

# Mineralogía de depósitos de tipo *moonmilk* en la Cueva de Nerja (Málaga, España)

## Mineralogy of moonmilk-type deposits in Nerja Cave (Málaga, Spain)

J. Casas (\*, \*\*), J.L. Martín de Vidales (\*), J.J. Durán (\*, \*\*\*), J. López-Martínez (\*) y J. Barea(\*)

(\*) Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Agrícola, Geología y Geoquímica. Carretera de Colmenar Viejo, km 15. 28049 Madrid.

(\*\*) Centro de Ciencias Medioambientales. CSIC, Serrano 115 bis. 28006 Madrid.

(\*\*\*) Instituto Tecnológico Geominero de España. Ríos Rosas, 23. 28003 Madrid.

### ABSTRACT

The mineralogical composition of moonmilk-type deposits located in Nerja Cave (southern Spain) has been studied. These deposits are composed only by carbonates, mainly huntite and dolomite. Magnesite and calcite are also present and occasionally aragonite. Depositional sequence proposed for the deposits in this cave is: calcite → Mg-rich calcite → aragonite → dolomite → huntite → magnesite. Initial precipitation of calcium carbonates, progressive water evaporation and lost of CO<sub>2</sub> give rise to the final precipitation of magnesium-rich terms.

**Key words:** karst, mineralogy, moonmilk, Nerja Cave.

Geogaceta, 29 (2001), 29-32  
ISSN: 0213683X

### Introducción

El moonmilk es un tipo de espeleotema o depósito endokárstico de origen químico o bioquímico, caracterizado por sus propiedades físicas y su aspecto, compuesto por diferentes especies mineralógicas. Hill y Forti (1997) citan, entre los carbonatos, los siguientes: calcita, aragonito, dolomita, magnesita, huntita, hidromagnesita, nesquehonita, hidrocincita. En ocasiones, también se ha constatado la presencia de yeso y minerales de los grupos de los fosfatos y de los silicatos.

En el presente trabajo se aborda el estudio de la mineralogía de una serie de depósitos de moonmilk localizados en el interior de la Cueva de Nerja (Málaga, sur de la Península Ibérica), con el fin de determinar sus características composicionales y establecer su posible origen. Una discusión sobre la definición, presencia y composición de moonmilk en cavidades españolas estudiadas por nosotros se presenta en un trabajo publicado en este mismo volumen (Durán *et al.*, 2000 a).

La Cueva de Nerja es una gran cavidad, desarrollada en mármoles dolomíticos de edad triásica, situada en el extremo meridional de la provincia de Málaga. Presenta una gran profusión de espeleotemas de diversos tipos, tanto subaéreos como epiaacuáticos, depositados en diferentes momentos cálidos del

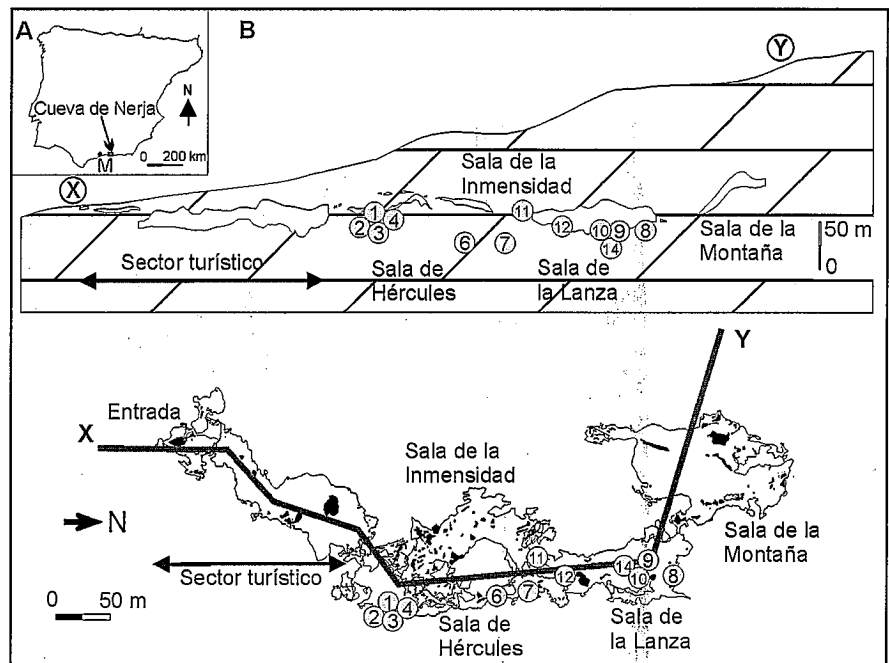


Fig. 1.- Situación, en planta y sección, de las muestras de moonmilk estudiadas en la Cueva de Nerja. M: Málaga.

Fig. 1. Location of the studied moonmilk samples in Nerja Cave. M: Málaga.

Pleistoceno medio y superior (Durán *et al.*, 1993, 2000 b; Durán, 1996). Los depósitos de moonmilk son muy abundantes, aunque no habían sido estudiados hasta el presente.

### Materiales y métodos

Se ha estudiado la composición mineralógica de diez muestras seleccionadas de moonmilk de la Cueva de Nerja

MUESTRA	Aragonito	Calcita	Dolomita	Huntita	Magnesita
MM-1		17	11	52	20
MM-2		2 *	14	62	22
MM-3			16	69	15
MM-4		6	94		
MM-6			28	64	8
MM-7			94	6	
MM-8			53	47	
MM-9	13	5	27	52	3
MM-11	3	8	35	53	1
MM-12				100	
MM-12t	100				
MM-14	7	57 *	8	28	

\* calcita rica en magnesio

Tabla 1.- Composición mineralógica de las muestras del moonmilk de la Cueva de Nerja.

Table 1.- Mineralogical composition of the studied moonmilk samples from Nerja Cave.

Grupo espacial: R 32

Parámetros de red:  $a_0 = 9.5027 (6) \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 7.8212 (6) \text{ \AA}$

Factores de ocupación: Ca = 0.99 (2); Mg = 3.01 (2)

átomo	x	y	z
Ca	0	0	0
Mg	0.5443 (7)	0	0
C (1)	0	0	1/2
C (2)	0.4535 (20)	0	1/2
O (1)	0.8663 (15)	0	1/2
O (2)	0.5895 (13)	0	1/2
O (3)	0.4569 (11)	0.1355 (12)	0.5161 (11)

Tabla 2.- Resultados estructurales obtenidos por Dollase y Reeder (1986) para la huntita de Tea Tree Gully (Australia).

Table 2.- Structural results obtained by Dollase and Reeder (1986) for the huntite from Tea Tree Gully (Australia).

Parámetros de red:  $a_0 = 9.4902 (9) \text{ \AA}$ ;  $c_0 = 7.8061 (9) \text{ \AA}$

Parámetros de la función de Caglioti:  $U = 10.8 (6)$   $V = -7.5 (4)$   $W = 1.36 (7)$

Parámetros de la función pseudo-Voigt:  $\eta = 0.84 (2)$

Factores de ocupación: Ca = 0.71 (1); Mg = 3.29 (1)

Tamaño medio de cristalito:

- Según [001]: 40 nm
- Según [hh0]: 15 nm

Tabla 3.- Parámetros estructurales y microestructurales obtenidos a partir del refinamiento Rietveld de la fase pura huntita de la Cueva de Nerja.

Table 3.- Structural and microstructural parameters obtained from Rietveld refinement for the pure phase of huntite from Nerja Cave.

y de una muestra del mármol dolomítico donde se abre la cavidad (MM-4). La localización de las muestras en relación con la planta y la sección de la cavidad se indica en la figura 1. También se ha analizado un fragmento de fistulosa, que se encontraba englobado en el moonmilk de la muestra MM-12, procedente de su caída desde el techo junto con la masa de moonmilk. Esta muestra se ha denominado MM-12t.

Las muestras de moonmilk se han secado y posteriormente analizado mediante difracción de rayos X de muestra total de polvo desorientado, utilizando un difractor Philips PW-1140 trabajando a 40kV y 20 mA con radiación Cu K $\alpha$ . Todas las muestras se barrieron desde 2 a 64 °2 $\theta$ . La lectura e interpretación de los diagramas se realizó mediante el programa elaborado por Vila, Ruíz Amil y Martín de Vidales (@1994). En la estimación semicuantitativa de las especies minerales detectadas se han utilizado los poderes reflectantes de Schultz (1964) para polvo de muestra total.

El refinamiento de la estructura de la huntita fue llevado a cabo utilizando el programa Rietveld DBWS-9006PC, preparado por Sakthivel y Young (1991). La adquisición de datos de intensidad de difracción de rayos-X se efectuó con el difractor trabajando en modo *step-scan*. El tamaño de paso para cada dato de intensidad fue de 0.02 ° 2 $\theta$ , y un tiempo de conteo de 2 s por paso. La muestra se barrió desde 15 hasta 100 ° 2 $\theta$ . Un estudio detallado sobre la metodología, estrategias y tratamiento de los resultados obtenidos en el refinamiento Rietveld puede encontrarse en Young (1993).

### Análisis mineralógico

Los resultados del análisis mineralógico de todas las muestras estudiadas se recogen en la tabla 1. Del estudio de esta tabla se deduce la presencia en todas las muestras de huntita y, en la mayoría, también de dolomita. La proporción de huntita es, por lo general, mayor que la de dolomita, por lo que puede calificarse el moonmilk de la Cueva de Nerja como huntítico. Estos dos minerales se encuentran, en ocasiones, acompañados de calcita bien estequiométrica o rica en magnesio; también existen varias muestras con presencia de magnesita. La composición mineralógica del depósito se refleja en las dos muestras representativas de la figura 2.

El aragonito se presenta muy ocasionalmente y en pequeña proporción. Una

excepción es la muestra MM-12t, perteneciente al fragmento de fistulosa englobado en la masa de moonmilk de la muestra MM-12. Esto permite sospechar que este carbonato, detectado en algunas muestras de moonmilk, pudiera ser debido en parte a procesos de contaminación por caída, sin descartar por ello su precipitación *in situ*.

### Características estructurales y microestructurales de la huntita

Dado que la huntita es el mineral más abundante en estos depósitos y que en una de las muestras (MM-12) se encuentra como fase pura dentro de los carbonatos, asociada exclusivamente a trazas de minerales de la arcilla, se ha procedido al refinamiento de la estructura de este mineral por el método Rietveld, con los siguientes objetivos: (1) determinar exactamente los parámetros de red y compararlos con los de la huntita estandar, y (2) establecer las características microestructurales de este carbonato, dado que éstas se encuentran directamente relacionadas con su origen.

Los datos estructurales de partida fueron tomados de Dollase y Reeder, (1986). Estos autores refinaron la estructura de la huntita a partir del ajuste por mínimos cuadrados de las intensidades de difracción de 86 reflexiones de Bragg, utilizando una muestra de Tea Tree Gully, Australia (Skinner, 1958). En su refinamiento, Dollase y Reeder (1986) no establecieron las características microestructurales de la muestra estudiada. En la tabla 2, se recogen los datos estructurales obtenidos por estos autores y que nosotros hemos utilizado para el inicio del refinamiento. En la tabla 3 se presentan los resultados más importantes obtenidos tras el refinamiento: parámetros de red *a* y *c*, parámetros *U*, *V* y *W* de la función tangencial de Caglioti *et al.* (1958) [ $H_k^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W$ ] donde  $H_k$  es la anchura a media altura de las reflexiones de Bragg en el rango  $2\theta$  barrido, valor del parámetro  $\eta$  de la función pseudo-Voigt utilizada en el refinamiento, y los factores de ocupación de Ca y Mg en la red. De estos resultados puede deducirse que:

(i) Los valores de los parámetros de red de la muestra de la huntita de la Cueva de Nerja son menores que los de la huntita de Dollase y Reeder (1986) en 0.013 y 0.015 Å para *a* y *c* respectivamente. Este resultado pone de manifiesto la presencia de defectos debidos a microtensiones según las tres direcciones en el mineral estudiado.

(ii) Teniendo en cuenta los valores de la anchura a media altura para las reflexiones

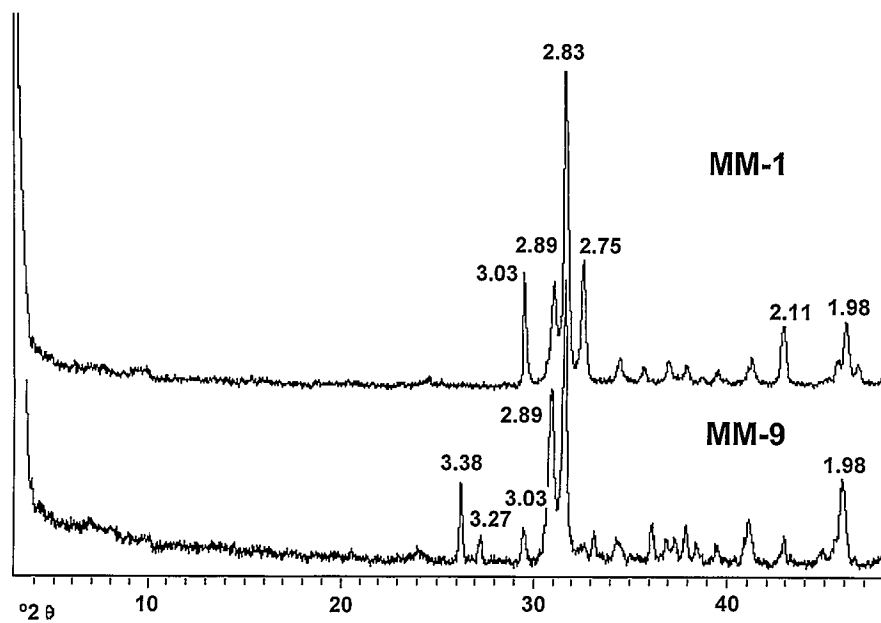


Fig. 2.- Diagramas de Rayos-X de muestras representativas de la mineralogía del moonmilk de la Cueva de Nerja.

Fig. 2.- X-ray diagrams of samples representative of the moonmilk mineralogical composition in Nerja Cave.

(*hh0*) y (*00l*) y aplicando la ecuación de Scherrer, se deduce que la huntita muestra una fuerte anisotropía, ya que según la dirección del eje *c*, el tamaño de cristalito es del orden de 40 nm, mientras que, en el plano *ab* el tamaño es del orden de 15 nm. Esto supone que, según la dirección del eje *c*, cada nanopartícula está formada por unos 50 cristalitos, mientras que, según la dirección del eje *a*, el número de cristalitos por partícula es del orden de 16. Este resultado pone de manifiesto la presencia de importantes defectos debidos a tamaño de cristalito en la huntita de la Cueva de Nerja.

(iii) El valor del parámetro  $\eta$  (0.84) refinado para la función pseudo-Voigt utilizada en el refinamiento indica que un 84 % de los defectos en la huntita son debidos al pequeño tamaño de cristalito y el resto a la presencia de microtensiones.

(iv) Los factores de ocupación de Ca y Mg, obtenidos a partir del refinamiento, son 0.71 y 3.29 respectivamente. Dado que el radio de Pauling del Mg es menor que el del Ca, se justifica claramente que los parámetros de red *a* y *c* de la huntita estudiada sean menores que los de la huntita estandar (factores de ocupación 1 y 3 para el Ca y Mg respectivamente).

### Discusión y conclusiones

La secuencia de precipitación de carbonatos en la Cueva de Nerja puede predecirse a partir del diagrama de fases del sistema CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 25°C (Lippmann,

1973). Ford y Williams (1992) y Hill y Forti (1997) modificaron este diagrama para mostrar la secuencia de precipitación de carbonatos en las cavernas a medida que las aguas bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas se evaporan y pierden CO<sub>2</sub> (Fig. 3). A partir de los minerales identificados en los estudios de DRX, puede sugerirse que la secuencia de precipitación de éstos en el moonmilk de la Cueva de Nerja sería: calcita → calcita rica en Mg → aragonito → dolomita → huntita → magnesita. Una secuencia similar ha sido sugerida recientemente por Polyak y Güven (2000) en los carbonatos de costras y moonmilk en la cueva de Carlsbad y otras de las montañas de Guadalupe (Nuevo Méjico). Estos autores observan, como en nuestro caso, magnesita como fase final de la secuencia de precipitación.

A partir de los resultados del refinamiento estructural de la huntita se deduce que la cinética de precipitación de este mineral debió de ser lo suficientemente rápida como para dificultar el crecimiento cristallino dando lugar a importantes defectos, principalmente, de pequeño tamaño de cristalito. Por otra parte, la relación Mg/Ca en el agua de infiltración ha de ser lo suficientemente elevada como para dar lugar a la formación de una fase huntita con fórmula media Mg<sub>3.29</sub>Ca<sub>0.71</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, y a la precipitación ocasional de magnesita.

La precipitación de calcita elimina Ca<sup>2+</sup> de la solución infiltrada y, consiguientemente, aumenta en ella la relación

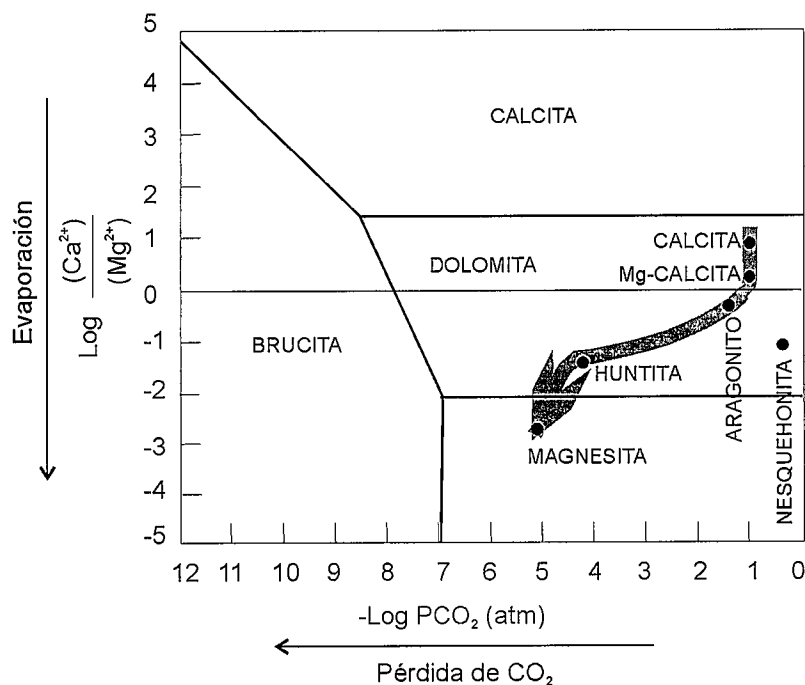


Fig. 3.- Diagrama de fases de carbonatos cálcico-magnésicos, modificado de Lippmann (1973) y Hill y Forti (1997). El diagrama muestra el camino evolutivo en la precipitación de los carbonatos en la cueva de Nerja a partir de las aguas de infiltración en el interior de la cavidad.

Fig. 3.- Carbonate phase diagram modified after Lippmann (1973) and Hill and Forti (1997). The diagram shows the evolution paths of carbonate precipitation from cave waters in Nerja cave.

Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>. Después de precipitar la calcita, lo hace el aragonito, continuando el agotamiento de calcio y el aumento de la relación Mg/Ca. La progresiva evaporación y la pérdida de CO<sub>2</sub> produce la precipitación masiva de dolomita y huntita.

En estas condiciones físico-químicas, se produce un aumento de la alcalinidad y pH de la solución. El diagrama de fases también sugiere la posible precipitación de magnesita u otro carbonato de magnesio puro, así como de brucita en condiciones de extrema evaporación y pérdida de CO<sub>2</sub>. La brucita no ha sido identificada en las muestras de moonmilk de la Cueva de Nerja; sí, en cambio, magnesita. La magnesita y otros carbonatos de magnesio han sido reseñados en muchas cuevas del mundo (ver recopilaciones de Hill y Forti, 1986, 1997; White, 1988; Moore y Sullivan, 1997), mientras que la brucita no se conocía hasta el momento en formaciones de este tipo (Hill y Forti, 1997), aunque parece ser que en los últimos años ha sido identificada en alguna cavidad norteamericana.

Dado que la secuencia de precipitación de carbonatos finaliza con la fase

magnesita, puede inferirse que: (1) la velocidad de evaporación o de incremento de la relación Mg/Ca debe ser lo suficientemente rápida en la fase última de precipitación de los carbonatos como para permitir la formación de carbonato magnésico puro y (2) deben llegar a alcanzarse condiciones de extrema concentración de magnesio en las aguas (ver Fig. 3). Por el contrario, en aquellos moonmilk en los que la secuencia de precipitación de carbonatos finaliza con la huntita, estas condiciones ambientales no deben llegar a alcanzarse.

#### Agradecimientos

El presente trabajo es una contribución al Proyecto PB97-1267-CO3-02 de la Dirección General de Investigación Científica y Técnica. También ha estado parcialmente financiado por el proyecto "Estudio del endokarst de la Cueva de Nerja", perteneciente al Programa Científico de la Fundación Cueva de Nerja. Agradecemos a A. Jiménez y F. Ramírez su colaboración en las labores dentro de la cueva.

#### Referencias

- Caglioti, G., Paoletti, A. y Ricci, F.P. (1958): *Nucl. Inst. and Meth.*, 3: 223-226.
- Dollase, W.A. y Reeder, R.J. (1986): *Am. Miner.*, 71: 163-166.
- Durán, J.J. (1996): *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid: 404 p.
- Durán, J.J., Grün, R. y Ford, D.C. (1993): In: Carrasco, F. (Ed.), *Geología de la Cueva de Nerja*. Patronato de la Cueva de Nerja, Málaga: 233-248.
- Durán, J.J., López-Martínez, J., Martín de Vidales, J.L., Casas, J. y Barea, J. (2000 a): *Geogaceta* 44-47.
- Durán, J.J., Vallejo, M. y López-Martínez, J. (2000 b): *Geotemas* 1(3): 337-340.
- Ford, D.C. y Williams, P. (1992): *Karst Geomorphology and Hydrogeology*. Chapman & Hall, New York: 601 p.
- Hill, C.A. y Forti, P. (1986): *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, Alabama. First edition: 238 p.
- Hill, C.A. y Forti, P. (1997): *Cave minerals of the world*. National Speleological Society, Huntsville, Alabama. Second edition: 463 p.
- Lippmann, P. (1973): *Sedimentary Carbonate Minerals*. Springer-Verlag, Berlin: 228 p.
- Moore, W. y Sullivan, N. (1997): *Speleology. Caves and the cave environments*. Cave books, St Louis: 176 p.
- Polyak, V.J. y Güven, N. (2000): *Clays Clay Miner.*, 48: 317-321.
- Sakhthivel, A. y Young, R.A. (1991): *User guide to programs DBW-9000 and DBW-900PC for Rietveld analysis of X-ray and neutron diffraction patterns*. School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA: 38 p.
- Schultz, L.G. (1964): *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 391C: 31 p.
- Skinner, R.L. (1958): *Am. Miner.*, 43: 159-162.
- Vila, E., Ruíz-Amil, A. y Martín de Vidales, J.L. (1994): *Computer program for X-ray diffraction analysis*. Internal report. ICMIM-CSIC, Madrid: 40 p.
- White, W.B. (1988): *Geomorphology and hydrology of karst terrains*. Oxford University Press, New York and Oxford: 464 p.
- Young, R.A. (Ed.). (1993): *The Rietveld method*. Int. Union Cryst. Oxford University Press: 297 p.