

硅酸盐矿物表面溶解行为研究综述

刘鹏举

长江大学资源与环境学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年4月3日; 录用日期: 2025年5月13日; 发布日期: 2025年5月26日

摘要

硅酸盐矿物的表面溶解反应是控制元素地球化学循环的重要一环。文章系统综述了长石、高岭石、蒙脱石、石英等典型硅酸盐矿物在不同溶液条件下的溶解行为特征, 归纳总结了硅酸盐矿物晶体结构(层状、架状)、环境条件(pH、温度、压力)及酸溶液类型(有机酸、无机酸)对其表面溶解行为的协同调控规律。文章重点探讨了典型硅酸盐矿物在不同环境中的表面溶解反应特征和机理, 并进一步讨论酸化处理在环境矿物材料开发中的应用。通过综述国内外文献, 文章得到了以下几点认识: 1) pH对硅酸盐矿物溶解速率的调控具有相似特征, 但在不同矿物类型中有细微差别; 2) 酸溶液类型对硅酸盐矿物溶解存在着不同的反应机制; 3) 酸蚀改变硅酸盐矿物结构及其表面性质, 进而影响其表面反应性。该综述可为多元体系下硅酸盐矿物表面溶解行为及其与重金属耦合模型的构建提供了一定的理论参考。

关键词

硅酸盐矿物, 表面溶解, 地球化学循环

A Review on Surface Dissolution Behavior of Silicate Minerals

Pengju Liu

College of Resources and Environment, Yangtze University, Wuhan Hubei

Received: Apr. 3rd, 2025; accepted: May 13th, 2025; published: May 26th, 2025

Abstract

The surface dissolution reactions of silicate minerals are a critical component in controlling geochemical element cycling. This paper systematically reviews the dissolution behavior characteristics of typical silicate minerals (e.g., feldspar, kaolinite, montmorillonite, and quartz) under varying solution conditions, and summarizes the synergistic regulatory effects of mineral crystal structures (phyllosilicate, tectosilicate), environmental conditions (pH, temperature, pressure), and acid

solution types (organic/inorganic acids) on their surface dissolution processes. The study focuses on the reaction features and mechanisms of silicate mineral surface dissolution in diverse environments, with further discussion on the application of acid treatment in developing environmental mineral materials. By synthesizing global literature, the following insights are derived: 1) pH exerts broadly similar controls on silicate mineral dissolution rates, yet exhibits subtle variations across mineral types; 2) Acid solution types govern dissolution through distinct reaction mechanisms; 3) Acid etching modifies mineral structures and surface properties, thereby influencing their surface reactivity. This review provides theoretical references for modeling surface dissolution behavior of silicate minerals in multicomponent systems and their coupling mechanisms with heavy metals.

Keywords

Silicate Minerals, Surface Dissolution, Geochemical Cycle

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

矿物-溶液界面作用涵盖矿物溶解与生长、吸附、共沉淀及表面催化反应等过程,这些反应对岩石、土壤、沉积物和水体系统的地球化学演化及环境效应具有决定性影响[1]。地球表层环境本质上是一个动态化学系统,其中各类界面反应的耦合效应显著。元素在地球和地表环境中的迁移-富集过程主要受控于矿物-溶液界面反应。硅酸盐矿物作为地壳中最主要的矿物组分,其表面化学行为对全球元素地球化学循环起主导性作用。

硅酸盐矿物是地壳的主要组成部分,其质量占比达 75%以上,包括长石、蒙脱石、高岭石和石英等矿物。作为全球元素地球化学循环的重要一环,硅酸盐矿物的表面溶解与生长过程不仅驱动水-岩相互作用过程,影响硅、铝和碱金属等元素的迁移,而且其溶解产物通过改变水体离子组成参与土壤成壤过程,并经由调节 CO₂ 消耗速率影响全球碳循环,最终对全球气候变化产生深远影响。硅酸盐矿物的溶解-沉淀平衡贯穿大气圈、水圈、岩石圈与生物圈的物质交换过程,构成地表多圈层耦合的关键纽带[2]。

近年来,针对硅酸盐矿物的溶解行为研究已形成多参数体系,重点解析矿物组分、pH 梯度、温度场及阳离子组成等变量的调控机制。本研究系统总结了长石、高岭石、蒙脱石和石英等典型硅酸盐矿物在多元环境因子作用下的溶解动力学特征,阐明矿物溶解对 Si、Al、碱金属元素迁移的作用,为全球元素循环模拟及污染修复技术研发提供理论框架与实验范式。

2. 长石矿物的表面溶解行为影响因素

长石是硅酸盐矿物中占比最大的亚类,在自然界分布广泛,研究其表面溶解行为具有理论意义。目前针对长石矿物的表面溶解行为研究主要集中于长石-酸溶液体系,重点探讨溶液 pH 值、化学组成、酸溶液类型、有机无机体系和温度等变量对其表面溶解行为的影响。

前人通过考察长石溶解速率与溶液 pH 的关系发现,长石溶解速率与溶液 pH 值呈典型 U 型曲线关系[3]。即在低 pH 条件下(强酸性环境),溶解速率显著升高;中性至弱碱性区间(pH 在 6~8 范围内)达到动力学最低值;当 pH > 8 时,溶解速率随碱度增强逐步回升,但仍低于强酸性条件下的峰值水平。Tang 与 Dong [4]通过钠长石在盐酸中的溶解实验表明,在 pH = 5 时,钠长石呈现最低溶出活性,而强酸与弱碱环境均加速元素释放,其中硅、铝元素的溶出情况如图 1 所示。

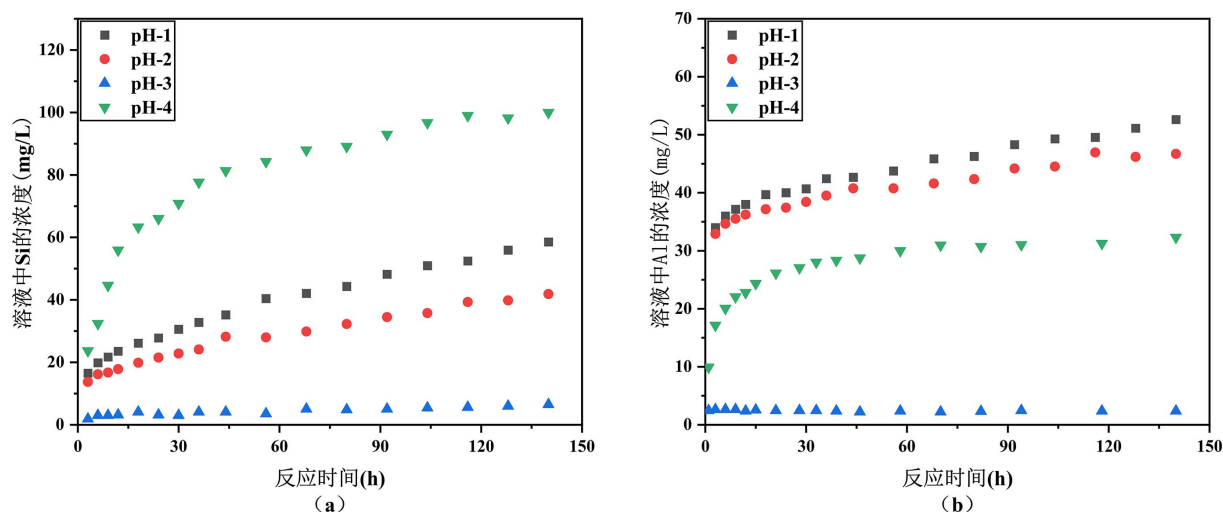


Figure 1. Si (a) and Al (b) release from albite in solutions at pH = 1, 2, 5 and 13 [4]

图 1. 钠长石在 pH = 1, 2, 5, 13 条件下 Si(a)和 Al(b)的溶出量[4]

钾长石、钠长石与钙长石的化学组成和晶体结构虽然存在一定差异,但其溶解速率随 pH 值变化的趋势具有相似特征。但是,相同条件下,钙长石表现出较快的溶解速率。Stiillings 等人[5]通过研究一定条件下钙长石含量对溶解速率的调控规律发现,当草酸浓度小于或等于 1 mmol/L 时,溶解速率随钙长石含量增加呈线性增长趋势。在 pH = 3 时,1 mmol/L 草酸可使其溶解速率提升 2~5 倍;当 pH 升至 5~6 时,该增幅可达 2~15 倍。当 pH 值在 5~6 时,草酸的促溶效应随钙长石含量增加而增强,证实 HC_2O_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 两种不同形态草酸根离子与钙长石发生表面络合后参与其溶解反应过程。

长石在不同溶液类型中展现不同溶解行为:在酸性溶液中发生全面溶蚀,中性条件下呈现稳定,而碱性环境则发生选择性溶解。陈传平等人[6]通过正长石的溶解反应研究发现,正长石在纯水体系中溶解活性极低,但在草酸及中性钠盐溶液中表现出一定的溶解活性且溶解特征亦有差异化,其中酸性介质的溶解效应最为显著,其质量损失率最高可达 31%。长石在不同碱溶液的溶解行为受溶液中碱金属元素种类影响。前人通过钾长石在不同碱溶液的溶解反应研究发现, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 对钾长石的溶解效率显著高于 NaOH 和 KOH。通过反应后产物的表面形貌分析发现,钾长石在 NaOH 与 KOH 溶液中的表面形貌未发生显著改变,而在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中则因 Ca^{2+} 对 K^+ 的置换作用引发解离[7]。这与 Ca^{2+} - Al^{3+} - SiO_4^{2-} 新相(如钙铝硅酸盐)的形成直接相关。

有机酸也能使长石表面发生一定的溶解,且其溶解速率与有机酸种类密切相关。Sun 等人[8]通过长石溶解实验结合数据模拟,系统揭示了草酸与乙酸对长石溶解的差异性机制。研究表明,在相同温度条件下草酸对长石的溶解速率比乙酸高。结合扫描电子显微镜(SEM)和能量色散谱仪(EDS)结果表明,草酸溶蚀导致长石表面形成蜂窝状蚀坑并伴随次生硅铝酸盐沉淀,而乙酸处理仅引发表面轻度刻蚀。基于模拟软件计算进一步表明,草酸分子中双羧基官能团与长石中表面 Al、Si 原子的结合能显著高于乙酸单羧基官能团,这也决定了草酸对长石具有更强的溶蚀能力。有机酸种类对长石改性后的重金属吸附也有关系。陈月娇等人[9]通过静态吸附实验研究有机酸种类对钠长石吸附铀的影响,揭示有机酸-重金属协同作用机制:在含 $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$ 的体系中,草酸根与铀酰离子形成稳定络合物,使铀在钠长石表面的吸附量降低。相比之下,醋酸因络合能力弱,铀吸附量较少。这种差异证实有机配体通过竞争络合改变重金属的赋存形态,进而调控其在矿物-溶液界面的分配行为。

有机酸对长石的溶解机制显著区别于无机酸体系。Welch 等人[10]通过研究斜长石在酸溶液中的溶解

速率发现,较相同 pH 值的无机酸体系下,斜长石在有机酸溶液中的溶解速率提升达 10 倍,这表明有机酸对斜长石的溶解具有显著优势。有机酸对长石的溶解能力与有机酸类型有如下关系:多羧基酸(草酸、柠檬酸等)> 双羧基酸(琥珀酸)> 单羧基酸(醋酸、丙酸),这主要归因于有机酸中羧基数量与空间构型对矿物表面结构离子络合能力的影响。Huang 等人[11]进一步探讨了反应体系中金属离子存在对上述机制的调控效应。当溶液中存在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 时,草酸的促溶效率显著下降,这归因于草酸钙沉淀的形成, Ca^{2+} 为竞争性离子;而醋酸通过缓冲作用维持反应 pH,从而控制长石的溶解速率。乙二胺四乙酸(EDTA)虽缺乏强酸性,但其对 Al^{3+} 的络合常数远超草酸,且不与 Ca^{2+} 形成沉淀,故在储层条件下 EDTA 对长石的溶解促进效率比草酸高。

长石的溶解速率同样也受温度调控。Kutuzov 等人[12]通过钠长石在 3.6℃、25℃ 和 50℃ 温度下的溶解实验发现,钠长石的溶解速率随温度升高呈指数增长趋势。长石溶解速率受反应体系中酸根离子与温度的叠加影响。罗孝俊与杨卫东[13]通过研究不同温度、酸度条件下有机酸对溶解速率的影响发现,醋酸根与 Al^{3+} 的络合发生在酸性溶液中,随着温度升高和酸度增加,醋酸根络合能力下降,导致醋酸根溶解速率产生较小增加。草酸根与 Al^{3+} 的络合作用在不同酸碱性溶液中受温度影响明显:在强酸性溶液中,升温会导致长石溶解速率降低;在强碱性溶液中,溶解速率会随温度升高而提高。

长石矿物的溶解行为不仅受其化学成分、晶体结构影响,而且也与溶液类型、pH 值、温度等各种因素因素有关,并在多因素的协同作用下,表现出不同的表面溶解特征和机理。长石作为硅酸盐矿物的重要组成,其溶解特征和溶解机理研究不仅能够揭示硅酸盐矿物表界面反应规律提供数据支撑,而且也能多元体系下长石矿物表面反应提供理论依据。

3. 高龄石矿物的表面溶解行为影响因素

高岭石是典型的 1:1 型层状硅酸盐矿物,该种矿物由 Si-O 四面体层与 $\text{Al-O}_2(\text{OH})_4$ 八面体层通过氢键垂直堆叠形成,主要来源于长石等铝硅酸盐矿物的风化。研究高岭石的溶解行为不仅是建立层状硅酸盐矿物溶解行为模型的重要部分,也是研究其母体矿物溶解行为的延伸。目前研究重点探讨了 pH 值、酸溶液种类、浓度和无机有机体系对高岭石溶解行为的影响。

高岭石的溶解机制受溶液 pH 值显著调控。Khawmee 等人[14]通过对比高岭石在酸溶液中的溶解动力学发现:溶解速率与 pH 值呈负线性相关,pH 下降溶解速率提升,该现象与低 pH 条件下八面体层 Al-O 键的优先断裂直接相关。赵晨等人[15]通过采用酸/碱改性工艺对高岭土进行结构重组研究发现,酸处理(HCl)使高岭石结构中 Al(IV)占比和比表面积升高,同时产生大量酸性点位;碱处理(NaOH)优先脱除高岭石结构中的四面体硅,导致 Al(IV)占比降低,形成 2~8 nm 介孔结构,其催化裂化活性比酸处理样品高。

有机酸对高岭石的溶解能力与有机酸种类和浓度密切相关。Wang 等人[16]通过高岭石在不同有机酸中的溶解实验表明,低分子量有机酸的对高岭石硅铝元素溶出能力如图 2 所示,排序为:草酸 > 柠檬酸 > 苹果酸,且混合酸体系(草酸 + 柠檬酸)的协同效应使溶解速率比单一酸体系高。Lin 等人[17]通过高岭石在柠檬酸和草酸中的溶解动力学研究进一步发现,在相同条件下,柠檬酸对 Si 的溶出速率比草酸高,而草酸对 Al 的溶出速率比柠檬酸高。高岭石结构中的这种元素选择性溶出现象归因于原子与有机酸配位能力的差异,草酸双羧基结构对 Al^{3+} 的络合常数显著高于柠檬酸,而柠檬酸的三羧基构型更易与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 形成络合物。胡华峰等人[18]开展高岭石在不同浓度有机酸中溶解实验表明:溶解速率与有机酸浓度呈正相关,有机酸浓度越高,溶解速率越快。

有机酸与无机酸对高岭石的溶蚀行为具有显著差异,作用机制受矿物结晶度与酸类型的协同调控。Sutheimer 等人[19]通过对比结晶良好与结晶不良高岭石的溶解特征发现:在草酸体系中,低结晶度高岭

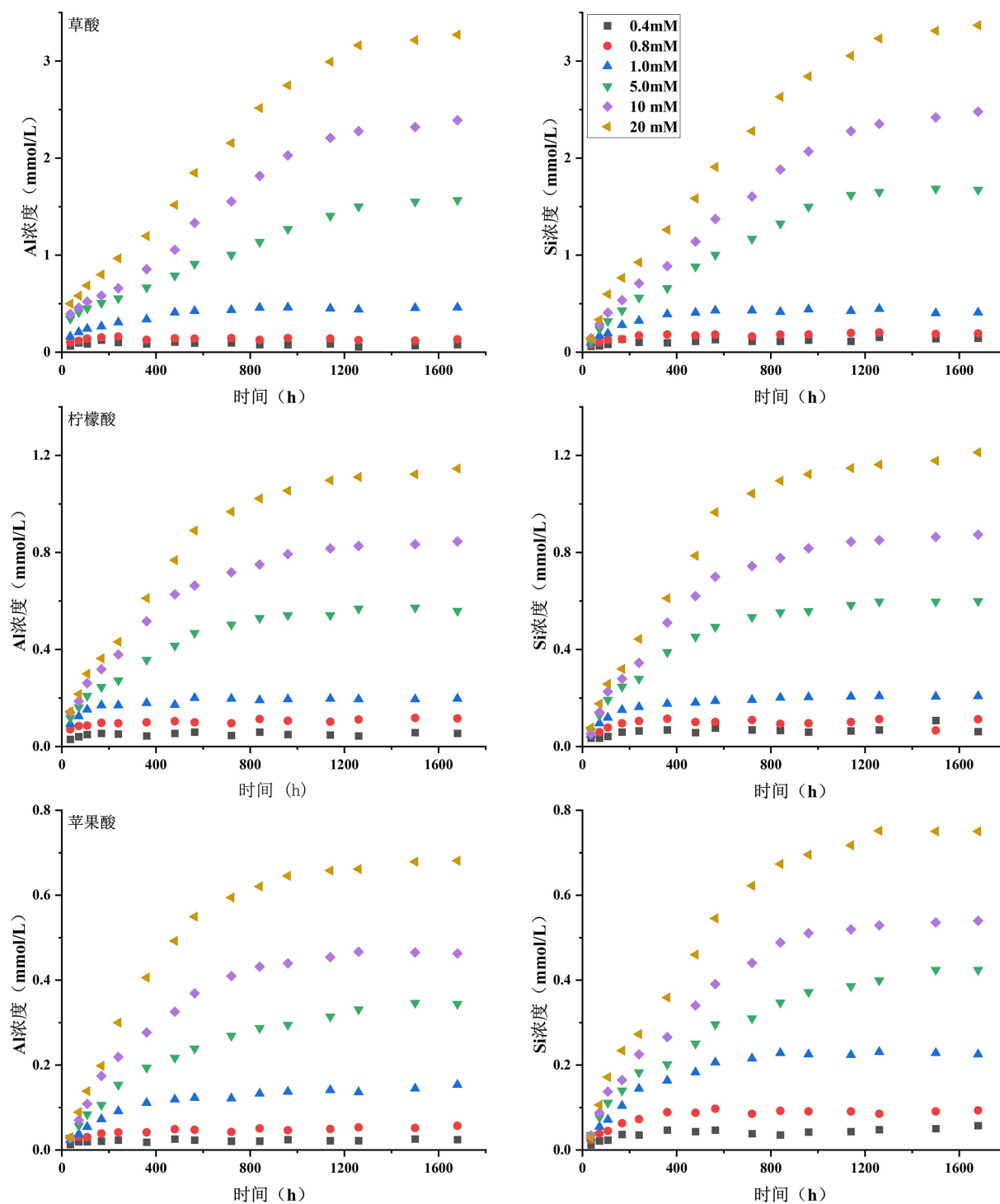


Figure 2. Dynamics of concentration of Al and Si during kaolinite dissolution enhanced by organic acids [16]

图 2. 有机酸促进高岭石溶解过程中 Al 和 Si 浓度的动态变化[16]

石的 Si 溶出速率为高结晶度高岭石的 2 倍，而硝酸体系下两者速率差异不显著。高效阳离子交换色谱法 (HP-CEC) 分析表明，草酸体系中的 Al 和草酸根的释放完全符合平衡形态计算；而硝酸体系则出现非络合态 Al。Cama 等人[20]在远离平衡的条件下使用高岭石进行溶出实验和吸附等温线实验发现，在相同温度

和 pH 值条件下,当草酸根存在时,高岭石总溶解速率比不含草酸根快 30 倍,该效应归因于草酸根对 Al-O 八面体的选择性络合,并且酸活化过程显著改变高岭石表面特性。Valášková 等人[21]通过分析酸反应后高岭石结构和表面性质特征发现,盐酸处理会使高岭石比表面积增加,脱羟基温度升高,层间距扩大,从而影响高岭石的结构有序性。Zhou 等人[22]系统研究高岭石的微观结构演化特征和表面电荷性质,得到结论:酸处理使高岭石层间距增大,这源于层间氢键的断裂。高岭石在 2 mol/L HCl 处理 72 h 后,大部分骨架结构和官能团得以保留。酸处理前后高岭石的脱羟基温度变化很小,但临界温度(约 3℃~7℃)的变化较大,表明酸活化促进结构缺陷的形成。

高岭石的溶解特征受 pH 值、酸溶液种类、浓度和无机有机体系的调控,表现出不同的溶解特征,并对高岭石结构产生影响。作为长石等原生硅酸盐矿物风化蚀变的典型产物,高岭石的溶解行为与母体矿物具有共性特征,但其特殊的层状结构会导致它们具有独特的溶解行为和结构变化。开展高岭石在不同溶液中的溶解反应特征及其机制研究不仅可为原生矿物的地球化学演化规律提供一定理论参考,更能为硅酸盐矿物溶解行为提供重要数据支撑。

4. 蒙脱石矿物的表面溶解行为影响因素

蒙脱石属 2:1 型层状硅酸盐矿物,其晶体结构由两层 Si-O 四面体层夹持一层(Al, Mg)-O 八面体层构成,和高岭石同为层状结构,在溶解机理上就有一定相似之处。目前主要研究蒙脱石在不同酸溶液类型、有机无机反应体系、pH 值和浓度下对蒙脱石的溶解特征和蒙脱石结构变化对重金属离子吸附效果的影响。

蒙脱石经过酸溶液反应后其结构会发生改变。钟山等人[23]通过酸蚀实验揭示了蒙脱石结构演化规律:随着酸溶时间的增加,层间可交换阳离子与八面体中 Al^{3+} 逐渐溶出,蒙脱石晶体逐渐被破坏,形成了无定形 SiO_2 的纳米孔结构物质。产物的比表面积先增加到一定值后减少,酸溶程度过高则使晶体骨架崩塌,微孔大幅减少。

蒙脱石在无机酸溶液中溶解行为与酸溶液浓度密切相关。高铜熙等人[24]通过蒙脱石在不同浓度硫酸中的溶解实验表明:在不同浓度硫酸体系中, Al^{3+} 溶出速率比 Si^{4+} 高,且两者溶出量的比值与酸浓度呈线性正相关。Tyagi 等人[25]通过相似实验发现:在低浓度的酸溶液中,蒙脱石的八面体片受影响导致阳离子溶解,发现 Mg 离子比 Fe 和 Al 更容易溶解。蒙脱石在高浓度酸溶液中其四面体片受影响,八面体 Al 被 Mg 和 Fe 取代。Steudel 等人[26]通过蒙脱石在不同浓度酸溶液中的溶解研究同样指出相同规律:高浓度酸通过层间腐蚀和边缘腐蚀使八面体片层溶解,八面体片中 Mg 或 Fe 的取代促进蒙脱石溶解,最终发现八面体阳离子的溶解按以下顺序发生: $\text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al}$ 。

有机酸与无机酸对蒙脱石结构演化的表现不同。Krupskaya 等人[27]通过对比蒙脱石在不同无机酸中的溶解发现:蒙脱石结构的转变表现为层间和八面体阳离子的浸出,以及层间和八面体片上 -OH 基团的质子化。蒙脱石的夹层结构的变化导致阳离子交换容量的降低和比表面积的增加。相比之下,有机酸体系呈现出插层-络合机制。张冬青[28]通过草酸改性蒙脱石实验发现,草酸根通过嵌入蒙脱石层间从而破坏蒙脱石的形貌结构,使蒙脱石层状结构变得卷曲,并进一步破坏蒙脱石结构中的化学键,溶蚀出蒙脱石中的金属元素。同时,草酸根可进入到蒙脱石层间与层间 Ca^{2+} 离子结合生成 $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}$,进而使蒙脱石的层间距增大。Yan 等人[29]通过蒙脱石在盐酸和乙酸中的溶解实验进一步证实:在盐酸溶解蒙脱石的过程中,pH 为 0.5 的溶液中也会有 SiO_2 沉淀生成;对比有机酸,乙酸在同条件下时的溶解速率低于盐酸,且无次生沉淀生成,乙酸的弱络合性导致蒙脱石表面发生侵蚀而非蒙脱石深层产生解离。

有机酸对蒙脱石的溶解行为亦受溶液 pH 影响。Ramos 等人[30]通过研究蒙脱石在乳酸和柠檬酸的溶解速率发现,在 pH = 4 时,乳酸对蒙脱石的溶解速率没有明显影响,而在 Ph = 7.5 时,乳酸对蒙脱石的溶解有轻微的抑制作用。在 Ph = 4 时,柠檬酸使蒙脱石的溶解速率提高 0.5 个数量级,而在 Ph = 7.5 时,

柠檬酸使蒙脱石的溶解速率提高 1 个数量级以上。

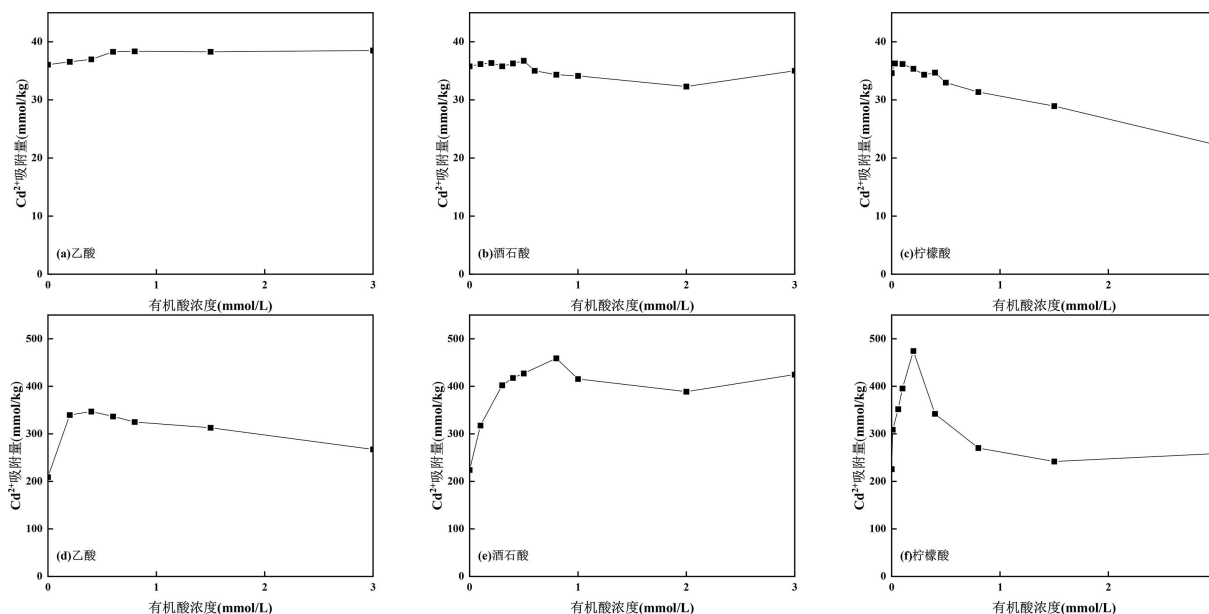


Figure 3. Effects of low molecular weight organic acids concentration on Cd^{2+} adsorption by montmorillonite. (In a, b and c, the added concentration of Cd^{2+} was $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. In d, e and f, the added concentration of Cd^{2+} was $8.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) [31]

图 3. 低分子量有机酸浓度对蒙脱石吸附 Cd^{2+} 的影响(在 a、b 和 c 中, Cd^{2+} 的浓度为 $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在 d、e 和 f 中, Cd^{2+} 的浓度为 $8.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ [31])

不同浓度和种类的酸溶液改性蒙脱石会影响其吸附能力。Huang 等人[31]通过研究使用不同浓度有机酸溶液改性蒙脱石对吸附重金属的影响如图 3 所示, 使用低浓度有机酸($<0.6 \sim 1.0 \text{ mmol/L}$)改性后, 改性蒙脱石对 Cd^{2+} 的吸附量比未改性前增加。在高浓度有机酸改性后, 改性蒙脱石对 Cd^{2+} 的吸附量比使用低浓度有机酸改性蒙脱石的吸附量低。这是因为矿物表面酸性位点产生质子化, 这种因浓度变化产生的不同影响源于有机酸阴离子与重金属的竞争络合效应。Bhattacharyya 与 Gupta [32]通过硫酸活化蒙脱石实验证实, 改性后的蒙脱石对 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 等重金属的吸附容量均提升, 其吸附过程符合准二级动力学模型与 Langmuir-Freundlich 复合等温模型, 表明吸附机制包含单层化学吸附与多层物理吸附的协同作用。这与酸活化产生的硅醇基(Si-OH)与边缘 Al-OH 基团是重金属配位的主要活性位点密不可分。而 Wu 等人[33]开发的腐殖酸改性钙蒙脱石展现出独特的三价金属吸附优势, 改性蒙脱石对 Cr^{3+} 的最大吸附量较原始蒙脱石提升。这是由于改性材料中羧基与羟基官能团的络合作用主导 Cr^{3+} 吸附, 而原蒙脱石以离子交换(层间 Ca^{2+} 置换)为主要机制, 这种吸附机理的转变证实有机改性可突破传统粘土矿物的吸附选择性限制。

蒙脱石与高岭石共同作为层状硅酸盐粘土的典型代表, 其溶解机制具有相似特征。它们的溶解速率均会受到 pH 值、溶液的类型和无机有机反应体系的影响, 并且各种酸溶解溶液使矿物发生改性, 使原来的结构和表面性质发生改变。这些层状硅酸盐矿物的溶解机理研究, 不仅为矿物-溶液相互作用中元素循环提供关键机理, 更对环境修复材料的研发等应用领域具有重要指导价值。

5. 石英矿物的表面溶解行为影响因素

石英作为地壳中第二丰富的造岩矿物, 不仅在地表岩层中仅次于长石, 在地壳整体物质组成中也仅次于长石。该矿物以 SiO_2 为主要化学成分, 但由于其特殊架状结构, 所以在某种程度上我们也可将其并

到架状硅酸盐矿物范畴。石英作为成分最简单的架状硅酸盐矿物,和长石矿物具有一样的晶体结构,在溶解机理上具有相似特征。其溶解反应特征和机制研究不仅对揭示硅元素的地球化学循环中有重要意义,也能为硅酸盐矿物的溶解行为研究提供理论参考

石英的溶解行为受温度、pH 和压力等多因素影响。石英的溶解速率随温度升高呈指数增长。陈修等人[34]通过石英在不同温度、pH 值条件下的溶解实验揭示,随温度和 pH 值的升高,石英的溶解速率逐渐增强。并且石英表面依次发育三类特征溶蚀结构:初期形成雨滴状凹坑,中期过渡为蜂窝状孔洞,后期形成层状剥蚀结构。温度与压力条件共同调控石英的表面溶解行为。当温度升高时,石英表面溶解速率呈现先增后降的变化趋势,压力升高则使溶解速率峰值对应的临界温度向高温区偏移。Choi 等人[35]通过石英样品在不同压力和温度条件下的溶解实验发现,在压力恒定条件下,温度升高可使石英表面溶解速率提升,而压力变化对高温区溶解速率的调控效应影响较小。Zhang 等人[36]研究石英在 20℃~435℃、23 MPa 和 33 MPa 的条件下的水中的溶解实验发现如图 4 所示,在 23 MPa 压力体系中,石英溶解速率随温度升高持续增长至 374℃后下降;当压力升至 33 MPa 时,石英溶解速率随温度升高持续增长至 400℃后下降。

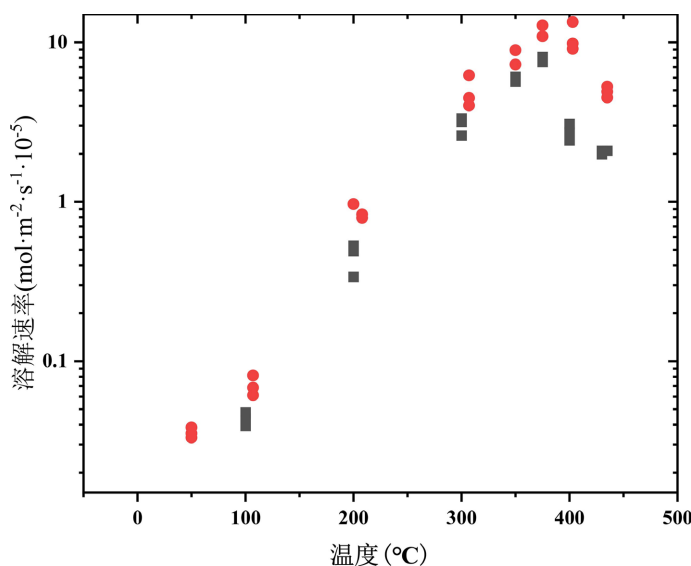


Figure 4. Dissolution rates of Si as a function of temperature for quartz in water at 23 and 33 MPa; ■ refers to 23 MPa; ● 33 MPa [36]

图 4. 石英中的 Si 在 23 MPa (■)和 33 MPa (●)下的溶解速率与温度的函数关系[36]

有机酸对石英溶解具有显著促进作用,其溶解能力取决于有机酸的反应活性及络合能力。Bennett [37]通过研究不同有机酸对石英的溶解对比实验发现,在中性条件下,柠檬酸、草酸等多元有机酸可显著提高石英溶解速率,其促进作用强度排序为:柠檬酸 > 草酸 > 水杨酸 ≈ 邻苯二甲酸 > 醋酸 > 邻苯二酚。它们对石英的促溶作用与有机酸自身的反应活性和络合能力呈正相关。Blake 与 Walter [38]通过石英在不同低浓度有机酸溶液中的溶解实验进一步研究表明,在 pH=6 和 70℃ 条件下,低浓度草酸根与柠檬酸根可使石英溶解速率提升至 2.5 倍,而甲酸、乙酸体系未呈现显著促进作用,表明 Si 和有机配位络合在单羧酸体系中难以有效建立。这一发现印证了有机酸分子中羧基数量与空间构型对矿物溶解的调控作用。

石英在碱性介质中的溶解活性显著高于酸性介质。Zhu 等人[39]通过研究 α -石英在 HNO_3 和 NaOH 溶

液中的溶解行为发现, 在 NaOH 溶液中, 硅的释放量显著增加, 最大释放量约为 HNO₃ 溶液中的 30 倍。Brantley 等人[40]的石英在不同酸碱环境中的溶解研究进一步证明, pH = 2 时, 石英的溶解速率为 $1.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 在 pH = 10 时, 溶解速率提升至 $1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, 充分证实碱性条件比酸性条件更能促进石英溶解。

石英作为地壳中丰度仅次于长石的硅酸盐矿物, 和长石同为架状结构, 在溶解机理方面与长石呈现相似规律。它们的溶解速率受到反应温度、pH 值和压力的影响, 并随着反应溶液类型和体系的不同产生不同变化, 但也具有细微差别, 如石英在强碱性条件下溶解速率最大, 而长石在强酸性环境下溶解速率最大。这些相似和细微差别的研究为揭示硅酸盐矿物的溶解机制提供了关键理论支撑。

6. 其他硅酸盐矿物的表面溶解行为影响因素

硅酸盐矿物除以上所述常见矿物外还有很多, 根据其结构差异可分为岛状(橄榄石)、层状(云母、蛇纹石)、环状(绿柱石)、链状(硅灰石)等。虽然硅酸盐矿物具有多种结构, 但目前对于它们的研究也集中在矿物-酸溶液体系下, 研究 pH 值、溶液类型、溶液浓度对其溶解行为的影响。

硅酸盐矿物的溶解速率与溶液的 pH 值、溶液浓度、反应温度和无机的有机配体有关, 有机酸对硅酸盐矿物的溶解速率的促进表现为多元酸强于单元酸, 混合酸溶液强于单一酸溶液, 结构类型的不同会对硅酸盐矿物的溶解机理产生不同影响。Li 等人[41]通过研究不同 pH 值的柠檬酸体系中黑云母的溶解行为发现, 在 pH = 4.0 的柠檬酸溶液中, 黑云母的溶解速率比在 pH = 6.0 和 8.0 的柠檬酸溶液中更强, 并且表面产生更多的蚀坑。Baba 等人[42]通过绿柱石在不同温度和溶液浓度条件下的溶解研究发现, 随着硫酸浓度、温度的降低, 绿柱石的溶解速度速率增大, 晶体表面出现溶蚀、凹坑和痕迹。Cappeli 等人[43]研究草酸对云母族矿物的溶蚀发现, 草酸通过诱导蚀坑发展促进层间解离, 其蚀坑密度随温度升高呈指数增长。Karaseva 等人[44]对比无机配体(HCO₃⁻)与有机配体(草酸根、柠檬酸根)对蛇纹石溶解的影响, 发现有机配体通过表面络合作用削弱 Mg-O 键结合能, 使溶解速率较无机配体提升 0.3~0.5 个数量级, 蛇纹石在柠檬酸与草酸溶液中镁的溶出量可达无配体体系的 3 倍。Sun 等人[45]通过不同有机酸溶解橄榄石表面发现, 羧基 C=O 键与橄榄石表面 Mg²⁺结合引发电荷转移及轨道杂化, 羧基数目的增加显著提升表面羟基化程度, 进而促进蚀坑的形成与扩展, 揭示了多元羧酸体系溶解速率显著优于单一酸的本质原因。Lin 等人[46]进一步研究混合有机酸的协同效应发现, 硅灰石在柠檬酸-草酸混合体系中的硅溶出速率最高, 其溶解效能排序为: 混合酸 > 柠檬酸 > 草酸。Hartman 与 Fogler[47]揭示不同结构类型沸石在盐酸溶液中的差异性溶解发现, 4A 型沸石发生快速整体溶解并伴随硅酸盐沉淀生成, 而 Y 型沸石呈现选择性脱铝特征, 骨架铝几乎完全浸出但其硅氧网络保持完整。SEM 显示 4A 型沸石表面形成密集的蚀坑与通道, Y 型沸石仅发生边缘轻微腐蚀。

硅酸盐矿物作为地壳的重要组成部分, 虽然它们具有许多种类, 其晶体结构也有不同之处, 但目前研究上具有相似之处, 其溶解行为上也有相似之处。完善不同硅酸盐矿物的表面溶解特征对全球地球化学元素循环模型的建立具有深远意义。

7. 总结

硅酸盐矿物作为地壳的重要组成部分, 它们的表面溶解影响着 Si、Al 和碱金属等元素的迁移, 是全球元素化学循环过程中的重要一环。本文系统综述了硅酸盐矿物(长石、高岭石、蒙脱石、石英等)在不同溶液中的溶解行为特征, 归纳总结了硅酸盐矿物的表面溶解行为受到硅酸盐矿物的晶体结构(架状、层状)、反应的环境条件(温度、压力、pH 值)以及溶解反应中的酸溶液类型(无机酸、有机酸)的协同调控规律。重点探讨了典型硅酸盐矿物在不同环境条件下的表面溶解反应特征和溶解机理, 并进一步讨论了酸化处理

在环境矿物材料开发中的应用。通过综述国内外文献,本文得到以下几点认识:1) pH 对硅酸盐矿物溶解速率的调控具有相似特征,但在不同的矿物类型中有细微差别;2) 无机酸溶液和有机酸溶液对硅酸盐矿物的溶解存在着不同的反应机制;3) 酸化处理会改变硅酸盐矿物的结构及其表面性质,进而影响其表面反应性。

目前硅酸盐矿物的表面溶解行为研究多集中于硅酸盐矿物-酸溶液二元体系下,得到的硅酸盐矿物溶解特征和机理较为简单,无法支撑目前重金属污染环境下载硅酸盐矿物的溶解机理的解释,这时开展硅酸盐矿物-酸溶液-重金属三元体系下硅酸盐矿物的溶解行为显得尤为重要。在三元体系下硅酸盐矿物的溶解会表现为不同情况,不仅受到酸溶液对硅酸盐矿物溶解的影响,还受到酸溶液和重金属的络合效应以及硅酸盐矿物对重金属的吸附等多种机制的协同调控。为研究三元体系下硅酸盐矿物的溶解反应,可以在目前硅酸盐矿物-酸溶液二元体系的研究基础上考虑重金属的影响,在不改变实验条件下考虑添加重金属离子对硅酸盐矿物表面溶解行为的影响,并通过表征手段来解释。通过将三元体系拆分,来分析硅酸盐矿物的溶解和重金属离子的耦合的协同机制。研究三元体系中硅酸盐矿物的溶解动力学与重金属吸附的实时耦合机制,可为多元体系下硅酸盐矿物表面溶解行为及其与重金属耦合模型的构建提供一定的理论参考。

参考文献

- [1] Freedman, Y.E., Magaritz, M., Long, G.L. and Ronen, D. (1994) Interaction of Metals with Mineral Surfaces in a Natural Groundwater Environment. *Chemical Geology*, **116**, 111-121. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90160-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(94)90160-0)
- [2] Kasting, J. (1984) Comments on the BLAG Model; The Carbonate-Silicate Geochemical Cycle and Its Effect on Atmospheric Carbon Dioxide over the Past 100 Million Years. *American Journal of Science*, **284**, 1175-1182. <https://doi.org/10.2475/ajs.284.10.1175>
- [3] Oelkers, E.H. and Schott, J. (1995) Experimental Study of Anorthite Dissolution and the Relative Mechanism of Feldspar Hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 5039-5053. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00326-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00326-6)
- [4] Tang, C. and Dong, H. (2022) The Effects of Cu^{2+} Adsorption on Surface Dissolution of Albite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **644**, Article 128832. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128832>
- [5] Stillings, L.L., Drever, J.I., Brantley, S.L., Sun, Y. and Oxburgh, R. (1996) Rates of Feldspar Dissolution at pH 3-7 with 0-8 m M Oxalic Acid. *Chemical Geology*, **132**, 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00043-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00043-5)
- [6] 陈传平, 梅博文, 毛治超. 二元羧酸对硅酸盐矿物溶解的实验初步研究[J]. 矿物岩石, 1993, 13(1): 103-107.
- [7] Liu, S.K., Han, C., Liu, J.M. and Li, H. (2015) Hydrothermal Decomposition of Potassium Feldspar under Alkaline Conditions. *RSC Advances*, **5**, 93301-93309. <https://doi.org/10.1039/c5ra17212h>
- [8] Sun, X.-T., Li, M.-R., Xing, J.-T., Li, C.-C., Yuan, G.-H. and Cao, Y.-C. (2021) The Complex Effect of Organic Acids on the Dissolution of Feldspar at High Temperature. *Environmental Earth Sciences*, **80**, Article No. 244. <https://doi.org/10.1007/s12665-021-09537-2>
- [9] 陈月娇, 施泽明, 吕锡银. 酸碱度、低分子有机酸和反应时间对富磷水体中钠长石吸附铀的影响规律[J]. 山西冶金, 2021, 44(5): 34-38.
- [10] Welch, S.A. and Ullman, W.J. (1993) The Effect of Organic Acids on Plagioclase Dissolution Rates and Stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2725-2736. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90386-b](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90386-b)
- [11] Huang, W. and Longo, J.M. (1992) The Effect of Organics on Feldspar Dissolution and the Development of Secondary Porosity. *Chemical Geology*, **98**, 271-292. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(92\)90189-c](https://doi.org/10.1016/0009-2541(92)90189-c)
- [12] Gruber, C., Kutuzov, I. and Ganor, J. (2016) The Combined Effect of Temperature and pH on Albite Dissolution Rate under Far-From-Equilibrium Conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **186**, 154-167. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.04.046>
- [13] 罗孝俊, 杨卫东. 有机酸对长石溶解度影响的热力学研究[J]. 矿物学报, 2001, 21(2): 183-188.
- [14] Khawmee, K., Suddhiprakarn, A., Kheoruenromne, I., Bibi, I. and Singh, B. (2013) Dissolution Behaviour of Soil Kaolinites in Acidic Solutions. *Clay Minerals*, **48**, 447-461. <https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.3.02>
- [15] 赵晨, 马智, 齐小周, 等. 酸和碱处理对内蒙古煤系高岭土结构和裂化性能的影响[J]. 工业催化, 2007, 15(1): 14.

- [16] Wang, X., Li, Q., Hu, H., Zhang, T. and Zhou, Y. (2005) Dissolution of Kaolinite Induced by Citric, Oxalic, and Malic Acids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **290**, 481-488. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.066>
- [17] Lin, S., Yu, Y., Zhang, Z., Zhang, C., Zhong, M., Wang, L., *et al.* (2020) The Synergistic Mechanisms of Citric Acid and Oxalic Acid on the Rapid Dissolution of Kaolinite. *Applied Clay Science*, **196**, Article 105756. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105756>
- [18] 胡华锋, 程璞, 王兴祥, 等. 柠檬酸、草酸和苹果酸对高岭石的溶解作用[J]. 土壤通报, 2013, 44(3): 635-640.
- [19] Sutherland, S.H., Maurice, P.A. and Zhou, Q. (1999) Dissolution of Well and Poorly Crystallized Kaolinites; Al Speciation and Effects of Surface Characteristics. *American Mineralogist*, **84**, 620-628. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0415>
- [20] Cama, J. and Ganor, J. (2006) The Effects of Organic Acids on the Dissolution of Silicate Minerals: A Case Study of Oxalate Catalysis of Kaolinite Dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 2191-2209. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.028>
- [21] Valášková, M., Barabaszová, K., Hundáková, M., Ritz, M. and Plevová, E. (2011) Effects of Brief Milling and Acid Treatment on Two Ordered and Disordered Kaolinite Structures. *Applied Clay Science*, **54**, 70-76. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.07.014>
- [22] Zhou, Y., Cheng, H., Wei, C. and Zhang, Y. (2021) Effect of Acid Activation on Structural Evolution and Surface Charge of Different Derived Kaolinites. *Applied Clay Science*, **203**, Article 105997. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.105997>
- [23] 钟山, 孙世群, 陈天虎, 等. 盐酸酸溶对蒙脱石结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1162-1166.
- [24] 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.
- [25] Tyagi, B., Chudasama, C.D. and Jasra, R.V. (2006) Determination of Structural Modification in Acid Activated Montmorillonite Clay by FT-IR Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **64**, 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.07.018>
- [26] Steudel, A., Batenburg, L.F., Fischer, H.R., Weidler, P.G. and Emmerich, K. (2009) Alteration of Swelling Clay Minerals by Acid Activation. *Applied Clay Science*, **44**, 105-115. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.02.002>
- [27] Krupskaya, V., Zakusin, S., Tyupina, E., Dorzhieva, O., Zhukhlistov, A., Belousov, P., *et al.* (2017) Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. *Minerals*, **7**, Article 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>
- [28] 张冬青. 草酸对蒙脱石的作用及机理研究[J]. 环境科技, 2015, 28(3): 12-16.
- [29] Yan, F., Shi, Y., Tian, Y., Zheng, H., Hu, Q. and Yu, J. (2023) Mechanism Analysis of Hydrochloric and Acetic Acids Dissolving Clay Minerals. *Geoenergy Science and Engineering*, **222**, Article 211469. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211469>
- [30] Ramos, M.E., Cappelli, C., Rozalen, M., Fiore, S. and Huertas, F.J. (2011) Effect of Lactate, Glycine, and Citrate on the Kinetics of Montmorillonite Dissolution. *American Mineralogist*, **96**, 768-780. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3694>
- [31] Huang, L., Hu, H., Li, X. and Li, L.Y. (2010) Influences of Low Molar Mass Organic Acids on the Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ by Goethite and Montmorillonite. *Applied Clay Science*, **49**, 281-287. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.005>
- [32] Bhattacharyya, K.G. and Gupta, S.S. (2007) Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 411-424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.080>
- [33] Wu, P., Zhang, Q., Dai, Y., Zhu, N., Dang, Z., Li, P., *et al.* (2011) Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) Ions from Aqueous Solutions on Humic Acid Modified Ca-Montmorillonite. *Geoderma*, **164**, 215-219. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.06.012>
- [34] 陈修, 曲希玉, 邱隆伟, 等. 石英溶解特征及机理的水热实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015 (5): 1027-1033.
- [35] Choi, J., Chae, B. and Kim, H. (2015) Effects of Temperature and Pressure on Quartz Dissolution. *The Journal of Engineering Geology*, **25**, 1-8. <https://doi.org/10.9720/kseg.2015.1.1>
- [36] Zhang, R., Zhang, X. and Hu, S. (2015) Dissolution Kinetics of Quartz in Water at High Temperatures across the Critical State of Water. *The Journal of Supercritical Fluids*, **100**, 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.02.010>
- [37] Bennett, P.C. (1991) Quartz Dissolution in Organic-Rich Aqueous Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1781-1797. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90023-x](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90023-x)
- [38] Blake, R.E. and Walter, L.M. (1999) Kinetics of Feldspar and Quartz Dissolution at 70-80°C and Near-Neutral pH: Effects of Organic Acids and NaCl. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 2043-2059. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(99\)00072-1](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(99)00072-1)
- [39] Zhu, J., Tang, C., Wei, J., Li, Z., Laipan, M., He, H., *et al.* (2018) Structural Effects on Dissolution of Silica Polymorphs

- in Various Solutions. *Inorganica Chimica Acta*, **471**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.10.003>
- [40] Brantley, S.L. (1992) Kinetics of Dissolution and Precipitation; Experimental and Field Results. *Water-Rock Interaction*, **7**, 3-6.
- [41] Li, J., Zhang, W., Zhu, J. and Lu, J. (2016) The Influence of Citrate on Surface Dissolution and Alteration of the Micro- and Nano-Structure of Biotite. *RSC Advances*, **6**, 112544-112551. <https://doi.org/10.1039/c6ra24068b>
- [42] Baba, A.A., Olaoluwa, D.T., Alabi, A.G.F., Balogun, A.F., Ibrahim, A.S., Sanni, R.O., *et al.* (2017) Dissolution Behaviour of a Beryl Ore for Optimal Industrial Beryllium Compound Production. *Canadian Metallurgical Quarterly*, **57**, 210-218. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1403107>
- [43] Cappelli, C., Van Driessche, A.E.S., Cama, J. and Huertas, F.J. (2023) Alteration of Trioctahedral Micas in the Presence of Inorganic and Organic Acids. *Applied Clay Science*, **238**, Article 106923. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.106923>
- [44] Karaseva, O.N., Lakshtanov, L.Z., Khanin, D.A. and Proskuryakova, A.S. (2024) Effect of pH, CO₂, and Organic Ligand on the Kinetics of Talc and Lizardite Dissolution. *Geochemistry International*, **62**, 393-402. <https://doi.org/10.1134/s0016702923700167>
- [45] Sun, C., Yao, Z., Wang, Q., Guo, L. and Shen, X. (2023) Theoretical Study on the Organic Acid Promoted Dissolution Mechanism of Forsterite Mineral. *Applied Surface Science*, **614**, Article 156063. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156063>
- [46] Lin, S., Wang, W., Wu, L., Zhong, M., Zhang, C., Yu, Y., *et al.* (2023) The Effect of Oxalic Acid and Citric Acid on the Modification of Wollastonite Surface. *Materials*, **16**, Article 7704. <https://doi.org/10.3390/ma16247704>
- [47] Hartman, R.L. and Fogler, H.S. (2007) Understanding the Dissolution of Zeolites. *Langmuir*, **23**, 5477-5484. <https://doi.org/10.1021/la063699g>