

Papel de la sílice en la cristalización de carbonatos de calcio y magnesio a partir de precursores amorfos

Adrian Barry-Sosa (1*), Sarah Bonilla-Correa (1), Encarnación Ruiz-Agudo (1), Maria P. Asta (1)

(1) Departamento de Mineralogía y Petrología. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias. 18071, Granada (España)

* corresponding author: abarrysosa@ugr.es

Palabras Clave: Carbonato amorfo, Dolomitización, Mineralización baja temperatura, Cuevas. **Key Words:** Amorphous carbonates, Dolomitization, Low temperature mineralization, Caves.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente, el proceso de cristalización mineral se ha modelado como la acreción de iones alrededor de un centro de nucleación inicial. Sin embargo, en las últimas décadas se ha propuesto un modelo de cristalización alternativo “no clásico” (Putnis et al., 2021). Este último modelo propone que los procesos de cristalización estarían mediados por precursores amorfos de tamaños nanométricos que bajo condiciones termodinámicamente favorables se transformarían formando fases cristalinas estables (Putnis et al., 2021). En el caso de la formación de carbonatos a baja temperatura, como magnesita, calcita o aragonito, existen cada vez más evidencias de que la vía “no clásica” es la predominante, especialmente en procesos de biomineralización (Weiner y Addadi, 2011).

Las cuevas kársticas representan ejemplos de ambientes donde procesos de formación y transformación de carbonatos a baja temperatura ocurren activamente, lo que las convierte en laboratorios naturales excepcionales para investigar estos procesos. Los resultados de un estudio realizado por nuestro grupo han demostrado la formación de magnesita ($MgCO_3$) y dolomita ($MgCa(CO_3)_2$) a baja temperatura en depósitos tipo “moonmilk” de la Cueva de Nerja (Málaga) mediante rutas de formación no clásicas, originadas a partir de precursores amorfos de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC) (Bonilla-Correa et al., 2025a). Además, resultados experimentales han mostrado que el carbonato de magnesio amorfo (AMC) es inestable a valores de pH inferiores a 10,5 y recristaliza rápidamente en fases hidratadas como la nesquehonita $Mg(HCO_3)(OH) \cdot 2(H_2O)$ (Bonilla-Correa et al., 2025b). Dado que las aguas de goteo de la cueva de Nerja presentan un pH de $8,1 \pm 0,2$, la preservación de fases amorfas de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC) en depósitos de moonmilk solo sería posible si estas fases son estabilizadas eficazmente. En este contexto, el material exopolimérico segregado por los microorganismos residentes en la cueva y la sílice disuelta podrían desempeñar un papel fundamental en la estabilización de los carbonatos amorfos.

En este estudio presentamos resultados experimentales preliminares que tienen por objetivo evaluar el efecto de la sílice en la estabilidad de fases de carbonato amorfo. Partimos de la hipótesis de que tanto la sílice disuelta como la sepiolita identificada en las muestras de moonmilk de la Cueva de Nerja pueden actuar como fuentes de sílice capaces de estabilizar precursores amorfos de carbonato cálcico-magnésico (A(C)MC). Además, la sepiolita, como se ha comprobado en presencia de otros filosilicatos como la esmectita (Molnár et al., 2023), podría actuar como sustrato para la nucleación heterogénea, favoreciendo la posterior cristalización de dolomita y magnesita, y desempeñando así un papel clave en la mineralización de carbonatos de calcio y magnesio a partir de precursores amorfos.

MÉTODOS

Los experimentos se llevaron a cabo usando una unidad de titración automática (Titrino plus, Metrohm). Se prepararon una serie de soluciones de $CaCl_2$ y $MgCl_2$ que se añadieron de forma controlada a un reactor de teflón conteniendo un buffer de carbonato potásico a una temperatura constante de 22 °C. Para realizar esta serie de experimentos, se escogieron las siguientes proporciones de Mg:Ca: 1:0, 3:1, 2:1 y 1:1. Para cada proporción, se hicieron tres tratamientos, cada uno de ellos en triplicado: adición de silicio (0,05M Na_2SiO_3), adición de sepiolita y control (no se añadió ninguna fuente de silicio al buffer de carbonato de potasio). El progreso de la reacción se

siguió en tiempo real mediante la medida del pH, la turbidez, la conductividad y la concentración de calcio usando sondas situadas dentro del reactor. Inmediatamente tras finalizar cada uno de los experimentos, se filtró la solución resultante para obtener los amorfos resultantes. Esas fases amorfas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de infrarrojos (FTIR) y termogravimetría (TGA). Además, se usó difracción de rayos X (DRX) para verificar la ausencia de fases cristalinas en las muestras que contenían amorfos, y para identificar las fases cristalinas resultantes de la cristalización de dichos amorfos.

RESULTADOS PRELIMINARES

La medida de la turbidez permitió seguir el progreso de la reacción en tiempo real debido a que, al nuclear, aumenta la turbidez, y, por lo tanto, disminuye la transmitancia. La proporción Mg:Ca tuvo un efecto importante sobre la velocidad de nucleación, ya que, a mayor proporción de Ca, más rápido se produce la nucleación. Así, para los tratamientos 1:0 Mg:Ca, la solución comenzó a nuclear en torno a los 700 s, 400 s en el caso de la 3:1, 330 s para la 2:1 y 240 s para la 1:1. No se observó que la adición de sepiolita o sílice tuviese ningún efecto significativo sobre el tiempo inicial de nucleación. Sin embargo, las pendientes de las curvas de turbidez resultantes fueron apreciablemente menores en presencia de sepiolita en todas las proporciones Mg:Ca. Al cristalizar, se generó nesquehonita $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})\cdot 2(\text{H}_2\text{O})$, y en los tratamientos conteniendo calcio, se generó además monohidrocalcita ($\text{CaCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

INTERPRETACIÓN PRELIMINAR Y PERSPECTIVAS FUTURAS

Los resultados preliminares confirman el efecto del Mg sobre la estabilización de las fases amorfas carbonato, retrasando el tiempo de nucleación. Sin embargo, no se observó ningún efecto de la presencia de sílice y sepiolita en el tiempo de inicio de la nucleación, aunque las pendientes de las curvas tras la nucleación fueron menos pronunciadas en los experimentos conteniendo sepiolita, indicando que su presencia puede jugar un papel en el control de la velocidad de crecimiento. Experimentos adicionales se realizarán para evaluar con mayor detalle las condiciones que controlan la transformación de las fases amorfas a fases cristalinas, así como para determinar el papel específico de la sílice disuelta y de la sepiolita en estos procesos. Asimismo, los amorfos sintetizados en laboratorio se utilizarán en experimentos posteriores in situ en la Cuevas de Nerja, con el objetivo de analizar la influencia de los ciclos naturales de humedad y sequedad sobre su cristalización. Paralelamente, se llevarán a cabo experimentos destinados a evaluar el papel de la microbiota en dichas transformaciones. En conjunto, todos estos resultados contribuirán a esclarecer y mejorar la comprensión de los mecanismos que controlan la formación de carbonato como dolomita y magnesita a bajas temperaturas.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por las ayudas CNS2024-154148, PID2024-161146OB-C21 y PID2024-157386NB-I00 financiadas por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por fondos FEDER (UE).

REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Asta, M.P., Jiménez de Cisneros, C., Liñán-Baena, C., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2025a): Precursors to dolomite and magnesite in caves: the case of Nerja Cave, Spain. *Proceedings Goldschmidt Conference 2025*.
- , Ruiz-Agudo, C., Asta, M.P., Huber, L., Rodríguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E. (2025b): Stability of amorphous magnesium carbonate at low T and variable pH conditions. *Proceedings Goldschmidt Conference 2025*.
- Molnár, Z., Dódony, I., Pósfai, M. (2023): Transformation of amorphous calcium carbonate in the presence of magnesium, phosphate, and mineral surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **345**, 90–101. DOI: 10.1016/j.gca.2023.01.028.
- Putnis, C.V., Wang, L., Ruiz, E. (2021): Crystallization via Nonclassical Pathways: Nanoscale Imaging of Mineral Surfaces. En: Zhang (ed.), *Crystallization via Nonclassical Pathways Volume 2: Aggregation, Biomineralization, Imaging & Application*. ACS Symp. Ser., American Chemical Society, Washington, DC.
- Weiner, S., Addadi, L. (2011): Crystallization Pathways in Biomineralization. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, 21–40. DOI: 10.1146/annurev-matsci-062910-095803.