

Estabilidad del carbonato de magnesio amorfo en función del pH y la temperatura

Sarah Bonilla-Correa (1*), Cristina Ruiz-Agudo (2), Maria P. Asta (1), Carlos Rodríguez-Navarro (1), Encarnación Ruiz-Agudo (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18002, Granada (España)

(2) Departamento de Química, Universidad de Konstanz, 78457 Konstanz, Alemania.

* corresponding author: sbonilla@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato de magnesio amorfo, pH, baja temperatura **Key Words:** Amorphous magnesium carbonate, pH, low temperature.

INTRODUCCIÓN

Numerosas investigaciones llevadas a cabo en las últimas décadas muestran que en ambientes naturales como entornos marinos, lagos, ríos o cuevas, los carbonatos de calcio y/o magnesio pueden formarse a partir de precursores amorfos siguiendo procesos de cristalización no clásica, siendo estos procesos fundamentales también en la formación de biominerales (Lippmann, 1973; Deelman, 2003). Gran parte de estos estudios se ha enfocado en comprender la formación, estabilidad y procesos de recristalización del carbonato de calcio amorfo (ACC) y de calcio y magnesio (ACMC) amorfos bajo una amplia variedad de condiciones ambientales. Las etapas iniciales en la formación del carbonato de magnesio han sido, comparativamente, mucho menos exploradas. Por ello, es necesario profundizar en los mecanismos de formación y cristalización del carbonato de magnesio amorfo (AMC) a bajas temperaturas (0-25°C), predominantes en ciertos entornos como lagos, cuevas, sistemas de agua subterránea o suelos. Estos procesos a baja temperatura desempeñan un papel crucial en la captura de CO₂ atmosférico y en la creación de depósitos sedimentarios que, con el tiempo, pueden convertirse en rocas carbonatadas, integrándose así en el ciclo global del carbono (p. ej. Morse & Mackenzie 1990).

Un estudio reciente en la cueva de Nerja sugiere que el AMC desempeña un papel crucial como un precursor en la formación de carbonatos cristalinos de Ca-Mg en los depósitos de "moonmilk", presentes en ambientes de baja temperatura (18,1 ± 0,1 °C en promedio anual) y pH cercano a la neutralidad (8,0 ± 0,2). En estos depósitos se ha identificado AMC, junto con fases cristalinas como huntita (CaMg₃(CO₃)₄) y dolomita (CaMg(CO₃)₂) (Bonilla-Correa et al., 2024). Este hallazgo motivó la investigación de la formación de AMC bajo diversas condiciones de pH y temperatura para evaluar su influencia en la estabilidad del AMC, con el objetivo de entender las condiciones que favorecen la aparición de las fases cristalinas huntita y dolomita, encontradas en conjunto con este precursor amorfo.

METODOLOGIA

La síntesis de AMC se realizó añadiendo una solución de MgCl₂ 0,1M a una velocidad de 0,1 ml/s en 100 mL de una solución de carbonato/bicarbonato (K₂CO₃ + KHCO₃) de igual concentración, ajustando la proporción para alcanzar el pH deseado (entre 10 y 11,25, Tabla 1), manteniendo constante la concentración de ion carbonato en solución (c[CO₃] = 0,044M). La composición de la solución de carbonato/bicarbonato se calculó con el software PHREEQC para fijar un pH y concentración total del carbonato. La titración se llevó a cabo con un sistema Metrohm Titrino 905, controlado por ordenador mediante el software Tiamo, monitorizando conductividad, transmitancia y pH de la solución. La síntesis se realizó a tres temperaturas (22, 18 y 10°C), manteniendo constantes las concentraciones de K₂CO₃ + KHCO₃ debido a la baja variación del pH con la temperatura (<0,05). El precipitado se secó a 40°C en condiciones de vacío y se caracterizó mediante: (1) espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) utilizando un espectrómetro FTIR de Agilent Cary 630 en el rango de frecuencia de 400-4000 cm⁻¹, resolución 2 cm⁻¹ y 100 acumulaciones; (2) termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un equipo TGA/DSC de Mettler-Toledo, en el rango de temperatura de 25-950 °C, velocidad de calentamiento de 10 K/min, flujo de aire de 120 mL/min; (3) microscopía electrónica de transmisión (TEM) usando un microscopio Thermo Fisher Scientific TALOS F200X del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada y (4) Resonancia Magnética Nuclear (NMR) en un espectrómetro de estado sólido Bruker

de 500 MHz utilizando la técnica Magic Angle Spinning (MAS) en el Centro de Instrumentación Científico-Técnica de la Universidad de Jaén (Jaén, España).

Tabla 1. Concentraciones totales del carbonato y bicarbonato de potasio y las cantidades mezcladas para obtener el pH deseado.

pH	Concentración [M]	K ₂ CO ₃ [mL]	KHCO ₃ [mL]
11,25	0,050	100	0
11,00	0,054	95	5
10,75	0,062	87	13
10,50	0,075	80	20
10,25	0,097	70	30
10,00	0,114	60	40

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las curvas de transmitancia, se identificaron tanto el momento de inicio de la nucleación del AMC como el periodo de estabilidad de dicha fase amorfa, para cada uno de los pHs y temperaturas ensayadas, antes de su transformación en la fase cristalina estable (nesquehonita, MgCO₃·3H₂O, en todos los casos). Se observó que, al disminuir el pH, el periodo de estabilidad del AMC disminuye, y por debajo de un pH de 10,35, la fase amorfa se vuelve inestable, transformándose inmediatamente en la fase cristalina. A menor temperatura, la formación del AMC es más lenta y su tiempo de estabilización es más corto, facilitando su transformación en nesquehonita. Estos resultados sugieren que el pH y la temperatura juegan un papel clave en el control de la estabilidad temporal del AMC, de forma que, en condiciones de pH elevado, es más fácil mantener estable el AMC, evitando su cristalización. A partir de estos resultados, y en comparación con el caso de la cueva de Nerja, donde se encontró AMC estable a una temperatura de 18,1 ± 0,1 °C y un pH de 8,0 ± 0,2, sugieren que la estabilidad de la fase amorfa podría no estar determinada exclusivamente por las condiciones fisicoquímicas de la solución a partir de la que precipita, sino por la presencia de compuestos orgánicos, posiblemente de origen bacteriano. Estos hallazgos sugieren que la formación de huntita y dolomita en la cueva no ocurre exclusivamente de manera abiótica, sino que es posible que compuestos orgánicos (posiblemente sustancias exopoliméricas, EPS, derivadas de la actividad microbiana) jueguen un papel crucial en su precipitación. Esto abre nuevas perspectivas para investigar el rol de los microorganismos presentes en este entorno, y cómo contribuyen al proceso de mineralización en sistemas de carbonatos mixtos de calcio y magnesio.

CONCLUSIONES

Nuestro estudio muestra que el pH es clave en la estabilidad del AMC, disminuye con el pH y la temperatura, de forma que se transforma instantáneamente en fases cristalinas a pH inferiores a 10,5 y a temperaturas ≤18 °C. La observación de AMC (junto con fases cristalinas de Ca y Mg) en ambientes naturales a pHs y temperaturas iguales o inferiores a 18°C, como en el caso de los *moonmilk* de la cueva de Nerja, parecen sugerir un papel importante de la actividad (micro)biológica en la mineralización de carbonatos de calcio y magnesio.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por el Ministerio de Ciencia e Innovación de España (PID2021-125305NB-I00), la Junta de Andalucía (EMERGIA20_38594), la Unidad de Excelencia Carbonatos de la Universidad de Granada y el grupo de investigación de fisicoquímica de la Dra. Cristina Ruiz-Agudo en Universidad de Kontanz, Alemania.

REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Ruiz-Agudo, E., Asta Andrés, M. P., Huber, L., Jiménez de Cisneros, C., and Liñán-Baena, C.: Non-Classical Crystallization in Moon-Milk Deposits in the Nerja Cave, Spain. EGU24, p.18784, DOI: 10.5194/egusphere-egu24-18784, 2024.
- Deelman, J. C. (2003). Low-temperature formation of dolomite and magnesite. Eindhoven: Compact disc publications.
- Lippmann, F. (1973). Crystal Chemistry of Sedimentary Carbonate Minerals. In: Sedimentary Carbonate Minerals. Minerals, Rocks and Inorganic Materials, vol 6. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-65474-9_2
- Morse, J. W., & Mackenzie, F. T. (1990). Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier.