

钠蒙脱石层间域内甲烷水合物稳定性影响因素的分子动力学模拟

周青^{1 2 3}, 陆现彩^{3*}, 朱建喜¹, 何宏平¹, 刘显东³, 张立虎³

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049;

3. 南京大学 地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093)

甲烷水合物是甲烷与水在低温高压条件下形成的冰态物, 有巨大的资源前景和极强的环境效应, 是目前地学研究热点。钻探资料表明, 海底大量存在的甲烷水合物常与蒙脱石等 2:1 型粘土矿物共存。因此蒙脱石与甲烷水合物形成的关系成为了全球关注的焦点。2003 年 Guggenheim 和 van Groos 首次在蒙脱石层间域内合成甲烷水合物并研究了其在层间稳定存在的温压区间, 证明了甲烷分子可以进入蒙脱石层间并形成稳定的水合物。

分子动力学模拟被广泛应用于分析蒙脱石微观结构和水合物形成动力学机制等问题。蒙脱石层间甲烷水合物的分子模拟研究揭示了蒙脱石硅氧表面对层间甲烷和水的束缚作用。甲烷在层间靠近硅氧六元环中心并被水分子包围, 形成半笼型水合物结构。在前人研究基础上, 本文采用分子动力学模拟的方法来研究钠蒙脱石和钠绿脱石层间水合物的稳定性, 及不同含水量、不同电荷分布等因素的影响。

本文选取只有四面体替代的 Gar 型绿脱石 [Gar, 晶体化学式 $\text{Na}(\text{Fe}_4)(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$], 只有八面体替代的 Ari 型蒙脱石 [Ari, 晶体化学式 $\text{Na}(\text{Al}_3\text{Mg})(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$] 和二种替代均存在的 Wyo 型蒙脱石 [Wyo, 晶体化学式 $\text{Na}_{0.75}(\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5})(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$] 构建层间域内含有两层水和三层水的模型。所有模型单位晶胞含 0.5 个甲烷分子。蒙脱石、水分子和钠离子使用 CLAYFF 力场, 甲烷分子使用 OPLS 力场。积分步程为 1 fs, 范德华力截断半径为 9.0 Å, 库

仑力采用 Ewald 求和法计算。模拟体系是三维周期性边界条件。分子动力学模拟有两个阶段, 第一阶段是 (NPT) 系综, 分别设置两个温压条件, 277K/5 MPa 和 300K/1 MPa。共模拟 1500 ps, 包括 1000 ps 的平衡阶段和 500 ps 的数据统计阶段。第二阶段是 (NVT) 系综, 模拟时间 500 ps, 用于统计密度和活动性分布。

模拟结果显示, 在层间域内为两层水的模型中, 三种蒙脱石的平均 d_{001} 值为 1.472 ~ 1.516 nm, 与实验值 (1.56 nm) 和模拟值 (1.536 nm) 吻合。而三层水模型中, 三种蒙脱石的平均 d_{001} 值为 1.711 ~ 1.753 nm, 比实验值 (1.81 nm) 和模拟值 (1.80 nm) 略低。不同类型蒙脱石及不同温压条件下的 d_{001} 值差距很小, 说明 d_{001} 值主要受蒙脱石层间的水含量影响。

密度分布和构象图表明, 层间域内的甲烷向粘土表面靠近, 处于粘土表面硅氧六元环的中间, 外层被水分子包裹。Koh 等的研究表明, 配位数与水合物稳定性成正比。甲烷与氧配位数在 16 ± 1 表示水合物尚未形成, 在 21 ± 1 表示稳定的甲烷水合物形成。两层水模型中, 三种蒙脱石层间甲烷分子与氧的总配位数为 16 ~ 17, 说明未能形成水合物; 三层水模型中, 总配位数为 19 ~ 20, 说明形成了水合物。两者对比可充分表明蒙脱石层间水含量是影响甲烷水合物在蒙脱石层间形成的重要制约因素。

蒙脱石不同层电荷位置对层间甲烷水合物稳定性也有影响 (表 1)。两层水和三层水模型中, Gar 层间甲烷分子与氧的总配位数最高, Ari 次之, Wyo 最低。同时, 这三种蒙脱石中水分子的活动性大小为 $\text{Gar} < \text{Ari} < \text{Wyo}$, 反映蒙脱石层间水分子活动性低的甲烷水合物稳定性高 (表 2)。蒙脱石的四、八面体内的替代都使粘土表面

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 40973029)

作者简介: 周青, 男, 1986 年生, 硕士生, 研究方向环境矿物学及分子模拟, E-mail: zhouqing@gig.ac.cn

* 通讯作者, E-mail: xcljun@nju.edu.cn

表1 不同温压条件和水含量下三种蒙脱石的 CH₄-O 配位数

		277 K/5 MPa			300 K/1 MPa		
		$n_r(\text{CH}_4\text{-O}_w)$	$n_r(\text{CH}_4\text{-O}_s)$	n_{rt}^b	$n_r(\text{CH}_4\text{-O}_w)$	$n_r(\text{CH}_4\text{-O}_s)$	n_{rt}
2 layer	Gar	11.97	5.36	17.33	11.44	5.01	16.45
	Ari	11.73	5.25	16.98	11.11	5.16	16.27
	Wyo	10.31	5.98	16.29	10.20	5.51	15.71
3 layer	Gar	14.80	5.16	19.96	14.36	5.14	19.50
	Ari	14.70	5.08	19.78	14.26	5.20	19.46
	Wyo	13.71	5.51	19.22	13.17	5.42	18.59

注: O_w 和 O_s 分别表示水分子氧和粘土表面的氧; n_{rt} 表示总配位数.

表2 不同温压条件和水含量下三种蒙脱石层间甲烷与水的自扩散系数

		277 K/5 MPa		300 K/1 MPa	
		$D(\text{CH}_4)$	$D(\text{H}_2\text{O})$	$D(\text{CH}_4)$	$D(\text{H}_2\text{O})$
2 layer	Gar-nt	0.053	0.115	0.294	0.291
	Ari-nt	0.132	0.163	0.171	0.277
	Wyo-nt	0.075	0.287	0.432	0.552
3 layer	Gar-nt	0.043	0.289	0.350	0.648
	Ari-nt	0.163	0.357	0.479	0.673
	Wyo-nt	0.272	0.529	0.693	0.970

带负电荷,使其具有较好的亲水性。亲水的粘土表面对层间水分子有较强的吸引作用,降低了水分子的活动性,有利于甲烷水合物的形成。Gar 和 Ari 单位晶胞含 1 个负电荷, Wyo 单位晶胞仅含 0.75 个负电荷。故前二者水分子活动性小于 Wyo。表面负电荷一样多时,四面体电荷位比八面体电荷位更靠近层间,对水分子的限制效应更大,故 Gar 的水分子活动性低于 Ari。蒙脱石表面

的负电荷对层间水分子有吸引作用,限制了水分子的活动性,提高甲烷水合物的稳定性。在负电荷量相同情况下,四面体负电荷比八面体负电荷限制作用更大。

以上结果揭示了蒙脱石层间含水量以及层电荷密度等因素对蒙脱石层间域内甲烷水合物形成及稳定性的影响,为我们了解 2:1 型粘土矿物与甲烷水合物的关系提供进一步的信息。