

# Monitorización de la Alteración de Biotitas Mediante Microscopio Confocal de Contraste de Fase de Interferencia Diferencial

/ CHIARA CAPPELLI (1\*), ALEXANDER VAN-DRIESSCHE (1), JORDI CAMA (2), F. JAVIER HUERTAS (1)

(1) Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra (CSIC-Universidad de Granada). Avda. de Las Palmeras 4, 18100. Armilla, Granada (España)

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua. C/ Jordi Girona 18-26, 08034 Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN

La interacción entre minerales y disoluciones es un fenómeno que se produce en la superficie de la fase sólida. La estimación de un área superficial reactiva de los filosilicatos es crucial para conocer su reactividad así como para calcular su velocidad de reacción. Aunque es un tema que se investiga desde hace décadas, son aún numerosas las cuestiones abiertas.

Las velocidades de disolución de minerales obtenidas mediante experimentos de alteración, como los de flujo continuo, se suelen normalizar a un valor de área superficial reactiva. El valor más comúnmente empleado corresponde a un área ( $m^2$ ) obtenida a partir del área superficial específica ( $m^2/g$ ) que se determina mediante adsorción de gases según el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). Sin embargo para los filosilicatos parece no existir una relación lineal entre velocidad de disolución y área BET, lo que indica que parte de este área superficial no participa en la reacción de disolución con la misma velocidad o mediante el mismo mecanismo (Rufe y Hocella, 1999).

En el caso particular de las micas, la superficie total corresponde a la de los bordes de los cristales y la superficie externa asociada a los planos basales. Estudios previos en disolución de filosilicatos muestran una mayor reactividad de los bordes que de las superficies basales (Rozalén et al., 2008). Sin embargo, no se tiene un conocimiento preciso de la contribución de dichas superficies basales a la reacción de disolución.

Las técnicas de interferometría, microscopía confocal y microscopía de fuerza atómica permiten estudiar procesos en la interfase

mineral/solución. Por un lado, mediante interferometría y AFM, se han podido investigar los cambios topográficos que experimentan las superficies minerales durante los procesos de alteración, por medio del análisis de imágenes de alta resolución de las propias superficies (Bickmore et al., 1999, Lüttge et al., 1999, Arvidson y Lüttge, 2010, Cama et al., 2010).

Por otro lado recientemente se ha aplicado una técnica de microscopía avanzada al estudio *in situ* de procesos de crecimiento cristalino, que emplea un microscopio confocal de contraste de fase combinado con un microscopio de interferencia diferencial (LCM-DIM, Van Driessche et al., 2008, 2010). Los resultados obtenidos revelan el potencial de esta técnica para la realización de observación *in situ* en un amplio rango de temperaturas.

Estas técnicas nanoscópicas revelan un potencial significativo para la realización de experimentos *in situ*.

En el presente estudio se ha monitorizado la superficie de biotita sometida a ataque ácido mediante LCM-DIM. El objetivo ha sido estimar la superficie reactiva de este aluminosilicato y comprender mejor el mecanismo de disolución de los filosilicatos 2:1. A partir del análisis de las imágenes se han efectuado cálculos de velocidades de disolución horizontal (en el plano x-y).

## MATERIAL Y METODOS

La muestra inicial es biotita de Bancroft, Ontario (Canadá). Para cada experimento se ha usado una laminilla de aproximadamente  $2 \times 8$  mm<sup>2</sup> y de 0,08 a 0,15 mm de espesor.

Los experimentos se realizan en una celda de flujo continuo acoplada a un

sistema de control de temperatura e instalada sobre el LCM-DIM (Van Driessche et al., 2010). El reactor es un prisma de Teflón en una de cuyas caras se realizó una hendidura de 0,08 cm<sup>3</sup> de volumen, en cuyo fondo se fija la muestra de biotita con silicona adhesiva. Dos pequeños canales a ambos lados de la hendidura permiten el flujo de la solución. Esta cámara se cierra mediante un cubreobjetos pegado al Teflón con grasa de vacío. El reactor se acopla a una celda de cobre unida a un sistema Peltier que permite el control de la temperatura de reacción.

Los experimentos se realizaron a temperaturas de 25, 50 y 70°C con una solución de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> (~ pH 1) y 0,01 mol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. Una bomba peristáltica inyectaba la solución a un flujo de alrededor de 0,03 mL min<sup>-1</sup>, que corresponde a un tiempo de residencia de 3 minutos en la celda. La duración de los experimentos fue de 2 a 24 h, en función de las condiciones experimentales. Se obtuvieron imágenes de la superficie cada 1-3 minutos. De cada experimento se realizaron varias réplicas.

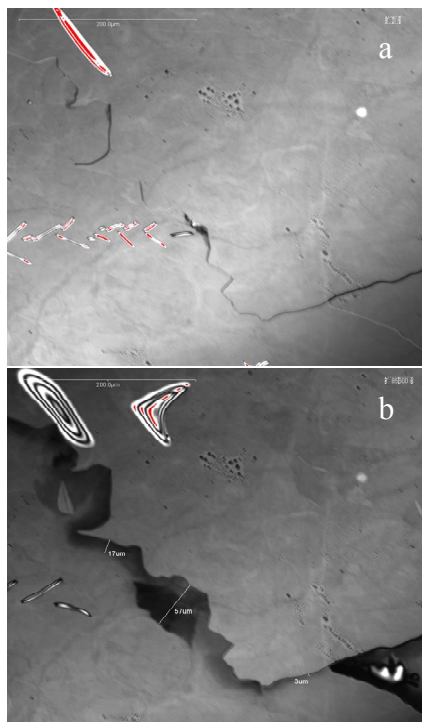
El LCM-DIM es la combinación de dos diferentes técnicas de microscopía (Sazaki et al., 2004): Un sistema confocal (FV300, Olympus) está acoplado a un microscopio óptico invertido (IX70, Olympus) con un objetivo de 20x (LUCplan FLN 20x, Olympus) y equipado con un prisma Nomarski introducido en el camino óptico y un diodo súper luminescente parcialmente coherente (Amonics Ltd., model ASLD68-050-B-FA: 680 nm) para eliminar el ruido debido a la difracción. Esta combinación permite obtener imágenes a alta resolución (resolución vertical de 1 nm y horizontal de 600 nm) y alto contraste de la superficie cristalina.

**palabras clave:** Mecanismo de disolución, Filosilicatos, Biotita, Microscopía confocal

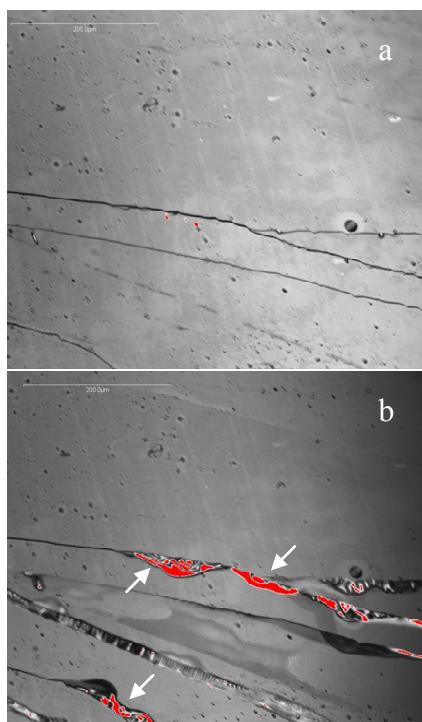
**key words:** Dissolution mechanism, Phyllosilicates, Biotite, Confocal microscopy

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

La observación de la superficie de biotita mediante LCM-DIM muestra que la disolución del mineral está controlada



**fig. 1.** Superficie fresca de biotita (a) y la misma superficie después de ~24 h de reacción donde es visible la disolución de las primeras capas (en negro) (b). La disolución no es homogénea a lo largo del borde debido a la presencia de defectos y kinks



**fig. 2.** Superficie fresca de biotita (a) y la misma superficie después de ~1 h de reacción (a). Las láminas se decapan (peeling) causando overload en el PMT (flechas blancas)

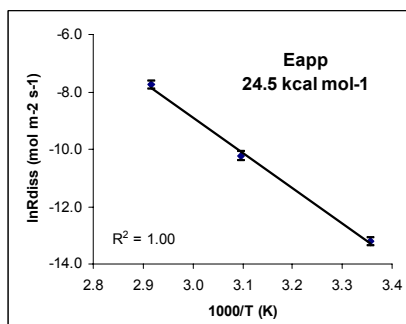
por la disolución de los bordes de los escalones (Figs. 1 y 2). No se aprecia en ningún caso la formación de pozos de disolución (etch pits) en la superficie basal.

La disolución sin embargo no es homogénea a lo largo de los bordes. La presencia de defectos y kink acelera localmente el proceso de disolución. En la Fig. 1 se aprecia el diferente retroceso de las primeras capas de una muestra de biotita reaccionada a 25°C. A medida que la disolución continúa se observa un fenómeno de peeling de las capas del mineral (Fig. 2). Turpault and Trotignon (1994) observaron este fenómeno mediante microscopia electrónica de barrido (SEM), atribuyendo el levantamiento de las capas a la pérdida rápida de cationes como Mg, Fe y Al y la repolimerización de enlaces silanol. Esta reacción de condensación induce una reducción del volumen del material.

Midiendo el desplazamiento medio de los bordes (x) se ha obtenido una velocidad de disolución en el plano x-y ( $m\ s^{-1}$ ). Con esta velocidad y el volumen molar de la biotita ( $V_{mol}$ ), se obtiene la velocidad de disolución de la biotita ( $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$ ) mediante la siguiente expresión:

$$R_{diss} = x/V_{mol} \quad (1)$$

De este modo, las respectivas velocidades de disolución a 25, 50 y 70 °C son  $1,8 \times 10^{-6}$ ,  $3,2 \times 10^{-5}$  y  $4,3 \times 10^{-4}$   $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$  con un error estimado del 15%. Consecuentemente, se obtiene una energía de activación aparente ( $E_{app}$ ) de  $24,5\ kcal\ mol^{-1}$  (Fig. 3). Este valor indica que la disolución está controlada por la superficie ( $E_{app} > 15\ kcal\ mol^{-1}$ ) (Lasaga, 1998).



**fig. 3.** Variación de la velocidad de disolución de la biotita con la temperatura a pH 1.

**CONCLUSIONES**

Mediante LCM-DIM ha sido posible seguir *in situ*, mediante experimentos de larga duración, los retrocesos de los bordes reactivos de biotita y calcular las

velocidades de disolución entre 25 y 70 °C a pH 1. En estas condiciones, la disolución de biotita tiene lugar principalmente desde los bordes de las láminas hacia el interior. No se observa contribución de la superficie basal por formación de pozos de disolución que podrían acelerar el proceso.

**AGRADECIMIENTOS**

Este estudio ha sido financiado con los proyectos CGL2008-01652 y CGL2011-22567 (MICINN, con contribución de fondos FEDER). CC es beneficiaria de una beca FPU concedida por el MEC.

**REFERENCIAS**

Arvidson, R.S. & Lüttge A. (2010): Mineral dissolution kinetics as a function of distance from equilibrium - New experimental result. *Chem. Geol.*, **269**, 79-88.

Cama, J., Zhang, L., Soler, J.M., Giudici, G. De, Arvidson, R., Lüttge, S.A. (2010): Fluorite dissolution at acidic pH: In situ AFM and ex situ VSI experiments and Monte Carlo simulations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 4298-4311.

Bickmore, B.R., Hochella, M.F., Bosbach, D., Charlet, L. (1999): Methods for performing atomic force microscopy imaging of clay minerals in aqueous solutions. *Clays Clay Miner.*, **47**, 573-581

Lasaga, A.C. (1998): Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton University Press, Princeton, 811 p.

Luettge, A., Bolton, E.W., Lasaga, A.C. (1999). An interferometric study of the dissolution kinetics of anorthite; the role of reactive surface area. *Am. J. Sci.*, **299**, 652-678.

Rozalén, M.L., Huertas, F.J., Brady, P.V., Cama, J., García-Palma, S., Linares, J. (2008): Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4224-4253.

Rufe, E. & Hochella Jr, M.F. (1999): Quantitative assessment of reactive surface area of phlogopite during acid dissolution. *Science*, **285**, 874-876.

Sazaki, G., Matsui, T., Tsukamoto, K., Usami, N., Ujihara, T., Fujiwara, K., Nakajima, K. (2004): In-situ observation of elementary growth steps on the surface of protein crystals by laser confocal microscopy. *J. Crystal Growth*, **262**, 536-542.

Turpault, M.P. & Trotignon, L. (1994): The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO<sub>3</sub> at 24 °C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2761-2775.

Van Driessche, A.E.S, Otalora, F., Sazaki, G., Sleutel, M., Tsukamoto, K., Gavira, J.A. (2008): Comparison of different experimental techniques for the measurement of crystal growth kinetics. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 4316-4323.

—, —, García-Ruiz, J.M., Delgado-López, J.M., Sazaki, G. (2010): In situ observation of step dynamics on gypsum crystals. *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3909-3916.