

# 原位直接成像法在研究黑云母溶解过程中的应用\*

李继福<sup>1,2</sup> 张文君<sup>1,2</sup> 鲁剑巍<sup>1,2†</sup> 李秀丽<sup>1,2</sup> 李小坤<sup>1,2</sup>

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

**摘要** 采用原位直接成像法(In situ atomic force microscopy)研究层状硅酸盐含钾矿物黑云母与低分子量有机酸的界面反应。结果表明,在近分子尺度下,黑云母具有典型的层状结构单元,高度约 1 nm。天然黑云母片(001)面并非完全解理,其上既有台阶也有残片、碎片和蚀坑。在 pH 6.0 的柠檬酸盐溶液作用下,0~45 min 内,黑云母(001)面上的台阶以 0.01  $\mu\text{m}^2 \text{min}^{-1}$  的恒定速率溶解,之后溶解速率降低;表面原有蚀坑边缘变模糊,但面积没有明显变化,同时(001)面上也没有新的蚀坑形成。通入 pH 4.0 柠檬酸盐溶液,经过 89 min 的反应,大量无规则形状的蚀坑产生并散乱分布于(001)面上,深度以 0.7~1.1 nm 为主;另外表面上还有诸多微型蚀坑正在形成并逐渐扩展为较大的蚀坑。结合水-矿物界面反应理论可知,弱酸环境条件下,黑云母溶解从表面的缺陷/扭折位点开始,以单层(TOT)溶解为主,沿着[hk0]方向发展并伴随着层间 K 和晶格中 Si、Al、Mg 和 Fe 的释放。本研究结果表明原位直接成像技术能够弥补常温常压条件下宏观研究技术的不足、通过可视化来实时表征层状硅酸盐矿物-水溶液的界面反应过程。另外,原子力显微镜技术对其他领域的界面研究同样具有较高的借鉴意义。

**关键词** 原子力显微镜;原位;柠檬酸;黑云母;溶解

**中图分类号** S153.4 **文献标识码** A

水-矿物的界面反应在地质过程中起到重要的作用<sup>[1]</sup>,如含钾矿物黑云母、白云母、钾长石的风化不仅促进了土壤黏土矿物的形成,同时也释放出 Fe、Mg、Na、Al 和 K 等金属离子<sup>[2]</sup>。尤其是黑云母钾元素( $\text{K}_2\text{O}$ )含量可达 9.4%<sup>[3]</sup>,相比长石类矿物更容易释放钾离子<sup>[4]</sup>,而钾又是植物生长必需的三大营养元素之一。特别是在养分胁迫条件下,根际可分泌大量的有机酸能显著提高矿物的溶解速率和养分释放能力,以满足作物对养分的需求<sup>[5]</sup>。研究表明含钾矿物的溶解、钾素释放与矿物组成、有机酸种类有关,是酸性水解和络合溶解双重作用的表面化学反应过程<sup>[5]</sup>。一般认为有机酸活化石物的能力表现为草酸 > 苹果酸、酒石酸和柠檬酸 > 乙酸和乳酸<sup>[6]</sup>;而不同含钾矿物的释钾能力则表现为黑云母 > 白云母 > 微斜长石  $\approx$  正长石<sup>[4,7]</sup>。然而这些研究多为宏观实验,易受到溶液 pH<sup>[8]</sup>、有机酸浓度和解离、矿物纯度及矿物颗粒大小<sup>[9]</sup>的影响,并

且很难客观实时反映土壤微区有机酸与矿物界面的相互作用过程。随着原位原子力显微镜技术的不断发展,从微观角度实时观察矿物与水溶液的相互作用可以很好地弥补常规实验研究的不足。Howard 等研究发现草酸(pH 1.3)与黑云母反应 60 min 后,(001)面上有大量蚀坑产生;然而,相等 pH 的无机酸溶液(HCl)与黑云母作用后,(001)面只是变得粗糙,只有少量蚀坑出现<sup>[3]</sup>。土壤系统含有较多的低分子量有机酸,常见的有机酸如苹果酸、柠檬酸、酒石酸浓度从痕量到  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,但均处于解离状态、以有机酸盐的形式存在土壤溶液中<sup>[10-11]</sup>。因此,本文利用原子力显微镜通过原位直接成像法,模拟土壤环境条件研究有机酸盐与典型层状硅酸盐含钾矿物-黑云母的相互作用,揭示近分子尺度下含钾矿物的溶解机理,以期作为作物吸收利用矿物钾提供理论依据。

\* 国家自然科学基金项目(41001178)和公益性行业(农业)科研专项(201203013)共同资助

† 通讯作者, Tel: 027-61379276, E-mail: lunm@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 李继福(1987—),男,河南新乡人,博士研究生,主要从事作物养分管理与土壤肥力研究。E-mail: jifuli@webmail.hzau.edu.cn

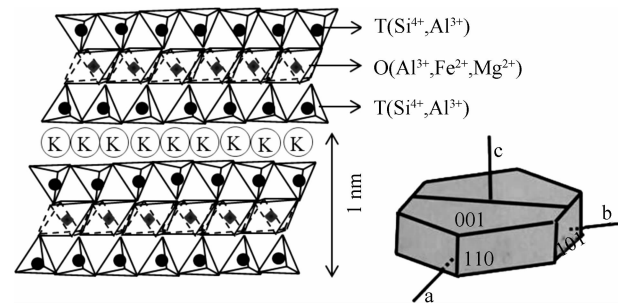
收稿日期: 2014-01-27; 收到修改稿日期: 2014-04-28

# 1 材料与方 法

## 1.1 供试材料

供试含钾矿物为天然黑云母,由中国地质大学(武汉)提供。样品呈板状,(001)面完全解理。空间构造如图 1 所示,2:1 型结构单元(TOT 型),即由两个四面体片(T)夹着一个八面体片(O)组成。八面体片主要被 Fe、Mg 和 Al 填充,四面体主要是 Si,亦有少量 Al 通过同晶置换填充于结构中, $K^+$  作为电荷平衡离子存在层间域以维持矿物结构的稳定<sup>[12]</sup>。

供试有机酸为土壤环境中常见的低分子量有机酸:柠檬酸(Citric acid GR, Sigma-Aldrich),记为 CA,分子式  $C_6H_8O_7$ ,分子结构  $(OH)C(CH_2COOH)_2COOH$ ,基团形式  $H_3L$ 。柠檬酸解离常数(25℃)分别为  $pK_{a1}^0$  3.13、 $pK_{a2}^0$  4.76 和  $pK_{a3}^0$  6.40<sup>[13]</sup>。



插图为黑云母晶体结构,假六方板状、片状

The illustration is the crystalline structure of biotite in pseudo-hexagonal plat or sheet

图 1 黑云母结构(TOT)示意图(结构单元高度约为 1.0 nm)  
Fig. 1 Schematic view of biotite phyllosilicate structure with each unit about 1.0 nm in height

## 1.2 实验设计

配制 pH 为 4.0 和 6.0 的  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  柠檬酸溶液,用浓度为  $1 \text{ mol L}^{-1}$  的 HCl 和 NaOH(ACS, Sigma-Aldrich) 标准液调节酸碱度,酸碱液体积忽略不计,保证有机酸浓度不发生明显变化。观察所用仪器为德国 Bruker 公司的原子力显微镜(AFM) Multi Mode 8,配备 E 型三维压电扫描管和 O 圈液体反应池(PTFE)。所用探针型号为 NP-S10( $Si_3N_4$ ),以接触模式(Contact Mode in fluid)扫描。黑云母切片均在实验前用手术刀沿解理面劈下,制成尺寸为  $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$  的矩形薄片,并在右上角切除一直角,如图 2 所示。确保在清洗或者粘样过程中观察面始终向上,避免正反面混淆或者污染。薄片先

用无水乙醇(99.5% EA, Aladdin)浸泡 1 min,去除表面的有机污染物、碎片,然后置于双蒸去离子水中浸泡 1 min,去除附着物<sup>[14]</sup>。完成上述过程后,再将矩形薄片放入无水乙醇中去除表面水分,最后放在铁质基片上待乙醇挥发完全,也可用实验台灯快速光照 1 min。用碳胶将薄片粘在基片上,碳胶涂抹均匀,以免造成粘贴后薄片高度不一,从而影响扫图质量和结果分析。实验在 25℃ 恒温条件下进行,扫描频率 2 Hz,扫描像素 256。溶液进入液体反应池采用注射法,每次 1 ml,流速  $50 \text{ ml h}^{-1}$ 。

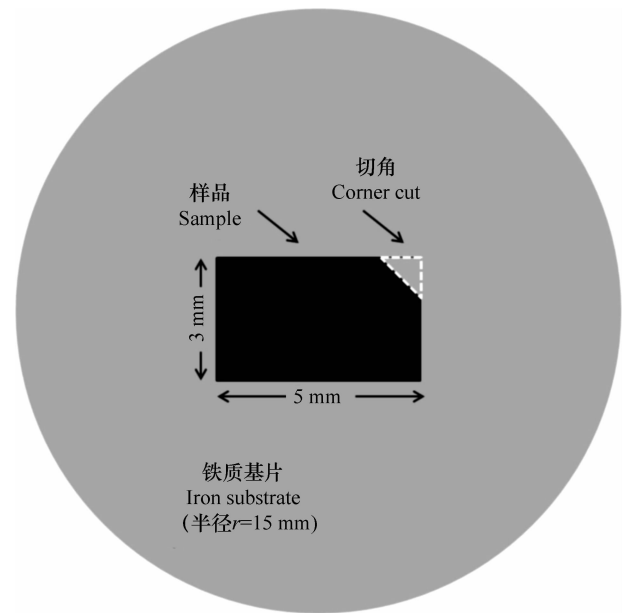


图 2 样品制备和粘贴示意图

Fig. 2 Schematic view of sample preparation and fixation

## 1.3 数据处理

AFM 图像收集和处理采用 Bruker NanoScope Analysis 软件,其中面积变化和深度分布用 Bearing analysis 和 Depth 功能。数据处理使用 OriginPro 8.0 软件,图形绘制使用 Adobe Photoshop 7.0。

# 2 结 果

## 2.1 近分子尺度下黑云母表面形貌特征

图 3 为原子力显微镜下观察到的黑云母(001)面形貌。从图 3a 可知,新鲜剥离制成的黑云母(001)面上散落分布着较多的碎片或残片。它们大小不一,高度和宽度分别介于  $0.5 \sim 50 \text{ nm}$  和  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 。图 3b 是经过乙醇和纯水清洗后的表面,可以看出与新鲜表面相比,清洗后的表面残片明显减少。但也能看到一些面积较大的残片仍然存在,不

易被除去,面积较大的也称为平台(Terrace)。这些台阶的高度基本一致,约为 1.5 nm。图 3c 是黑云母的典型层状结构,高度结果表明(001)面上有两层明显的结构单元。此外,黑云母表面除残片和台阶外,也有蚀坑和缺陷存在,如图 3d 所示,蚀坑的深

度约为 1 nm,即一个 TOT 结构单元高度。这说明黑云母的表面既有完全的层状平面,也有诸如台阶、残片和蚀坑,它们均会直接影响到黑云母与溶液的界面反应速率以及形貌变化。

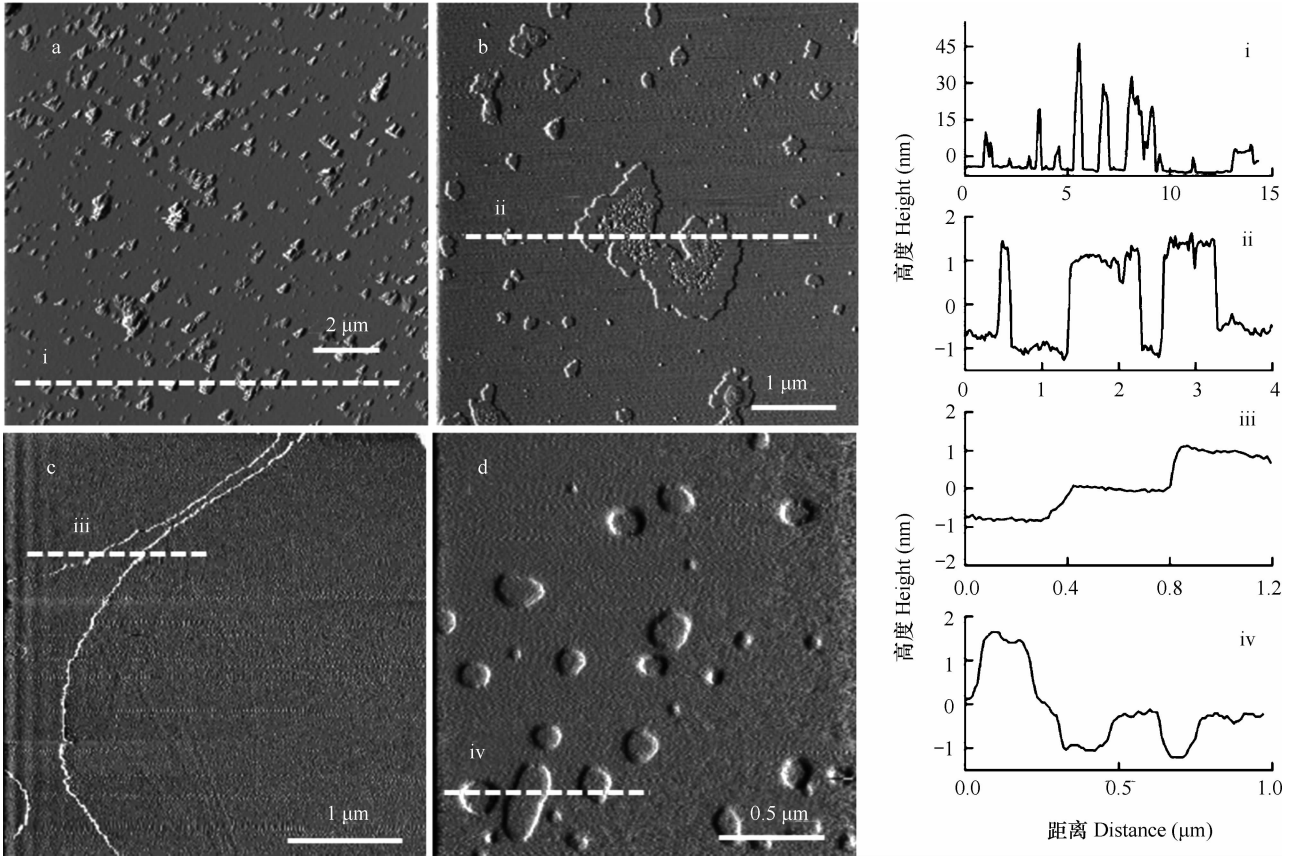


图 3 近分子尺度下黑云母(001)面形貌特征:a 新鲜剥离的薄片表面;b 经过无水乙醇和纯水浸泡后的表面;c 黑云母的典型层状结构;d 黑云母(001)面上的台阶和蚀坑

Fig. 3 The morphology of biotite (001) surface on the near-molecular scale: a) Surface of a newly stripped biotite sheet; b) Surface of biotite after being soaked in ethanol and pure water; c) Typical layer structure of biotite; and d) Terraces and etch pits on biotite (001) surface. a) to d) are deflection images

### 2.2 黑云母与柠檬酸溶液原位反应

图 4 是通入 pH 6.0 的柠檬酸溶液后,黑云母(001)面的形貌变化。0 min 时,表面上有蚀坑和台阶存在。由图 4i 可知,台阶分为两层,底层面积最大为 0.63 μm<sup>2</sup>,高度约为 0.80 nm。随着溶解时间的延长,平台面积逐渐减少,溶解位点和台面形貌变化具有随机性。从图 4ii 可知 0 ~ 45 min,台面溶解面积与时间线性正相关(相关系数:  $r = 0.999^{**}$ ),平均溶解速率为 0.01 μm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup>。45 min 后,台面仍有部分未溶解,溶解速率明显降低。74 min 时,台面剩余面积为 0.05 μm<sup>2</sup>,累积溶解面积为 92.1%。

图 5 是通入 pH 4.0 的有机酸溶液后,黑云母表面形貌变化。从图 5a 可知(001)面上除两个较大的蚀坑以及岛型台阶外,整体较为平整。经过 89 min 的溶解,原有蚀坑和台阶并没有发生明显的溶解现象,而黑云母(001)面上有大量的微小蚀坑形成。图 5i 高度结果表明这些蚀坑深度主要分布于 0.20 ~ 0.86 nm 之间,宽度较大的蚀坑平均深度为 0.80 nm。图 5f 所示为图 5e' 黑色方框内的局部放大,可以看出溶解后形成的蚀坑形状不规则,且散乱分布于平面内。深度分析(Depth)结果表明这些蚀坑的深度介于 0 ~ 1.5 nm 之间,其中深度为 0.7 ~ 1.1 nm 的蚀坑占到总量的 60.4% (图 5ii)。

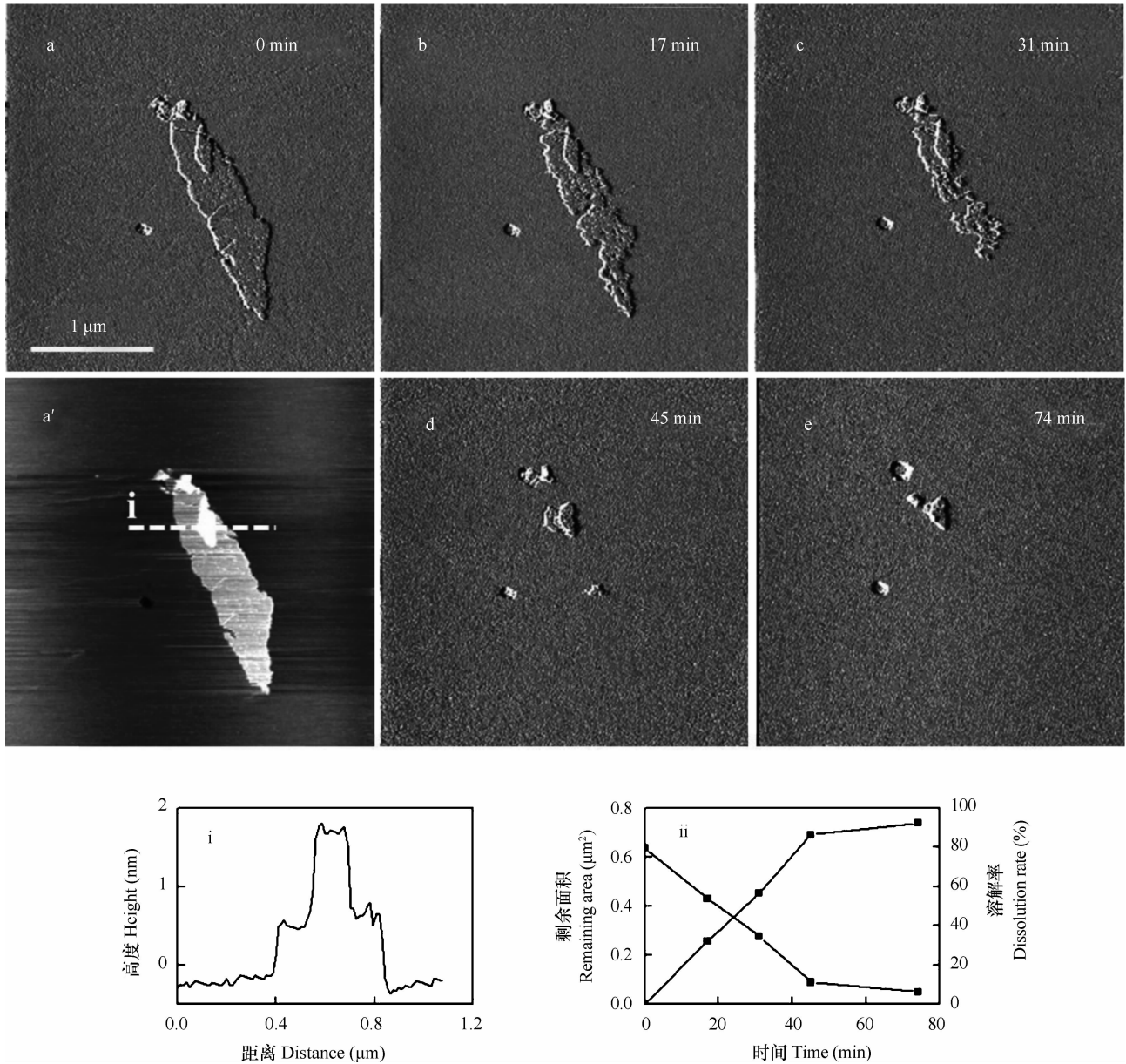


图4 黑云母(001)面与pH 6.0 10 mmol L<sup>-1</sup>柠檬酸溶液反应过程中形貌变化,其中a-e为偏差图,a'为高度图  
Fig. 4 Variation of biotite (001) surface in morphology in 10 mmol L<sup>-1</sup> citric acid solution 6.0 in pH, of which a) to e) are deflection images and a') is a height image

### 3 讨论

黑云母作为典型的层状硅酸盐矿物,具有完全解理的(001)面。然而,近分子尺度下观察沿解理面剥离后的黑云母(001)面并非完全解理,即使经过无水乙醇和纯水清洗后仍有部分残片或者台阶附着在表面上。相对于完全的解理面,这些大型台阶的稳定性较差。与有机酸溶液反应过程中,这些残片也最易发生溶解。有机酸促进矿物的溶解,首

先是有有机酸可以解离H<sup>+</sup>,且其溶液具有一定的缓冲能力,同等pH条件下与矿物反应,柠檬酸盐溶液可比无机酸溶液释放更多的H<sup>+</sup><sup>[15]</sup>,直接参与Si-O、Al-O等键的断裂;其次是有机酸的羧基(-COO<sup>-</sup>)可与矿物表面的金属阳离子络合,加速阳离子的脱附速率;此外有机-金属复合物很容易与水相结合,可使金属复合物进入本底溶液,降低离子在矿物表面沉淀几率<sup>[3]</sup>。与pH 6.0的有机酸溶液相比,pH 4.0的柠檬酸溶液有利于黑云母(001)面上缺陷的溶解和蚀坑的形成。这说明只有在较强酸性的

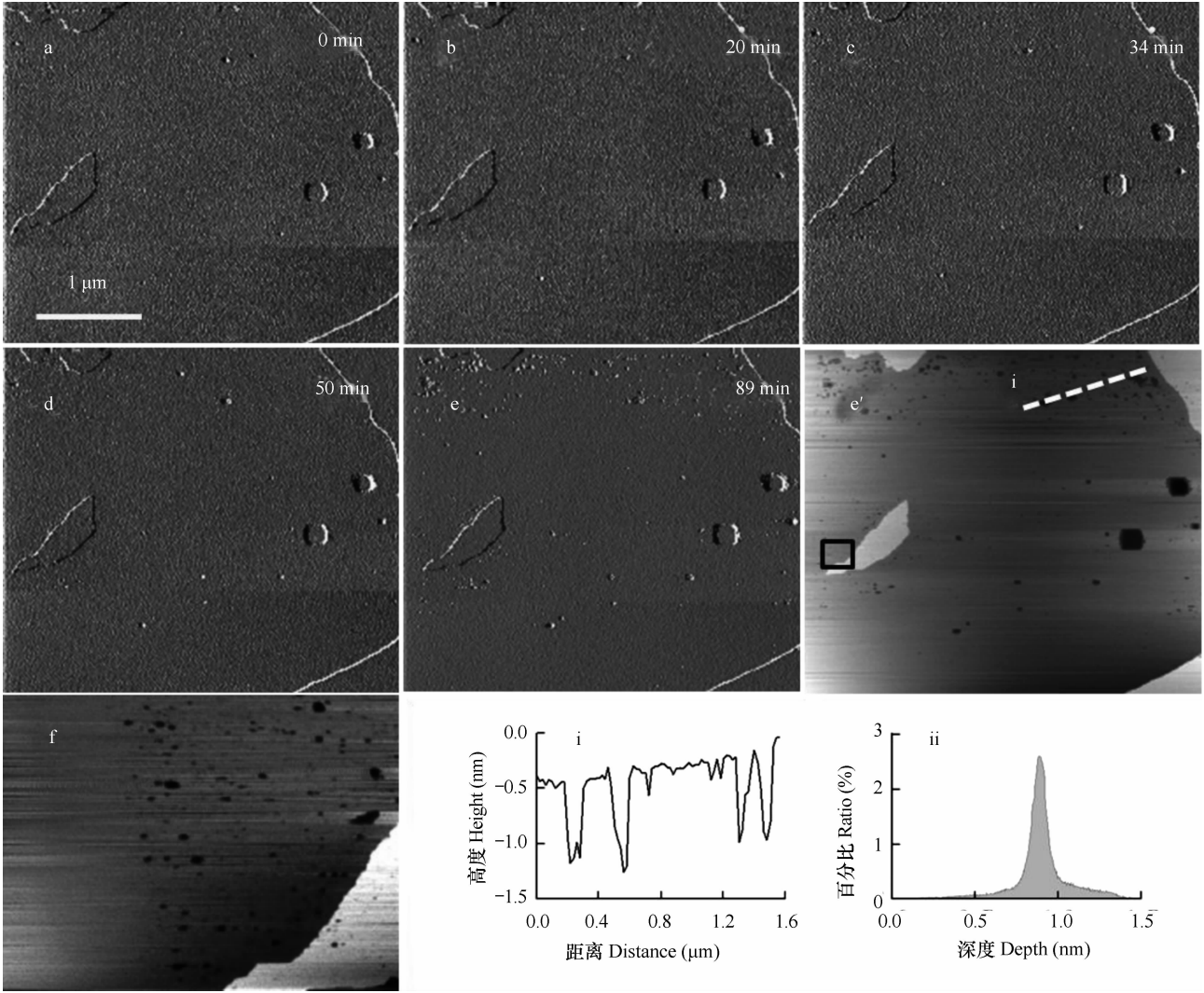


图5 黑云母(001)面与 pH 4.0 10 mmol L<sup>-1</sup> 柠檬酸溶液反应过程中形貌变化, 其中 a - e 为偏差图, e' 和 f 为高度图  
 Fig. 5 Variation of biotite (001) surface in morphology in 10 mmol L<sup>-1</sup> citric acid solution 4.0 in pH, of which a) to e) are deflection images and e') and f) are height images

环境中,黑云母表面才会发生溶解、进而形成蚀坑<sup>[16]</sup>,一旦蚀坑形成,其溶解速率则会明显加快。这是因为在没有缺陷的(001)面上形成蚀坑所要克服的能垒远大于在缺陷位点直接溶解需要的能量<sup>[17]</sup>。因此,通过原位观察更能直观地反映土壤溶液与矿物界面的相互作用过程。

层状硅酸盐矿物黑云母、白云母和金云母的溶解方式与纯晶体矿物如方解石、磷灰石、草酸钙<sup>[18-20]</sup>等不同,无论是台阶溶解还是蚀坑形成,均没有固定的形状和方位,因此在不同处理条件下,合理评估黑云母溶解速率难度相对较大。对于台阶的溶解,我们可以利用方位分析<sup>[3]</sup>(Bearing analysis)计算溶解面积的变化,前提是表面要平整、高度差不易过大。如图4的结果,0~45 min内黑云母台面的溶解面积变化与时间呈正相关关系,能够进行

化学计量,而图5黑云母(001)面上的溶解则很难用方位分析进行定量化评估。同时,图5f显示黑云母(001)面上有大量高度约为1 nm的微型蚀坑形成。这均说明在弱酸环境和相对较短的时间内黑云母表面仍能与有机酸盐发生反应,且这种溶解具有随机性和明显的单层溶解特征。

含钾矿物如黑云母的溶解,常伴随着植物必需养分如 Fe、Mg、K 等元素的释放。根据水-矿物界面反应理论, Lasaga 系统总结了矿物表面发生溶解、生长、沉淀的位点分布,表明缺陷和错配位点最易发生溶解现象<sup>[21]</sup>,需要克服的能垒也最低<sup>[17]</sup>。黑云母晶体结构元素的释放有两种方式:一是界面交换作用,通过表面、边缘和台阶的缺陷位点,将 Al、Mg、K 等金属阳离子交换到溶液中,尤其是表面缺

陷位点,可以将深层的  $K^+$  置换出来,增加  $K^+$  释放量。这种方式对矿物组成不会造成明显的影响,很难通过宏观研究手段鉴定矿物相变;二是界面溶解作用,通过台缘的扭折位点和边缘的错配位点,使得 M(金属)-O 和 Si-O 键断裂,以 Si 元素的溶出为溶解标准,这种方式会破坏矿物结构组成<sup>[22]</sup>。然而,在实际的土壤环境中,矿物与溶液的界面作用不仅具有溶解现象,同时也伴随着沉淀/转换作用<sup>[23]</sup>,尤其是在 pH 为 4.0~10.0 时,易在黑云母表面沉淀针铁矿、高岭石、石英和镁硅酸盐等次生矿物<sup>[24]</sup>。因此,基于近分子尺度直接成像法,研究含钾矿物微区的溶解与沉淀,对揭示黏土矿物演化、矿质养分释放和土壤结构稳定具有重要的现实意义。

## 4 结 论

原子力显微镜下观察表明天然黑云母(001)面具有典型的层状结构,但并非完全解理,其上也有残片、台阶和蚀坑,它们的存在会直接影响黑云母与溶液的界面反应速率。通入 pH 6.0 的柠檬酸溶液,0~45 min,黑云母(001)面上的台阶以恒定速率溶解,之后溶解速率降低,且很难在表面上产生蚀坑。黑云母薄片与 pH 4.0 柠檬酸溶液相互作用 89 min 后,大量的微小蚀坑形成并散乱分布于(001)面上,深度以 0.7~1.1 nm 为主。说明较强酸性的有机酸溶液利于(001)面上的缺陷位点形成蚀坑、增加溶解速率。结合矿物-水反应理论可知,黑云母与弱酸性柠檬酸盐溶液的溶解反应从(001)面上的缺陷/扭折位点开始,以单层 TOT 溶解为主,并沿 [hk0] 方向发展;同时也伴随着矿物成分的脱附与溶解过程。对于常温常压条件下研究矿物的溶解过程,以往的宏观研究通常需要较长的反应时间和较高的反应剂量(如强酸性、高浓度等)。这一方面可能会导致研究结果与真实环境条件下矿物溶解过程产生偏差,另一方面宏观研究的反应过程不能被可视化,而研究结果需要借助其他模型和理论去推导和解释,增加了研究的难度和不确定性。原位原子力显微镜技术能够克服宏观研究技术的不足,以可视化和实时性的特点展示界面反应过程中的微变化,并辅助和验证宏观研究,拓展了研究的深度,而这对其他领域的界面研究也同样具有借鉴意义。

## 参 考 文 献

- [1] Bachu S. Sequestration of  $CO_2$  in geological media: Criteria and approach for site selection in response to climate change. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41(9): 953—970
- [2] Wilson M J. Weathering of the primary rock-forming minerals: Processes, products and rates. *Clay Minerals*, 2004, 39(3): 233—266
- [3] 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22): 6870—6881
- [4] 王瑾, 李小坤, 鲁剑巍, 等. 不同酸提取条件下几种含钾矿物中钾释放动力学研究. *中国农业科学*, 2012, 45(22): 4643—4650. Wang J, Li X K, Lu J W, et al. Study on potassium release kinetics of several K-bearing minerals by sequential extraction of different acid solution (In Chinese). *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45(22): 4643—4650
- [5] 王东升, 王君. 低分子量有机酸作用下土壤矿物钾释放机制. *辽宁工程技术大学学报: 自然科学版*, 2009, 28(S2): 259—261. Wang D S, Wang J. Mechanism of soil mineral potassium release extracted by low-molecular-weight organic acids (In Chinese). *Journal of Liaoning Technical University: Natural Science Edition*, 2009, 28(S2): 259—261
- [6] 王东升, 梁成华, 杜立宇. 有机酸对含钾矿物钾素释放的影响. *沈阳农业大学学报*, 2007, 38(1): 65—69. Wang D S, Liang C H, Du L Y. Effect of organic acids on K release from K-bearing minerals (In Chinese). *Journal of Shenyang Agricultural University*, 2007, 38(1): 65—69
- [7] 李廷轩, 马国瑞, 王昌全, 等. 籽粒苋根际土壤及根系分泌物对矿物态钾的活化作用. *土壤通报*, 2003, 34(1): 48—51. Li T X, Ma G R, Wang C Q, et al. Mineral potassium activation in rhizosphere soils and root exudates of grain amaranth (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2003, 34(1): 48—51
- [8] Malmström M, Banwart S. Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14): 2779—2799
- [9] 崔福斋, 等. 生物矿化: 第2版. 北京: 清华大学出版社, 2012. Cui F Z, et al. *Biomining: 2nd Edition* (In Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2012
- [10] Hinsinger P, Plassard C, Tang C X, et al. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints: A review. *Plant and Soil*, 2003, 248(1/2): 43—59
- [11] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere—A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205(1): 25—44
- [12] McMaster T J. Atomic force microscopy of the fungi-mineral interface: Applications in mineral dissolution, weathering and biogeochemistry. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(4): 562—569
- [13] Lide D R. *CRC handbook of chemistry and physics: 82th Edition* (2001/2002). Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc., 2001

- [14] Shao H B, Ray J R, Jun Y S. Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO<sub>2</sub>-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4):1737—1743
- [15] Lee H S, Lee K, Kim S S, et al. Effects of soil buffering capacity and citric acid in electrolyte on electrokinetic remediation of mine tailing soils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2003, 9(4):360—365
- [16] Pachana K, Zuddas P, Censi P. Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(9):1738—1744
- [17] McMaster T J, Smits M M, Haward S J, et al. High-resolution imaging of biotite dissolution and measurement of activation energy. *Mineralogical Magazine*, 2008, 72(1):115—120
- [18] Ruiz-Agudo E, Putnis C V, Jiménez-López C, et al. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(11):3201—3217
- [19] Qin L H, Zhang W J, Lu J W, et al. Direct imaging of nanoscale dissolution of dicalcium phosphate dihydrate by an organic ligand: Concentration matters. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23):13365—13374
- [20] Gvozdev N V, Petrova E V, Chernevich T G, et al. Atomic force microscopy of growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate (COM) crystals. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 261(4):539—548
- [21] Lasaga A C. *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1998
- [22] Ganor J, Reznik I J, Rosenberg Y O. Organics in water-rock interactions. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2009, 70(1):259—369
- [23] Voinot A, Lemarchand D, Collignon C, et al. Experimental dissolution vs. transformation of micas under acidic soil conditions: Clues from boron isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 117:144—160
- [24] Bray A W, Benning L G, Bonneville S, et al. Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128:58—70

## APPLICATION OF IN SITU DIRECT IMAGING METHOD TO STUDY ON DISSOLUTION OF BIOTITE

Li Jifu<sup>1,2</sup> Zhang Wenjun<sup>1,2</sup> Lu Jianwei<sup>1,2†</sup> Li Xiuli<sup>1,2</sup> Li Xiaokun<sup>1,2</sup>

(1 Resources and Environment College, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture of China, Wuhan 430070, China)

**Abstract** The in-situ direct imaging method (or in-situ atomic force microscopy) was used in studying interfacial reaction of biotite with low molecular weight organic acid. The low molecular weight organic acid used in the research is citric acid, which is one of the most important components of root exudate and, therefore, ubiquitous in the soil-plant system. Biotite, belonging in the mica group, is a kind of phyllosilicate mineral, which contains potassium (K), magnesium (Mg) and iron (Fe), essential for the crop growth. In order to observe how biotite is dissolved and changed in morphology changes in soil, an experiment was carried out with two pH treatments (4.0 and 6.0). Observation on the near-molecular scale reveals that biotite is a typical unit of layered structure, about 1 nm in height. The surface of biotite (001) is not smooth but full of terraces, debris and etches pits, which would disturb the dissolution process of biotite. In citric acid solution, 6.0 in pH, the terraces on the biotite (001) surface were dissolved at a constant rate of 0.01 μm<sup>2</sup> min<sup>-1</sup> within the first 45 min, and afterward, at a declining rate, and the original etch pits on the surface did not change much in area, but had edges blurred. Meanwhile, no new etch pits formed on the (001) surface. When treated with citric acid solution 4.0 in pH for 89 min, the biotite had a large number of irregular shaped tiny etch pits formed, which were randomly distributed on the (001) surface and mostly, about 0.7 ~ 1.1 nm in depth, and in addition quite a number of mini pits were forming and expanding into large ones. The original terrace on (001) surface also did not dissolve notably in area compared to that of the beginning situation. It is learnt from understanding of the theory of interactions on water-mineral interface that in weak acid environment, dissolution of biotite starts from defect/kink sites on the surface, one layer by one layer, and develops along the [hk0] direction, while releasing K from between layers and Si, Al, Mg and Fe from crystal lattices. To study dissolution of minerals under normal pressure and temperature, macroscopic researches usually require a long response time and a high dose of acid (e.g., strong acidity and high concentration), which may lead to deviation

from the characteristics of minerals reaction under real conditions; on the other hand, the reaction process could not be visualized and the results need to be fit and explained with the help of other models and theories, which would usually make it more difficult to get results and the results more uncertain. But, the in-situ atomic force microscopy technology can overcome the shortcomings of the macroscopic method and realize real-time characterization of the reaction in the interface between phyllosilicate minerals and water through visualization, and hence validate macro research. Moreover, this technology may also provide information of high reference value to interfacial reaction in other fields.

**Key words** Atomic force microscopy(AFM); In situ; Citric acid; Biotite; Dissolution

(责任编辑:汪叔生)