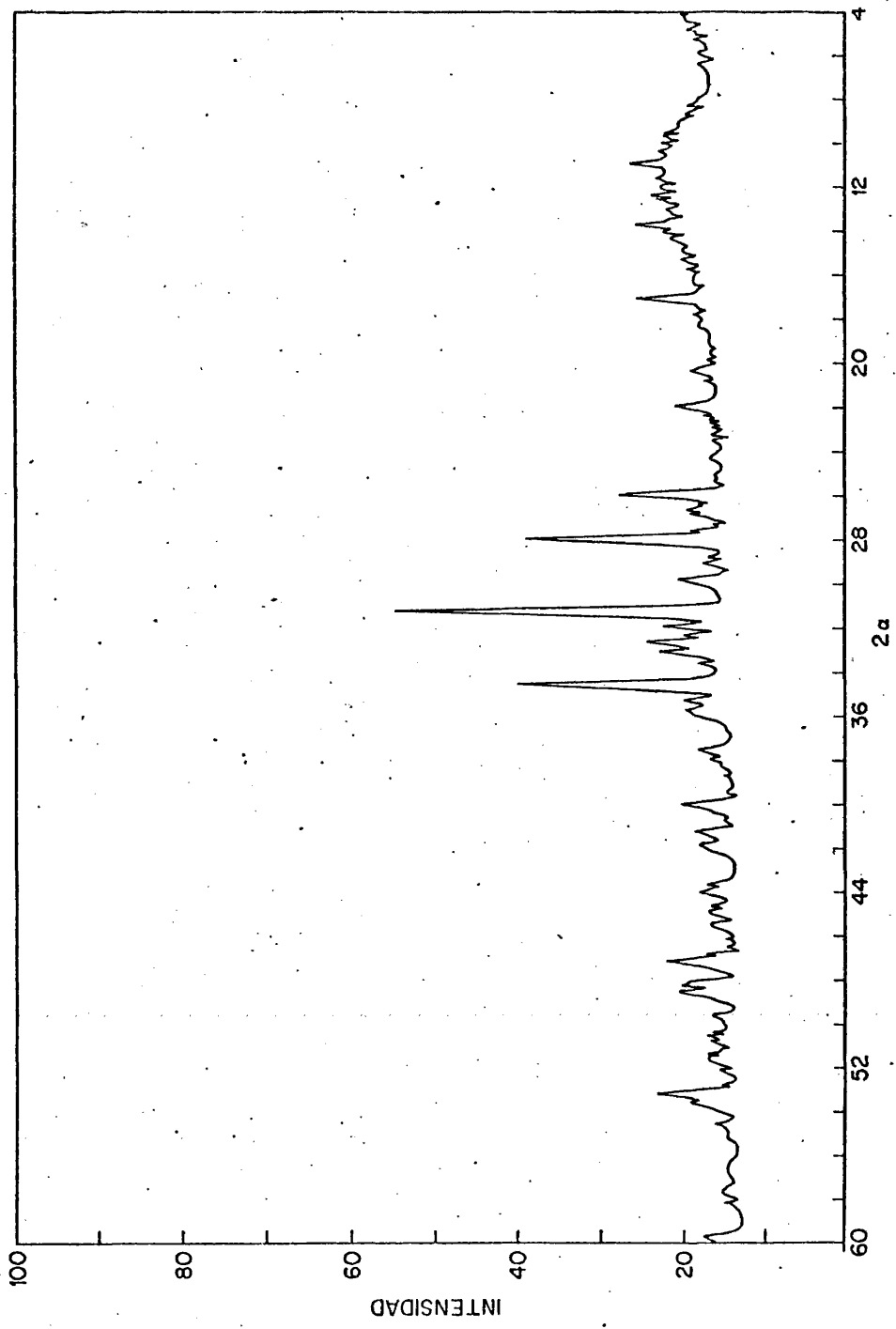
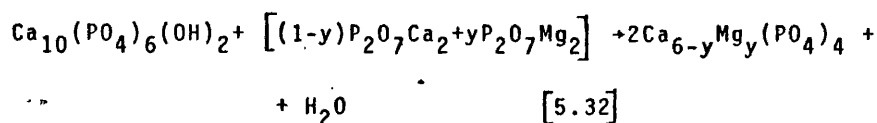


Fig. 129. Difractograma de rayos X del $\text{Ca}_5\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$.

entre el total de pirofosfato cálcico y magnésico y la hidroxilapatita estequiométrica es 1:1 :



En la figura 130 damos la curva que representa el desplazamiento de la línea (217) en el difractograma de rayos X del ortofosfato β -tricálcico frente a la proporción Mg/Ca de la mezcla de pirofosfatos original. Mediante la curva así construida, (Fig. 130), puede estimarse la cantidad de magnesio contenida en la apatita de un cálculo. Para ello se calcina el cálculo a 750°C durante dos horas y se determina en el difractograma de rayos X el desplazamiento de la línea (217). Este valor nos dará, en la curva, la proporción Mg/Ca.

En la figura 131 se muestra la relación de las intensidades de las líneas (217) del ortofosfato y (211) de la hidroxilapatita, de los difractogramas de rayos X frente al %F de Mg/Ca $F = \left[\frac{\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2}{[(\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 + \text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2)]} \cdot 100 \right]$. Puede observarse que la relación de intensidades de las líneas en los difractogramas de los diferentes compuestos, cuya fórmula general es $\text{Ca}_{6-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_4$, aumenta desde $F=0$ $[(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3]$ hasta $F=10$, disminuyendo después hasta $F=80$ y aumentando bruscamente hasta $F=100$ $[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$. En este caso, la relación de las intensidades de las líneas (217) del ortofosfato y (211) de la hidroxilapatita de los difractogramas están directamente relacionadas con el grado de cristalinidad. En un sistema PO_4^{3-} , Ca^{2+} y Mg^{2+} tenderán a formarse, con el tiempo, los componentes de más alto grado de cristalinidad, que son los que corresponden a los valores $F=10$ y $F=100$. El valor de $F=10$ corresponde al mineral conocido como witlokita y el $F=100$ al fosfato magnésico. Se justifica así la presencia de estos compuestos en los cálculos renales detectada por otros métodos (espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X).

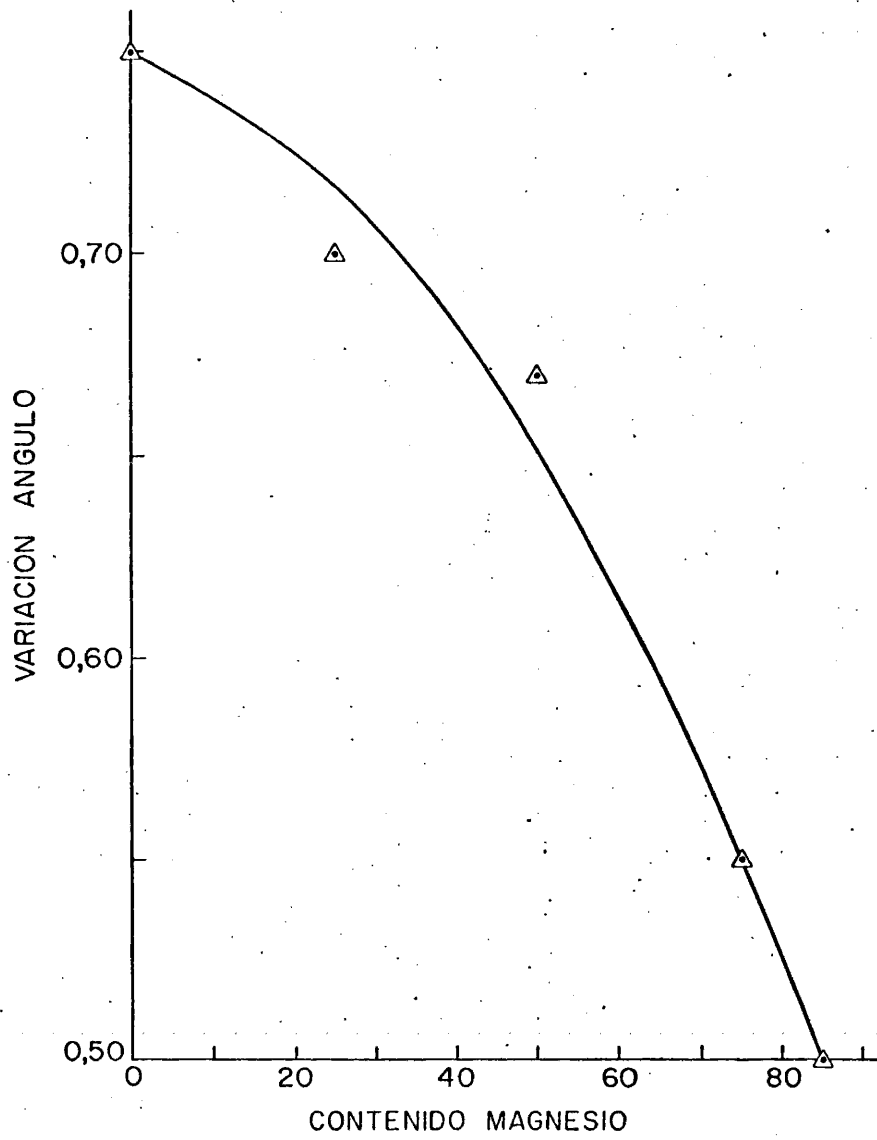


Fig. 130

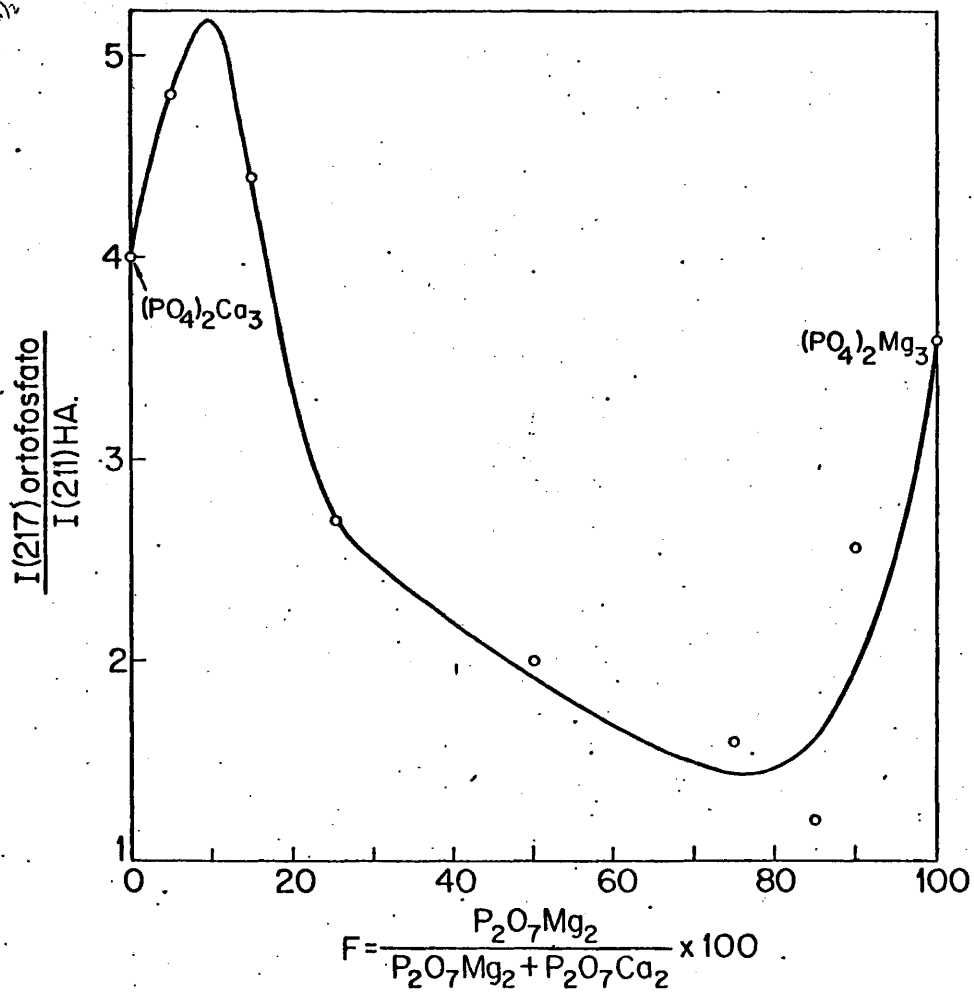
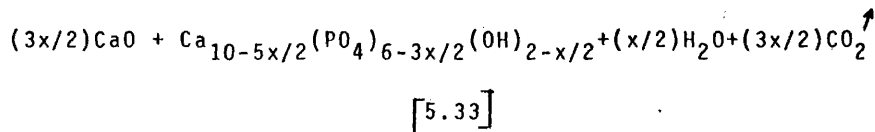


Fig. 131

5.2.3.3. En las apatitas carbonatadas

En el proceso de calcinación de las carbonato-apatitas, además de las reacciones que hemos visto (Secc. 5.2.1.) se pierden los iones CO_3^{2-} . Cuando la carbonato-apatita es estequiométrica, se origina hidroxilapatita estequiométrica y una cierta cantidad de óxido de calcio (Fig. 132).

Para que el modelo propuesto en la sección 5.1.2.3. sea una buena representación de la carbonato-apatita B, es preciso que explique porqué en su proceso de calcinación se origina hidroxilapatita estequiométrica y óxido de cal. La fórmula [5.12] propuesta por nosotros, al perder CO_2 se transformaría en:



El fosfato formado es hidroxilapatita estequiométrica ya que las relaciones

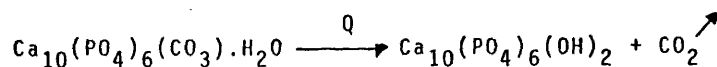
$$\text{Ca/P} = 5(2-x/2) / 3(2-x/2) = 5/3 = 1,666$$

y

$$\text{Ca/OH} = 5(2-x/2) / (2-x/2) = 5$$

son las que corresponden a este compuesto. Por tanto, el modelo propuesto por nosotros está de acuerdo con todos los resultados experimentales y puede ser empleado, por consiguiente, para la determinación de la fórmula estructural.

Como las carbonato-apatitas A contienen moléculas de agua en su estructura (68), su calcinación dará lugar a hidroxilapatita estequiométrica según la reacción:



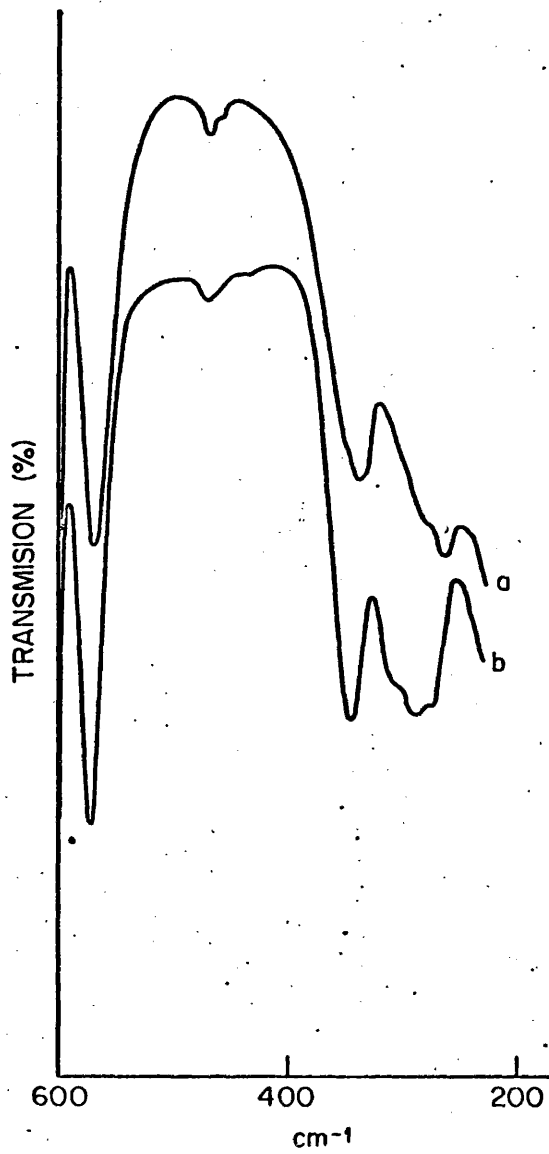
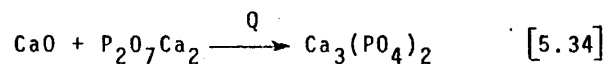


Fig. 132. Espectros de absorción infrarroja de (a) carbonato-apatita estequiométrica calcinada a 900°C y (b) hidroxilapatita estequiométrica.

5.2.3.4. Determinación del grado de deficiencia en las Carbonato-apatitas B

Cada uno de los términos de la familia formada por las carbonato-apatitas B, puede representarse por un punto que ha de estar situado en el interior de la superficie de la figura 29 (Cap. 5.1.). La calcinación de las carbonato-apatitas B da lugar a la formación de una cierta cantidad ($3x_c/2$) de óxido de calcio, donde x_c es el grado de deficiencia en forma de carbonato, es decir, el número de iones PO_4H^{2-} que fueron originalmente sustituidos por iones CO_3^{2-} (ver Secc. 5.1.2.3.)

Por espectroscopía infrarroja, hemos determinado que, en la reacción entre el óxido de cal y el pirofosfato cálcico a $750^\circ C$, se origina ortofosfato β -tricálcico según:



Para que esta reacción tenga lugar es preciso que el óxido de calcio, al igual que el pirofosfato cálcico, queden inicialmente retenidos en el interior de la estructura apatítica.

De esta forma, el carbonato contenido en la red de la carbonato-apatita B produce dos efectos contrapuestos en el proceso de calcinación:

- 1.- Al formarse una cierta proporción de CaO , la cantidad de hidroxilapatita estequiométrica que se produce en la calcinación es $[1-x_c/4]$, por lo que dicha cantidad disminuye al aumentar el contenido de CO_3^{2-} .
- 2.- Como durante la calcinación el pirofosfato reacciona con el óxido de calcio y con la hidroxilapatita estequiométrica según [5.17] y [5.34]; cuanto mayor sea la cantidad de CO_3^{2-} , menor será la cantidad de pirofosfato disponible para la reac

ción [5.17], por lo que al crecer la proporción de CO_3^{2-} creará también, en la proporción $3x_c/2$, la cantidad de hidroxilapatita estequiométrica sin reaccionar.

El balance total de estos dos procesos antagónicos es que la cantidad de hidroxilapatita estequiométrica formada al final de la calcinación es $5x_c/4$ moles mayor que la que se originaría si la apatita no contuviera iones CO_3^{2-} ocupando los lugares de los iones PO_4H^{2-} .

Para determinar el grado de deficiencia x , mediamos en la curva de la figura 127 la relación molar $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2] / [\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2]$. En el caso de que la muestra original contenga iones CO_3^{2-} en la posición B, la ecuación [5.30] no puede emplearse, y ha de ser modificada en la forma:

$$(4-x-x_c)/(3x-3x_c) = [\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2] / [\text{P}_2\text{O}_7\text{Ca}_2] \quad [5.35]$$

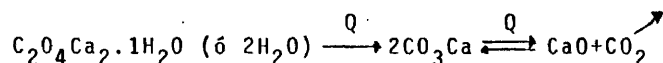
donde x es el grado de deficiencia.

Así, dado que x_c ha sido determinado (ver Secc.5.1.2.4.), usando la curva de la figura 127 y la relación [5.35], podremos determinar el grado de deficiencia, x , de las carbonato-apatitas.

5.3. Efectos de la temperatura en las apatitas de los cálculos

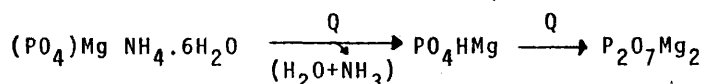
Todos los fenómenos observados para el proceso de calcinación de las carbonato-apatitas sintéticas ocurren también en el caso de las carbonato-apatitas de los cálculos.

Hay que señalar, no obstante, que en general, en el caso de los cálculos coexisten con la fase apatítica otros componentes, tales como el oxalato cálcico mono y dihidrato, que se deshidratan y pierden CO_2 en el proceso de calcinación para dar lugar primero a la formación de CO_3Ca y posteriormente a CaO .



La última de las dos reacciones anteriores no llega nunca a completarse, de forma que aunque la temperatura y tiempo de reacción sean muy elevados, siempre permanece alguna proporción de CO_3Ca . Sólo en el caso de que, simultáneamente a su formación, el CaO se vaya retirando del sistema, puede esta reacción llegar a completarse a temperaturas inferiores a los 750°C .

Cuando las muestras contienen una cierta cantidad de fosfato amónico magnésico, tienen lugar las siguientes transformaciones:



Estas reacciones tienen lugar a temperaturas inferiores a 700°C , simultáneamente a una pérdida de CO_2 y agua debida a la destrucción de toda la materia orgánica del cálculo.

Todas las muestras de nuestra colección de cálculos han sido calcinadas a temperaturas comprendidas entre 200 y 900°C , comprobándose la formación de todos los productos de calcinación señalados anteriormente.

Las condiciones experimentales óptimas para que puedan aplicarse los métodos descritos en el capítulo anterior son las siguientes: temperatura de calcinación $\approx 750^\circ\text{C}$ y tiempo de calcinación a esta temperatura, 2 h. Las muestras se han introducido en la mufla a temperatura ambiente.

5.3.1. Análisis del contenido de Ca, Mg y P por métodos convencionales

En la Tabla 5.XXV se dan las relaciones Ca/P , Mg/P y

TABLA 5.XXV

Relaciones Ca/P y (Ca+Mg)/P expresadas en átomo-gramo de las muestras en estudio calcinadas a 750°C durante dos horas

Muestra	Ca/P	Mg/P	(Ca + Mg) / P
1	1,66	0,05	1,71
2	2,02	0,09	2,11
3	1,91	0,05	1,96
4	1,76	0,13	1,89
5	1,55	0,11	1,66
6	1,45	0,13	1,58
7	1,86	0,09	1,95
8	1,75	0,06	1,81
9	1,59	0,09	1,68
10	1,93	0,06	1,99
11	1,63	0,12	1,75
12	2,27	0,05	2,32
13	1,39	0,05	1,44
14	1,61	0,08	1,69
15	1,56	0,14	1,70
16	1,56	0,10	1,66
17	1,63	0,05	1,68

(Ca + Mg)/P (en átomo-gramo) para cada una de las muestras en estudio calcinadas a 750°C. Estos valores han sido determinados mediante absorción atómica para el Ca y el Mg y por colorimetría para el fósforo según los métodos descritos en la sección 5.1.1.2.

Comparando esta tabla con las tablas 5.I y 5.II de la sección 5.1.1.2., se observa que los valores obtenidos para las diferentes relaciones se separan sensiblemente en casi todas las muestras. Este fenómeno no es, sin embargo, sorprendente si se considera que en los métodos empleados para la determinación de Ca, Mg y P es preciso disolver las muestras en un ácido, y por consiguiente, la mayor parte de la materia orgánica queda sin disolver; por tanto la proporción de Ca, Mg y P que la materia orgánica contiene no se determina en las muestras sin calcinar, mientras que sí lo es cuando las muestras han sido calcinadas. En efecto, las cantidades totales de Ca, Mg y P en las muestras sin calcinar son siempre menores que en las muestras calcinadas.

Si consideramos el contenido en materia orgánica (Tabla 5.V de la sección 5.1.2.6.) las mayores diferencias corresponden a los casos en los que el cálculo contiene una proporción de materia orgánica mayor.

Así pues, los valores dados en la Tabla 5.XXV corresponden al contenido total de Ca, Mg y P mientras que los valores de las Tablas 5.I y 5.II se refiere al contenido aproximado de estos elementos en la fracción mineral.

5.3.2. Estudio por espectroscopía infrarroja

Se han registrado los espectros de absorción infrarroja de todas las muestras calcinadas.

5.3.2.1. Cálculos del tipo carbonato-apatita no estequiométrica

Entre los cálculos clasificados dentro de este grupo cabe distinguir dos subgrupos:

a) Cálculos que, calcinados, muestran una alta proporción de hidroxilapatita estequiométrica.- En los espectros IR puede observarse la presencia de iones pirofosfatos incluidos en la red de la hidroxilapatita estequiométrica, lo cual se demuestra por la presencia de bandas OH a 3540 y 670 cm^{-1} que, como ya hemos visto, van siempre acompañadas de una banda a 715 cm^{-1} originada por una vibración de deformación del ión $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Así pues, parte de la hidroxilapatita presente en las muestras calcinadas tiene sus canales hexagono-helicoidales contraídos. Sin embargo, la proporción de hidroxilapatita estequiométrica con canales contraídos respecto a la hidroxilapatita estequiométrica usual varía de unos casos a otros, como puede comprobarse observando los espectros de absorción infrarroja (Figs. 133 a, b y c) en los que las relaciones entre bandas, 3572/3540 y 630/670 son diferentes (las bandas a 3572 y 630 cm^{-1} , como ya se ha dicho, están originadas por los grupos OH de la hidroxilapatita estequiométrica usual). Este hecho es debido a dos causas:

- 1.- A que las muestras contienen diferentes proporciones de iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, que se originan a partir de los iones de PO_4H^{2-} .
- 2.- A que las muestras originales contenían iones CO_3^{2-} sustituyendo a los iones PO_4H^{2-} en mayor o menor cantidad, por lo que dependiendo del grado de sustitución, se formarán menos o más iones $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en el proceso de calcinación. Los espectros de la figura 133 a, b y c corresponden a cálculos que contenían originalmente cantidades decrecientes de CO_3^{2-} ($x_c=0,775$, Fig. 133 a, $x_c=0,335$, Fig. 133 b y $x_c=0$, Fig. 133 c).

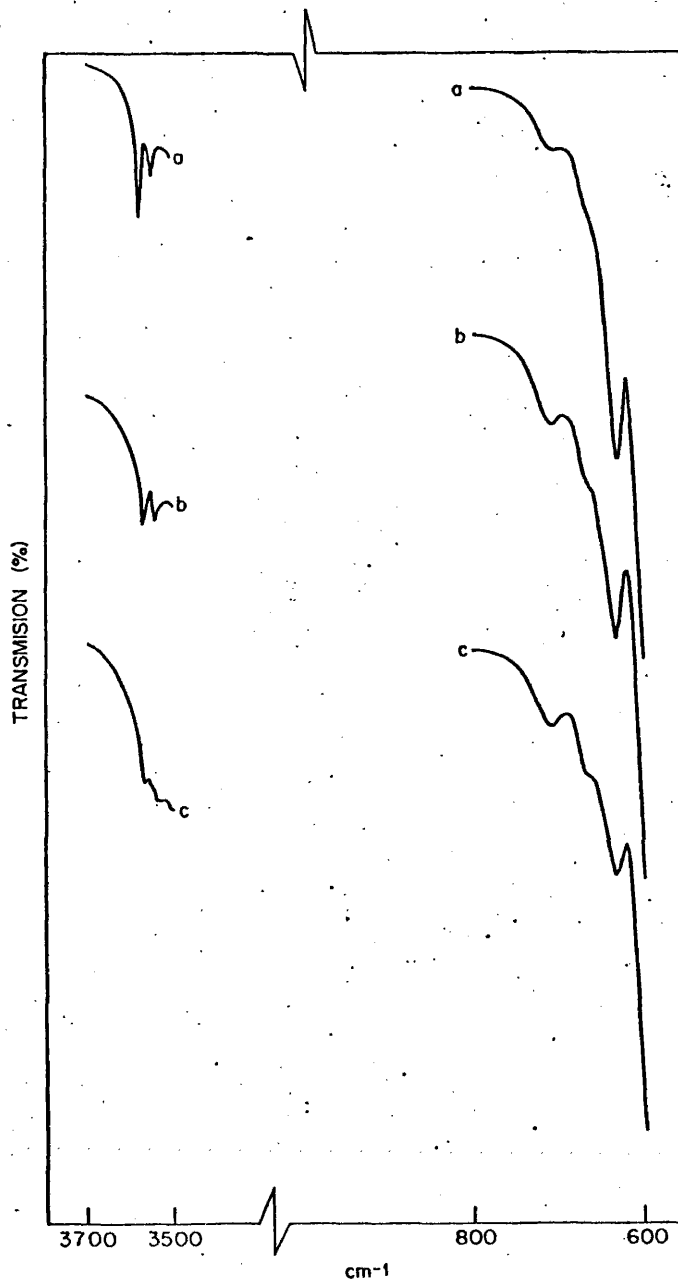


Fig. 133. Bandas OH del espectro de absorción infrarroja de (a) calculo calcinado, que contenia una gran proporción de CO_3^{2-} , (b) idem con proporción intermedia de CO_3^{2-} y (c) idem sin CO_3^{2-} .

Podría pensarse que el CaO proveniente del oxalato cálcico presente en el cálculo pudiera reaccionar con el pirofosfato; sin embargo, este CaO se encuentra en el exterior de la estructura apatítica por lo que esta reacción no se producirá.

b) Cálculos que muestran una alta proporción de ortofosfato β -tricálcico.- En la Figura 134, damos el espectro de un cálculo calcinado en el que puede comprobarse que, junto con una pequeña cantidad de hidroxilapatita estequiométrica con canales reducidos, existe una gran proporción de ortofosfato β -tricálcico. De la forma de las bandas de éste, puede deducirse que el compuesto formado contiene una proporción relativamente alta de Mg. Es decir, se trata de un compuesto de fórmula $\text{Ca}_{6-y}\text{Mg}_y(\text{PO}_4)$.

En principio, el contenido de hidroxilapatita en el cálculo calcinado no permite establecer el grado de deficiencia puesto que CO_3^{2-} y Mg tiene una gran influencia en los resultados finales de la calcinación.

5.3.2.2. Del tipo fosfato octacálcico

En la figura 135 se muestra el espectro de absorción infrarroja del cálculo número 12 calcinado. Como vimos en la sección 5.1.2.2.2. este cálculo contiene alguna proporción de fosfato octacálcico no hexagonal. Si toda la muestra calcinada hubiese estado formada por este tipo de compuesto nos hubiera producido una mayor proporción de pirofosfato cálcico de la que se puede observar en la figura 135 lo cual parece indicar que este cálculo contenía una mezcla de apatitas cuya relación es Ca/P eran diferentes. De cualquier forma, la cantidad de hidroxilapatita estequiométrica presente parece ser muy pequeña, mientras que coexiste una relativamente alta cantidad de pirofosfato.

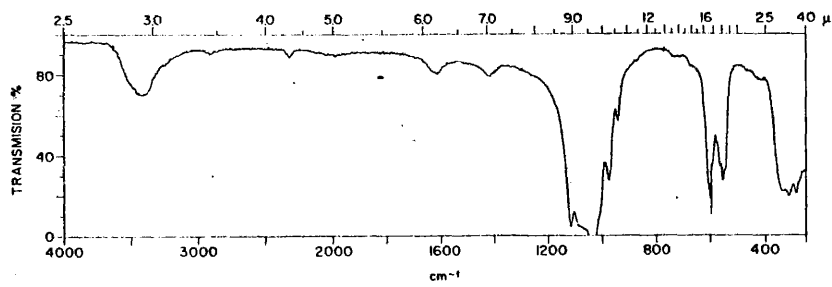


Fig. 134.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo calcinado a 750°C durante 2 horas que presenta alta proporción de ortofosfato β-tricálcico frente a la hidroxapatita con canales reducidos

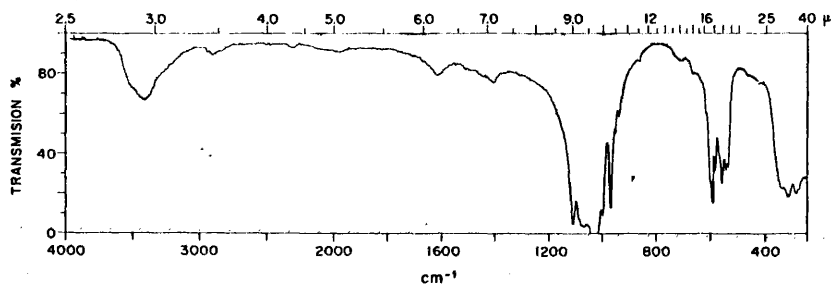


Fig. 135.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo que contiene una cierta proporción de fosfato octacálcico no-hexagonal, calcinado a 750°C durante 2 horas.

5.3.2.3. Del tipo fosfato cálcico-magnésico

Dijimos que en las secciones 5.1.2.2.3. y 5.1.3.4. que los fosfatos de los cálculos de este grupo contenían una mayor proporción de Mg que la de los grupos anteriores; vimos también que la estructura cristalina de los compuestos de estos cálculos difería sensiblemente de una estructura apatítica y que podría corresponder a la de la witlockita de magnesio.

En la figura 136, se da el espectro de absorción infrarroja de una de estas muestras calcinada, comprobándose que los productos resultantes son: ortofosfato β -tricálcico en el que la forma de las bandas indican un alto contenido en Magnesio y una pequeñísima cantidad de hidroxilapatita con canales contraídos. Además, aparece una banda a 2340 cm^{-1} no presente en los espectros de las muestras calcinadas anteriormente estudiadas. Esta banda podría corresponder a un modo $2\nu_3$ del ión PO_4^{3-} , que en el ortofosfato β -tricálcico está prohibido por las reglas de selección y que aquí se activará a causa de la alta proporción de Magnesio que cambia la simetría del compuesto.

La figura 137 es el espectro de absorción infrarroja del cálculo 11 sometido a calcinación en el que, además del β -ortofosfato mixto de Ca y Mg, muestra una alta proporción de pirofosfato cálcico, como puede comprobarse por la intensa banda de deformación >P-O-P< a 715 cm^{-1} . Pueden observarse además nuevas bandas situadas a 1210, 1185, 1170, 1150 y 495 cm^{-1} que corresponden, junto con la situada a 715 cm^{-1} , al pirofosfato cálcico. Como estas nuevas bandas no son visibles en los casos anteriores, concluimos que el pirofosfato cálcico presente en esta muestra está fuera de la estructura de la hidroxilapatita estequiométrica cuya proporción, por otra parte, es muy pequeña. De esta forma, se puede deducir que mientras el cálculo 11 contiene una pro-

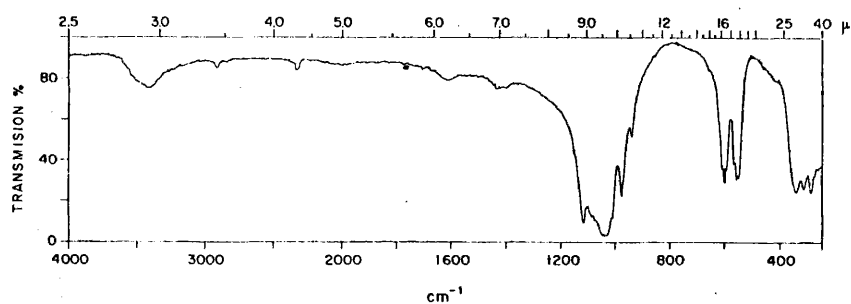


Fig. 136.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo que contiene cierta proporción de fosfato cálcico-magnésico, calcinado a 750°C durante 2 horas.

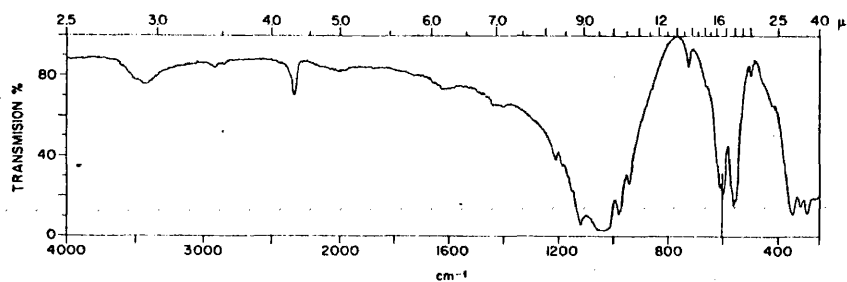


Fig. 137.- Espectro de absorción infrarroja de un cálculo formado por fosfato cálcico-magnésico, calcinado a 750°C durante 2 horas.

porción muy elevada de fosfato de tipo witlokita, los demás cálculos incluidos en este grupo están formados por mezclas cuya proporción de witlokita, respecto al fosfato cálcico apatítico, es considerablemente menor.

5.3.3. Estudio por difracción de rayos X

Todas las muestras calcinadas han sido estudiadas por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos muestran en general los picos característicos de la hidroxilapatita estequiométrica y del ortofosfato β -tricálcico.

5.3.3.1. Cálculos tipo hidroxilapatita no-estequiométrica

Los difractogramas obtenidos en este grupo de muestras calcinadas se han clasificado en dos tipos: Muestras conteniendo una gran cantidad de hidroxilapatita respecto al ortofosfato β -tricálcico (Figura 138) y muestras en las que esta proporción se presenta invertida. (Figura 139). Esta clasificación concuerda con la que hicimos en la sección 5.3.2.1., donde se estudiaban los espectros de absorción infrarroja de estas muestras y la interpretación será aquí, por tanto, la misma. Sin embargo, el pirofosfato que era detectado por espectroscopía infrarroja no aparece en los difractogramas de rayos X, confirmando el hecho ya señalado de que los iones $P_2O_7^{4-}$ quedan incluidos en la estructura apatítica.

Por otra parte, el desplazamiento de las líneas del ortofosfato mixto de Ca y Mg es tanto mayor cuanto mayor es la proporción de hidroxilapatita, es decir, la proporción de este último compuesto parece aumentar cuanto mayor es el contenido de Magnesio. Este fenómeno puede explicarse de la siguiente forma: Observando los espectros de absorción infrarroja se comprueba que, en los casos donde es mayor la proporción de hidroxilapatita, existe una cantidad más elevada de pirofosfato. Esto parece indicar que el magnesio presente en la apatita inhibe de alguna forma la reacción térmica entre la hidroxilapatita y el pirofosfato. En principio, un mecanismo que

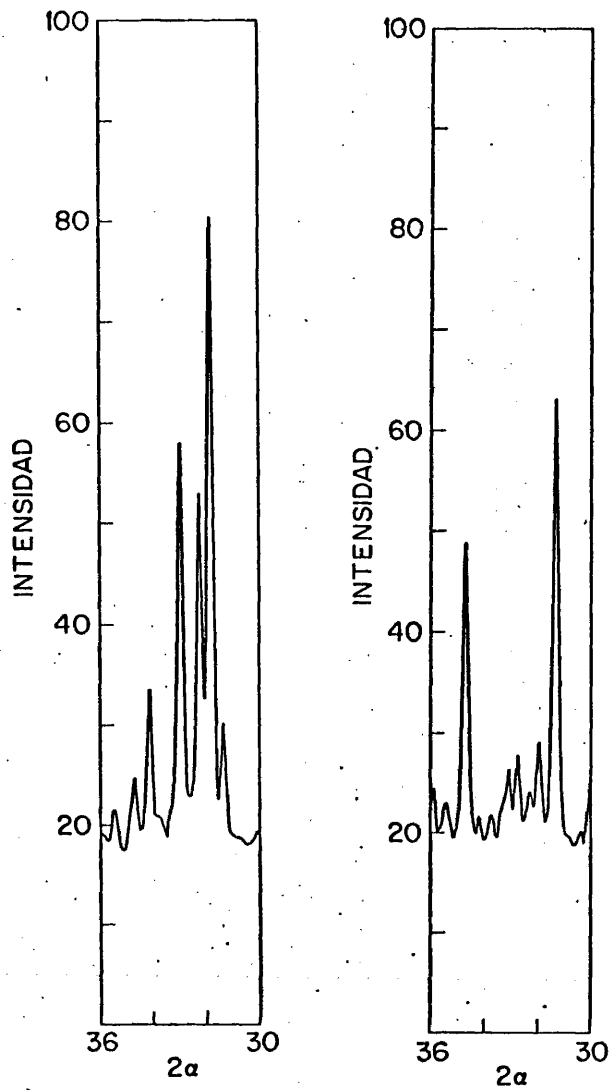


Fig. 138. Difractograma de rayos X de un cálculo calcinado a 750°C durante dos horas.

Fig. 139. Difractograma de rayos X de una muestra cuyo espectro IR se da en la Fig. 134.

puede justificar esta inhibición sería que a mayor proporción de magnesio la reacción anterior tienda a ocurrir a temperaturas más elevadas y que, por tanto, como todas las muestras en estudio han sido calcinadas en las mismas condiciones, se forma menos β -ortofosfato mixto de Ca y Mg.

Todos los intentos de sintetizar una hidroxilapatita de Magnesio en nuestro laboratorio han fracasado. Igualmente no existe evidencia en la literatura de que tal compuesto exista. Si suponemos que el magnesio no puede formar estructura apatítica con los grupos PO_4^{3-} , la cantidad de este metal que nosotros detectamos ha de estar situada en la superficie cristalina de la apatita cálcica, ya que no se detectan otras especies con magnesio que puedan justificar las cantidades de este metal detectadas en nuestras muestras (sección 5.1.1.2) que, por otra parte, no da lugar a ninguna nueva banda en los espectros de absorción infrarroja.

El hecho de que el magnesio se sitúe en la superficie cristalina de la hidroxilapatita haría disminuir el tamaño de los cristales apatíticos con el contenido de magnesio, como se comprueba en la sección 5.1.4.2.3. y podría estar relacionado con el aumento de la temperatura de reacción entre la hidroxilapatita y el pirofosfato.

5.3.3.2. Cálculos tipo fosfato octacálcico

En la figura 140 se da la zona más característica del difractograma de rayos X del cálculo 12 que, como vimos, contenía fosfato octacálcico no-hexagonal. En este difractograma se observa una relativamente alta proporción de hidroxilapatita lo que indica que el cálculo original estaba formado por una mezcla de apatitas con mayor o menor grado de deficiencia y fosfato octacálcico no-hexagonal.

5.3.3.3. Cálculos de fosfato cálcico-magnésico

En la figura 141, se presenta la zona más característi

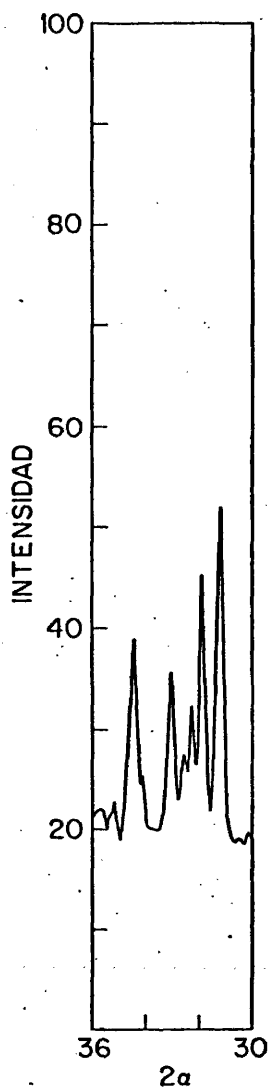


Fig. 140. Difractograma de rayos X de la muestra cuyo espectro IR se da en la Fig. 135.

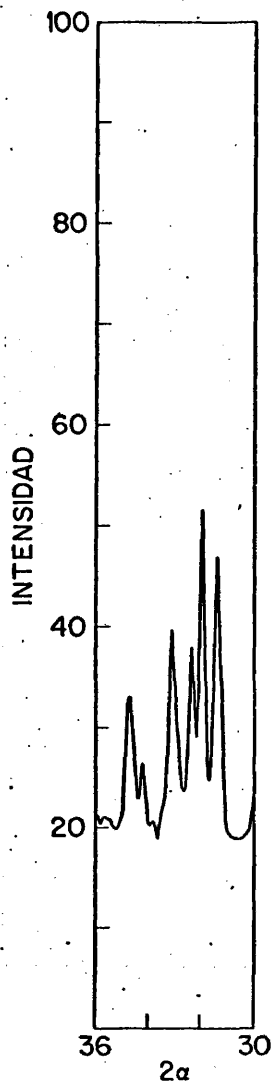


Fig. 141. Difractograma de rayos X de la muestra cuyo espectro IR se da en la Fig. 136.

ca del difractograma de rayos X de un cálculo de este grupo. Se observa la presencia de una proporción de hidroxilapatita relativamente alta junto con el β -ortofosfato. Como dijimos, los cálculos de este grupo contienen Witlokita, por lo que en el difractograma no deberían aparecer los picos correspondientes a la hidroxilapatita y sí los del pirofosfato. Esto se explica por el hecho de que la muestra original estaba formada, como en todos los casos estudiados hasta ahora, por una mezcla de apatitas y witlokita en diferentes proporciones. En efecto, en la figura 142 se muestra el difractograma de rayos X del cálculo 11 que está mayoritariamente compuesto por witlokita y que, por ello, solo presenta los picos característicos de β -ortofosfato mixto de Ca y Mg y del pirofosfato.

5.3.4. Proposición de fórmulas de las carbonato-apatitas de los cálculos

Para determinar las fórmulas promediadas de las carbonato-apatitas contenidas en los cálculos objeto de nuestro estudio hemos aplicado la ecuación [5.35] de 5.2.3.4., empleando los datos obtenidos de los difractogramas de rayos X. De esta forma se han determinado los valores de x totales, x_T , en los que están incluidos los valores x_C que expresan el contenido de iones CO_3^{2-} en las apatitas. Las relaciones $[\text{HA}] / [\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$ se han corregido en todos los casos usando la curva de la figura 131 (sección 5.2.3.2.3.) que, como vimos, relaciona la intensidad de la línea $2\alpha=31,95^\circ$ con el contenido en magnesio de las muestras.

En todos los casos el valor de x_T obtenido ha de ser modificado ya que, como vimos en la sección 5.2.2. siempre una mayor o menor proporción de pirofosfato permanece incluido en la red apatítica a la temperatura de 750°C . Para obtener los valores verdaderos de x_T es preciso sumar el valor obtenido anteriormente una x adicional, x^{ad} , la cual se obtiene usando

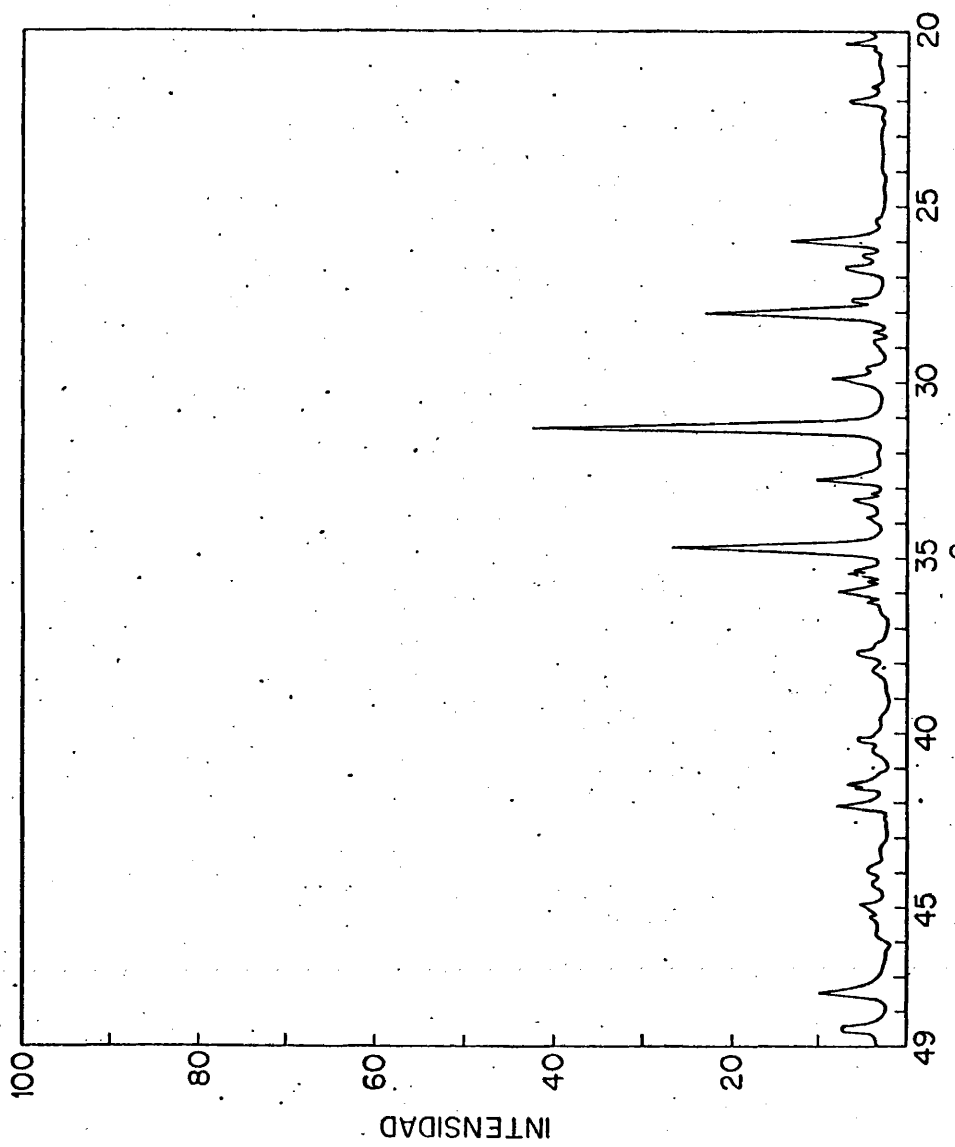


Fig. 142. Difractograma de rayos X de la muestra cuyo espectro se da en la Fig. 137.

la ecuación de calibrado dada por la ecuación [5.29] (sección 5.2.3.1.) y las expresiones:

$$P = 84.x_c + (x_T - 1) 254 + (4 - x_T) 310 (1 - x_c/4) \quad [5.36]$$

y

$$P = 84.x_c + (1 - x_T) \cdot 1004 + 930 x_T (1 - x_c/4) \quad [5.37]$$

donde P expresa el peso molecular total de los productos de calcinación. La ecuación [5.36] se emplea cuando el valor de x_T obtenido resulta mayor que la unidad, mientras que la ecuación [5.37] se usa cuando x_T resulta igual o menor que la unidad.

Así obtenemos los valores de x^{ad} para cada caso y, como el grado de deficiencia total, x_T , ha de ser $x_T = x_T + x^{ad}$ nos es posible conocer el grado de deficiencia promedio de los fosfatos apatíticos contenidos en las muestras estudiadas en este trabajo.

El valor de x_T representa la suma del grado de deficiencia dado por la proporción de iones PO_4H^{2-} presentes inicialmente en las muestras y de los 3/2 del número de estos iones que han sido sustituidos por iones CO_3^{2-} ; es decir,

$$x_T = x + 3/2 x_c$$

A partir de la relación molar $[HA] / [P_2O_7]$ y del desplazamiento de las líneas del difractograma de rayos X y de las muestras calcinadas; empleando la curva de la figura 130, determinamos la proporción de Mg^{2+} que sustituye al Ca^{2+} en las apatitas de los cálculos.

Con todos los resultados nos es posible dar fórmulas estructurales promedio para cada una de las apatitas de nuestros cálculos (tabla 5.XXVI).

De la observación de la tabla 5.XXVI puede deducirse

TABLA 5.XXVI

Fórmulas estructurales promedio de las apatitas contenidas en los cálculos renales

Muestra	Fórmula estructural promedio
1	$\text{Ca}_{8,89}\text{Mg}_{0,12}(\text{PO}_4)_{5,01}(\text{PO}_4\text{H})_{0,52}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,47}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,08}(\text{OH})_{1,17}\cdot 0,75(\text{H}_2\text{O})$
2	$\text{Ca}_{9,00}\text{Mg}_{0,18}(\text{PO}_4)_{5,18}(\text{PO}_4\text{H})_{0,82}(\text{OH})_{1,18}\cdot (\text{H}_2\text{O})$
3	$\text{Ca}_{9,01}\text{Mg}_{0,16}(\text{PO}_4)_{5,17}(\text{PO}_4\text{H})_{0,39}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,44}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,07}(\text{OH})_{1,32}\cdot 0,61(\text{H}_2\text{O})$
4	$\text{Ca}_{8,49}\text{Mg}_{0,20}(\text{PO}_4)_{4,69}(\text{PO}_4\text{H})_{0,15}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{1,16}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,19}(\text{OH})_{1,08}\cdot 0,74(\text{H}_2\text{O})$
5	$\text{Ca}_{8,90}\text{Mg}_{0,20}(\text{PO}_4)_{5,28}(\text{PO}_4\text{H})_{0,34}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,38}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,06}(\text{OH})_{1,41}\cdot 0,53(\text{H}_2\text{O})$
6	$\text{Ca}_{8,97}\text{Mg}_{0,20}(\text{PO}_4)_{5,17}(\text{PO}_4\text{H})_{0,50}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,32}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,05}(\text{OH})_{1,28}\cdot 0,66(\text{H}_2\text{O})$
7	$\text{Ca}_{9,08}\text{Mg}_{0,14}(\text{PO}_4)_{5,22}(\text{PO}_4\text{H})_{0,78}(\text{OH})_{1,22}\cdot 0,78(\text{H}_2\text{O})$
8	$\text{Ca}_{8,91}\text{Mg}_{0,17}(\text{PO}_4)_{5,08}(\text{PO}_4\text{H})_{0,39}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,52}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,09}(\text{OH})_{1,25}\cdot 0,66(\text{H}_2\text{O})$
9	$\text{Ca}_{8,97}\text{Mg}_{0,22}(\text{PO}_4)_{5,19}(\text{PO}_4\text{H})_{0,39}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,42}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,07}(\text{OH})_{1,33}\cdot 0,49(\text{H}_2\text{O})$
10	$\text{Ca}_{8,98}\text{Mg}_{0,15}(\text{PO}_4)_{5,13}(\text{PO}_4\text{H})_{0,57}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,30}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,05}(\text{OH})_{1,23}\cdot 0,64(\text{H}_2\text{O})$
11	$\text{Ca}_{7,83}\text{Mg}_{0,86}(\text{PO}_4)_{4,69}(\text{PO}_4\text{H})_{1,31}(\text{OH})_{0,69}\cdot 1,31(\text{H}_2\text{O})$
12	$\text{Ca}_{8,98}\text{Mg}_{0,13}(\text{PO}_4)_{5,11}(\text{PO}_4\text{H})_{0,66}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,22}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,04}(\text{OH})_{1,19}\cdot 0,77(\text{H}_2\text{O})$
13	$\text{Ca}_{8,87}\text{Mg}_{0,12}(\text{PO}_4)_{4,99}(\text{PO}_4\text{H})_{0,75}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,26}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,04}(\text{OH})_{1,08}\cdot 0,88(\text{H}_2\text{O})$
14	$\text{Ca}_{8,75}\text{Mg}_{0,17}(\text{PO}_4)_{4,93}(\text{PO}_4\text{H})_{0,57}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,50}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,08}(\text{OH})_{1,10}\cdot 0,82(\text{H}_2\text{O})$
15	$\text{Ca}_{8,58}\text{Mg}_{0,20}(\text{PO}_4)_{4,78}(\text{PO}_4\text{H})_{0,03}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{1,18}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,20}(\text{OH})_{1,17}\cdot 0,63(\text{H}_2\text{O})$
16	$\text{Ca}_{8,99}\text{Mg}_{0,22}(\text{PO}_4)_{5,21}(\text{PO}_4\text{H})_{0,49}(\text{CO}_3)^{\text{B}}_{0,30}(\text{CO}_3)^{\text{A}}_{0,05}(\text{OH})_{1,31}\cdot 0,64(\text{H}_2\text{O})$
17	$\text{Ca}_{9,00}\text{Mg}_{0,12}(\text{PO}_4)_{5,12}(\text{PO}_4\text{H})_{0,88}(\text{OH})_{1,12}\cdot 0,88(\text{H}_2\text{O})$

que el valor de x_T aumenta al aumentar el contenido de CO_3^{2-} de las muestras.

Todos los valores de x_T oscilan alrededor de un valor unidad, siendo las desviaciones máximas de 0,3.

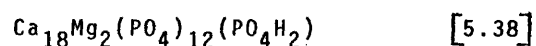
No obstante, los valores del grado de deficiencia x , originado por los iones PO_4H^{2-} presentes en las muestras su fren considerables oscilaciones al pasar de unas muestras a otras y alcanzan sus mínimos para las muestras conteniendo mayor proporción de CO_3^{2-} . Este hecho indica que el modelo propuesto por nosotros para la carbonato-apatita AB es consistente con los resultados aquí obtenidos.

Si comparamos los valores de x obtenidos para las mues tras que no contienen carbonato, vemos que aumentan al aumentar el contenido en Mg, indicando que la cantidad de este metal es proporcional al número de iones PO_4H^{2-} . Sin embargo, no se ha podido encontrar ninguna relación entre el contenido en CO_3^{2-} y el de Mg.

Dado que los cálculos (2,3,5,6,11 y 16) que presentan witlokita en su composición y que el cálculo número 12 contie ne cierta cantidad de fosfato octacálcico, siendo estos dos compuestos especies estequiométricas, y como quiera que los valores de x_T y de x son para estas muestras diferentes entre sí y, en el caso del cálculo número 12, menores al valor 2 del fosfato octacálcico, resulta evidente que cada cálculo está formado por una mezcla de fosfatos cálcicos apatíticos con va lores diferentes en los grados de deficiencia x y x_c , de mane ra que las fórmulas dadas en la tabla 5.XXVI representan un promedio de las fórmulas que, sin solución de continuidad, van desde la hidroxilapatita estequiométrica ($x=0$, $x_c=0$) hasta el fosfato octacálcico ($x=2$, $0 \leq x_c \leq 2$).

El análisis del cálculo número 11 mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, microscopía óptica y electrónica de barrido indica que este cálculo es

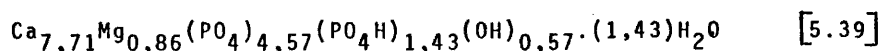
tá compuesto casi exclusivamente por witlokita de Mg. Obvia-
mente este compuesto no tiene una estructura apatítica (79)
y por ello la fórmula dada para él en la tabla 5.XXVI no es
la apropiada. En efecto, la fórmula de este compuesto es:



Por otra parte, la estequiometría dada en la fórmula
[5.38] según los datos disponibles en la literatura (79), es
tá bien definida; es decir no se han encontrado variaciones
en la composición de este compuesto.

La relación (Ca + Mg)/P para la fórmula dada en la
Tabla 5.XXVI correspondiente a este compuesto es, no obstan-
te, muy próximo al valor, 1,428 de la fórmula [5.38]. Otro
tanto ocurre con las relaciones Ca/P de ambas fórmulas, in-
dicando que las diferencias existentes entre ellas ($\text{PO}_4^{3-}/\text{PO}_4\text{H}^{2-}$,
 $\text{OH}^-/\text{PO}_4^{3-}$ y las moléculas de agua) se han de haber producido
por una transformación desde el compuesto apatítico a aquel
cuya estructura corresponde con la Witlokita de magnesio. Es
ta hipótesis se vé apoyada por los resultados obtenidos en
microscopía electrónica de barrido para las muestras forma-
das por mezclas en diferentes proporciones de este compues-
to y carbonatos-apatitas (2, 5 y 3).

Por otra parte, para una relación (Ca + Mg)/P = 1,428,
x tomaría un valor de 1,43 si la estructura fuera apatítica.
Supongamos que ello ocurre; entonces la fórmula correspon-
diente a esta Witlokita de magnesio con estructura apatíti-
ca sería:



donde tendría lugar el mecanismo resonante propio de las hi-
droxilapatitas no estequiométricas. Si para las relaciones

(Ca + Mg)/P y Ca/P de esta fórmula la estructura más estable fuera de la de la Witlokita de magnesio (como los datos experimentales confirman); la estructura apatítica evolucionaría hasta que las relaciones $[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{PO}_4\text{H}^{2-}]$ y $[\text{OH}] / [\text{PO}_4^3]$ fueran las de las fórmulas [5.38]. Para que esto ocurra es preciso que el equilibrio resonante se rompa en favor de la formación de moléculas de agua. Para obtener una relación $[\text{PO}_4^{3-}] / [\text{PO}_4\text{H}^{2-}] = 6$ es preciso que 0,57 moles de PO_4H^{2-} de la fórmula [5.39] se transformen en 0,57 moles de PO_4^{3-} . Se consumirían así los 0,57 grupos OH^- de [5.39] y las dos moléculas de agua resultantes, al no participar en ningún mecanismo resonante, quedarían libres. De esta forma el compuesto [5.39] quedaría transformado en una Witlokita de magnesio típica como la dada por la fórmula [5.38].

Nosotros postulamos entonces que la Witlokita de magnesio es un miembro más de la familia apatítica que, como en el caso del fosfato octacálcico, cristaliza en forma diferente a los demás miembros de la familia apatítica.

5.3.5. Discusión de todos los resultados anteriores

En la tabla 5.XXVII se dan las relaciones Ca/P y (Ca + Mg)/P de todas las muestras cuyas fórmulas promediadas se dan en la tabla 5.XXVI.

Se observa que todos los valores de las relaciones caen dentro del rango 1,33 - 1,66 de los fosfatos cálcicos apatíticos excepto los dos casos en que el contenido en carbonato es muy alto. Por otra parte, el cálculo II presenta una relación (Ca + Mg)/P de 1,448 muy próxima al valor 1,428 de la Witlokita de Magnesio. Las demás muestras que contienen una cierta proporción de este compuesto dan unas relaciones mayores de 1,428 dado que, en estos casos, la witlokita se presenta mezclada con fosfatos cálcicos apatíticos que frecuentemente presentan, además, sustituciones de CO_3^{2-} .

TABLA 5.XXVII

Relaciones Ca/P y (Ca + Mg)/P, expresadas en átomo-gra
mo, obtenidas de las fórmulas dadas en la Tabla 5.XXVI

Muestra	Ca/P	(Ca+Mg)/P
1	1,61	1,63
2	1,50	1,53
3	1,62	1,65
4	1,75	1,80
5	1,58	1,65
6	1,58	1,62
7	1,51	1,54
8	1,63	1,66
9	1,61	1,65
10	1,58	1,60
11	1,30	1,448
12	1,56	1,58
13	1,55	1,57
14	1,60	1,62
15	1,78	1,82
16	1,58	1,62
17	1,50	1,52

La muestra 12 que, como vimos, contiene una cierta proporción de fosfato octacálcico da una relación $(Ca+Mg)/P$ (1,58) superior al valor 1,333 del fosfato octacálcico, como era de esperar, ya que como en el caso de la mayor parte de los cálculos que contienen witlokita, este fosfato se presenta mezclado con carbonato-apatitas no-estequiométricas.

Si comparamos las relaciones $(Ca+Mg)/P$ y Ca/P de la tabla 5.XXVII con las obtenidas en la sección 5.1.1.2. (Tablas 5.I y 5.II) vemos que los valores están en buen acuerdo, excepto en los casos donde existe una cierta proporción de oxalato cálcico, donde las relaciones determinadas por absorción atómica son mayores que las obtenidas por el procedimiento propuesto por nosotros. Este hecho parece indicar que este procedimiento nos da unas relaciones Ca/P bastante próximas a las de las apatitas de los cálculos y que los procedimientos empleados usualmente pueden inducir a error cuando existan otras especies conteniendo calcio o fósforo junto con la fase apatítica.

Por otra parte, de la Tabla 5.XXVII puede deducirse que las relaciones Mg/P , obtenidas por nuestro método, son en general algo menores que las determinadas por los procedimientos convencionales, indicando que otras especies conteniendo magnesio han de existir en el cálculo, aunque en pequeñísimas proporciones.

De la Tabla 5.XXVI se puede deducir que el número de iones CO_3^{2-} por celdilla unidad contenido en las apatitas de los cálculos, es arbitrario, y varía desde un valor de 1,38 (1,18 en posición B y 0,2 en posición A) hasta ausencia total en algunas muestras. En las figuras 143-146 se representan cada una de las muestras en estudio dentro de los esquemas teóricos que se dieron en la sección 5.1.2.3. para las

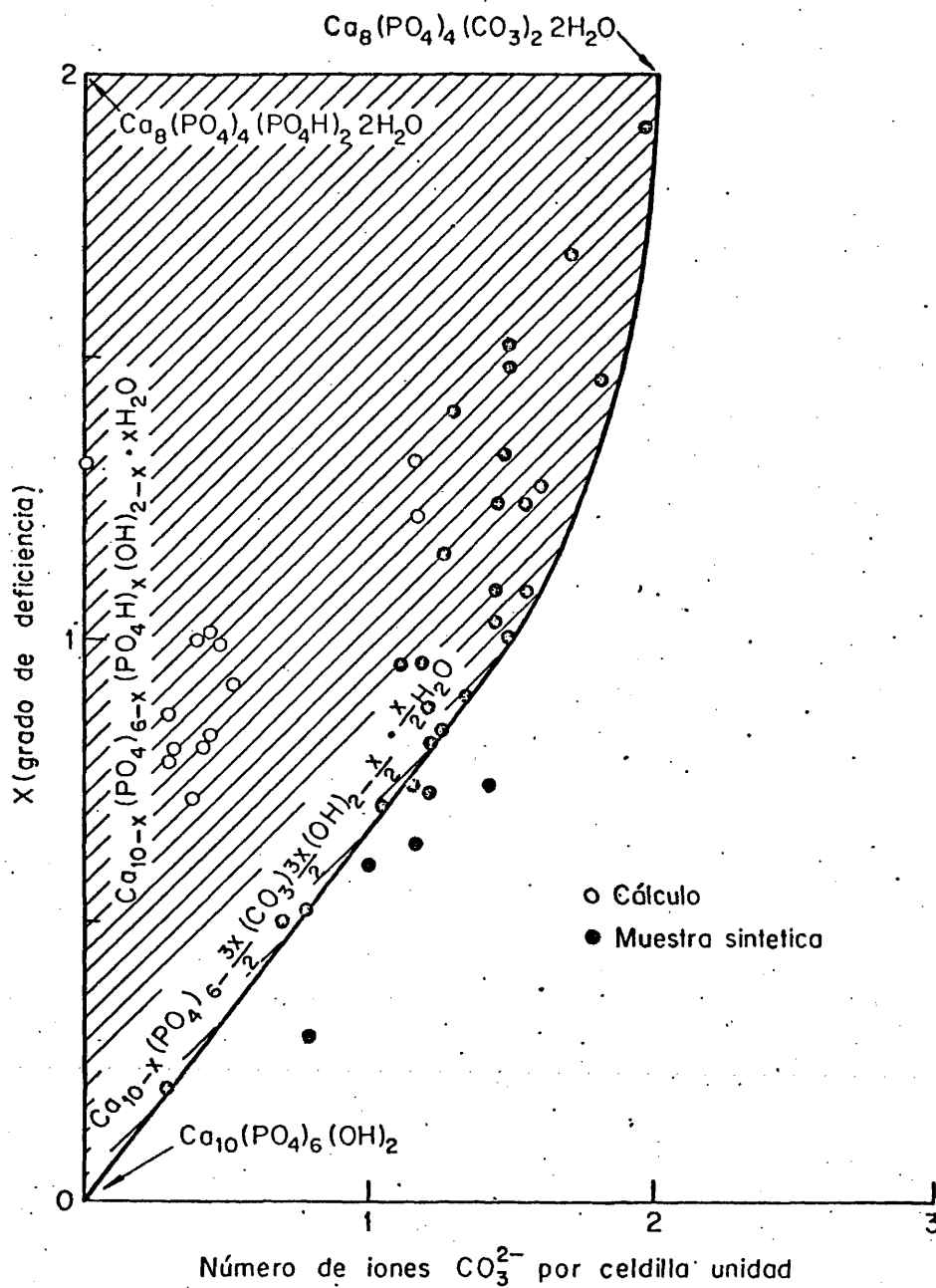


Fig. 143. Dominio teórico para las carbonato-apatitas B conteniendo los puntos experimentales.

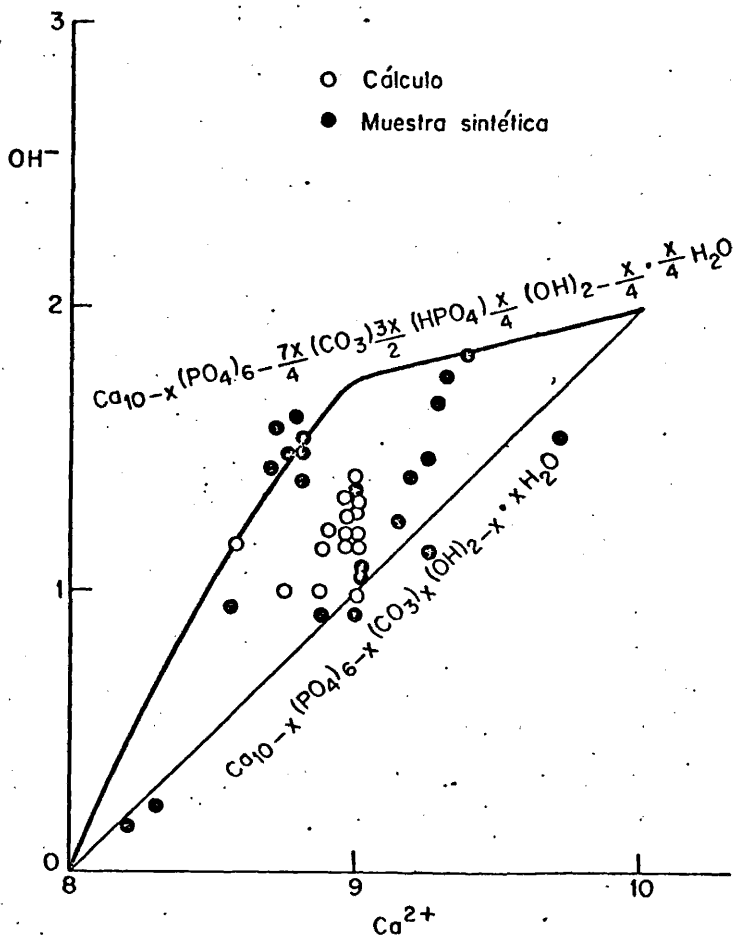


Fig. 144. Dominio teórico para la relación OH^-/Ca^{2+} de las carbonato-apatitas B, conteniendo los puntos experimentales.

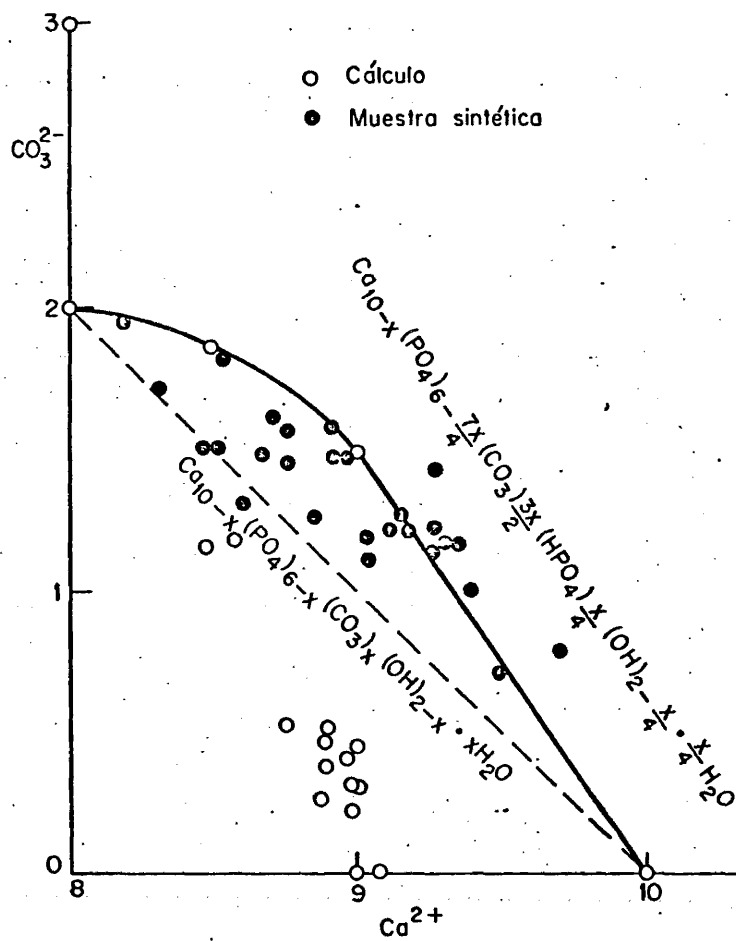


Fig. 145. Dominio teórico para la relación CO_3^{2-}/Ca^{2+} de las carbonato-apatitas B, conteniendo los puntos experimentales.

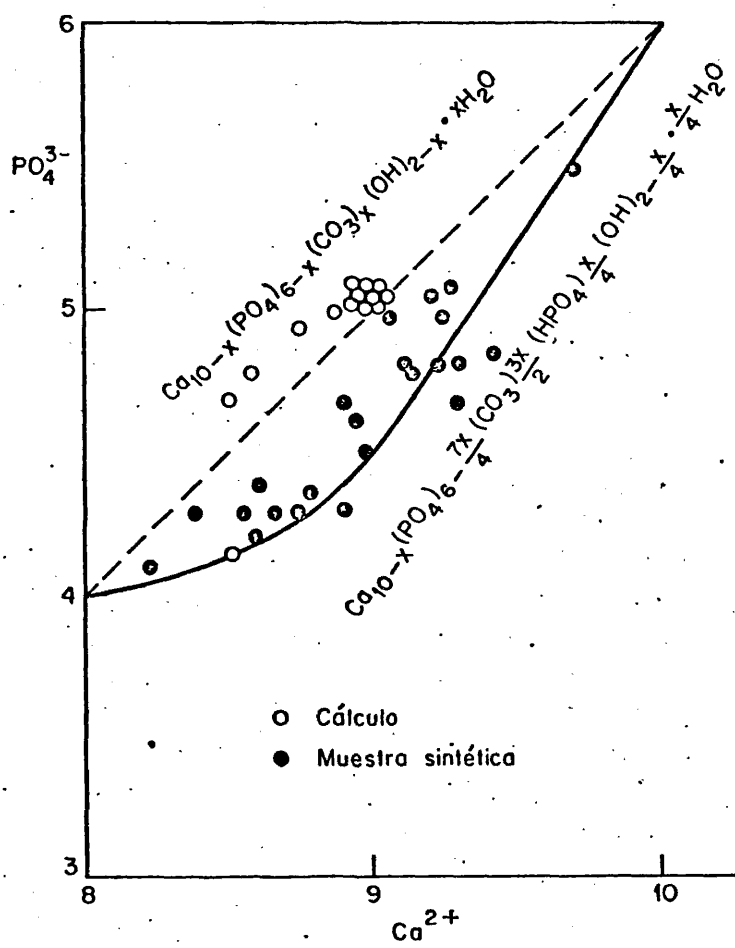


Fig. 146. Dominio teórico para la relación $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ de las carbonato-apatitas B, conteniendo los puntos experimentales.

relaciones x_T/n° de iones CO_3^{2-} por celdilla, $\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-$, $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ en las carbonatos-apatitas B.

Se puede observar (figura 143) que todas las carbonato-apatitas de los cálculos están contenidas dentro del área de todas las carbonatos-apatitas B posibles según el modelo propuesto para éstas por nosotros (sección 5.1.2.3.), indicando que tal modelo puede ser una buena representación de las carbonatos-apatitas contenidas en los cálculos renales. Esto se puede comprobar, además, en la figura 144, donde todas las muestras en estudio dan lugar a puntos situados dentro del área teórica, salvo en el caso del cálculo número 11, compuesto casi exclusivamente por witlokita de magnesio, y que por tanto no es apatítico, dando una relación $\text{OH}^-/\text{Ca}^{2+}$ fuera de escala. Este mismo efecto aparece en las gráficas de las figuras 145 y 146 que dan, respectivamente, las relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$. En estas dos últimas figuras puede observarse además que las muestras representadas caen todas fuera del área de las carbonato-apatitas sintéticas, como era de esperar con arreglo al modelo propuesto.

Finalmente en la figura 147 se presenta un esquema general, en tres dimensiones, donde se puede observar que mientras el contenido de Mg^{2+} prácticamente no influye en los valores de x y de x_c , los valores de estos últimos son inversamente proporcionales.

5.3.6. Medida de los parámetros de las celdillas de los fosfatos estudiados

Con el fin de estudiar la influencia que las diversas variables que hemos considerado en los fosfatos componentes de cálculos renales, ejercen sobre los parámetros cristalinicos de éstos, se han registrado diagramas de difracción de electrones de áreas seleccionadas empleando patrón de plata.

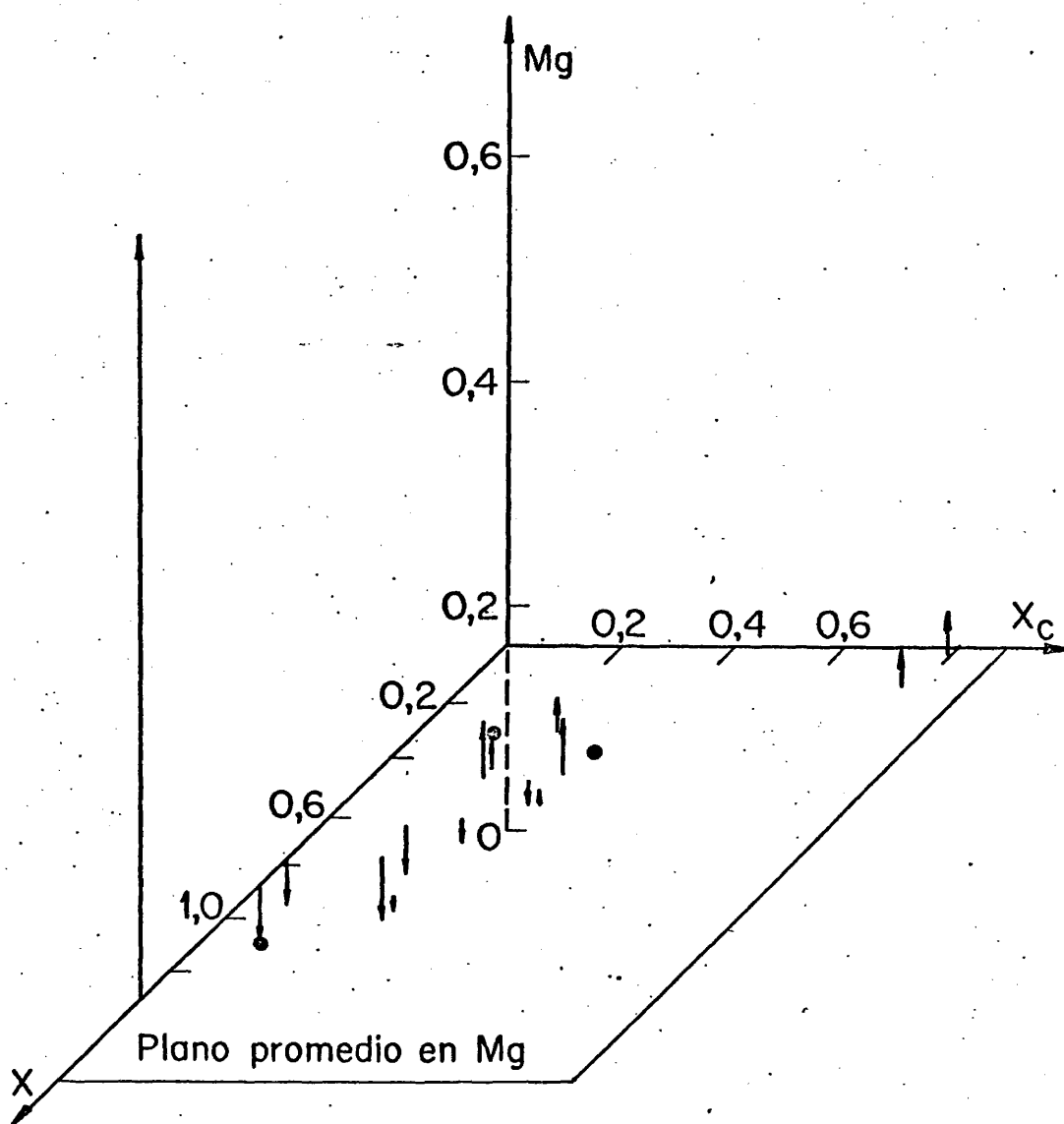


Fig. 147. Esquema general de las carbonato-apatitas de los cálculos.

En cada uno de los cálculos estudiados se han seleccionado un número suficientemente alto de muestras cuya distribución se ha realizado de acuerdo con la morfología que presentaban.

En la figura 50 se da el diagrama de difracción de electrones de un área formada por una región compacta de unidades U_2 como las descritas en la sección 5.1.4.1.1. de este trabajo. Esta microfotografía ha sido seleccionada en base a considerar que las regiones formadas por unidades U_2 son las que, con mucho, más frecuentemente se presentan en este tipo de cálculos. Pueden observarse anillos cuya anchura indica que los cristales apatíticos son muy pequeños, lo que es sin duda consecuencia de la presencia de carbonato y magnesio incluidos en la red apatítica. Este hecho se visualiza en las figuras 148 y 149; la primera de ellas que presenta anillos bien definidos cuyos puntos son fácilmente identificados ha de corresponder a una región de cálculo cuyo contenido en magnesio y CO_3^{2-} sea pequeño y cuyo grado de deficiencia sea relativamente bajo. En la figura 149 presentamos el caso contrario.

A partir de los valores de los espaciados medidos con el comparador de placas y, considerando que las apatitas pertenecen al sistema hexagonal, hemos determinado los valores de los parámetros de la celdilla usando la expresión [5.15] de la sección 5.1.3. de este trabajo, así como el volumen de la celdilla determinado a partir de estos parámetros.

Los valores de estas constantes obtenidos para las apatitas de este grupo son muy diferentes entre sí; estos valores oscilan entre los límites siguientes:

$$\text{MINIMO } c = 6,820, \quad a = b = 9,280 \text{ \AA} \quad V = 587,59 \text{ \AA}^3$$

$$\text{MAXIMO } c = 6,926, \quad a = b = 9,422 \text{ \AA} \quad V = 614,84 \text{ \AA}^3$$

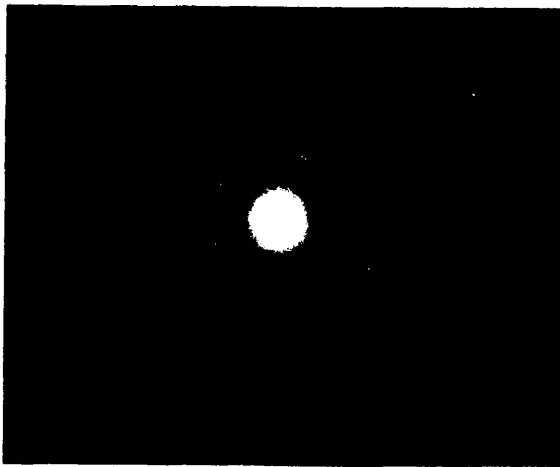


Fig. 148.- DDE de una región de un cálculo formado por fosfatos apatíticos con baja proporción de Mg^{2+} , CO_3^{2-} y alta estequiometría.

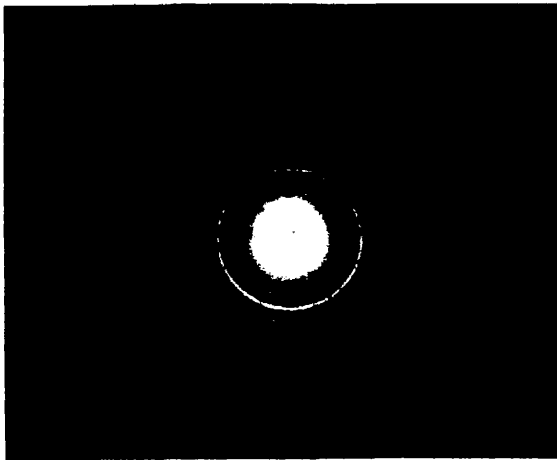


Fig. 149.- DDE de una región de un cálculo formado por fosfato apatítico con alta proporción de Mg^{2+} , CO_3^{2-} y baja estequiometría.

Estos valores, al igual que todos los que se discuten en esta sección se obtienen promediando los obtenidos para un número suficientemente elevado de subregiones que conforman las regiones compactas de unidades U_2 . Como quiera que los valores calculados para cada una de estas subregiones difieren apreciablemente entre sí, se puede concluir que los factores que cambian los valores de los parámetros de la celdilla apatítica están distribuidos al azar; es decir, que cada cálculo renal está formado por un conjunto de apatitas cuyo grado de deficiencia y contenido en CO_3^{2-} y Mg^{2+} , variables estas que como veremos más adelante son responsables de las distorsiones de la red apatítica, varían sensiblemente de una subregión a otra.

Con objeto de comprobar la exactitud de los que acabamos de decir, señalaremos que los valores de los parámetros de la celdilla de todas las subregiones investigadas del cálculo número 4, cuyo contenido promedio en CO_3^{2-} se acerca mucho al valor máximo teórico y cuyo grado de deficiencia promedio es muy bajo, hechos estos que indican una gran homogeneidad de estas variables en todo el cálculo, son prácticamente los mismos.

Cuando el método que acabamos de describir es aplicado a las bolas apatíticas, encontramos en general valores de los parámetros cristalinos muy por debajo de los correspondientes a la hidroxilapatita estequiométrica ($c=6,884$; $b=a=9,418$; $V=610,254$); aunque estos valores son relativamente uniformes, indicando que las variables que afectan las dimensiones de la celdilla unidad apatítica deben tomar, en estos casos, valores bastante similares.

Hemos estudiado la variación de las dimensiones de la celdilla apatítica con el grado de deficiencia, usando para ello hidroxilapatitas sintéticas con grados de deficiencia

conocidos y en los que no existen sustituciones ni de CO_3^{2-} , ni de cualquier otro ión. Los valores del grado de deficiencia ensayados están comprendidos entre $x=0$ y $x=2$ y los valores de los parámetros cristalinos obtenidos por difracción de rayos X y de electrones de estas muestras están representados en la figura 150. Puede observarse que el parámetro c disminuye monotonamente para valores crecientes del grado de deficiencia x , entre 0 y 2. Este hecho queda explicado considerando los dos siguientes factores:

1°.- Al aumentar el grado de deficiencia, aumenta el número de moléculas de agua y de iones OH situados oblicuamente al eje c . Consecuentemente, la proyección promediada de los enlaces OH (tanto de las especies OH propiamente dichas como de aquellas que pertenecen a las moléculas de agua) sobre el eje c disminuye con el valor de x y, por tanto, es lógico suponer que el parámetro c , promediado a todas las celdillas, decrezca.

2°.- Como se sabe, al crecer el grado de deficiencia se producen huecos de calcio en los planos intermedios entre cada par de planos reticulares consecutivos (figura 67, sección 5.1.4.1.2.3.). Este fenómeno confiere, como vimos, a los cristales apatíticos grados de libertad adicionales en su crecimiento respecto al crecimiento rectilíneo a lo largo del eje c que tiene lugar cuando la apatita es estequiométrica. Pero, además, la existencia de huecos de calcio da lugar a un acercamiento longitudinal en promedio de todos los planos reticulares; es decir, una reducción del parámetro.

Estos dos factores justifican plenamente la forma de la curva obtenida para la variación del eje c con la deficiencia. En efecto, hemos dicho que cuando el valor del grado de deficiencia x aumenta desde 0 hasta 1, el % de resonancia aumenta también; y no existen situaciones estáticas de los grupos OH o de las moléculas de agua.

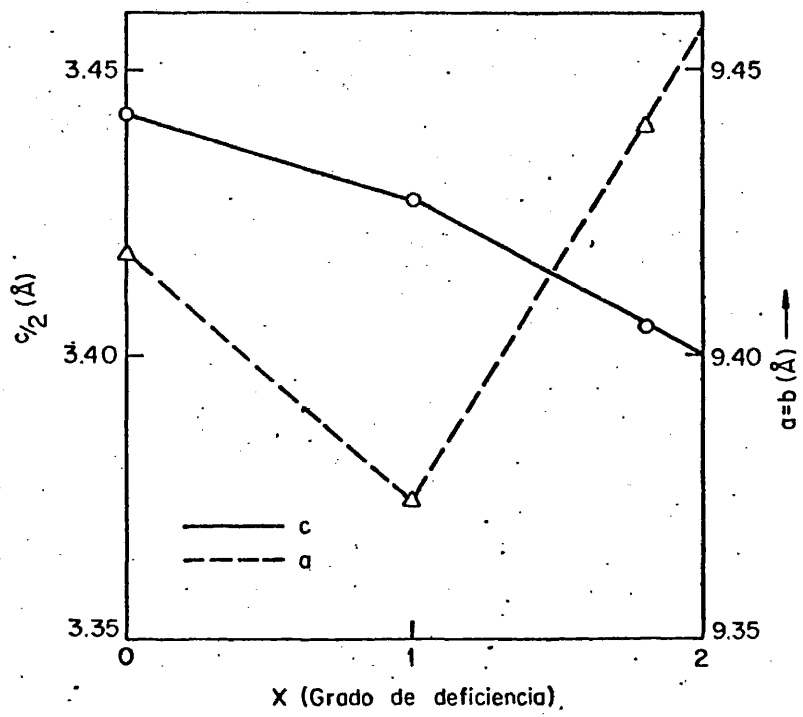


Fig. 150

Ha sido demostrado que los grupos OH de la hidroxilapatita estequiométrica forman puentes de hidrógeno lineales con los átomos de oxígeno de los grupos PO_4^{3-} que los rodean. Por otra parte, medidas del dicroísmo de la banda ν OH de la hidroxilapatita estequiométrica utilizando radiación polarizada (101) demuestran que la orientación promedio de los grupos OH es a lo largo del eje c. Este hecho indica la existencia de una rotación continua de los grupos OH^- en la hidroxilapatita estequiométrica (87), situación que es equivalente a la resonancia de los protones en los compuestos no estequiométricos. Por todo esto, en el tramo a de la figura 150, queda eliminado el primero de los factores que tendían a disminuir el parámetro c y solo actúa el segundo; como consecuencia, la pendiente de la recta a es menor que la del tramo b, donde, conforme aumenta el valor de x, aumenta el número de situaciones estáticas de grupos OH oblicuos y de moléculas de agua; es decir, interviene también el primer factor.

Por otra parte, la variación del parámetro a (=b) que se da en la figura 150, muestra dos tramos cuyas pendientes tienen signos contrarios (c y d). La interpretación de este hecho es clara teniendo en cuenta que el tanto por ciento de resonancia aumenta de 0 a 1 (zona en la que el parámetro a (=b) disminuye) y después decrece hasta hacerse nulo cuando $x=2$ (zona en la que el parámetro a (=b) aumenta), puesto que situaciones resonantes implican configuraciones atómicas más estables, siendo el factor de estabilización los enlaces de hidrógeno que sucesivamente se van formando entre la molécula de agua y los tres grupos PO_4^{3-} que la rodean. De esta forma, el proceso resonante da lugar a una contracción en la sección eficaz del canal apatítico.

Cuando el tanto por ciento de resonancia disminuye (tramo d, figura 150) el número de iones PO_4H^{2-} estáticos, en los que el enlace O-H (PO_4H^{2-}) es aproximadamente paralelo al plano reticular, tiende a aumentar y, por tanto, a incrementar

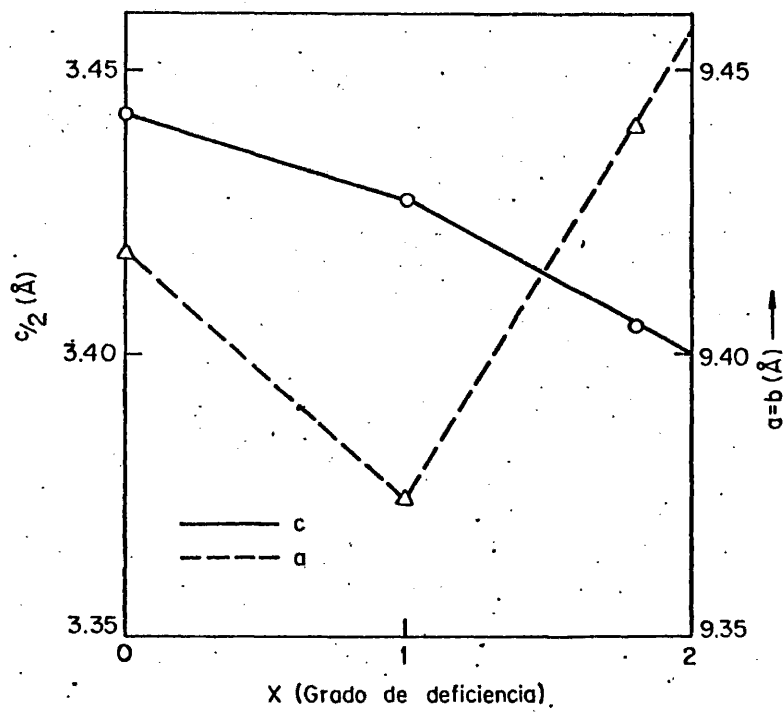


Fig. 150

Ha sido demostrado que los grupos OH de la hidroxilapatita estequiométrica forman puentes de hidrógeno lineales con los átomos de oxígeno de los grupos PO_4^{3-} que los rodean. Por otra parte, medidas del dicroísmo de la banda ν OH de la hidroxilapatita estequiométrica utilizando radiación polarizada (101) demuestran que la orientación promedio de los grupos OH es a lo largo del eje c. Este hecho indica la existencia de una rotación continua de los grupos OH⁻ en la hidroxilapatita estequiométrica (87), situación que es equivalente a la resonancia de los protones en los compuestos no estequiométricos. Por todo esto, en el tramo a de la figura 150, queda eliminado el primero de los factores que tendían a disminuir el parámetro c y solo actúa el segundo; como consecuencia, la pendiente de la recta a es menor que la del tramo b, donde, conforme aumenta el valor de x, aumenta el número de situaciones estáticas de grupos OH oblicuos y de moléculas de agua; es decir, interviene también el primer factor.

Por otra parte, la variación del parámetro a (=b) que se da en la figura 150, muestra dos tramos cuyas pendientes tienen signos contrarios (c y d). La interpretación de este hecho es clara teniendo en cuenta que el tanto por ciento de resonancia aumenta de 0 a 1 (zona en la que el parámetro a (=b) disminuye) y después decrece hasta hacerse nulo cuando x=2 (zona en la que el parámetro a (=b) aumenta), puesto que situaciones resonantes implican configuraciones atómicas más estables, siendo el factor de estabilización los enlaces de hidrógeno que sucesivamente se van formando entre la molécula de agua y los tres grupos PO_4^{3-} que la rodean. De esta forma, el proceso resonante da lugar a una contracción en la sección eficaz del canal apatítico.

Cuando el tanto por ciento de resonancia disminuye (tramo d, figura 150) el número de iones PO_4H^{2-} estáticos, en los que el enlace O-H (PO_4H^{2-}) es aproximadamente paralelo al plano reticular, tiende a aumentar y, por tanto, a incrementar

6. CONCLUSIONES

1) Los fosfatos de los cálculos renales son, en general, del tipo apatítico, presentando las siguientes variables fundamentales: contenido en carbonato, grado de deficiencia y contenido en magnesio.

Determinados valores del grado de deficiencia dan lugar a estructuras cristalinas diferentes de la apatítica, como son los fosfatos octacálcicos. En general, los fosfatos de los cálculos son mezclas de los compuestos que resultan de asumir todos los valores posibles a estas variables.

2) Los iones carbonato se sitúan en la red cristalina de las apatitas en dos posiciones diferentes: Sustituyendo a grupos PO_4H^{2-} o a iones OH^- . La proporción entre estos dos tipos de sustituciones es prácticamente constante en todos los cálculos y aproximadamente igual a seis. El contenido en carbonato tiende a disminuir la cristalinidad de la apatita y el mismo efecto produce el aumento del grado de deficiencia.

Los cationes magnesio se adsorben sobre la superficie de los cristales al mismo tiempo que un par de protones. Cuanto mayor es el contenido de magnesio menor es el tamaño de los cristales.

3) En las apatitas de los cálculos tiene lugar un fenómeno resonante por el cual los dos sistemas $(\text{PO}_4^{3-}, \text{H}_2\text{O})$ y $(\text{PO}_4\text{H}^{2-}, \text{OH}^-)$ se interconvierten continuamente entre sí. El número de estos sistemas aumenta conforme el grado de deficiencia varía de 0 a 1. A partir de este valor, tiende a disminuir hasta anularse cuando el grado de deficiencia es 2 (fosfato octacálcico).

4) Todos los fosfatos de calcio y magnesio de los cálculos se pueden considerar como miembros de una misma familia apatítica en la que, cuando el grado de deficiencia es próximo al valor 1,3 y el contenido de magnesio es suficientemente elevado, se generan las especies witloquíticas.

5) La micromorfología de los fosfatos apatíticos de los cálculos renales está determinada por las variables ya citadas y fundamentalmente, por el entramado orgánico del cálculo: Se presentan formando regiones compactas, compuestas de bloques de tamaño variable o como bolas más o menos bien definidas cuyos diámetros son también variables. Las especies witloki-ticas se presentan como láminas cuadrangulares que suelen apilarse dando la apariencia de cristales prismáticos gruesos.

6) El crecimiento de los cristales apatíticos de los cálculos se lleva a cabo según el siguiente mecanismo:

1.- Crecimiento longitudinal a lo largo del eje c,

2.- Reunión de las unidades así formadas en paquetes (crecimiento transversal) prismáticos cuadrangulares cuya relación L/A es prácticamente constante. La reunión de unos cristales con otros se lleva a cabo a través de ciertos "intermediarios orgánicos" que formarían enlaces con los átomos de calcio de la fase mineral. Los cristales de apatita deficientes en calcio tienen grados de libertad adicionales en su crecimiento a lo largo del eje c, pudiendo llevarse a cabo en fases no rectilíneas, lo cual les permite adoptar formas morfológicas redondeadas u ondulantes.

7) Las dimensiones de la celdilla unidad hexagonal de las apatitas se ven afectadas por las variables que determinan su composición de la siguiente forma:

1.- Deficiencia en calcio. Al aumentar el grado de deficiencia, el parámetro c disminuye continuamente, mientras que el parámetro a (=b) primero disminuye ($0 < x < 1$) para después aumentar en la región $1 < x < 2$.

2.- Los parámetros cristalográficos de la celdilla unidad de la hidroxilapatita estequiométrica aumentan con el contenido

en carbonato ocupando los sitios de los iones PO_4H^{2-} (posición B). Cuando la cantidad de carbonato en posición B es máxima, estos parámetros toman los siguientes valores: $a (=b) = 9,446 \text{ \AA}$, $c = 6,923 \text{ \AA}$.

8) Se han puesto a punto métodos físico-químicos para la determinación del contenido en carbonato, magnesio y grado de deficiencia.

9) El pirofosfato formado al calentar las apatitas deficientes queda incluido en la red dando lugar a una disminución de la sección eficaz del canal apatítico, aunque no afecta a las dimensiones de la celdilla unidad.

10) Hemos realizado el estudio comparativo de las hidroxilapatitas de estroncio, bario, calcio y plomo con el fin de establecer un modelo consistente de la estructura y espectro vibracional de las apatitas de los cálculos renales. Este estudio nos ha llevado a las siguientes conclusiones:

- a. Los grupos OH^- forman puentes de hidrógeno lineales con los oxígenos de los grupos PO_4^{3-} que los rodean.
- b. En las apatitas deficientes tiene lugar un mecanismo continuo de migraciones protónicas que estabilizan la estructura. Cuando las dimensiones de la celdilla unidad son demasiado grandes, tal mecanismo deja de ocurrir y no se forman compuestos no-estequiométricos.
- c. Las causas que determinan los valores de los desplazamientos de las frecuencias de vibración de valencia y de liberación de los grupos OH^- de las apatitas son las mismas: La interacción por puentes de hidrógeno lineales con los iones PO_4^{3-} .
- d. El grupo puntual de simetría al que pertenece el ión PO_4^{3-} en las apatitas depende del radio iónico del catión.

7. BIBLIOGRAFIA

- 1.- J. HUTTNER, II. Jenaer Harnstein-Symposium 1971. Actas del Congreso, pág. 144.
- 2.- L.W. LATOWSKY, J. Urol. 49, 720 (1943).
- 3.- B. Esteban, L. Cifuentes, A. Rapado y M. Cortés, Arch. Esp. Urol. 22, 35 (1969).
- 4.- D.E. Beischer, J. Urol. 73, 653 (1955).
- 5.- J. Bellanato, L. Cifuentes Delatte, A. Hidalgo y M. Santos, Renal Stone Research Symp., pág. 237, Madrid (1972).
- 6.- P. Haux y S. Natelson, Microchem. J. 15, 126 (1970).
- 7.- I. Sücker, Ärztl. Lab. 9, 260 (1963).
- 8.- E. Takasaki, Calcif. Tiss. Res. 7, 232 (1971).
- 9.- Y. Ch. Tsay, J. Urol. 86, 838 (1961).
- 10.- L. Cifuentes Delatte, A. Hidalgo, J. Bellanato y M. Santos, Renal Stone Research Symp., pág. 220, Madrid (1972).
- 11.- L. Cifuentes Delatte, A. Rapado, M. Santos and M.L. Traba, Rev. Clin. Esp. 131, 181 (1973).
- 12.- L. Cifuentes Delatte, J.L.R. Miñón, M. Santos y M.L. Traba, J. Urol, 116, 398 (1976).
- 13.- C. Lagergren, Act. Radiol. Supp. 113 (1956).
- 14.- K. Lonsdale, P.J. Sutor, S.E. Wooley, Brit. J. Urol. 40, 33 (1968).
- 15.- P.J. Sutor y S.E. Wooley, Brit. J. Urol. 43, 268 (1971).
- 16.- F. Catalina y L. Cifuentes-Delatte, Arch. Esp. Urol. 24, 147 (1971).
- 17.- E. Somacarrera y J. Alonso, Renal Stone Research Symp., pág. 264, Madrid (1972).
- 18.- W.H. Boyce, National Acad. Sci., Washington, D.C. 97 (1972).

- 19.- W. Dosch y C. Koestel., Zschr. Urol., 68, 25 (1975).
- 20.- R.S. Malek y W.H. Boyce, J. Urol. 117, 336 (1977).
- 21.- A.S. Meyer, B. Finlayson y L. Dubois, Brit. J. Urol., 43, 154 (1971). Estos autores señalan también que los fosfatos apatíticos se presentan formando bloques, aun que dan poca información adicional.
- 22.- M. Spector, N.M. Garden y S.N. Rous, Urolithiasis Research Symp., Davos, pág. 355 (1976).
- 23.- L.C. Herring, J. Urol. 88, 545 (1962).
- 24.- E.L. Prien, J. Urol. 89, 917 (1963).
- 25.- D.J. Sutor, S.E. Wooley and J.J. Illigworth, Brit. J. Urol. 46, 393 (1974).
- 26.- C.Y.C. Pak, J. Clin. Invest. 48, 1914 (1969).
- 27.- C.Y.C. Pak, E.C. Diller, G.W. Smith, Proc. Soc. Exper. Biol. Med. 130, 753 (1969).
- 28.- C.Y.C. Pak, E.D. Eanes y B. Ruskin, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 68, 1456 (1971).
- 29.- L. Winand, Ann. de Chim. 6, 941 (1961).
- 30.- Y. Zizuca, K. Ohashi, Bull. Tokyo. Dent. Coll. 10, 183 (1969).
- 31.- J.C. Hengebaert, Soc. Chim. Fr. 2923 (1970).
- 32.- P.W. Arnold, Trans. of Farad. Soc. 46, 1061 (1950).
- 33.- R. Wallaey, C.R. Acad. Sci. Paris, 183 (1954).
- 34.- G. Bonel y G. Montel, Reactivity of Solid (5th International Symposium, Munich, 1964).
- 35.- C.H. Fiske y Subbarow, J. Biol. Chem. 66, 375 (1925).
- 36.- C.C.J. Roothaan, Rev. of Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- 37.- J.A. Pople y G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, 5136 (1965).
- 38.- J.A. Pople, D.P. Santry y G.A. Segal, J. Chem. Phys. 43, 5129 (1965).

- 39.- L.D. Landau y E.M. Lifshitz, Física Teórica III. Mecánica Cuántica. Teoría no-relativista. Cap. I (1970).
- 40.- J.D. Lewis, T.B. Malloy, J.R. Taina, H. Chao y J. Laane, J. Mol. Structure, 12, 427 (1972).
- 41.- C.C. Lin y J.D. Swalen, Rev. of Mod. Phys. 31, 841 (1959).
- 42.- W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski, Spectrochem. Acta, 17, 857 (1961).
- 43.- W.G. Fateley, R.K. Harris, F.A. Miller y R.E. Witkowski, Spectrochem. Acta, 21, 231 (1965).
- 44.- J.P. Mathieu: Spectres de Vibration et Simétrie. Cap. VIII (1945).
- 45.- L. Cifuentes-Delatte, Rev. Clin. Esp, 94, 345 (1965).
- 46.- I. Petrov, B. Soptrajanov y K. Stojanova, Experientia 25, 693 (1969).
- 47.- R.Z. Legeros, W.P. Shirra, M.A. Miravite y J.P. Legeros: Colloques Internationaux, C.N.R.S. (1973).
- 48.- M.J. Glimcher, Rev. of Mod. Phys. 31, 359 (1969).
- 49.- E.E. Berry, J. Inorg. Nucl. Chem, 29, 317 (1967). También Kühn ha señalado esta fórmula general para las apatitas, aunque sin considerar las moléculas de agua (G. Kühn: J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2127 (1967)).
- 50.- Ver por ej.: W.H. Boyce y F.K. Garvey, J. Urol. 14, 213 (1956) y las citas que contiene.
- 51.- A. R. Spector, A. Gray y E.L. Prien, Investigative Urol. 13, 387 (1976).
- 52.- A.S. Posner, A. Perloff y A.F. Diorio, Acta Cryst., 11, 308 (1958).
- 53.- M.A. Kay, R.A. Young y A.S. Posner, Nature, 204, 1050 (1964).
- 54.- R.J. Handwick y P. Hoffmann, J. Chem. Phys. 17, 1166 (1949).

- 55.- J.L. Meyer, J.S. Erick y G.H. Namcollas, *Calcif. Tissue Res.* 10, 91 (1972).
- 56.- D.R. Tavaes, *Nature*, 200, 1312 (1963).
- 57.- W.M. Bhatnagar. *Experientia*, 24, 765 (1968).
- 58.- W.M. Bhatnagar. *Experientia*, 23, 10 (1967).
- 59.- C.B. Baddiel y E.E. Berry, *Spectrochem. Acta*, 22, 1407 (1966).
- 60.- B.B. Menzel y C.H. Amberg, *J. Colloid and Interface Sci.* 38, 256 (1972).
- 61.- P.F. González-Díaz y A. Hidalgo, *Spectrochim. Acta* 32A, 631 (1976).
- 62.- G. Bonel y G. Montel, *C.R. Acad. Sci. Paris.* 258C, 923 (1964).
- 63.- A. Hidalgo y P.F. González-Díaz, *C.R. Acad. Sci. Paris.* 280B, 563 (1975).
- 64.- P.F. González-Díaz y M. Santos, *J. Sol. State. Chem.* 23, N°3. (Enero 1978).
- 65.- W.E. Brown, *Nature* 196, 1048 (1962).
- 66.- E.E. Berry y C.B. Baddiel, *Spectrochem. Acta.* 23A , 1781 (1967).
- 67.- L. Cifuentes-Delatte, P. Carmona, J. Bellanato, M. Santos y A. Hidalgo, *Third International Workshop on Phosphates and other Minerals. Madrid, Julio 1977.*
- 68.- P.F. González-Díaz y A. Hidalgo, *Opt. Pur. y Apl.* 8, 51 (1975).
- 69.- R.Z. Legeros, *Ph. D. Thesis (New York University, 1967).*
- 70.- J.C. Elliot, *Ph. D. Thesis (Londres, 1964).*
- 71.- G. Bonel, J.C. Labarthe, C. Vignoles, *Physico-Chimie et Cristallographie des apatites d'intéres biologique, Paris, 10-15 September, 1973, Editions du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (1975).*

- 72.- G. Kühn y W.H. Nebergall. Zeithschr. Anorgan. allg. Chemie 324, 313 (1963).
- 73.- P.F. González-Díaz. Tesis Doctoral. Universidad Complutense Madrid (1974).
- 74.- W.H. Nebergall y G. Kühn, Naturwiss. 47, 254 (1960).
- 75.- M. Santos y P.F. González-Díaz, Inorg. Chem. 16, 2131 (1977).
- 76.- E.J. Conway, Microdiffusion analysis and volumetric error. Crosby Lockwood and Son Ltd. Londres (1939).
- 77.- W. Buerger, X-Ray Crystallography .Ed John Wiley and Sons, Inc., N.Y. London (1942).
- 78.- W.E. Brown, J.R. Lehr, J.P. Smith y A.W. Frazier, J. Am. Chem. Soc. 79, 5318 (1957).
- 79.- R. Gopal y C. Calvo, Can. J. Chem. 52, 1155 (1974).
- 80.- E. Hayek y H. Newesely, Mh. Chem. 89, 88 (1958).
- 81.- L. Cifuentes-Delatte y M. Santos, Brit. J. Urol. (1977).
- 82.- C.W. Anderson, R.A. Beebe y J.S. Kittelberger, J. Phys. Chem. 78, 1631 (1974).
- 83.- P.F. González-Díaz y A. Hidalgo, Opt. Pur. Apl. 8, 41 (1975).
- 84.- E. Hayek y H. Link, Physico-Chimie et Cristallographie des apatites d'interet biologique. C.N.R.S., 101, París (1973).
- 85.- P.F. González-Díaz, M. Santos, J. Bellanato, A. Hidalgo y L. Cifuentes-Delatte, Urolithiasis Research. Plenum Press N.Y. and London, 281 (1976).
- 86.- A. Hidalgo, M. Santos, J. Bellanato, P.F. González-Díaz, y L. Cifuentes-Delatte, Urolithiasis Research. Plenum Press N.Y. and London, 299 (1976).
- 87.- P.F. González-Díaz y A. Hidalgo. Spectrochim. Acta 32A, 1119 (1976).

- 88.- H.R. Oswald, *Helv. Chim. Acta.* 48, 600 (1965).
- 89.- B.O. Fowler, *Inorg. Chem.* 13, 194 (1974).
- 90.- V.M. Bhatnagar, *Experientia* 23, 697 (1967).
- 91.- P.F. González-Díaz y A. Hidalgo, *Opt. Pur. Apl.* 10, 51 (1977).
- 92.- G. Engel and W.E. Klee, *J. Sol. State Chem.* 5, 28 (1972).
- 93.- R.E. Rundle y M. Parasol, *J. Chem. Phys.* 20, 1487 (1952).
- 94.- R.C. Lord y R.E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* 21, 166 (1955).
- 95.- K. Nakamoto, M. Margoshes y R.E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 6480 (1955).
- 96.- S. Naray-Szabo, *Z. Kristallogr.* 75, 387 (1930).
- 97.- M. Mehmel, *Z. Kristallogr.* 75, 323 (1930).
- 98.- J.B. Hendricks, M.E. Jefferson y V.M. Mosley, *Z. Kristallogr.* 81, 352 (1932).
- 99.- L.J. Bellamy y A.J. Owen, *Spectrochim. Acta* 25A, 329 (1969).
- 100.- W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 14, 304 (1946).
- 101.- J.C. Elliott, *J. Dent. Res.* 41, 1251 (1962).

