

述与进展·

# 原生硅酸盐矿物风化产物的研究进展 ——以云母和长石为例

李福春 李莎 杨用钊 程良娟

(南京农业大学 资源与环境科学学院, 江苏 南京 210095)

**摘要:** 研究云母和长石等原生硅酸盐矿物的风化速率和风化产物对于深入理解土壤发生过程、营养元素循环以及全球气候变化具有重要的理论意义。本文从自然风化、人工化学风化和生物风化3方面总结了原生硅酸盐矿物风化作用及其产物的特点,重点阐述了微生物参与下的生物风化作用和生物矿化作用及其意义。野外观察和室内实验研究结果表明,微生物可以加速矿物的分解,而且其细胞表面及其产生的胞外多聚糖可以作为次生矿物成核的模板。

**关键词:** 原生硅酸盐矿物; 风化作用; 生物矿化作用; 微生物; 云母; 长石

中图分类号: P578.94

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2006)05-0440-09

## Advances in the study of weathering products of primary silicate minerals, exemplified by mica and feldspar

LI Fu-chun, LI Sha, YANG Yong-zhao and CHENG Liang-juan

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

**Abstract:** Researches on the weathering rate and products of primary silicate minerals are of great importance in the explanation of soil-forming process, cycling process of nutrient elements and global climate change. This paper has summed up the weathering of primary silicates through three different ways, i. e., natural, artificial and biochemical weathering processes, and dealt with the products formed. Biological weathering and biological mineralization as well as their significance are emphatically discussed. Field observations and laboratory experiments indicate that microbes can accelerate the weathering reactions of aluminosilicate minerals. Moreover, microbial cell surfaces and extracellular polymers serve as templates for the nucleation and precipitation of secondary mineral phases.

**Key words:** primary silicate minerals; weathering process; biomineralization; microorganism; mica; feldspar

矿物风化是在地表及其附近发生的最重要的地球化学现象之一,是形成土壤的前提(Barker *et al.*, 1998)。在地质时间尺度上,原生硅酸盐矿物的风化扮演着大气CO<sub>2</sub>源和土壤、水体中营养元素源的双重角色(Taylor *et al.*, 2000)。首先,原生硅酸盐矿物风化通常需要消耗CO<sub>2</sub>,因而影响着长时间尺度

(>1 Ma)的大气CO<sub>2</sub>浓度和气候变化(Barker *et al.*, 1998; Taylor *et al.*, 2000; White, 2002; Mol *et al.*, 2003)。硅酸盐矿物的风化作用可以调节地表温度,使其变化幅度不至于太大(Berner and Caldeira, 1997)。硅酸盐矿物风化过程中消耗的大气CO<sub>2</sub>将部分固定于湖泊、海洋沉积物中,在短时间

收稿日期: 2006-01-24; 修订日期: 2006-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40573057)

作者简介: 李福春(1964-),男,汉族,博士,副教授,地球化学专业,主要从事环境地球化学和土壤地球化学的研究。

尺度内无法返回到大气体系中(金章东等, 2005)。碳酸盐矿物风化同硅酸盐矿物风化一样也要消耗大气  $\text{CO}_2$ , 但其消耗的大气  $\text{CO}_2$  可以在短时间尺度内返回到大气体系中。因此, 从长时间尺度来说, 硅酸盐矿物的风化作用是消耗大气  $\text{CO}_2$  并进而调节气候的主要因素。其次, 原生硅酸盐矿物风化与土壤中的营养元素的供给有着密切的联系(Huntington *et al.*, 2000)。长石是地壳中的常见矿物, 占地壳质量的一半以上(鲁安怀, 2005), 它的风化可为生态系统提供生物有效性 Ca 和 K(Hoffland *et al.*, 2002), 并在长时间尺度上影响全球的 Si、Al、碱金属、碱土金属和碳的循环、地表和地下水的成分以及土壤的形成(Lasaga *et al.*, 1994)。土壤中的铝是导致土壤酸化的重要因素, 而长石是主要的含铝原生矿物, 因此, 对长石风化作用的研究有助于理解土壤酸化过程(Mol *et al.*, 2003)。白云母和黑云母是各种岩浆岩、变质岩的主要矿物, 是植物所需的钾的重要来源, 黑云母还是地下水中 Fe、Mg 的主要来源。此外, 原生硅酸盐矿物的化学风化在理解大气和海洋的化学演化方面具有重要的作用(Taylor *et al.*, 2000)。

粘土矿物是原生硅酸盐矿物风化的主要产物, 是土壤和沉积物(岩)的重要组成部分, 占沉积岩和 风化壳总量的一半左右(马毅杰, 1994)。粘土矿物的演化过程总体上反映了土壤的形成过程, 因为不同气候条件下发育不同强度的化学风化作用, 进而形成不同的粘土矿物组合。粘土矿物的形态、结构等特征中包含有丰富的环境变化信息, 其中的一些指数已被作为环境代用指标广泛地应用于古环境重建, 如伊利石结晶度、蒙脱石/(伊利石 + 绿泥石)和蒙脱石/高岭石比值等(Ji *et al.*, 1999; Liu *et al.*, 2003)。

因此, 对原生硅酸盐矿物风化速率、风化产物(尤其是其演化序列)进行研究, 可为土壤发生过程、营养元素循环乃至全球气候变化等问题提供重要的研究线索。

## 1 原生硅酸盐矿物风化的直接证据——观察与推测

由于温度、压力、氧化还原气氛等的改变以及外来组分的介入, 矿物由地下封闭环境进入到地表开放环境以后必然发生风化。很多地质学家对原生硅

酸盐矿物的自然风化产物进行了详细的研究, 但得出的结论却不尽相同。在黑云母风化产物演化序列方面的观点主要有: ① 黑云母 → 蛭石 → 蒙脱石 → 高岭石(Berner and Holdren, 1979); ② 黑云母 → 水黑云母 → 黑云母/蛭石间层矿物 → 蛭石(罗家贤等, 1994); ③ 黑云母 → 蛭石 + 绿泥石 → 伊利石/绿泥石间层矿物 + 高岭石(王彦华等, 1999)。在长石风化产物演化序列方面的观点主要有: ① 钾长石 → 白云母 → 伊利石 → 高岭石(Berner and Holdren, 1979); ② 斜长石 → 非晶物质 → 高岭石 → 三水铝石(马毅杰等, 1999); ③ 斜长石 → 水云母 → 1.4 nm 过渡矿物 → 蒙皂石(马毅杰等, 1999); ④ 长石 → 蒙脱石 + 伊利石 → 高岭石 + 埃洛石 → 硅铝土(Ma and Liu, 2001)。在原生矿物向次生矿物转变的途径方面也有不同的看法, 例如, 黑云母经过混层矿物阶段转变成蛭石或者直接转变成蛭石(Brindley and Zimba, 1983)。白云母可以不经中间相直接转变成高岭石(Stoch and Sikora, 1976)。张天乐和王宗良(1990)认为长石既可以经由水铝英石转变为高岭石, 也可以直接发生固相转变而形成高岭石。张汝藩(1992)则明确指出: 长石在不同条件下风化形成不同的粘土矿物, 而不是遵循某一固定的矿物变化模式。长石风化过程大都经历一个复杂的中间转化阶段并形成“最终”的产物, 这些“最终”产物既可以是高岭石, 也可以是埃洛石或蒙脱石。

野外研究和显微镜下观察显示, 一种矿物在天然条件下的风化产物具有多样性特点。白云母可以风化形成伊利石、云母/蒙皂石、蒙皂石、高岭石等(Banfield and Eggleton, 1990)。黑云母的风化产物包括黑云母/蛭石间层矿物、绿泥石/蛭石间层矿物、蛭石、高岭石、三水铝石、铁的氧化物以及蒙皂石等(Banfield and Eggleton, 1988)。钾长石的风化产物包括非晶物质、伊利石 + 白云母、高岭石 + 伊利石、蒙皂石、高岭石 + 蒙皂石、高岭石 + 蒙皂石 + 三水铝石、高岭石 + 三水铝石、高岭石 + 埃洛石、三水铝石、蒙皂石 + 非晶物质等(Banfield and Eggleton, 1990)。这些研究成果对于认识原生硅酸盐矿物的风化作用有着非常重要的贡献, 对人工风化实验有重要的指导意义。但是, 这方面的研究还存在不少问题, 其中最大的问题是风化产物与控制因素之间的对应关系尚不清楚。因此, 尽管这些成果被许多研究者接受并在论文和教科书中反复引用, 但并不

能因此就认为硅酸盐矿物的风化产物及其演化规律的问题已经解决,因为这些结论主要是基于对天然风化产物的系统观察得到的,而观察到的现象只是矿物所经历的一系列变化的当前状态,而根据这些现象无法准确恢复矿物风化所经历的全过程及其演化序列。因此,非常有必要开展深入细致的人工风化实验研究。

## 2 人工化学风化作用

硅酸盐矿物风化后并不是直接形成与环境相平衡的产物,而是通过一系列过渡性矿物的逐渐转变来实现(Berner and Holdren, 1979),因而,它们的产物是一个演化序列。实验地球化学方法在研究矿物风化及其产物方面具有独特的优势,那就是可以严格控制物理化学条件。但该方法也有缺点,主要表现为:实验一般是在较短的时间内完成的,因此,在将实验速率外推到自然风化作用时不可避免地产生不确定性。尽管实验地球化学方法还存在无法克服的缺点,但目前仍是研究各矿物相之间关系及其转变的首选方法。

国内外科学家已在原生硅酸盐矿物-无机物反应方面进行了大量的实验研究。这些工作主要是在酸性或中性条件下完成的,仅个别实验是在碱性条件下进行的。

Yoder 和 Eugster(1955)较早对  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  体系进行了研究,并在高温条件下合成了粘土矿物。Hemley(1959)研究了  $200 \sim 550^\circ C$  条件下  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  体系的相平衡,证明钾长石可以蚀变成云母或高岭石。唐诵六(1965)关于土壤中黑云母/蛭石间层矿物的实验研究表明,用 KCl 饱和处理或在  $550^\circ C$  条件下加热 1 h 后,这种间层矿物转变为黑云母;在  $100^\circ C$  条件下用  $MgCl_2$  处理 36 h 后则转变为蛭石。Parham(1969)在  $78^\circ C$  条件下进行了长达 5 个月的微斜长石溶解实验,在实验产物中发现了直径约  $0.1 \mu m$  的管状埃洛石。Petrovic(1976)研究发现微斜长石常温下在  $pH = 4$  的含  $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cl^-$  和  $CH_3COO^-$  溶液中反应 1 个月后可形成少量云母、高岭石和微量蒙脱石。Busenberg(1978)对钾长石在常温下进行了 50d 的风化实验,在产物中发现了极少量的结晶相——微晶三水铝石或埃洛石。

Kawano 等(1993)在  $150 \sim 225^\circ C$  条件下完成的

黑曜岩风化实验证明:产物中首先出现水铝英石,然后转变成蒙皂石; $150^\circ C$  条件下转变成蒙皂石需要 30 d, $175^\circ C$  需要 10 d, $200^\circ C$  需要 3 d, $225^\circ C$  只需要 1 d。钠长石在  $150^\circ C$  条件下 30 d 后仅形成介于非晶质与蒙皂石之间的过渡性物质,而未出现结晶质产物; $175$ 、 $200$  和  $225^\circ C$  条件下出现蒙皂石,出现的时间分别是 30、10 和 10 d。 $225^\circ C$  条件下 10 d 时还形成了少量云母(Kawano *et al.*, 1994)。Kawano 和 Tomita(1995)的钾长石风化实验结果表明,在完成的  $150$ 、 $175$ 、 $200$  和  $225^\circ C$  的所有实验中,6 h 后都形成一水软铝石,但转变成其他结晶相所需的时间不同: $150^\circ C$  条件下 60 d 后才出现少量蒙皂石,无云母; $175^\circ C$  在  $5 \sim 60$  d 仅出现少量云母; $200^\circ C$  在 30 d 时形成云母; $225^\circ C$  在 5 d 时即形成云母。Kawano 和 Tomita(1995)测定并计算了  $225^\circ C$  条件下云母的平均粒度,随时间加长而增大:5 d 时为  $0.69 \mu m$ ,10 d 时为  $1.26 \mu m$ ,30 d 时为  $1.56 \mu m$ ,60 d 时为  $1.97 \mu m$ 。由此看来,黑曜岩和钠长石风化作用趋向于形成蒙皂石,而钾长石趋向于形成云母。

科学家们通过大量的实验获得了多个体系的反应相图和相关图解,例如  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  体系中矿物稳定场关系的温度- $\log(a_{K^+}/a_{H^+})$  图解(Hemley, 1959)。根据这一图解,在  $SiO_2$  过量和压力 100 MPa 的条件下,随着  $a_{K^+}/a_{H^+}$  的降低,钾长石表现出如下的演化序列:在高于  $420^\circ C$  时为钾长石→白云母→红柱石,在  $420 \sim 300^\circ C$  时为钾长石→白云母→叶腊石,在低于  $300^\circ C$  时为钾长石→白云母→高岭石。

国外一些学者从研究全球变化的角度出发,定量-半定量研究了实验室和野外条件下硅酸盐矿物的风化作用。Kalinowski 和 Schweda(1996)在  $pH = 1 \sim 4$  条件下研究了白云母、金云母和黑云母的风化速率。Ferrow(2002)在  $pH = 1 \sim 7$  条件下研究黑云母、白云母和蛭石的风化速率。White 等(2003)研究了斜长石、钾长石、角闪石和黑云母的风化速率以及温度对其的影响。肖奕等(2003)在碱性条件下对微纹长石进行了风化实验。由于以上研究者的主要目的是研究矿物的风化机制和动力学(特别是风化速率),关注的是风化实验后液相成分的变化(Kalinowski *et al.*, 1996; Ferrow, 2002),所以,尽管有些研究者在实验产物中发现了次生矿物,但却未进行深入研究。

众所周知,常温常压下原生硅酸盐矿物风化和次生矿物形成的速率十分缓慢。因此,采用常规的

实验地球化学方法难以对其进行深入研究。正因如此,在有关粘土矿物的相图中,低温区域要么是空白,要么是根据高温区域的数据合理外推(朱金初, 1988)或根据相关的化学反应平衡常数计算而获得的。

除了矿物-无机物风化实验的大量报道之外,还有一些学者在矿物-低分子量有机酸反应方面进行了探索性研究。Song 和 Huang(1988)研究发现,在草酸和柠檬酸溶液中,黑云母的释钾速率常数分别是白云母的 63 倍和 123 倍,是钾长石的 14 倍和 18 倍。黄思静等(1995)在乙酸、罗孝俊等(2001)在醋酸和草酸、向廷生等(2004)在羧酸溶液中进行了长石的溶解实验,但却未对风化产物进行研究。Stumm 等(1985)研究表明,在有机溶液中,邻位带羟基和羧基的小分子有机酸很容易与矿物中的金属离子形成金属-有机络合物,从而加速矿物的分解,一些有机酸还可以通过光分解反应引起矿物中的金属还原而破坏矿物的结构。Song 和 Huang(1988)研究表明有机酸溶液中  $H^+$  浓度、有机配位体浓度及有机配位体螯合能力都能影响矿物风化速率。

总之,在有关原生硅酸盐矿物风化和形成次生矿物的实验研究方面,存在 3 个方面的不足:实验温度和压力偏高,偏离了土壤的形成条件,实验结果不适于讨论土壤发生过程;在有些实验产物中发现了次生矿物,但未对演化序列进行系统的探究;未考虑生物、特别是微生物的作用。

## 3 生物风化作用和矿化作用

### 3.1 动植物参与下的化学风化作用

生物在矿物风化中的作用是众所周知的,但在研究矿物和岩石的风化作用时,研究者往往把注意力放在物理风化和化学风化作用上,而对生物风化作用则不够重视。虽然近年生物风化作用开始受到重视,但大部分研究集中在微生物参与下的风化作用方面,对动物和植物参与下的风化作用的研究仍然较少。

动物和植物除了可以机械方式破坏岩石以外,还广泛地参与矿物和岩石的化学风化。植物根系分泌的低分子量有机酸在土壤矿物风化中起着重要的作用。Hinsinger 等(1993)研究发现,黑麦草和油菜在一定程度上都能利用金云母中的 K 和 Mg,并且距“根表”越近的金云母出现蛭石化的现象越明显。

崔建宇等(1999)的培养实验证明,萝卜根际的金云母在 3 周后出现明显的蛭石化。梁成华等(1994)通过实验证明,植物能够直接利用矿物中的钾。

朱显谟(1963)研究表明,岩生植物(地衣和苔藓等)是形成原始土壤的重要因素。地衣诱发的生物-化学风化过程至少涉及酸解和络解两种机制。酸解是通过呼吸作用释放的  $CO_2$  以及分泌可溶性简单有机酸(如草酸、柠檬酸)和具有螯合能力的地衣化合物溶解矿物和岩石并产生次生矿物。呼吸性  $CO_2$  在地衣菌体所吸收的水分中溶解并产生碳酸,可以明显降低微域环境的 pH 值,加快矿物的风化进程。由多种地衣的真菌分泌的草酸对矿物溶解过程的影响主要取决于草酸中 H 质子以及形成的金属络合物,这属于络解机制。由于受到 H 质子的攻击,金属离子从矿物中释放出来并与草酸中的  $OH^-$  及  $COOH^-$  基反应生成难溶性草酸盐(Eick *et al.*, 1996)。除草酸以外,某些地衣的真菌还可能分泌其他的简单有机酸,如柠檬酸、水杨酸等,它们也可以通过酸解与络合作用加速矿物和岩石的风化(Chen *et al.*, 2000)。

### 3.2 微生物参与下的生物风化作用

微生物是地球上最早出现的生命形式,已有 30 多亿年的演化历史,它们广泛分布于地表或近地表的各种环境中。微生物是生物界最活跃的成员,它们与矿物的相互作用是自然界中广泛发生的一种地质作用。矿物溶解和沉淀几乎都离不开微生物的作用,同时,矿物也对微生物的生存繁衍产生影响,因此研究矿物和微生物的交互作用已经成为环境矿物学的一个热点。微生物风化作用的研究主要集中在矿物风化作用的物理化学过程、自然界矿物和元素转变过程中微生物所起的作用以及矿物分解的微生物效应等方面(陈骏等, 2004)。微生物在表生条件下无处不在而又充满活力,它们在矿物溶解和诱导/控制矿物形成方面有着不可小视的作用。微生物在加速矿物分解并获得必需的营养元素方面具有如下优势:① 它们可以分泌无机酸(如主要由真菌分泌的  $H_2SO_4$  和  $HNO_3$  等)和各种有机酸,通过降低微环境的 pH 值来加速矿物的分解(Ehrlich, 1998)。分泌的有机酸包括主要由真菌产生的柠檬酸、草酸和葡萄糖酸,以及由细菌产生的甲酸、乙酸、醋酸、乳酸、琥珀酸、丙酮酸、二酮基葡萄糖酸等有机酸。微生物还可以分泌配合基,如由细菌和真菌产生的具有络合三价铁能力的配合基以及由苔藓、地衣产生

的肺衣酸等酸类,这些分泌物都能促进矿物和岩石的风化(陈骏等,2004)。某些真菌的菌丝可以顶端伸长的方式穿透到矿物颗粒内部,利用分泌的有机酸加速矿物分解,并形成所谓的矿物隧道化(mineral tunneling)(Smits *et al.*, 2005);②嗜酸铁细菌、硫酸盐还原细菌等微生物可以使矿物中的变价金属氧化或还原,从而破坏矿物的晶格(Ehrlich, 1998; Rogers and Bennett, 2004);③微生物产生的胞外多聚糖能够增大矿物-微生物表面反应的速率,使矿物的溶解速率比无微生物时大几个数量级(Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999);④微生物还可以机械破坏的方式对矿物产生作用(Jongmans *et al.*, 1997; Brehm *et al.*, 2005)。

研究证明,微生物在分解矿物方面具有一定的选择性,这种选择性可能与营养需求有关(Bennett *et al.*, 1996; Rogers and Bennett, 2004)。也就是说,微生物对矿物和岩石的风化作用并不是简单的新陈代谢作用的副产品,而是微生物需要从特殊的矿物中提取所需的有限的营养并促进自身的生长和发育(Bennett *et al.*, 2000)。很多微生物(包括一些细菌、真菌、藻类等)都具有分解硅酸盐矿物的能力(Banker and Banfield, 1996; Ehrlich, 1998; 盛下放, 2004)。双球菌对钙长石具有明显的选择性(Bennett *et al.*, 1996)。环状芽孢杆菌、胶质芽孢杆菌和土壤芽孢杆菌等所谓的硅酸盐细菌和青霉菌等真菌(Crawford *et al.*, 2000; 盛下放, 2004)选择性地破坏含钾的硅酸盐矿物。由于对磷的需求,食岩真菌(rock-eating fungi)可以分解长石并利用其中的磷灰石包裹体(van Breemen *et al.*, 2000; Rogers and Bennett, 2004)。Glowa等(2003)比较了 *Pilo-derma* 属真菌从黑云母、微斜长石、绿泥石3种矿物中提取K和Mg的能力,认为这种真菌可以从黑云母中提取更多的钾供给寄主植物。

### 3.3 微生物参与下的生物矿化作用

微生物参与矿化作用的历史可以追溯到遥远的地质年代,如前寒武纪形成的大规模叠层石、富铁建造等都可能与微生物作用有关(Konhauser *et al.*, 1999; 谢先德和张刚生, 2001)。近年的研究成果使人们更加深信矿物不仅能为微生物提供能源、营养元素以及新陈代谢活动所需的电子受体(谢先德和张刚生, 2001; Rogers *et al.*, 2004),而且其颗粒表面还是微生物繁殖和新陈代谢的理想场所(Ullman *et al.*, 1996)。另一方面,微生物的代谢活动不仅可

以明显加速矿物的风化(Bennett *et al.*, 2000),而且能有效地促进新矿物的形成(Bennett *et al.*, 1996, 2000),甚至产生一定的环境效应(Konhauser *et al.*, 1999)。有证据表明:在有微生物参与时,在室温和0.1 MPa的条件下只要14 d蒙皂石就可转变为伊利石;在无微生物参与的情况下,同样的过程在300~350℃和100 MPa条件下需要4~5个月才能实现(Kim *et al.*, 2004)。

在微生物作用下,正长石的风化速率加快1个数量级(Bennett *et al.*, 1996)。微生物增强矿物溶解能力的机制主要是通过分泌无机酸、低分子量有机酸、高分子量化合物、金属-络合物配体、改变氧化还原条件等途径来创造微环境。在这种微环境中,离子和有机酸等的浓度、pH、Eh有别于溶液整体(Barker *et al.*, 1998)。微生物产生的胞外多聚糖可以使矿物表面的覆盖率大大增大并与矿物表面和矿物离子发生化学反应,使矿物的溶解度增加几个数量级(Barker *et al.*, 1998; Welch *et al.*, 1999)。

Hama等(2001)用铁还原细菌、硫酸还原细菌处理闪长岩100 d后,发现在 $<5\mu\text{m}$ 组分中存在 $14.45\text{ \AA}$  ( $7.1^\circ, 2\theta$ )衍射峰(绿泥石/蒙脱石)。用似变头缘虫处理玄武岩4个月后生成次生铁矿物(Christopher *et al.*, 2004)。石油寄生菌与微斜长石作用几个月后,微斜长石表面形成少量次生矿物(Bennett *et al.*, 1996)。在此类研究中,研究对象多为岩石,而对矿物的研究相对较少。岩石成分的复杂性导致实验结果的多解性。

目前,已发现多种生物成因的矿物。有迹象表明,微生物作用下可以形成粘土矿物(Bennett *et al.*, 1996)。微生物的特点决定了它们是矿物沉淀的理想介质:①它们的体积非常小,如杆菌直径约 $0.5\mu\text{m}$ ,长约 $1\mu\text{m}$ ,这决定了它们比其他所有生物的比表面积都大(Douglas and Beveridge, 1998);②两种固相之间的界面自由能低于固-液相之间的界面自由能,这样可以在比较低的浓度下成核(Konhauser *et al.*, 1999)。因此,微生物分泌的胞外多聚糖和细胞本身可以起到模板的作用而作为次生矿物的晶核(Barker and Banfield, 1996; Fortin *et al.*, 1998)。尽管有机聚合物作为次生矿物结晶模板的机制还不清楚(Chan *et al.*, 2004; Fortin, 2004),但这种作用已经被实验所证实,微生物产生的多聚糖可以作为四方纤铁矿的成核模板(Chan *et al.*, 2004);③微生物表面和细胞壁可以为次生矿物提

供成核位置(Barker *et al.*, 1996; Fortin *et al.*, 1998; Bennett *et al.*, 2000; Fein *et al.*, 2002)。细菌细胞表面有各种带负电荷的表面功能基团(主要有羧基、磷酸基和羟基等)(Fortin *et al.*, 1998),它们可以吸附和富集各种金属阳离子。被固定在细胞壁中的金属离子(如 $\text{Fe}^{3+}$ )能够降低系统的总自由能并起到“阳离子桥”的作用,可以与流体相中的阴离子结合,形成细粒非晶质或弱结晶质的矿物沉淀(Schultz-Lam *et al.*, 1995);④微生物能够创造有利于次生矿物形成的微环境(Bennett *et al.*, 2000),在这种微环境中,某些离子可能达到过饱和而成核。晶核一旦形成,它将在很长的时间内持续生长,尤其是当表面积/体积比较大的时候(Weiner and Dove, 2003);⑤微生物表面是吸附硅酸盐离子的理想界面(Douglas and Beveridge, 1998)。 $\text{SiO}_4^{4-}$ 吸附在细胞壁内的带电荷的氨基上, $\text{SiO}_2$ 过饱和时 $\text{SiO}_2$ 开始成核;⑥细菌在溶液饱和条件下,在地球化学上起到活性固相的角色(Fein *et al.*, 1997),而且可以加速反应速率(Fortin and Beveridge, 1997)。

Weiner和Dove(2003)在最近出版的有关生物矿化的专著中总结了已发现的生物诱导和生物控制成因的矿物种类,包括碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐、硫化物、氯化物、氧化物、氢氧化物、元素(硫)和有机矿物,但唯独缺少矿物中的大家族的成员——硅酸盐矿物。实际上,在天然样品和实验产物中,科学家都发现了生物成因粘土矿物的证据(Fortin, 2004),例如,在盐湖样品中发现了低结晶度的自生粘土矿物明显置换了硅藻的细胞膜(Badaut and Risacher, 1982)。在许多沉积环境中,自生粘土矿物常与微生物细胞壁紧密共生(Douglas and Beveridge, 1998; Fortin *et al.*, 1998; Konhauser *et al.*, 1999; Fein *et al.*, 2002),有些研究还发现硅酸盐板片“生根”于细胞表面(Fortin *et al.*, 1998),甚至形成于微生物细胞的内部(Glasauer *et al.*, 2002)。以上事实说明,这些粘土矿物的形成可能与微生物有关。

虽然近年国内外已经出现了微生物与矿物相互作用方面的研究报道,有些研究者还在实验产物中发现了次生矿物,但由于他们的主要目的是研究微生物分解矿物的机理和/或某些元素的释放效果上,因此,很少对矿物的风化产物进行深入研究。

微生物对许多岩石的形成也有很大的影响,如叠层石、核形石、树枝石和凝块石以及某些鲕粒、团粒、球粒和泥晶等,还因此提出了微生物岩(micro-

bialite)的概念,用来描述由底栖微生物的生长和生理活动而产生的生物沉积岩(Burne and Moore, 1987)。

## 4 存在的问题与研究展望

在硅酸盐矿物与微生物相互作用的研究上,目前还存在以下几个方面的问题:

(1)研究工作主要集中在液相成分的变化上,对固相成分的研究不够。研究固相产物不仅可以揭示其矿物成分的演化规律,同时可以通过微区分析获得K、Si、Al等元素的释放速率,其结果可与液相成分进行对照,有利于全面理解矿物风化动力学特征。

(2)实验时间相对较短。矿物化学风化是一个比较漫长的过程,尽管实验室条件下可以加快反应速率,但仍很难在几天甚至几十天内形成足以达到仪器检测限以上的次生矿物量。

(3)微生物不仅能够加速钾长石等矿物的风化速率,而且由于微生物特有的一些功能(如作为晶核)有助于次生矿物的结晶,但这方面的工作目前尚未开展。

(4)个别研究者试图用X射线衍射仪(XRD)鉴定固相产物的矿物成分,但没有发现XRD衍射峰的明显变化。除了实验时间太短以外,其主要原因可能是没有将次生矿物和残余的原生矿物分离。

综上所述,地质学家对硅酸盐矿物风化作用的研究主要着眼于矿物的风化机制和动力学问题。微生物学家在研究微生物-矿物相互作用时则主要考虑微生物分解矿物的机理和某些元素的释放速率。可见,在硅酸盐矿物风化产物,尤其是其演化序列方面存在着研究空白。

已有的研究证明,硅酸盐矿物的人工风化速率明显地高于通过野外研究获得的自然风化速率,例如,长石高3~4个数量级(Suarez and Wood, 1995; White *et al.*, 2003),黑云母高3~6个数量级(White, 2002)。这一方面可能与过高地估计了天然矿物的有效表面积有关(Velbel, 1993),另一方面还归因于实验室内通常采用细粒矿物作为初始物和采用超声震荡的方法。细粒矿物的比表面积较大,因而具有较快的反应速率(Hama *et al.*, 2001)。超声震荡的方法可以在一定程度上阻止保护层的形成,从而加快反应速率(Suarez and Wood, 1995),因为非晶质和结晶质铝硅酸盐矿物的包被会降低

“天然速率”(Nugent *et al.*, 1998)。诚然,化学方法可以获得较大的矿物溶解速率,但在形成新矿物方面不像微生物那样具有优势,而且后者更接近于自然条件。微生物不仅可以加快硅酸盐矿物的风化速率,而且微生物还具有比表面积大、表面化学性质特殊、自身及其产生的胞外多聚糖可以起到“晶核”的作用等一系列特点,这些特点决定了它们有利于次生矿物的形成。因此,将自然界中无处不在的微生物作为主要介质来考虑,得出的结论可能更适合讨论土壤的形成过程和形成机理。

因此,我们认为有必要开展如下研究工作:微生物作用下原生硅酸盐矿物风化速率研究;原生硅酸盐矿物的风化产物及其演化规律;建立低温区域粘土矿物相图。这些研究可以帮助我们深入理解微生物风化作用的意义,丰富粘土矿物成因理论和土壤形成理论。同时,对矿物-微生物-流体三元复合体系的界面反应的研究有助于认识微生物分解矿物、促进次生矿物形成的机理。此外,探讨原生矿物在微生物作用下风化动力学及其机制,可以间接地为全球环境变化研究提供间接的实验依据。

## References

Badaut D and Kısacher F. 1982. Authigenic smectite on diatom frustules in Bolivian saline lakes [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47: 363~375.

Banfield J F and Eggleton R A. 1988. Transmission electron microscope study of biotite weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 36: 47~60.

Banfield J F and Eggleton R A. 1990. Analytical TEM studies of plagioclase, muscovite and K-feldspar weathering [J]. *Clays and Clay Minerals*, 38(1): 77~89.

Barker W W and Banfield J F. 1996. Biologically versus inorganically mediated weathering reactions: relationships between minerals and extracellular microbial polymers in lithobiontic communities [J]. *Chemical Geology*, 132: 55~69.

Barker W W, Welch S A, Chu S, *et al.* 1998. Experimental observations of the effects of bacteria on aluminosilicate weathering [J]. *American Mineralogist*, 83(12): 1551~1563.

Bennett P C, Hiebert F K and Choi W J. 1996. Microbial colonization and weathering of silicates in a petroleum contaminated groundwater [J]. *Chemical Geology*, 132: 45~53.

Bennett P C, Hiebert F and Rogers J R. 2000. Microbial control of mineral-groundwater equilibria: Macroscale to microscale [J]. *Hydrogeology Journal*, 8: 47~62.

Berner R A and Caldeira K. 1997. The need for mass balance and feedback in the geochemical carbon cycle [J]. *Geology*, 25: 955~956.

Berner R A and Holdren G R. 1979. Mechanism of feldspar weathering: Some observational evidence [J]. *Geology*, 5: 369~372.

Brehm U, Gorbushina A and Mottershead D. 2005. The role of mi-

croorganisms and biofilms in the breakdown and dissolution of quartz and glass [J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 219: 117~129.

Brindley G W and Zalba P E. 1983. Hydrobiotite a regular 1:1 interstratification of biotite and vermiculite layers [J]. *American Mineralogist*, 68: 420~425.

Burne R V and Moore I S. 1987. Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities [J]. *Palaios*, 2: 241~254.

Busenberg E. 1978. The products of the interaction of feldspars with aqueous solution at 25°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1657~1658.

Chan C S, Stasio G D, Welch S A, *et al.* 2004. Microbial polysaccharides template assembly of nanocrystal fibers [J]. *Science*, 303: 1656~1658.

Chen J, Blume H P and Beyer L. 2000. Weathering of rocks induced by lichen colonization—a review [J]. *Catena*, 39: 121~146.

Chen Jun, Yao Suping, Ji Junfeng, *et al.* 2004. The history and advances of microbial geochemistry [J]. *Geological Review*, 50(6): 620~632 (in Chinese with English abstract).

Christopher J, Rioux D J P, Fortin D, *et al.* 2004. Laboratory investigation of the role of bacteria in the weathering of basalt near deep sea hydrothermal vents [J]. *Geomicrobiology Journal*, 21(1): 21~31.

Crawford R H, Floyd M and Li C Y. 2000. Degradation of serpentine and muscovite rock minerals and immobilization of cations by soil *Penicillium* sp. [J]. *Phyton Horn*, 40(2): 315~321.

Cui Jianyu, Wang Jingguo and Zhang Fusuo. 1999. Mobilization and utilization of structural potassium in phlogopite as affected by plant species [J]. *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 5(4): 328~334 (in Chinese with English abstract).

Douglas S and Beveridge T J. 1998. Mineral formation by bacteria in natural microbial communities [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 26: 79~88.

Ehrlich H L. 1998. Geomicrobiology: its significance for geology [J]. *Earth-Science Reviews*, 45: 45~60.

Eick M J, Grossl P R, Golden D C *et al.* 1996. Dissolution of a lunar-similar as affected by pH and organic anions [J]. *Geoderma*, 74: 139~160.

Fein J B, Daughney C J, Yee N, *et al.* 1997. A chemical equilibrium model for metal adsorption onto bacterial surfaces [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 3319~3328.

Fein J B, Scott S and Rivera N. 2002. The effect of Fe on Si adsorption by *Bacillus subtilis* cell walls: insights into non-metabolic bacterial precipitation of silicate minerals [J]. *Chemical Geology*, 182: 265~273.

Ferrow E A. 2002. Experimental weathering biotite, muscovite and vermiculite a Mossbauer spectroscopy study [J]. *European Journal of Mineralogy*, 14: 85~95.

Fortin D and Beveridge T J. 1997. Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailing: Formation of diagenetic Fe Sulfides [J]. *Geomicrobiology Journal*, 14: 1~21.

Fortin D. 2004. What biogenic minerals tell us [J]. *Science*, 303: 1658~1659.

Fortin D, Ferris F G and Scott S D. 1998. Formation of Fe-silicates and Fe-oxides on bacterial surfaces in samples collected near hydrothermal vents on the Southern Explorer Ridge in the Northeast Pacific Ocean [J]. *American Mineralogist*, 83(11~12): 1399~1418.

- Glasauer S, Langley S and Beveridge T J. 2002. Intracellular iron minerals in a dissimilatory iron-reducing bacterium [ J ]. *Science*, 295 : 117~119.
- Glowa K R, Arocena J M and Massicotte H B. 2003. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by piloderma [ J ]. *Geomicrobiology Journal*, 20(2) : 99~112.
- Hama K, Bateman K, Coombs P, et al. 2001. Influence of bacteria on rock-water interaction and clay mineral formation in subsurface granitic environments [ J ]. *Clay Minerals*, 36 : 599~613.
- Hemley J J. 1959. Some mineralogical equilibria in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  [ J ]. *American Journal of Science*, 257 : 241~270.
- Hinsinger P, Elsass F, Jaillard B, et al. 1993. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape [ J ]. *Journal of Soil Science*, 44 : 535~545.
- Hoffland E, Giesler R, Jongmans T, et al. 2002. Increasing feldspar tunneling by fungi across a North Sweden podzol chronosequence [ J ]. *Ecosystems*, 5 : 11~22.
- Huang Sijing, Yang Junjie, Zhang Wenzheng, et al. 1995. Experimental study of feldspar dissolution by acetic acid at different burial temperatures [ J ]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 13(1) : 7~17 (in Chinese with English abstract).
- Huntington T G, Hooper R P, Johnson C E, et al. 2000. Calcium depletion in forest ecosystems of the southeastern United States [ J ]. *Soil Science Society of America Journal*, 64 : 1845~1858.
- Ji Junfeng, Chen Jun and Lu Huayu. 1999. Origin of illite in the loess from the Luochuan area, Loess Plateau, Central China [ J ]. *Clay Minerals*, 34 : 525~532.
- Jin Zhangdong, Li Ying and Wang Sumin. 2005. Constraints on silicate weathering rates in different settings: Climatic or tectonic [ J ]. *Geological Review*, 51(6) : 672~680 (in Chinese with English abstract).
- Jongmans A G, van Breemen N, Lundström U S, et al. 1997. Rock-eating fungi [ J ]. *Nature*, 389 : 682~683.
- Kalinowski B E and Schweda P. 1996. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1~4, room temperature [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 : 367~385.
- Kawano M and Tomita K. 1994. Growth of smectite from leached layer during experimental alteration of albite [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 42 : 7~17.
- Kawano M and Tomita K. 1995. Formation of mica during experimental alteration of K-feldspar [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 43 : 397~405.
- Kawano M, Tomita K and Kamino Y. 1993. Formation of clay minerals during low temperature experimental alteration of obsidian [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 41 : 431~441.
- Kim J, Dong H, Seabaugh J, et al. 2004. Role of microbes in the smectite-to-illite reaction [ J ]. *Science*, 303 : 830~832.
- Konhauser K O and Urrutia M M. 1999. Bacterial clay authigenesis: implications for river chemistry [ J ]. *Chemical Geology*, 161 : 399~414.
- Lasaga A C, Soler J M, Ganor J, et al. 1994. Chemical weathering and global chemical cycles [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 : 2361~2386.
- Liang Chenghua, Jin Yaoqing and Song Fei. 1994. Study on the potassium releasing potential of biotite and its bioavailability [ J ]. *Acta Petrologica Sinica*, 31(2) : 220~223 (in Chinese with English abstract).
- Liu Zhifei, Alain Trentesaux, Clemens S C, et al. 2003. Quaternary clay mineralogy in the northern South China Sea (ODP Site 1146): Implications for oceanic current transport and East Asian monsoon evolution [ J ]. *Science in China (Series D)*, 46(12) : 1223~1235.
- Lu Anhuai. 2005. Mineralogical effects of ultra-microchannel structures in natural self-purification of inorganic mineral [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(6) : 503~510 (in Chinese with English abstract).
- Luo Jiaxian, Ma Yijie, Yang Deyong, et al. 1994. Mineral weathering and evolution of transitional soil [ J ]. *Soils* (5) : 241~247 (in Chinese).
- Luo Xiaojun and Yang Weidong. 2001. The effect of organic acid on feldspar solubility: a thermodynamic study [ J ]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(2) : 183~188 (in Chinese with English abstract).
- Ma Yijie. 1994. The research significance and present situation of clay science [ J ]. *Soils*, 6(6) : 281~283 (in Chinese).
- Ma Yijie, Luo Jiaxian, Jiang Meiyin, et al. 1999. The weathering and evolution of soil ferrallite in the South China [ J ]. *Acta Sedimentologica Sinica*, 17(Supp) : 681~686 (in Chinese with English abstract).
- Ma Yingjun and Liu Congqiang. 2001. Sr isotope evolution during chemical weathering of granites—impact of relative weathering rates of mineral [ J ]. *Science in China (D)*, 44(8) : 726~734.
- Mol G, Vrienda S P and van Gaans P F M. 2003. Feldspar weathering as the key to understanding soil acidification monitoring data: a study of acid sandy soils in the Netherlands [ J ]. *Chemical Geology*, 202 : 417~441.
- Nugent M A, Brantley S L, Pantano C G, et al. 1998. The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering [ J ]. *Nature*, 395 : 588~591.
- Parham W E. 1969. Formation of halloysite from feldspar: low temperature, artificial weathering versus natural weathering [ J ]. *Clays and Clay Minerals*, 17 : 13~22.
- Petrovic R. 1976. Rate control in feldspar dissolution. I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 : 537~548.
- Rogers J R and Bennett P C. 2004. Mineral stimulation of subsurface microorganisms: release of limiting nutrients from silicates [ J ]. *Chemical Geology*, 203 : 91~108.
- Schultze Lam S, Ferris F G, Konhauser K O, et al. 1995. In situ silicification of an Icelandic hot spring microbial mat: implications for microfossil formation [ J ]. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 32 : 2021~2026.
- Sheng Xiafang. 2004. Distribution of silicate-dissolving bacteria in soils of China [ J ]. *Soils*, 36(1) : 81~84 (in Chinese with English abstract).
- Smits M M, Hoffland E, Jongmans A G, et al. 2005. Contribution of mineral tunneling to total feldspar weathering [ J ]. *Geoderma*, 125 : 59~69.
- Song S K and Huang P M. 1988. Dynamics of potassium release from potassium-bearing minerals as influenced by oxalic and citric acids [ J ]. *Soil Science Society American Journal*, 52 : 383~390.
- Stoch L and Sikora W. 1976. Transformation of micas in the process of kaolinization of granites and gneisses [ J ]. *Clay and Clay Minerals*,

24 : 156~162.

- Stumm W, Furrer G, Wieland E, *et al.* 1985. The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates [A]. Drever J I. The Chemistry of Weathering [C]. Boston : D. Reidel Publishing Co. , 55~74 .
- Suarez D L and Wood J D. 1995. Short-term and long term weathering rates of a feldspar fraction isolated from an arid zone soil [J]. Chemical Geology, 132 : 143~150.
- Tang Songliu. 1965. A study on the biotite-vermiculite interstratified mineral in the soil of western Hebei [J]. Acta Pedologica Sinica, 13 (4) : 438~441 (in Chinese).
- Taylor A S, Blum J D, Lasaga A C, *et al.* 2000. Kinetics of dissolution and Sr release during biotite and phlogopite weathering [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64 : 1 191~1 208.
- Ullman W J, Kirchner D L, Welch S A, *et al.* 1996. Laboratory evidence for microbially mediated silicate mineral dissolution in nature [J]. Chemical Geology, 132 : 11~17.
- van Breemen N, Lundstrom U S and Jongmans A G. 2000. Do plants drive podzolization via rock-eating mycorrhizal fungi [J]? Geoderma, 94 : 163~171.
- Velbel M A. 1993. Constancy of silicate mineral weathering-rate ratios between natural and experimental weathering : Implications for hydrologic control of differences in absolute rates [J]. Chemical Geology, 105 : 89~99.
- Wang Yanhua, Xie Xiande and Luo Lifeng. 1999. The mechanism of compositional and structural change of biotite in granite during weathering process [J]. Geochimica, 28(3) : 239~247 (in Chinese with English abstract).
- Weiner S and Dove P M. 2003. An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect [A]. Dove P M, De Yoreo J J and Weiner S. Reviews in Mineralogy and Geochemistry—Biomineralization [C], 1~29.
- Welch S A, Barker W W and Banfield J F. 1999. Microbial extracellular polysaccharide sand plagioclase dissolution [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63 : 1 405~1 419.
- White A F. 2002. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities : application to biotite weathering in saprolites [J]. Chemical Geology, 190 : 69~89.
- White A F and Brantley S L. 2003. The effect of time on the weathering of silicate minerals : why do weathering rates differ in the laboratory and field [J]. Chemical Geology, 202 : 479~506.
- Xiang Tingsheng, Cai Chunfang and Fu Hua'e. 2004. Dissolution of microcline by carboxylic acids at different temperatures and complexing reaction of Al anion with carboxylic acid in aqueous solution [J]. Acta Sedimentologica Sinica, 22(4) : 597~602 (in Chinese with English abstract).
- Xiao Yi, Wang Rucheng, Lu Xiancai, *et al.* 2003. Experimental study on the low-temperature dissolution of micropertite in alkaline solution [J]. Acta Mineralogica Sinica, 23(4) : 333~340 (in Chinese with English abstract).
- Xie Xiande and Zhang Gangsheng. 2001. Environmental significance of the interaction between minerals and microbes [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 20(4) : 382~386 (in Chinese with English abstract).
- Yoder H S and Eugster H P. 1955. Synthetic and natural muscovites [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 8 : 225~280.
- Zhang Rupan. 1992. Application of scanning electron microscopy to study of mineral change—transformation of feldspar into clay mineral [J]. Scientia Geologica Sinica, 1 : 66~70 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Tianle and Wang Zongliang. A study on clay minerals in weathered deposits of kaolin, Longyan, Fujian [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 9(3) : 234~243 (in Chinese).
- Zhu Jinchu. 1988. Hydrogen metasomatism and pH buffer during mineralization-alteration processes of tin-tungsten deposits [J]. Journal of Nanjing University (Earth Sciences Edition), 1 : 119~129 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Xianmo. 1963. Saxicolous plants and primary soil-forming processes on mountain Taibai, Shanxi [J]. Acta Pedologica Sinica, 11(1) : 1~9 (in Chinese with Russian abstract).

## 附中中文参考文献

- 陈 骏, 姚素平, 季峻峰, 等. 2004. 微生物地球化学及其研究进展 [J]. 地质论评, 50(6) : 620~632.
- 崔建宇, 王敬国, 张福锁. 1999. 肥田萝卜、油菜对金云母中矿物钾的活化与利用 [J]. 植物营养与肥料学报, 5(4) : 328~334.
- 黄思静, 杨俊杰, 张文正, 等. 1995. 不同温度条件下乙酸对长石溶蚀过程的实验研究 [J]. 沉积学报, 13(1) : 7~17.
- 金章东, 李 英, 王苏民. 2005. 不同构造带硅酸盐化学风化率的制约 : 气候还是构造 [J]? 地质论评, 51(6) : 672~680.
- 梁成华, 金耀青, 宋 菲, 等. 1994. 黑云母的释钾能力及其生物有效性研究 [J]. 土壤学报, 31(2) : 220~223.
- 鲁安怀. 2005. 无机界矿物天然自净化功能之矿物超微孔道效应 [J]. 岩石矿物学杂志, 24(6) : 503~510.
- 罗家贤, 马毅杰, 杨德勇, 等. 1994. 过渡性土壤的矿物风化和演变 [J]. 土壤 (5) : 241~247.
- 罗孝俊, 杨卫东. 2001. 有机酸对长石溶解度影响的热力学研究 [J]. 矿物学报, 21(2) : 183~188.
- 马毅杰, 罗家贤, 蒋梅茵, 等. 1999. 我国南方铁铝土矿物组成及其风化和演变 [J]. 沉积学报, 17 : 681~686.
- 马毅杰. 1994. 粘土科学的研究意义及现状 [J]. 土壤 (6) : 281~283.
- 盛下放. 2004. 硅酸盐细菌在不同生境土壤中的分布 [J]. 土壤, 36(1) : 81~84.
- 唐诵六. 1965. 冀西土壤中黑云母-蛭石夹层矿物的研究 [J]. 土壤学报, 13(4) : 438~441.
- 王彦华, 谢先德, 罗立峰. 1999. 花岗岩中黑云母风化的矿物变化机制 [J]. 地球化学, 28(3) : 239~247.
- 向廷生, 蔡春芳, 付华娥. 2004. 不同温度、羧酸溶液中长石溶解模拟实验 [J]. 沉积学报, 22(4) : 597~602.
- 肖 奕, 王汝成, 陆现彩, 等. 2003. 低温碱性溶液中微纹长石溶解性质研究 [J]. 矿物学报, 23(4) : 333~340.
- 谢先德, 张刚生. 2001. 微生物-矿物相互作用之环境意义的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 20(4) : 382~386.
- 张汝藩. 1992. 扫描电镜在矿物变化研究中的应用——长石的粘土矿物转化 [J]. 地质科学 (1) : 66~70.
- 张天乐, 王宗良. 1990. 福建龙岩风化型高岭土矿床中粘土矿物的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 9(3) : 234~243.
- 朱金初. 1988. 锡钨矿床矿化蚀变时的氢交代和 pH 缓冲 [J]. 南京大学学报 (地球科学版) (1) : 119~129.
- 朱显谟. 1963. 陕西太白山岩生植物和原始成土过程 [J]. 土壤学报, 11(1) : 1~9.