研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20260082

# NaCl与添加剂协同调控碳酸钙早期成核机制的分子动力学模拟研究

李明栩，赵伟仲

（河南理工大学资源环境学院，河南 焦作 454000）

**摘要：** 溶液化学环境对碳酸钙（$CaCO_3$）的成核与生长具有重要影响，背景电解质与添加剂的协同作用尤为关键。为揭示其调控机制，采用分子动力学模拟，系统考察了不同NaCl浓度及添加剂条件下$CaCO_3$前体体系的离子缔合、微观结构演化与动力学特征，通过吸附构型、径向分布函数、配位数、均方位移、结合能及氢键网络分析，阐明溶液环境对其早期成核过程的影响规律。结果表明，在无添加剂体系中，NaCl浓度对$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$结合表现出非单调调控：低至中等浓度削弱溶剂化壳层稳定性，促进接触离子对和初级团簇形成，而高浓度下静电屏蔽及$Na^+$竞争配位削弱离子直接相互作用，使团簇趋于松散。添加剂进一步重构$Ca^{2+}$局域配位环境：十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）通过空间约束增强离子直接结合并促进前体团簇生长，而聚丙烯酸（PAA）中羧基的强络合作用与空间位阻显著抑制$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$配位与并聚。研究系统揭示了离子强度与添加剂协同调控$CaCO_3$早期成核行为的内在机制，可为实验条件下$CaCO_3$晶型与结构的可控调节提供理论依据。

**关键词：** 碳酸钙；分子模拟；氯化钠；添加剂；成核机制

**中图分类号：** TB 383.1　　**文献标志码：** A

**文章编号：** 0438-1157（2026）10-6352-14

# Molecular dynamics simulation study on the synergistic regulation of early nucleation mechanism of calcium carbonate by NaCl and additives

**LI Mingxu, ZHAO Weizhong**

(*School of Resources and Environment*, *Henan Polytechnic University*, *Jiaozuo* 454000, *Henan*, *China*)

**Abstract:** The chemical environment of the solution plays a significant role in the nucleation and growth of calcium carbonate ($CaCO_3$), with the synergistic effects of background electrolytes and additives being especially crucial. To elucidate the regulatory mechanisms, this study employs molecular dynamics simulations to systematically investigate the ion association, microstructural evolution, and dynamic characteristics of the $CaCO_3$ precursor system under different NaCl concentrations and in the presence of additives. The influence of the solution environment on its early nucleation process was elucidated through adsorption configuration, radial distribution function, coordination number, mean square shift, binding energy, and hydrogen bond network analysis.The results show that in the absence of additives, NaCl concentration exhibits a non-monotonic regulation on the $Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$ binding behavior: low to moderate concentrations weaken the stability of the solvation shell, promoting the formation of contact ion pairs and primary clusters, while at high concentrations, the electrostatic shielding effect and $Na^+$ competitive coordination significantly weaken the direct interaction between $Ca^{2+}$ and $CO_3^{2-}$, resulting in a looser

**收稿日期：** 2026-01-18　　**修回日期：** 2026-04-28

**通信作者：** 赵伟仲(1991—)，男，博士，讲师，wezhao@hpu.edu.cn

**第一作者：** 李明栩(2006—)，男，本科生，17538266793@163.com

**基金项目：** 国家自然科学基金青年基金项目(42502172)

**引用本文：** 李明栩, 赵伟仲. NaCl与添加剂协同调控碳酸钙早期成核机制的分子动力学模拟研究[J]. 化工学报, 2026, 77(10): 6352-6365

**Citation:** LI Mingxu, ZHAO Weizhong. Molecular dynamics simulation study on the synergistic regulation of early nucleation mechanism of calcium carbonate by NaCl and additives[J]. CIESC Journal, 2026, 77(10): 6352-6365

cluster structure. The additives further restructure the local coordination environment of $Ca^{2+}$: cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) enhances the direct binding of ions and promotes the growth of precursor clusters through spatial constraint effects, while the strong chelation of carboxyl groups in polyacrylic acid (PAA) and spatial hindrance significantly suppress the $Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$ coordination and aggregation. This study systematically reveals the intrinsic mechanisms by which ionic strength and additives synergistically regulate the early nucleation behavior of $CaCO_3$, offering important theoretical insights for the controlled modulation of the crystal form and structure of $CaCO_3$ under experimental conditions.

**Keywords:** calcium carbonate; molecular simulation; sodium chloride; additives; nucleation mechanism

## 引 言

碳酸钙($CaCO_3$)作为自然界中最为常见的无机矿物之一,其形成与演化过程广泛存在于地质沉积、生物矿化以及功能材料制备等多种体系中,在环境科学、生命科学和材料科学领域均具有重要研究价值[1-4]。尤其是在工业应用中,$CaCO_3$的颗粒尺寸、晶型及分散状态直接决定其在造纸、涂料、塑料填料及医用材料等领域的性能表现[5-8]。然而,$CaCO_3$的形成过程并非简单的离子沉淀行为,而是涉及溶液中多种离子相互作用、溶剂化结构重排以及微观成核与聚集等复杂过程,其机理高度依赖于溶液化学环境[9-10]。因此,深入揭示溶液条件对$CaCO_3$形成过程的调控机制,是实现其可控合成与性能优化的核心科学问题之一。

已有研究表明,溶液离子强度是影响$CaCO_3$形成行为的重要因素[11]。作为常见背景电解质,NaCl可通过改变溶液离子强度并引发静电屏蔽效应和竞争配位行为,调控$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的作用方式,进而影响$CaCO_3$的成核动力学和生长路径[12]。此外,各类添加剂也被广泛用于调控$CaCO_3$的粒径、形貌及分散稳定性[13-14]。例如,高分子分散剂[如聚丙烯酸(PAA)]通常通过羧基与$Ca^{2+}$络合改变其配位环境[15],而表面活性剂[如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)]则通过静电吸附和疏水效应影响离子聚集行为[16]。因此,背景电解质与添加剂的协同作用被认为是调控$CaCO_3$成核及生长过程的重要因素。

尽管实验研究在$CaCO_3$的宏观结构和最终产物调控方面取得了大量成果,但由于实验手段在时间与空间分辨率方面的限制,$CaCO_3$形成早期阶段中离子对形成、溶剂化结构演化以及氢键网络重构等关键微观过程仍难以被直接观测[17-18]。尤其是在不同NaCl浓度与添加剂协同作用下,$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$结合行为及其与水分子、辅助离子的耦合机制尚缺乏系统解释。这限制了对实验结果的深入理解,也制约了对$CaCO_3$早期成核行为的理论预测与分子动力学研究。

基于上述问题,本研究采用分子动力学模拟方法,系统研究不同NaCl浓度及添加剂条件下$CaCO_3$前体体系的离子缔合、微观结构演化与动力学特征。通过径向分布函数、配位数、结合能及氢键网络特征分析,从空间构型与动态行为两个维度对其早期成核过程进行表征。在空间构型方面,解析$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$离子对的形成过程、溶剂化结构演变特征及水分子氢键网络的重构行为,并进一步分析离子团簇的生成过程及局域配位结构的演化特征;在动态行为方面,结合离子扩散行为与团簇生长特性,对$CaCO_3$早期成核过程的时间演化特征进行刻画。研究旨在探讨离子强度效应与添加剂作用机制之间的内在联系,并为$CaCO_3$成核与生长行为的实验调控提供理论参考。

## 1 仿真模型构建

### 1.1 仿真模型

利用Amorphous Cell module构建含$Ca^{2+}$、$CO_3^{2-}$、$Na^+$、$Cl^-$和$H_2O$分子的模拟系统,该系统包含1500个$H_2O$分子、40个$Ca^{2+}$和40个$CO_3^{2-}$以及不同数量的$Na^+$和$Cl^-$,并设置添加或不添加PAA和CTAB的对比体系。通过调控体系中$Na^+$和$Cl^-$的离子数目($N$=0、27、54、108)在NPT系综下平衡得到体系体积,并据此计算得到实际离子浓度分别约为0、1、2、4 mol/L,以此探究NaCl浓度变化对$CaCO_3$成核与结晶过程的影响。此外,在有无1 mol/L NaCl的条件下模拟PAA和CTAB对$CaCO_3$成核和结晶的影响。为使构建的聚合物链模型与工业聚合物组成相近,PAA聚合度取20[19],使分子量近似相同,CTAB取4条。为提升计算效率和准确模拟宏观体系行为,系统采用周期性边界条件以消除表面效应[20]。

### 1.2 力场与仿真细节

对构建的模拟体系，首先采用COMPASS Ⅲ[21-22]力场进行几何优化，设置最大迭代步数为50000步以确保体系能量收敛至最小值。随后进行分子动力学模拟，初始阶段在等温等压系综（NPT）下运行5 ns，设定温度为298 K、压力为1 atm（1 atm=101325 Pa），并采用Berendsen热浴法维持温度[23]，使体系充分弛豫并达到接近实际状态的平衡密度；之后切换至正则系综（NVT）继续模拟15 ns以采集数据。模拟过程中，范德华力采用基于原子（atom-based）的方法处理，截断半径为12.5 Å（1 Å=0.1 nm）；静电力则使用Ewald求和方法计算；时间步长设为1 fs，轨迹记录频率为每5 ps保存一帧。体系的初始原子速度根据Maxwell-Boltzmann分布随机生成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 平衡标准

NVT模拟前需确保系统达到平衡，当系统温度、能量、密度和体积的波动稳定在10%以内，即可认定体系已平衡[24]。以NaCl体系CTAB=4为例，温度的能量密度和体积的波动见图1，时间为4500~5000 ps。

结果显示，最大温度波动为304.8 K，最小值为292.3 K，而系统设定温度为298 K，温度波动误差为2.28%。平均能量涨落为-67672.6 kcal/mol(1 cal=4.184 J)，最大值为-67455.2 kcal/mol，最小值为-67876.7 kcal/mol，涨落误差为0.32%。平均密度波动为1.1306 g/cm$^3$，最大密度为1.1442 g/cm$^3$，最小密度为1.1193 g/cm$^3$，波动误差为1.20%。平均体积波动为50030.48 Å$^3$，最大体积为50534.68 Å$^3$，最小体积为49432.67 Å$^3$，波动误差为1.20%，符合10%的平衡标准。即系统弛豫最后500 ps内温度、能量、密度和体积的波动符合平衡标准，NaCl体系下CTAB与$CaCO_3$的相互作用系统达到平衡，可开展后续模拟。对于其他体系的模拟系统，也进行了上述验证，结果显示所有系统均达到平衡，可以分析和计算。

### 2.2 吸附构型

吸附构型可直观体现模拟结束时体系中与$CaCO_3$颗粒的相互作用及吸附微观构型，能够可视化溶液中$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的聚集状态及演化过程，对深入阐明$CaCO_3$成核与聚集机理具有重要意义[25]。因此，本研究选取0~20 ns模拟区间内的$CaCO_3$溶液体系，每隔5 ns输出体系的结构构型，用于分析$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的聚集行为及其随时间的变化规律（图2、图3）。

在不同NaCl浓度的溶液体系中，模拟初期的$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$均呈均匀分散状态，主要以水合离子形式存在。随模拟时间延长，在静电相互作用驱动下，$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$逐渐靠近并形成稳定的离子对，进一步组装为小型离子缔合体与初级团簇。这些团簇在演化过程中持续生长，逐渐形成具有空间连续性的链状或片状聚集体，表现出典型的$CaCO_3$成核前体结构特征。当NaCl浓度为1~2 mol/L时，$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$团簇的数量和尺寸均明显增加[图2(b)、(c)]。这是由于适量$Na^+$可参与$CaCO_3$聚集体的局部配位结构，使团簇结构更加复杂。在整个模拟过程中，$Na^+$倾向于吸附在$CaCO_3$聚集体表面以平衡电荷，而$Cl^-$则主要以水合状态随机分布于溶液中，对$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$的直接结合影响较弱。当NaCl浓度进一步升高至4 mol/L时，体系中$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$复合团簇的结构明显

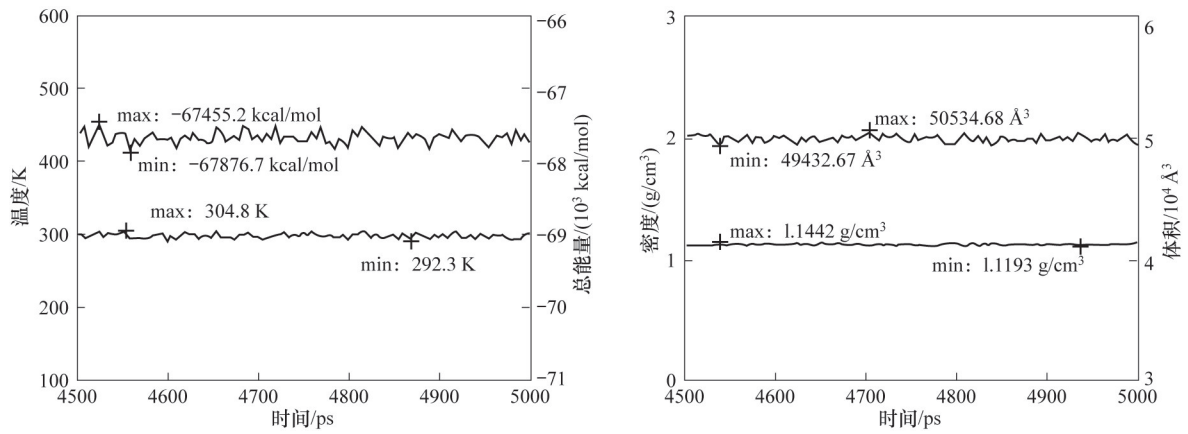



图1 系统的温度、能量、密度和体积波动

Fig.1 Temperature, energy, density and volume fluctuations of the system

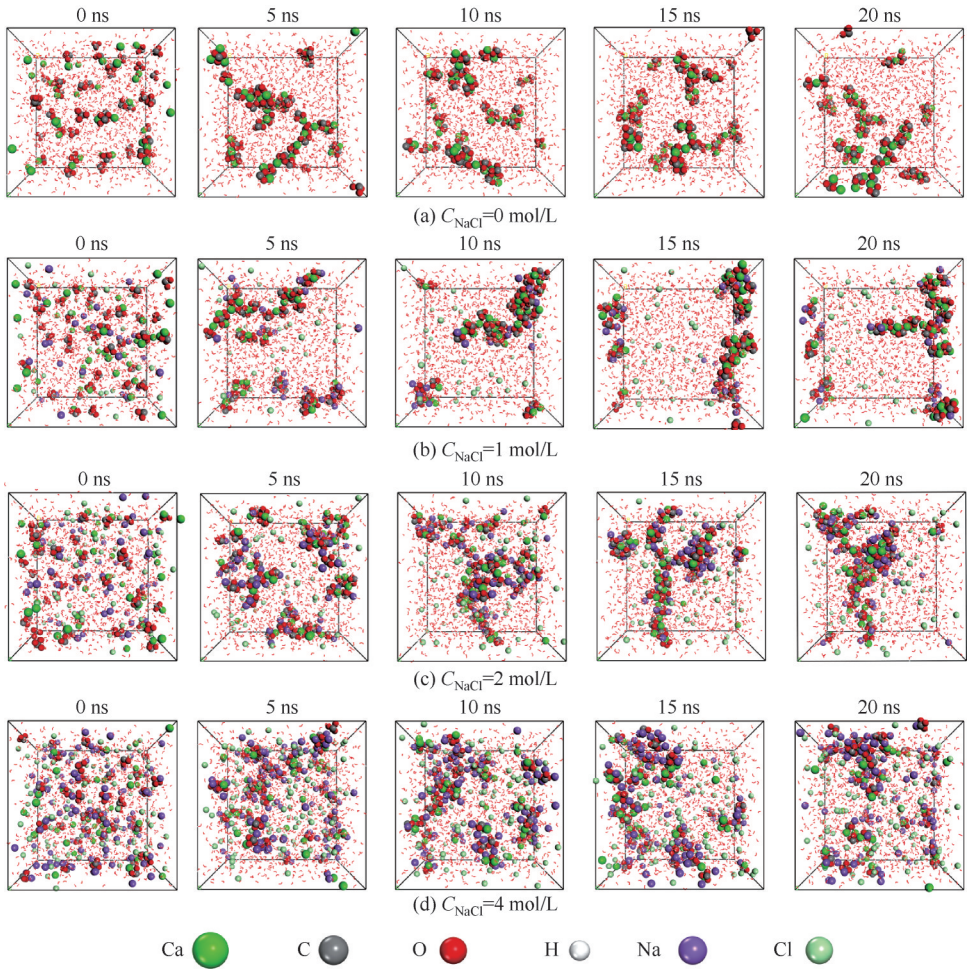



图2 不同浓度NaCl下$CaCO_3$的吸附结构

Fig.2 Adsorption structures of $CaCO_3$ under different NaCl concentrations

趋于松散[图2(d)]。在高离子强度条件下,强烈的静电屏蔽效应及$Na^+$的竞争配位作用显著削弱了$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的有效相互作用,抑制了聚集体的进一步长大。

在不同添加剂作用下,$CaCO_3$溶液在0~20 ns内的结构演化过程如图3所示,模拟初期,各体系中$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$以及$Na^+$、$Cl^-$等均匀分散于水相,CTAB或PAA链条呈拉伸或卷曲状态随机分布。随模拟时间延长,$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$逐渐发生聚集。

在PAA体系中,$CaCO_3$主要以分散的小尺寸聚集体存在,当NaCl浓度提高至1 mol/L时,$Na^+$倾向于吸附在$CaCO_3$聚集体周围,进而促进离子成簇[图3(a)、(b)]。PAA中的羧基能够与$Ca^{2+}$发生强配位作用[15],优先吸附在$CaCO_3$聚集体表面,有效阻碍$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的进一步结合与团聚,使所得团簇结构较为松散,尺寸增长受到明显抑制。而CTAB体系中,团簇的数量与粒径均相对更大,$CaCO_3$聚集在盒子的某一侧或角落,形成尺寸较大的连续无定形相;尤其是在含NaCl体系中,$Na^+$和$CaCO_3$共同聚集形成单一团簇[图3(c)、(d)]。CTAB分子的疏水长链在溶液中产生空间限域效应,同时$Cl^-$占据部分溶液空间,且二者均不与$Ca^{2+}$和$CO_3^{2-}$发生直接反应,使得有效反应区域缩小,离子碰撞概率提高,最终促进$CaCO_3$团簇进一步生长。

## 2.3 径向分布函数

径向分布函数(RDF)是其他原子在靠近中心原子的空间中分散的概率,它揭示了原子间相互作用的类型和强度[26]。不同条件下$CaCO_3$溶液中各原子间的相互作用采用径向分布函数进行表征(图4~图6),其具体表示方式如下:

$$g(r)=\frac{\mathrm{d}N}{\rho\times 4\pi r^2\mathrm{d}r} \tag{1}$$

式中,$r$是距离中心原子的距离;$\mathrm{d}N$是区间$r$到$r+\mathrm{d}r$内的特定原子数目;$\rho$是特定原子的数密度。

图4给出了不同NaCl浓度下$CaCO_3$溶液中主要离子对的RDF与配位数,从空间构型方面揭示了电

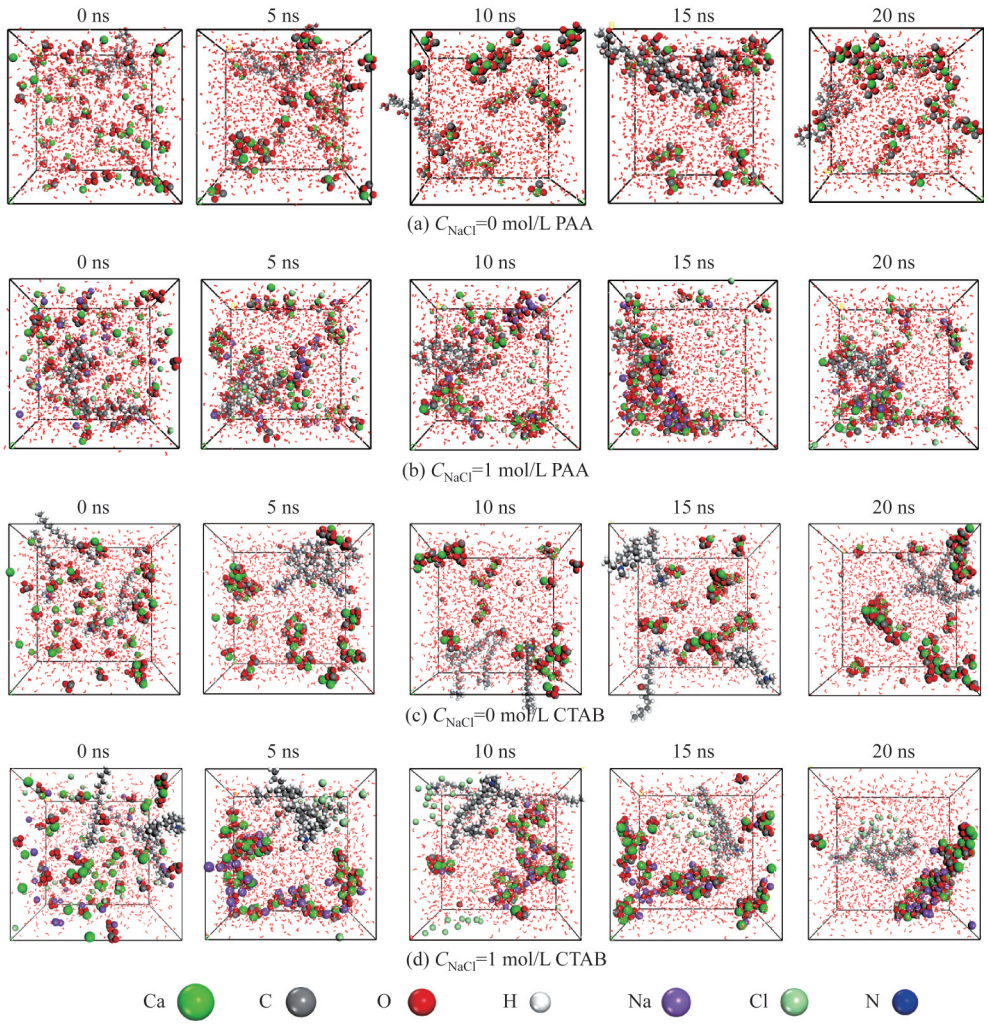



图3 不同添加剂下$CaCO_3$的吸附结构

Fig.3 Adsorption structures of $CaCO_3$ with different additives

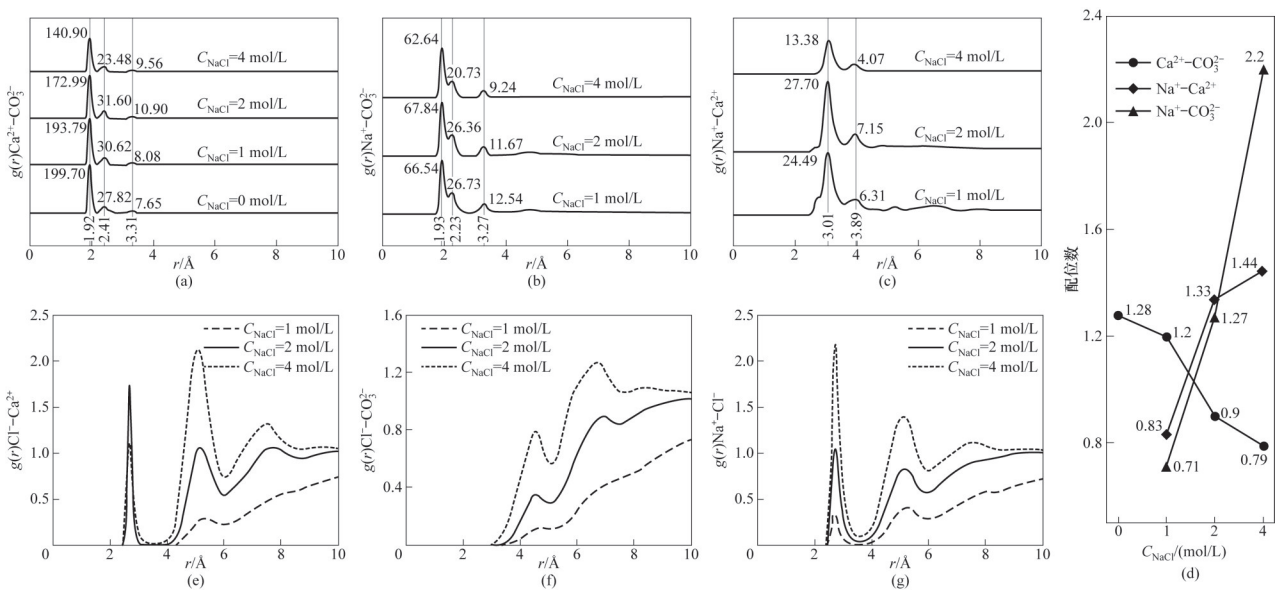



图4 不同浓度NaCl下$CaCO_3$溶液中的键合结构

Fig.4 Bonding structures in $CaCO_3$ solutions under different NaCl concentrations

解质对$CaCO_3$溶液微观键合结构的调控作用。$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的RDF的第一、第二和第三特征峰稳定出现在1.92、2.41和3.31 Å，其中第一峰对应直接接触离子对，后续峰反映溶剂分隔或桥联构型[27]。随NaCl浓度升高，其第一峰强度与配位数显著降低[图4(a)、(d)]，第二、三峰略有增强，反映出离子关联由紧密接触向更松散或被竞争离子干扰的结构转变[28]。这意味着体系中接触离子对比例减少，离子更倾向于以溶剂分隔离子对形式存在，从而降低初始离子聚集结构的稳定性，不利于$CaCO_3$前团簇的进一步形成与生长。

$Na^+$–$CO_3^{2-}$的RDF在1.93、2.23和3.27 Å处出现特征峰，其第一峰峰高在高盐下略有下降，但其配位数却从0.71增加至1.27并进一步增至2.20，表明随着NaCl浓度升高，$Na^+$–$CO_3^{2-}$之间的关联显著增强，$Na^+$逐渐成为$CO_3^{2-}$周围重要的补偿阳离子，并与$Ca^{2+}$形成明显的竞争配位效应，在高盐环境下逐渐占据主导配位地位，从而削弱$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$之间的直接静电吸引。$Na^+$–$Ca^{2+}$的RDF在3.01和3.89 Å处出现特征峰，随着NaCl浓度升高，其第一峰峰高先增后

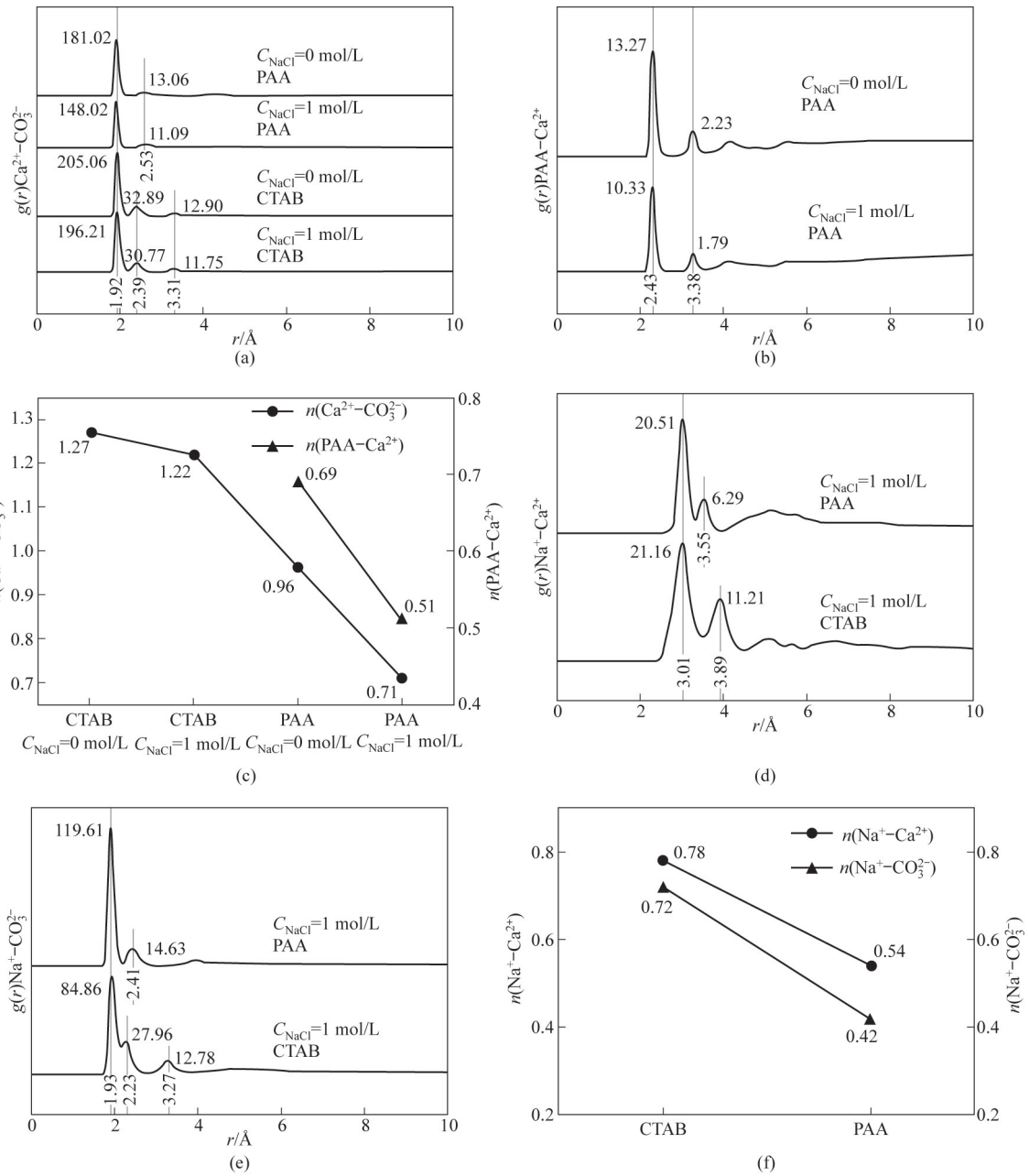
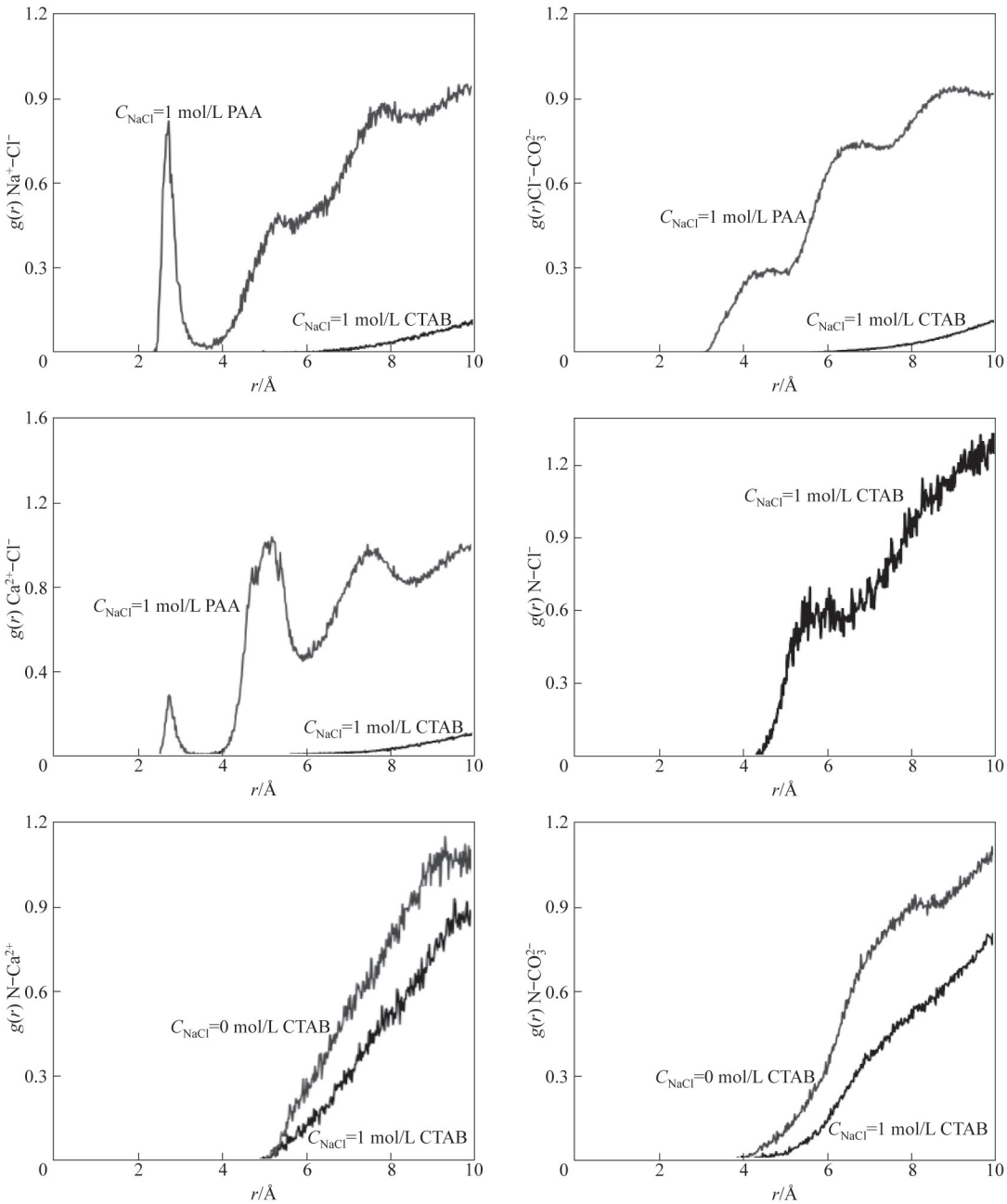



图5 不同添加剂下$CaCO_3$溶液中的键合结构

Fig.5 Bonding structures in calcium carbonate solutions under different additives

降，但配位数持续上升，表明高盐下二者间接松散的离子关联增强。$Cl^-$相关RDF表明，在低浓度时，$Cl^-$与各离子整体呈弱排斥；浓度升高后，$Cl^-$–$Ca^{2+}$在2.7 Å处出现峰高为1.74的第一峰，并在5.13 Å处出现次峰，显示$Cl^-$进入$Ca^{2+}$第二配位层，这表明$Cl^-$优先与阳离子配位，进一步改变溶液局域结构。

图5与图6对比了不同NaCl浓度下，CTAB与PAA对$CaCO_3$溶液中微观结构的影响。在CTAB体系中，$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的RDF在1.92、2.39和3.31 Å处出现特征峰，对应接触离子对及其后续的溶剂分隔或桥联构型[29]；当NaCl浓度由0 mol/L升至1 mol/L时，峰高与配位数小幅下降，表明盐度仅轻微削弱$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$直接配位。相比之下，PAA体系中$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$仅在1.92和2.53 Å处出现两个主峰，其峰高和配位数随盐度升高显著降低，离子关联明显弱于CTAB体系。同时，PAA–$Ca^{2+}$在2.43和3.38 Å处特征峰强度与配位数也随NaCl浓度增加而下降。在$Na^+$相关结构中，CTAB体系下$Na^+$–$Ca^{2+}$的峰位位于3.01和3.89 Å，配位数为0.72，而PAA体系中第二峰前移至3.55 Å，峰高明显降低，配位数仅为0.42，说明PAA抑制了$Na^+$进入$Ca^{2+}$配位环境。$Na^+$–$CO_3^{2-}$的RDF在CTAB体系中呈现三重峰结构，而在PAA体系中仅出现双峰特征，且第一峰峰高更强，但配位数下降。其余离子对RDF均小于1（图6），无稳定近程有序



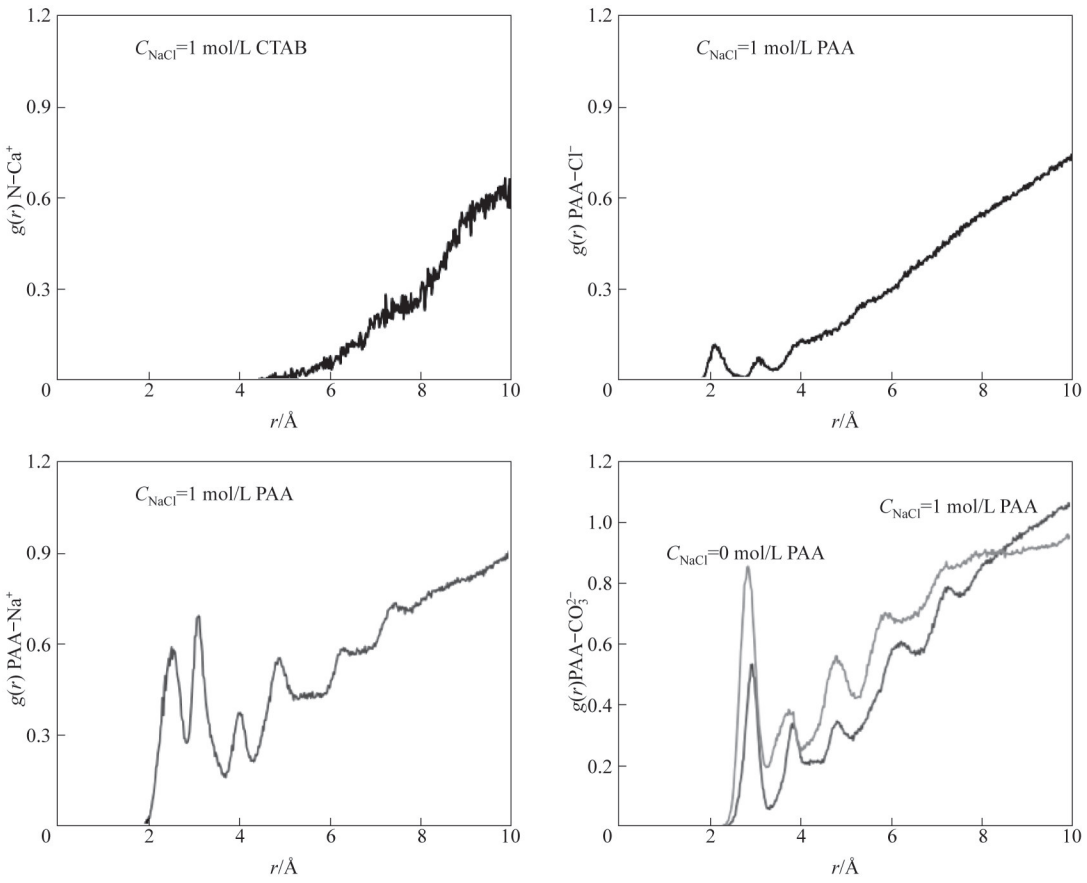



图6 不同添加剂下$CaCO_3$溶液中无结构离子之间的RDF

Fig.6 RDFs between unstructured ions in $CaCO_3$ solutions under different additives

结构。

上述结构差异的根本原因是添加剂的化学性质与离子强度效应的协同作用。CTAB通过静电屏蔽与空间限域产生间接影响，其正电荷头基难以直接竞争$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的强静电吸引力，使$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$离子对保持较高稳定性。PAA则通过羧基与$Ca^{2+}$强络合，显著削弱其与$CO_3^{2-}$的直接配位。NaCl引入后通过提高体系离子强度并改变离子局域配位环境，削弱了$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$周围水分子的溶剂化壳层稳定性，从而降低离子脱溶剂化能垒并促进$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$接触离子对的形成。接触离子对比例的增加提高了离子聚集稳定性，使离子更容易进一步发展为初级团簇，从而促进$CaCO_3$前团簇的形成与生长。

### 2.4 均方位移

均方位移（MSD）是衡量粒子随机运动空间范围的指标，定义为粒子位移平方的系综平均值，用于表征原子或分子的扩散行为，其数值与扩散系数直接相关[19]。式（2）为均方位移计算公式，式（3）为扩散系数计算公式。

$$\mathrm{MSD}=\left\langle\left[R_i(t)-R_i(0)\right]^2\right\rangle \tag{2}$$

$$D=\frac{1}{6N_\alpha}\lim_{x\to\infty}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{i=1}^{N_\alpha}\left\langle\left[R_i(t)-R_i(0)\right]^2\right\rangle \tag{3}$$

式中，$R_i(0)$和$R_i(t)$分别表示$CaCO_3$颗粒在时间开始和$t$时刻的位置；$N_\alpha$是系统中$CaCO_3$颗粒的数量。

图7展示了不同NaCl浓度条件下$CaCO_3$溶液中不同离子的MSD随时间的变化及其扩散行为特征。随着NaCl浓度升高，$Ca^{2+}$和$CO_3^{2-}$的扩散系数明显下降（表1），反映高盐环境对离子运动的持续限制。$Na^+$的扩散同样受盐度影响明显，其有效迁移仍受到结构约束。相比之下，$Cl^-$的扩散能力始终强于其他离子，但也随NaCl浓度升高呈下降趋势。盐度升高通过增强离子强度，提高离子迁移能垒，整体降低了体系中各类离子的扩散能力，从动力学特征层面揭示了高盐环境对$CaCO_3$前体体系演化的重要调控作用。

图8系统展示了CTAB与PAA两种添加剂在不同NaCl浓度下，$CaCO_3$溶液中各离子及添加剂相关原子的MSD随时间的变化特征，相应扩散系数见表1。各离子MSD随时间近似线性增加，体系处于稳

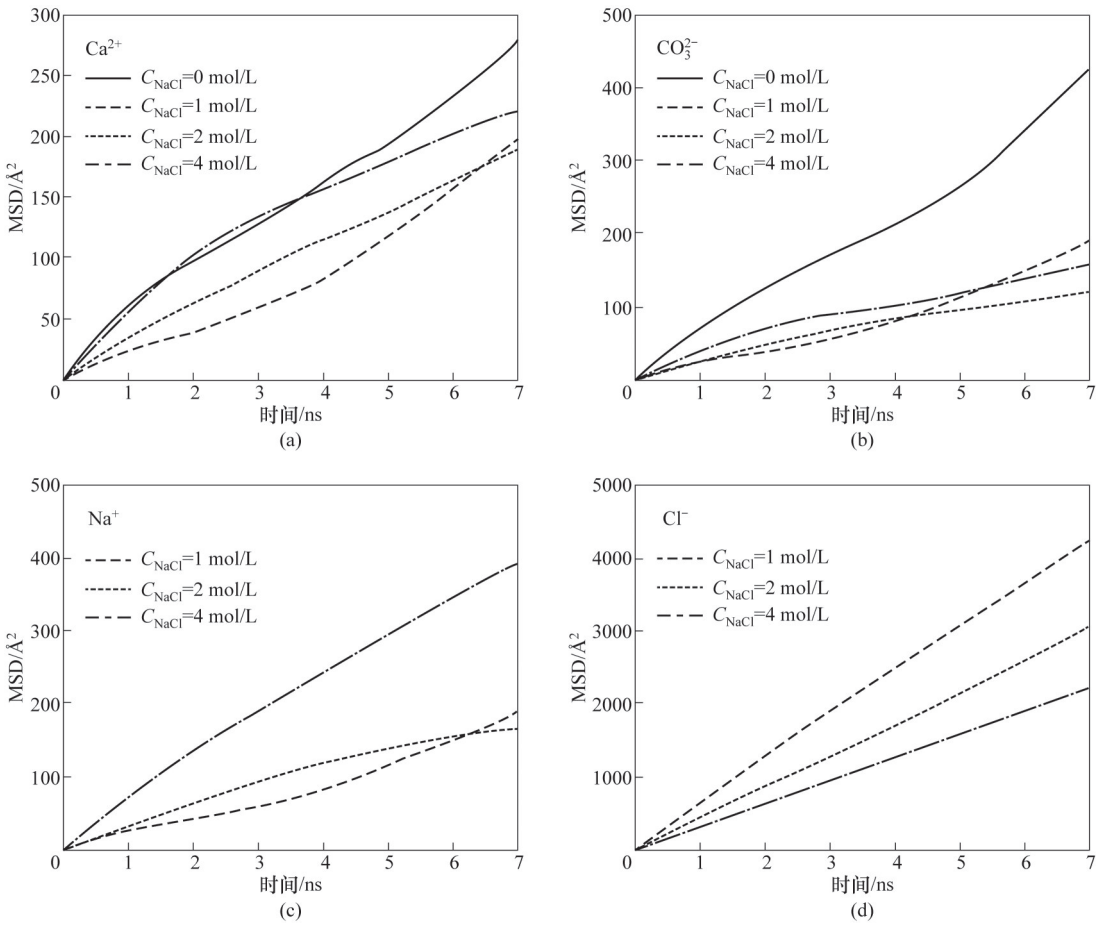



图7 不同浓度NaCl下$CaCO_3$溶液中离子的MSD

Fig.7 MSDs of ions in $CaCO_3$ solutions under different NaCl concentrations

定扩散状态，扩散能力受盐度和添加剂影响显著。加入NaCl后，$Ca^{2+}$和$CO_3^{2-}$的扩散系数明显降低，PAA体系的抑制效果强于CTAB体系。$Na^+$的扩散行为受添加剂影响明显，在PAA体系中受到的约束更强。$Cl^-$始终表现出最高的迁移自由度。添加剂自身扩散也存在明显差异，CTAB分子运动能力较强，而PAA高分子链运动明显受限。上述差异源于添加剂与离子的作用机制不同。CTAB通过空间限域和静电调节影响离子分布[16]，对离子扩散抑制较弱；而PAA通过羧基与$Ca^{2+}$形成稳定的配位螯合作用，占据其配位层并增强局域结构稳定性[15]，显著降低成核离子的迁移能力。同时，NaCl提高体系离子强度，增强了静电屏蔽效应和促进离子缔合与团簇形成，并稳定溶剂化壳层结构，进一步提高离子迁移能垒[30]。

MSD的变化与体系微观结构演化密切相关。NaCl的加入使体系离子强度增大，离子间静电作用增强，易形成稳定的溶剂化结构，限制离子自由运动，使扩散系数降低。但随着NaCl浓度进一步升高，扩散系数显著下降，$CaCO_3$颗粒碰撞概率随之降低，更难以聚集形成沉淀物[24]。由此可见，MSD的降低直接反映了离子迁移能力的减弱，二者具有明确的对应关系。MSD下降幅度越大，表明离子运动受到的约束越强，碰撞与聚集概率越低，越难以形成稳定的$CaCO_3$沉淀物。

## 2.5 结合能

结合能可用于表征离子间相互作用的概率和强度[31]。本研究通过理论公式计算了溶液中$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的结合能，具体表达式如下：

$$E_{int} = -E_{Total} + E_A + E_B \tag{4}$$

式中，$E_{int}$表示将A和B结合在一起的能量；$E_{Total}$是系统的总能量；$E_A$、$E_B$分别表示A、B的能量。为保证计算准确性，采用模拟最后100帧的平均值作为结果[32]。

图9显示了不同体系中$Ca^{2+}$和$CO_3^{2-}$结合能的变化，可定量评估溶液环境对离子相互作用的影响。在无添加剂体系中，$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$结合能随NaCl浓度呈非单调变化。低浓度NaCl可适当削弱溶剂化层，

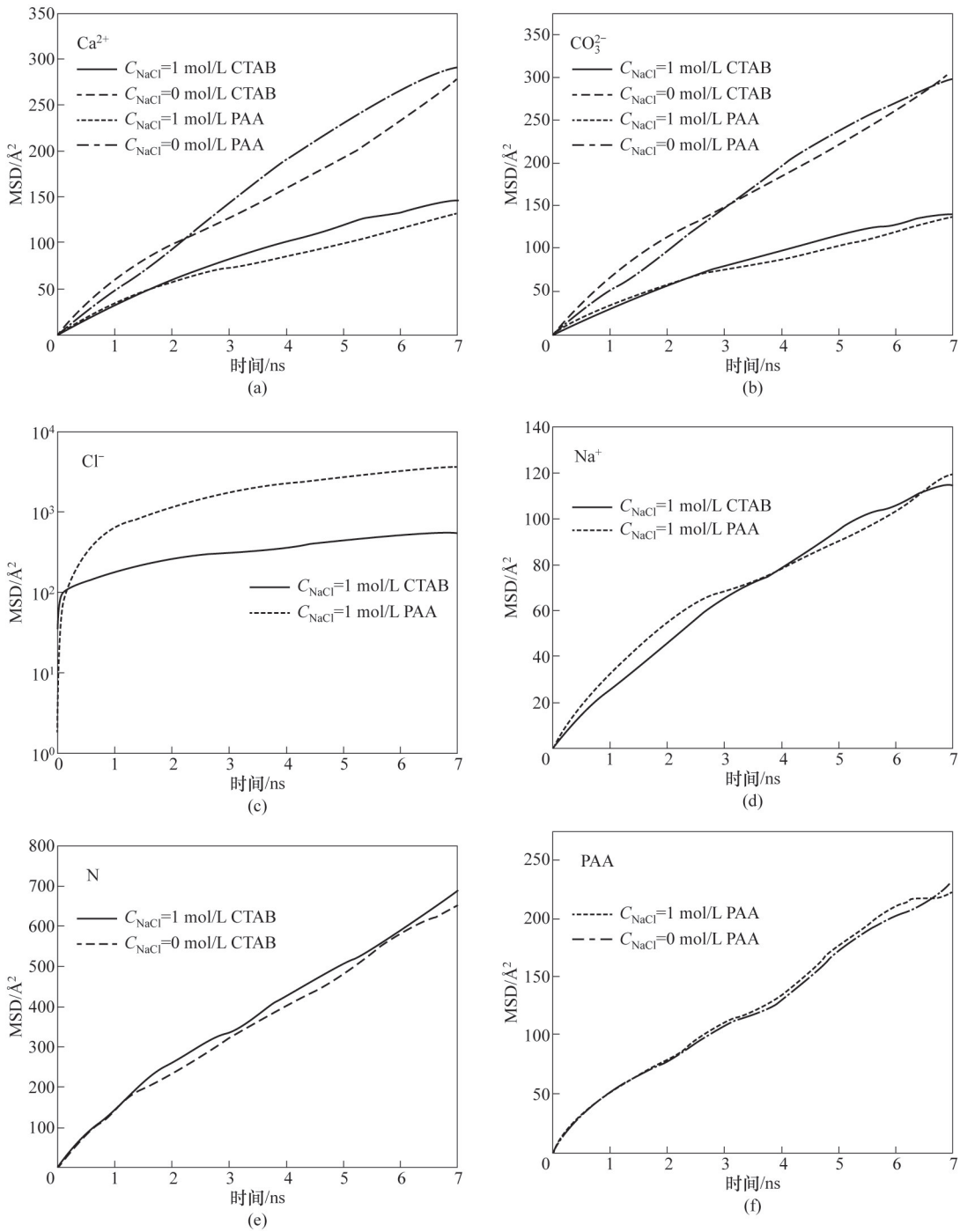



图8 不同添加剂下$CaCO_3$溶液中离子与相关原子的MSD

Fig.8 MSDs of ions and atoms in $CaCO_3$ solutions under different additives

增强离子间结合;高浓度NaCl则会产生静电屏蔽与$Na^+$竞争配位,减弱$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的相互作用。引入添加剂后,体系差异更加显著。CTAB可以明显提升$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的结合稳定性;而PAA会抑制二者结合,且抑制作用随NaCl浓度升高而增强。结果表明,NaCl通过调节离子强度和竞争配位影响$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$相互作用,添加剂则进一步改变$Ca^{2+}$的局域配位环境。CTAB通过空间限域效应促进直接结合,PAA通过强络合作用抑制$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的相互作用。

## 2.6 氢键网络空间

氢键网络是表征水分子局部结构及溶质与水分子间相互作用的重要指标[25]。图10显示各体系氢键长度主要分布在1.5~2.0 Å,以中等强度为主[33];随着NaCl浓度升高,氢键平均长度略有增大,分布曲线趋于平缓[图10(a),表2]。氢键角度集中在150°~180°,峰值接近180°,方向性良好[图10(b)];盐度升

表1 不同条件下$CaCO_3$溶液中离子与相关原子的扩散系数

Table 1 Diffusion coefficients of ions and atoms in $CaCO_3$ solutions under different conditions

| $C_{NaCl}$/(mol/L) | 扩散系数/($cm^2$/s) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Ca^{2+}$ | $CO_3^{2-}$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | N | PAA |
| 0 | $1.131\times10^{-6}$ | $1.118\times10^{-6}$ | — | — | — | — |
| 1 | $6.155\times10^{-7}$ | $5.921\times10^{-7}$ | $5.752\times10^{-7}$ | $9.405\times10^{-6}$ | — | — |
| 2 | $4.235\times10^{-7}$ | $2.082\times10^{-7}$ | $2.688\times10^{-7}$ | $7.628\times10^{-6}$ | — | — |
| 4 | $3.628\times10^{-7}$ | $3.316\times10^{-7}$ | $8.458\times10^{-7}$ | $5.418\times10^{-6}$ | — | — |
| 1 + CTAB | $2.703\times10^{-7}$ | $2.585\times10^{-7}$ | $2.184\times10^{-7}$ | $1.157\times10^{-6}$ | $1.419\times10^{-6}$ | — |
| 0 + CTAB | $6.663\times10^{-7}$ | $6.904\times10^{-7}$ | — | — | $1.423\times10^{-6}$ | — |
| 1 + PAA | $2.576\times10^{-7}$ | $2.789\times10^{-7}$ | $2.296\times10^{-7}$ | $7.774\times10^{-6}$ | — | $4.992\times10^{-7}$ |
| 0 + PAA | $5.506\times10^{-7}$ | $5.567\times10^{-7}$ | — | — | — | $5.601\times10^{-7}$ |

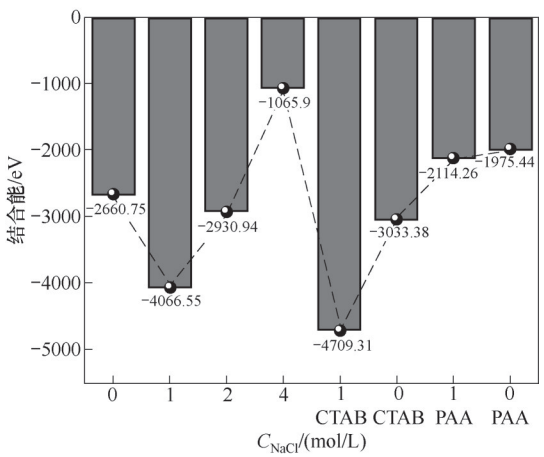



图9 不同条件下$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的结合能

Fig.9 Binding energies between $Ca^{2+}$ and $CO_3^{2-}$ in calcium carbonate solutions under different conditions

高使平均角度略增，氢键更趋线性，而数量下降[图10(c)]。这是由于$Na^+$和$Cl^-$的溶剂化作用破坏部分水-水氢键，并通过静电屏蔽削弱水分子间的定向作用，降低氢键网络稳定性，进而影响离子的溶剂化状态及$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的结合行为。低盐或中等盐度下，氢键网络适度弱化，降低离子脱溶剂化能垒，使$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$形成接触离子对及$CaCO_3$前团簇；高盐条件下，虽然氢键网络进一步被削弱，但强烈的静电屏蔽效应以及$Na^+$对$CO_3^{2-}$的竞争配位会显著削弱$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的相互作用，抑制团簇聚集。

加入添加剂后，氢键数量变化明显，CTAB使氢键数量显著上升，PAA则使其明显下降[图10(c)]。这是由于CTAB长链疏水基团形成局部疏水聚集区，促使水分子结构重排，从而在局部区域形成稳定的氢键网络。且CTAB通过空间限域效应压缩反应空间、降低离子溶剂化稳定性，从而促进$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$接触聚集，利于形成更大前团簇。相比之下，PAA体系中氢键平均长度更大、角度更低，氢键网络扰动更显著[34]。PAA的大量羧基与水分子形成氢键，并与$Ca^{2+}$络合占据其配位位点。这种作用既破坏水分子间氢键网络，又增强$Ca^{2+}$溶剂化稳定性，抑制二者直接配位聚集，从而抑制团簇生长。

NaCl浓度与添加剂协同调控溶液氢键网络结构，改变水分子局部结构及离子溶剂化行为，进而影响$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$结合能力及$CaCO_3$成核前过程。适度盐度及CTAB的空间限域效应有利于离子脱溶剂化与聚集，而PAA通过羧基络合强化离子溶剂化、抑制离子结合。

## 3 $CaCO_3$形成的影响机制

在低NaCl浓度条件下[图11(a)]，溶液离子强度适度提高，$Na^+$与$Cl^-$的引入削弱了$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$周围水分子的溶剂化壳层稳定性，使水-离子相互作用减弱，从而降低$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$脱溶剂化能垒。$Na^+$倾向于富集于$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$周围，通过电荷补偿与外层配位对初始离子对起到稳定化作用，使$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$更易形成接触离子对并进一步发展为初级团簇[35]。这一过程在RDF中表现为$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$第一峰仍保持较高峰值，同时$Na^+$-$CO_3^{2-}$与$Na^+$-$Ca^{2+}$的配位数增加(图4)，在动力学上则体现为$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$扩散能力降低，有利于离子在局部区域内持续聚集(图7)，从而促进$CaCO_3$前体的生长与聚集。当NaCl浓度进一步升高[图11(b)]，体系离子强度显著增加，强烈的静电屏蔽效应显著削弱$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的库仑吸引作用[27]。同时，大量$Na^+$参与对$CO_3^{2-}$的竞争配位，占据其周围配位位点，使$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$的直接相互作用进一步被削弱。在此条件下，$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$的相互吸引力下降，离子对结构趋于松散，初级团簇稳定性降低，难以继

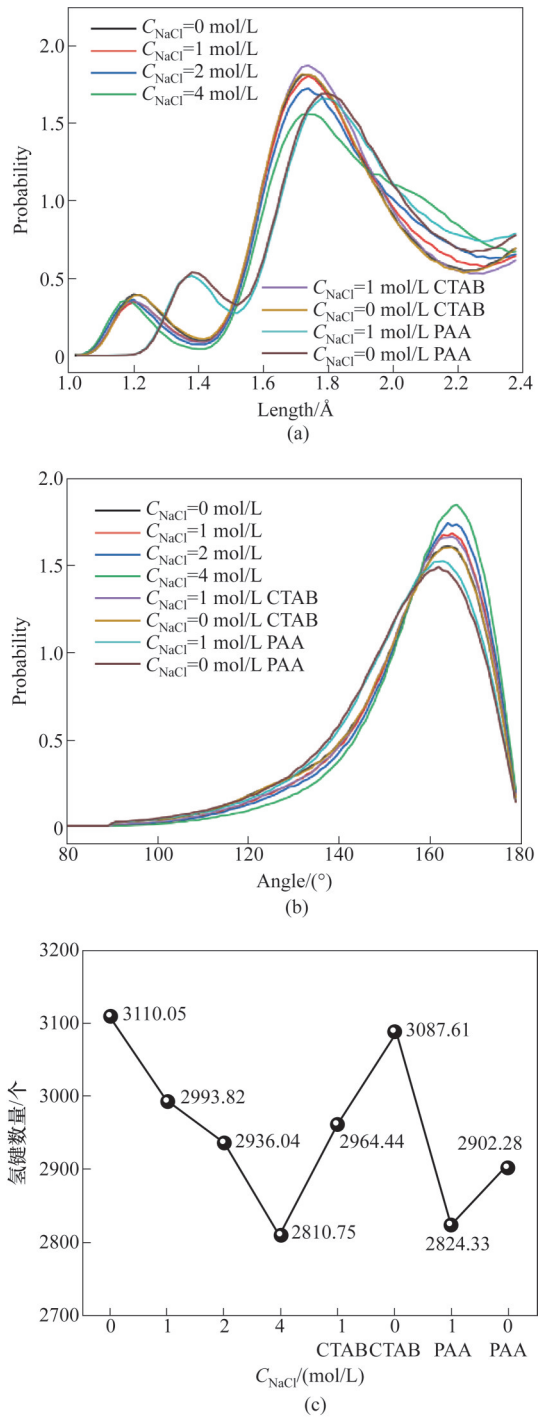



图10 不同条件下$CaCO_3$溶液中氢键变化特征

Fig.10 Variation characteristics of hydrogen bonds in $CaCO_3$ solutions under different conditions

续长大，最终表现为聚集受抑、团簇尺寸减小。这与高NaCl浓度下$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$配位数降低、结合能绝对值减小以及团簇结构松散的模拟结果相一致。

在CTAB体系中[图11(c)]，CTAB的疏水长链在溶液中发生一定程度的聚集，形成局部空间限域环境[16]。该限域效应显著缩小了$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$的有效扩散空间，提高了局部离子浓度，使二者在受限空间内发生更频繁的有效碰撞，从而促进$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的直接结合。与此同时，CTAB的正电荷头基主要通过静电调节作用影响溶液结构，未与$Ca^{2+}$发生强竞争配位，因此难以破坏$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的强静电吸引。这使CTAB体系中$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$结合能显著增强、扩散能力明显降低（表1、图9），从而有利于形成尺寸更大的连续前体团簇。相比之下，在PAA体系中[图11(d)]，PAA分子链上大量羧基可与$Ca^{2+}$发生稳定的多点络合，优先占据$Ca^{2+}$的配位位点，显著削弱$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$之间的直接相互作用[15]。同时，PAA分子吸附在$CaCO_3$团簇表面形成柔性包覆层，通过明显的空间位阻效应阻止团簇进一步并聚，使体系中主要存在分散的小尺寸聚集体[36]。该机制在RDF中体现为$Ca^{2+}$–PAA配位峰的出现与$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$配位数的显著下降，在动力学上则表现为成盐离子扩散能力降低，但团簇生长受限。

表2 不同条件下$CaCO_3$溶液中氢键变化

Table 2 Variation of hydrogen bonds in $CaCO_3$ solutions under different conditions

| $C_{NaCl}$/(mol/L) | 氢键角度特征/(°) | | | 氢键长度特征/Å | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 最大 | 最小 | 平均 | 最大 | 最小 | 平均 |
| 0 | 179.992 | 90.001 | 155.172 | 2.4 | 0.992 | 1.830 |
| 1 | 179.995 | 90.013 | 156.488 | 2.4 | 0.987 | 1.839 |
| 2 | 179.991 | 90.008 | 157.166 | 2.4 | 0.992 | 1.851 |
| 4 | 179.996 | 90.008 | 158.543 | 2.4 | 0.985 | 1.876 |
| 1+CTAB | 180.000 | 90.005 | 156.235 | 2.4 | 0.996 | 1.831 |
| 0+CTAB | 179.991 | 90.002 | 155.151 | 2.4 | 0.996 | 1.827 |
| 1+PAA | 179.969 | 90.001 | 154.323 | 2.4 | 1.140 | 1.887 |
| 0+PAA | 179.976 | 90.002 | 153.659 | 2.4 | 1.157 | 1.876 |

NaCl浓度主要通过调控溶液离子强度与竞争配位行为影响$Ca^{2+}$–$CO_3^{2-}$的结合趋势，而添加剂则通过改变$Ca^{2+}$的局域配位环境及离子运动方式，对$CaCO_3$前体的聚集路径产生主导性调控作用。低盐度与CTAB条件更有利于$CaCO_3$团簇的形成与放大，而高盐度或PAA的引入则倾向于抑制聚集，稳定分散结构。

值得注意的是，上述模拟结果与已有实验研究报道具有良好一致性。已有实验通过SEM系统表征了不同条件下$CaCO_3$颗粒的形貌与聚集状态，结果表明，NaCl浓度可显著调控$CaCO_3$颗粒的聚集行为。适度的离子强度可促进$Ca^{2+}$与$CO_3^{2-}$形成离子对并促进$CaCO_3$前体的形成，而过高盐度则会抑制颗粒进一步聚集[27, 37–38]。在CTAB存在下，$CaCO_3$颗

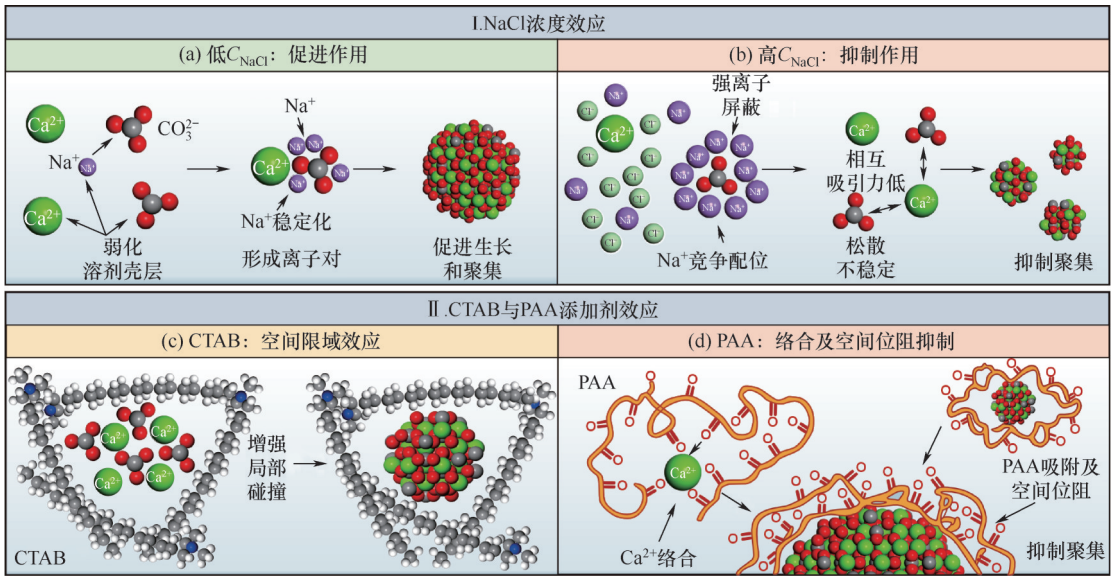



图11 $CaCO_3$的形成机制及调控方法

Fig.11 Formation mechanism and regulation method of $CaCO_3$

粒更易形成较大尺寸的团聚体；而在PAA存在下，颗粒分散性增强，团聚受到抑制[39-40]。这与本文模拟得到的离子配位结构与团簇演化规律相吻合。

## 4 结 论

本文采用分子动力学模拟方法，系统研究了不同NaCl浓度及添加剂（CTAB与PAA）条件下$CaCO_3$形成早期$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$缔合、微观结构演化及动力学特征，结合吸附构型、径向分布函数、配位数、扩散行为、结合能与氢键网络分析，揭示了背景电解质与添加剂对$CaCO_3$成核前驱过程的协同调控机制。主要结论如下。

（1）NaCl浓度通过离子强度与竞争配位效应对$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$结合行为产生非单调调控作用。低至中等NaCl浓度可削弱离子溶剂化壳层稳定性，降低脱溶剂化能垒，促进接触离子对及初级团簇的形成；而高NaCl浓度下强烈的静电屏蔽效应及$Na^+$对$CO_3^{2-}$的竞争配位显著削弱$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$的直接相互作用，使团簇结构趋于松散并抑制进一步聚集。

（2）CTAB通过疏水链产生的空间限域效应增强$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$直接结合，其长链的聚集显著缩小了有效反应空间，提高离子有效碰撞概率，显著增强$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$结合稳定性并降低扩散能力，从而有利于形成尺寸更大的$CaCO_3$前体团簇。

（3）PAA中的羧基对$Ca^{2+}$的强络合作用优先占据其配位位点，显著削弱$Ca^{2+}$-$CO_3^{2-}$的直接配位，并通过空间位阻效应抑制团簇并聚，使体系以分散的聚集体为主。

## 参考文献

[1] Ziveri P, Gray W R, Anglada-Ortiz G, et al. Pelagic calcium carbonate production and shallow dissolution in the North Pacific Ocean[J]. Nature Communications, 2023, **14**: 805.

[2] Wu W L, Lu Z X, Lu C H, et al. Bioinspired stabilization of amorphous calcium carbonate by carboxylated nanocellulose enables mechanically robust, healable, and sensing biocomposites [J]. ACS Nano, 2023, **17**(7): 6664-6674.

[3] Colon S, Paige A, Bolarinho R, et al. Secondary structure of DNA aptamer influences biomimetic mineralization of calcium carbonate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, **15**(5): 6274-6282.

[4] Yi Z W, Zhu X Y, Wang T, et al. Ion regulation and property enhancement of calcium carbonate-based cementitious materials: the role of Mg doping and polyacrylic acid stabilization[J]. Environmental Research, 2026, **292**: 123622.

[5] Nan J M, Wan M S, Hua L, et al. Influence of stilbene acrylate quaternary ammonium salt optical brighteners on the properties of ground calcium carbonate and HDPE composite materials[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2026, **179**: 106438.

[6] Wang Y S, Liao Y S, Wang F Y, et al. Effects of lithium carbonate and nano-calcium carbonate on the hydration and properties of calcium sulfoaluminate cementitious grout[J]. Construction and Building Materials, 2025, **490**: 142557.

[7] Wei H Y, Wang H D, Gong Y, et al. A dual-drug delivery hydrogel platform based on hollow calcium carbonate nanoparticles for enhanced multimodal tumor therapy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2026, **703**: 139110.

[8] Datta D K, Paramban S, Yazdani H, et al. Influence of biofilm and calcium carbonate scaling on lead transport in plastic potable water pipes: a laboratory and molecular dynamics study[J]. Journal of Hazardous Materials, 2025, **485**: 136831.

[9] Morse J W, Arvidson R S, Lüttge A. Calcium carbonate formation and dissolution[J]. Chemical Reviews, 2007, **107**(2): 342-381.

[10] Lassin A, André L, Devau N, et al. Dynamics of calcium carbonate formation: geochemical modeling of a two-step mechanism[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2018, **240**: 236-254.

[11] Li Y, Zhang J R, Zeng H B, et al. Ion association behaviors in the initial stage of calcium carbonate formation: an *ab initio* study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2024, **161**: 014503.

[12] Niu Y Q, Liu J H, Aymonier C, et al. Calcium carbonate: controlled synthesis, surface functionalization, and nanostructured materials[J]. Chemical Society Reviews, 2022, **51**(18): 7883-7943.

[13] 吕灿, 汪露飞, 赵伟仲, 等. 电厂脱硫石膏与烟气协同合成多形貌微纳米碳酸钙工艺参数研究[J]. 化工学报, 2026, **77**(2): 968-984.
Lyu C, Wang L F, Zhao W Z, et al. Process parameters in the cooperative synthesis of polymorphic micro/nano calcium carbonate from power plant desulfurization gypsum and flue gas [J]. CIESC Journal, 2026, **77**(2): 968-984.

[14] Hu M Y, Fu W M, Guan K C, et al. Regulating interfacial polymerization *via* a multi-functional calcium carbonate based interlayer for a highly permselective nanofiltration membrane[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, **11**(16): 8836-8844.

[15] Glisman A, Mantha S, Yu D C, et al. Multivalent ion-mediated polyelectrolyte association and structure[J]. Macromolecules, 2024, **57**(5): 1941-1949.

[16] Naskar B. Micellization and physicochemical properties of CTAB in aqueous solution: interfacial properties, energetics, and aggregation number at 290 to 323 K[J]. Colloids and Interfaces, 2025, **9**(1): 4.

[17] Zhu Y G, Wang Y, Gao Z W, et al. *In situ* monitoring the nucleation and growth of nanoscale $CaCO_3$ at the oil-water interface[J]. ACS Nano, 2024, **18**(39): 26522-26531.

[18] Turhan E, Minaei M, Narwal P, et al. Short-lived calcium carbonate precursors observed *in situ via* bullet-dynamic nuclear polarization[J]. Communications Chemistry, 2024, **7**: 210.

[19] Zeng J P, Wang F H, Gong X D. Molecular dynamics simulation of the interaction between polyaspartic acid and calcium carbonate [J]. Molecular Simulation, 2013, **39**(3): 169-175.

[20] Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1987: 385.

[21] Sun H. COMPASS: an *ab initio* force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, **102**(38): 7338-7364.

[22] Akkermans R L C, Spenley N A, Robertson S H. COMPASS Ⅲ: automated fitting workflows and extension to ionic liquids[J]. Molecular Simulation, 2021, **47**(7): 540-551.

[23] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, **81**(8): 3684-3690.

[24] Zhang H, Xu Z M, Zhao Y, et al. Inhibition of calcium carbonate nucleation and crystallization by carboxymethyl dextran: experiments and molecular dynamics simulations[J]. Desalination, 2024, **573**: 117205.

[25] Guan S J, Liang T, Zhang X F, et al. Non-equilibrium molecular dynamics simulation of $CaCO_3$ nucleation and growth in C—S—H gel pores under various loading conditions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, **713**: 136499.

[26] Jia Y T, Song Y S, Wang J Y, et al. Study on the influence characteristics of carboxyethyl chitosan with different degrees of substitution on composite fouling: experiments, functional group analysis and molecular dynamics simulations[J]. Desalination, 2025, **616**: 119400.

[27] Demichelis R, Raiteri P, Gale J D, et al. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers[J]. Nature Communications, 2011, **2**: 590.

[28] Tao M J, Zhao Q, Han C Z, et al. Molecular dynamics investigation of $Ca^{2+}$ carbonation in $NH_4^+$-$Cl^-$-$H_2O$ systems[J]. ACS Omega, 2025, **10**(24): 25865-25875.

[29] Wang Z J, Yang Y, Jiang Q, et al. The effect of crystal seeds on calcium carbonate ion pair formation in aqueous solution: a ReaxFF molecular dynamics study[J]. Crystals, 2022, **12**(11): 1547.

[30] Zhang C Z, Giberti F, Sevgen E, et al. Dissociation of salts in water under pressure[J]. Nature Communications, 2020, **11**: 3037.

[31] Shi C Y, Wang J N, Lei X, et al. Modulating competitive adsorption of hybrid self-assembled molecules for efficient wide-bandgap perovskite solar cells and tandems[J]. Nature Communications, 2025, **16**: 3029.

[32] 余嵘, 田智岗, 雷欢, 等. 新型衣康酸三元共聚物对碳酸钙的阻垢性能及抑制机理的分子动力学模拟[J]. 石油学报(石油加工), 2023, **39**(6): 1390-1402.
Yu R, Tian Z G, Lei H, et al. Molecular dynamics simulation of scale inhibition performance and inhibition mechanism of new itaconic acid terpolymer on $CaCO_3$[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2023, **39**(6): 1390-1402.

[33] Li L J. Structural composition and mechanical performances of poly(vinyl alcohol) materials: experimental and molecular dynamics simulation studies[D]. Toowoomba: University of Southern Queensland, 2021.

[34] Lynden-Bell R M, Giovambattista N, Debenedetti P G, et al. Hydrogen bond strength and network structure effects on hydration of non-polar molecules[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, **13**(7): 2748-2757.

[35] Raiteri P, Schuitemaker A, Gale J D. Ion pairing and multiple ion binding in calcium carbonate solutions based on a polarizable AMOEBA force field and *ab initio* molecular dynamics[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2020, **124**(17): 3568-3582.

[36] Lew J H, Hue K Y, Matar O K, et al. Atomic force microscopy and molecular dynamic simulation of adsorption of polyacrylamide with different chemistries onto calcium carbonate[J]. Polymers, 2024, **16**(4): 494.

[37] Blue C R, Giuffre A, Mergelsberg S, et al. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline $CaCO_3$ polymorphs[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, **196**: 179-196.

[38] Qian M Q, Zuo Y W, Chen Z H, et al. Crystallization of $CaCO_3$ in aqueous solutions with extremely high concentrations of NaCl[J]. Crystals, 2019, **9**(12): 647.

[39] Yang X D, Meng H N, Li T D, et al. $CaCO_3$ crystallization in HPCHS/CTAB mixed solutions[J]. Powder Technology, 2014, **256**: 272-278.

[40] Wang L F, Su L N, Li M X, et al. Synergistic utilization of desulfurization gypsum and flue gas for the sustainable synthesis of nano-$CaCO_3$[J]. Chemical Engineering Journal, 2026, **534**: 175274.