

石英溶解机理的研究进展

张思亭, 刘 耘

中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002

摘 要: 鉴于石英溶解对全球变化 and 环境影响的重要性, 其机理的研究成为近来地学领域比较活跃的课题。许多学者从物理、化学, 甚至生物学的角度研究了石英溶解的机理。本文从 pH 值、温度、离子强度和表面形态四个方面综述石英溶解机理的研究进展。前人的研究成功地解释了石英-水在不同条件下的溶解机理, 成功地解决了溶解动力学相应的单个参数问题。但是, 石英溶解的条件非常复杂, 往往是多个因素共同作用的结果, 因此只研究单个参数的影响无法真正了解矿物溶解的动力学机理。石英溶解机理需要探索实验和理论方面更深层次的问题。

关 键 词: 石英; 溶解机理; 离子强度; 表面形态

中图分类号: P579 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2009)03-0294-07

Progress Review of Quartz Dissolution Models

ZHANG Si-ting, LIU Yun

State Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

Abstract: Quartz dissolution study is an active area in geosciences today because it is important to the study of global change and environmental issues. Many researchers studied the driving forces of quartz dissolution from the aspects of physical, chemical and even biological ways. This article reviews the recent progresses on quartz dissolution mechanism studies, especially focusing on the influence factors, such as pH, temperature, ionic strength and surface morphology. The previous research has explained the dissolution mechanisms of quartz-water under different conditions, which is very successful in single parameter dissolution kinetics. On the other hand, the conditions of quartz dissolution are very complicated and the results often depend on a number of factors. It is impossible to really understand kinetic mechanism of mineral dissolution if only a single parameter is considered. A successful mechanism study of quartz dissolution needs further explorations from experimental and theoretical aspects.

Key words: quartz; mechanism of dissolution; ionic strength; surface morphology

矿物-水界面反应动力学是近年来地学研究比较活跃的领域, 因为它对于全球变化和环

境等研究有重要的影响。矿物-水反应动力学的实验和理论研究的主要目的是阐明影响其反应的各种因素和分子级别溶剂与矿物反应的机理。然而, 影响矿物-水界面的因素(或称驱动力)很多, 化学、物理甚至生物都可能是驱动因素, 因此, 界面的性质会随着温度、pH 值、无机物或有机物吸附等的变化而改变^[1~5], 使研究工作更加复杂化。现在, 绝大多数对矿物溶解的实验和理论研究每次只能探讨一两个因素。由于缺乏矿物-水中的界面结构、复合物分子

类型、溶解反应速率的决定步骤(rate-controlling step), 以及相关过渡态化合物构型等相关信息, 因而严重阻碍了对矿物溶解反应动力学的理解和相关机理的建立。

石英作为地表最常见、最基本的硅酸盐矿物, 研究石英-水的反应历来是矿物-流体研究领域中最具应用前景的课题。研究者开始认为石英是处于硅酸盐金字塔顶端的矿物, 是成分和结构最简单的端员, 研究石英和流体的反应就能用来理解别的矿物溶解机理。但事实并非如此。由于石英在成分和结构上的特性, 它的溶解机理在很多方面完全不同于

收稿日期: 2009-03-19 收到, 05-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40672033, 40773005); 中国科学院“百人计划”项目

第一作者简介: 张思亭(1977—), 男, 博士研究生, 专业方向: 理论及计算地球化学。

硅酸盐矿物,其中主要有:1)酸性条件下,石英的溶解完全不同于普通的硅酸盐矿物。通常在 H^+ 浓度增高时,绝大多数硅酸盐矿物的溶解速度都迅速增加(指数级),这被称为 H^+ 促进的反应方式(H^+ -promoted pathway)。然而,石英在 H^+ 浓度提高时,其溶解速率几乎不变甚至缓慢降低^[6]。2)当水中含有电解质时,由于“盐效应”的影响,石英的溶解速率会比纯水中增大将近 100 倍;与此不同的是,“盐效应”对其他硅酸盐溶解速率的影响却非常微弱^[7-10]。3)方解石的自然风化过程研究发现,在水与方解石界面有一层约 10 nm 的非晶态过渡层,对方解石的溶解速率有很大的影响^[11,12]。这一发现极大的挑战了目前关于矿物溶解的过渡态理论;在这些理论中,水溶液直接与矿物表面接触,没有考虑所谓的过渡层。尽管在很多硅酸盐矿物的表面都发现了这一过渡层,但迄今尚未发现过石英表面的这一非晶态过渡层。为了解释石英的这些异常行为,人们建立了一些石英溶解反应动力学和机理的模型,在一定的溶剂组成和温度范围对石英溶解机理和反应动力学进行了实验和理论研究,为探索石英的溶解机理积累了很多经验。本文从 pH 值、温度、离子强度和晶体表面形态等方面综述石英溶解反应机理的研究进展。

(1)pH 值对石英溶解的影响:由于 OH^- 在石英溶解过程中的催化作用,pH 值的改变会使溶解速率呈指数性变化,这使 pH 值对石英矿物溶解过程的影响日益引起关注。矿物表面物种模拟和滴定实验可以使溶解速率和矿物—水界面吸收的 H^+ 、 OH^- 直接相联系^[6,10,13-22]。然而,要了解石英溶解的动力学和机理,需要清楚哪一步反应引起 H^+ 和 OH^- 的吸收,哪一步反应决定了石英水解的速率,这是要解决的首要问题。

研究表明,在任何给定 pH 值时,表面基团(neu)都存在 $Si-OH$ 、质子化 $Si-O(H_2)^+$ (pro)和去质子化 $Si-O^-$ (depro)^[6]。由表 1 可见,当 pH 2.3 时,溶液中 $Si-O(H_2)^+$ 逐渐增多,而当 pH 6.8 时, $Si-O^-$ 在溶液中的浓度渐增。而石英溶解速率取决于它们在表面的分布密度;通过计算可以得出三种情况的分布密度。Nangia^[23] 用从头算法 TST 理论计算了在 200~500 石英溶解的反应速率常数,得到石英溶解总的反应为:

$$Rate = k_{pro} (C_{pro}) + k_{neu} (C_{neu}) + k_{depro} (C_{depro})。$$

式中 k 为反应速率常数, C 为各物种浓度

表 1 25 石英表面物种反应及相关酸性常数

Table 1 Complex reaction on quartz surface and their acidity constants at 25

反 应	K_a
$Si-OH = Si-O^- + H^+$	$10^{-6.8}$
$Si-O(H_2)^+ = Si-OH + H^+$	$10^{-2.3}$

注:据文献[6]

有人根据对硅酸盐中 $Si-O-Si$ 键和 $Si-O-Al$ 键在 H_2O 、 H_3O^+ 、 OH^- 攻击下断裂反应的量子化学计算分析^[15,16],提出了基于过渡态理论的“过渡复合物引发的反应途径”机理,即石英的溶解过程包括两步:首先, OH^- 、 H_2O 和 H_3O^+ 作为配合物,攻击 Si 的位置,使 Si 成为短暂的 5 配位体,然后 $Si-O-Si$ 或 $Si-O-Al$ 键断裂。在计算反应的活化能时发现,酸性条件下, H^+ 连接在 $Si-O-Si$ 的桥氧上,这个过程对石英溶解速率有重要的影响,使酸性条件下反应活化能明显低于中性条件下石英溶解反应活化能。这意味着石英在酸性条件下溶解速率会变大。在碱性条件下,由于 OH^- 对反应的催化作用,使反应路径的势能曲线发生变化,反应能垒降低,溶解速率与中性条件相比成指数增大。

然而,有人在研究 Q_3Si 酸性条件下的溶解机理时发现^[24], H^+ 连接在 $Si-O-Si$ 的桥氧上时,其能垒为 45 kJ/mol,而不是 Lasaga^[15,16] 所计算的 -16 kJ/mol;也就是说,很难形成 $Si-O(H)-Si$ 键。在反应体系中只有痕量的 $Si-O(H)^+-Si$ 。离子强度对石英溶解影响的研究发现^[25], H^+ 连接在末端羟基的能垒比连接在桥氧上的要低 32 kJ/mol。这一结果与 Sauer^[26] 的结论完全一致,即 $Si-O(H)-Si$ 的 pKa 值很小,酸性非常强,因而在一般酸性条件下氢离子很难连接,而是应该首先连接在酸性较弱的 $Si-OH$ 上。这与我们目前基于更高理论水平的计算结果基本一致: H^+ 首先形成 $Si-OH_2^+$,并使 $Si-O-Si$ 变短,键强增加,水解反应能垒增大,水解速率变小。

实验表明^[27],在 70 且 pH 小于 2 时,石英的溶解速率(R) $\log R = -11.70$;当 pH=7 时, $\log R = -11.40$;当 pH 值大于 10 时, $\log R = -8.18$ 。而有人计算表明,中性条件下水解活化能为 119 kJ/mol,酸性条件下为 79 kJ/mol,碱性条件为 121 kJ/mol^[15,16];另一些学者的计算表明,在中性、酸性和碱性条件下, E_a 分别为 159、69 和 110 kJ/mol^[23]。这些研究的酸性条件下的计算结果与实验数据明显矛盾,说明他们建立的酸性条件下的石英溶解模型有一定问题。

(2) 离子强度的影响:自然界的水中往往溶解有各种阳离子(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺等)。低浓度的Na⁺、K⁺[6,7,22,28,29]和低浓度的Ca²⁺、Mg²⁺[9]会使石英溶解速率增大40~100倍。中性条件下,对石英溶解速率的增大幅度依H₂O < Mg²⁺ < Ca²⁺ < Li⁺ < Na⁺ < K⁺顺序依次增大。虽然很早之前就知道电解质的加入提高了石英的溶解速率,但对电解质影响石英溶解机理的更深化研究却刚刚开始。

不同pH值时碱金属离子对石英溶解机理影响的研究发现^[25],由于阳离子的参与,Si—O—Si键的几何构型和键强度均发生了改变,改变量的大小与所吸附的离子种类有关。如表2^[25]所示,在中性、碱性pH区域,碱金属离子的吸附削弱了Si—O—Si键强度,使之更容易断裂,与之相应的是溶解速率的增大,这与试验结果一致。然而,在较强的酸性的pH值下,碱金属离子的加入特别是半径较小的离子使Si—O—Si键稳定性增加,实验结果也发现这一现象,只是离子半径的影响与之相反。

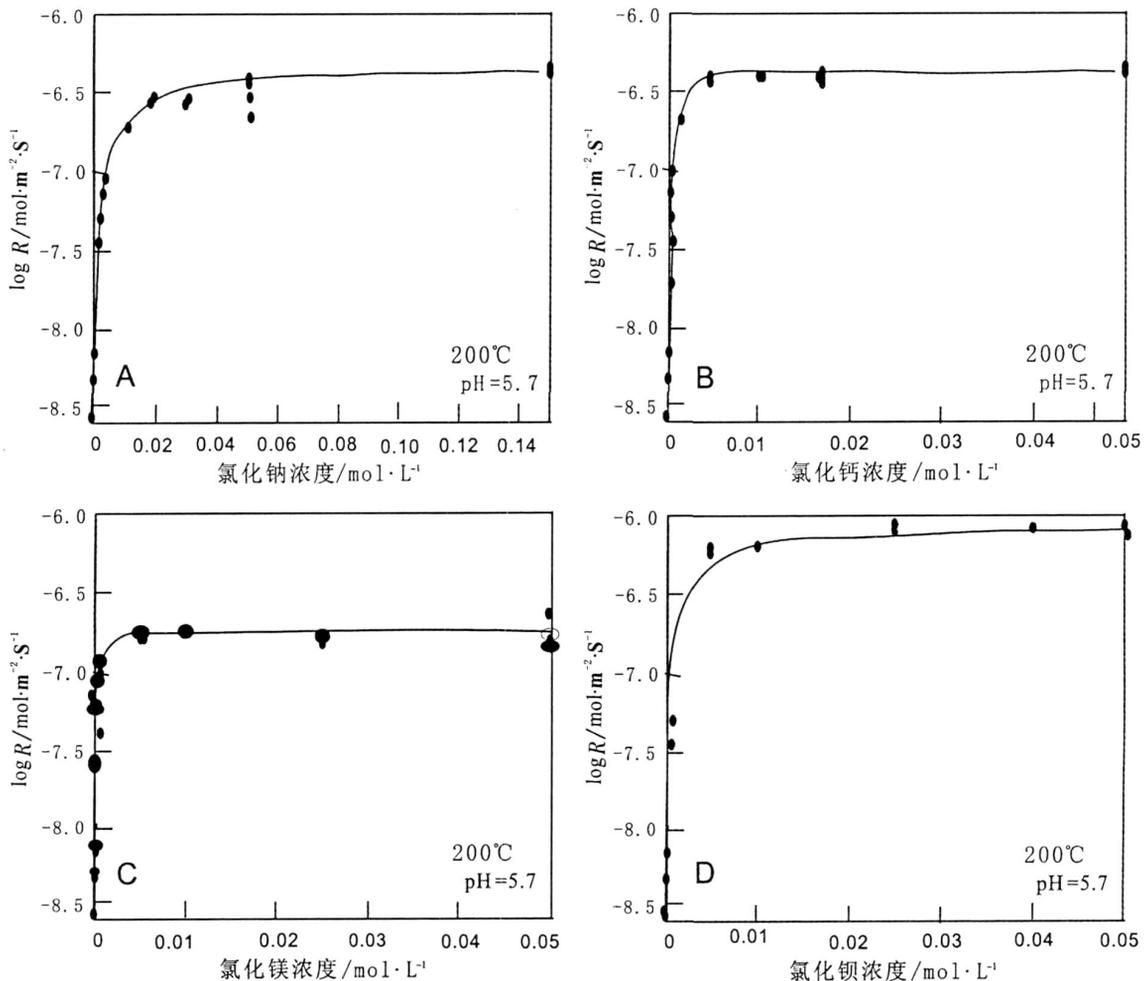
Dove^[8]在研究多种离子同时存在的溶液中石英的溶解动力学时发现,离子在表面发生吸附反应时A族比A族具有更强的吸附能力。离子对溶解速率的影响取决于离子本身亲核攻击Si—O—Si键和与表面吸附能力的大小。由图1^[8]看出,各种离子对石英溶解速率影响的趋势是相同的;浓度逐渐增大到一定范围时,其影响效果会逐渐减小。

表2 不同pH时不同电解质对Si—O—Si键断裂反应能的影响

Table 2 Reaction energy for Si—O—Si bond breaking under different electrolytes at different pH kcal/mol

电解质	低pH	中性	碱性
—	5.8	16.4	27.2
H	21.6	5.8	—
Li	14.7	14.8	25.7
Na	11.2	15.7	26.5
K	10.0	15.4	26.3
Rb	7.1	15.2	26.0
Cs	6.0	14.9	25.7

注:据文献[25]



A. Na⁺; B. Mg²⁺; C. Ca²⁺; D. Ba²⁺; 据文献[8] A. Na⁺; B. Mg²⁺; C. Ca²⁺; D. Ba²⁺; After ref. [8]

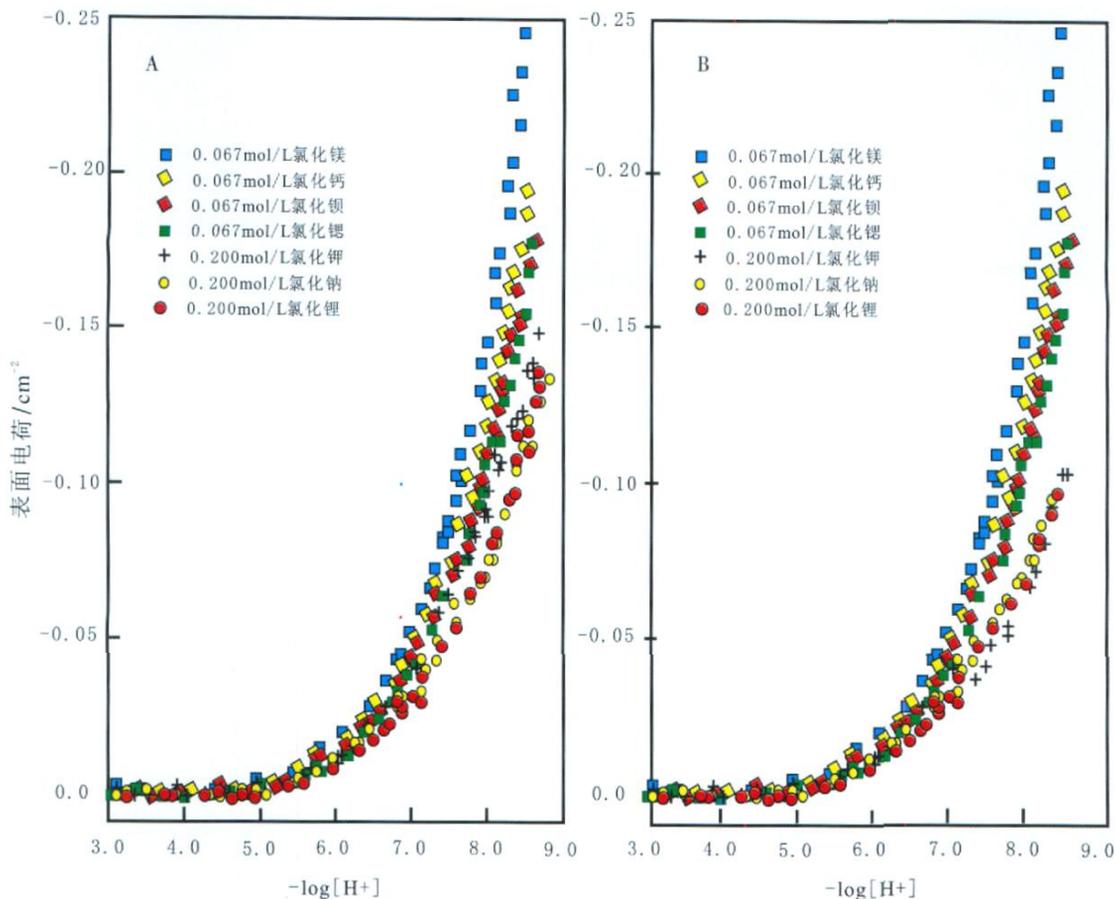
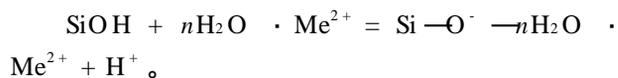
图1 200 中性pH时石英溶解与电解质浓度的关系

Fig. 1 Dependence of measured quartz dissolution rates and electrolyte concentrations at 200 in near-neutral pH

由低离子浓度区域的速率变化可以看出, Mg^{2+} 具最强的吸附和反应能力, 对溶解速率影响最为强烈。但是 Mg^{2+} 在自然界水中的浓度非常小, 因此影响石英溶解速率的主要因素可能是强度第二的 Ca^{2+} 。研究表明, 离子对石英溶解速率的影响相当复杂, 还需进一步研究。

Dove^[10] 在研究碱金属和碱土金属电解质对石

英表面电荷密度的影响时也发现 A 族比 A 族具有更强的反应能力(图 2)。他认为石英溶解速率取决于矿物表面 $Si-O^-$ 的离子密度, 密度愈大溶解速率愈快^[10]。而 $Si-O^-$ 则由如下反应产生:



A. 离子强度相同(0.2 mol/L); B. 离子浓度相同(0.067 mol/L); 据文献[10]
A. constant ionic strength of 0.2 mol/L; B. constant cation concentration of 0.067 mol/L; after ref. [10]

图 2 25 石英表面电荷密度与质子浓度的关系

Fig. 2 Silica surface charge as a function of proton concentration at 25

(3) 温度的影响:除了 pH 值和离子强度之外, 温度对石英溶解速率的影响也是不可忽略的。实验表明^[6], 当温度从 25 升到 430, 溶解速率增大 11 个数量级。因此, 许多学者^[6,30~32] 在一定范围内观察了温度对石英溶解反应速率的影响。

从 25~300, pH 值 2~12 的石英溶解速率研究, 总结出以下关系^[6]:

$$rate = \exp^{-10.7/T} \exp\left(\frac{-66000}{RT}\right) (Q_{SiOH}) + \exp^{4.7/T} \exp\left(\frac{-82700}{RT}\right) (Q_{SiO^-})^{1.1}$$

式中: Q_{SiOH} 和 Q_{SiO^-} 分别为两种状态所占比例; T 为

绝对温度。

实验结果表明, 温度改变了石英溶解的反应速率, 但其溶解的机理没有变化(图 3)。上述研究指出, 温度对溶解速率的影响主要有: 1) 温度改变了溶液中水分子的解离常数^[33,34], 而矿物表面水解反应常数与水的解离常数相关性明显。2) 温度的升高迅速提高了 $Si-O^-$ 的浓度, 使其浓度与石英水解速率有直接的关系^[8,10]。

文献^[8] 利用 Arrhenius 公式总结了石英溶解速率常数与温度的关系为:

$$\ln k_+ = \ln A - \left(\frac{E_{xp}}{R}\right) \left(\frac{1}{T}\right)$$

式中: A 为指前因子, E_{xp} 为实验活化能; R 为气体常数; T 为绝对温度

并计算了 200 时的速率常数, 发现与 Dugger^[35] 实验所得的 20 速率常数相比, 增大了将近 100 倍。对比低温下石英在电解质中溶解速率发现^[36,37], 离子强度对速率的影响要远大于温度的影响。但只对比低温条件的实验是不全面的^[8]。Dove 将计算结果与其他人的实验^[38] 结果对比表明, 150 时, 离子强度对速率的影响发生了转折; 超过 175 时, 温度和离子强度的影响都发生变化, 图 4 是 175 ~ 295 时不同电解质溶液中石英溶解速率的变化趋势。

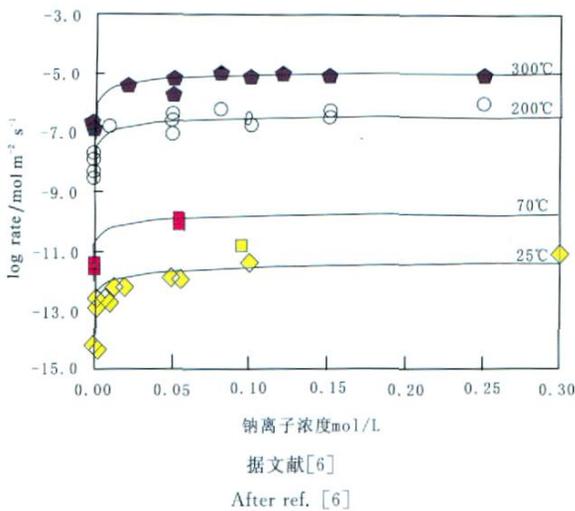


图 3 不同温度石英在 Na^+ 中溶解情况

Fig. 3 Quartz dissolution rates in sodium solution at different temperature

(4) 石英表面因素影响: 不同表面形态的石英在水中有不同的溶解速率^[39], 相同状态表面不同位置溶解速率也不相同^[43]。但表面形态对石英溶解动力学的影响一直没有受到重视, 直到最近因为扫描电镜等可视仪器的发展^[40,41], 才开始研究表面因素, 石英表面缺陷对溶解动力学的影响才受到重视。

柱状石英表面和菱状石英表面的溶解速率研究发现^[39], 两种表面的溶解过程都分为两部分: 1) 表面存在的梯台 (step) 的消退; 2) 石英表面缺陷造成的溶解。实验发现, 柱状石英表面梯台消退溶解速率为 $4.0 \times 10^{-5} \mu\text{m}/\text{h}$, 而菱状石英速率为 $3.5 \times 10^{-5} \mu\text{m}/\text{h}$ 。柱状石英表面每微米有 20 ~ 33 个梯台, 平均每个梯台的溶解速率为 3.0 ~ 5.0 nm/h; 菱状石英表面每微米有 10 ~ 20 个梯台, 平均每个梯台的溶解速率为 5.0 ~ 10 nm/h。在两种表面上, 有缺陷引起的溶解速率是相同的, 造成总的溶解速率差异的原因主要是缺陷的密度。

经典晶体增长理论在解释石英溶解机理时^[42], 将石英溶解主要分为三个阶段: 1) 表面梯台的消退; 2) 石英表面缺陷造成的溶解; 3) 光滑表面的溶解。三种溶解所需的驱动力不同, 在近饱和段 (1) 就发生溶解; 溶液达到中度饱和且有离子存在时, (2) 才开始溶解; 当溶液达到极度不饱和的区域溶液中加入离子后, (3) 才开始溶解。由于晶体表面梯台相对较少, 所以 (2) 和 (3) 的速率远大于 (1), 随着不饱和度的增加, 溶解明显分为两段 (图 5)。

晶体生长理论研究非晶体石英的溶解速率表明, 非晶体石英的溶解情况与晶体溶解相同, 也是分以上三个阶段^[43]。如图 6 所示, 其溶解速率因饱和度的改变也分为两段。

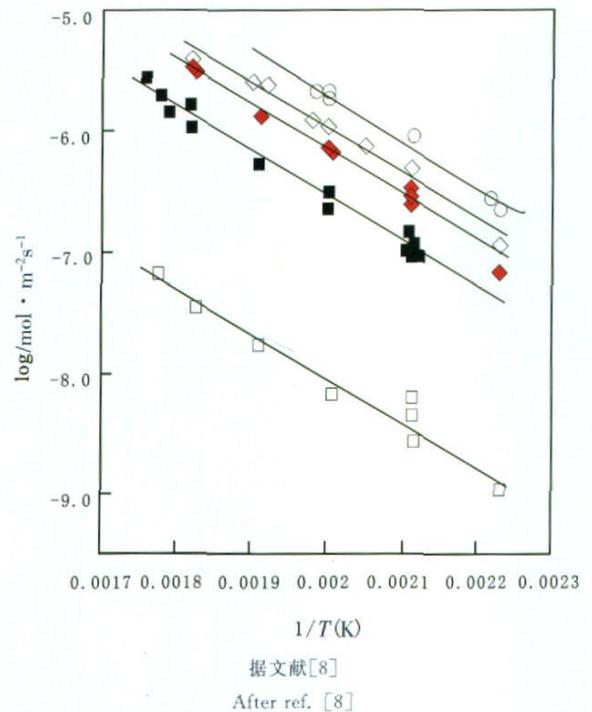


图 4 不同温度及离子石英溶解常数变化

Fig. 4 Temperature dependence of quartz dissolution rates in different ionic solution

然而, 场反射扫描电镜 (field emission gun scanning electron microscopy) 和高分辨透射电镜对未经表面处理的“原始”状态钾长石等硅酸盐矿物研究发现, 其表面有许多特殊的现象^[11,12] (图 7)。

所有的钾长石晶体表面都有一层厚约 10 nm 的非晶态层, 层中富集 Si, 缺乏 K, 现在普遍认为非晶态层与弱碱或碱性地下水有关。但是, 纳米级的厚度只能用高分辨透射电镜来观察, 无法知道其分布范围和产生的地质年代。非晶态层的产生和可能产生的影响尚不明。但是, 如果这些非晶态层广泛存在, 必须弄清它对溶解机理的影响。

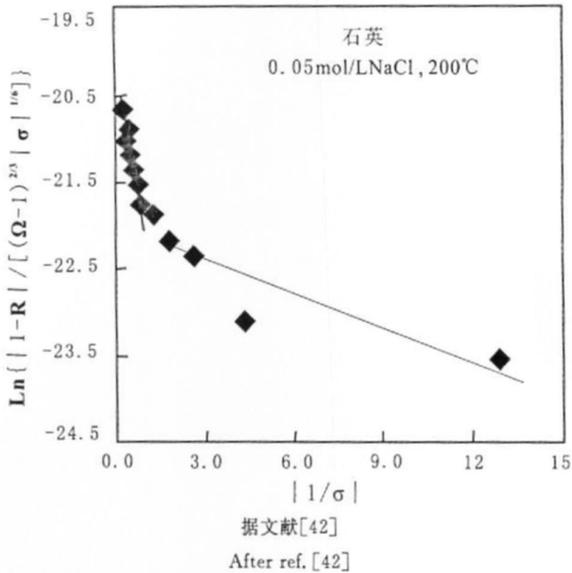


图5 不同饱和度石英溶解 ($\sigma = \ln C/C_e$)
Fig. 5 Dependence of quartz dissolution rates on the different undersaturation

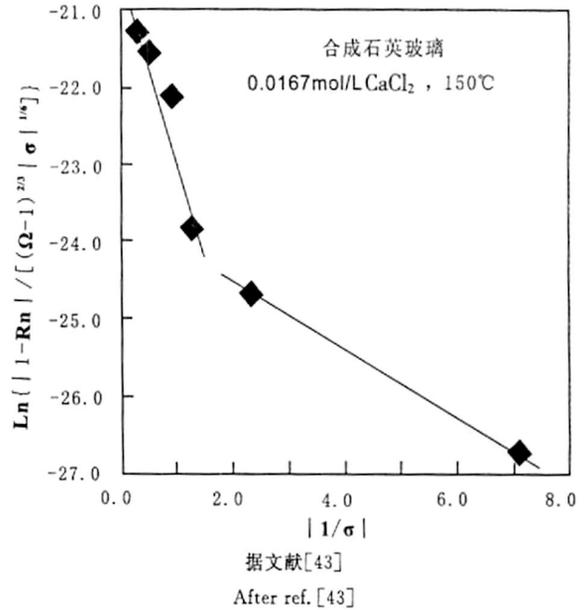
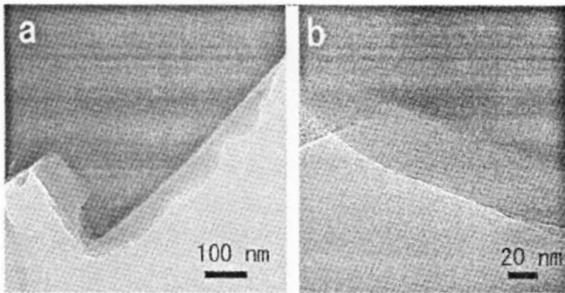


图6 不同饱和度非晶石英溶解 ($\sigma = \ln C/C_e$)
Fig. 6 Dependence of amorphous silica dissolution rates on the different undersaturation



据文献[11]
After ref. [11]
图7 透射显微镜观察钾长石与非晶态层的共存像
Fig. 7 TEM images of coexistence of K-feldspar and amorphous layers

(5) 总结影响石英溶解的因素有很多,除上述因素外,还有饱和度、有机物、扩散作用、生物作用等因素,也都在探索之中。以上的研究在解决石英-水溶解动力学相应的单个参数方面非常成功。但绝大多数情况下,各种影响因素是并存的,如pH值和温度两种因素耦合的研究发现,pH值随温度变化对活化能的影响也非常明显^[22]。所以,只研究单个参数的影响无法真正了解矿物溶解的动力学机理。此外,这些研究只关注化学键数目、配位数和表面可能存在物种的化学键强度;所研究的只是矿物表面一个原子或者分子基团的性质,在很多方面利用分子级别的动力学理论无法解释矿物整体溶解的动力学,不能代表整个矿物的结构。随着石英溶解机理的研究的开展,许多学者都在探索更深层次的实验和理论问题。

参考文献 (References) :

- [1] Burch T E, Nagy K L, Lasaga A C. Free energy dependence of alabite dissolution kinetics at 80 °C and pH 8.8[J]. Chemical Geology, 1993, 105:137—162.
- [2] Dove P M, Crerar C A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54:955—969.
- [3] Chen Y, Brantley S L. Dissolution of forsteritic olivine at 65 °C and 2 < pH < 5[J]. Chemical Geology, 2000, 165 (3—4): 267—281.
- [4] Stillings L L, Drever J I. Rates of feldspar dissolution at pH 3—7 with 0—8 mM oxalic acid[J]. Chemical Geology, 1996, 132(1—4): 79—89.
- [5] Blum A E, Lasaga A C. The role of surface speciation in the low temperature dissolution of minerals[J]. Nature, 1988, 331:431—433.
- [6] Dove P M. The dissolution kinetics of quartz in sodium-chloride solutions at 25 °C to 300 °C [J]. Am. J. Sci., 1994, 294 (6): 665—712.
- [7] Dove P M, Crerar C A. Kinetics of quartz dissolution in electrolyte solutions using a hydrothermal mixed flow reactor[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1990, 54:955—969.
- [8] Dove P M. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solution [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1999, 63 (22): 3715—3727.
- [9] Dove P M, Nix C J. The influence of the alkaline earth cations, magnesium, calcium and barium on the dissolution kinetics of quartz[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 1997, 61 (16): 3329—3340.
- [10] Dove P M, Craven C M. Surface charge density on silica in

- alkaline and alkali earth chloride electrolyte solution [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69 (21): 4963—4970.
- [11] Zhu C, David R Veblen, Alex E Blum, *et al.* Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona: Electron microscopic characterization [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:4600—4616.
- [12] Zhu C. In situ feldspar dissolution rates in an aquifer [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, 69 (6): 1435—1453.
- [13] Blum A E, Lasaga A C. The role of Surface Speciation in the Dissolution of Albite [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55(8):2193—2201.
- [14] Blum A E, Yund R A. The effect of dislocation density on the dissolution rate of quartz [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54 (2): 283—297.
- [15] Lasaga A C. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of silicate dissolution — H^+ (H_3O^+) catalysis [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58 (24): 5379—5400.
- [16] Xiao Y T, Lasaga A C. Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH-catalysis [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, 60 (13): 2283—2295.
- [17] Lasaga A C, A Lutge. Kinetics justification of the solubility product application of a general dissolution model [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109 (4): 1635—1642.
- [18] Brady P V, Walther J V. Controls on silicate dissolution rates in neutral and basic pH solution at 25 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 2823—2830.
- [19] Brady P V. Silicate surface chemistry at elevated temperatures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 2941—2946.
- [20] Brady P V, Walther J V. Kinetics of quartz dissolution at low-temperatures [J]. *Chemical Geology*, 1990, 82 (3—4): 253—264.
- [21] Dove P M, Elston S F. The low temperature dissolution kinetics of quartz in sodium chloride solution: Analysis of existing data and a rate model for 25, pH 2—13 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 4147—4156.
- [22] Casey W H, Sposito G. On the temperature dependence of mineral dissolution rates [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3825—3830.
- [23] Nangia S, Garrison B J. Reaction rates and dissolution mechanisms of quartz as a function of pH [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2008, 112 (10): 2027—2033.
- [24] Criscenti J L, Kubicki J D, Brantley S L. Silicate glass and mineral dissolution: Calculated reaction paths and activation energies for hydrolysis of a Q_3 Si by H_3O^+ using ab initio methods [J]. *J. Phys. Chem.*, 2006, 110:198—206.
- [25] Helene S, Lars G. M, Pettersson L S. Quantum chemical studies of the effects on silicate mineral dissolution rates by adsorption of alkali metals [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61(13): 2577—2587.
- [26] Sauer J. Molecular structure of orthosilicic acid, silanol and $H_3SiOH-AlH_3$ complex: Models of surface hydroxyls in silica and zeolites [J]. *J. Phys. Chem.*, 1987, 87: 12315—12319.
- [27] Dove P M, Rimstidt J D. Silica-water interactions [J]. *Rev. Miner.*, 1994, 29:259—308.
- [28] Bennett P C. Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 1781—1797.
- [29] Gratz A J, Bird P. Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57:965—976.
- [30] Tester J W, Worley W G, Robinson B A, *et al.* Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 25 to 625 [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58:2407—2420.
- [31] Rimstidt J D, Barnes H L. The kinetics of silica-water reactions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1980, 44: 1683—1699.
- [32] White A F, Brantley S L. Chemical weathering rates of silicate minerals: an overview [J]. *Rev. Miner.*, 1995, 31: 1—22.
- [33] Lyklema J. Electric double layers on oxides: Disparate observation and unifying principles [J]. *Chemistry and Industry*, 1987, 2: 741—747.
- [34] Brady P V. Silica surface chemistry at elevated temperatures [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56:2941—2946.
- [35] Dugger D L, Stanton J H, Irby B N. The exchange of twenty metal ions with the weakly acidic silanol group of silica [J]. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68: 757—760.
- [36] House W A, Hickinbotham L A. Dissolution kinetics of silica between 5 and 35 [J]. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 1992, 88: 2021—2026.
- [37] Barker P, Fontes J C, Gasse F. Experimental dissolution of diatom silica in concentrated salt solutions and implications for paleoenvironmental reconstruction [J]. *Limnol. Oceanogr*, 1994, 39: 99—110.
- [38] Sverjensky D A, Shock E L, Helgeson H C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000 and 5 kb [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61: 1359—1412.
- [39] Svetlana V Yanian, Kenin M R, Paul M. Defect distribution and dissolution morphologies on low-index surface of α -quartz [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, 70:1113—1127.
- [40] Gratz A J, Bird P. Quartz dissolution: Negative crystal experiments and a rate law [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57:965—976.
- [41] Gratz A J, Bird P, Quiro G B. Dissolution of quartz in aqueous basic solution, 106—236: Surface kinetics of “perfect” crystallographic faces [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54:2911—2922.
- [42] Dove P M, Nizhou Han, James D Y. Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior [J]. *PNAS*, 2005, 102 (43): 15357—15362.
- [43] Dove P M, Nizhou Han, James D Y. Kinetic of amorphous silica dissolution and the paradox of the silica polymorphs [J]. *PNAS*, 2008, 105 (29): 9903—9908.