

Cs⁺在叶蜡石 (001)、(100) 和 (010) 表面 吸附的第一性原理研究

陈忠村^{1,2}, 王禹齐¹, 喻晨曦¹, 吴雨霏¹, 陈旭谋¹, 牟海彬¹, 赵耀林^{1,*}

1. 西安交通大学核科学与技术学院, 陕西 西安 710049; 2. 中广核研究院有限公司, 广东 深圳 518000

摘要: 采用第一性原理计算, 系统研究了 Cs⁺在叶蜡石各表面的吸附机理。研究表明, Cs⁺在叶蜡石硅氧烷 (001) 面的吸附能为 -0.540~-0.348 eV, 其中硅氧六元环中心位点对 Cs⁺的固化效果最为显著。差分电荷密度和 Bader 电荷分析显示, 部分电子从 Cs⁺转移到了表面氧原子。在叶蜡石 (100) 和 (010) 端面, Cs⁺吸附稳定性受周边氧、氢原子配位环境控制。与叶蜡石 (001) 基面相比, Cs⁺在叶蜡石 (010) 和 (100) 端面的吸附构型表现出更高的稳定性。本研究为阐明叶蜡石对放射性 Cs⁺的固定机制及其在放射性污染治理中的应用提供了理论依据。

关键词: 叶蜡石; Cs⁺; 吸附; 基面; 端面

中图分类号: TL942.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-9950(2025)06-0686-09

doi: 10.7538/hhx.2025.47.06.0686

Adsorption of Cs⁺ on Pyrophyllite (001), (100) and (010) Surfaces: A First Principles Study

CHEN Zhong-cun^{1,2}, WANG Yu-qi¹, YU Chen-xi¹, WU Yu-fei¹,

CHEN Xu-mou¹, MOU Hai-bin¹, ZHAO Yao-lin^{1,*}

1. School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. China Nuclear Power Technology Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518000, China

Abstract: Due to the long half-life, high fission yield and elevated radiotoxicity, ¹³⁷Cs is considered as one of the most critical radionuclides in deep geological waste disposal and remediation of radioactive contamination. In this paper, the adsorption behavior of Cs⁺ on pyrophyllite surfaces has been investigated using the first-principles method. First, Cs⁺ adsorption at distinct sites on the pyrophyllite (001) basal surface was compared to elucidate the interaction mechanism. Next, Bader charge analysis was employed to identify the origin of different adsorption behaviors on pyrophyllite and kaolinite siloxane surfaces. Finally, the adsorption of Cs⁺ on the (100) and (010) edge surfaces of pyrophyllite was examined. First-principles calculations indicate that Cs⁺ can be adsorbed on the (001) basal surface in the form of mono-, bi-, and tri-dentate complexes, with adsorption energies from -0.540 eV to -0.348 eV. The hollow site at the center of six-membered ring is the most favorable for immobilizing Cs⁺. The charge density difference and Bader charge analysis reveal a small charge polarization of Cs⁺ and surface oxygen atoms. On the

收稿日期: 2025-07-09; 修订日期: 2025-11-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(12375350)

* 通信联系人: 赵耀林

(100) edge surface, the strongest binding (-1.002 eV) occurs adjacent to $\equiv\text{Al}(\text{OH}_2)$ groups, whereas attachment near $\equiv\text{Si}(\text{OH})$ groups is relatively weaker (-0.527 eV). For the (010) edge surface, multidentate complexes are formed at the H_1 and H_2 cavities with energies of -1.049 eV and -0.679 eV, respectively. Compared with (001) basal surface, the adsorption configurations of Cs^+ on (010) and (100) edge surfaces are more stable. The adsorption stability of Cs^+ on edge surfaces is closely related to the distribution of oxygen and hydrogen atoms surrounding the adsorption sites. Specifically, the more oxygen atoms and the fewer hydrogen atoms near the adsorption sites, the more stable the adsorption configuration. These findings provide a quantitative basis for exploiting pyrophyllite edge sites in Cs^+ immobilization strategy.

Key words: pyrophyllite; Cs^+ ; adsorption; basal surface; edge surface

由于化学性质稳定、比表面积大且吸附性能良好, TOT型黏土矿物在高效废物深地质处置和放射性土壤污染治理中发挥着关键的固化作用^[1-2]。这类黏土矿物属于硅铝酸盐, 例如叶蜡石(化学结构式: $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$)由中间的铝氧八面体片层与两侧的硅氧四面体片层通过共价键连接构成。叶蜡石在页岩气开发、碳捕集与封存等领域具有重要应用价值^[3-4], 同时也可用于去除水溶液中的有机污染物和金属离子^[5-8]。由于叶蜡石层间不存在类质同象置换, 因此是研究TOT型黏土结构特性的理想简化模型。

^{137}Cs 具有半衰期长(约为30.1 a)、裂变产额高、在水中溶解性强且迁移性高的特点, 因此在土壤放射性污染治理和深地质处置中备受关注^[9-14]。尽管吸附实验可获得吸附容量等信息, 但难以揭示 Cs^+ 在黏土矿物结构中的局部构型, 从而限制了实验结果的机理解释^[15-16]。此外, 实验手段在原子尺度上直接研究黏土矿物特定晶面与 Cs^+ 的相互作用仍面临较大挑战。随着计算化学与高性能计算的发展, 第一性原理与分子动力学等方法已广泛应用于叶蜡石吸附机制研究^[17-21]。例如, Ulian等^[20]采用从头算分子动力学模拟发现, 叶蜡石(001)表面因疏水性, 对水分子的吸附能力较弱, 但随着水分子数量增加, 表面仍可形成二聚体或三角簇结构。Li等^[4]采用分子动力学研究了 CO_2 在叶蜡石孔隙的吸附与扩散行为, 结果表明 CO_2 在叶蜡石表面的吸附具有明显方向性, 且孔隙中水分子的存在既促进其吸附, 又抑制其扩散。除了(001)基面外, 叶蜡石还存在(110)、(100)、(010)与(130)四种端面^[21-22], 其0 K表面能依次为1.6、1.9、5.4、5.7 meV/Å²(1 Å=0.1 nm), 且已被证实具有较高的反应活性^[23-25]。Kremleva

等^[21]基于第一性原理研究发现, 叶蜡石(110)与(010)端面对铀酰离子(UO_2^{2+})具有显著的吸附能力。迄今为止, Cs^+ 与叶蜡石端面相互作用的模拟研究仍鲜有报道。

本工作拟采用第一性原理方法系统研究 Cs^+ 在叶蜡石(001)基面、(100)端面与(010)端面的吸附行为。首先, 针对 Cs^+ 在叶蜡石(001)基面不同位点的吸附行为进行对比, 阐明 Cs^+ 的择优吸附机制。其次, 基于局部电荷解释 Cs^+ 在叶蜡石和高岭石硅氧烷表面的吸附差异。最后, 选择表面能差异显著的(100)和(010)端面进行对比, 以阐明不同端面对 Cs^+ 吸附行为的影响机制。本研究结果拟为预测层状硅铝酸盐矿物表面 Cs^+ 的择优吸附位点提供理论依据。

1 计算方法

本工作的第一性原理计算采用VASP软件^[26-27], 价电子与离子实相互作用采用PAW势^[28], 电子间交换关联作用采用GGA-PBE方法^[29], 力与能量的收敛条件分别为0.02 eV/Å和 1×10^{-5} eV。在计算过程中, 将Cs的 $5s^25p^66s^1$ 、Cl的 $3s^23p^5$ 、Al的 $3s^23p^1$ 、Si的 $3s^23p^2$ 、O的 $2s^22p^4$ 和H的 $1s^1$ 电子视为价电子, 其余电子视为芯电子。布里渊区的积分采用M-P方法^[30], 结构优化采用的k点网格为 $2 \times 2 \times 1$, 采用高斯展宽方法(展宽取0.15)。

基于XRD实验结果^[31]构建叶蜡石的晶体结构。采用不同平面波截断能对叶蜡石单胞进行结构优化, 计算得到了总能、体积及晶格常数等结果列于表1。由表1可知, 截断能高于500 eV时总能趋于收敛, 晶格常数计算值与实验值的偏差低于0.5%, 故选取500 eV作为平面波截断能。对于叶蜡石(001)基面, 采用了 $2 \times 2 \times 1$ 超胞结构;

表1 叶蜡石晶格常数计算值与实验值的对比

Table 1 Comparison of calculated lattice constants of pyrophyllite with experimental data

| 截断能 E_{cut}/eV | 总能 $E_{\text{total}}/\text{eV}$ | 体积 $V/\text{\AA}^3$ | 晶格常数 | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| | | | $a/\text{\AA}$ | $b/\text{\AA}$ | $c/\text{\AA}$ | $\alpha/(\text{^\circ})$ | $\beta/(\text{^\circ})$ | $\gamma/(\text{^\circ})$ |
| 400 | -300.80 | 409.54 | 5.113 | 8.883 | 9.183 | 90.85 | 100.85 | 89.81 |
| 420 | -300.15 | 417.34 | 5.139 | 8.926 | 9.263 | 90.88 | 100.77 | 89.81 |
| 440 | -299.52 | 416.72 | 5.146 | 8.941 | 9.219 | 90.88 | 100.73 | 89.84 |
| 460 | -299.55 | 426.60 | 5.167 | 8.973 | 9.364 | 90.90 | 100.66 | 89.81 |
| 480 | -299.43 | 428.39 | 5.173 | 8.985 | 9.379 | 90.90 | 100.61 | 89.80 |
| 500 | -299.41 | 429.40 | 5.175 | 8.988 | 9.393 | 90.88 | 100.59 | 89.81 |
| 520 | -299.40 | 428.59 | 5.175 | 8.987 | 9.376 | 90.86 | 100.58 | 89.81 |
| 540 | -299.41 | 423.44 | 5.164 | 8.972 | 9.301 | 90.90 | 100.67 | 89.83 |
| 实验值 ^[31] | | 425.16 | 5.160 | 8.966 | 9.347 | 91.18 | 100.46 | 89.64 |

(100)和(010)端面的计算则采用 $2\times 1\times 1$ 结构。

为了减小周期性边界条件引入的镜像相互作用, slab模型中设置了厚度为 25 \AA 的真空层。由于VASP软件在处理带电体系时存在能量计算误差,模拟体系需保持电中性^[32]。为此,在距离表面 12.5 \AA 的真空层中部引入一个 Cl^- 作为反离子,并在模拟过程中将其位置固定。该设置不仅满足体系电中性要求,同时由于 Cl^- 与表面相距较远,可忽略其对吸附体系的影响^[33-34]。为评估 Cs^+ 在表面不同位点的吸附稳定性,本工作采用式(1)计算各体系的吸附能(E_{ads}):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{total}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

式中: E_{total} 是体系弛豫后的总能, eV; E_{slab} 是平板模型的能量, eV; $E_{\text{adsorbate}}$ 代表吸附质的能量, eV。吸附能为负值代表该过程是放热的,且其绝对值越大,说明吸附构型越稳定。

2 结果与分析

2.1 Cs^+ 在叶蜡石(001)基面的吸附

叶蜡石是TOT型黏土矿物,两侧的(001)基面由硅氧四面体组成,结构示于图1(a)。如图1(a)

所示,叶蜡石硅氧烷表面仅暴露Si和O两种原子,其中与 Cs^+ 存在直接作用的为表面氧。按照氧原子的局部结构,表面吸附位点可分成顶位(top)、桥位(bridge)与洞位(hollow)三类。本工作结合局部氧环境及配位数,共筛选6个代表性初始吸附位点:1个top位(T_1)、2个bridge位(B_1 、 B_2)和3个hollow位(H_1 、 H_2 、 H_3),具体分布如图1(b)所示。高岭石的硅氧烷面与叶蜡石的结构相似,在文献[35-36]中也采用相同位点研究了金属离子在高岭石硅氧烷面的吸附,进一步说明了本工作吸附位点选取的合理性。

图2展示了 Cs^+ 在叶蜡石(001)基面的稳定吸附构型,表2总结了吸附前后 Cs^+ 的位置、吸附能及几何结构参数。数据分析表明: Cs^+ 在 T_1 、 B_1 、 H_1 和 H_3 位点均可形成稳定吸附构型;而在 H_2 和 B_2 位点未能稳定吸附,最终迁移至 H_3 位点。在 T_1 位点, Cs^+ 与表面一个氧原子配位, $\text{Cs}-\text{O}$ 键长为 3.403 \AA ,表现为单齿表面配位模式;在 B_1 位点, Cs^+ 与两个氧原子配位, $\text{Cs}-\text{O}$ 键长分别为 3.478 \AA 和 3.446 \AA ,形成双齿配位构型;在 H_1 和 H_3 位点, Cs^+ 与三个氧原子配位,形成了三齿表面配合物。其中, H_3 位点

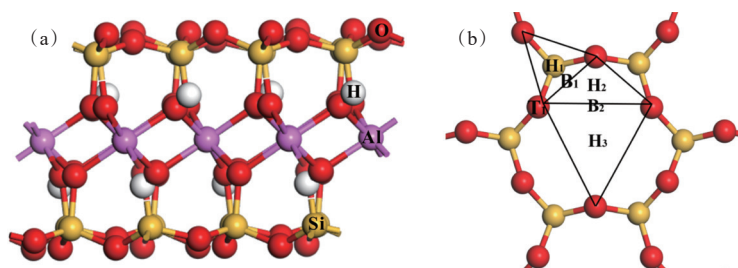


图1 叶蜡石结构(a)及其硅氧烷表面的吸附位点(b)

Fig. 1 Pyrophyllite structure(a) and adsorption sites on its siloxane surface(b)

的 Cs—O 键长 (3.281、3.303 Å 和 3.260 Å) 均短于 H₁ 位点 (3.537、3.541 Å 和 3.751 Å), 显示出更强的相互作用。Cs⁺在 T₁、B₁ 和 H₁ 位点的吸附能分别为 -0.348、-0.361 eV 和 -0.350 eV, 而 H₃ 位点的吸附能介于 -0.540~ -0.527 eV 之间, 表明其吸附稳定性更高。综合几何结构参数与吸附能可知,

(001) 基面吸附位点周围的氧原子配位数及 Cs—O 键长共同决定了吸附构型的稳定性: 配位氧原子数量越多, Cs—O 键长越短, Cs⁺的吸附越稳定。分子动力学模拟^[19]表明, Cs⁺能够以外层表面配合物的形式吸附在叶蜡石硅氧烷表面, 与本工作计算结果相吻合。

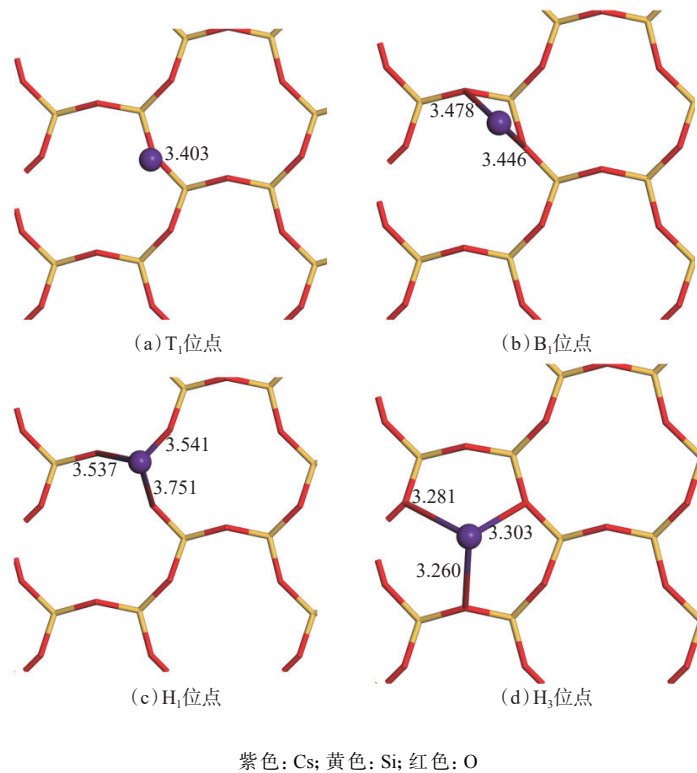


图 2 Cs⁺在叶蜡石 (001) 基面的稳定吸附构型

Fig. 2 Adsorption configurations of Cs⁺ on pyrophyllite (001) basal surface

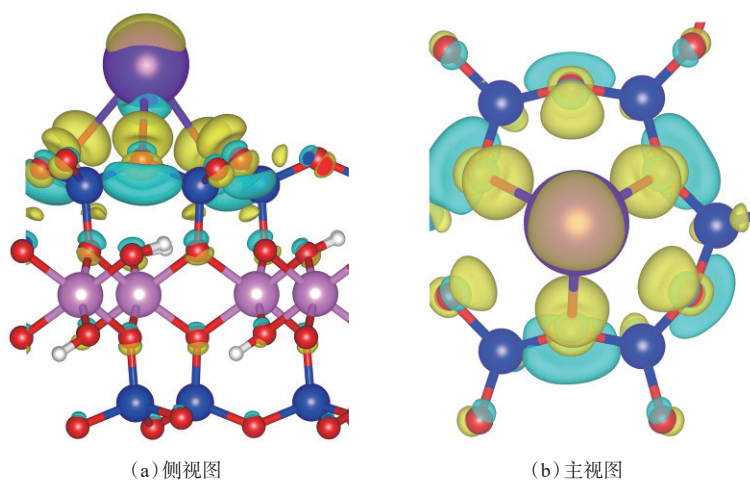
表 2 Cs⁺在叶蜡石 (001) 基面不同位点的吸附能、键长和 Bader 电荷

Table 2 Adsorption energies, structural parameters, and Bader charges of Cs⁺ at various sites on pyrophyllite (001) basal surface

| 初始位置 | 最终位置 | 吸附能 E_{ads}/eV | 键长 $d_{\text{Cs-O}}/\text{Å}$ | Bader 电荷 $Q_{\text{Cs}}/ e $ | 电荷转移量 $\Delta Q_{\text{Cs}}/ e $ |
|----------------|----------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| T ₁ | T ₁ | -0.348 | 3.403 | 0.792 | 0.278 |
| B ₁ | B ₁ | -0.361 | 3.478, 3.446 | 0.795 | 0.281 |
| B ₂ | H ₃ | -0.527 | 3.298, 3.283, 3.246 | 0.888 | 0.374 |
| H ₁ | H ₁ | -0.350 | 3.537, 3.541, 3.751 | 0.787 | 0.273 |
| H ₂ | H ₃ | -0.540 | 3.293, 3.266, 3.319 | 0.888 | 0.374 |
| H ₃ | H ₃ | -0.531 | 3.281, 3.303, 3.260 | 0.884 | 0.370 |

为进一步揭示 Cs⁺在叶蜡石基面的吸附机理, 以基面的 H₃ 位点为例, 计算了 Cs⁺在叶蜡石硅氧烷面的差分电荷密度。图 3 给出了 Cs⁺在 H₃ 位点吸附前后的差分电荷密度, 等值面为 0.001 e/Bohr³, 图中浅蓝色和黄色区域分别代表电子的

损耗和聚集。从图 3 可知, 与 Cs⁺相邻的表面氧原子周围出现显著电子聚集, 而 Cs⁺所在区域则表现出电子损耗, 表明吸附过程伴随 Cs 和 O 的微弱电荷重排与电荷极化, 静电作用为主导稳定因素。此外, 采用 Bader 方法^[37] 计算了 Cs⁺在叶蜡石硅氧



紫色: Cs; 蓝色: Si; 粉色: Al; 红色: O; 白色: H

图3 Cs⁺在叶蜡石基面H₃位点吸附前后的差分电荷密度

Fig. 3 Charge density difference of Cs⁺ adsorbed at H₃ site on pyrophyllite basal surface before and after adsorption

烷表面各吸附位点的电荷转移量,结果列于表2。吸附前,孤立的Cs⁺局部电荷值为0.514|e|;吸附后,T₁、B₁和H₂位点的Cs⁺电荷分别升至0.792|e|、0.795|e|和0.787|e|,而H₃位点Cs⁺电荷增至0.884~0.888|e|。电荷增量与吸附能呈正相关,Cs⁺向表面转移的电子越多,吸附越稳定,与H₃位点具有最大吸附能的结论一致。

第一性原理计算结果^[36]表明,Cs⁺在高岭石硅氧烷面的吸附能介于-1.67~-1.41 eV之间,其局部电荷为0.900~0.942|e|。尽管叶蜡石与高岭石的硅氧烷面结构相似,但上述计算结果^[36]显示,Cs⁺在叶蜡石硅氧烷面的吸附强度弱于高岭石,表现为吸附能绝对值更低、局部电荷更小。为揭示这一差异,本工作分别计算了Cs⁺吸附前叶蜡石与高岭石硅氧烷面的表面氧局部电荷(图4)。由图4可知,叶蜡石硅氧烷表面氧原子的电荷平均值为-1.592|e|,而高岭石硅氧烷表面氧原子的电荷平

均值为-1.595|e|,表明后者具有更强的表面电负性。该差异源于二者基面结构的本质不同:高岭石为TO型层状结构,一侧为羟基化的铝氧面,另一侧是不含氢的硅氧烷面,导致两侧电荷分布不对称;而叶蜡石为TOT结构,两侧为结构对称的硅氧烷面,电荷分布较均匀。因此,叶蜡石硅氧烷面负电性较弱,对Cs⁺的静电吸引力降低,吸附能力相应减弱。

2.2 Cs⁺在叶蜡石(100)端面的吸附

已有研究^[23]表明,在高羟基化条件下,叶蜡石(100)端面可形成≡Al(OH)、≡Al(OH₂)和≡Si(OH)等表面羟基基团。表3总结了Cs⁺在叶蜡石(100)端面不同位点的吸附能、关键几何参数及局部电荷,其稳定吸附构型示于图5。如图5所示,当Cs⁺吸附于≡Al(OH₂)位点时,与两个Al—OH₂基团中的氧原子形成Cs—O键,键长分别为3.188 Å和3.089 Å。同时,—OH₂基团上的两

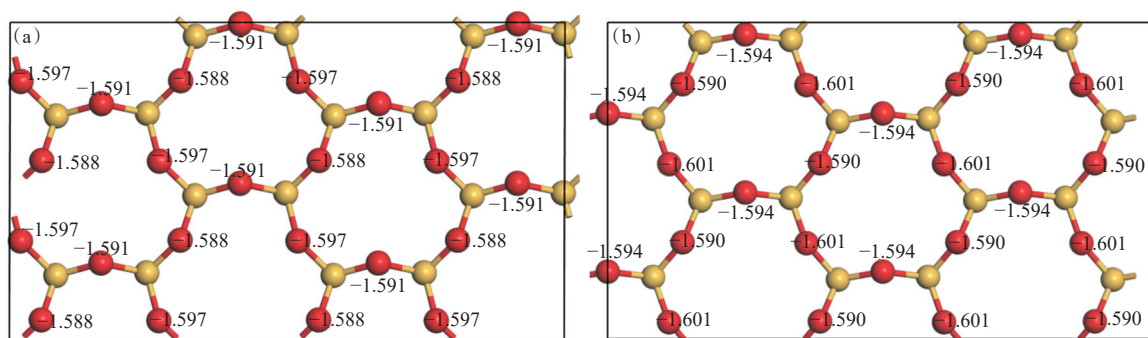


图4 叶蜡石(a)和高岭石(b)硅氧烷面氧原子的Bader电荷

Fig. 4 Bader charges of oxygen atoms on siloxane surfaces of pyrophyllite(a) and kaolinite(b)

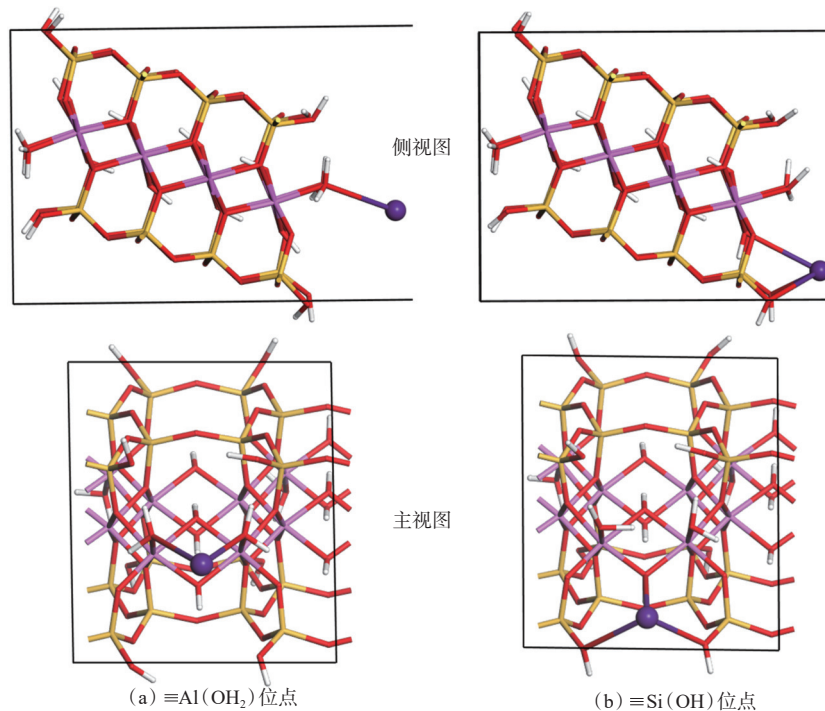
个氢原子均朝向远离 Cs⁺的方向移动。在≡Si(OH)位点, Cs⁺除与两个 Si—OH 基团的氧原子形成 Cs—O 键(键长分别为 3.111 Å 和 3.164 Å), 还与两个 ≡Al(OH₂) 基团的桥氧形成 Cs—O 键(键长为 3.203 Å), 从而构建更为稳定的配位环境。此外, Cs⁺在≡Al(OH)位点附近亦可形成稳定吸附构型, 其局部配位环境与在≡Si(OH)位点相似, 但吸附强度略低, 进一步说明表面羟基类

型对吸附行为具有显著调控作用。对比 Cs⁺在≡Si(OH)位点的吸附能(-1.002 eV)与≡Al(OH₂)位点的吸附能(-0.527 eV), 可知前者更有利于 Cs⁺的吸附。同时, 吸附后 Cs⁺的局部电荷在≡Al(OH₂)和≡Si(OH)位点分别为 0.728 |e| 和 0.866 |e|, 其大小顺序与吸附能一致, 进一步佐证了≡Si(OH)位点更强的电荷转移能力与吸附稳定性。

表3 Cs⁺在叶蜡石(100)端面不同位点的吸附能、键长和 Bader 电荷

Table 3 Adsorption energies, structural parameters, and Bader charges of Cs⁺ at various sites on pyrophyllite (100) edge surface

| 吸附位点 | 吸附能 E_{ads}/eV | 键长 $d_{\text{Cs-O}}/\text{Å}$ | 局部电荷 $Q_{\text{Cs}}/ e $ | 电荷转移量 $\Delta Q_{\text{Cs}}/ e $ |
|-----------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| ≡Al(OH ₂) | -0.527 | 3.188, 3.089 | 0.728 | 0.214 |
| ≡Si(OH) | -1.002 | 3.111, 3.164, 3.203 | 0.866 | 0.352 |



紫色: Cs; 黄色: Si; 粉色: Al; 红色: O; 白色: H

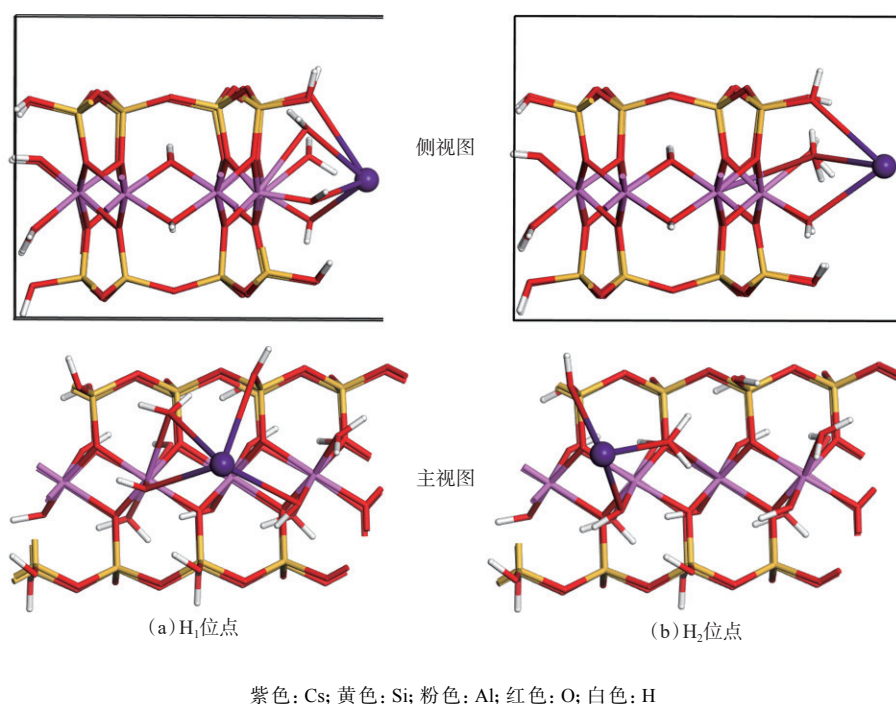
图5 Cs⁺在叶蜡石(100)端面的稳定吸附构型

Fig. 5 Adsorption configurations of Cs⁺ on pyrophyllite (100) edge surface

2.3 Cs⁺在叶蜡石(010)端面的吸附

图6展示了Cs⁺在叶蜡石(010)端面的稳定吸附构型, 其吸附能、几何结构参数和局部电荷等数据列于表4。由图6可知, Cs⁺倾向于吸附在叶蜡石表面Al原子附近的空位区域, 主要存在两种稳定吸附位点(分别标记为H₁和H₂)。在H₁位点, Cs⁺吸附在叶蜡石表面两个Al原子的中间位置附近, 与两个≡Al(OH)及一个≡Al(OH₂)基团

形成相互作用, 还与相邻Si原子的—OH形成Cs—O键(键长为3.274 Å)。在H₂位点, Cs⁺分别与≡Al(OH)及≡Al(OH₂)基团形成Cs—O键(键长为3.035 Å和3.088 Å), 同时与相邻Si原子的—OH基团产生相互作用(键长为3.313 Å), 形成三齿配合物。由表4数据可知, Cs⁺在H₁位点和H₂位点的吸附能分别为-1.049 eV和-0.679 eV, 表明其在H₁位点的吸附更为稳定。这一差异可归

图6 Cs⁺在叶蜡石(010)端面的稳定吸附构型Fig. 6 Adsorption configurations of Cs⁺ on pyrophyllite (010) edge surface表4 Cs⁺在叶蜡石(010)端面不同位点的吸附能、键长和Bader电荷Table 4 Adsorption energies, structural parameters, and Bader charges of Cs⁺ at various sites on pyrophyllite (010) edge surface

| 吸附位点 | 吸附能 E_{ads}/eV | 键长 $d_{\text{Cs-O}}/\text{\AA}$ | 局部电荷 $Q_{\text{Cs}}/ e $ | 电荷转移量 $\Delta Q_{\text{Cs}}/ e $ |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| H ₁ | -1.049 | 2.947, 3.135, 3.274, 3.533 | 0.897 | 0.383 |
| H ₂ | -0.679 | 3.035, 3.088, 3.313 | 0.815 | 0.301 |

由于H₁位点提供了更多的含氧配位基团,从而增强了Cs⁺与叶蜡石表面之间相互作用。此外,吸附后Cs⁺在两个位点的局部电荷分别为0.897|e|和0.815|e|,说明在H₁位点Cs⁺与叶蜡石表面之间发生了更显著的电荷转移。这种现象与吸附能的分析结果一致,进一步支持了H₁位点具有更高吸附稳定性的结论。Kremleva等^[21]研究了铯酰离子在叶蜡石(010)端面的吸附,其计算结果指出AlO-SiO附近最有利于铯酰的吸附,对应配合物中铯酰的配位数为4。该吸附模式与本工作Cs⁺在H₁位点的吸附一致,二者配位数相同。

比较Cs⁺在叶蜡石(010)与(100)端面的吸附构型可以发现,其吸附稳定性主要取决于吸附位点邻近的氧原子和氢原子的空间分布及其配位能力。具体而言,叶蜡石(100)端面上的≡Al(OH₂)位点由于周围可参与配位的氧原子数量最少,导致其与Cs⁺之间的相互作用较弱,因此吸附能最低,稳定性最差。相反,叶蜡石(010)端

面H₁位点周围的氧原子数量最多,提供了多个—OH和—OH₂基团作为配位位点,使得能够形成更强的静电与配位作用,从而表现出最大的吸附能,成为最稳定的吸附构型。

进一步分析两种端面的三齿配位结构可知:Cs⁺在叶蜡石(010)端面的H₂位点与一个—OH₂基团及两个—OH基团形成三齿配位,而在(100)端面的≡Si(OH)位点,则与两个—OH基团及一个桥氧基团发生相互作用。尽管两者均为三齿配位,但由于桥氧基团不含氢原子,其电子密度更高,与Cs⁺之间的静电吸引力更强,因此该位点吸附能的绝对值略高于叶蜡石(010)端面的H₂位点。然而,由于(010)端面整体提供了更多富含电子的氧原子配位环境,尤其是H₁位点的多基团协同作用,使其在吸附能上显著优于(100)端面的各位点。综上,叶蜡石(010)端面相较于(100)端面具有更丰富的表面含氧基团和更有利的空间结构,能够为Cs⁺提供更稳定的吸附环境。

3 结论

采用第一性原理方法系统研究了 Cs⁺在叶蜡石(001)基面、(100)端面和(010)端面的吸附行为,结合吸附构型、吸附能、差分电荷密度及 Bader 电荷等分析结果,获得如下主要结论。

1) Cs⁺在叶蜡石(001)基面能够以单齿、双齿及三齿三种表面配合物的形式存在,吸附能介于-0.540~-0.348 eV。其中,位于硅氧六元环中心的 H₃ 位点最有利于 Cs⁺的固定。差分电荷密度和 Bader 电荷分析共同表明,吸附过程中 Cs⁺的部分电子会向表面氧原子转移,Cs⁺的局部电荷保持在 0.787~0.888 |e|。

2) 在叶蜡石(100)端面,Cs⁺优先吸附于 ≡Si(OH) 和 ≡Al(OH₂) 基团附近,对应吸附能分别为-1.002 eV 和-0.527 eV;在叶蜡石(010)端面,Cs⁺倾向于形成多齿表面配合物,H₁ 和 H₂ 位点的吸附能分别为-1.049 eV 和-0.679 eV。整体而言,叶蜡石(010)及(100)端面由于存在大量的—OH、—OH₂ 及桥氧等配位基团,其吸附能绝对值普遍高于(001)基面,表明端面更有利于吸附 Cs⁺。

3) 综合比较两种端面的稳定吸附构型可知,Cs⁺的吸附稳定性与位点邻近的氧、氢原子分布密切相关:吸附位点周围的氧原子数量越多、氢原子数量越少,配位电子密度更高,Cs—O 静电与共价作用越强,吸附能绝对值越大,构型越稳定。该规律为预测层状硅铝酸盐矿物表面 Cs⁺的择优吸附位点提供了可靠的微观依据,对放射性铯在深地质处置中的迁移阻滞设计具有指导意义。

参考文献:

- [1] Okumura M, Kerisit S, Bourg I, et al. Radiocesium interaction with clay minerals: theory and simulation advances post-Fukushima[J]. *J Environ Radioact*, 2018, 189: 135-145.
- [2] Ma Z, Pathegama Gamage R, Rathnaweera T, et al. Review of application of molecular dynamic simulations in geological high-level radioactive waste disposal[J]. *Appl Clay Sci*, 2019, 168: 436-449.
- [3] Shiga M, Morishita T, Aichi M, et al. Effect of surface coverage of water molecules on methane adsorption on muscovite and pyrophyllite: molecular dynamics study[J]. *Energ Fuel*, 2021, 35(24): 19986-19999.
- [4] Li C, Liu S, Tian H, et al. Molecular simulation of adsorption and diffusion behavior of CO₂ in pyrophyllite[J]. *Fuel*, 2023, 351: 128917.
- [5] Prasad M, Saxena S. Attenuation of divalent toxic metal ions using natural sericitic pyrophyllite[J]. *J Environ Manage*, 2008, 88(4): 1273-1279.
- [6] Kerisit S, Okumura M, Rosso K, et al. Molecular simulation of cesium adsorption at the basal surface of phyllosilicate minerals[J]. *Clays Clay Miner*, 2016, 64(4): 389-400.
- [7] Hasanbegović E, Huremović J, Žero S. Adsorption capacity of nitrate from artificial fertilizers and soil on pyrophyllite[J]. *Int J Environ Sci Te*, 2021, 18(12): 3731-3738.
- [8] Shaik S, Shaik J, Goswami A. Ethidium bromide adsorption on pyrophyllite nanoclay: insights from batch, thermodynamic, kinetic, and recyclability studies and optimization through response surface methodology[J]. *Colloid Surface A*, 2024, 692: 133900.
- [9] 温瑞媛,常辉,王祥云,等.裂片核素在岩石中的迁移研究 VI:¹³⁷Cs 在花岗岩中渗透迁移及吸附动力学[J].核化学与放射化学,2000,22(3):151-155,172.
- [10] 李楠,王进,王军霞,等.高温、高压和 pH 值多种因素作用下蒙脱石层间 Cs⁺/UO₂²⁺ 水化和扩散行为的分子模拟[J].原子能科学技术,2022,56(7):1243-1250.
- [11] 刘栎磊,吕洪彬,谢书宝,等.高放废液中¹³⁷Cs 的萃取去除[J].核化学与放射化学,2023,45(2):148-152.
- [12] 唐潇逸,张致慧,孙健,等.硅球/亚铁氧化铜钾复合物固定床选择性去除污染水体中的 Cs⁺及其影响因素[J].核化学与放射化学,2023,45(3):240-249.
- [13] 刁新雅,范焯,郝乐存,等.二氧化硅-海藻酸钙负载磷钨酸铵复合吸附剂制备及其吸附 Cs⁺的研究[J].原子能科学技术,2025,59(2):318-326.
- [14] 郭为磊,高鸿毅,毛进池,等.KR-01 混合离子交换树脂的 Cs⁺吸附和热解减容性能研究[J].同位素,2025,38(1):56-67.
- [15] Churakov S, Dähn R. Zinc adsorption on clays inferred from atomistic simulations and EXAFS spectroscopy[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(11): 5713-5719.
- [16] Geckeis H, Lutzenkirchen J, Polly R, et al. Mineral-water interface reactions of actinides[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(2): 1016-1062.
- [17] Newton A, Sposito G. Molecular dynamics simulations of pyrophyllite edge surfaces: structure, surface energies, and solvent accessibility[J]. *Clays Clay Miner*, 2015, 63(4): 277-289.
- [18] Belzunces B, Hoyau S, Benoit M, et al. Theoretical study of the atrazine pesticide interaction with pyrophyllite and Ca²⁺-montmorillonite clay surfaces[J]. *J Comput Chem*, 2017, 38(3): 133-143.

- [19] 陈忠村,赵耀林,杨琳.铯在叶蜡石孔隙中吸附与扩散的分子动力学研究[J].中国科学:化学,2019,49(1):65-70.
- [20] Ulian G, Moro D, Valdrè G. Water adsorption behaviour on (001) pyrophyllite surface from *ab initio* Density Functional Theory simulations[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 212: 106221.
- [21] Kremlva A, Martorell B, Krüger S, et al. Uranyl adsorption on solvated edge surfaces of pyrophyllite: a DFT model study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(16): 5815-5823.
- [22] Churakov S V. *Ab initio* study of sorption on pyrophyllite: structure and acidity of the edge sites[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(9): 4135-4146.
- [23] Martins D, Molinari M, Gonçalves M, et al. Toward modeling clay mineral nanoparticles: the edge surfaces of pyrophyllite and their interaction with water[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(47): 27308-27317.
- [24] Kwon K, Newton A. Structure and stability of pyrophyllite edge surfaces: effect of temperature and water chemical potential[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2016, 190: 100-114.
- [25] Ullberg R, Ta A T, Phillpot S R. Preferential interlayer adsorption sites in phyllosilicate clay edge models by molecular dynamics simulation[J]. *Appl Clay Sci*, 2024, 254: 107401.
- [26] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. *Comput Mater Sci*, 1996, 6(1): 15-50.
- [27] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169-11186.
- [28] Blöchl P. Projector augmented-wave method[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [29] Perdew J, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [30] Monkhorst H, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations[J]. *Phys Rev B*, 1976, 13(12): 5188-5192.
- [31] Lee J H, Guggenheim S. Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc[J]. *Am Mineral*, 1981, 66(3-4): 350-357.
- [32] Farzalipour Tabriz M, Aradi B, Frauenheim T, et al. SLABCC: total energy correction code for charged periodic slab models[J]. *Comput Phys Commun*, 2019, 240: 101-105.
- [33] Li K, Zhao Y, Zhang P, et al. Combined DFT and XPS investigation of iodine anions adsorption on the sulfur terminated (001) chalcopyrite surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 390: 412-421.
- [34] Shi Q, Meng X, Prigiobbe V. Mechanistic study of radium adsorption onto goethite[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(1): 805-814.
- [35] Zhao J, He M. Theoretical study of heavy metal Cd, Cu, Hg, and Ni(II) adsorption on the kaolinite (001) surface[J]. *Appl Surf Sci*, 2014, 317: 718-723.
- [36] Chen Z, Zhao Y, Tong D, et al. A theoretical study of Cs(I) adsorption on kaolinite basal surfaces[J]. *Chem Phys*, 2022, 553: 111380.
- [37] Henkelman G, Arnaldsson A, Jónsson H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density[J]. *Comput Mater Sci*, 2006, 36(3): 354-360.