

方解石晶体结构及表面活性位点第一性原理

王杰^{1 2 3)}, 张覃^{1 2 3)✉}, 邱跃琴^{1 2 3)}, 李龙江^{1 2 3)}, 叶军建^{1 2 3)}, 崔伟勇^{1 2 3)}

1) 贵州大学矿业学院, 贵阳 550025 2) 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵阳 550025

3) 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵阳 550025

✉通信作者, E-mail: zq6736@163.com

摘要 基于密度泛函理论的第一性原理, 采用 Materials Studio 6.1 软件的 CASTEP 模块对方解石的晶体结构及与水分子及水分子簇的吸附作用进行了研究。结果表明, 方解石在参与化学反应时 O 的活性最强, C 和 Ca 次之; 其次确定了最稳定解离面为 {1014} 切面, 其 Ca 和 O 位点与单个水分子形成吸附, 且与 O 位点吸附作用较强, H(H₂O)—O(CaCO₃) 键与 H(H₂O)—O(H₂O) 键间形成氢键; {1014} 切面水分子簇相互作用, 水分子间及水分子与方解石表面均存在氢键作用, 吸附发生在 O 位点和 Ca 位点, 且主要发生在 O 位点。

关键词 方解石; 晶体结构; 活性位点; 第一性原理

分类号 TD97

The first principles of the crystal structure and active sites of calcite

WANG Jie^{1 2 3)}, ZHANG Qin^{1 2 3)✉}, QIU Yue-qin^{1 2 3)}, LI Long-jiang^{1 2 3)}, YE Jun-jian^{1 2 3)}, CUI Wei-yong^{1 2 3)}

1) Mining college, Guizhou University, Guiyang 550025, China

2) National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China

3) Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China

✉Corresponding author, E-mail: zq6736@163.com

ABSTRACT The calcite structure and the adsorption of water molecules as well as water molecule clusters on it were investigated using the CASTEP module, Materials Studio 6.1 based on the first principles of the density functional theory (DFT). Results indicate that the O site of calcite shows the highest activity in the reaction process, followed by the C and Ca sites; {1014} is the most stable cleavage plane, where the adsorption can occur between the water molecule and the Ca and O sites, and the O site shows a more stronger adsorption effect with the hydrogen bond formed through the H(H₂O)—O(CaCO₃) and H(H₂O)—O(H₂O) bonds. There are both hydrogen bonds between the water molecules, as well as the water molecules and calcite surface whose adsorption effects are mainly found to be the O site followed by the relative weaker Ca site.

KEY WORDS calcite; crystal structure; active sites; first principles

方解石是地壳中最重要的造岩矿物之一, 主要成分为 CaCO₃^[1]。地壳中方解石含量高且多与其他含钙矿物共伴生(如白钨矿—方解石、磷灰石—方解石、萤石—方解石等), 而这些矿物主要活性离子均为钙离子, 表现出相似的表面特性而难以分离^[2-3]。国内外选矿工作者对方解石与其他含钙矿物的分离做了大量研

究, 其中对方解石和其他含钙矿物的选矿方法中比较有效的是浮选。Feng 等^[4]使用酸化硅酸钠抑制方解石, 油酸钠作捕收剂, 实现了白钨矿和方解石的浮选分离。Deng 等^[5]采用酰胺氧肟酸类捕收剂 NHOD 在碱性条件下对白钨矿和方解石进行浮选分离, 发现 NHOD 可以对白钨矿进行选择性吸附, 使其表面疏水

而与方解石分离,同时对 NHOD 在白钨矿表面的吸附机理进行了研究,发现 NHOD 在白钨矿表面吸附时,与白钨矿表面形成氢键,疏水基团向外而表现出良好可浮性从而实现矿物的分离。Gao 等^[6]通过分子动力学模拟、zeta 电位、原子力显微镜、接触角测试、浮选试验等手段,对使用十二胺作捕收剂时方解石和白钨矿的浮选分离机理进行了研究,探讨了十二胺与方解石和白钨矿表面原子间作用情况。Santos 等^[7]在弱酸性条件下采用一定量的荷荷巴油作为捕收剂,实现了巴西某成分复杂的磷矿中磷灰石和方解石的浮选分离,并采用接触角测试、红外光谱和电泳淌度对浮选分离机理进行了研究。

浮选是基于矿物表面物理化学性质差异而实现的,矿物结构决定矿物性质^[8],明确方解石的晶体结构和表面性质是探索方解石和其他含钙矿物浮选分离的基础。Brik^[9]认为对 CaCO_3 晶体结构和电子特性的研究可以预测化合物的性质。Cooper 和 De Leeuw^[10]采用分子模拟研究了捕收剂分子在白钨矿不同晶面上的吸附行为,捕收剂甲酸的羧基氧与白钨矿表面的单个 Ca 活性质点键合,明确了采用甲酸作为捕收剂时的白钨矿浮选微观机理。De Leeuw 和 Parker^[11]认为分子模拟能研究水分子或药剂在方解石不同表面的吸附能及分子间成键情况。Wu 等^[12]也认为采用第一性原理可以确定矿物晶体结构并研究其与药剂吸附作用体系。基于第一性原理计算能很好的从原子水平研究矿物的晶体结构和性质^[13],预测矿物与药剂的作用机理^[14],因此本文采用第一性原理计算方法对方解石晶体结构及表面特性进行研究,并通过其与水分子的吸附作用确定方解石吸附位点,以期从微观角度为方解石和其他含钙矿物的浮选分离提供一定参考。

1 计算方法及模型

1.1 计算参数与表面模型

方解石属三方晶系,空间群(国际符号) $R\bar{3}c$,成立方最紧密堆积,晶体结构类似于沿三次轴压缩的 NaCl 结构,将 NaCl 结构中的 Na^+ 和 Cl^- 分别用 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 代替,其立方面心晶胞沿某一三次轴方向压扁而呈钝角菱面体状后,就变成了方解石的菱面体晶体结构^[15],如图 1(a)。计算所使用的方解石单胞如图 1(b) 所示,六方晶胞,为方解石六方(双重体心)格子,晶胞参数: $a = b = 0.499 \text{ nm}$, $c = 1.706 \text{ nm}$, $Z = 6$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。

1.2 表面能和吸附能计算公式

表面能(E_{surf})是在外力作用下沿着某一晶面方向使晶体解理断裂成两个独立表面所需的能量,其大小取决于表面原子间的相互作用,与表面原子的几何结构密切相关。对于没有外力作用的表面系统,系统总

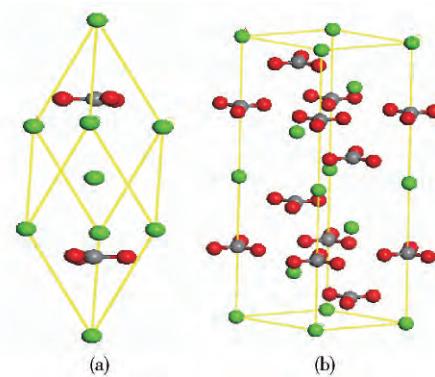


图 1 方解石单胞晶体结构。(a) 方解石菱面体结构;(b) 方解石六方晶胞结构(Ca 为绿色, O 为红色, C 为深灰色)

Fig. 1 Crystalline structure of a unit cell calcite: (a) rhombohedral representation; (b) hexagonal representation (Ca, O, and C are represented by green, red, and dark gray colors, respectively)

表面能将自发趋向于最低化,表面能越小的表面稳定性越高^[16]。表面能(E_{surf})计算公式^[17]如下:

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{slab}} - N \times E_{\text{bulk}}}{2A} \quad (1)$$

式中: N 为原子个数, A 为表面面积, E_{surf} 为单位面积表面能量, E_{slab} 为切面总能, E_{bulk} 为整个完整晶体的总能, $2A$ 为上下两个表面面积之和。

吸附能可以反映水分子与表面吸附作用的强弱,可用来判断水分子在表面的最佳吸附位点。水分子在表面的吸附能计算公式^[18]如下:

$$\Delta E = E_{\text{H}_2\text{O/slab}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

式中 $E_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水分子的总能, E_{slab} 为切面总能, $E_{\text{H}_2\text{O/slab}}$ 为水分子在切面吸附后的总能。若 $\Delta E < 0$, 则表示吸附是稳定的;反之,则吸附不稳定^[19]。

1.3 表面模拟与计算

基于密度泛函理论的第一性原理,采用 Materials Studio 6.1 软件 CASTEP 模块完成所有模拟与计算。首先优化方解石体相单胞,确定稳定的方解石晶体结构,当交换关联函数采用广义梯度近似(GGA)下的 PW91 梯度修正近似,截断能选取 400 eV, Brillouin 区 k 点选取 $3 \times 3 \times 2$ 时,得到稳定的方解石晶体结构,方解石体相总能变化在 0.001 eV 内,优化后晶胞参数($a = 0.5049 \text{ nm}$, $c = 1.7021 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, 与实验值($a = 0.4991 \text{ nm}$, $c = 1.78062 \text{ nm}$)^[9]在误差允许范围内。相同精度条件下构建水分子结构,优化后水分子键长为 0.0972 nm, 键角为 105.19° , 接近实际水分子结构(键长 0.096 ~ 0.098 nm, 键角 104.5°)^[20]。

计算时,优化参数收敛标准: 原子最大位移的收敛标准为 0.0001 nm; 原子间作用力的收敛标准设为 $0.3 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$; 原子间内应力的收敛标准设为 0.05 GPa; 体系总能量变化的收敛标准设为每个原子 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV}$; SCF 自洽场收敛精度设为每个原子

1.0×10^{-6} eV。参与计算的原子轨道为 O 原子 $2s^2 2p^4$, Ca 原子 $3s^2 3p^6 4s^2$, C 原子 $2s^2 2p^2$, H 原子 $2s^1$, 所有计算参数都相同, 均在倒易空间中进行。

方解石是由 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 通过离子键结合而成, 可以形成很多解离面, 常见解离面是沿着方解石三组完全解理面解离, 即菱面体的 $\{10\bar{1}1\}$ 、 $\{21\bar{3}1\}$ 和 $\{10\bar{1}2\}$ 表面, 对应六角晶胞的 $\{10\bar{1}4\}$ 、 $\{01\bar{1}8\}$ 和 $\{21\bar{3}4\}$ 表面^[21]。创建方解石六角晶胞结构, 以表面能为参考指标, 对方解石三个常见解离面分别进行切面原子层数和真空层厚度的测试, 选取切面原子层为 5 层, 真空层厚度为 18 nm, 表面能变化在 $0.001 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 内。

2 结果与讨论

2.1 方解石稳定解离面结构和性质

创建方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 、 $\{01\bar{1}8\}$ 和 $\{21\bar{3}4\}$ 三个切面, 选取真空层厚度为 1.8 nm, 对切面 1~6 层原子层进行

测试。各切面厚板 Mulliken 电荷如表 1 所示。由表 1 可以看出, 当切面层数大于 3 层时, 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面呈电中性, 拥有相同电荷的 Ca^{2+} 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 。相较于 $\{01\bar{1}8\}$ 和 $\{21\bar{3}4\}$ 面, 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面能量最低, 随着切面层数的变化, 切面能量变化幅度最小, 表面能的变化最终小于 $0.001 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, 是方解石最稳定的解离面。

真空层厚度越大, 固体表面的构建越合理, 且原子层数越大, 所需真空层也越大, 但对应计算量也越大, 因此需对真空层厚度进行测试, 不同真空层厚度下对应的方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面表面能变化如图 2 所示, 当真空层厚度由 6 nm 增加到 18 nm 时, 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面表面能逐渐变小, 当真空层厚度为 18 nm 时方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面表面能变化趋于平缓, 表面能开始收敛, 表面能变化在 $0.001 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 内。综合考虑真空层变大后引起的计算量变大因素, 选取方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面的真空层厚度为 18 nm。

表 1 不同原子层数切面厚板电荷及其表面能
Table 1 Charge and surface energy of slabs with different layers

层数	$\{01\bar{1}8\}$ 切面		$\{21\bar{3}4\}$ 切面		$\{10\bar{1}4\}$ 切面	
	电荷	表面能/($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	电荷	表面能/($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	电荷	表面能/($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)
1	0	0.750	-0.01e	0.579	0.02e	0.482
2	0.04e	0.424	0.03e	0.409	0	0.409
3	0.04e	0.663	-0.01e	0.562	-0.02e	0.423
4	0.04e	0.445	0.02e	0.604	0	0.419
5	0	0.645	-0.01e	0.690	0	0.418
6	-0.02e	0.568	0	0.657	0	0.418

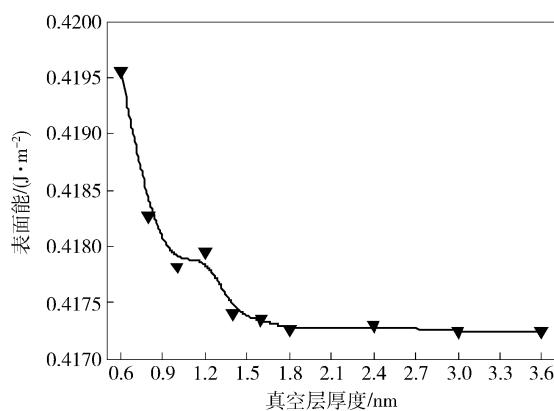


图 2 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面表面能和真空层厚度的变化关系

Fig. 2 Change in surface energy of the calcite $\{10\bar{1}4\}$ surface with vacuum layer thickness

方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面层数为 5 层, 真空层厚度为 1.8 nm 时, 表面原子弛豫结果如表 2 所示, 弛豫时方解

石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面第一层、第五层 Ca 原子和 C 原子间相对距离较大。当同一层内阴阳离子偏离位移不同时会形成褶皱^[22], 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面第一层和第五层形成褶皱。第一层活性较大的 Ca 向外移动, 活性相对较小的 C 原子向内移动, 第五层活性较小 C 的向外移动, 活性相对较大的 Ca 原子向内移动, 整个切面表面活性降低, 结构更紧凑, 切面更稳定。

取费米能级(E_F)作为能量零点, 原子弛豫后方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面态密度图如图 3 所示, 方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面在 -38 eV 附近主要由 Ca 3p 轨道提供轨道贡献, 而 -20 eV 附近按态密度贡献由大到小主要由 Ca 3p、C 2p、O 2s 和 C 2s 轨道提供轨道贡献, -6 eV 和 -3 eV 附近均由 O 2p 轨道提供轨道贡献, 费米能级附近也主要由 O 2p 轨道提供轨道贡献, 5 eV 附近由 C 2p 和 Ca 3d 轨道提供轨道贡献, 说明方解石 $\{10\bar{1}4\}$ 切面在参与化学反应时 O 的活性较强, 其次是 C 和 Ca 位点。

表2 方解石{1014}切面原子表面弛豫

Table 2 Atomic relaxation in the calcite {1014} surface

n	$\Delta z_n / \text{nm}$		$\Delta z'_n / \text{nm}$		$\Delta d_{n,n+1} / \text{nm}$	
	Ca	C	Ca	C	Ca	C
1	0.000351	-0.000082	0.000433	-0.000446	-0.000131	
2	-0.000094	0.000049	0.000143	0.000077	0.000073	
3	-0.000017	-0.000024	0.000007	0.000096	0.000082	
4	0.000079	-0.000106	0.000185	-0.000439	-0.000282	
5	-0.000360	0.000177	0.000537			

注: n 为原子层数 Δz_n 为原子沿 z 轴方向弛豫后的位移 (Δz_n 为正 表示原子向外移动 Δz_n 为负 表示原子向内移动), $\Delta z'_n$ 为 Ca 原子和 C 原子间距离差 $\Delta d_{n,n+1}$ 为弛豫后第 n 层原子和 $n+1$ 层原子之间位移的变化 ($\Delta d_{n,n+1}$ 为正 表示表面原子层间距通过弛豫增加, $\Delta d_{n,n+1}$ 为负 表示表面原子层间距通过弛豫减小).

弛豫后的方解石{1014}切面各原子电荷和 Mulliken 布居如表 3 所示, O 原子为电子受体, 主要是 O 2p 轨道得到电子, C 和 Ca 原子为电子给体, 主要是 C 2s、C 2p 和 Ca 3d 轨道提供电子. Ca—O 键离子性较

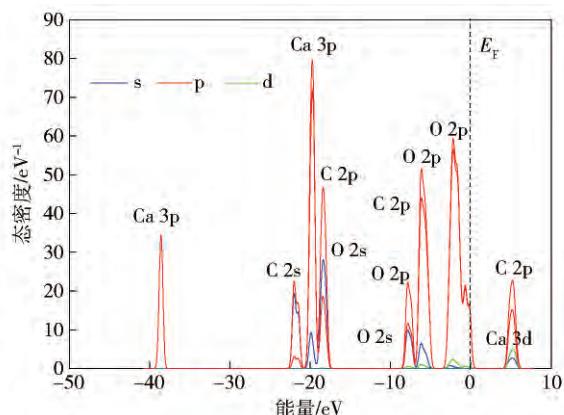


图3 方解石{1014}切面态密度图

Fig. 3 Density of states of the calcite {1014} surface

强, 键长较长, 为 0.2373 nm, 与 Ca—O 键键长实际值 0.236 nm 结果相近. C—O 键为共价性较强的共价键, 键长为 0.1301 nm, 与 C—O 键键长实际值 0.128 nm 相近. 由此也可看出方解石晶胞中 O 的活性较强, 参与所有成键, 与态密度中轨道贡献结果一致.

表3 弛豫后的方解石{1014}切面原子电荷和 Mulliken 布居

Table 3 Charge and Mulliken population of atoms on the calcite{1014} surface after relaxation

原子	价电子数			合计	电荷	键	布居	键长/nm
	s	p	d					
C	0.86	2.39	0.00	3.25	0.76e	C—O	0.83	0.1301
O	1.80	4.92	0.00	6.72	-0.73e	Ca—O	0.11	0.2373
Ca	2.12	6.00	0.47	8.59	1.42e			

2.2 方解石{1014}切面与单个水分子的吸附

方解石费米能级附近主要由 O 2p 轨道提供轨道贡献, 其次是 C 2p、Ca 3d 轨道贡献, 表现出活性. 试验研究选取弛豫后{1014}切面作为基底, 并扩展为 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞作为方解石与水分子的吸附表面, 表

面 Ca 位点、O 位点和 C 位点分别与水分子作用, 作用后模型分别如图 4 所示.

水分子与 Ca 位点作用后, 键角为 105.12° , 键长为 0.0979 nm, 水分子结构基本无变化. 水分子和 Ca 发生吸附, 吸附能为 -0.75 eV; 水分子与 C 位点作用后, 键角为

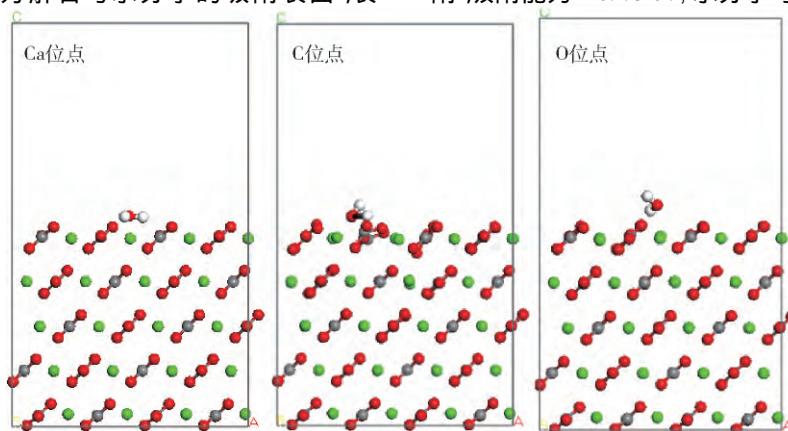


图4 水分子在超晶胞表面吸附后晶体结构(Ca: 绿色; O: 红色; C: 深灰色; H: 灰白色)

Fig. 4 Crystal structure of the H_2O molecule in the supercell surface adsorption (Ca: green, O: red, C: dark gray, H: little gray)

87.92°, 键长为 0.2730 nm, 水分子结构变化很大, 方解石{1014} 表面发生吸附的 C 原子与相邻 H 原子键长也变长, 吸附能为 0.15 eV; 水分子与 O 位点作用后, 键角为 106.40°, 键长为 0.0977 nm, 水分子结构变化很小, 水分子和 O 发生吸附, 吸附能为 -1.01 eV; 吸附能为负, 则吸附可以发生, 即吸附后的体系是热力学稳定的, 反之, 则吸附不稳定。水分子与超晶胞 Ca 位点和 O 位点有吸附

作用, 且与 O 位点吸附作用更强。

方解石{1014} 面 $2 \times 1 \times 1$ 超晶胞及其与水分子吸附态密度如图 5 所示, 水分子与 Ca 位点和 O 位点发生吸附, 吸附作用后态密度基本没有变化; 与 C 位点吸附能为正, 热力学不稳定, 很难形成, 水分子在方解石{1014} 面的吸附发生在 O 位点和 Ca 位点, 且主要发生在 O 位点。

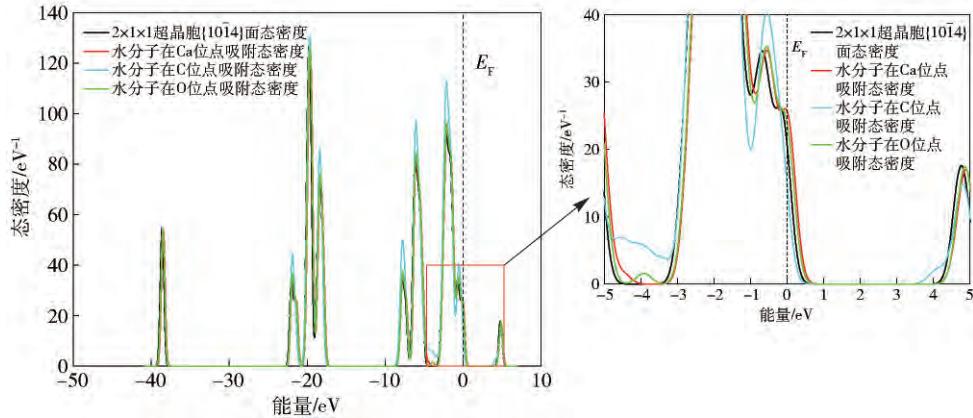


图 5 方解石{1014} 面不同位点与水分子的吸附态密度

Fig. 5 Density of states of H_2O adsorbed at different sites of the calcite {1014} surface

水分子与方解石的 O 和 Ca 位点吸附后各原子的电荷及价电子数如表 4 所示, 将表 4 中各原子电荷与作用前各原子电荷(水分子在吸附前, H1 和 H2 的电荷均为 0.53e, O 电荷为 -1.06e)对比, 可以看出, 水分子在 Ca 位点吸附后各原子电荷变化较小, O(H_2O) 电荷由 -1.06e 变为 -0.99e, 电荷增加 0.07e, H1 电荷减少 0.02e, 其他原子电荷变化均在 0.01e 内; 水分子在 O 位点吸附后, O(H_2O) 电荷由 -1.06e 变为 -1.00e, 电荷增加 0.06e, H1 电荷减少 0.02e, H1 电荷减少 0.07e, O(CaCO_3) 电荷增加 0.03e, 相比于水分子在 Ca 位点的吸附, 水分子在 O 位点吸附后原子电荷变化较大。

水分子与方解石 O 和 Ca 位点吸附 Mulliken 布居如表 5 所示, 水分子在吸附前, H—O 键布居为 0.51, 键长为 0.09734 nm。对比表 5 和表 3 中弛豫后的方解石{1014} 切面的布居和键长, 可以看出, 水分子在 Ca 位点吸附后形成 Ca—O(H_2O) 键, Ca—O(H_2O) 键布居为 0.07, 离子性比较强, 键长为 0.2429 nm, 比方解石切面中 Ca—O 键的键长更长, 原子间相互作用力更弱, 其他各键的布居和键长变化较小。水分子在 O 位点吸附后形成 Ca—O(H_2O) 键、H2—O(CaCO_3) 键和 C—O(H_2O) 键, 新形成的 Ca—O(H_2O) 键布居为 0.08, 键长为 0.2407 nm, 相较于方解石内部的 Ca—O

键(布居 0.12, 键长 0.2388 nm), 离子性更强, 键长也更长, 原子间相互作用力更小; H2—O(CaCO_3) 键与 H2—O(H_2O) 键形成氢键, 所以水分子在 O 位点吸附的吸附能绝对值较大; C—O(H_2O) 键布居为 0.83, 键长为 0.1301 nm, 是比较稳定的共价键。

表 4 水分子与方解石 O 和 Ca 位点吸附后各原子电荷及价电子数
Table 4 Atomic charge and valence electrons number of O and Ca sites of calcite after adsorbed H_2O

吸附位点	原子	价电子数				电荷
		s	p	d	合计	
Ca	C	0.86	2.39	0	3.25	0.76e
	O(CaCO_3)	1.83	4.89	0	6.72	-0.72e
	Ca	2.12	6.00	0.46	8.58	1.42e
	H1	0.49	0	0	0.49	0.51e
	H2	0.47	0	0	0.47	0.53e
O	O(H_2O)	1.87	5.12	0	6.99	-0.99e
	C	0.86	2.39	0	3.25	0.76e
	O(CaCO_3)	1.81	4.89	0	6.70	-0.70e
	Ca	2.12	6.00	0.46	8.58	1.42e
	H1	0.49	0	0	0.49	0.51e
	H2	0.54	0	0	0.54	0.46e
	O(H_2O)	1.86	5.14	0	7.00	-1.00e

表5 水分子与方解石O和Ca位点吸附后Mulliken布居

Table 5 Mulliken population of O and Ca sites of calcite after adsorbed H₂O

吸附位点	键	布居	键长/nm
Ca	C—O(CaCO ₃)	0.90	0.1278
	Ca—O(CaCO ₃)	0.14	0.2301
	H1—O(H ₂ O)	0.53	0.0979
	H2—O(H ₂ O)	0.52	0.0978
	Ca—O(H ₂ O)	0.07	0.2429
O	C—O(CaCO ₃)	0.90	0.1279
	Ca—O(CaCO ₃)	0.12	0.2388
	Ca—O(H ₂ O)	0.08	0.2407
	H1—O(H ₂ O)	0.53	0.0977
	H2—O(H ₂ O)	0.49	0.1014
	H2—O(CaCO ₃)	0.12	0.1688
	C—O(H ₂ O)	0.83	0.1301

2.3 方解石{10̄14}切面与水分子簇的吸附

水分子在方解石{10̄14}切面的吸附发生在O位点。超晶胞中每个O位点上方相同距离处均有一个水分子，在距离更大处Ca位点上方也均匀分布着一层水分子。水分子簇在方解石{10̄14}切面吸附前后的结构如图6所示。图7为水分子簇在方解石{10̄14}切面吸附后的态密度图和分态密度图，由图7(a)和图7(b)可以看出，方解石{10̄14}切面在与水分子簇吸附前后主要是-10 eV到费米能级之间态密度峰值发生明显变化，主要由方解石中O 2p提供，水分子中O 2p也提供一定的贡献，但相对较弱，-19 eV附近主要由Ca 3p提供贡献，-18 eV附近主要由O 2s提供贡献。

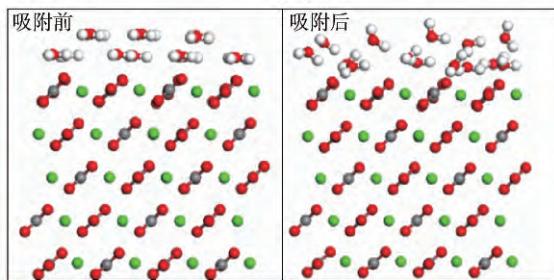


图6 水分子簇在方解石{10̄14}切面吸附前后的分子结构

Fig. 6 Molecular structure of H₂O clusters adsorbed on the calcite {10̄14} supercell

水分子簇在超晶胞{10̄14}切面吸附成键情况如表6所示，水分子与方解石之间以及水分子与水分子之间有相互作用力，Wu等^[23]在计算CO₂分子层在KCl(100)切面吸附时就提出需考虑分子间内部束缚能E_{cluster}。这也是图6中水分子由吸附前的整齐排列变

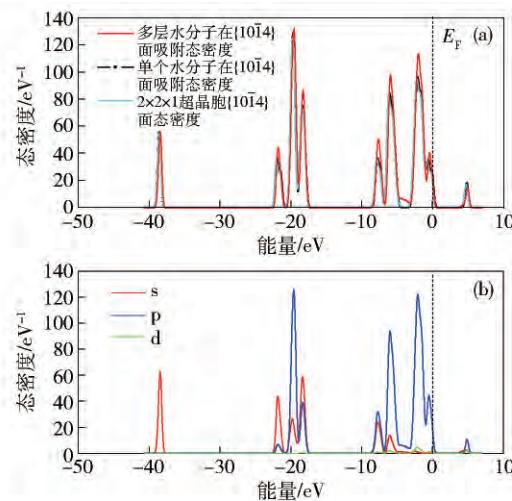


图7 水分子簇在超晶胞{10̄14}表面吸附前后态密度。(a)为水分子簇在超晶胞{10̄14}表面吸附前后总态密度；(b)为水分子簇在超晶胞{10̄14}表面吸附分态密度

Fig. 7 Density of states of H₂O clusters adsorbed on calcite {10̄14} supercell: (a) the total density of states of H₂O clusters adsorbed on calcite {10̄14} supercell; (b) the partial density of states of H₂O clusters adsorbed on calcite {10̄14} supercell

为不规则排列的原因。布居分析表明水分子簇的O原子与方解石的Ca和O原子形成共价键，水分子的H原子与方解石的Ca、C和O原子形成共价键，且O—Ca键间作用力最大，最稳定；水分子簇的O和H原子间也存在相互作用，且水分子间O—O共价键作用力最强；水分子间的O—H键及水分子与方解石表面形成的O—H键平均布居较小，且均存在布居为零的情况，主要因为水分子间以及水分子与方解石间有氢键形成。 $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{CaCO}_3)$ 键键长小于 $(\text{H}_2\text{O})-\text{Ca}(\text{CaCO}_3)$ 键键长，说明 $(\text{H}_2\text{O})-\text{O}(\text{CaCO}_3)$ 键比 $(\text{H}_2\text{O})-\text{Ca}(\text{CaCO}_3)$ 键更稳定，这与单个水分子在方解石{10̄14}切面吸附时结果一致。吸附发生在O位点

表6 水分子簇在超晶胞{10̄14}表面吸附后Mulliken布居分析

Table 6 Mulliken population of H₂O clusters adsorbed on calcite {10̄14} supercell

键	布居	键长/nm
O(H ₂ O)—Ca(CaCO ₃)	0.075	0.2472
O(H ₂ O)—O(CaCO ₃)	0.050	0.2823
O(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.084	0.2749
H(H ₂ O)—O(H ₂ O)	0.304	0.1581
H(H ₂ O)—O(CaCO ₃)	0.035	0.2391
H(H ₂ O)—Ca(CaCO ₃)	0.035	0.2809
H(H ₂ O)—C(CaCO ₃)	0.042	0.2533
H(H ₂ O)—H(H ₂ O)	0.055	0.2124

和 Ca 位点,且主要发生在 O 位点。在方解石与其他含钙矿物的分选实践中,可充分利用方解石 O 位点活性大于 Ca 位点这一特性,有针对性的添加抑制剂和捕收剂来进行浮选分离。

3 结论

(1) 方解石{1014}切面呈电中性,且切面能量最低,是方解石最稳定的解离面。弛豫时{1014}切面最外层活性较小 C 的向外移动,活性相对较大的 Ca 原子向内移动,使得整个切面表面活性降低,结构更紧凑,更稳定。

(2) 水分子在方解石的 Ca 和 O 位点形成吸附,单个水分子在 Ca 位点发生吸附时,吸附能为 -0.75 eV;与 O 位点吸附作用较强,H(H₂O)—O(CaCO₃)键与 H(H₂O)—O(H₂O)键间形成氢键,吸附能绝对值较大,为 -1.01 eV;水分子与 C 位点作用吸附能为 0.15 eV,吸附不稳定。

(3) 水分子簇在方解石表面吸附时,与单个水分子在方解石{1014}切面吸附时结果一致,吸附发生在 O 位点和 Ca 位点,且主要发生在 O 位点。水分子间以及水分子与方解石间有氢键形成,水分子的 H 原子与方解石的 Ca、C 和 O 原子均形成共价键,且 O—Ca 键间作用力最大,最稳定;水分子簇的 O 和 H 原子间也存在相互作用,且水分子间 O—O 共价键作用力最强。

参 考 文 献

- [1] Liu X F , Sun C M. *Mineralogy Introductory Tutorial*. 2nd Ed. Beijing: Geological Press 2011
(刘显凡,孙传敏. 矿物学简明教程. 2 版. 北京: 地质出版社,2011)
- [2] Hazarika P , Mishra B , Pruseth K L. Scheelite, apatite, calcite and tourmaline compositions from the late Archean Huttī orogenic gold deposit: implications for analogous two stage ore fluids. *Ore Geol Rev*, 2016, 72: 989
- [3] Fa K Q , Nguyen A V , Miller J D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *Int J Miner Process*, 2006, 81(3): 166
- [4] Feng B , Luo X P , Wang J Q , et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant. *Miner Eng*, 2015, 80: 45
- [5] Deng L Q , Zhao G , Zhong H , et al. Investigation on the selectivity of N-(hydroxyamino)-alkyl alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation. *J Ind Eng Chem*, 2016, 33: 131
- [6] Gao Z Y , Sun W , Hu Y H. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: an adsorption model. *Miner Eng*, 2015, 79: 54
- [7] Santos E P , Dutra A J B , Oliveira J F. The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation. *Int J Min Process*, 2015, 143: 34
- [8] Hossain F M , Murch G E , Belova I V , et al. Electronic, optical and bonding properties of CaCO₃ calcite. *Solid State Commun*, 2009, 149(29): 1201
- [9] Brik M G. First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO₃ and calcite CaCO₃. *Phys B*, 2011, 406(4): 1004
- [10] Cooper T G , De Leeuw N H. A computer modeling study of the competitive adsorption of water and organic surfactants at surfaces of the mineral scheelite. *Langmuir*, 2004, 20(10): 3984
- [11] De Leeuw N H , Parker S C. Atomistic simulation of the effect of molecular adsorption of water on the surface structure and energies of calcite surfaces. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1997, 93(3): 467
- [12] Wu T Q , Cao D , Wang X Y , et al. First principle calculations of hexyl thiolate monolayer on Au(111). *Appl Surf Sci*, 2015, 330: 158
- [13] Han Y H , Liu W L , Chen J H , et al. Adsorption mechanism of hydroxyl calcium on two kaolinite(001) surface. *J Chin Coal Soc*, 2016, 41(3): 743
(韩永华,刘文礼,陈建华,等. 羟基钙在高岭石两种(001)晶面的吸附机理. 煤炭学报 2016, 41(3): 743)
- [14] Han Y H , Liu W L , Chen J H. DFT simulation of the adsorption of sodium silicate species on kaolinite surfaces. *Appl Surf Sci*, 2016, 370: 403
- [15] Lardge J S , Duffy D M , Gillan M J. Investigation of the interaction of water with the calcite(10.4) surface using *Ab initio* simulation. *J Phys Chem C*, 2009, 113(17): 7207
- [16] De Leeuw N H , Parker S C , Catlow C R A , et al. Modelling the effect of water on the surface structure and stability of forsterite. *Phys Chem Miner*, 2000, 27(5): 332
- [17] Bruno M , Massaro F R , Prencipe M. Theoretical structure and surface energy of the reconstructed {01.2} form of calcite(CaCO₃) crystal. *Surf Sci*, 2008, 602(16): 2774
- [18] Leenaerts O , Partoens B , Peeters F M. Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study. *Phys Rev B*, 2008, 77(12): 125416
- [19] Heberling F , Trainor T P , Lützenkirchen J , et al. Structure and reactivity of the calcite-water interface. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354(2): 843
- [20] Meyer H , Entel P , Hafner J. Physisorption of water on salt surfaces. *Surf Sci*, 2001, 488(1-2): 177
- [21] Gao Z Y. *Investigation on the Relationship between Anisotropic Crystal Surface Characteristics and Flotation Behaviors of Three Calcium-Bearing Minerals* [Dissertation]. Changsha: Central South University, 2013
(高志勇. 三种含钙矿物晶体各向异性与浮选行为关系的基础研究[学位论文]. 长沙: 中南大学, 2013)
- [22] Chen G H , Hou Z F , Gong X G. Structural and electronic properties of cubic HfO₂ surfaces. *Comput Mater Sci*, 2008, 44(1): 46
- [23] Wu T Q , Cao D , Wang X Y , et al. Structure of CO₂ monolayer on KCl(100). *Appl Surf Sci*, 2015, 339: 1