

叶绿泥石水化机理及膨胀特性的分子动力学

张 瑞^{1,2}, 余 飞¹, 佟凯文^{1,2}, 黄 康^{1,2}, 张 伟^{1,2}, 戴张俊¹, 陈善雄¹

(1. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 高铁路基膨胀灾害工程实例发现, 部分膨胀是由叶绿泥石水化膨胀引起的, 但目前国内外学者对叶绿泥石膨胀特性研究较少, 相关机理尚未明确。采用多尺度表征的方法研究了宏观和纳观尺度下叶绿泥石的膨胀特性, 运用分子动力学模拟方法研究了叶绿泥石水化机理及动力学响应下的键能变化。结果表明: 叶绿泥石具有一定的膨胀潜力。通过不同数量水分子的吸附试验, 得到层间域极限数量为 32 个, 吸附位置为硅氧骨干形成的六方空穴, 且仅能形成 1 层饱和水分子层。随着水分子增多, 膨胀加剧, 直至达到极限, 极限状态的晶格常数为 $a=21.52\text{ \AA}$, $b=18.61\text{ \AA}$, $c=14.54\text{ \AA}$ 。水化模型经室温恒压的动力学模拟, 发现模拟过程中静电作用能贡献最多, van der Waals 作用能次之, 键伸缩能最少。随着水化的加剧, 水分子之间的相互作用变弱, 径向分布函数峰值右移, 层间水分子扩散性增强, 且表现出靠近滑石层的倾向, 水氧与滑石层氢原子形成的氢键键长 $1.8\text{ \AA}$, 层间水与黏土矿物的径向分布函数峰值右移, 同时氢键中的氢原子与受体原子之间的距离增加, 氢氧配位数增加, 这导致氢键键长增加, 键角减小, 黏土层开始产生膨胀。

关键词: 叶绿泥石; 水化膨胀; 分子模拟; 径向分布函数

中图分类号: TU443 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)07-2350-14

网络出版时间: 2024-06-05



蒙脱石、伊利石和高岭石等硅酸盐黏土矿物具有典型的层状晶体结构, 广泛分布于地球表层系统。因其具有吸水膨胀^[1-2]、吸附^[3-4]、离子交换^[5]等特性, 故在建筑设计、核废料处置、CO₂ 地质封存^[6-7]、石油钻井与开采、陶瓷工业和农业领域具有重要应用。特别地, 黏土矿物水化虽有益于部分工程应用, 但不可否认的是, 黏土矿物水化通常也会引发严重的工程问题, 对工业生产, 工程建设造成不良影响, 例如路基沉降、地面开裂、边坡失稳等。

在黏土矿物水化膨胀机理的研究上, 前人做了大量的工作^[8-10]。普遍认为, 发生在黏土矿物中的吸水膨胀可以分为晶格膨胀和渗透膨胀 2 个阶段, 受吸附水控制的晶格膨胀远不如受扩散层阳离子水化控制的渗透膨胀明显。

分子动力学模拟作为近年来飞速发展的模拟方法, 因其具有研究方法动态、分析手段丰富, 可以从原子层面给出体系的纳观演变过程等优点, 已被广泛应用于各类学科研究中。迄今为止, 已经有诸

多学者采用分子动力学模拟的方法针对黏土矿物水化特征、膨胀特性开展了研究。其中大部分研究聚焦在蒙脱石上, 普遍认为其水化膨胀特性很大程度上取决于层间阳离子, 不同的阳离子在离子半径和电荷的影响下, 进行不同程度的水化, 形成不同数量的水分子层, 从而导致产生不同的膨胀效果^[11-14]。

与蒙脱石的晶体结构相比, 高岭石、伊利石、绿泥石等黏土矿物的晶体结构稍有不同, 由于层间域中不存在金属阳离子, 因此主要以晶格膨胀为主。一般认为, 此类黏土矿物为无膨胀性。但随着国内外学者的深入研究, 发现了另一种可能。柴肇云等^[15]进行了基于分子动力学模拟的高岭石吸水模拟, 证明水分子会与高岭石表明形成 2 种氢键作用, 且整个吸附过程以物理吸附为主。并且高岭石的膨胀随着压力的增大呈对数关系递增, 随着温度升高递减。王冠等^[16]利用分子动力学模拟的方法, 对伊利石水化膨胀机理进行了研究。研究表明, 伊利石吸附极限为 19 个水分子, 且随着吸附数量的增加后, 伊利

收稿日期: 2024-01-08。 修订日期: 2024-02-03。

基金项目: 国家自然科学基金(42172308); 中国科学院青年创新促进会(2022331)。

第一作者: 张 瑞(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 戴张俊(1986—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2024-01-08. Revised date: 2024-02-03.

First author: ZHANG Rui (1999—), male, Master candidate.

E-mail: zhangrui21@mails.ucas.ac.cn

Correspondent author: DAI Zhangjun (1986—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: zjdai@whrsm.ac.cn

石晶体体积先减小后增大。

得益于分子动力学模拟的广泛应用,在上述 3 种黏土矿物的湿润、膨胀、吸附方面已取得了丰富的研究成果。然而,在绿泥石结构水化和动力学特性方面的研究还略有不足。湖南省凤凰县地区的某高铁路基膨胀灾害工程实例中,发现填料组分中存在一定含量的叶绿泥石,对路基膨胀灾害演化提供了物质基础。这表明,叶绿泥石会作为膨胀性矿物对工程稳定性产生影响。而前人对

绿泥石的研究主要集中在聚合物吸附特性。李明阳等^[17]对处于十二胺体系下不同离子环境中的绿泥石吸水性能进行了分子模拟分析,发现水体中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 会促使绿泥石接触角减小,亲水性增大。同时,分子动力学模拟结果也显示,绿泥石的层面吸附性能具有明显的各向异性^[18]。目前国内外学者对绿泥石膨胀特性研究较少,纳观尺度的吸水特性,膨胀特性,水化机理尚未明确,相关研究亟待开展。

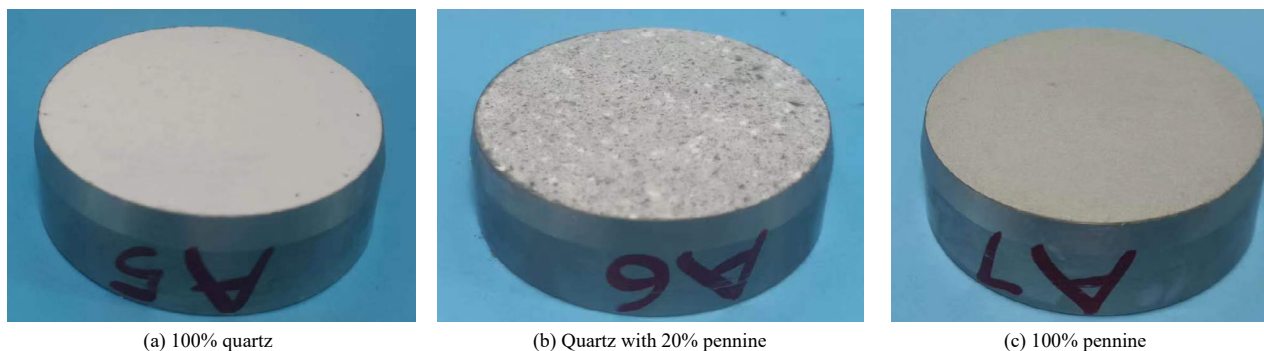


图 1 叶绿泥石混石英土样

Fig. 1 Pennine mixed quartz soil sample

因此,本工作以叶绿泥石为例,针对其水化机理及膨胀特性展开研究,阐述叶绿泥石纳观晶体结构水化特性,讨论纳观叶绿泥石在水化膨胀过程中的能量、结构、化学键变化。

1 研究方法

采用宏观室内试验,细微观物质检测,纳观分子模拟等方法,对叶绿泥石进行多尺度结构特征表征。由微观检测结果为宏观室内试验提供物质支撑,得到其宏观膨胀特征。结合微观检测结果参考建立晶体结构,通过分子模拟手段在纳观层面开展研究,得到其纳观膨胀特征,并对其膨胀水化机理进行阐释。

宏观室内试验为无荷膨胀率试验,指土样在无荷载有侧限的条件下,浸水后在高度方向上的单向膨胀量与原高度的比值,常作为评价黏性土膨胀潜力的参考指标。无荷膨胀率按式(1)计算:

$$\delta_t = \frac{Z_t - Z_0}{h} \times 100 \quad (1)$$

式中: δ_t 为某时刻的无荷膨胀率(%); Z_t 为某时刻百分表读数(mm); Z_0 为试验初始百分表读数(mm); h 为土样初始高度(mm)。

根据现有文献研究,土体膨胀的影响因素除了膨胀性亲水矿物含量外,还包括土体的压实度、孔

隙率以及含水率^[19-22]。为观察到明显的试验现象,试验土样选用石英混合叶绿泥石制成,试验通过控制叶绿泥石质量分数进行分组试验,土样如图 1 所示。所用石英及叶绿泥石粒径均为 200 目,即 0.075 mm,土样密度为 1.8 g/cm³,初始含水率为 10%。初始土样粒度均匀,无骨架颗粒,因此土样结构紧密,内部无骨架颗粒嵌挤形成的空隙。水分进入土样与矿物成分水化产生膨胀组分团簇后,膨胀组分体积增量无需迁移^[23],而是直接对整体产生抬升作用,表现为宏观膨胀。借此可以反映低含水率状态下,叶绿泥石水化所带来的宏观膨胀潜力。

细微观检测采用日本 Rigaku SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD)和捷克 TESCAN MIRA LMS 型扫描电子显微镜(SEM)进行,分析试验样品细微观特性,获取宏观试验所用土样的结晶度,晶体结构等参数,为分子动力学模拟建模提供依据。采用瑞士 METTLER TOLEDO 型测试同步(综合)热分析仪(TGA-DSC)分析试样内部水分赋存形式。

分子动力学模拟从纳观层面阐释叶绿泥石晶体水化机理。使用 Sorption 模块进行吸附试验,通过吸附试验建立含有不同数量水分子的水化模型。使用 Forcite 模块下的 Geometry Optimization 任务对模型进行结构优化,降低局部能量。最后使用 Forcite 模块下的 Dynamics 任务对模型进行分子动力学模

拟, 通过 NPT 系综下的动力学计算来模拟叶绿泥石膨胀变形。模拟过程中力场采用适用于黏土矿物的 Clayff 力场。模拟温度为 298 K, 模拟压力为 0.001 GPa。时间步长为 1 fs, 迭代步数为 100 000, 截断半径为 12.5 Å。电荷计算方法采用 Forcefield Assigned。非键能 Coulomb 作用采用 Ewald 求和法计算。Van der Waals 作用能采用基于原子的计算方法。

结合 X 射线衍射测试结果, 参考 Welchi 等^[24]提出的叶绿泥石结构, 晶体参数见表 1, 分子式为 $\text{Mg}_5\text{Al}(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 。建立好的模型以 $4a \times 2b \times c$ 的比例扩胞形成超晶胞, 图 2 为 Polyhedron 模式下的超晶胞。晶体内同晶置换遵循 Lowenstein 不相邻原则^[25], 一部分 Al^{3+} 呈四次配位, 进入络阴离子团(硅氧骨干)代替 Si^{4+} 起阴离子作用, 层状硅氧骨干层中每 4 个 Si^{4+} 就有 1 个被 Al^{3+} 置换。另一部分 Al^{3+} 呈六次配位存在于水镁层中, 代替 Mg^{2+} 起阳离子作用。图 2 中水镁层中的八面体为过渡态结构, 滑石层中的八面体为三八面体型结构。模型中显示颜色与原子类型的对应关系为: 红色—氧原子, 白色—氢原子, 绿色—镁原子。黄色—硅原子, 粉色—铝原子。

表 1 叶绿泥石晶体参数

Table 1 Crystal cell parameters of pennine

$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\alpha/(\text{^\circ})$	$\beta/(\text{^\circ})$	$\gamma/(\text{^\circ})$	Volume/ $\text{\AA}^3$	Space Group
5.332	9.224	14.414	90	97.07	90	703.5	C 1 2/m 1

2 叶绿泥石膨胀特征

2.1 细微观膨胀基础

图 3 为土样物相鉴定结果, 主要物相为叶绿泥石, 主要衍射峰位于 6.44° 、 12.68° 、 18.94° 、 25.28° 、

31.7° , 对应晶面层间距为 $d_{(001)}=13.7\text{ nm}$, $d_{(002)}=7.0\text{ nm}$, $d_{(003)}=18.9\text{ nm}$, $d_{(004)}=3.5\text{ nm}$, $d_{(005)}=2.8\text{ nm}$ 。原始谱与精修谱之间的残差小于 5.53%, 如图 4。计算可得各衍射峰高度、峰面积、形状因子、偏斜因子、半高宽、相对结晶度等结果见表 2。除 8.433° 处的衍射峰外, 其余衍射峰半高宽基本均小于 3° , 说明除位于 8.433° 处的非晶峰外, 其余均为晶体峰, 样品结晶情况良好, 整体相对结晶度为 83.53%。

图 5 为叶绿泥石在 SEM 下的形态、产状等特征。由于叶绿泥石晶体层状结构的影响, 叶绿泥石微观结构一般呈假六方片状、板状, 甚至鳞片状, 少数呈现桶状^[26]。图 5a 中的叶绿泥石形貌呈桶状, 图 5b 中的叶绿泥石形貌横切面呈不规则板状, 纵切面呈长条状, 是(001)晶面完全解理产生的现象, 图 5c 中呈鳞片集合体。

由 XRD 和 SEM 结果可知, 叶绿泥石土样晶体结构完整, 结晶度较高, 具备水化膨胀物质基础。

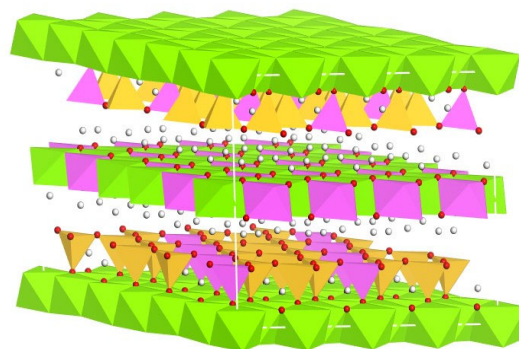


图 2 超晶胞模型图

Fig. 2 Supercell model

表 2 衍射峰相关参数统计表

Table 2 Statistical table of diffraction peak-related parameters

$2\theta/(\text{^\circ})$	Height	Area	Area/%	Shape	Skew	FWHM/ $(\text{^\circ})$	Crystallinity/%
6.442	23 764	110 417	7.14	1.000	0.832	0.060	92.86
8.433	401	249 003	16.1	1.000	-0.887	9.774	16.10
12.645	3 922	84 170	5.44	0.230	0.103	0.367	94.56
12.672	18 261	103 779	6.71	0	0.900	0.107	93.29
12.685	41 601	138 919	8.98	0	0.826	0.063	91.02
18.943	32 440	174 430	11.28	1.000	0.287	0.069	88.72
18.960	17 845	87 825	5.68	0	0.900	0.092	94.32
25.280	72 506	423 835	27.41	0.531	0.378	0.088	72.59
28.719	1 251	5 738	0.37	0.338	0.541	0.076	99.63
31.693	17 229	110 783	7.16	0.450	0.303	0.100	92.84
35.464	1 264	27 025	1.75	1.000	0.279	0.280	98.25
36.899	1 131	12 886	0.83	0	-0.509	0.214	99.17
37.869	693	12 798	0.83	1.000	-0.699	0.248	99.17
39.987	584	4 870	0.31	0.411	-0.756	0.428	99.69

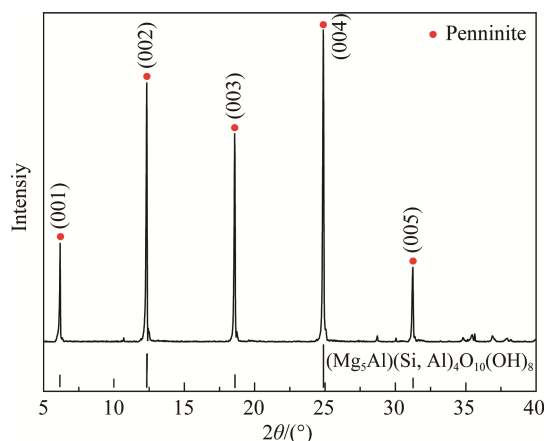


图 3 叶绿泥石 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of penninite

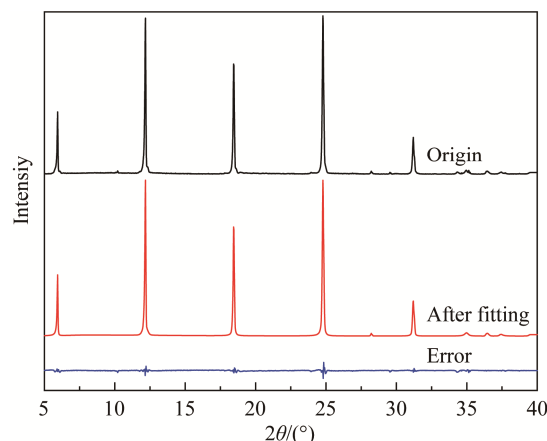
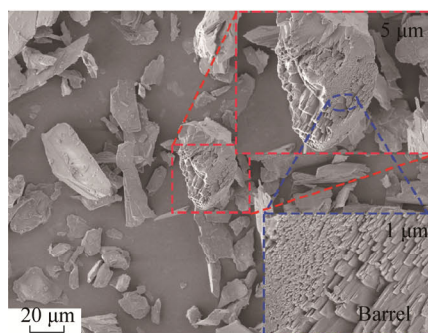
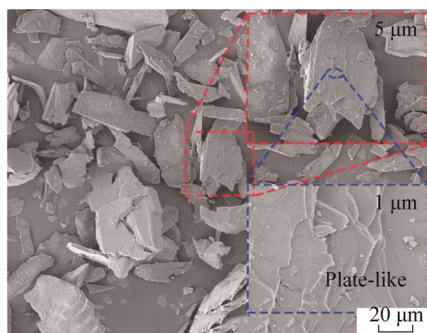


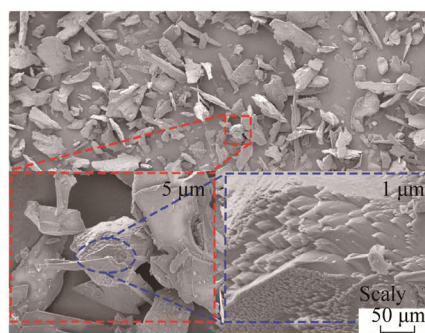
图 4 叶绿泥石 XRD 精修残差
Fig. 4 XRD refinement residuals of penninite



(a) Barrel



(b) Plate-like



(c) Scaly

图 5 叶绿泥石 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of penninite

2.2 宏观膨胀特征

以纯石英样为标准, 测定含叶绿泥石成分土样的相对无荷膨胀率。图 6 为相对无荷膨胀率时间关系曲线。由图 6 可见, 叶绿泥石质量分数为 20% 时, 相对无荷膨胀率为 1.6%。叶绿泥石质量分数为 100% 时, 相对无荷膨胀率为 13.55%。结果说明叶绿泥石存在膨胀潜力。其主要原因有 2 点: 1) 叶绿泥石属于黏土矿物, 土颗粒遇水会发生外表面水化, 被吸附在土颗粒表面的水分子提供了一定的膨胀^[27]; 2) 叶绿泥石为 2:1 型晶体矿物, 氢氧镁石层和滑石层之间存在层间域, 可吸附一定数量的水分子引起晶体膨胀^[16]。通过 SEM 结果(图 5)可知, 叶绿泥石结构完整, 具有一定的结构性, 因此在膨胀初期, 水分与叶绿泥石结合, 产生了强烈的膨胀, 后期由于水分的作用, 叶绿泥石水化导致土样结构由原来的紧密变为疏松, 在毛细管力与土粒结构调整的双重作用下, 逐渐收缩。表现为图 6 中纯叶绿泥石的土样膨胀率在达到峰值后, 膨胀性随着时间的增加, 逐渐减弱, 最终趋于稳定。

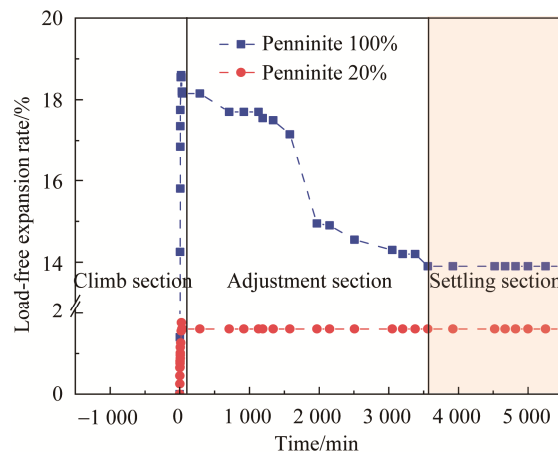


图 6 相对无荷膨胀率-时间关系曲线
Fig. 6 Relative unloaded expansion rate-time curves

2.3 纳观膨胀特征

叶绿泥石作为 TOT 型的含水层状铝硅酸盐矿物, 因层间被带有正电荷的氢氧镁石层填充, 故形成了特殊的 TOTO' 型结构, 即滑石层和氢氧镁石层的相间排列的结构。其中滑石层是由 1 层氢氧镁石层和 2 层层状硅氧骨干组成的 TOT 型层状矿物。层状硅氧骨干是以硅氧四面体角顶相连, 在二维平面空间内形成的无限延伸的层, 硅氧四面体彼此以 3 个

角顶联结形成六方网格，其共角点处的氧为惰性氧或桥氧，非共角顶处的氧为活性氧或端氧。氢氧镁石层是由羟离子六方最密堆积，镁离子填充在每 2 层相邻羟离子形成的八面空隙中的层状矿物，整体非正八面体片，沿 *C* 方向存在明显压扁现象。

叶绿泥石层间吸附水分子数量与晶体参数呈正相关，如图 7 所示。由图 7 可见，随着水分子不断进入叶绿泥石层间，晶体层间距不断增加，晶格常数整体呈增长趋势，直至达到叶绿泥石膨胀极限。观察膨胀曲线发现，在吸附数量为 9~11, 17~20 和 29~31 时，晶体参数处于稳定状态。在吸附第 6、16、18、23、25 个水分子时，晶体参数发生了明显降低。干燥状态下叶绿泥石晶格常数 $a=21.19\text{ Å}$, $b=18.32\text{ Å}$, $c=14.32\text{ Å}$ 。极限状态下的晶格常数为 $a=21.52\text{ Å}$, $b=18.61\text{ Å}$, $c=14.54\text{ Å}$ 。王跃鹏等^[27]针对绿泥石进行室内浸泡试验，通过 XRD，用浸泡前后绿泥石层间距的变化表征其膨胀特性。所得结果规律与本模拟基本一致。

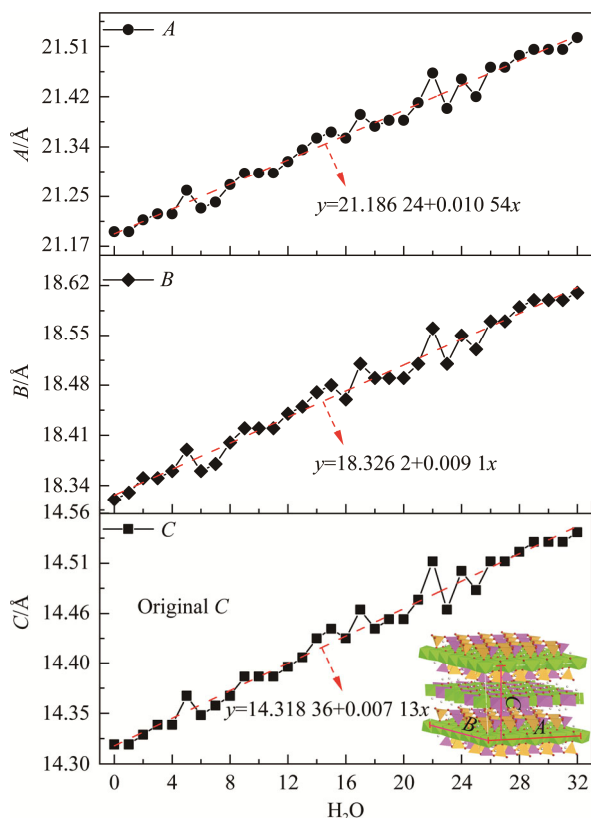


图 7 纳观晶体膨胀曲线
Fig. 7 Nano-lattice expansion curves

为了进一步观察晶体参数变化与吸附水分子数量的关系，图 8 给出了叶绿泥石晶体参数随吸附水分子数量变化的绝对变化率。由图 8 可见，绝对变化率反映出参数变化整体呈线性增长规律，变化趋

势基本和各参数增长曲线保持一致，除在吸附特定水分子时降低，其余时间均保持稳定上升趋势。在吸附第 6、16、18、23、25 个水分子时，出现了突降。

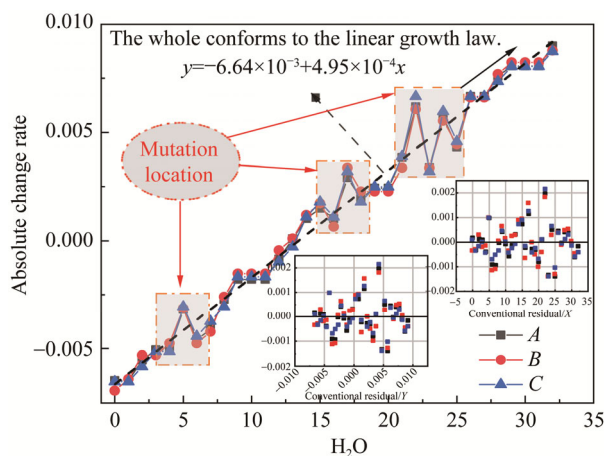


图 8 晶格膨胀的绝对变化率
Fig. 8 Absolute change rate of lattice expansion

3 叶绿泥石水化机理

本节讨论了水分子吸附进入叶绿泥石层间域后的水化特征，水分子采用 SPC 模型，相关参数如表 3 所示。

表 3 SPC 水模型相关参数
Table 3 Parameters of SPC water model

Model	$r_{(O-H)}/\text{Å}$	$\theta_{(H-O-H)}/(^{\circ})$	q_O/e	q_H/e	$\varepsilon/(10^{-6}\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma/\text{Å}$
SPC	1.000	109.47	-0.82	0.41	0.6502	3.1656

e is elementary charge; r is bond length; θ is bond angle; q is electric charge; ε is potential energy.

3.1 水分子吸附状态

以水分子个数为变量，初始值为 0，依次增加水分子个数进行吸附模拟。模拟后发现，水分子进入叶绿泥石结构后，以随机的方式存在于滑石层和氢氧镁石层之间的空隙中，极限吸附水分子数为 32 个。图 9 为叶绿泥石层间域存在 10、20、30 个水分子时的结构，可以发现水分子在叶绿泥石层间域内呈单层分布，且有别于蒙脱石^[28-31]，与伊利石^[16, 32]类似，随着水分子吸附数量的增加，无明显分层。

图 10 为吸附试验中水分子沿 *Z* 方向的分布浓度。由图 10 可见，沿着 *Z* 方向的水分子浓度在 3.85、4.89、9.53、10.51 Å 等 4 个位置出现峰值，强峰和次强峰之间的距离约为 1 Å。由于叶绿泥石是 TOTO' 型层状硅酸盐矿物，晶体中存在 2 个层可以吸附水分子，因此图 10 中出现在 3.85 Å 和 10.51 Å 的位置出现了 2 个强峰。由图 9 可见，尽管水分子中的氧原子均偏向于指向黏土层，但水分子中的 OH 键依

旧存在 2 种方向, 一种情况为 OH 键近似垂直于黏土层, 另一种情况为 OH 键沿水分子分布平面指向黏土氧, 这与 Presti 等^[33]的研究发现一致。相比于同时存在 2 个指向黏土氧的 OH 键, 层间的水分子更倾向于同时存在垂直黏土层和指向黏土氧的 OH 键, 经统计, 平均 5 个水分子中会出现 2 个 OH 键

同时指向黏土氧的水分子。因此, 图 10 中的 2 个次强峰的出现是 OH 键方向选择引起的, 指代偏离水分子分布平面的氢原子的分布状态。随着吸附数量的增加, 水分子沿 Z 方向分布浓度曲线没有发生明显变化, 说明, 水分子没有分层吸附的趋势, 水分子在叶绿泥石晶体结构中呈单层分布。

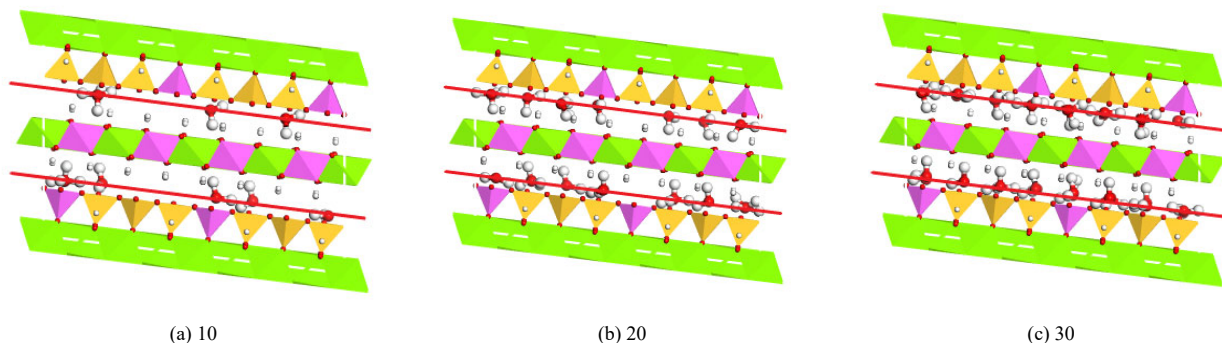


图 9 层间水分子分布状态

Fig. 9 Distribution of interlayer water molecules

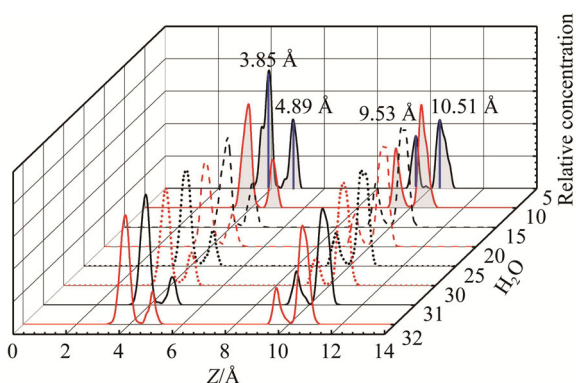


图 10 层间水分子沿 Z 方向分布浓度

Fig. 10 Concentration of water molecules is distributed along the Z direction

为进一步验证水分子在叶绿泥石层间的赋存状态, 对不同含水量的叶绿泥石进行热重分析, 样品加热区间为 30~350 °C, 含水量梯度根据分子模拟结果确定。在分子动力学模拟中, 不同的原子会被赋予不同的质量, 因此可以计算出叶绿泥石晶体等温吸附不同数量水分子时的含水量。当叶绿泥石达到吸附极限时, 此时其含水量为 6.17%。因此设置热重分析含水量梯度为 0%、5%、10%。

热重分析结果如图 11 所示。由图 11 可见, 含水量为 0%时, 随着温度不断上升, DTG 曲线出现 1 个峰, 对应 TG 曲线中的 1 个台阶, 峰值温度在 90 °C 附近。意味着此时叶绿泥石中存在少量自由水, 整个加热过程质量损失比例仅占不到 0.5%, 说明颗粒间并无明显的自由水。含水量(质量分数)为

5%时, 随着温度不断上升, DTG 曲线上出现 2 个峰, 分别对应 TG 曲线中的 2 个台阶, 一个台阶出现在 51 °C 附近, 对应的水为超出吸附极限的自由水, 第 2 个峰值出现在 166 °C 附近, 此时随着温度进一步升高, 通过氢键作用键合在叶绿泥石层间及

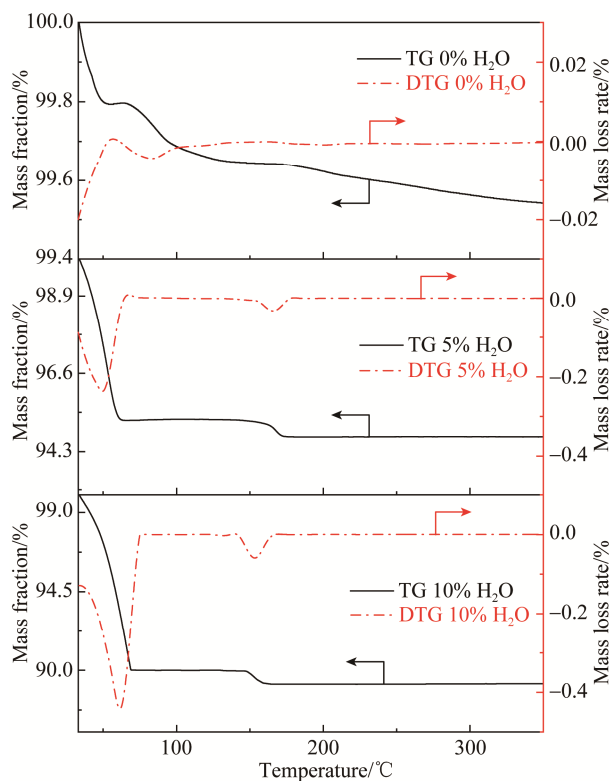


图 11 叶绿泥石在不同含水量下的热重分析

Fig. 11 Thermogravimetric analysis of pyrophyllite at different water contents

表面的水分子开始脱去。当含水量为 10% 时, TG 和 DTG 曲线表现出和含水量 5% 时一样的规律, 峰值出现在 61 °C 和 153 °C 附近。峰强增加, 说明颗粒间自由水与晶体层间水含量增加。根据热重分析可知, 叶绿泥石遇水后, 大部分以自由水的形式存在于颗粒间, 少部分通过氢键作用进去晶体内部。

3.2 水分子吸附位置

图 12 为吸附数量为 30 时水分子沿滑石层分布

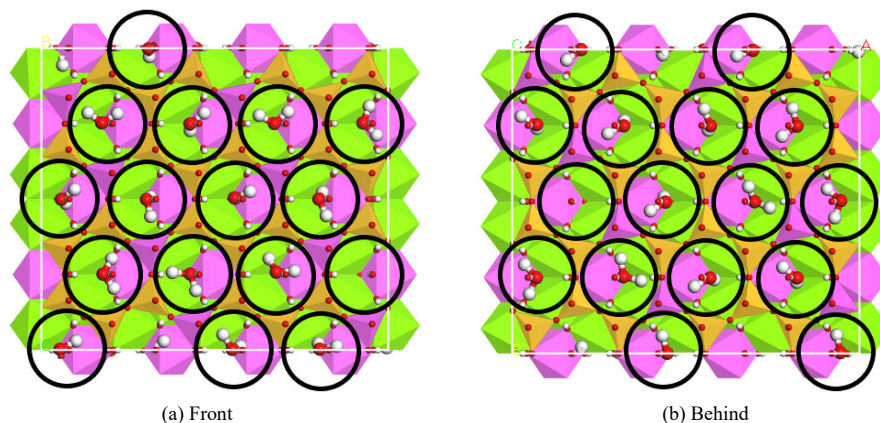


图 12 水分子吸附位置

Fig. 12 Adsorption position of water molecules

3.3 吸附前后能量变化

表 4 为不同吸附数量的吸附模型在几何优化前后的能量变化。Status 表示模型所处状态, S 表示模型经过吸附试验, G 表示模型经过几何结构优化。由表 4 可知, 价键能主要由键伸缩能构成, 非价键能主要由 van der Waals 作用能、静电作用能构成, 且随着吸附水分子数量增加, 价键能缓慢上升, 非价键能缓慢下降。由于 CLAYFF 力场认为叶绿泥石的层状结构为刚性结构, 因此原子不会显著偏离平衡位置, 从而导致价键能中键角弯曲能和二面角扭转能所对应的能量为 0。优化前后数据对比表明:

1) 叶绿泥石吸附模型优化后总能量均下降, 但下降幅度较小; 2) 叶绿泥石吸附模型优化前后键伸缩能

的剖面图, 由图 12 可见, 水分子吸附位置是在六方网格的中心空穴中。从键能角度来讲, 每个空穴中心位置存在 1 个羟基, 位于滑石层的硅氧骨干中部, 与水分子中的氧原子可以形成氢键连接, 同时硅氧四面体各角点存在氧原子, 与水分子中的氧原子互斥, 因此水分子仅会存在于空穴中心。从微观结构基础来讲, 每层硅氧骨干存在 16 个空穴, 因此极限吸附数量为 32 个。

下降, 下降幅度约为 70%~82%, 且随着水分子吸附数量的增加, 下降幅度增加; 静电作用能下降幅度约为 1%; van der Waals 作用能下降幅度约为 9%~15%, 且下降幅度随水分子吸附数量先增加后减小; 3) 对于单斜晶系的叶绿泥石, 晶体结构中的能量主要为非价键能, 其中静电作用能在几何结构优化前后均对总能量贡献最多, van der Waals 作用能次之, 键伸缩能最少; 4) 对于稳定的富镁叶绿泥石吸附模型而言, 优化前后键角弯曲能出现小幅度增加, 但是二面角扭转能始终为 0, 说明晶体结构的相互作用主要为层间相互作用。

3.4 吸附前后结构变化

图 13 为吸附数量为 30 的吸附模型在结构优化

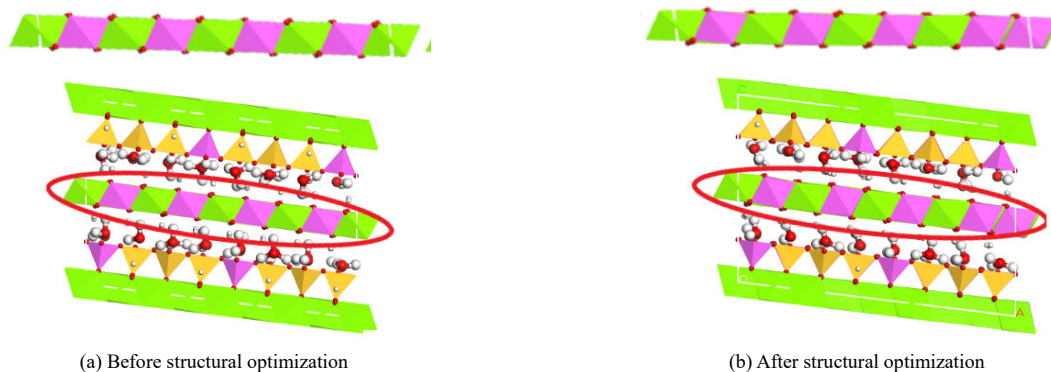


图 13 结构优化前后模型对比

Fig. 13 Model comparison before and after structural optimization

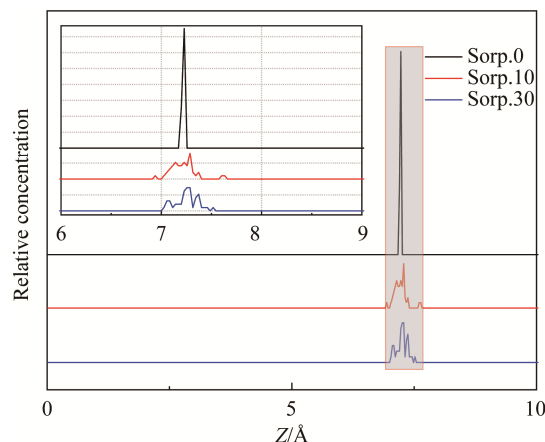
前后的模型对比。由图 13 可见, 结构优化后在氢氧镁石层处出现起伏, 这是因为镁离子半径为 $6.6 \text{ \AA}$, 铝离子半径为 $1.7 \text{ \AA}$, 模型中形成的 Mg—O 键平均键长为 $2.15 \text{ \AA}$, Al—O 键平均键长为 $1.95 \text{ \AA}$, 即镁氧八面体体积大于铝氧八面体体积, 因此在几何结构优化后出现了起伏。

氢氧镁石层骨架原子沿 Z 方向的分布浓度也补充解释了此现象, 在吸附数量为 0、10、30 的状态下, 叶绿泥石层间域中氢氧镁石层骨架原子沿 Z 方向的分布浓度变化见图 14。吸附进层间域的水分子会与氢氧镁石层原子产生相互作用, 沿 Z 方向挤压氢氧镁石层, 导致骨架原子出现沿 2 个方向的位移。未有水分子进入层间域时, 在单斜晶系 β 为 97.07° 的影响下, 骨架原子沿 Z 方向分布浓度表现为形成一个强峰。

随着水分子的进入, 分布浓度的峰值表现为一段连续的峰, 说明氢氧镁石层部分骨架原子受上方水分子挤压导致向下出现位移, 部分骨架原子受下方水分子挤压导致向上出现位移, 这与水分子的吸附状态有关。

4 动力学响应

本节讨论了水分子吸附后的结构在恒温恒压的环境下的动力学响应特征, 温度为室温, 压强为大气压。



Sorp. is sorption.

图 14 水镁石层骨架沿 Z 方向的分布浓度

Fig. 14 Distribution concentration of brucite layer skeleton along the Z direction

表 4 几何优化前后的能量变化

Table 4 Energy change before and after geometric optimization

Sorp.	Status	Valence energy/($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)				Non-bond energy/($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
		Bond	Angle	Torsion	Total	van der Waals	Electrostatic	Total
0	S	292.72	0	0	292.72	8 349.75	-103 286.13	-94 807.81
	G	87.32	0	0	87.32	7 493.75	-104 535.84	-96 903.71
2	S	319.19	0	0	319.19	8 392.70	-103 330.61	-94 937.91
	G	87.58	0.31	0	87.89	7 541.75	-104 584.56	-97 042.81
4	S	345.67	0	0	345.67	8 436.02	-103 387.69	-94 951.67
	G	93.90	0.65	0	94.54	7 555.35	-104 622.86	-97 067.51
6	S	372.14	0	0	372.14	8 485.62	-103 443.06	-94 957.44
	G	90.94	1.31	0	92.25	7 629.65	-104 697.86	-97 068.21
8	S	398.61	0	0	398.61	8 523.04	-103 458.03	-94 934.99
	G	94.01	2.62	0	96.63	7 660.74	-104 742.58	-97 081.85
10	S	425.09	0	0	425.09	8 567.53	-103 513.60	-94 946.07
	G	96.33	2.46	0	98.78	7 695.30	-104 786.34	-97 091.03
12	S	451.56	0	0	451.56	8 608.95	-103 573.49	-94 964.53
	G	101.80	2.64	0	104.44	7 730.52	-104 842.46	-97 111.94
14	S	478.04	0	0	478.04	8 899.61	-103 623.21	-94 723.61
	G	99.67	2.85	0	102.52	7 880.96	-104 920.37	-97 039.42
16	S	504.51	0	0	504.51	8 695.80	-103 668.31	-94 972.51
	G	102.22	3.82	0	106.04	7 827.62	-104 951.01	-97 123.39
18	S	530.99	0	0	530.99	8 737.70	-103 694.75	-94 927.06
	G	104.85	5.48	0	110.32	7 861.99	-104 989.72	-97 127.73
20	S	557.46	0	0	557.46	8 792.71	-103 760.54	-94 967.83
	G	111.20	5.54	0	116.74	7 915.83	-105 072.71	-97 156.88
22	S	583.93	0	0	583.93	8 827.04	-103 801.67	-94 974.64
	G	106.96	4.59	0	111.54	7 978.38	-105 137.31	-97 158.93
24	S	610.41	0	0	610.41	8 869.53	-103 805.04	-94 935.5
	G	109.78	6.26	0	116.04	8 031.67	-105 184.64	-97 152.96
26	S	636.88	0	0	636.88	8 927.30	-103 786.53	-94 859.23
	G	114.34	4.60	0	118.93	8 082.88	-105 245.25	-97 162.37
28	S	663.36	0	0	663.36	8 950.02	-103 911.44	-94 961.42
	G	116.48	5.56	0	122.04	8 152.13	-105 349.75	-97 197.62
30	S	689.83	0	0	689.83	8 993.10	-103 952.45	-94 959.35
	G	120.59	6.67	0	127.27	8 188.59	-105 386.79	-97 198.20
32	S	716.30	0	0	716.30	9 027.58	-104 010.22	-94 982.65
	G	121.35	8.73	0	130.07	8 199.34	-105 384.43	-97 185.10

1 kcal/mol=4.184 kJ/mol; S is the parameter after adsorption test; G is the parameter after geometry optimization.

4.1 动力学模拟后能量变化特征

表 5 为动力学模拟后的模型能量。由表 5 可知, 与表 4 给出的数据相似, 经过动力学模拟后的叶绿泥石模型能量分为价键能和非价键能构成, 价键能主要由键伸缩能贡献, 非价键能主要由静电作用能贡献。通过分析能量变化可知: 1) 随着吸附水分子数量的增加, 在动力学作用下的键角弯曲能在逐

渐增加, 表明水分子的进入导致部分晶体结构发生弯曲, 这对整体晶体结构的膨胀做出了一定的贡献; 2) 动力学作用前后的键伸缩能呈增大趋势, 而且水分子数量越少, 模型键伸缩能变化越大; 3) 动力学作用前后的模型能量贡献来源一致, 均是静电作用能贡献最多, van der Waals 作用能次之, 键伸缩能最少。

表 5 叶绿泥石模型在动力学模拟后的能量变化

Table 5 Energy change of Pennine model after kinetic simulation

Sorp.	Valence energy/(kcal·mol ⁻¹)				Non-bond energy/(kcal·mol ⁻¹)		
	Bond	Angle	Torsion	Total	Van der Waals	Electrostatic	Total
0	110.557	0	0	110.557	8 007.231	-104 668	-96 660.8
2	114.568	0	0	114.568	8 007.445	-104 663	-96 655.4
4	113.118	4.119	0	117.237	7 979.883	-104 632	-96 652.0
6	115.120	2.512	0	117.632	7 993.263	-104 650	-96 657.0
8	105.191	2.927	0	108.118	7 984.167	-104 667	-96 682.4
10	113.584	1.275	0	114.859	7 988.430	-104 657	-96 668.5
12	113.688	9.669	0	123.357	8 003.909	-104 710	-96 705.8
14	117.493	8.014	0	125.507	7 962.717	-104 682	-96 719.0
16	116.660	6.700	0	123.360	7 962.885	-104 625	-96 662.0
18	123.420	8.027	0	131.447	7 968.865	-104 657	-96 687.9
20	123.504	10.211	0	133.715	7 940.985	-104 597	-96 655.9
22	122.804	9.447	0	132.251	7 917.943	-104 538	-96 620.2
24	125.760	11.622	0	137.382	7 934.224	-104 602	-96 667.4
26	122.378	14.477	0	136.855	7 940.691	-104 594	-96 653.0
28	127.791	12.745	0	140.536	7 951.288	-104 678	-96 727.0
30	120.174	12.809	0	132.983	7 905.659	-104 568	-96 662.0
32	121.068	11.098	0	132.166	7 932.551	-104 670	-96 737.1

4.2 层间水结构特征

采用径向分布函数研究层间水分子的结构特

征^[34], 它反映了 2 类原子间距离的概率密度。图 15 为 O_(w)-O_(w) 径向分布函数和 O_(w)-H_(w) 径向分布函数。

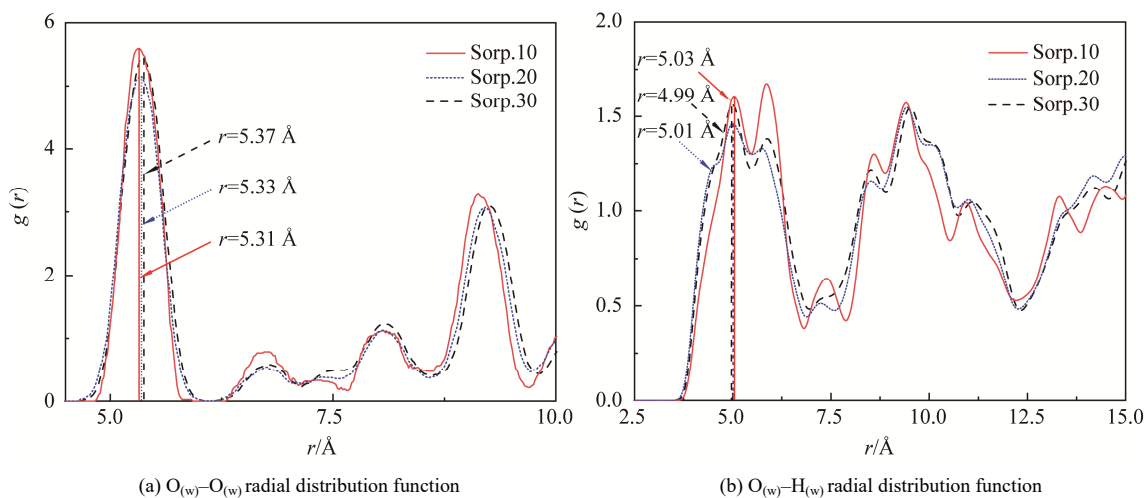


图 15 层间水分子径向分布函数

Fig. 15 Radial distribution functions of interlayer water molecules

对于 $O_{(w)}-O_{(w)}$ 径向分布函数, 在 $10 \text{ \AA}$ 的截断半径内, 出现了多个峰值, 第 1 峰的位置约在 $5.3 \text{ \AA}$ 处, 且此峰为最高峰, 说明了叶绿泥石层间水分子之间形成的 $O-O$ 距离约为 $5.3 \text{ \AA}$ 。对于 $O_{(w)}-H_{(w)}$ 径向分布函数, 考虑到吸附水分子的氢键键长为 $1 \text{ \AA}$, $O_{(w)}-H_{(w)}$ 径向分布函数在 $1 \text{ \AA}$ 处出现了强度远大于其它峰的最强峰, 为方便观察后续次强峰的变化, 人为去除代表有氢键作用的最强峰。可以观察到, $O_{(w)}-H_{(w)}$ 之间在 $5 \text{ \AA}$ 之后出现峰值, 而液相水中氢键键长最长约为 $3 \text{ \AA}$ ^[35], 说明处 $1 \text{ \AA}$ 处的最强峰外, 其余均代表了非氢键作用下的 $O-H$ 距离。对于 $O_{(w)}-O_{(w)}$ 和 $O_{(w)}-H_{(w)}$ 在吸附不同数量水分子的径向分布函数图, 可以观察到随着层间水分子数量的增多, 第 1 峰均向右偏移, 说明了随着水分子数量的增加, 水分子间距在增大, 水分子扩散性增强。

4.3 氢键分布特征

叶绿泥石晶体结构中 TO 层本身就会产生氢键, 此时硅氧四面体的氧原子作为受体原子, 镁氧八面体的氢原子作为供体原子, 受镁氧八面体羟基离子六方最密堆积和硅氧四面体六方网格的影响, 黏土层之间形成的氢键会偏离最佳角度 180° , 键角分布于

140° 至 170° 的区间内, 键长分布于 $1.9 \text{ \AA}$ 至 $2.1 \text{ \AA}$ 的区间内。

表 6 为不同吸附数量下的叶绿泥石模型动力学模拟后的氢键的统计结果。由表 6 可见, 随着吸附数量的增加, 氢键相关参数也随着增加。平均氢键数量由 158 个增长 339 个, 平均氢键键长由 $2.117 \text{ \AA}$ 增长为 $2.151 \text{ \AA}$, 平均氢键键角由 144.92° 降低为 135.27° , H 原子平均成键数量由 1.15 增长为 1.81, O 原子平均成键数量由 0.54 增长为 1.07。说明在黏土层本身已经形成氢键的基础上, 进入层间域的水分子也参与了氢键作用过程, 或是加强已有氢键, 或是形成新的氢键。

图 16 为层间水分子与黏土矿物羟基离子的径向分布函数, 其中 $H_{(B)}$ 为氢氧镁石层的羟基离子, $H_{(T)}$ 为滑石层的羟基离子。由图 16 可见, 叶绿泥石与伊利石等黏土矿物存在相同性质^[16]。被吸附进层间域的水分子会同时与滑石层和氢氧镁石层的羟基离子产生氢键作用。 $O_{(w)}-H_{(T)}$ 径向分布函数会稳定在 $1.81 \text{ \AA}$ 处形成最强峰, 不会随着吸附水分子数量的增加而增加。 $O_{(w)}-H_{(B)}$ 径向分布函数则会在 $2.2\sim 2.3 \text{ \AA}$ 的区间内形成最强峰, 成峰位置随着水分

表 6 动力学模拟下各吸附数量对应的氢键参数

Table 6 Hydrogen bond parameters corresponding to each adsorption quantity under kinetic simulation

Sorp.	Average number	Average length/ $\text{\AA}$	Average angle/ $^\circ$	Coordination number of H	Coordination number of O
5	158	2.117	144.92	1.15	0.54
10	189	2.118	142.12	1.28	0.63
15	221	2.119	139.97	1.40	0.73
20	262	2.138	137.95	1.56	0.85
25	304	2.149	136.33	1.71	0.97
30	339	2.151	135.27	1.81	1.07

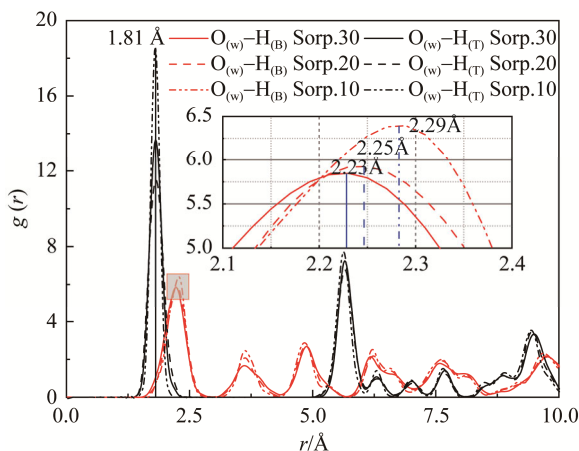


图 16 层间水和黏土矿物羟基离子的径向分布函数

Fig. 16 Radial distribution functions of interlayer water and clay mineral hydroxyl ions

子数量的增加而减小, 说明水分子与氢氧镁石层的氢键作用随着吸附水分子数量的增加而增强。同时, 图 16 的曲线说明, 水分子并不是位于层间域中心位置, 被吸附的水分子被限制在硅氧骨架形成的六方空穴中, 并且倾向于靠近滑石层。

4.4 氢键变化特征

当水分子被吸附到叶绿泥石的层间域时, 两者间的相互作用可以使水分子与滑石层和氢氧镁石层之间形成或加强氢键。吸附并粘结在叶绿泥石层间的水分子同时作为供体和受体在氢键贡献上产生作用。前文对水分子在叶绿泥石层间的吸附状态进行了表述, 水氧由于指向黏土层, 因此会与滑石层表面的羟基离子产生氢键作用, 此时水分子作为受体贡献氢键, 氢键键角接近 180° , 键长约为 $1.6\sim 2.0 \text{ \AA}$ 。平行于水分子

分布平面指向黏土氧的氢原子会与附近的黏土氧产生氢键作用,此时水分子作为供体贡献氢键,受限于具体赋存形态和氢键形成位置,氢键键角最大接近

180°,最小接近 90°,氢键键长最小为 1.7 Å,最大为 2.5 Å。因此,随着层间吸附水分子数的增加,体系内的氢键键长增大,键角减小,如图 17 所示。

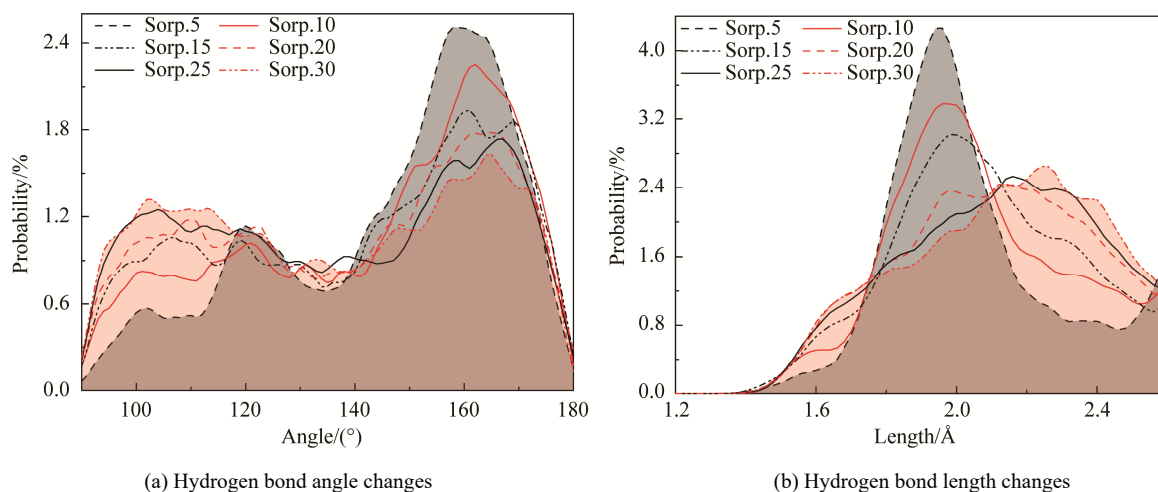


图 17 不同水分子吸附下的氢键参数变化

Fig. 17 Change of hydrogen bond parameters under different water molecule adsorption

除此之外,这些水分子的存在可以导致黏土层膨胀,增加黏土矿物层间距离。随着越来越多的水分子被吸附导致黏土层产生膨胀时,氢键中的氢原子与受体原子之间的距离增加,这导致氢键减弱,从而使键长增加。同时,多个水分子的存在及其与黏土层的相互作用会致使原有氢键偏离最佳角度。随着越来越多的水分子被吸附,引起空间拥挤并影响相邻水分子的方向,从而使氢键的键角减小。

5 结论

利用分子动力学模拟的方法,研究了水分子进入叶绿泥石晶体结构后,叶绿泥石层间水化及膨胀特征,得到结论如下:

1) 叶绿泥石在宏观上表现为有别于蒙脱石等黏土矿物的弱膨胀性,但并非无膨胀性,这与高岭石、伊利石等层间无阳离子的黏土矿物一致。叶绿泥石晶体结构会发生晶体膨胀,并为宏观膨胀做出贡献。

2) 叶绿泥石晶体结构水化膨胀整体符合线性增长规律。随着吸附水分子数量增加,晶格常数增加,直至达到吸附极限。极限状态下的晶格常数为 $a=21.52 \text{ Å}$, $b=18.61 \text{ Å}$, $c=14.54 \text{ Å}$ 。

3) 叶绿泥石吸附水分子的能力取决于晶体结构中六方空穴的数量。层间域的水分子,吸附位置为硅氧骨架形成的六方空穴中,每个空穴仅能容纳 1 个水分子。水分子在层间域中表现出了靠近滑石层的倾向。水氧与滑石层氢原子形成的氢键键长

1.8 Å,小于黏土氧与水中氢原子形成的氢键键长 2.2 Å。

4) 在叶绿泥石晶体结构中,水镁层的氢原子和滑石层的氧原子会产生氢键作用,导致层间域缩小。当水分子开始进入层间域后,同时作为供体和受体形成或加强氢键,反映为少量水分子进入晶体后晶体收缩。随着水分子数量的不断增加,水分子之间的相互作用变弱,径向分布函数峰值右移,由 5.31 Å 增加到 5.37 Å,代表水分子扩散性增强,黏土层开始产生膨胀,表现为层间水与黏土矿物的径向分布函数峰值右移,由 2.23 Å 增长为 2.29 Å。同时氢键中的氢原子与受体原子之间的距离增加,氢氧配位数增加,这导致氢键键长增加,键角减小。

参考文献:

- [1] SUN L L, LING C Y, LAVIKAINEN L P, et al. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites[J]. Chem Phys, 2016, 473: 40–45.
- [2] ZHENG Y, ZAOUI A, SHAHROUR I. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite[J]. Appl Clay Sci, 2011, 51(1–2): 177–181.
- [3] CHEN Z C, ZHAO Y L, XU X W, et al. Structure and dynamics of Cs^+ in kaolinite: Insights from molecular dynamics simulations[J]. Comput Mater Sci, 2020, 171: 109256.
- [4] TACHI Y, YOTSUJI K, SEIDA Y, et al. Diffusion and sorption of Cs^+ , I^- and HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2011, 75(22): 6742–6759.
- [5] PUTNIS A. Mineral replacement reactions: From macroscopic observations to microscopic mechanisms[J]. Mineral Mag, 2002, 66(5): 689–708.

- [6] 杨国栋, 李义连, 马鑫, 等. 绿泥石对 CO_2 -水-岩石相互作用的影响[J]. 地球科学, 2014, 39(4): 462–472.
YANG Guodong, LI Yilian, MA Xin, et al. Earth Sci, 2014, 39(4): 462–472.
- [7] 张立虎. 粘土矿物—流体体系界面属性的分子模拟[D]. 南京: 南京大学, 2017.
ZHANG Lihu. Molecular dynamics simulation on clay minerals-fluid interfaces[D]. Nanjing: Nanjing University, 2017.
- [8] 李明扬. 黏土矿物纳米尺度水盐渗透及湿润模拟研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2023.
LI Mingyang. Nanoscale water-salt permeation and wetting simulation study of clay minerals[D]. Taian: Shandong Agricultural University, 2023.
- [9] 王远, 杨昕, 赵建兴, 等. 累托石层间水化膨胀的分子动力学模拟[J]. 云南化工, 2021, 48(9): 113–117.
WANG Yuan, YANG Xin, ZHAO Jianxing, et al. Yunnan Chem Technol, 2021, 48(9): 113–117.
- [10] 许冀泉. 粘土的吸水膨胀及其测定方法[J]. 钻井液与完井液, 1989, 6(2): 1–3.
XU Jiquan. Drill Fluid Complet Fluid, 1989, 6(2): 1–3.
- [11] 王进, 曾凡桂, 王军霞. 锂-, 钠-, 钾水化蒙脱石层间结构的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2006, 64(16): 1654–1658.
WANG Jin, ZENG Fangui, WANG Junxia. Acta Chim Sin, 2006, 64(16): 1654–1658.
- [12] 王进, 王军霞, 曾凡桂. 钾基蒙脱石的分子力学和分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 554–561.
WANG Jin, WANG Junxia, ZENG Fangui. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(4): 554–561.
- [13] CHANG F R C, SKIPPER N T, SPOSITO G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. Langmuir, 1995, 11(7): 2734–2741.
- [14] MARRY V, TURQ P, CARTAILLER T, et al. Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite[J]. J Chem Phys, 2002, 117(7): 3454–3463.
- [15] 柴肇云, 张海洋, 杨攀, 等. 温度及压力对高岭石吸水特征影响的分子动力学模拟[J]. 煤炭学报, 2021, 46(8): 2557–2564.
CHAI Zhaoyun, ZHANG Haiyang, YANG Pan, et al. J China Coal Soc, 2021, 46(8): 2557–2564.
- [16] 王冠, 李桂臣, 孙元田, 等. 伊利石水化机理及膨胀特性的分子模拟研究[J]. 煤炭科技, 2017(3): 16–22.
WANG Guan, LI Guichen, SUN Yuantian, et al. Coal Sci Technol Mag, 2017(3): 16–22.
- [17] 李明阳, 廉德, 郝军杰, 等. 水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对镜铁矿和绿泥石可浮性的影响机理[J]. 过程工程学报, 2020, 20(8): 959–969.
LI Mingyang, LIAN De, HAO Junjie, et al. Chin J Process Eng, 2020, 20(8): 959–969.
- [18] 李明阳, 廉德, 李昊, 等. 绿泥石晶体各向异性及与其可浮性关系研究[J]. 金属矿山, 2020(6): 56–61.
LI Mingyang, LIAN De, LI Hao, et al. Met Mine, 2020(6): 56–61.
- [19] 方磊, 黄小军, 许明军. 膨胀土初步判别的指标[J]. 交通标准化, 2004, 32(12): 94–97.
FANG Lei, HUANG Xiaojun, XU Mingjun. Commun Stand, 2004, 32(12): 94–97.
- [20] 高国瑞. 膨胀土的微结构和膨胀势[J]. 岩土工程学报, 1984, 6(2): 40–48.
GAO Guorui. Chin J Geotech Eng, 1984, 6(2): 40–48.
- [21] 王冲, 王起才, 张戎令, 等. 低黏土矿物含量泥岩的自由膨胀率试验研究[J]. 水利水电技术, 2018, 49(5): 123–128.
WANG Chong, WANG Qicai, ZHANG Rongling, et al. Water Resour Hydropower Eng, 2018, 49(5): 123–128.
- [22] 王冲, 王起才, 张戎令, 等. 低黏土矿物含量泥岩有荷膨胀试验研究[J]. 长江科学院院报, 2017, 34(11): 107–111.
WANG Chong, WANG Qicai, ZHANG Rongling, et al. J Yangtze River Sci Res Inst, 2017, 34(11): 107–111.
- [23] 王瑞. 高速铁路基微膨胀诱发无砟轨道上拱规律研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2021.
WANG Rui. Research on law of ballastless track rail heave by subgrade or foundation swelling of high speed railway[D]. Shihezi: Shihezi University, 2021.
- [24] WELCH M D, MARSHALL W G. High-pressure behavior of clinocllore[J]. Am Mineral, 2001, 86(11–12): 1380–1386.
- [25] SKIPPER N T, CHANG F R C, SPOSITO G. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. 1. methodology[J]. Clays Clay Miner, 1995, 43(3): 285–293.
- [26] 赵珊茸. 结晶学及矿物学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [27] 王跃鹏, 刘向君, 梁利喜, 等. 黏土矿物水化膨胀及无机盐溶液对其抑制作用[J]. 科学技术与工程, 2022, 22(22): 9574–9581.
WANG Yuepeng, LIU Xiangjun, LIANG Lixi, et al. Sci Technol Eng, 2022, 22(22): 9574–9581.
- [28] 王进, 曾凡桂, 王军霞. 钠蒙脱石水化膨胀和层间结构的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 996–1001.
WANG Jin, ZENG Fangui, WANG Junxia. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(8): 996–1001.
- [29] 王智, 胡倩文, 王应, 等. 蒙脱石对聚羧酸减水剂的层间吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(8): 1100–1104.
WANG Zhi, HU Qianwen, WANG Ying, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(8): 1100–1104.
- [30] 袁望治, 黎文辉, 陶大权. 类质同象置换对蒙脱石水化性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(1): 65–71.
YUAN Wangzhi, LI Wenhui, TAO Daquan. J Chin Ceram Soc, 1990, 18(1): 65–71.
- [31] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1489–1498.
ZHANG Yayun, CHEN Mian, DENG Ya, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1489–1498.
- [32] 马保国, 杨虎, 谭洪波, 等. 水泥和黏土矿物对不同减水剂的吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 328–333.
MA Baoguo, YANG Hu, TAN Hongbo, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 328–333.
- [33] PRESTI D, PEDONE A, MANCINI G, et al. Insights into structural and dynamical features of water at halloysite interfaces probed by DFT and classical molecular dynamics simulations[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(3): 2164–2174.
- [34] 郭立新, 李江挺, 韩旭彪. 计算物理学[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2009.
- [35] STEINER T, DESIRAJU G R. Distinction between the weak hydrogen bond and the van der Waals interaction[J]. Chem Commun, 1998(8): 891–892.

Molecular Dynamics on Hydration Mechanism and Swelling Properties of Pennine

ZHANG Rui^{1,2}, YU Fei¹, TONG Kaiwen^{1,2}, HUANG Kang^{1,2}, ZAHNG Wei^{1,2}, DAI Zhangjun¹, CHEN Shanxiang¹

(1. Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, Hubei, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Extended Abstract

Introduction Clay mineral crystals are mostly formed by stacking layers of silicon-oxygen tetrahedral sheets and aluminum-oxygen octahedral sheets. They basically have water absorption and expansion because of their unique layered crystal structure. Clay minerals after hydration and expansion usually cause serious engineering problems, which have a negative impact on engineering construction. They have received extensive research attention. It is generally believed that the hydration expansion of clay minerals is mainly divided into two stages, *i.e.*, crystal expansion and osmotic expansion. Crystal expansion is caused by the expansion of water molecules into the interlayer of clay minerals. Permeation expansion is due to the lattice substitution of clay minerals, which leads to the imbalance of valence and electricity of the crystal. Massive exchangeable ions are gathered on the surface of the crystal. After these ions are dissociated in water, they will repel each other with negative charge under the action of the diffusion double layer, resulting in expansion. Compared with osmotic expansion, the degree of crystal expansion is small, kaolinite, illite, pennine and other interlayer cation-free clay minerals do not have an expansibility. However, the problem of expansion disaster occurs under the working condition rich in pennine, indicating the research value of pennine hydration expansion. However, the water absorption characteristics, expansion characteristics and hydration mechanism of pennine in nano-scale are not yet clear, and related research needs to be carried out. In this paper, a molecular dynamics study on water absorption of mesophyll pennine was carried out to explain the hydration characteristics of mesophyll pennine nanocrystal structure. The changes of energy, structure and chemical bond of mesophyll pennine in the process of hydration expansion were discussed.

Materials and method The ring cutter samples with different pennine contents (*i.e.*, 0%, 20% and 100%) were prepared with pennine mixed with quartz. The no-load expansion rate was measured. The particle size of the soil sample was controlled to be 200 mesh (0.075 μm), the density of the soil sample was 1.8 g/cm³, and the initial water content was 10%. The hydration degree of pennine with different water contents was analyzed by thermogravimetric analyzer, and the water content controlled was 0%, 5% and 10%. The microstructure and crystal parameters of pennine samples were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The crystal model was established based on the results of the microscopic test. The sorption module was used to carry out the adsorption test. A hydration model containing different amounts of water molecules was established through the adsorption test. The geometry optimization task under the Forcite module was used to optimize the structure of the model. The molecular dynamics simulation of the model was carried out using the Dynamics task under the Forcite module, and the expansion deformation of pennine was simulated *via* dynamic calculation under the NPT ensemble. The Clayff force field suitable for clay minerals was used in the simulation process. The simulated temperature is 298 K and the simulated pressure is 0.001 GPa. The time step is 1 fs, the number of iteration steps is 100 000, and the truncation radius is 12.5 Å. The charge calculation method is the Forcefield Assigned. The non-bond energy Coulomb interaction was calculated by the Ewald sum method. The van der Waals interaction energy was calculated by an atom-based method.

Results and discussion The experimental results of the no-load expansion rate show that the no-load expansion rate of the ring knife sample increases with the increase of the content of pennine, indicating that the pennine has an expansibility. The thermogravimetric analysis shows that the higher the initial water content is, the higher the degree of hydration of the pennine will be. In addition to the free water adsorbed between the particles, some water molecules are bonded between the crystal layers *via* hydrogen bonding. The results of molecular dynamics simulation show that pennine is electrically neutral due to the simultaneous substitution of high-valence cations and low-valence cations, so the crystal expansion occurs. After the water molecules enter the interlayer, they are embedded in the hexagonal holes of the silicon-oxygen backbone layer. The oxygen atoms in the water molecules form a hydrogen bond connection with the hydroxide ions in the talc layer, which controls the hydration limit of the pennine crystal. In the process of hydration and expansion of pennine, it is dominated by electrostatic interaction energy, and followed by van der Waals force, and the bond stretching energy is the smallest. Compared with montmorillonite, pennine hydration is more difficult. The peak of the radial distribution function of water molecules shifts to the right as the degree of hydration increases, indicating that the spacing of water molecules and the diffusivity of water molecules increase. After massive water molecules enter the crystal, the total number of hydrogen bonds increases, the average coordination number of oxygen atoms and hydrogen atoms increases. However, the hydrogen bond length increases, the bond angle decreases, and the crystal expands.

Conclusions The experimental and simulation results showed that when water molecules entered the interlayer of the crystal,

pennine expanded slightly, which was consistent with kaolinite and illite without cations in the interlayer. The hydration expansion of pennine conformed to the linear growth law as a whole. Pennine crystals continued to expand until the limit as the hydration degree increased. The lattice constants in the limit state were a of 21.52 Å, b of 18.61 Å, and c of 14.54 Å. The limit adsorption amount of the crystal was controlled by the crystal structure. After water molecules entered the interlayer of the crystal, the adsorption site was in the hexagonal holes of the silica backbone layer, and each hexagonal hole could only adsorb one water molecule. When the water-absorbed pennine expanded under dynamic conditions, the electrostatic interaction energy was the largest, the van der Waals force was the second, and the bond stretching energy was the smallest. When water molecules entered the interlayer of pennine, hydrogen bonds could be formed or strengthened. The coordination number of hydrogen and oxygen and the length of hydrogen bond formed increased, but the bond angle decreased with the increase of the number of water molecules.

Keywords pennine; hydration expansion; molecular simulation; radial distribution function