

Evidencia del papel del carbonato de calcio y magnesio amorfo en la formación de dolomita y magnesita

Sarah Bonilla-Correa (1*), Encarnación Ruiz-Agudo (1), Concepción Jiménez de Cisneros (2), Cristina Liñán-Baena (3,4), Isabel Sánchez Almazo (5), Carlos Rodríguez-Navarro (1), María P. Asta (1)

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

(2) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC), 18100, Armilla, Granada (España)

(3) Instituto de Investigación Fundación Pública de Servicios Cueva de Nerja, 29787, Nerja (España)

(4) Departamento de Ecología y Geología, Universidad de Málaga, 29071, Málaga (España)

(5) Centro de Instrumentación Científica, Universidad de Granada, 18003, Granada (España)

* corresponding author: sbonilla@ugr.es

Palabras Clave: Dolomita, Magnesita, Carbonatos amorfos. **Key Words:** Dolomite, Magnesite, Amorphous carbonate.

INTRODUCCIÓN

La formación de dolomita y magnesita a bajas temperaturas ($<40\text{ }^{\circ}\text{C}$) constituye un proceso complejo debido a la interacción de diversos factores que aún no se comprende completamente. Entre estos factores destacan la denominada barrera cinética (controlada por variables como la relación Ca/Mg del fluido inicial), las fluctuaciones ambientales, la presencia de sílice en solución y la actividad microbiana. Diversos estudios sugieren que la formación de carbonatos cristalinos en numerosos entornos naturales está precedida por la aparición de fases amorfas, a través de vías de nucleación no clásicas. En el caso de la dolomita y la magnesita, este mecanismo de cristalización no clásica ha sido observado en condiciones de laboratorio; sin embargo, hasta el momento no se ha demostrado de forma concluyente la existencia de fases amorfas precursoras de estos carbonatos en ambientes naturales (Frisia et al. 2018; Raudsepp et al. 2024). En este estudio, realizado en la Cueva de Nerja (Málaga, España), se documenta por primera vez la presencia de carbonatos amorfos de magnesio (AMC) y de calcio y magnesio (ACMC) como precursores en la formación de magnesita y dolomita a baja temperatura en un ambiente natural. Este hallazgo se ha registrado en depósitos de moonmilk de dicha cueva, típicamente desarrollados en las paredes, los techos o en formaciones como *gours* en condiciones de elevada humedad. Estos depósitos, de aspecto blanco, están compuestos por carbonatos que precipitan a partir del agua de goteo. La cueva se desarrolla en mármoles dolomíticos del Triásico Medio pertenecientes a la Unidad de Aljaraque, en las Zonas Internas de la Cordillera Bética (sureste de España). Presenta una temperatura media anual de $18,1 \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un pH cercano a la neutralidad ($8,0 \pm 0,2$). El sistema hidrológico muestra un desfase entre los eventos de precipitación y la respuesta en forma de goteo de, aproximadamente, 6 a 8 meses en la zona turística y de 1 a 2 meses en la zona no turística. El caudal de goteo alcanza valores máximos en primavera y verano y mínimos en otoño e invierno (Carrasco et al., 2006). Las condiciones de ventilación del área turística favorecen la evaporación y, en consecuencia, la precipitación de carbonatos, mientras que las áreas no turísticas mantienen condiciones de humedad elevada.

METODOLOGIA

Se analizaron muestras de moonmilk de la zona turística (galería de Cataclismo) y otra zona no turística (paso de galería Inmensidad-Lanza) tomadas durante dos años (2024-2025). Se caracterizaron con varias técnicas, como difracción de rayos X de alta resolución (HR-XRD) en el sincrotrón Soleil de Francia ($\lambda = 0,67157\text{ \AA}$ (18 keV), con un rango angular de 0° a $55^{\circ} 2\theta$ y recopilación de datos de difracción cada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante las rampas de calentamiento ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) para identificar posible incorporación intracristalina de compuestos orgánicos; difracción de rayos X estándar (XRD), con radiación Cu K α ($\lambda = 1,5406\text{ \AA}$; $3\text{--}70^{\circ} 2\theta$); espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un equipo JASCO FTIR 6600 (400 a 4000 cm^{-1} , resolución de 2 cm^{-1} y 64 acumulaciones); termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) con un sistema Mettler-Toledo TGA (25–950 $^{\circ}\text{C}$; 10 K/min; flujo de aire de 120 mL/min). Las características texturales y microestructurales se analizaron con

microscopía electrónica de transmisión (TEM) con un microscopio Thermo Fisher Scientific TALOS F200X y microscopía electrónica de barrido (SEM). Por último, la composición y la estructura química se analizaron mediante resonancia magnética nuclear en estado sólido (RMN), utilizando la técnica de giro en ángulo mágico (MAS) en un espectrómetro Bruker de 500 MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización mineralógica del moonmilk permitió identificar la coexistencia de fases cristalinas, como la huntita ($\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) y magnesita (MgCO_3), junto con precursores amorfos de carbonato de magnesio-calcio (ACMC), carbonato de magnesio (AMC) y silicato de magnesio (AMS). Los resultados sugieren que la huntita actúa como el principal reservorio de magnesio en el sistema y que, al entrar en contacto con el agua de infiltración, experimenta procesos de disolución y reprecipitación local que favorecen la formación de carbonatos amorfos de Mg y Ca (A(C)MC) en los bordes de los cristales. La formación de AMC o ACMC está estrechamente vinculada a la dinámica de la infiltración del agua meteórica. En este sentido, es fundamental considerar la estacionalidad climática, con periodos secos (mayo-octubre) y húmedos (noviembre-abril) como un factor clave en los procesos de precipitación, ya que controlan tanto las concentraciones iónicas como la relación Mg/Ca en el agua de infiltración, induciendo variaciones mineralógicas en el moonmilk. En este contexto, la interacción con fluidos relativamente enriquecidos en Ca^{2+} favorece la formación de protodolomita, mientras que fluidos con mayor contenido en Mg^{2+} promueven la formación de magnesita tras la precipitación de ACMC y AMC, respectivamente. No obstante, la estabilidad de estos precursores amorfos es altamente sensible a las condiciones fisicoquímicas, especialmente al pH y la temperatura. Estudios previos han mostrado que la estabilidad de estos precursores disminuye a medida que disminuyen tanto el pH como la temperatura (Bonilla-Correa et al., 2025). En condiciones de pH menor a 10.5 y temperaturas bajas ($<18^\circ\text{C}$), similares a las de la cueva de Nerja, el AMC tiende a cristalizar rápidamente formando nesquehonita. Sin embargo, esta fase cristalina no ha sido detectada en los depósitos de moonmilk, lo que sugiere la intervención de factores adicionales que favorecen la estabilidad de la fase amorfa. Como la presencia de sílice y materia orgánica, fruto de la actividad microbiológica detectada en la cueva, que actúa como inhibidor de la cristalización, favoreciendo la persistencia de los precursores amorfos necesarios para la formación final de dolomita y magnesita.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido financiado por las ayudas CNS2024-154148, PID2024-157386NB-I00, PID2024-161146OB-C-21, PID2021-125619OB-C22 financiadas por MICIU/AEI/10.13039/501100011033 y por FEDER, UE y por la Unidad de Excelencia Carbonatos de la Universidad de Granada UCE-PP2016-05.

REFERENCIAS

- Bonilla-Correa, S., Ruiz-Agudo, C.R., Asta, M.P., Rodríguez-Navarro, C.R., Ruiz-Agudo, E.R. (2025): Estabilidad del carbonato de magnesio amorfo en función del pH y la temperatura. *Macla*, **28**, 50-51.
- Carrasco, F., Andreo, B., Liñán, C., Mudry, J. (2006): Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). *C. R. Géosci.*, **338**, 1203–1212.
- Frisia, S., Borsato, A., Hellstrom, J. (2018): High spatial resolution investigation of nucleation, growth and early diagenesis in speleothems as exemplar for sedimentary carbonates. *Earth-Sci. Rev.*, **178**, 68–91.
- Raudsepp, M.J., Wilson, S., Zeyen, N., Arizaleta, M.L., Power, I.M. (2024): Magnesite everywhere: Formation of carbonates in the alkaline lakes and playas of the Cariboo Plateau, British Columbia, Canada. *Chem. Geol.*, **648**, 121951.