

DOI: 10.3724/j.1000-4734.2025.45.005

CSTR: 32252.14.j.1000-4734.2025.45.005

白云母与酸性水界面反应过程中结构和微观形貌的变化

曾鹍, 彭同江, 孙红娟*, 张曦月, 赵丁冉

(西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010)

摘要: 硅酸盐矿物的溶解反应对于许多地球化学过程具有重要的意义。为了更好地理解造岩矿物白云母的溶解特性, 本文研究了白云母与草酸和硫酸溶液的水界面反应中阳离子的溶出过程及结构和微观形貌的变化。采用ICP-OES、XRD、SEM和AFM等手段测试了水界面反应过程中白云母的组分、结构及形貌的变化。研究表明, 在反应初期, 由于硫酸溶液中 H^+ 浓度相对较大, 使得白云母在硫酸溶液中的离子溶解速率较大, 随着反应的进行, 草酸溶液显示出对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 等离子的快速溶解作用, 这可归因于草酸阴离子配体在白云母表面的吸附作用使得键能削弱并降低白云母表面 H^+ 排斥性。在白云母与草酸和硫酸溶液反应过程中, K^+ 的溶解速率大于 Al^{3+} 和 Si^{4+} , 这与离子之间的结合力有关。白云母与草酸溶液反应后, 溶出的 Al^{3+} 和 Si^{4+} 浓度比值(Al/Si)随反应时间的延长逐渐增大, 而与硫酸溶液反应后 Al/Si 值的变化呈相反的趋势。这种差异性是由于草酸阴离子配体对 Al^{3+} 的络合作用加速了白云母结构中 Al^{3+} 的溶出, 而对 Si^{4+} 的影响较弱导致的。白云母与草酸和硫酸溶液水界面反应后, 表面出现条状蚀坑, 这与白云母缺陷位点优先溶解有关。蚀坑的形成使得新的边缘面(hk0)暴露于质子和配体的攻击之下, 导致蚀坑尺寸增大的程度大于加深的程度。

关键词: 白云母; 酸溶液; 界面反应; 离子溶出; 结构演变

中图分类号: P574 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-4734(2026)01-0041-08

第一作者: 曾鹍, 女, 1996年生, 博士研究生, 从事矿物材料研究工作。E-mail: zengli6041@163.com。

Changes of structure and micromorphology of muscovite in the process of its interfacial reaction with acidic solutions

ZENG Li, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan*, ZHANG Xiyue, ZHAO Dingran

(Education Ministry Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China)

Abstract: The dissolution of silicate minerals is of great importance to many geochemical processes. In order to better comprehend the dissolution properties of muscovite, the dissolution process of cations, and the changes of structure and microstructure of muscovite in aqueous interfacial reaction with oxalic acid and sulfuric acid solutions have been studied in this paper. The changes of composition, structure and morphology of muscovite in the process of its interfacial reaction with acidic solutions have been characterized by using ICP-OES, XRD, SEM and AFM methods. The results show that the dissolution rates of cations from muscovite in sulfuric acid solution are relatively high, due to the relatively large concentration of H^+ in sulfuric acid solution at the initial stage of the reaction. With the progress of the reaction, oxalic acid solution resulted in a rapid dissolution of Si^{4+} , Al^{3+} and K^+ from muscovite. This can be attributed to the weakening of bond energy of muscovite and reduction of the H^+ repulsion on the surface of muscovite caused by the adsorption of oxalate anionic ligands on the surface of muscovite. In the reaction process of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid

收稿日期: 2024-02-20。

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42072048)。

*通信作者, E-mail: sunhongjuan@swust.edu.cn。

solutions, the dissolution rate of K^+ is higher than those of Al^{3+} and Si^{4+} , which is related to the binding force between ions. After the reaction of muscovite with oxalic acid solution, the concentration ratio of dissolved Al^{3+} and Si^{4+} (Al/Si value) is increased gradually with the extension of reaction time. However, after the reaction of muscovite with sulfuric acid solution, the Al/Si value is changed in an opposite trend. This difference is due to the fact that the complexation of Al^{3+} by oxalate anion ligands resulted in the accelerated dissolution of Al^{3+} in structure of muscovite, while the complexation of Si^{4+} by oxalate anion ligands resulted in weak influence on the dissolution of Si^{4+} in structure of muscovite. After the reactions of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions, banded corrosion pits appeared on the surface of muscovite, which was related to the preferential dissolution of the defect site of muscovite. The formation of the corrosion pits resulted in the attack of proton and ligand on the exposed new edge surface (hk0), then caused the increase of size of corrosion pit more than the increase of depth.

Keywords: muscovite; acidic solutions; interfacial reaction; ionic dissolution; structural evolution

层状硅酸盐矿物的风化对于土壤形成、土壤酸化、碳循环和流域的化学演化具有重要作用^[1,2]。层状硅酸盐矿物结构中阳离子的释放有助于调节自然水体的pH, 控制着次生矿物相的稳定性和形成、必需营养素的长期供应以及释放潜在的有毒元素^[3-5]。为了更好地理解层状硅酸盐矿物的反应活性, 需要对其在不同介质下的溶解反应机理进行研究。

白云母是一种TOT型二八面体结构层状铝硅酸盐矿物, 其理想结构式为 $K\{Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2\}$ 。八面体片(O)中主要阳离子为 Al^{3+} , 含少量 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等, Si-O四面体片(T)中主要阳离子为 Si^{4+} , 少量 Al^{3+} 代 Si^{4+} , 通常 Si^{4+}/Al^{3+} 为3:1, 四面体片和八面体片中异价阳离子的类质同象代替导致结构层产生负电荷^[6,7]。结构层的负电荷通过在层间域中填充阳离子(主要为 K^+)平衡。受不同地球化学作用的影响, 云母类矿物可产生不同的演化过程, 包括转化为其他层状硅酸盐(伊利石、蛭石或蒙脱石)^[8-12], 反应过程中基面(001)和端面(hk0)也表现出不同的化学反应性。有研究表明, 在22~25 °C条件下, 云母边缘面的溶解速率比基底面的溶解速率快^[13,14]; 柠檬酸等有机配体可以通过与金属离子的表面络合作用显著影响矿物溶解的动力学和反应机制^[15]; 在草酸和柠檬酸等有机配体存在的条件下, 云母的溶解速率比在无配体存在下的溶解速率更快^[16,17]; 溶解过程中质子的促进机制主要通过质子在云母表面的吸附^[18]。虽然这些研究报告了云母在不同介质中的不一致溶解, 但对白云母在有机酸和无机酸中溶解机制的认识仍然不完整。

为了进一步查明白云母在酸性介质中不同结构位置中阳离子的溶解反应性, 本文通过构建草酸和硫酸溶液体系, 研究白云母在酸性水溶液中的离子溶解量、溶解速率及结构和微观形貌的变化, 以探究白云母的成分释出、结构变化的水界面反应过程与机制。研究成果可为揭示白云母的风化蚀变过程提供理论与实验依据。

1 实验

1.1 原料和试剂

原料: 白云母样品采自河北省灵寿县, 研磨后用蒸馏水连续搅拌24 h进行预洗, 抽滤后置于60 °C烘箱中烘干, 研磨过200目筛装袋备用。该白云母样品的化学组成为: SiO_2 50.45%, Al_2O_3 30.04%, K_2O 8.61%, Fe_2O_3 4.37%, Na_2O 0.67%, MgO 0.55%, 其他1.17%, 烧失量4.14%, 计算的晶体化学式为: $(K_{0.87}Na_{0.10}Ca_{0.02})_{0.99}\{(Al_{1.67}Fe_{0.25}Mg_{0.05}Ti_{0.04})_{2.01}[(Al_{1.11}Si_{2.89})_4O_{10}](OH)_2\}$ 。

试剂: 草酸($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)和硫酸(H_2SO_4), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产; 超纯水的电阻率为18.25 MΩ·cm, 实验室自制。

1.2 实验步骤

1) 分别称取4份白云母样品, 每份1 g, 置于250 mL锥形瓶中, 分别加入100 mL 0.1 mol·L⁻¹的草酸和硫酸溶液及1 mL 0.001 mol·L⁻¹的叠氮化钠溶液(抑制微生物生长), 摇晃锥形瓶, 使白云母样品与酸溶液充分接触; 2) 将锥形瓶置于25 °C恒温箱中, 每隔1 d搅动2 min, 使白云母样品与酸溶液充分反应; 3) 取不同反应时间的反应物上清液5 mL, 经0.45 μm微孔过滤器过滤后进行分析, 将烧杯中剩余反应物通过恒量中性滤纸过滤使得固液分离, 并用去离子水冲洗, 直到滤液的电阻率接近蒸馏水, 滤渣在60 °C烘箱中烘干8 h, 研磨后备用。样品编号为Mus-XA-t, 其中Mus代表白云母样品; XA可为OA和SA, 分别表示草酸和硫酸溶液; *t*为反应时间(d)。

1.3 样品表征

采用日本理学Ultima IV型X射线衍射仪对样品进行物相分析, 测试条件: Cu靶, 2θ 3°~80°; 采用美国Thermo Fisher公司ARL PERFORM'X型X射线荧光光谱仪对样品化学成分进行分析, 使用无水四硼酸锂(Li₂B₄O₇)作为熔剂, 在1050 °C熔融制样; 采用德国Zeiss仪器公司Ultra 55型场发射扫描电子显微镜对样品进行形貌分析, 样品镀金膜; 采用日本日立公司5500M型原子力显微镜测定样品的表面形貌及粗糙度; 采用美国Thermo Fisher公司Thermo iCAP6500型电感耦合等离子体发射光谱仪对滤液进行成分分析, 测试条件功率1150 W, 泵速50 r/min, 辅助气流量0.5 L·min⁻¹, 雾化器气体流量0.55 L·min⁻¹, 冷却气流量12 L·min⁻¹; 采用美国Anton Paar Quanta公司Autosorb IQ比表面积和孔隙度测试仪测试样品的比表面积。

1.4 溶解量与溶解速率的计算

与草酸和硫酸溶液反应*t*时间后, 白云母中离子*i*的溶解量 $S_{i,t}$ (单位为mmol·g⁻¹)和溶解速率 $R_{i,t}$ (单位为mmol·d⁻¹·m⁻²)分别用公式(1)和公式(2)计算:

$$S_{i,t} = \frac{(C_{i,t} - C_{i,t_0}) \cdot V}{m_0 \cdot M_i} \quad (1)$$

$$R_{i,t} = \frac{S_{i,t}}{(t - t_0) v_i \cdot S} \quad (2)$$

式中, $C_{i,t}$ 和 C_{i,t_0} 分别为反应*t*时间和反应 t_0 时间白云母中离子*i*的溶解浓度(单位为mg·L⁻¹); *V*为反应溶液的体积(单位为L); m_0 为初始白云母质量(单位为g); M_i 为离子*i*的摩尔质量(单位为g·mol⁻¹); v_i 为白云母化学式中*i*离子的化学计量系数, *S*为初始白云母样品的比表面积, 经测试为4.947 m²·g⁻¹; *t*为反应时间(单位为d)。

2 结果与讨论

2.1 离子溶解量和溶解速率的变化

由白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应过程中Si⁴⁺、Al³⁺和K⁺的溶解量随时间的变化关系(图1)可知, 在反应300 d内, Si⁴⁺和Al³⁺的溶解达到稳态, 而K⁺仍以较快的速率溶出。这归因于Si⁴⁺和Al³⁺分别以共价键和离子键与氧结合, 在结构中的联结力相对较强, 而K⁺位于层间域, 与底氧以弱离子键结合, 联结力较弱, 易于从结构中溶出^[19]。Si⁴⁺、Al³⁺和K⁺在草酸溶液中的溶解量均大于在硫酸溶液中。其中, Al³⁺在草酸溶液中的溶解量显著大于在硫酸溶液中的溶解量, 这是由于草酸阴离子配体对Al³⁺的强络合作用降低了溶液中Al³⁺的有效浓度, 导致Al³⁺的溶解量增加^[20,21]。

表1为白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d后的溶解率。反应300 d后, 离子溶出率的排序为 $K^+ > Al^{3+} > Si^{4+}$, 由此可知, 相较于 Si^{4+} 和 Al^{3+} , K^+ 更易于从结构中溶出。

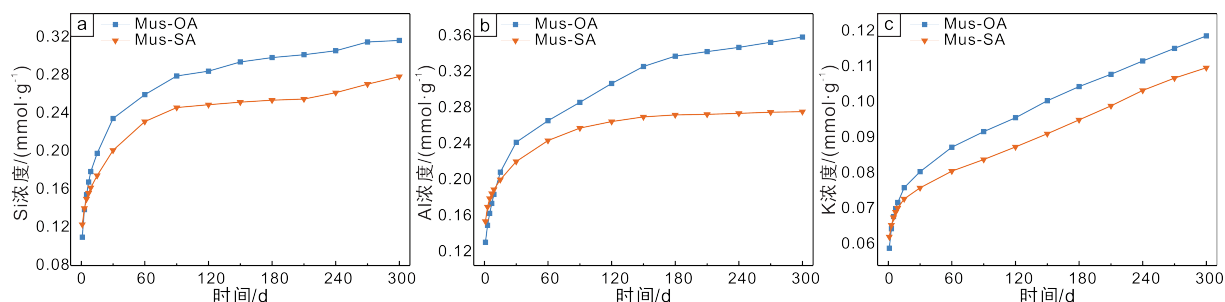


图1 白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应过程中 Si^{4+} (a)、 Al^{3+} (b) 和 K^+ (c) 的溶解量随时间的变化关系图

Fig. 1. Dissolution amount curves of Si^{4+} (a), Al^{3+} (b) and K^+ (c) with time in the process of interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

表1 白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d后 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 的溶解率 (%)

Table 1. Dissolution rates of Si^{4+} , Al^{3+} and K^+ of muscovite after 300 days of the interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions (%)

样品名称	Si^{4+}	Al^{3+}	K^+
Mus-OA-300	3.77	6.09	6.49
Mus-SA-300	3.32	4.69	6.00

为查明白云母结构中四面体 Si^{4+} 、八面体 Al^{3+} 和层间 K^+ 的溶解速率, 将 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 的溶解速率按初始比表面积及化学式中各元素的化学计量数进行归一化处理, 结果如图2所示。白云母结构中的各离子在反应前期的溶解速率较大, 这是由于白云母在研磨过程中晶体被解离分散, 暴露出新的边缘面和基面导致的。在反应时间为1 d时, 硫酸溶液显示出对三种离子的快速溶解, 这是由于在相同浓度下, 硫酸溶液中的质子浓度高于草酸溶液。随着水界面反应时间的延长, 草酸溶液显示出对 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的快速溶解, 这归因于其解离出的阴离子配体对白云母溶解过程的影响。草酸阴离子配体以内球单核双齿方式吸附, 使白云母表面的金属—氧键极化, 导致键能削弱^[22,23], 促使表面金属离子易于脱离。在pH为酸性条件下, 有机配体的表面吸附还会降低白云母-水界面处的正电荷大小, 从而降低表面 H^+ 的排斥性, 加速溶解反应的进行。

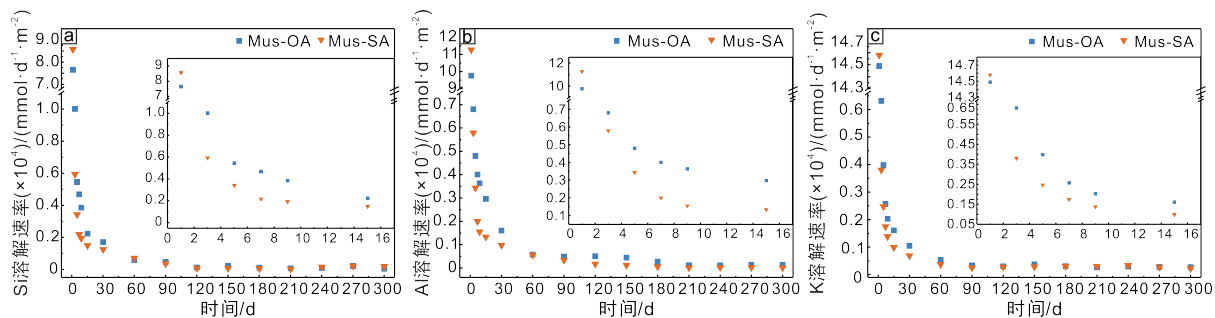


图2 白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应过程中 Si^{4+} (a)、 Al^{3+} (b) 和 K^+ (c) 的溶解速率随时间的变化曲线

Fig. 2. Dissolution rate curves of Si^{4+} (a), Al^{3+} (b) and K^+ (c) with time in the process of interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应过程中的 Al/Si 和 K/Si 值随时间的变化曲线 (图3) 表明, 在反应过程中, Al/Si 和 K/Si 值均大于白云母的初始化学计量比 (0.78和0.24)。这归因于在研

磨过程中白云母晶体被劈裂, 使边缘位置的八面体 Al^{3+} 和解理面的 K^+ 暴露量增大, 从而改变溶解过程中理想的化学计量比。随着反应时间的延长, 草酸和硫酸溶液中 K/Si 值均逐渐减小后趋于稳定。这是由于随着反应的进行, 层间剩余 K^+ 含量减少所致。随着时间的延长, 硫酸溶液中 Al/Si 值逐渐减小, 而草酸溶液中 Al/Si 值逐渐增大, 表明白云母在草酸和硫酸溶液中的溶解机理不同。在反应初始阶段, 硫酸溶液中质子浓度相对较大, 使白云母中离子快速溶出, 且由于 Si-O 四面体较 Al-O 八面体稳定, 最终使得溶液中 Al^{3+} 的浓度大于 Si^{4+} 。随着溶解反应的进行, Al^{3+} 溶解速率相对减小使得 Al/Si 值逐渐减小。而相同浓度的草酸溶液中质子浓度较低, 使得初始反应阶段各离子的溶解速率低于硫酸溶液中, 但草酸阴离子配体对 Al^{3+} 具有强络合作用, 促使白云母结构中 Al^{3+} 持续大量地溶出, 进而导致了 Al/Si 值随反应时间的延长逐渐增大。

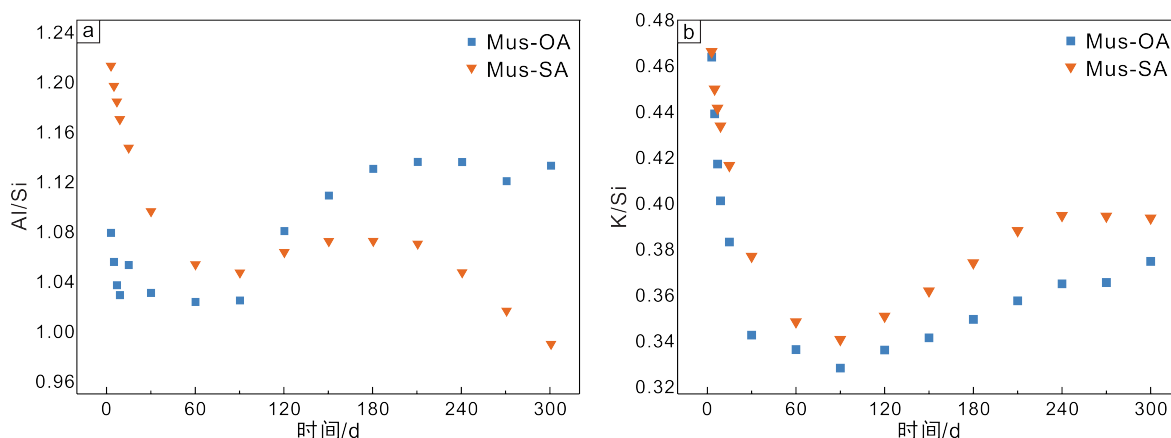


图3 白云母样品与草酸和硫酸溶液水界面反应过程中的 Al/Si (a) 和 K/Si (b) 值随时间的变化曲线

Fig. 3. Curves of Al/Si (a) and K/Si (b) ratios with time in the proces of interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

2.2 物相与结构变化

由白云母原样及与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d后产物的XRD图谱(图4)可知, 白云母原样中主要矿物相为 2M_1 型白云母($d_{002}=9.8595 \text{ \AA}$ 、 $d_{004}=4.9987 \text{ \AA}$ 、 $d_{006}=3.3394 \text{ \AA}$ 和 $d_{029}=1.9904 \text{ \AA}$ 等), 含有少量石英($d_{100}=4.2459 \text{ \AA}$ 和 $d_{101}=3.3400 \text{ \AA}$ 等)。与草酸和硫酸溶液水界面反应后, 白云母的衍射峰峰型和 d 值没有明显变化, 未生成新物相。表2给出了白云母原样及与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d产物的002峰与石英的101峰的积分强度比值($I_{\text{mus002}}/I_{\text{qtz101}}$)。由表2可知, 白云母与草酸和硫酸溶液的水界面反应后, $I_{\text{mus002}}/I_{\text{qtz101}}$ 值有不同程度的减小, 且与草酸溶液反应后下降程度更大, 表明草酸溶液对白云母结构的破坏作用大于硫酸溶液。

2.3 微观形貌变化

由白云母原样及与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d产物的SEM图(图5)可知, 白云母原样为 $15\sim 30 \mu\text{m}$ 的片状颗粒, 具有明显的层状结构, 表面附着少量细小颗粒。白云母与酸溶液水界面反应300 d后, 原样表面的细小颗粒被全部溶解, 并出现明显蚀坑, 层状边缘由锐利变得平滑。为了进一步研究反应前后蚀坑的变化情况, 测试了白云母与草酸和硫酸溶液反应后的AFM图像, 结果如图6所示。由图可知, 白云母原样表面平整, 无明显蚀坑(图6a); 与草酸溶液水界面反应150和300 d后, 表面出现条状蚀坑, 深度分别在 $5\sim 10$ 和 $10\sim 20 \text{ nm}$ 范围内, 蚀坑中心深度较边缘大(图6b, c); 与硫酸溶液水界面反应150和300 d后出现的条状蚀坑的深度分别在 $0\sim 5$ 和 $5\sim 12 \text{ nm}$ 之间, 蚀坑的深度和宽

度均小于与草酸溶液反应的样品（图6d, e）。蚀坑的出现与白云母中存在的晶格缺陷有关，包括平面缺陷、点缺陷、边缘和螺旋位错。这些晶体缺陷引起晶格应变并促进位错附近原子优先溶解，溶出的形貌特征可以指示位错的性质^[24]。例如，在白云母表面观察到的圆形蚀坑是由点缺陷或成分杂质引起的，而条状蚀坑的形成与c轴取向的螺旋位错有关。蚀坑尺寸增大，表明蚀坑扩散生长比加深更快^[14]。从图6c和6e中可知，蚀坑沿(hk0)方向的扩散溶解的速度较快，而不是沿着(001)面（第二个TOT层）的加深溶解。蚀坑的高度不都是一个TOT层的高度，这是由于未完全溶解的四面体或八面体层的残余物留在表面导致的。

2.4 白云母-酸性介质水界面作用机理

白云母的基面(001)和端面(hk0)反应活性的差异，使得其溶解机制具有一定的差异性和复杂性。一方面，白云母等层状硅酸盐矿物的边缘表面是由高能断键形成的，末端是电价不饱和的氧原子，而在硅氧烷表面上的氧原子是电价饱和的^[25]。因此，暴露的端面比基面具有更高的反应活性，更容易被质子攻击。另一方面，白云母基面主要暴露出以共价键结合的Si-O四面体片，稳定性较高，仅有Al代Si位点中的Al³⁺易于溶出；端面暴露出部分以离子键结合的Al-O八面体，稳定性相对较差，H⁺可通过与八面体羟基的作用，使得Al³⁺溶出，促进端面的溶

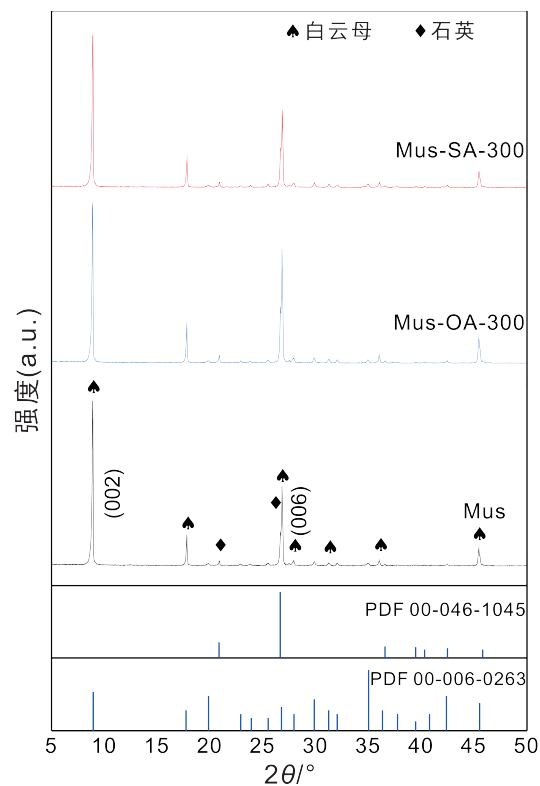


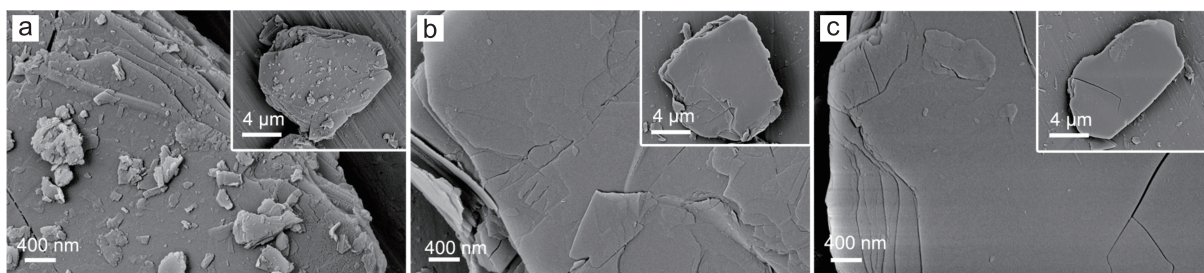
图4 白云母原样及与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d 产物的XRD图谱

Fig. 4. XRD patterns of raw muscovite and products after 300 days of the interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

表 2 白云母原样及与草酸和硫酸溶液水界面反应300 d产物的 $I_{\text{mus002}}/I_{\text{qtz101}}$

Table 2. $I_{\text{mus002}}/I_{\text{qtz101}}$ ratios of raw muscovite and products after 300 days of the interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

样品名称	Mus	Mus-OA-300	Mus-SA-300
$I_{\text{mus002}}/I_{\text{qtz101}}$	4.858	2.793	3.811

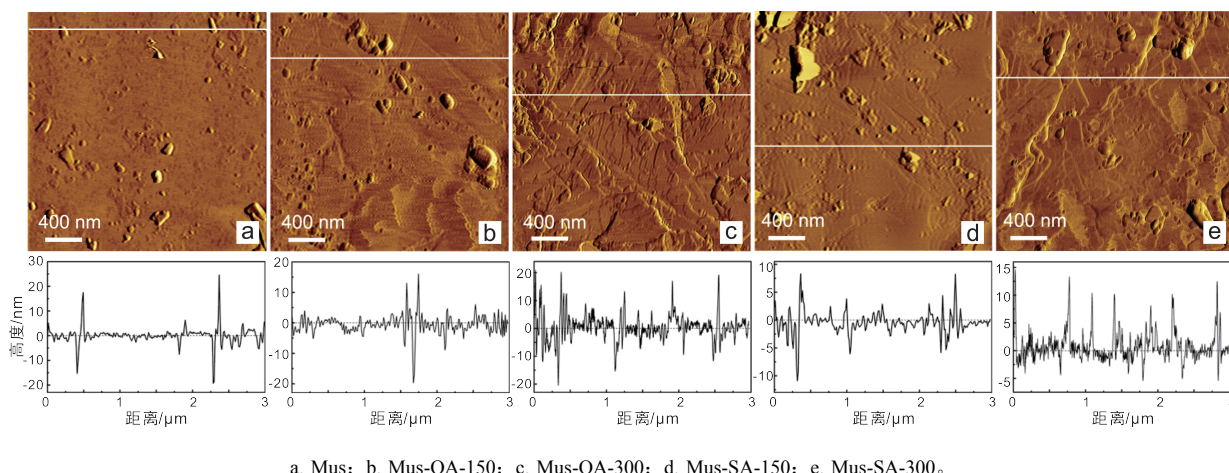


a. Mus; b. Mus-OA-300; c. Mus-SA-300。

图5 白云母原样及与草酸和硫酸水界面反应300 d产物的SEM图

Fig. 5. SEM images of raw muscovite and products after 300 days of the interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

解。此外, 与酸溶液反应过程中形成的蚀坑, 会加速白云母的溶解。当白云母基底(001)面蚀坑的形成, 使得蚀坑新边缘(hk0)面暴露于质子和配体的攻击之下, 导致相对于蚀坑加深而言更快地使得蚀坑扩散生长。



a. Mus; b. Mus-OA-150; c. Mus-OA-300; d. Mus-SA-150; e. Mus-SA-300。

图6 白云母原样及与草酸和硫酸水界面反应150和300 d产物的AFM图和对应的表面高度图

Fig. 6. AFM and corresponding surface height images of raw muscovite and products after 150 and 300 days of the interfacial reaction of muscovite with oxalic acid and sulfuric acid solutions

基于以上结果, 总结了白云母与草酸溶液水界面反应过程 (图7)。即在水界面反应过程中, H^+ 沿边缘进入白云母层间, 或置换出层间 K^+ 等阳离子, 或与八面体片的羟基作用形成 H_2O , 使得与羟基配位的 Al^{3+} 暴露, 并脱离结构进入溶液中; H^+ 与四面体片边缘的 $Si-O$ (或羟基) 作用, 使 Si^{4+} 以偏硅酸 (H_2SiO_3) 的形式进入溶液中, 并进一步使 $Si-O$ 暴露^[26]; 当溶液中存在有机配体时 (如草酸根), 有机配体在白云母表面的吸附也会促使金属离子脱离。随着反应时间的延长, 白云母结构的破坏和溶蚀量逐渐增大。

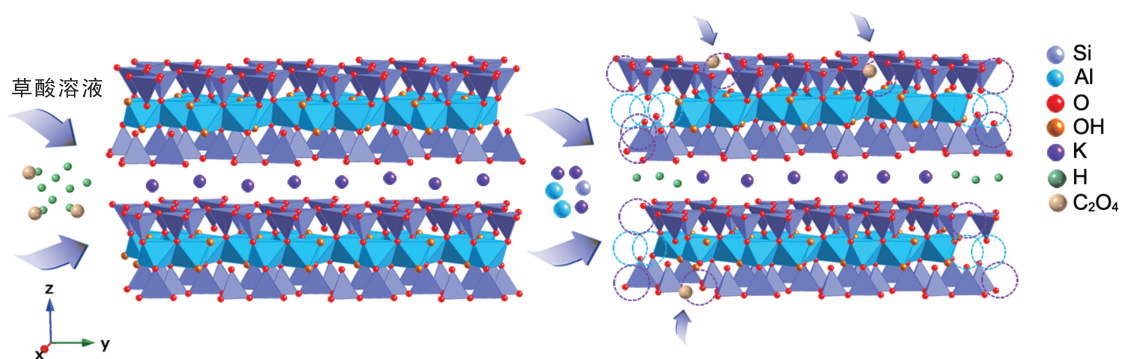


图7 白云母与草酸溶液水界面反应过程示意图

Fig. 7. Schematic diagram of the interfacial reaction process between muscovite and oxalic acid solution

3 结论

1) 白云母与草酸和硫酸溶液的水界面反应未生成新物相, 且草酸溶液对白云母结构的破坏作用大于硫酸溶液。

2) 在反应初期, 白云母在硫酸溶液中的离子溶解速率大于在草酸溶液中, 随着反应的进行, 草酸溶液显示出对 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 等离子的快速溶解, 这可归因于反应初期 H^+ 浓度的差异以及草酸根配体对溶解反应的促进作用; 相较于硫酸溶液, 草酸溶液对白云母结构中阳离子的溶出影响较大。

3) 白云母与草酸和硫酸溶液水界面反应后, 表面出现条状蚀坑, 这与 c 轴取向的螺旋位错有关。白云母表面缺陷位点的优先溶解造成了蚀坑的形成, 进而使得边缘面(hk0)位点暴露量增加, 导致溶解进一步进行, 并使得蚀坑生长和加深。

致谢: 本文对国家自然科学基金委员会给予的资金支持表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] Van Der Kellen I, Derrien D, Ghanbaja J, et al. Recent weathering promotes C storage inside large phyllosilicate particles in forest soil[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 318: 328–351.
- [2] Heřmanská M, Voigt M J, Marieni C, et al. A comprehensive and internally consistent mineral dissolution rate database: Part I: Primary silicate minerals and glasses[J]. *Chemical Geology*, 2022, 597: 120807.
- [3] Kong M M, Huang L, Li L F, et al. Effects of oxalic and citric acids on three clay minerals after incubation[J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99: 207–214.
- [4] Ruiz F, Andrade G R P, Sartor L R, et al. The rhizosphere of tropical grasses as driver of soil weathering in embryonic Technosols (SE-Brazil)[J]. *CATENA*, 2022, 208: 105764.
- [5] 韩苗, 朱晓艳, 陈国炜, 等. 解钾菌及其释钾微观机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59(2): 334–348.
- [6] Nosrati A, Addai-Mensah J, Skinner W. pH-mediated interfacial chemistry and particle interactions in aqueous muscovite dispersions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 152(2/3): 406–414.
- [7] Xue X P, Xu Z H, Pedruzzi I, et al. Interaction between low molecular weight carboxylic acids and muscovite: Molecular dynamic simulation and experiment study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 559: 8–17.
- [8] Wu H Y, Qiang S R, Fan Q H, et al. Exploring the relationship between Th(IV) adsorption and the structure alteration of phlogopite[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 152: 295–302.
- [9] 黄少坤, 罗利明, 孙红娟, 等. 含盐硫酸溶液对金云母蛭石化过程的影响及作用机制[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1783–1791.
- [10] Wu H Y, Chen J, Su Z B, et al. Insight into the adsorption of europium(III) on muscovite and phlogopite: Effects of pH, electrolytes, humic substances and mica structures[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131087.
- [11] Jackson M L, Tyler S A, Willis A L, et al. Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments. I. fundamental generalizations[J]. *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 1948, 52(7): 1237–1260.
- [12] 韦寿淑, 马灵涯, 梁晓亮, 等. 铝离子对黑云母溶解/转化的制约及机制研究[J]. *矿物学报*, 2021, 41(1): 85–94.
- [13] Bray A W, Oelkers E H, Bonneville S, et al. The effect of pH, grain size, and organic ligands on biotite weathering rates[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 164: 127–145.
- [14] Turpault M P, Trotignon L. The dissolution of biotite single crystals in dilute HNO_3 at 24 °C: Evidence of an anisotropic corrosion process of micas in acidic solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(13): 2761–2775.
- [15] Ramos M E, Cappelli C, Rozalen M, et al. Effect of lactate, glycine, and citrate on the kinetics of montmorillonite dissolution[J]. *American Mineralogist*, 2011, 96(5/6): 768–780.
- [16] Balland C, Poszwa A, Leyval C, et al. Dissolution rates of phyllosilicates as a function of bacterial metabolic diversity[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(19): 5478–5493.
- [17] Shao H B, Ray J R, Jun Y S. Effects of organic ligands on supercritical CO_2 -induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation[J]. *Chemical Geology*, 2011, 290(3/4): 121–132.
- [18] Cappelli C, Cama J, Van Driessche A E S, et al. Biotite reactivity in nitric and oxalic acid at low temperature and acid pH from surface and bulk dissolution measurements[J]. *Chemical Geology*, 2020, 554: 119806.
- [19] 彭同江, 刘福生, 张宝述, 等. 金云母蛭石间层矿物的酸浸取物与酸蚀机理研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(6): 622–628.
- [20] Stillings L L, Drever J I, Poulson S R. Oxalate adsorption at a plagioclase (An_{47}) surface and models for ligand-promoted dissolution[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(19): 2856–2864.
- [21] Ramos M E, Garcia-Palma S, Rozalen M, et al. Kinetics of montmorillonite dissolution: An experimental study of the effect of oxalate[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 283–292.
- [22] Paul K W, Kubick J D, Sparks D L. Quantum chemical calculations of sulfate adsorption at the Al- and Fe-(hydr)oxide- H_2O interface-estimation of Gibbs free energies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(24): 7717–7724.
- [23] Johnson S B, Yoon T H, Slowey A J, et al. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. implications of surface dissolution for adsorption of oxalate[J]. *Langmuir*, 2004, 20(26): 11480–11492.
- [24] Haward S J, Smits M M, Ragnarsdóttir K V, et al. In situ atomic force microscopy measurements of biotite basal plane reactivity in the presence of oxalic acid[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 6870–6881.
- [25] Grybos M, Michot L J, Skiba M, et al. Dissolution of anisotropic colloidal mineral particles: Evidence for basal surface reactivity of nontronite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(2): 433–438.
- [26] 高铜熙, 孙红娟, 彭同江, 等. 蒙脱石在硫酸溶液中的特征变化与反应过程[J]. *矿物学报*, 2023, 43(1): 75–82.