

黏土矿物—水界面的量子力学模拟研究

刘显东, 李磊, 张弛, 张立虎, 陆现彩, 王汝成

内生金属矿床成矿机制研究国家重点实验室, 南京大学 地球科学与工程学院, 南京 210093

摘要: 黏土矿物广泛分布于自然界中, 其对地质和地球化学过程有重要意义, 也是工业、环境等领域中的重要矿物材料。黏土矿物的众多物化性质均与其表界面结构和性质有关。作为实验研究方法的重要补充, 量子力学模拟被广泛用于黏土表面性质的研究。本文回顾了利用量子分子动力学模拟对黏土矿物-水界面性质的研究, 包括表界面结构、表面酸度和离子络合等方面。

关键词: 黏土矿物; 量子分子动力学; 界面结构; 表面反应性; 表面酸度; 离子络合

中图分类号: P574.1⁺2 文章编号: 1007-2802(2015)03-0453-08 doi:10.3969/j.issn.1007-2802.2015.03.001

Quantum Mechanical Simulations of the Interfaces Between Clay Minerals and Water

LIU Xian-dong, LI Lei, ZHANG Chi, ZHANG Li-hu, LU Xian-cai, WANG Ru-cheng

State Key Laboratory for Mineral Deposits Research, School of Earth Science and Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: Clay minerals are ubiquitously distributed in nature and play important roles in many geological and geochemical processes. They are also important materials in environmental and industrial fields. As a useful complement to experiments, quantum molecular dynamics has been widely applied to studies of interfaces of clay minerals. This paper reviews the works of FPMD (first principle molecular dynamics) simulations on clay mineral-water interfaces, including interface structure, surface acidity and ion complexation.

Key words: clay mineral; quantum molecular dynamics; interfacial structure; interfacial reactivity; surface acidity; ion complexation

黏土矿物是一类天然产出的广泛分布于土壤、沉积物、大气悬浮物和含水层中的颗粒细小的层状硅酸盐矿物 (Glaccum and Prospero, 1980; Bergaya *et al.*, 2006)。黏土矿物的自然储量丰富, 且在众多的地质和地球化学过程中起着重要作用。黏土矿物普遍拥有较大的比表面积, 大部分具有层电荷, 在阳离子交换、重金属及有机质吸附等方面能力突出 (Bergaya *et al.*, 2006; Schoonheydt and Johnston, 2006)。在实际应用方面, 黏土矿物已经被广泛用于采油工程、化工和环境工程等诸多领域 (Bergaya *et al.*, 2006)。

黏土矿物的众多物化性质均与其表界面结构和性质有关 (Bergaya *et al.*, 2006; Schoonheydt and

Johnston, 2006)。研究层状硅酸盐-水界面的性质对于理解自然界中许多地球化学过程非常重要, 如吸附、结晶作用以及元素运移和固定作用。这些界面信息可以为高级混合材料的合成以及层状硅酸盐在环境科学和工业上的应用提供重要的理论指导 (Adams and McCabe, 2006; Lagaly *et al.*, 2006)。

黏土矿物的晶体结构由结构层沿 *c* 轴堆叠而成; 结构层主要有 2 种: 1:1 型和 2:1 型, 其中 2:1 型层状硅酸盐是最常见的黏土矿物 (Bergaya *et al.*, 2006)。由于黏土矿物独特的层状结构, 其表面可以分为基面和边缘面 (White and Zelazny, 1988; Bleaney, 1993)。其中常见的基面有 2 种: 羟基基面和硅氧烷面。边缘面有许多断键存在, 在自然条件下,

收稿日期: 2014-12-20 收到, 2015-02-28 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41002013, 40973029, 41273074, 41222015); 全国优秀博士论文基金项目 (201228); Newton Fellow Program; 江苏省自然科学基金项目 (BK2010008)

第一作者简介: 刘显东 (1982-), 教授, 研究方向: 计算矿物学, 计算地球化学。获第 15 届侯德封奖。E-mail: xiandongliu@nju.edu.cn.

这些断键被化学吸附的水分子饱和,所以在边缘面上有许多的羟基,它们可以提供或接受质子,故而有非常高的化学活性 (Brady *et al.*, 1996; Bourg *et al.*, 2007)。

人们对黏土矿物表界面性质的研究已经开展了多年 (何宏平等, 2001; 朱建喜等, 2003a, 2003b, 2012; He *et al.*, 2004, 2013; Chen *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2011, 2012a, 2012b; Wu and Li, 2012; Zhu *et al.*, 2012; Yuan *et al.*, 2013a, b)。近年来,计算机模拟的兴起使科学研究手段更加丰富。刘耘 (2013) 在 2013 年回顾了国内计算地球化学的十年进展情况,对国内主要的理论及计算地球化学的团队和他们各自的工作做了系统的介绍和总结。从中可以发现计算模拟的科学方法已经非常成熟,在很多领域均得到成功应用并解决了科研难题。作为探究黏土矿物原子-分子尺度上的信息的新的途径,计算机模拟弥补了现有实验手段所难以提供的微观层次信息,其中量子计算模拟,在不依赖经验理论和实验数据的前提下,对矿物属性做出准确的探索与预测,其结果可以与实验相互印证并解释实验现象,同时可为经典计算模拟的力场参数设置提供依据。如利用量子分子动力学模拟技术,科研工作者们探究了矿物的晶体结构等基础信息 (Teppen *et al.*, 1998; Tunega and Lischka, 2003; Liu *et al.*, 2010), 这些信息有助于计算模拟中的模型建立和经典分子动力学中力场的修正,是进一步开展研究工作的基础。此外,量子力学模拟可以在一些实验方法难以精确探索的领域开展界面地球化学研究 (Cygan, 2001, 2009; Sherman, 2001; Bickmore *et al.*, 2003; Greenwell *et al.*, 2003, 2006; Boulet *et al.*, 2006; Churakov 2006, 2007; Kubicki *et al.*, 2007, 2008; Rotenberg *et al.*, 2007, 2010; Tunega *et al.*, 2007; Churakov and Kosakowski, 2010), 如黏土矿物表界面在原子尺度上的结构信息;黏土与金属离子、气体分子、水、有机质的微观作用机制;发生在黏土表面的化学反应机理等信息。本文主要介绍利用量子力学模拟对黏土矿物—水界面的研究,包括表界面结构、表面酸度及离子络合 3 部分的内容。

1 方法

1.1 密度泛函理论 (density functional theory, DFT)

在传统量子力学模拟中,原子间的相互作用从薛定谔方程计算导出。在 Hartree-Fock 方法中波函

数是基本变量,但在密度泛函理论中,基本变量是电子密度 (Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965), 这一改变使得其计算的效率得到大大改善。通过将所有的多体相都归于交换-相关泛函,独立粒子方程可以获得数值解,从而获得真实体系的基态密度和能量,进而获得与体系相关的各种信息。尤其在近些年来,在黏土矿物的研究中,基于密度泛函理论的方法已经被广泛采用 (Teppen *et al.*, 1998; Tunega and Lischka, 2003; 洪汉烈等, 2005; Churakov, 2006; Kremleva *et al.*, 2008, 2011, 2012)。

1.2 第一性原理分子动力学模拟 (first principle molecular dynamics, FPMD)

第一性原理分子动力学是密度泛函理论与分子动力学相结合而产生的新兴模拟技术。通过结合电子结构计算和分子动力学,FPMD 可以用同样的计算精度来模拟溶剂和溶质,从而得到更加准确的原子层面信息。通过与自由能计算方法相结合,FPMD 能够对化学过程的自由能变化给出可靠的估计 (Sulpizi and Sprik, 2008; Costanzo *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2013a, 2013b, 2014)。FPMD 已被广泛用于各类矿物界面体系 (Churakov *et al.*, 2004; Rustad and Zarzycki, 2008; Leung *et al.*, 2009; Aryanpour *et al.*, 2010; Bandura *et al.*, 2011a, b; Leung and Criscenti, 2012; Motta *et al.*, 2012), 在黏土矿物表界面的研究中也得到了越来越多的重视和应用 (Tunega *et al.*, 2002, 2011; Boek and Sprik, 2003; Denecke, 2006; Churakov, 2007; Suter *et al.*, 2008, 2012; Cygan *et al.*, 2009; Ockwig *et al.*, 2009; Churakov and Kosakowski, 2010; Liu *et al.*, 2010, 2012a, 2012b, 2012c, 2013a, 2013b, 2014)。

2 黏土矿物—水界面的量子力学计算

2.1 表界面结构

黏土矿物独特的物理和化学性质与其特殊的结构是分不开的,对矿物微观结构的探究是了解黏土矿物物化性质的基础。

黏土矿物的表面可分为基面和边缘面两种,其中对于基面的研究较为透彻 (Bergaya *et al.*, 2006; Cygan *et al.*, 2009)。然而边缘面的不规则性和高度非均质性使得很难利用现有实验技术如 EXAFS 来准确探测其原子尺度上的结构 (Denecke, 2006)。而由滴定实验所得到的特征位置很难与表面的结构一一对应,很难区分不同位点对结果的影响 (Bourg *et al.*, 2007; Gu and Evans, 2008; Greathouse *et*

al., 2010)。所以对边缘面的研究,在分子层面上的信息还很不足,这极大的限制了人们对于相关表面反应的理解。

Churakov (2007) 使用 FPMD 研究了叶蜡石边缘面[(110)、(100)和(010)]和水膜的表界面结构研究发现所有边缘面都表现出亲水的特性,并指出在 pH 接近零电荷点时,四面体上稳定的表面基团是 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, 八面体上为 $\equiv\text{Al}-\text{OH}(\text{OH}_2)$ 和 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}(\text{OH}_2)$ 。

Liu 等(2012a, 2012b)使用 FPMD 模拟,导出了黏土矿物的边缘面—水界面的结构对于高岭石边缘面[(010)面与(110)面]—水界面的微观结构, Liu 等(2012b)通过自由能计算确定了边缘面上 Al 离子的配位状况:对于(010)边缘面,五、六配位均可能存在,而在(110)边缘面上,六配位同样稳定存在,而五配位结构稳定与否则要视具体的拓扑结构而定在此基础上,他们通过对界面上氢键的分析,揭示了界面上的酸碱活性位置。利用相同的方法, Liu 等(2012a)探索了黏土矿物的主要大类-2:1 型层状硅酸盐与水界面的微观结构,建立了常见的(010)和(110)断面的界面拓扑结构及水化结构。在此研究中,他们还考虑了类质同象的影响,通过对比发现, Si/Al(四面体层上)、Al/Mg(八面体层上)替代对边缘面及水界面结构的有显著影响。在(010)面上, Al^{3+} 可以是五配位或六配位,而 Mg^{2+} 只有六配位是稳定的;而在(110)表面, Al^{3+} 只有六配位是稳定的,而 Mg^{2+} 的配位数可以是 5 或 6。Liu 等(2013a)同样探究了三水铝矿的水界面结构。三水铝矿是最丰富的氢氧化铝多晶矿物,其晶体结构是由沿 c 轴的八面体层堆叠而成,而八面体层是黏土矿物晶体中非常重要的片层。研究发现,在(100)边缘面上,铝离子配位数可能为五或者六,其中六配位相对稳定。这些原子层面的矿物-水界面微观结构为理解相关的自然过程的界面特性(如酸碱性和离子络合)提供了基础。

2.2 酸度

黏土矿物的酸碱化学性质对于其表界面性能至关重要,也是决定黏土矿物界面地球化学行为的关键(Adams and McCabe, 2006; Lagaly, 2006; Lagaly *et al.*, 2006)。在黏土—水界面的经典分子模拟中(Rotenberg *et al.*, 2007; Croteau *et al.*, 2009),需要准确的酸度系数来表示质子化/去质子化位置的分布。因此,对于表面酸度的定量化认识非常重要。

通过前人的研究,可以知道黏土矿物基面官能团的化学活性很低,且对黏土矿物的酸碱性没有贡

献(Brady *et al.*, 1996; Vasconcelos *et al.*, 2007)。因此,黏土基面的性质被认为是 pH 值无关。高岭石的 OH 基面上存在大量的羟基,此结构层与三水铝石中八面体层的结构相似, Liu 等(2013a)计算发现三水铝石基面上作为质子供体的与基面垂直的羟基有非常高的 pK_a 值(22.0),而作为质子受体的与基面平行的羟基的 pK_a 值则非常小(1.3),表明这些羟基在正常 pH 值条件下,并不会发生水解或水化,对于三水铝矿的表面酸性,基面没有明显贡献。

另一方面,边缘面拥有更复杂的结构和更微妙的化学性质,一般都是与 pH 值相关的(White and Zelazny, 1988; Bleam, 1993)。在这些表面,存在许多断键($\equiv\text{Al}-\text{O}$, $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 和 $\equiv\text{Mg}-\text{O}$),在自然环境中,它们通常都由化学吸附水所饱和(Lagaly, 2006)。边缘面通常都是两性的:随着环境 pH 值的增加,官能团从 $\text{M}-\text{OH}_2$ 变到 $\text{M}-\text{OH}$ 再到 $\text{M}-\text{O}$ 。这种行为导致了与 pH 值相关的表界面性质如重金属离子和有机物的络合(Lagaly, 2006)。洪汉烈等(2005)在对高岭石表面的化学活性位置的研究中也发现,高岭石的化学活性位置主要在矿物的边缘面上。

利用现有实验技术,很难量化研究边缘面的酸度强弱。当现有技术(如光谱方法)不能提供定量估计,许多宏观测量如滴定被用于层状硅酸盐研究(Gu and Evans, 2008; Gu *et al.*, 2010),在这些研究中,滴定曲线基于经验吸附模型来拟合,从而可以得到质子键合常数。通过这一方法得到了大量数据,但是很难将这些酸度系数准确对应到具体的表面基团(Bourg *et al.*, 2007; Tournassat *et al.*, 2013)。这是由于边缘面结构上的不均质性,特别是同构替代(如八面体层上 Mg/Al 替代和四面体层上 Al/Si 替代)使得边缘面结构的复杂性大大增加(Tournassat *et al.*, 2004)。同时,实验中的副作用(如溶解-沉淀、水解等)不可避免,这些因素都会影响实验数据及其解析(Hiemstra *et al.*, 1999; Adekola *et al.*, 2011)。所以到目前为止,实验手段很难提供精确的黏土矿物酸化学的分子层面信息,如活性官能团的区分以及它们各自的初始酸度系数。

Churakov (2006)采用密度泛函理论计算方法,探究了叶蜡石边缘面的酸度状况,发现在(100)、(110)和(130)边缘面上, $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 拥有最高的质子亲和力,在(010)面上, $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ 拥有最高的质子亲和力。而去质子作用最强的是 $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2$ 。

利用基于量子分子动力学的垂直能隙计算方法, Liu 等(2013b)得到了 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Al}-\text{OH}_2\text{OH}$ 在高岭石的(010)边缘面的酸度系数,高岭石(010)

面的酸度系数 pK_a 分别为 6.9 和 5.7。这与滴定实验所求得的范围相吻合,表明 $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ 和 $\equiv \text{Al}-\text{OH}_2\text{OH}$ 是主要的酸性位置。结合前人的吸附实验可以发现, $\equiv \text{Si}-\text{O}$ 和 $\equiv \text{Al}-(\text{OH})_2$ 是重金属离子络合最可能发生的位置。

利用相同的方法,Liu 等(2013b,2014)深入全面的研究了 2:1 型二八面体型层状硅酸盐的酸碱化学性质,不仅考虑了不同的边缘面((110)、(010)),同时也考虑了黏土矿物中普遍存在的类质同象替代行为的影响。通过计算结果分析发现,四面体层上的 $\equiv \text{Al}(\text{OH})$ 与八面体上的 $\equiv \text{Mg}(\text{OH}_2)$ 拥有极高的 pK_a 值,所以它们很难发生去质子化。在(110)面,两种不同的类质同象替代(八面体上 Mg/Al ,四面体上 Al/Si)均提高了顶端的氧的 pK_a 值, Mg 替代还提高了相邻的硅醇位的 pK_a 值。

这些矿物表界面上活性位置和酸度的信息为探究界面上络合物吸附/脱附过程提供了分子尺度上的理论基础,为研究外来分子如有机物和重金属离子在边缘面吸附时的可能位置及相应的吸附形式提供了依据。

2.3 离子络合

黏土矿物表现为细小颗粒的胶结体,其独特的物理和化学性质,比如较大的比表面积、膨胀性、离子交换能力、还有与 pH 值相关的吸附能力等,使其成为重要的吸附材料(Schoonheydt and Johnston, 2006),在环境污染的治理中被广泛应用。

对于黏土的不同表面(基面和边缘面),外来分子的吸附形式各有不同。在基面上,对于硅氧烷面,表面氧可以与外来分子通过氢键相互作用, $\text{Si}-\text{O}$ 环也可作为一些金属阳离子的吸附位置(Liu and Lu, 2006; Vasconcelos *et al.*, 2007; Anderson *et al.*, 2010)。对于羟基面,羟基与水分子或有机分子可通过氢键相互作用(Tunega *et al.*, 2002)。而在边缘面上,由于存在大量的断键,因此可以直接与外来分子形成牢固的化学键(Peacock and Sherman, 2005; Gu and Evans, 2008)。

2.3.1 有机物络合 黏土矿物与有机物之间的相互作用对诸如含水层、土壤、油藏中的许多地球化学反应过程都有影响(Schnitzer, 2000),这不仅影响到黏土矿物本身的膨胀、溶解等性质,同时也影响其对土壤和沉积物中的有机污染物的吸附作用(Laor *et al.*, 1998; Axe and Persson, 2001; Johnson *et al.*, 2004a, 2004b, 2005; Wang *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2004, 2005)。因此研究有机物在黏土矿物表面的络合机制对地球化学和土壤化学有着重要的

意义。

在黏土矿物基面上,有机物基团一般通过比较弱的外球络合作用吸附在基面上。利用 FPMD 模拟,Tunega 等(2004a, 2004b)研究了水分子和苯氧基乙酸除草剂在基面上的吸附作用,并且量化了氢键结构,而在边缘面上,由于结构和表面电价均受 pH 值影响,作用机制更复杂。

Liu 等(2008)使用密度泛函理论计算方法,通过对乙酸根官能团在 2:1 型层状硅酸盐矿物的边缘面上的所有可能的结构进行模拟,发现 H 键在表面络合物甚至内球形络合物中广泛存在,并对络合物结构有重大影响(Liu *et al.*, 2008)。这些氢键能帮助稳定表面络合物,也能扭曲内球吸附物的几何结构。同时他们也得到了羧酸盐在黏土矿物边缘面上基础的络合机制,分别从原子层面对内球吸附与外球吸附的结构进行了探索。他们发现内球吸附时,乙酸根可通过羧酸氧与边缘面上的 $\text{Al}-\text{O}/\text{O}-\text{AlO}$ 形成单齿或者双齿键合,并同时与 $\text{Si}-\text{OH}$ 形成 H 键的稳定结构,而外球吸附时乙酸根离子的羧酸可同时跟多个暴露在外的羟基或者氧原子形成氢键。

2.3.2 金属离子络合 除了吸附有机物,黏土矿物同样表现出对金属离子强大的吸附能力,这使得黏土矿物在很多环境下是主要的金属离子吸附基质,成为重要的金属元素储库(Murad and Fischer, 1988; Sposito *et al.*, 1999)。这些金属在黏土矿物中的赋存形式的研究有助于了解矿床的自然演化过程及成因机理,同时也为优化选冶工艺提供理论支持和新的思路。特别引人关注的是黏土矿物对有毒有放射性的重金属离子的吸附,了解这些重金属元素在黏土矿物上的吸附机制有助于选择合适的材料保护环境或治理已造成的污染。

Churakov 和 Dahn(2012)模拟了锌离子在蒙脱石边缘面上的吸附,并与 EXAFS 的实验结论相互比照分析,发现锌倾向于吸附于八面体层的反式对称位上。Kremleva 利用 DFT 计算探究了铀酰在多种黏土矿物表面上的吸附形式:其中在高岭石基面上,铀酰吸附在铝氧八面体层上并与两个去质子化的羟基氧键合形成的双齿络合是最稳定的(Kremleva *et al.*, 2008);在高岭石的(010)边缘面上最稳定的结构是铀酰与表面同一个铝原子的两个羟基键合形成的双齿络合结构(Kremleva *et al.*, 2011);而在叶蜡石(010)面上,最稳定的则是铀酰与两个分别来自八面体铝原子和四面体硅原子的羟基氧络合的结构(Kremleva *et al.*, 2012)。

刘显东等采用量子分子动力学方法,研究了亚铁离子吸附在 2:1 型黏土矿物边缘面上可能的内球吸附机制,从而得出亚铁离子的吸附位置及络合结构的微观图景(Liu *et al.*, 2012c, 2013b, 2014)。通过细致且系统的计算研究,发现 Fe^{2+} 在 $\equiv\text{Si}-\text{O}$ 和 $\equiv\text{Al}-(\text{OH})_2$ 上可以分别形成单齿和双齿络合,分别为 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5$ 和 $\equiv\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4$ 的配合形式(Liu *et al.*, 2013b)。当边缘基团去质子化后, Fe^{2+} 甚至可以进入八面体空穴位点,与表面原子形成四配位,包括两个桥氧和两个铝上的羟基($\equiv\text{AlOH}$)(Liu *et al.*, 2014)。而在 2:1 型层状硅酸盐上普遍存在的类质同象替代所产生的新的边缘面基团则是惰性的,在正常的 pH 值范围下很难去质子化,故而它们与金属离子络合的可能性很低。这些模型为研究其他重金属离子的络合提供了理论参考。

3 总结与展望

本文围绕黏土矿物表面的水化结构、酸度以及离子络合 3 个方面概述了笔者课题组及国内近些年的研究进展。通过这些研究工作,可以看到量子力学计算模拟被成功的应用到矿物学和表界面地球化学领域,通过这些研究,人们获得了大量的微观层面上的信息,为实验解释、模型构建和实际应用提供了重要的理论基础。

由于计算机运算能力与计算成本的限制,目前计算研究的体系规模和时间尺度仍然很局限。但是随着计算机硬件的发展和高效算法的开发,量子力学计算模拟方法可以用来研究更为复杂的体系,如矿物的成核结晶、矿物-地质流体界面地球化学、高温高压矿物物理等方面都有着非常高的潜在应用价值,而这些领域恰恰是目前实验手段所难以提供微观、量化信息的。今后量子力学计算模拟方法将在现代地球科学的研究中获得更为广泛和深入的应用,在地质地球化学过程的探索中起到更为重要的作用。

致谢:感谢南京大学高性能计算中心提供 IBM 刀片集群系统以用于模拟计算。

参考文献 (References):

Adams J M, McCabe R W. 2006. Clay minerals as catalysts. In Handbook of Clay Science (eds. Bergaya F, Theng B G K, Lagaly G). Elsevier, Amsterdam, 541-582
Adekola F, Fedoroff M, Geckeis H, Kupcik T, Lefevre G,

Lutzenkirchen J, Plaschke M, Preocanin T, Rabung T, Schild D. 2011. Characterization of acid-base properties of two gibbsite samples in the context of literature results. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354(1): 306-317
Anderson R L, Ratcliffe I, Greenwell H C, Williams P A, Cliffe S, Coveney P V. 2010. Clay swelling-A challenge in the oilfield. *Earth-Science Reviews*, 98(3-4): 201-216
Aryanpour M, Van Duin A C T, Kubicki J D. 2010. Development of a Reactive Force Field for Iron-Oxyhydroxide Systems. *Journal of Physical Chemistry (A)*, 114(21): 6298-6307
Axe K, Persson P. 2001. Time-dependent surface speciation of oxalate at the water-boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) interface: Implications for dissolution. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 65(24): 4481-4492
Bandura A V, Kubicki J D, Sofo J O. 2011a. Periodic Density Functional Theory Study of Water Adsorption on the $\alpha\text{-Quartz}$ (101) Surface. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(13): 5756-5766
Bandura A V, Sofo J O, Kubicki J D. 2011b. Adsorption of Zn^{2+} on the (110) Surface of TiO_2 (Rutile): A Density Functional Molecular Dynamics Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(19): 9608-9614
Bergaya F, Theng B G K, Lagaly G. 2006. Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam
Bickmore B R, Rosso K M, Nagy K L, Cygan R T, Tadanier C J. 2003. Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity. *Clays and Clay Minerals*, 51(4): 359-371
Bleam W F. 1993. Atomic theories of phyllosilicates-quantum-chemistry, statistical-mechanics, electrostatic theory, and crystal-chemistry. *Reviews of Geophysics*, 31(1): 51-73
Boek E S and Sprik M. 2003. Ab initio molecular dynamics study of the hydration of a sodium smectite clay. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 107(14): 3251-3256
Boulet P, Greenwell H C, Stackhouse S, Coveney P V. 2006. Recent advances in understanding the structure and reactivity of clays using electronic structure calculations. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 762(1-3): 33-48
Bourg I C, Sposito G, Bourg A C. 2007. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2): 297-310
Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(2): 356-364
Chen Tianhu, Liu Haibo, Li Jinhu, Chen Dong, Chang Dongyin, Kong Dejun, Frost R L. 2011. Effect of thermal treatment on adsorption-desorption of ammonia and sulfur dioxide on palygorskite; Change of surface acid-alkali properties. *Chemical Engineering Journal*, 166(3): 1017-1021
Churakov S V. 2006. Ab initio study of sorption on pyrophyllite: Structure and acidity of the edge sites. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 110(9): 4135-4146
Churakov S V, Iannuzzi M, Parrinello M. 2004. Ab initio study of dehydroxylation-carbonation reaction on brucite surface. *Journal of*

- Physical Chemistry (B), 108(31): 11567–11574
- Churakov S V. 2007. Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite: A first principle study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(5): 1130–1144
- Churakov S V, Kosakowski G. 2010. An ab initio molecular dynamics study of hydronium complexation in Na-montmorillonite. *Philosophical Magazine*, 90(17–18): 2459–2474
- Churakov S V, Dahn R. 2012. Zinc adsorption on clays inferred from atomistic simulations and EXAFS spectroscopy. *Environmental Science and Technology*, 46(11): 5713–5722
- Costanzo F, Sulpizi M, Della Valle R G, Sprik M. 2011. The oxidation of tyrosine and tryptophan studied by a molecular dynamics normal hydrogen electrode. *Journal of Chemical Physics*, 134(24): 244508
- Croteau T, Bertram A K, Patey G N. 2009. Simulation of Water Adsorption on Kaolinite under Atmospheric Conditions. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(27): 7826–7833
- Cygan R T. 2001. Molecular modeling in mineralogy and geochemistry. In *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences* (eds. Cygan R T and Kubicki J D). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42: 1–35
- Cygan R T, Greathouse J A, Heinz H, Kalinichev A. 2009. Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17): 2470–2481
- Denecke M A. 2006. Actinide speciation using X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 250(7–8): 730–754
- Glaccum R A, Prospero J M. 1980. Saharan aerosols over the tropical North-Atlantic—mineralogy. *Marine Geology*, 37(3–4): 295–321
- Greathouse J A, Ockwig N W, Criscenti L J, Guiling T R, Pohl P, Allendorf M D. 2010. Computational screening of metal-organic frameworks for large-molecule chemical sensing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(39): 12621–12630
- Greenwell H C, Stackhouse S, Coveney P V, Jones W. 2003. A density functional theory study of catalytic trans-esterification by tert-butoxide MgAl anionic clays. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 107(15): 3476–3485
- Greenwell H C, Jones W, Coveney P V, Stackhouse S. 2006. On the application of computer simulation techniques to anionic and cationic clays: A materials chemistry perspective. *Journal of Materials Chemistry*, 16(8): 708–723
- Gu X, Evans L J. 2008. Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 72(2): 267–276
- Gu X, Evans L J, Barabash S J. 2010. Modeling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) onto montmorillonite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 74(20): 5718–5728
- He H P, Ray F L, Zhu J X. 2004. Infrared study of HDTMA + intercalated montmorillonite. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(12): 2853–2862
- He H P, Tao Q, Zhu J X, Yuan P, Shen W, Yang S Q. 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science*, 71: 15–20
- Hiemstra T, Yong H, Van Reimsdijk W H. 1999. Interfacial charging phenomena of aluminum (hydr) oxides. *Langmuir*, 15(18): 5942–5955
- Hohenberg P, Kohn W. 1964. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review (B)*, 136(3B): B864–B871
- Johnson S B, Yoon T H, Brown G E. 2005. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 5. Effects of adsorbed natural organic matter analogues on mineral dissolution. *Langmuir*, 21(7): 2811–2821
- Johnson S B, Yoon T H, Kocar B D, Brown G E. 2004a. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. 2. Outer-sphere adsorption of maleate and implications for dissolution processes. *Langmuir*, 20(12): 4996–5006.
- Johnson S B, Yoon T H, Slowey A J, Brown G E. 2004b. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: 3. Implications of surface dissolution for adsorption of oxalate. *Langmuir*, 20(26): 11480–11492
- Kohn W, Sham L J. 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A): A1133–A1138
- Kremleva A, Martorell B, Kruger S, Rosch N. 2012. Uranyl adsorption on solvated edge surfaces of pyrophyllite: A DFT model study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(16): 5815–5823
- Kremleva A, Kruger S, Rosch N. 2008. Density functional model studies of uranyl adsorption on (001) surface of kaolinite. *Langmuir*, 24: 9515–9524
- Kremleva A, Kruger S, Rosch N. 2011. Uranyl adsorption at (010) edge surfaces of kaolinite: A density functional study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75: 706–718
- Kubicki J D, Kwon K D, Paul K W, Sparks D L. 2007. Surface complex structures modelled with quantum chemical calculations: Carbonate, phosphate, sulphate, arsenate and arsenite. *European Journal of Soil Science*, 58(4): 932–944
- Kubicki J D, Paul K W, Sparks D L. 2008. Periodic density functional theory calculations of bulk and the (010) surface of goethite. *Geochemical Transactions*, 9:4. doi:10.1186/1467-4866-9-4
- Lagaly G. 2006. Colloid clay science. In *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya F, Theng B G K and Lagaly G). Elsevier, Amsterdam, 141–246
- Lagaly G, Ogawa M, Dekany I. 2006. Clay mineral organic interactions. In *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya F, Theng B G K and Lagaly G). Elsevier, Amsterdam, 309–377
- Laor Y, Farmer W J, Aochi Y, Strom P F. 1998. Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid. *Water Research*, 32(6): 1923–1931
- Leung K, Criscenti L J. 2012. Predicting the acidity constant of a goethite hydroxyl group from first principles. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 24(12): 124105
- Leung K, Nielsen I M B, Criscenti L J. 2009. Elucidating the Bimodal Acid-Base Behavior of the Water-Silica Interface from First Principles. *Journal of the American Chemical Society*, 131(51): 18358–18365
- Liu X D, Lu X C. 2006. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angewandte Chemie-International Edition*, 45(38): 6300–6303
- Liu X D, Lu X C, Wang R C, Zhou H Q, Xu S J. 2008. Surface com-

- plexes of acetate on edge surfaces of 2:1 type phyllosilicate—insights from density functional theory calculation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72: 5896–5907
- Liu X D, Meijer E J, Lu X C, Wang R C. 2010. Ab initio molecular dynamics study of Fe-containing smectites. *Clays and Clay Minerals*, 58(1): 89–96
- Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C, Zhou H Q. 2012a. Atomic-scale structures of interfaces between phyllosilicate edges and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 81: 56–68
- Liu X D, Lu X C, Wang R C, Meijer E J, Zhou H Q, He H P. 2012b. Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92: 233–242
- Liu X D, Meijer E J, Lu X C, Wang R C. 2012c. First principles molecular dynamics insight into Fe²⁺-complexes adsorbed on edge surfaces of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 60(4): 341–347
- Liu X D, Cheng J, Sprik M, Lu X C, Wang R C. 2013a. Understanding surface acidity of gibbsite with first principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 487–495
- Liu X D, Lu X C, Sprik M, Cheng J, Meijer E J, Wang R C. 2013b. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117: 180–190
- Liu X D, Cheng J, Michiel S, Lu X C, Wang R C. 2014. Surface acidity of 2:1-type dioctahedral clay minerals from first principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 410–417
- Motta A, Gaigeot M P, Costa D. 2012. Ab initio molecular dynamics study of the AlOOH boehmite/water interface: Role of steps in interfacial groththus proton transfers. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(23): 12514–12524
- Murad E, Fischer W R. 1988. Geobiochemical cycle of iron. In *Iron in Soils and Clay Minerals* (eds. Stucki J W, Goodman B A, Schwertmann U). Reidel D, Dordrecht, The Netherlands, pp. 1–18
- Ockwig N W, Greathouse J A, Durkin J S, Cygan R T, Daemen L L, Nenoff T M. 2009. Nanoconfined Water in Magnesium-Rich 2:1 Phyllosilicates. *Journal of the American Chemical Society*, 131(23): 8155–8162
- Peacock C L, Sherman D M. 2005. Surface complexation model for multi-site adsorption of copper(II) onto kaolinite. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 69(15): 3733–3745
- Rotenberg B, Marry V, Malikova N, Turq P. 2010. Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 22(28)
- Rotenberg B, Marry V, Vuilleumier R, Malikova N, Simon C, Turq P. 2007. Water and ions in clays: Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5089–5101
- Rustad J R, Zarzycki P. 2008. Calculation of site-specific carbon-isotope fractionation in pedogenic oxide minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(30): 10297–10301
- Schnitzer M. 2000. A lifetime perspective on the chemistry of soil organic matter. *Advances in Agronomy*, 68: 1–58
- Schoonheydt R A, Johnston C T. 2006. Surface and interface chemistry of clay minerals. In *Handbook of Clay Science* (eds. Bergaya F, Theng B G K and Lagaly G). Elsevier, Amsterdam, pp. 87–114
- Sherman D M. 2001. Quantum chemistry and classical simulations of metal complexes in aqueous solutions. In *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences* (eds. Cygan R T and Kubicki J D). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 42: 273–317
- Sposito G, Skipper N T, Sutton R, Park S H, Soper A K, Greathouse J A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 96(7): 3358–3364
- Sulpizi M, Sprik M. 2008. Acidity constants from vertical energy gaps: density functional theory based molecular dynamics implementation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(34): 5238–5249
- Suter J L, Boek E S, Sprik M. 2008. Adsorption of a Sodium Ion on a Smectite Clay from Constrained Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(48): 18832–18839
- Suter J L, Sprik M, Boek E S. 2012. Free energies of absorption of alkali ions onto beidellite and montmorillonite surfaces from constrained molecular dynamics simulations. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 91: 109–119
- Teppen B J, Yu C H, Newton S Q, Miller D M, Schafer L. 1998. Ab initio investigations pertaining to aluminum in tetrahedral versus octahedral sites of clay minerals. *Journal of Molecular Structure*, 445: 65–88
- Tournassat C, Ferrage E, Poinssignon C, Charlet L. 2004. The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1): 234–246
- Tournassat C, Grangeon S, Leroy P, Giffaut E. 2013. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, 313(5): 395–451
- Tunega D, Benco L, Haberhauer G, Gerzabek M H, Lischka H. 2002. Ab initio molecular dynamics study of adsorption sites on the (001) surfaces of 1:1 dioctahedral clay minerals. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 106(44): 11515–11525
- Tunega D, Lischka H. 2003. Effect of the Si/Al ordering on structural parameters and the energetic stabilization of vermiculites—a theoretical study. *Physical Chemistry Minerals*, 30: 517–522
- Tunega D, Gerzabek M H, Lischka H. 2004a. Ab initio molecular dynamics study of a monomolecular water layer on octahedral and tetrahedral kaolinite surfaces. *Journal of Physical Chemistry (B)*, 108(19): 5930–5936
- Tunega D, Haberhauer G, Gerzabek M H, Lischka H. 2004b. Sorption of phenoxyacetic acid herbicides on the kaolinite mineral surface—an ab initio molecular dynamics simulation. *Soil Science*, 169(1): 44–54
- Tunega D, Gerzabek M H, Haberhauer G, Lischka H. 2007. Formation of 2,4-D complexes on montmorillonites—an ab initio molecular dynamics study. *European Journal of Soil Science*, 58(3): 680–691
- Tunega D, Gerzabek M H, Totsche K U. 2011. Advances of molecular modeling of biogeochemical interfaces in soils. *Geoderma*, 169: 1–3
- Vasconcelos I F, Bunker B A, Cygan R T. 2007. Molecular dynamics

- modeling of ion adsorption to the basal surfaces of kaolinite. *Journal of Physical Chemistry (C)*, 111(18): 6753–6762
- Wang X P, Shan X Q, Luo L, Zhang S Z, Wen B. 2005. Sorption of 2, 4, 6-trichlorophenol in model humic acid-clay systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(9): 3548–3555
- White G N, Zelazny L W. 1988. Analysis and implications of the edge structure of dioctahedral phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*, 36(2): 141–146
- Wu P X, Zhang Q, Dai Y P, Zhu N W, Dang Z, Li P, Wu J H, Wang X D. 2011. Adsorption of Cu(II), Cd(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma*, 164(3–4): 215–219
- Wu P X, Li H L. 2012. Photocatalytic Activity of Ce Doped Hydroxyl Iron Intercalated Montmorillonite. *Acta Mineralogica Sinica*, 32(4): 461–467
- Wu P X, Dai Y P, Long H, Zhu N G, Jai P, Wu J H, Dang Z. 2012a. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 191: 288–296
- Wu P X, Li S Z, Ju L T, Zhu N W, Wu J H, Li P, Dang Z. 2012b. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 219: 283–288
- Yoon T H, Johnson S B, Musgrave C B, Brown G E. 2004. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces: I. ATR-FTIR spectroscopic and quantum chemical study of oxalate adsorbed at boehmite/water and corundum/water interfaces. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 68(22): 4505–4518
- Yoon T H, Johnson S B, Brown G E. 2005. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. Adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces and impact on boehmite dissolution. *Langmuir*, 21(11): 5002–5012
- Yuan P, Liu H M, Liu D, Tan D Y, Yan W C, He H P. 2013a. Role of the interlayer space of montmorillonite in hydrocarbon generation: An experimental study based on high temperature-pressure pyrolysis. *Applied Clay Science*, 75–76: 82–91
- Yuan P, Tan D Y, Annabi-Bergaya F, Yan W C, Liu D, Liu Z W. 2013b. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: Effect of the temperature of intercalation. *Applied Clay Science*, 83–84: 68–76
- Zhu J X, Shen W, Ma Y H, Ma L Y, Zhou Q, Yuan P, Liu D, He H P. 2012. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(1): 301–309
- 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 杨丹. 2001. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 573–578
- 洪汉烈, 铁丽云, 闵新民, 肖睿娟, 周泳, 边秋娟. 2005. 高岭石矿物表面化学的量子化学研究. *武汉理工大学学报*, 27(1): 25–29
- 刘耘. 2013. 国内理论及计算地球化学十年进展. *矿物岩石地球化学通报*, 32(5): 531–543
- 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 杨丹, 谢先德. 2003a. HDTMA-柱撑蒙脱石层间有机离子的排布模式及演化. *科学通报*, 48(3): 302–306
- 朱建喜, 何宏平, 郭九皋, 杨丹, 谢先德. 2003b. 不同链长烷基季铵离子在蒙脱石层间域内排列方式的对比. *矿物学报*, 23(3): 193–198
- 朱建喜, 何宏平, 陈鸣, 董发勤, 冯雄汉, 蒋引珊, 王林江, 袁鹏. 2012. 矿物物理学研究进展简述(2000~2010). *矿物岩石地球化学通报*, 31(3): 218–228

(本文责任编辑:刘莹)

• 招聘信息 •

教学/科研岗位招聘

浙江大学地球科学院招聘教学岗位讲师一名,以充实朱晨教授团队。研究方向为水-岩相互作用、表生地球化学。应聘者应具有博士学位,且本科为 985 高校毕业(海外取得博士学位无此要求),发表数篇 SCI 论文,具有极强的上进心。待遇与同级教师相当。符合浙江大学“百人计划”条件者,优先考虑(享受浙江大学“百人计划”的优厚待遇)。有意者请发简历至 zhuchen2012@zju.edu.cn 或 dilith@zju.edu.cn。