

蒙脱石微观结构特征与水化膨胀机制研究进展

胡智飞¹, 叶为民^{1,2*}, 王琼^{1,2}, 陈永贵^{1,2}

(1. 同济大学地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 同济大学岩土及地下工程教育部重点实验室, 上海 200092)

摘要: 本文从蒙脱石微观结构、蒙脱石层叠体外表面水分子吸附机制、晶层间水分子吸附与晶层膨胀理论等方面, 全面回顾和总结了蒙脱石微观结构特征与水化膨胀机制等方面研究成果与最新进展, 展望了值得进一步深入研究的课题。结果表明, 蒙脱石具有由硅氧四面体层和铝氧八面体层按 2:1 比例组成的层状结构, 其对水分子吸附行为优先发生在硅氧四面体基面(氧面)的六方氧环, 表面氧原子的孤电子位点, 可交换性阳离子, 以及晶层侧边断口上化合价不平衡的原子等特定活性位点; 晶层负电荷、六方氧环中暴露的羟基及表面阳离子, 可使层叠体外表面呈现极强的水分子吸附能力; 晶层之间存在除范德华力和阳离子对晶层的静电引力之外的其他吸引作用(如氢键); 水分子在晶层端部的聚集, 可降低晶层间能量壁垒, 从而顺利进入晶层之间; 基于 Gouy-Chapman 理论的修正 GCSG 等模型, 可较为准确地描述晶层间膨胀过程。

关键词: 蒙脱石, 膨胀机制, 吸附位点, 水分子, 双电层

中图分类号: TU411 **文献标识码:** A **文章编号:**

作者简介: 胡智飞(1991-), 男, 博士生, 主要从事膨胀性粘土微观膨胀机制方面的研究工作。E-mail: hzf_jeffrey@tongji.edu.cn

叶为民(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事环境地质、非饱和土工程地质研究与教学工作。E-mail: ye_tju@tongji.edu.cn

A review on the microstructural characteristics of montmorillonite and its water adsorption mechanism

HU Zhifei¹, YE Weimin^{1,2*}, WANG Qiong^{1,2}, CHEN Yonggui^{1,2}

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Key Laboratory of Geotechnical and Underground Engineering of Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: In this paper, comprehensively reviews of achievements on the microstructure characteristics and hydration mechanisms of montmorillonite were made from the perspectives of its layered microstructure, water adsorption mechanisms on external surface of aggregates, water adsorption into interlayer space and expansion theories, etc. The problems worthy of further study are outlined. The results demonstrate that montmorillonite possesses a layered structure composed of one aluminum-oxygen octahedral sheet sandwiched by two silicon-oxygen tetrahedral sheets. Water adsorption firstly occurs at active adsorption sites including hexagonal oxygen rings on silicon-oxygen tetrahedral basal planes, lone electron sites of surface oxygen atoms, exchangeable cations, and valence-imbalanced atoms at the edge fractures of layers. The negative charges of the layer, the exposed hydroxyl group in the hexagonal oxygen ring and the surface cation etc. can make the outer surface of the laminate have a strong water molecule adsorption capacity. There are other attractions, e. g., hydrogen bonds between the crystal layers, in addition to the van der Waals forces and electrostatic attractions of cations to crystal layers. Accumulation of water molecules at the end of the crystal layer can lower the energy barrier between the layers, allowing water molecules enter the interlayer space smoothly. The Gouy-Chapman theory based modified GCSG model can accurately describe the interlayer expansion process.

Key words: Montmorillonite; Swelling mechanisms; Adsorption sites; Water molecules; Electrical double layer

0 引言

膨胀性粘土是世界上分布最为广泛的特殊土之一, 因其富含蒙脱石等矿物, 常具有显著的湿胀干缩和强吸附性特征^[1-3]。工程实践中, 膨胀土常因干-湿循环导致胀缩变形, 引发滑坡等地质灾害; 膨润土则因其强吸水膨胀性与高吸附性, 可作为高放废物深地质处置等工程屏障材料, 以有效阻滞核素等有害废物的泄露^[4,5]。开展蒙脱石微观结构与水化膨胀机制研究, 具有重要的理论与工程实践价值。

蒙脱石晶体片层(晶层)具有两层硅氧四面体层夹一层铝氧八面体层的类“三明治”结构^[6]。晶层之间由于范德华力和静电力引力, 相互近似平行排列, 构成层叠体; 同时, 因类质同象置换(Isomorphic Substitution)^[6], 晶层带有负电荷。为平衡电荷, 晶层表面常吸附金属阳离子。富水环境中, 水分子逐渐进入晶层间, 伴随晶层间距增大, 引发土体体积膨胀; 缺水环境中, 水分子脱离晶层, 晶层间距减小, 引起土体体积收缩。

针对膨胀性粘土的水化胀缩变形微观机制, Norrish 首次利用 XRD 研究了盐溶液入渗的晶层间孔隙变化^[7]; Wang 等则基于 XRD 试验结果, 给出了水化过程中晶层膨胀阶段的层间距变化特征^[8]。同时, 随着测试手段的发展, 氮气吸附法(BET)^[9]、原子力显微镜(AFM)^[10]及核磁共振(NMR)^[10]等方法, 先后被用于微观水化机理研究。特别是, 随着计算机技术的发展, 分子动力学模拟(Molecular Dynamics, MD)^[11-13], 与第一性原理计算(如密度泛函理论 DFT)^[14-16]等方法, 也逐渐被应用于膨胀机理研究。与此同时, 双电层理论及由此发展而来的 DLVO 理论等, 被用于晶层间水化膨胀理论模型构建。

本文针对蒙脱石水化膨胀变形问题, 系统总结了蒙脱石微观结构、蒙脱石层叠体外表面水分子吸附机制、晶层间水分子吸附与晶层膨胀理论等方面的研究进展, 展望了未来的发展方向, 以期为膨胀性粘土工程行为研究提供参考。

1 蒙脱石微观结构

1.1 蒙脱石晶体片层结构特征

蒙脱石属于层状硅酸盐矿物, 具有由硅氧四面体层和铝氧八面体层按 2:1 比例组成的基本结构(图 1), 其

晶层两侧均为 Si-O 基面, 晶层间仅有范德华力和静电引力, 无法形成强有力的相互吸引作用, 使得晶层间距离易受水分子渗透影响, 呈现显著的吸水膨胀和失水收缩特性^[17]。

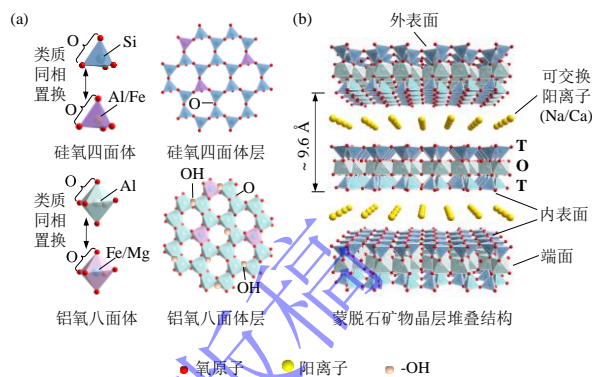


图 1 蒙脱石矿物晶层结构及其堆叠方式(T: 硅氧四面体; O: 铝氧八面体)

Fig. 1 The layer structure and stacking modes of montmorillonite (T: Tetrahedra; O: Octahedra)

同时, 与其他同型硅酸盐矿物相比, 由于易于发生类质同象置换^[6], 故蒙脱石具有更为显著的阳离子吸附能力。也就是说, 蒙脱石部分晶格中高价阳离子易被低价阳离子取代, 典型的取代现象有硅氧四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 等取代, 而铝氧八面体中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 等替换(图 1(a))。相比之下, 硅氧四面体中离子被取代比例较低。蒙脱石晶格中高价阳离子的大量替换, 导致晶层呈现负电荷。为使晶层电荷平衡, 蒙脱石在其表面吸附 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子进行中和。电荷失衡和阳离子置换最终赋予蒙脱石独特的阳离子吸附能力。

1.2 蒙脱石水化活性位点

吸附行为的本质是吸附质与吸附剂表面活性位点之间的作用力约束或化学键的形成过程, 故吸附行为优先发生在吸附剂的特定活性位点^[18]。蒙脱石活性位点包括(图 2): (1) 硅氧四面体基面(氧面)的六方氧环; (2) 表面氧原子的孤电子位点; (3) 可交换性阳离子; (4) 晶层侧边断口上化合价不平衡的原子。

六方氧环是硅氧四面体通过共享顶点处的氧原子而形成的孔洞(图 2(a)), 其有效半径为 1.32 \AA ^[18], 与水分子直径(约 2.7 \AA)相近^[19,20], 故水分子受晶层静电引力作用, 更倾向于吸附在此孔洞中, 并可与铝

氧八面体中羟基形成氢键。实际上, 由于类质同相置换引起的晶体结构张力, 使得六方氧环变形^[21], 水分子不能完全进入孔洞; 同时, 孔洞中心点间距离约为

5.2 Å (图 2 (a)), 且处于同一平面内, 无法满足氢键形成条件^[22], 故在六方氧环位点吸附的水分子常为基平面内独立存在的水分子。

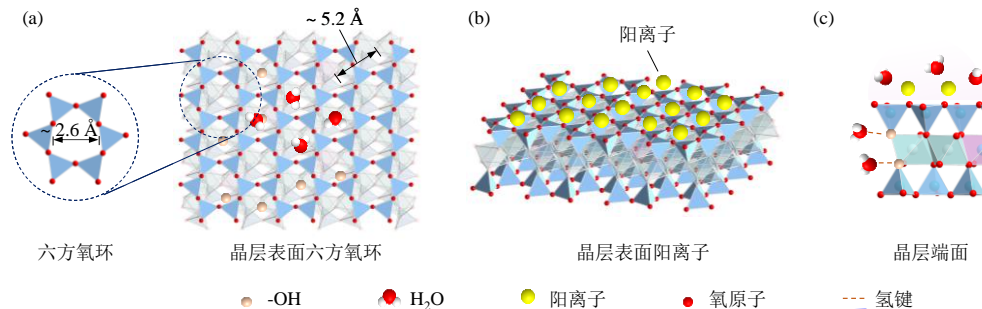


图 2 蒙脱石晶层表面吸附活性位点示意图 (a) 晶层表面六方氧环; (b) 晶层表面吸附的阳离子; (c) 晶层端面

Fig. 2 Schematic illustration of active adsorption sites on montmorillonite crystal layer surfaces: (a) hexagonal oxygen rings on the basal surface; (b) adsorbed cations on the layer surfaces; (c) edge surfaces of layers

与此同时, 晶层表面的可交换阳离子 (图 2 (b)) 通过水化作用吸附水分子。研究证实^[23, 24], 阳离子显著影响矿物吸附水分子能力, 进而影响其宏观水力行为, 且这种影响随阳离子种类而不同。Cases 等^[25]研究了 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 及 Ba^{2+} 对蒙脱石水化过程的影响, 发现不同层间离子会产生不同水合物, 影响着吸附和脱附过程。Liu 等^[26]从热动力学角度解释了 K 离子抑制蒙脱石膨胀的机理。

体积变化和膨胀压力认为, 低湿度环境下 ($0% < RH < 30%$), Wyoming 膨胀土轴向应变不明显, 原因是水分子优先吸附于层叠体内部孔隙和层叠体间孔隙中。然而, 进一步研究结果并不完全支持该观点 (图 3)。黄伟^[32]基于不同湿度环境中蒙脱石 XRD 测试结果认为, 低湿度环境下水分子将首先被蒙脱石层叠体内晶层所吸附, 而并非吸附于孔隙之中。同时, 由于受层间阳离子类型的影响, 钠基蒙脱石 (Na-MMT) 的水分子首先吸附在颗粒外表面, 而钙基蒙脱石 (Ca-MMT) 的水分子则直接进入晶层之间。

因化学键断裂^[17]并暴露出铝氧八面体中的羟基 (-OH), 位于端部的硅氧四面体和铝氧八面体表现出独特的吸附行为 (图 2 (c))。研究表明, 矿物晶层端面能形成与基面相反的正双电层^[21]; 同时, 端面暴露的羟基与水分子以氢键相连^[27], 在其周围形成水膜^[28]。White 等^[29]对硅酸盐矿物晶层端部结构进行了详细研究, 认为由于端部贡献, 理想状态下, 云母的含水量可以很高。总之, 晶层端面是粘土矿物重要的吸附位点, 其断键产生的未饱和配位金属离子和暴露的羟基, 可形成高反应活性区, 影响粘土矿物水化进程。

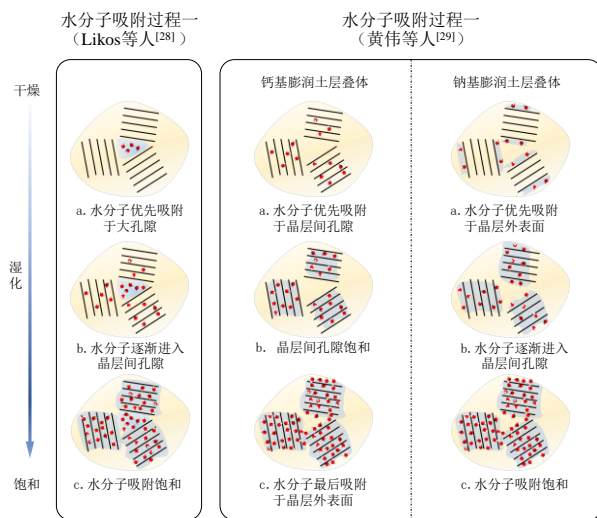


图 3 层叠体吸附水分子的理论模型

Fig. 3 Theoretical models for water adsorption in aggregates

2 蒙脱石晶层水吸附机制

2.1 层叠体外表面水吸附

理论上讲, 蒙脱石的 Si-O 表面为疏水表面^[30], 并不具有对水的吸附能力。然而, 类质同象置换可引起蒙脱石电荷失衡并产生两种结果, 一是带有负电荷的晶层可通过静电引力吸附水分子, 二是晶层表面的阳离子吸附水分子。因此, 晶层负电荷、六方氧环中暴露的羟基及表面阳离子, 可使层叠体外表面呈现很强的水分子吸附能力。

2.2 晶层端部吸附

除蒙脱石层叠体外表面外, 具有特殊性质的晶层端部对水分子及阳离子吸附逐渐得到重视^[33, 34]。晶层端面因断裂而存在一定程度的不饱和键, 使其呈现极性^[13, 35, 36]。因此, 端面可与水分子和水合阳离子发生

Likos 等人^[31]对比 Colorado (Ca^{2+}/Mg^{2+}) 与 Wyoming (Na^{+}) 膨润土在控制湿度环境中的吸水量、

强相互作用, 形成强水合层^[37, 38] (图 4)。然而, 由于既有实验手段对端部吸附结构探测精度不足, 研究进展受到制约^[35]。

近些年来, 模拟计算逐渐成为认识上述过程的有力工具, 而获得可靠的离子-溶剂相互作用参数是模拟计算的关键。Aqvist^[39]利用计算获得的水分子自由能并与观测值进行校准, 再考虑径向分布函数等约束条件, 得到了可靠的计算参数。然而, 静态计算仍因对溶剂效应过度简化, 导致计算对熵贡献的处理不够准确受到诟病。于是, 基于第一性原理的分子动力学模拟逐渐得到青睐^[35], 同时 Churakov 等人^[37]采用 FPMD (First Principles Molecular Dynamics) 模拟研究叶腊石边缘与承压水膜之间的界面, Liu 等人^[35, 36]进一步模拟了层状硅酸盐边缘与水界面结构, 结果显示溶剂水分子易与端面氧原子形成氢键, 详细的氢键分析还可确定水界面结构, 充分说明了晶层端部对水分子强烈的优先吸附机制。

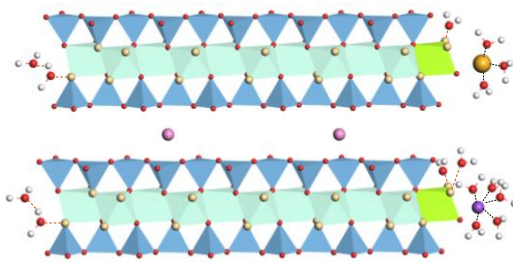


图 4 端面结构及其对阳离子和水分子吸附

Fig. 4 Edge surface structures and the adsorption mechanisms for cations and water molecules

然而, 类质同象置换产生了更加复杂的端部吸附行为, 而一般模拟为方便计算常忽略此现象。为此, Yi 等人^[40]开展了表面电荷和交换阳离子对蒙脱土表面 (001) 润湿性影响的研究。结果表明, 类质同象置换越多, 表面对水分子吸附能垒越小。Mi 等人^[13]计算结果同样证明了高电负性粘土的端面比低电负性端面吸附的水分子更多。因此, 晶层电荷量显著影响着端面对水分子的吸附能力, 这也是不同蒙脱石矿物膨胀性能存在差异的原因。为精细化表征端部对水分子吸附行为, 刘丽斌^[27]对蒙脱石端面所吸附的 Na^+ 和水分子分布情况计算发现, 随着距端面距离由近及远, 水分子分布可分三个区域: 层间区 ($|y| \leq 20 \text{ \AA}$)、溶液区 ($|y| \geq 25 \text{ \AA}$) 和界面区 (即端面周围区域, $20 \text{ \AA} \leq |y| \leq 25 \text{ \AA}$)。分析认为, 水分子在端面附近存在较强的分层现象, 是由于水分子与端面官能团 (如: Si-OH 、 Al-OH 、 $\text{Al}_2\text{-OH}$) 形成了氢键。

综上所述, 层叠体外表面对水分子的吸附源于其多种吸附位点的协同作用, 主要有硅氧基面的静电作

用及端面的氢键结合。同时, 尽管晶层端面比表面积占比较小, 但其吸附行为对水分子进入晶层间有重要影响。这是因为端面羟基可与水分子之间形成强氢键网络, 后者约束力强于外表面的静电吸附能, 故水分子将优先吸附于晶层端面, 而聚集在端部的水分子更易受晶层间阳离子的静电引力作用, 这也是理解水分子进入晶层间的关键切入点。

3 晶层间水分子吸附

3.1 水分子进入晶层间的壁垒

揭示分子尺度的蒙脱石水化启胀机制, 关键在于厘清水分子进入晶层间过程。Katti 等人^[41]采用 NAMD (Nanoscale Molecular Dynamics) 模拟 Na 基蒙脱石晶层膨胀时发现, 尽管模型中晶层周围存在水分子, 但水化初期水分子并未进入晶层间, 而仅在端部聚集。对此分析认为, 考虑范德华力作用时, 层间有效间距仅为 1.3 \AA , 远小于水分子的范德华直径 3.25 \AA , 故水分子无法进入晶层间 (图 5 (a))。然而, Ho 等人^[42]研究认为, 上述计算选用的力场过高估算了 Na^+ 与 Si-O 之间的相互作用, 导致 Na-MMT 晶层堆叠结构在水化初期过于稳定。为此, 通过减弱上述作用, 以降低 Na-MMT 颗粒层间水化和膨胀能垒。重新计算认为, 相邻晶层端部间可能存在氢键。后者起着“开关”作用, 水分子需突破晶层端部间的氢键阻隔, 才能进入晶层之间 (图 5 (b))。

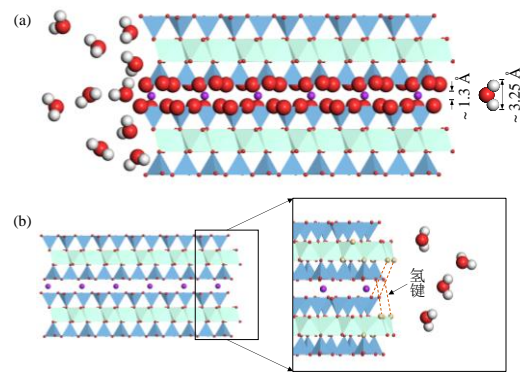


图 5 蒙脱石晶层间端部水分子阻隔机制^[42] (a) 水分子半径大于晶层间距 (考虑范德华力); (b) 晶层端部的氢键锁定

Fig. 5 The water exclusion mechanisms at edges of montmorillonite layers^[42], (a) Steric exclusion of water molecules due to radius exceeding interlayer spacing (considering van der Waals forces); (b) Hydrogen-Bond locking at the edges

两种结论分别从范德华力和氢键角度, 解释了水分子进入晶层间的能垒。说明晶层之间可能存在除范德华力和阳离子对晶层的静电引力之外的其他吸引作用 (如氢键), 而这在以往对干燥晶层间相互作用的认

知中,并未被考虑。然而,水分子在晶层端部的聚集,可降低晶层间能量壁垒,从而顺利进入晶层之间。

3.2 水分子进入晶层间的驱动力

上述分析表明,水化过程中,水分子进入蒙脱石晶层间需有足够的驱动力。Zheng 等人^[43]利用理论计算方法研究了阳离子对层间水分子吸/脱附行为为调控机制。结果表明,阳离子通过影响层间水分子氢键的形成与断裂,主导水分子在晶层间的吸/脱附过程,进而影响蒙脱石晶层的水化和收缩,且这种影响随阳离子半径增加与化合价升高更加显著。

Katti 等人^[41]在模拟计算时,对微水合模型 (i) 先关闭 Na⁺ 电荷,再进行模拟;(ii) 先模拟,后关闭 Na⁺ 电荷,再继续模拟。结果发现,初始时关闭电荷的离子无法继续吸附水分子,水分子逐渐离开晶层间;而阳离子带电荷时,水分子则持续进入层间,继续水化。据此推测,阳离子对水分子的静电引力是水分子进入晶层间的主要驱动力。同时,Katti 等人^[44]联合傅里叶红外光谱(FTIR)和分子动力学模拟(MD)研究发现,蒙脱石与极性流体(如甲酰胺和水)之间存在显著的非键合作用,而极性较低的溶液非键合作用明显减弱,说明溶液极性也是蒙脱石膨胀的重要影响因素。

3.3 蒙脱石-阳离子-水分子体系耦合作用

蒙脱石水化过程中(图 6 (a)),晶层、阳离子及水分子间将产生系列作用(图 6 (b)),包括:晶层-晶层(I_{c-c}),晶层-晶层结合水分子(I_{c-cw}),阳离子-晶层结合水分子(I_{i-cw}),阳离子-阳离子结合水分子(I_{i-iw}),晶层-阳离子结合水分子(I_{c-iw}),晶层-阳离子(I_{c-i}),晶层结合水分子-阳离子结合水分子(I_{cw-iw})。作用大小随水化进程不断改变,是解释晶层膨胀机制的关键。

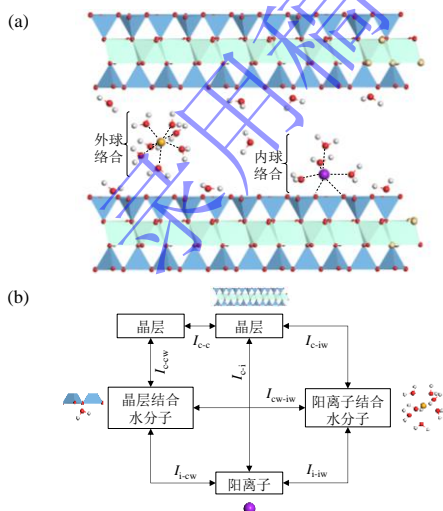


图 6 晶层-阳离子-水体系及三者相互作用关系

Fig. 6 The Clay-Cation-Water system and their interplay mechanisms

水化过程中,蒙脱石晶层之间 I_{c-c} , 阳离子与晶层之间 I_{i-c} , 阳离子与水分子之间 I_{i-w} 三种相互作用能变化,如图 7 所示^[41]。三种作用能差异显著, I_{i-c} 和 I_{i-w} 强于 I_{c-c} , 但前两者呈相反趋势变化,存在竞争关系。随着阳离子周围水分子聚集^[45, 46], 引发两方面影响:一是晶层间距增加,晶层间范德华吸引能减弱;二是形成的水化壳隔离阳离子与晶层,降低二者间静电吸引能。值得注意的是,阳离子在晶层间水化后的吸附形式包括外球络合和内球络合^[47](图 6 (a)),其中外球络合将进一步强化离子与晶层面间的隔离效应。

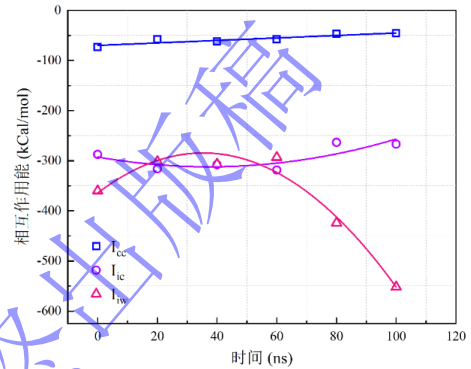


图 7 蒙脱石晶层、阳离子与水分子间作用能随水化进程变化(负值表示吸引)(修自 Katti 等人^[41])

Fig. 7 Evolution of interaction energies among montmorillonite layers, cations, and water molecules during hydration (negative values denote attractive forces) (Adapted from Katti et al. ^[41])

图 8 表明^[48],干燥时,层间只有 I_{i-c} 及 I_{c-c} 两种作用力维持晶层堆叠结构稳定;水化开始后,两种吸引能迅速降低。然而,晶层结合水与钠离子结合水相互吸引,通过氢键网络传导,成为晶层和阳离子间吸引作用传递的桥梁。同时,Na⁺对晶层结合水分子始终存在静电吸引,说明水分子虽然引发了晶层膨胀,但同时通过氢键网络传导吸引作用,维持晶层堆叠结构稳定。这种传导作用在以往的研究中常常被忽视。

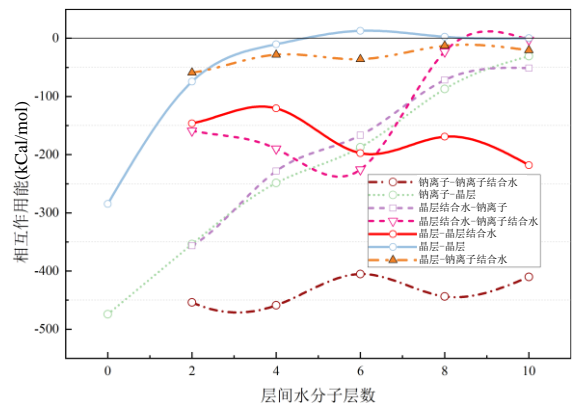


图 8 晶层-阳离子-水分子间相互作用能演化^[48]

Fig. 8 Evolution of interaction energy between crystal layer cation water molecules^[48]

图 9 进一步表明, 水化过程中, 晶层间范德华力和离子对晶层的静电吸引作用是晶层间引力的主要来源, 但水化后期转为 I_{i-cw} 与 I_{i-c} 的共同作用。随着水化进行, 晶层间引力逐步减弱, 蒙脱石晶层堆叠结构达到临界稳定状态。

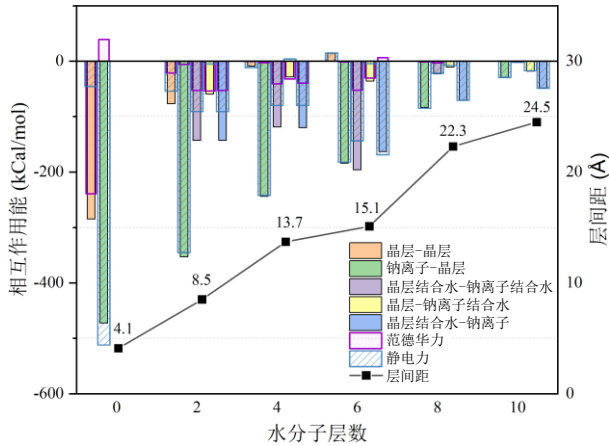


图 9 层间距与作用能随水分子层数演化关系^[48]

Fig. 9 Evolution of interlayer spacing and interaction energy with hydration states (number of water layers)^[48]

总之, 干燥状态下, 晶层堆叠结构稳定性由阳离子静电引力及晶层间范德华力共同维持; 水分子在进入晶层间之前, 优先吸附和聚集在结构端面, 当克服晶层端面的相互作用能垒后, 水分子进入晶层间; 同时, 随着水分子持续侵入, 层间主导作用逐渐由静电引力转为水合作用, 导致晶层间吸引作用持续减弱直至消失, 最终堆叠结构稳定性达到临界状态。

4 晶层膨胀理论

4.1 晶层膨胀

Laird^[49]将晶层间作用能划分为排斥能: 阳离子水合能 (G_{hi}), 晶层水合能 (G_{hs}), Born 排斥能 (G_b); 吸引能: 阳离子对晶层的静电吸引能 (G_{ai}), 范德华吸引能 (G_v)。膨胀势能 G_s 定义为排斥能和吸引能之差:

$$G_s = G_{ai} + G_v - G_{hi} - G_{hs} - G_b \quad (1)$$

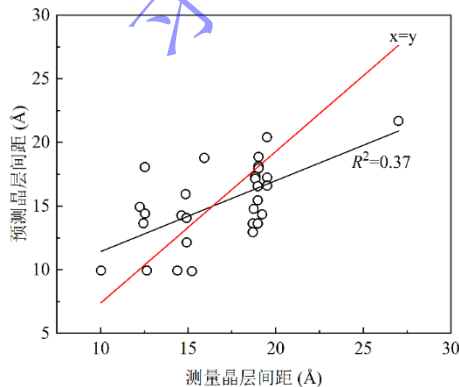


图 10 晶层间距计算值与实测值 (修自 Laird^[49])

Fig. 10 Comparison between calculated interlayer spacing via Laird model and experimental measurements (adapted from Laird^[49])

同时, Laird^[49]将模型计算晶层间距与 MacEwan 等人^[50]的实测值对比 (图 10) 发现, 模型在一定程度上反映了水化过程中的晶层间距变化。

图 10 表明, 计算晶层间距与实测值之间存在明显偏差。这可能是因为模型未充分考虑膨胀过程中晶层间的相互作用, 尤其是氢键网络传导的阳离子和晶层间的吸引作用。同时, 根据 Laird 模型, 在层间距小于 2 Å 时, 离子对晶层引力出现负值, 显然与事实不符。

为此, 贾景超^[51]对该模型进行了改进: 基于 MSA 方程重新给出了离子水合能模型, 修正了离子对晶层的吸引能, 考虑了晶层之间的静电排斥能, 引入晶层内外溶液浓度差引起的渗透压。通过对能量求导得到晶层间总膨胀力 p_s 理论模型:

$$p_s = F_{hi} + F_{hs} + F_{rs} + F_o - F_{ai} - F_v \quad (2)$$

式中, 斥力有: 层间阳离子水合力 (F_{hi}), 晶层表面水合力 (F_{hs}), 晶层间静电斥力 (F_{rs}), 渗透压力 (F_o); 引力有: 层间阳离子对晶层的静电引力 (F_{ai}), 范德华力 (F_v)。据此求得总膨胀力变化趋势 (图 11):

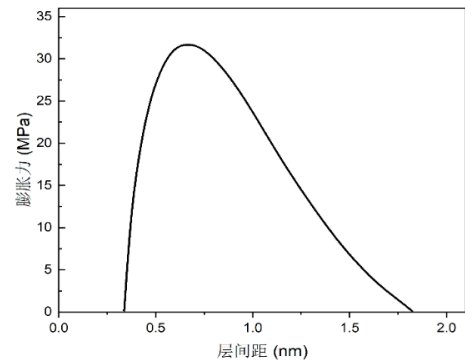


图 11 膨胀力与晶层间距关系^[51]

Fig. 11 The relationship between swelling force and interlayer spacing^[51]

图 11 中, 膨胀力在层间距约 0.75 nm 时达到最大值, 在接近 2 nm 时消失。这与 XRD 测得蒙脱石晶层膨胀阶段的最大晶层间距相当^[8]。

上述模型以经典力学为理论基础, 分别从能量和力角度, 考虑了晶层膨胀阶段各要素间的相互作用, 是目前较为全面的晶层膨胀模型, 预测结果符合实测晶层变化趋势。然而, 在水化初期, 模拟计算结果显示晶层间作用力波动较大^[52, 53]。特别是, 当晶层间距小于两个水分子层厚时 (约 0.6 nm), 两类模型均不能对此进行准确描述。这可能由于模型未考虑水分子与晶层表面形成的氢键, 以及水分子之间的氢键作用。

4.2 双电层膨胀

水化过程中,晶层表面阳离子将重新分布。此时,离子既被带相反电荷的晶层表面所吸引,同时也有脱离表面向浓度较低的溶液中扩散的趋势。Gouy 等人^[54]和 Chapman 等人^[55]首先发现了这种离子分布并进行了理论描述,故被称为 Gouy 层,据此建立的离子在带电荷表面分布模型称为 Gouy-Chapman 模型。对相邻蒙脱石晶层,表面之间的电势与离子分布互相影响,成为双电层,其层间电势为:

$$\int_z^u (2 \cosh y - 2 \cosh u)^{-\frac{1}{2}} dy = -\int_z^u d\xi = -Kd \quad (3)$$

表面电荷密度为:

$$\omega = \sqrt{2n_0 N_A kT \varepsilon_0 \varepsilon_r} (2 \cosh z - 2 \cosh u)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

同时,相邻扩散电层之间产生的双电层斥力:

$$p_r = 2n_0 N_A kT (\cosh u - 1) \quad (5)$$

式(3)、(4)和(5)即为基于 Gouy-Chapman 模型的双电层斥力模型。式中 y 为表面电势, $2d$ 为晶层间距, K 为电解质浓度, u 为中途电势, n_0 为离子浓度, N_A 为阿伏伽德罗常数, ε 为介质的介电常数, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。

但进一步研究发现, Gouy-Chapman 模型无法准确反映离子实际分布。为此, Stern^[56]研究发现,在带电荷表面,第一层反离子因静电引力或化学吸附而被固定在表面附近,形成紧密的电荷层—Stern 层,且 Stern 层离子几乎不可移动,仅在 Stern 层之外的离子分布符合 Gouy-Chapman 理论。随后,考虑到 Gouy 层和 Stern 层中的离子水合后具有不同半径, Grahame^[57]又将 Stern 层进一步划分为内、外 Holmhtz 层。这种分层能识别晶层和阳离子之间的专性吸附^[21], 故比 Gouy-Chapman-Stern 模型更能准确地反映晶层表面的双电层构造,相应模型被称为 Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG) 理论模型。

Derjaguin 等人^[58]和 Verwey 等人^[59]则在 Gouy-Chapman 双电层斥力模型基础上,进一步考虑晶层间范德华引力作用,以解释胶体稳定性,形成了著名的 DLVO 理论。通过 Gouy-Chapman 理论在高表面电势、高离子浓度及实际离子尺寸条件下的适用性实验检验, Bolt^[60]认为,其双电层理论中应继续增加离子间库仑相互作用能、离子在电场中极化能和离子之间的非库仑作用引起的排斥能。范奥尔芬^[21]认为,这一修正在离子交换过程中尤其重要。然而, Tiziana 等人^[61]在利用 DLVO 理论解释蒙脱石胶体稳定性时发现,该理论忽略了蒙脱石晶层端部产生的 pH 依赖性电荷的影响,导致其无法预测 pH 依赖的蒙脱石胶体稳定性。

基于 GCSG 模型,贾景超^[51]考虑了带电表面及离

子周围水分子定向排列的实情,引用基于极化理论的水合力模型,建立了基于 GCSG 模型的双电层膨胀模型,再通过模型计算的晶层间距-膨胀力关系与实测值^[62]对比,发现该模型能很好描述双电层膨胀过程。

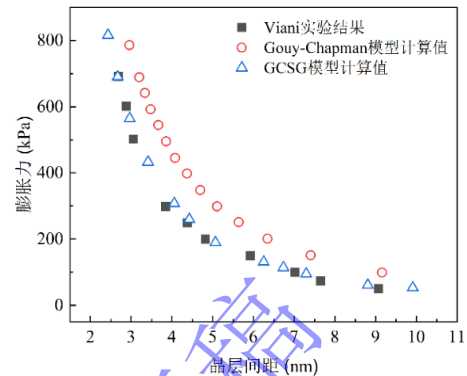


图 12 Otay 粘土晶层间距与层间膨胀力关系 (修正贾景超^[51])

Fig. 12 The relationship between swelling force and interlayer spacing of Otay clay (adapted from Jia Jingchao^[51])

利用 Viani 等人^[63]实测的 Otay 土的晶层间距与膨胀力关系,计算对比发现(图 12),GCSG 模型和 Gouy-Chapman 模型计算的晶层间距与膨胀力关系均符合实测值的变化规律,但 GCSG 计算值显然与实验数据更为吻合。

综上所述,基于 Gouy-Chapman 理论及修正的 GCSG 等模型,可较为准确地描述晶层间膨胀过程。需要说明的是,GCSG 模型对实验结果描述较为理想,但该实验膨胀力并非由晶层主动吸水膨胀产生,其准确性有待验证。同时,蒙脱石矿物自身的特殊性仍对模型的应用造成挑战,如考虑端部对 pH 变化的响应等。

5 结 论

蒙脱石具有由硅氧四面体层和铝氧八面体层按 2:1 比例组成的层状结构,其晶层两侧均为 Si-O 基面,呈现显著的吸水膨胀和失水收缩特性;晶层表面分布着六方氧环等多种差异化的活性吸附位点,后者可通过调控水分子取向和吸附势能垒,形成逐层吸附,进而决定水分子在晶体表面的动态吸附行为。

蒙脱石晶层外表面及端面均具备水分子吸附能力,但吸附机制差异显著。Si-O 表面为疏水表面,但因晶层负电荷、六方氧环中暴露的羟基及表面阳离子等,层叠体外表面可呈现极强的水分子吸附能力;端面吸附区域小,但通过羟基及特殊状态原子与水分子形成氢键网络,促使水分子优先在端面吸附、聚集,以利水分子克服晶层间能垒并进入层间。

厘清水分子进入晶层间的过程是揭示分子尺度的

蒙脱石水化启胀机制关键。水化开始后, 水分子优先吸附和聚集在结构端面, 直至克服晶层端面的相互作用能垒, 进入晶层间; 同时, 随着水分子持续侵入, 层间主导作用逐渐由静电引力转为水合作用, 晶层间吸引作用持续减弱直至消失, 最终堆叠结构稳定性达到临界状态。

基于 Gouy-Chapman 理论及修正的 GCSG 等模型, 可较为准确地描述晶层间膨胀过程。但模型建立过程中未能充分考虑对粘土-阳离子-水分子体系中耦合作用, 导致其存在适用情况单一、模型精度不足等缺陷。

总之, 膨胀性粘土微观结构及其膨胀机制研究取得了显著进展, 但寻求新型直接观测手段, 以进一步查明表面活性位点对水分子吸附的影响规律; 在经典

力学的晶层膨胀模型中, 引入量子力学理论, 以充分考虑包括氢键在内的各要素之间相互作用, 提升模型精度及可靠性等应该是未来研究的重点。

利益冲突声明/Conflict of Interests: 所有作者声明不存在利益冲突。All authors disclose no relevant conflict of interest.

作者贡献/Authors' Contributions: 胡智飞、叶为民参与论文的写作和修改; 王琼、陈永贵对论文提出修改意见。所有作者均阅读并同意最终稿件的提交。The manuscript was drafted and revised by HU Zhifei and YE Weimin; WANG Qiong and CHEN Yonggui put forward revision suggestions for this paper. All the authors have read the last version of paper and consented for submission.

参考文献:

- [1] IKEDA M, TATSUYUKI Y, TOSHIHIRO M, et al. Montmorillonite-Supramolecular Hydrogel Hybrid for Fluorocolorimetric Sensing of Polyamines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 1670-73.
- [2] HUANG K, ROWE P, CHI C, et al. Cation-controlled wetting properties of vermiculite membranes and its promise for fouling resistant oil-water separation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 1097.
- [3] NARAYANAN N, KUMAR A, CUI R H, et al. Overview of the adsorption and transport properties of water, ions, carbon dioxide, and methane in swelling clays[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2021, 5: 2599-611.
- [4] Zhao N F, Ye W M, Chen B, et al. Investigation on unsaturated critical state and Hvorslev surface of compacted bentonite under high suction conditions[J]. *Engineering Geology*, 2019, 259: 105204.
- [5] 刘樟荣, 叶为民, 张召, 等. 膨润土颗粒混合物的堆积性质与水-力特性研究进展[J]. *工程地质学报*, 2020, 28 (2): 294-305. (LIU Zhang-rong, YE Wei-min, ZHANG Zhao, et al. A review on packing and hydro-mechanical behaviour of bentonite pellet mixtures[J]. *Journal of engineering geology*, 2020, 28 (2): 294-305. (in Chinese))
- [6] LIU X D, TOURNASSAT C, GRANGEON S, et al. Molecular-level understanding of metal ion retention in clay-rich materials[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2022, 3: 461-76.
- [7] Norrish, K. Crystalline swelling of montmorillonite: manner of swelling of montmorillonite[J]. *Nature*, 1954, 173: 2.
- [8] WANG H L; Komine H. Gotoh, T. A swelling pressure cell for X-ray diffraction test[J]. *Géotechnique*, 2022, 72: 12.
- [9] Blattmann T M, Michael P. BET-based mineral surface area quantification comparing nitrogen with water[J]. *Applied Clay Science*, 2024, 258: 107477.
- [10] WANG G F, RAN L Y, XU J, et al. Technical development of characterization methods provides insights into clay mineral-water interactions: A comprehensive review[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 206: 106088.
- [11] SONG X Y, ZHANG Z. Determination of clay-water contact angle via molecular dynamics and deep-learning enhanced methods[J]. *Acta Geotechnica*, 2022, 17: 511-25.
- [12] WEI S J, LI Y C, SHEN P, et al. 2023. Molecular force mechanism of hydrodynamics in clay nanopores[J]. *Journal of zhejiang university-science A*, 2023, 4: 817-27.
- [13] MI F Y, HE Z, CHEN L W. Molecular dynamics simulation on methane hydrate formation in clay nanopores of edge surfaces[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 243: 107069.
- [14] RICHARD D, RENDTORFF N M. Kaolin group minerals under pressure: The study of their structural and electronic properties by DFT methods[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 219: 106444.
- [15] 凌云嘉, 陈军, 孙宇, 等. 十二胺在 Fe²⁺掺杂高岭石层面吸附的密度泛函研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2023, 52: 596-606. (LING Yun-jia, CHEN Jun, SUN Yu, et al. DFT calculations on the adsorption of dodecylamine on surface of Fe²⁺-doped kaolinite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2023, 52: 596-606. (in Chinese))
- [16] DESDION Q, BESSAC F, HOYAU S. Atrazine Desorption Mechanism from an Hydrated Calcium Montmorillonite—A DFT Molecular Dynamics Study[J]. *International Journal of*

- Molecular Sciences, 2024, 25: 1604.
- [17] MITCHELL J K. 2005. Fundamentals of Soil Behavior[M]. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [18] CASES J M, BEREND I, FRANCOIS M, et al. 1992. Fluid-swelling clays interaction entre fluide et argile gonflante[J]. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 1992, 47: 7.
- [19] GUO J, MENG X Z, CHEN J, et al. 2014. Real-space imaging of interfacial water with submolecular resolution[J]. Nature Materials, 2014, 13: 184-89.
- [20] PENG J B, GUO J, HAPALA P, et al. Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy[J]. Nature Communications, 2018, 9: 122.
- [21] H·范·奥尔芬著, 许冀泉等译. 粘土胶体化学导论[M]. 北京, 农业出版社, 1982. (OLPHEN H V, Introduction to clay colloid chemistry, New York, A wiley-Interscience Publication, 1977.)
- [22] 木留华. 水分子通过水合阳离子- π 作用对若干碳基纳米材料特性影响的理论研究[D]. 中国科学院大学, 2022. (Mu Lihua, Theoretical study on the effects of water molecules on the properties of several carbon-based nanomaterials via hydrated cation- π interactions[D]. University of chinese academy of sciences, 2022. (in Chinese))
- [23] BERGHOUT A, TUNEGA D, ZAOU I A. Density Functional Theory (DFT) Study of The Hydration Steps of $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -Exchanged Montmorillonites[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, 58: 174-87.
- [24] 张云龙, 项伟, 黄伟, 等. 钠基蒙脱土水合演化机制[J]. 岩土力学, 2019, 40 (11) : 4391-4400. (ZHANG Yun-long, XIANG Wei, HUANG Wei, et al. Hydration evolution mechanism of sodium montmorillonite[J]. Rock and Soil Mechanics, 2019, 40 (11) : 4391-4400. (in Chinese))
- [25] CASES J M, BEREND I, FRANCOIS M. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite.3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, 45: 8-22.
- [26] LIU X D, LU X C. A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45: 6300-6303.
- [27] 刘丽斌. 2022. 重金属/放射性核素在蒙脱石表面吸附机制的分子动力学研究[D]. 西北农林科技大学, 2022. (LIU Li-bin, Computational simulation of interaction mechanism between heavy metals/radionuclides and montmorillonite at different interfaces[D]. Northwest A & F university, 2022 (in Chinese))
- [28] YALCIN S E, BENJAMIN A L, MERVE Y, et al. Direct observation of anisotropic growth of water films on minerals driven by defects and surface tension[J]. Science Advances, 2020, 6: eaaz9708.
- [29] WHITE G N, ZELAZNY L W. Analysis and Implications of the Edge Structure of Dioctahedral Phyllosilicates[J]. Clays Clay Minerals, 1988, 36: 141-146.
- [30] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and Surface Forces, Elsevier Inc., New York, NY 10010, 2011.
- [31] LIKOS W J, WAYLLACE A. Porosity Evolution of Free and Confined Bentonites during Interlayer Hydration[J]. Clays and Clay Minerals, 2010, 58: 399-414.
- [32] 黄伟. 黏土水合机制及离子固化剂改性机理研究[D]. 中国地质大学, 2018. (HUANG Wei, Hydration mechanism of clay modified by adapting ionic soil stabilizer[D]. China university of geosciences, 2018. (in Chinese))
- [33] KWON K D, NEWTON A G. Structure and stability of pyrophyllite edge surfaces: Effect of temperature and water chemical potential[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2016, 190: 100-14.
- [34] MAXIME P, GREATHOUSE J A, CYGAN R T, et al. Structure of hydrated kaolinite edge surfaces: DFT results and further development of the ClayFF classical force field with Metal-O-H angle bending terms[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123: 11628-38.
- [35] LIU X D, LU X C, MEIJER E J, et al. Atomic-scale structures of interfaces between phyllosilicate edges and water[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012a, 81: 56-68.
- [36] LIU X D, LU X C, WANG R C, et al. Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012b, 92: 233-42.
- [37] CHURAKOV S V. Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite: A first principle study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71: 1130-44.
- [38] ZHANG C, LIU L B, JIA H Z. Molecular dynamics study of the exchange processes of heavy metals into montmorillonite: Characterization of hydrated edge surfaces and dynamic exchange mechanism[J]. Applied Geochemistry, 150: 105587.
- [39] AQVIST J. Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations. Journal of Physical Chemistry [J], 1990, 94: 8021-8024.
- [40] HAO Y, JIA F F, ZHAO Y L, et al. Surface wettability of

- montmorillonite (001) surface as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 148-54.
- [41] KATTI D R, SRINIVASAMURHY L, KATTI K S. Molecular modeling of initiation of interlayer swelling in Na-montmorillonite expansive clay[J]. *Canadian Geotechnical Journal*, 2015, 52: 1385-95.
- [42] HO T A, CRISCENTI L J, GREATHOUSE J A. Revealing Transition States during the Hydration of Clay Minerals[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10: 3704-09.
- [43] ZHENG Y, ZAOU I A, SHAHROUR I. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2011, 51: 177-81.
- [44] KATTI D R, THAPA K B, KATTI K S. The role of fluid polarity in the swelling of sodium-montmorillonite clay: A molecular dynamics and Fourier transform infrared spectroscopy study[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2018, 10: 1133-44.
- [45] LOW P F. Nature and properties of water in montmorillonite-water systems[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1979, 43:651-658.
- [46] PROST R, KOUTIT T, BENCHARA A, Huard E, et al. State and location of water adsorbed on clay minerals: consequences of the hydration and swelling-shrinkage phenomena[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1998, 46(2): 117-131.
- [47] STRAWN D G, SPARKS D L. 1999. The use of XAFS to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science* [J], 1999, 216: 257-269.
- [48] PRADHAN S M, KATTI K S, KATTI D R. Evolution of Molecular Interactions in the Interlayer of Na-Montmorillonite Swelling Clay with Increasing Hydration[J]. *International Journal of Geomechanics*, 2015, 15: 04014073.
- [49] LAIRD D A. Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1996, 44, 553-559 (1996).
- [50] MACEWAN D, WILSON M J. Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: Brindley GW, Brown G, editors. *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*[M]. London, UK: Mineralogical Society. 1980, P197-248.
- [51] 贾景超. 膨胀土膨胀机理及细观膨胀模型研究[D]. 大连理工大学, 2010. (JIA Jing-chao, Study on the swelling mechanism and mesomechanical swelling model of expansive soils, 2010. (in Chinese))
- [52] CHAVEZ P M, VAN W K, PABLO L D, et al. Monte Carlo simulations of Wyoming sodiummontmorillonite hydrates[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2001, 114: 1405-1413.
- [53] SHROLL R M, SMITH D E. Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble. Application to clay mineral swelling[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(19): 9025-9033.
- [54] GOUY G, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte[J]. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*, 1910, 9: 457-468.
- [55] CHAPMAN D L, A contribution to the theory of electrocapillarity[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*[J]. 1913, 25, 475-481.
- [56] Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht[J]. *Zeitschrift für elektrochemie*, 1924, 30(21-22), 508-516.
- [57] Grahame D C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity[J]. *Chemical Reviews*. 1947, 41(3). 441-501
- [58] DERJAGUIN B V, LANDAU L D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes[J]. *Acta Physicochimica URSS*, 1941, 14, 633-662.
- [59] VERWEY J W, Overbeek J. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1948.
- [60] BOLT G H. Analysis of the validity of the Gouy-Chapman theory of the electric double layer[J]. *Journal of Colloid Science*, 1955, 10 (2): 206-218.
- [61] TIZIANA M, ADELL A. On the Applicability of DLVO Theory to the Prediction of Clay Colloids Stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 230 (1) , 150-156.
- [62] ZHANG F S, LO P F, ROTH C B. Effects of monovalent, exchangeable cations and electrolytes on the relation between swelling pressure and interlayer distance in montmorillonite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1995, 173(1): 34-41.
- [63] VIANI B E, LOW P F, ROTH C B. Direct measurement of the relation between interlayer force and interlayer distance in the swelling of montmorillonite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1983, 96(1), 229-244.