

Aplicaciones de la mineralogía computacional al estudio de los filosilicatos

C. Ignacio Sainz-Díaz

Laboratorio de Estudios Cristalográficos, IACT, CSIC-Universidad de Granada, Edificio Instituto López Neira, Av. del Conocimiento s/n, 18100-Armilla, Granada, España

Se presenta una revisión general de la aplicación de diferentes métodos teóricos que englobamos como Mineralogía Computacional al estudio de los filosilicatos. Estos métodos se han clasificado en tres niveles según el esfuerzo computacional que requieren que no está directamente relacionado con el grado de dificultad, siempre enfocándolo como una herramienta complementaria al estudio experimental de estos minerales. Siguiendo un orden decreciente de dependencia de datos empíricos previos, se incluyen inicialmente los métodos de análisis directos de datos experimentales, luego los métodos atomísticos basados en Mecánica Clásica y finalmente los métodos mecano-cuánticos. Se presentan también algunos ejemplos sin querer ser muy exhaustivos en la descripción de los resultados.

1. Introducción

Cuando observamos los fenómenos naturales que se dan en el mundo macroscópico de nuestro medio ambiente y, sobre todo, de los suelos nos maravillamos de su belleza y de las inmensas posibilidades que presenta y nos lleva a tratar de conocer y entender el porqué se dan dichos fenómenos y en qué condiciones. A la hora de abordar científicamente estos fenómenos a escala macroscópica se pueden conocer, describir y entender muchos de estos fenómenos. Sin embargo, siempre quedan preguntas por resolver, sobre todo a la hora de llegar a un conocimiento profundo de dicho fenómeno y poder controlarlo y predecirlo. Para ello es necesario profundizar más en dicho medio natural y nos encontramos que todo fenómeno natural es mucho más complejo de lo esperado y es fruto de una combinación de diferentes microfenómenos. Esto nos lleva a pormenorizar dicha investigación científica sobre cada uno de los micromundos que constituye dicho medio natural, con lo cual descubrimos a su vez que cada

microfenómeno se produce como fruto de una serie de procesos que se dan a escala nanoscópica y nos obliga a abordar el tema a una escala menor aún.

En los últimos años las técnicas instrumentales han mejorado considerablemente y están llegando a observar fenómenos a nano-escala. Una herramienta muy útil para la investigación de sistemas a nanoescala y a nivel atómico es la Química Computacional y Física Computacional que permite entender, explicar y ayudar a interpretar dichos nanofenómenos observados experimentales, a través de métodos teóricos y programas de cálculo computacional intensivo. La aplicación de estas herramientas teóricas al estudio de los recursos naturales y, concretamente, el mundo de los suelos y minerales es lo que denominamos Mineralogía Computacional. Esta metodología además de reproducir e interpretar los fenómenos experimentales permite explorar sistemas en condiciones tan extremas que no son posibles de estudiar experimentalmente o necesitan experimentos muy costosos, tales como, fenómenos a grandes profundidades y elevadas presiones, fenómenos que requieren extensos periodos de tiempo a escala geológica, fenómenos que se dan en la atmósfera, estratosfera y en el espacio interplanetario, etc....

Un tema interesante de la Mineralogía es el mundo de las arcillas presentes en todos los suelos, en fondos marinos, en la atmósfera y fuera de nuestro planeta. La mayor parte de estos minerales tiene estructura laminar y constituyen el mundo de los filosilicatos. Este grupo de minerales está omnipresente en la biosfera y presenta propiedades fisico-químicas muy interesantes, tales como, actividad catalítica por su carácter ácido-base y una gran capacidad adsorción e intercambio de cationes y moléculas que puede llegar a ser selectiva. De tal modo que puede considerarse como una membrana inorgánica prebiótica que permite la entrada y salida, más o menos selectiva, de diferentes compuestos que pueden tener actividad biológica. Hasta tal punto que algunos autores lo consideran como uno de los lechos donde pudieron darse algunas etapas del origen de la vida terrestre. Además constituye parte de la fracción más fina de los suelos debido a su pequeño tamaño de partícula que le permite estar presente en muchos suelos, en fondos marinos, en suspensión en las aguas y en la atmósfera, estando presentes en procesos de biomineralización y tienen interesantes aplicaciones industriales. Muchas de estas aplicaciones son debidas a sus propiedades fisico-químicas cuyo origen está en su nanoestructura (Figura 1). Sin embargo, su estudio experimental a dicha escala se hace muy complicado debido a su pequeño tamaño de partícula, su elevado grado de desorden en el empaquetamiento supramolecular y las diversas posibilidades de sustitución isomórfica de cationes con diferentes distribuciones catiónicas. Por tanto, el estudio de los filosilicatos parece ser uno de los

campos donde más útil puede ser la aplicación de la metodología teórica de la Mineralogía Computacional.

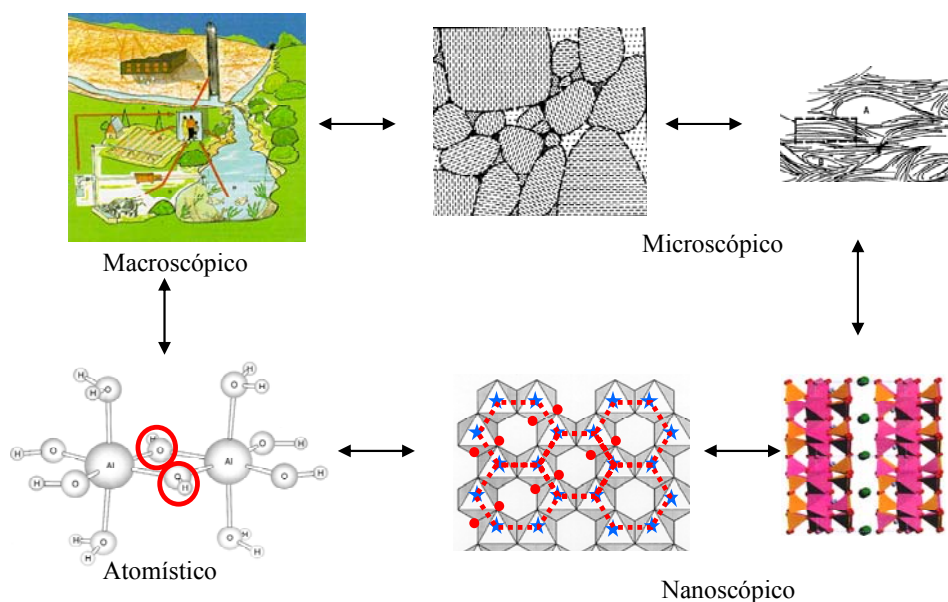


Figura 1. Relación entre el macrocosmos y el microcosmos de las arcillas.

2. La Mineralogía Computacional

Antes que nada quiero advertir al lector que la Mineralogía Computacional no es una inmensa caja negra donde se le introduce el problema que uno tiene y que dándole a unas cuantas teclas en el ordenador sale directamente la solución por arte de magia. Nada más lejos de la realidad. La Mineralogía Computacional es una rama inter- y multidisciplinar donde se aglutinan diferentes aspectos de las Matemáticas, la Física, la Química, la Geología y la Informática, constituyendo un conjunto de metodologías teóricas que permite estudiar los minerales, sus propiedades y sus efectos en el medio ambiente. El desarrollo de los sistemas informáticos se está disparando en los últimos años y sus capacidades de cálculo están aumentando de forma exponencial. Esto ha hecho que se haya extendido el uso de la Mineralogía Computacional a modelos más complejos y realistas. Podemos distinguir distintos niveles de aplicación de la Mineralogía Computacional:

- Como método avanzado de análisis de resultados.

- Métodos de Mecánica Clásica, basado en potenciales interatómicos empíricos.
- Métodos de Mecánica-Cuántica.

3. Métodos de análisis de datos experimentales

En todo estudio experimental se genera una serie de datos que hay que analizar e interpretar dando lugar a unos resultados y sus conclusiones. Por ejemplo, en un análisis instrumental, el aparato genera una alteración de su señal debido a la presencia de la muestra que mediante una ecuación de conversión se obtienen unos datos listos para su interpretación. Muchas veces estos datos dan sólo información indirecta o dependen de un gran número de variables, lo cual dificulta su interpretación directa. Para ello es necesario aplicar métodos computacionales de análisis de dichos datos que nos ayuden a interpretarlos. Suelen ser métodos relativamente rápidos y bastante específicos para cada sistema o fenómeno, lo cual a menudo requiere la elaboración de un programa de cálculo específico. Muchos se basan en el manejo y elaboración estadística de datos, métodos de regresión múltiple, métodos probabilísticos, método Monte Carlo inverso, simulated annealing, etc... Esto ha permitido un desarrollo espectacular de la aplicación de algunas técnicas experimentales, tales como, la difracción de rayos-X, difracción de neutrones, difracción de electrones.

El procedimiento general podría consistir en generar inicialmente un modelo del sistema a estudiar y aplicarle condiciones periódicas de contorno en las tres dimensiones del espacio si lo que queremos es estudiar un sistema periódico o cristalino como son los filossilicatos (Figura 2). (Allen and Tildesley, 1987)

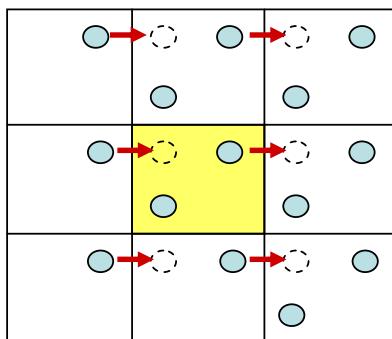


Figura 2. Sistema con condiciones periódicas de contorno en dos dimensiones.

Se aplica un conjunto de funciones que reproduzca una propiedad determinada del sistema, de tal forma que para una determinada configuración del modelo se obtenga un valor determinado de dicha propiedad. Trataremos de buscar una configuración que reproduzca el valor experimental de dicha propiedad. Por tanto, definiremos como “energía” la diferencia del valor calculado con el experimental y la tomaremos como valor a minimizar que debe tender a cero:

$$E = F[h(\text{exp}) - h(\text{calc})] \quad (1)$$

Para minimizar la energía así definida del sistema pueden existir varios métodos, uno de los más utilizados es el de Monte Carlo Inverso. Así, a partir de la configuración inicial m se calcula el valor de su propiedad y después se busca aleatoriamente otra configuración (n) del sistema variando aleatoriamente una de sus variables estructurales que sabemos afectarán directamente a la propiedad que estamos estudiando. Se calcula la energía del nuevo sistema con respecto a la anterior y si es menor se acepta dicha nueva configuración, pero si es mayor no se rechaza ya que puede ser aceptada con una cierta probabilidad P_{nm} . Se toma un nuevo número aleatorio y si es menor que P_{nm} se acepta dicha configuración, de tal forma que si P_{nm} es elevada mayor probabilidad habrá que la nueva configuración sea aceptada. Esta variable P_{nm} dependerá de la diferencia de energía:

$$P_{nm} = e^{-\Delta E} \quad (2)$$

Posteriormente a partir de esta nueva configuración se busca aleatoriamente otra nueva configuración y se repetirá el proceso sucesivamente hasta alcanzar un valor de la energía mínima estacionaria. Uno de los inconvenientes de este proceso es que se tiene el riesgo de caer en un mínimo de energía local impidiendo explorar otras zonas del espacio de configuraciones y encontrar otras configuraciones de menor energía y más parecidas a la experimental. Para evitar esto se introduce una variable en dicha función de probabilidad que llamaremos *Temperatura*, de tal forma que la expresión será:

$$P_{nm} = e^{-\Delta E/KT} \quad (3)$$

Con este nuevo factor tenemos otra forma de variar la probabilidad y por tanto la frecuencia de aceptación o rechazo de las nuevas configuraciones. Para elevados valores

de T , es decir, *calentando* la muestra, el valor de P_{nm} será también alto y mayor proporción de configuraciones de alta energía serán aceptadas. Por el contrario al *enfriar* la muestra (bajando T) el valor de P_{nm} disminuirá y un menor número de configuraciones de alta energía serán aceptadas (Figura 3). Esto facilita la exploración de un mayor de configuraciones y evita la caída en un mínimo local. Esta variante se denomina *simulated annealing*.

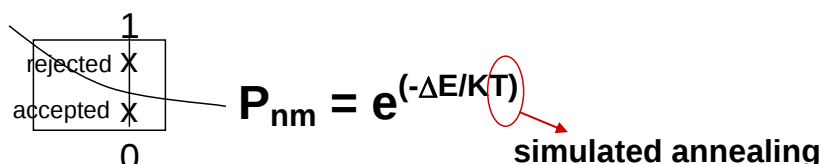


Figura 3. Función de probabilidad para el método Metrópoli-Monte Carlo.

3.1. Aplicación al estudio de ordenamiento catiónico de filosilicatos

Como ya sabemos, una de las características que presentan los filosilicatos es su gran capacidad para tener sustituciones isomorfas de cationes tanto en la capa tetraédrica como en la octaédrica (Figura 4). Sin embargo es difícil observar experimentalmente cómo es la distribución de cationes en dichas capas de estos minerales.

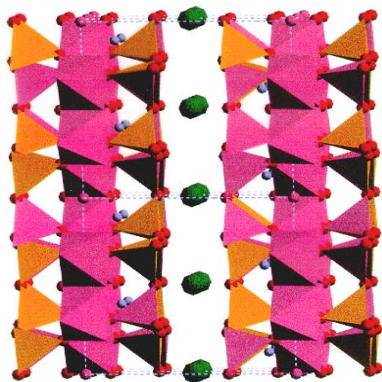


Figura 4. Estructura laminar de los filosilicatos

La sustitución de Si por Al^{3+} ($^{IV}Al^{3+}$) en la capa tetraédrica puede alterar la señal de Resonancia Magnética Nuclear RMN de ^{29}Si ya que cambia el entorno del Si. Sin embargo, con sólo los valores experimentales no es posible tener una idea clara de cómo

están distribuidas dichas sustituciones. Aplicando métodos de Monte Carlo Inverso se ha podido describir dichas distribuciones encontrando que no existen pares de $^{IV}Al^{3+}$ en la capa tetraédrica, cumpliendo la regla de Lowenstein y, además que dichos Aluminios no están distribuidos aleatoriamente sino que se encuentran dispersos a lo largo de la lámina (Herrero y Sanz, 1991).

Con respecto a la capa octaédrica de los filosilicatos, existen unos grupos hidroxilo completando la coordinación octaédrica de estos cationes y algunas propiedades de estos grupos pueden verse alteradas por la naturaleza de los cationes a los que están unidos, como por ejemplo, las frecuencias de vibración. Así en el espectro de infrarrojo de estos minerales se observarán diferentes señales de vibración de grupos hidroxilo a diferente frecuencia. Por ejemplo, si consideramos una sustitución de Al por Mg^{2+} y Fe^{3+} aparecerán al menos seis tipos diferentes de grupos OH, correspondientes a los seis posibles emparejamientos de cationes: $AlOHAl$, $AlOHFe$, $AlOHMg$, $FeOHFe$, $FeOHMg$ y $MgOHMg$. Experimentalmente la resolución de los espectros de infrarrojo de estos sólidos no es muy buena y es necesario aplicar métodos de deconvolución considerando la composición química de la capa octaédrica para detectar las bandas de los grupos OH. Así, comparando las intensidades relativas de dichas bandas se puede estimar las proporciones relativas de las distintas parejas de cationes posibles en dicha capa octaédrica (Figura 5) (Cuadros et al., 1999).

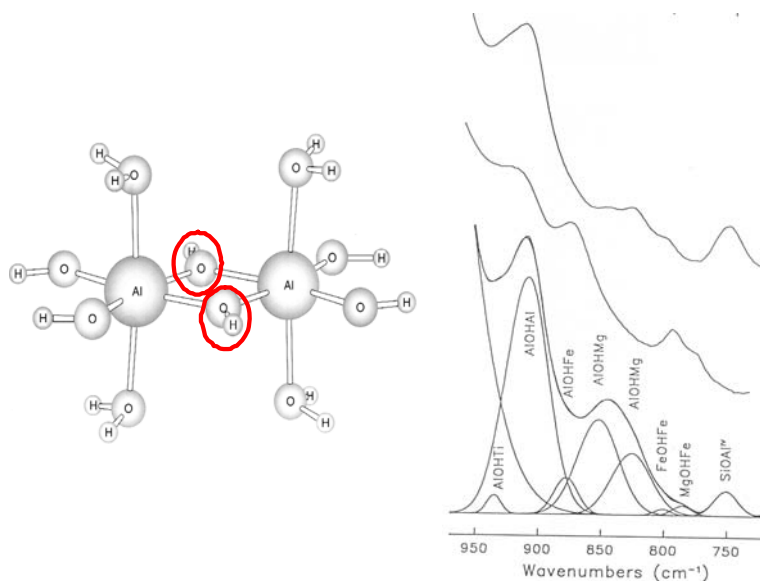


Figura 5. Cationes octaédricos y grupos hidroxilo (en círculo rojo) en filosilicatos y un espectro de infrarrojo de estos minerales con su análisis por deconvolución.

Admitiendo que este método es muy aproximado, no obstante es la única forma de obtener dicha información. Sin embargo, no nos indica directamente cómo están distribuidos dichos cationes, sólo que probabilísticamente podemos observar que algunos cationes tienden a formar más fácilmente unas parejas que otras. Otra técnica experimental que puede aportar alguna información sobre la distribución catiónica octaédrica en filosilicatos es la RMN de ^{27}Al aprovechando el efecto inhibitor que tiene la presencia de Fe sobre la intensidad de Al. El carácter paramagnético del Fe altera la respuesta de los Al que tiene a su alrededor a la señal global de Al en RMN. Por tanto, si los Fe están muy dispersos este efecto inhibitor será grande y si están agrupados su efecto será menor. Experimentalmente, tanto por infrarrojo como por RMN, se ha encontrado que la distribución de cationes no es aleatoria en la capa octaédrica y el Fe tiende a estar más agrupado. Sin embargo, estos estudios no permiten conocer directamente cómo es la distribución catiónica.

Aplicando métodos de Monte Carlo Inverso se ha podido describir dichas distribuciones catiónicas reproduciendo las intensidades relativas de las frecuencias de infrarrojo de sus parejas y la intensidad relativa de RMN de Al. Se ha encontrado que el Fe tiende a agruparse en pequeños agregados mientras que el Mg tiende a estar altamente disperso (Figura 6) (Sainz-Díaz et al 2001a). Esta aplicación computacional ha sido una herramienta muy útil para poder visualizar la distribución catiónica en estos minerales. Sin embargo, este resultado está muy limitado a la calidad de los datos experimentales y a las muestras concretas estudiadas, lo que es difícil poder generalizar a otras muestras de filosilicatos.

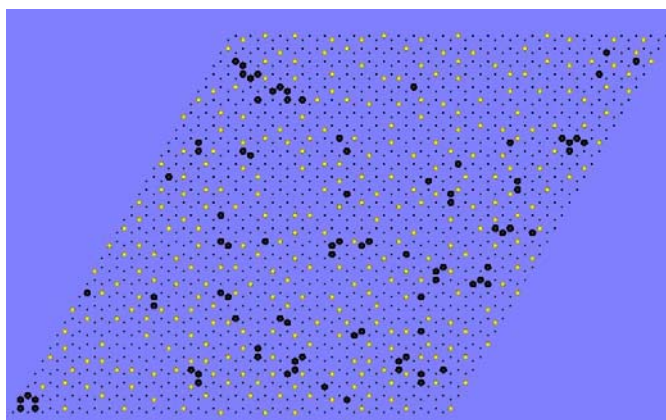


Figura 6. Distribución catiónica en la capa octaédrica ajustada a los datos espectroscópicos y de RMN de Al. Los átomos Mg y Fe están representados en amarillo y negro, respectivamente.

4. Métodos atomísticos de Mecánica Clásica

Otra forma de abordar el estudio del hecho experimental es utilizando criterios energéticos cuyos valores son fruto de una compleja combinación de interacciones cuyo origen se da a escala atómica. Esto nos permite alejarnos de las condiciones locales o específicas del fenómeno y poder generalizar dicho fenómeno a otras muestras de filosilicatos e incluso poder extenderlo a otros minerales.

Podemos considerar a los átomos como simples esferas con diferentes cargas que interactúan entre ellas por fuerzas electrostáticas debido a sus cargas y por una serie de potenciales interatómicos que se han parametrizado a partir de información experimental de diversa naturaleza que ha permitido reproducir alguna propiedad determinada de sólidos donde estos agregados atómicos estén presentes en entornos similares a los encontrados en los filosilicatos. También algunas parametrizaciones se pueden obtener a partir de cálculos mecano-cuánticos de alto nivel. También se puede considerar que dichas bolas atómicas estén constituidas por dos capas concéntricas (SHELL model, Figura 7) con diferente carga en cada una y con un potencial entre dichas capas. Este modelo es muy útil para sistemas que contienen una alta concentración de oxígenos, ya que separa la capa de valencia de la parte interior (capas electrónicas internas y núcleo) y permite reproducir mejor la polarizabilidad de los átomos (Gale y Rohl, 2003).

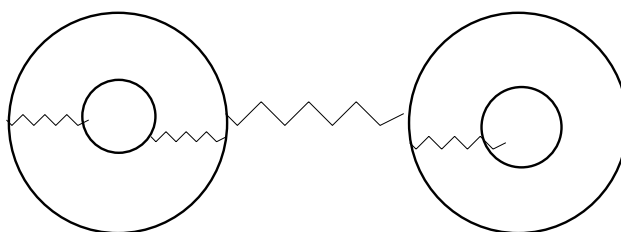


Figura 7. Modelo atomístico de capas (Shell model). El potencial entre las capas del átomo y interatómico se representan con una especie de muelle o línea quebrada.

Al conjunto de estos potenciales se denomina Campo de Fuerza, donde la energía del sistema es el sumatorio de una serie de interacciones parciales, tales como, las coulómicas, vibracionales, las de tensión, de torsión, las de van der Waals y las de puentes de hidrógeno. Estos potenciales no sólo deben reproducir las propiedades de un sistema concreto sino que deben ser transferibles a otros sistemas. Existen muchos campos de fuerza validados en estudios de un gran número de sistemas, tales como,

UNIVERSAL (muy enfocado a moléculas orgánicas), DREIDING (a sistemas orgánicos e algunos inorgánicos), y algunos específicos para filosilicatos tales como MMclay (Teppen et al., 1997), MONTE (Skipper et al., 1993), FFclay (Cygan, 2002) y otros más recientes. Son cálculos de coste computacional medio, mayores que el que requieren los anteriores de análisis de datos, pero mucho menores que el requerido para los cálculos mecano-cuánticos. Además estos cálculos permiten explorar un gran número de átomos.

Aplicando estos métodos de potenciales empíricos se ha estudiado la hidratación del espacio interlaminar de las arcillas, reproduciéndose bastante bien las distribuciones de las moléculas de agua y los espaciados interlaminares para distintos tipos de cationes interlaminares aplicando métodos Monte Carlo y simulaciones de Dinámica Molecular (Karaborni et al., 1996; Skipper et al., 1993; Cygan et al., 2002; Sposito et al., 1999). Se ha estudiado la adsorción de moléculas orgánicas, tales como, organoclorados (Teppen et al., 1998), ácidos húmicos (Sutton and Sposito, 2006) e hidratos de metano (Cygan et al., 2004) sobre la superficie de arcillas.

También se han aplicado estos métodos al estudio de propiedades cristalográficas de filosilicatos (Teppen et al., 1997) obteniendo buenos resultados. Sin embargo, para reproducir mejor el espacio interlaminar y sus propiedades cristalográficas, la aplicación del modelo de capas (shell model) es muy útil ya que la concentración de oxígeno en estos minerales es muy alta y este modelo reproduce bastante bien la polarizabilidad del oxígeno. Así reuniendo potenciales interatómicos de diferentes óxidos metálicos se consiguió obtener un campo de fuerzas que fuese transferible a los silicatos y concretamente a las arcillas en general. Se pudo reproducir bastante bien las propiedades cristalográficas de la pirofilita, esmectitas, ilitas, moscovita y margarita (Sainz-Díaz et al 2001b). También se puede estudiar las formas cristalinas vacante-cis y vacante-trans de esmectitas e ilitas reproduciendo bastante bien sus estructuras cristalinas y comparar sus energías relativas (Sainz-Díaz et al., 2001c).

Como hemos visto antes, un aspecto muy importante es, sin duda, el ordenamiento de los cationes en la estructura de los silicatos laminares. Sin embargo, este fenómeno es difícil de determinar cuantitativamente de forma precisa experimentalmente, a pesar del gran avance que están teniendo las técnicas analíticas instrumentales, tales como la RMN de sólidos, la espectroscopía de FT-IR, la microscopía electrónica de transmisión (TEM), etc. Especialmente, es difícil determinar las posiciones respectivas de Al y Si por difracción de rayos X, debido a su semejanza en el número de electrones y en sus factores atómicos de dispersión. Ante este problema, en los últimos años se están aplicando métodos teóricos computacionales para abordar este fenómeno. Ya hemos visto antes un ejemplo de combinación de estudios experimentales y métodos computacionales aplicado a este tema mediante Monte Carlo Inverso. No obstante,

abordando este fenómeno desde el punto de vista atomístico y con criterios energéticos podremos generalizarlo más a otras arcillas e incluso predecir el ordenamiento catiónico de futuras arcillas sintéticas.

Podemos considerar la energía de un sistema cristalino como una combinación de las interacciones entre cationes vecinos y una energía residual del resto del sistema, según la siguiente ecuación:

$$H = E_0 + \sum_n (N_{A-A}^n E_{A-A}^n + N_{M-M}^n E_{M-M}^n + N_{A-M}^n E_{A-M}^n) \quad (4)$$

donde A y M son dos tipos de cationes, n corresponde al tipo de vecindad, a primeros, segundos, terceros,... vecinos, N es el número de pares y E la energía de dicha interacción. En un sistema sencillo bi-catiónico, podemos definir un potencial de intercambio catiónico (J) que simplifique el cálculo, según la siguiente ecuación:

$$J_n = E_{A-A} + E_{M-M} - 2E_{A-M} \quad (5)$$

donde J indica la energía asociada con el intercambio de dos cationes (A y M) para formar para formar parejas AA y MM en lugar de parejas AM, de tal forma que la energía del sistema queda simplificada de la siguiente forma:

$$H = E_0 + \sum_n N_{A-A}^n J_n \quad (6)$$

Dependiendo del sistema a estudiar podemos definir una serie de vecinos cuyas interacciones dependerán de la distancia entre dichos cationes. Estas interacciones disminuyen significativamente con la distancia y en general no se consideran aquellas entre cationes separados más de 7-8 Å. Por ejemplo, en el caso de la capa octaédrica de filosilicatos dioctaédricos (Figura 8) podemos definir los cationes como primeros, segundos, terceros y cuartos vecinos aquellos situados a 2.7-3.2 Å, 4.5-5.5 Å, 5.7-6.5 Å y 7-7.5 Å, respectivamente.

Con estos potenciales de intercambio se puede simular por Monte Carlo el ordenamiento catiónico, en superceldas de 16x16x1 y, realizando un masivo número de intercambios catiónicos aleatorios ($10^6 - 10^8$) a diferentes temperaturas, se pueden obtener los ordenamientos de mínima energía y observar si se producen cambios significativos y transiciones de fase en el ordenamiento catiónico (Warren et al., 2001).

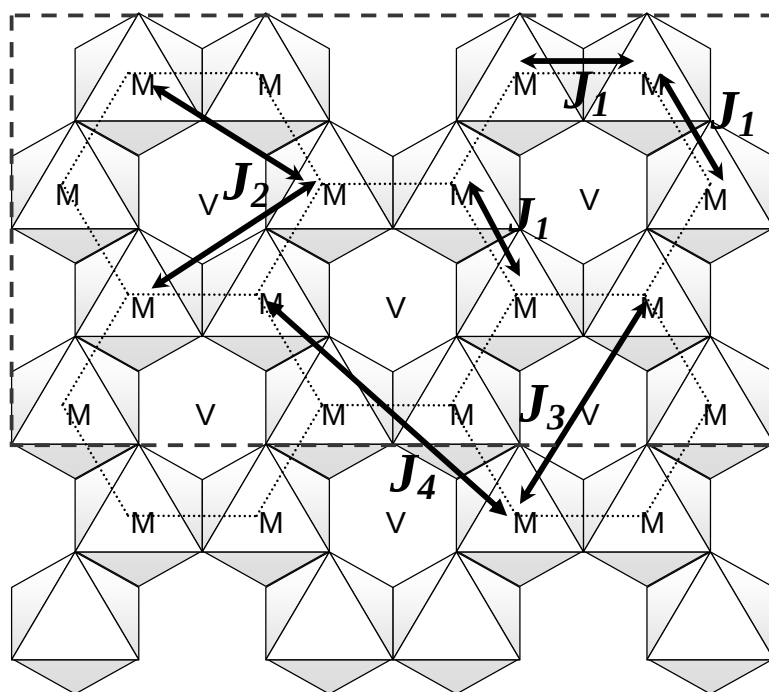


Figura 8. Definición de cationes vecinos en la capa octaédrica de filosilicatos dioctaédricos. *M* es el catión octaédrico y *V* es la vacante.

Para calcular los potenciales de intercambio con un buen valor estadístico, es necesario calcular las energías y el número de los distintos emparejamientos de 50-100 distribuciones catiónicas ordenadas y desordenadas. Además para el caso del conjunto de vecinos definido anteriormente será necesario calcular superceldas de un tamaño mínimo de $2 \times 2 \times 1$ de arcillas (164 átomos), lo cual requiere un sistema de cálculo rápido y eficaz como es el caso de los métodos de Mecánica Clásica con potenciales empíricos. Así, aplicando un programa específico podemos definir dos tipos de átomos dentro de la red cristalina periódica y generar 100 distribuciones catiónicas aleatorias incluyendo un pequeño número de distribuciones ordenadas para asegurarnos su inclusión en nuestro conjunto de distribuciones y que permita también identificar los tipos de emparejamientos y su número para cada distribución generada. Una vez calculadas las energías de todas estas configuraciones y teniendo en cuenta los distintos tipos de parejas de cada configuración podemos calcular los potenciales de intercambio por regresión múltiple (Bosenick et al., 2001).

Esta metodología se ha aplicado al estudio del ordenamiento catiónico (Al/Si) de la capa tetraédrica de micas, encontrándose una buena concordancia con los valores experimentales de RMN de ^{29}Si (Palin et al., 2001) y capas tetraédricas de otros filosilicatos donde se cumple claramente la regla de Lowenstein de no existencia de parejas ($^{\text{IV}}\text{Al}^{3+} - ^{\text{IV}}\text{Al}^{3+}$) y una dispersión de dichos Aluminios (Palin et al., 2003; Palin and Dove, 2004). También se ha extendido al estudio del ordenamiento catiónico de la capa octaédrica de arcillas teniendo en cuenta diferentes composiciones de cationes (Al/Mg, Al/Fe y Fe/Mg), con diversas cargas interlaminares y naturaleza de cationes interlaminares. Así se ha encontrado que el Mg^{2+} tiende a estar disperso y mezclado con el Al observándose distribuciones ordenadas de alta estabilidad (Figuras 9a y 9b).

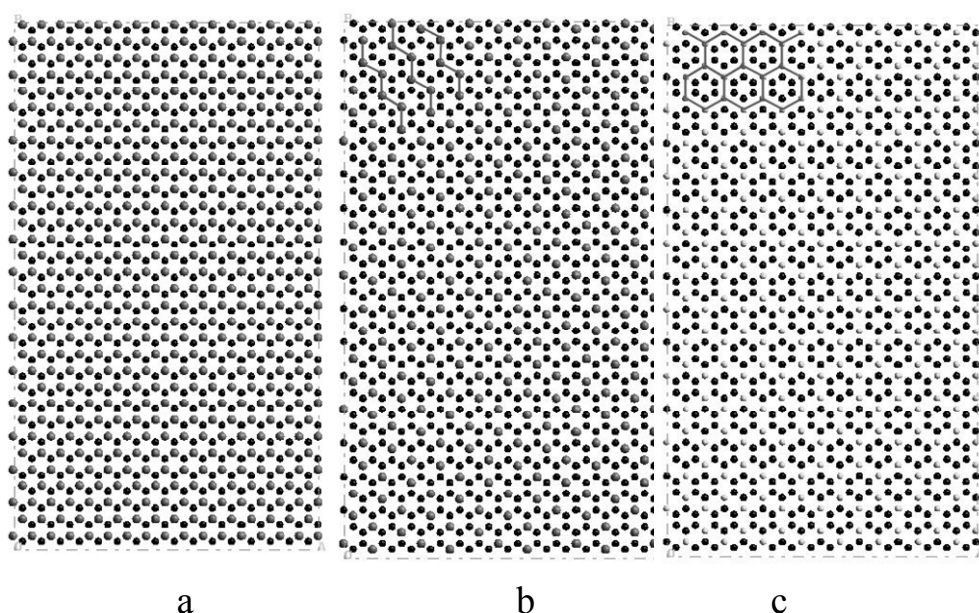


Figura 9. Estructuras ordenadas de baja energía de cationes octaédricos de arcillas obtenidas por simulaciones Monte Carl. para composiciones Al_2Mg_2 (a), Al_3Mg (b) y Al_3Fe (c). Al, Mg y Fe se representan en negro, gris y gris claro, respectivamente.

Se observa una transición de fase orden-desorden a altas temperaturas en sistemas de composición octaédrica (Al_2Mg_2 y Al_3Mg_1) con un comportamiento similar para los sistemas (Fe_2Mg_2) (Sainz-Díaz et al., 2003a, 2003b) (Figura 10). Para la capa octaédrica de los filosilicatos dioctaédricos de composición ($\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}_2$ y $\text{Al}_3\text{Fe}^{3+}_1$) se encontró también que las configuraciones más estables tenían un alto grado de orden (Figura 9c) observándose también una transición de fase orden-desorden pero a temperaturas mucho

más bajas indicando que el Fe tiene una menor tendencia a estar mezclado con el Al que el Mg (Figura 10).

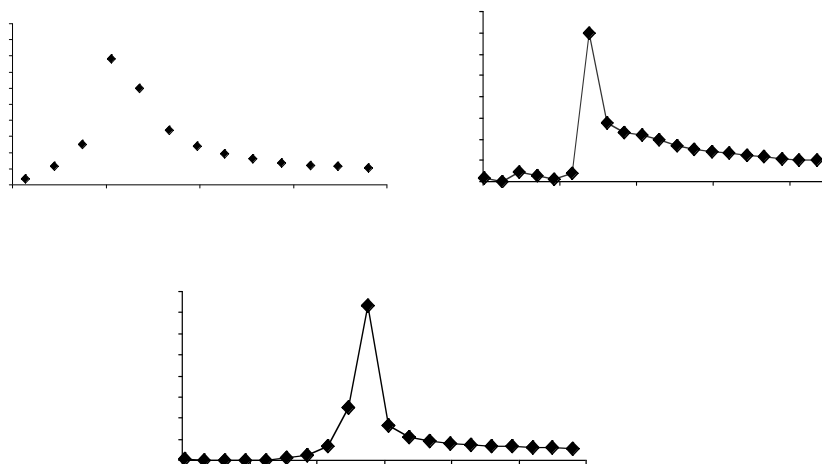


Figura 10. Transiciones de fase orden/desorden de las configuraciones catiónicas de la capa octaédrica de arcillas.

A partir de estos estudios sobre sistemas bi-catiónicos se pueden obtener potenciales de intercambio para sistemas tri-catiónicos (Al/Fe/Mg) y aplicar igualmente simulaciones Monte Carlo. Esto permite cubrir un amplio rango de composiciones catiónicas de las arcillas más similares a las naturales (Figura 11). Se ha encontrado que el ordenamiento catiónico es muy dependiente de la composición química y la presencia de Mg hace que el Fe tienda a segregarse formando estructuras ordenadas curiosas (Figura 12). Sin embargo, con composiciones de alto contenido en Al, similares a las esmectitas e ilitas, sólo se observa ordenamiento a corto alcance encontrándose una tendencia a la dispersión para el Mg y a la formación de pequeños agregados para el Fe (Figura 12d), reproduciendo lo encontrado experimentalmente (Figura 6). Además, gracias a estas simulaciones realizadas sin datos experimentales previos, se ha encontrado que el tamaño de los agregados de Fe no varía con la carga tetraédrica (esmectita/ilita) siendo similar en ambos tipos de arcilla y sólo la proporción de Fe agregado es mayor en la ilita que en la esmectita (Sainz-Díaz et al., 2004b) justificando los datos experimentales (Cuadros et al., 1999).

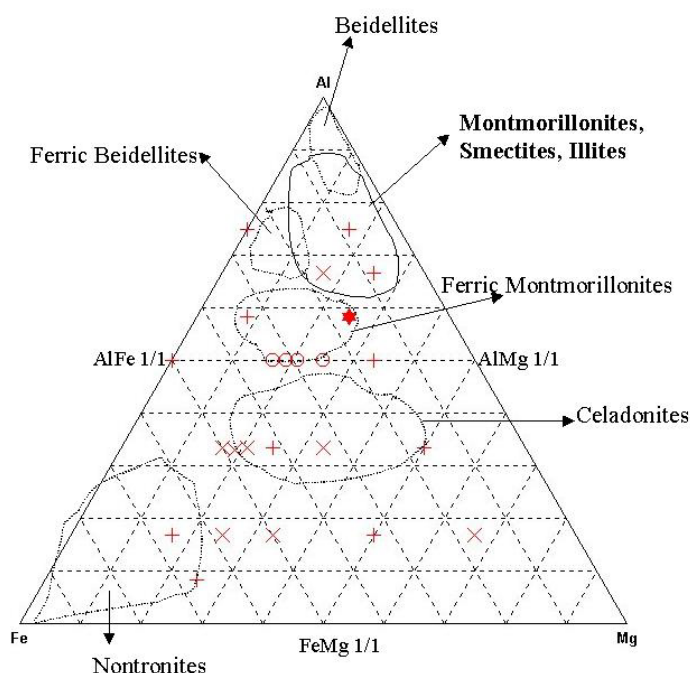


Figura 11. Diagrama ternario de composiciones catiónicas de la capa octaédrica de filosilicatos y composiciones estudiadas en su ordenamiento catiónico (Palin et al., 2004).

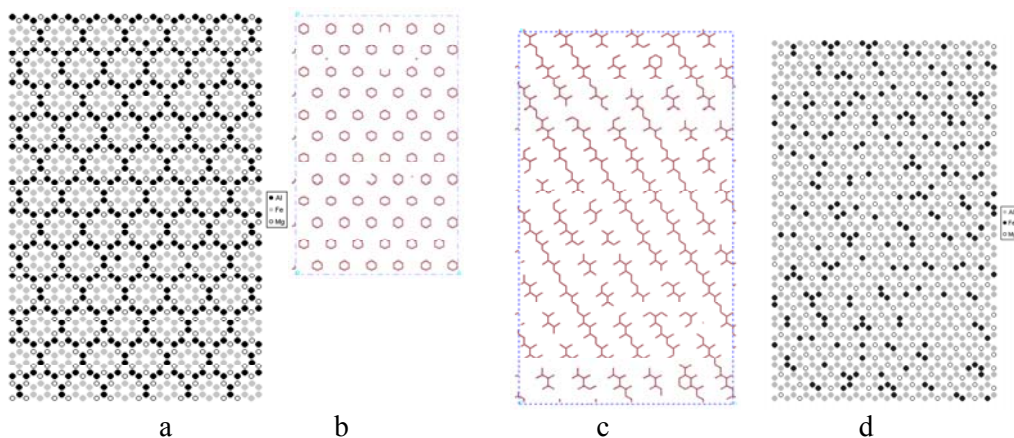


Figura 12. Estructuras ordenadas de baja energía de cationes octaédricos (AlFeMg) de arcillas obtenidas por simulaciones Monte Carlo. a: Al/Fe/Mg = 1/1/1 (negro, gris y blanco son Al, Fe y Mg, respectivamente). b: lo mismo pero sólo la distribución del Fe. c: Al/Fe/Mg = 2/3/1, sólo Fe; d: Al/Fe/Mg = 4/1/1 (negro, gris y blanco son Fe, Al y Mg, respectivamente).

5. Métodos mecano-cuánticos

Aunque los métodos anteriores dan buenos resultados y predicciones prometedoras, presentan limitaciones en sistemas donde las interacciones son más críticas, tales como las interacciones débiles del espacio interlaminar, las configuraciones electrónicas de metales de transición como el Fe, o en estudios de procesos químicos donde se producen y destruyen enlaces químicos y se producen cambios de la distribución electrónica del sistema. Para salvar estas situaciones se puede recurrir a otro nivel más complejo de cálculo como son los métodos mecano-cuánticos, donde prácticamente se prescinde de la información experimental y sólo trata de núcleos y electrones y de toda la teoría de la Mecánica Cuántica. Estos métodos requieren un esfuerzo computacional mucho mayor que en los métodos descritos anteriormente y, por tanto, necesitan largos tiempos de cálculo.

Estos métodos se han aplicado bastante en el estudio de moléculas aisladas y relativamente pequeñas, sin embargo su extensión a sistemas cristalinos ha sido más tardía. En la nueva era de los supercomputadores con una progresión geométrica de su capacidad de cálculo, el estudio atomístico de estructuras cristalinas está aumentando vertiginosamente. La importancia que han adquirido los métodos mecano-cuánticos en la Ciencia actual se ha visto plasmada con la concesión del Premio Nobel de Química en 1998 a dos de los artífices más representativos en el desarrollo de la aplicación de estos métodos, J.A. Pople y W. Kohn. En los últimos 15 años están apareciendo publicaciones sobre estudios teóricos relacionados con minerales. Estos métodos permiten calcular propiedades estructurales y espectroscópicas, conductividad, constantes elásticas, reacciones químicas, transformaciones de minerales, adsorción y reactividad superficial, disoluciones, etc... Permiten encontrar el estado de transición de un camino de reacción química y, por tanto, la energía de activación de la reacción.

6. Modelos de agregados moleculares

Si la propiedad que queremos estudiar depende principalmente de un entorno localizado en la red cristalina del mineral, muchas veces se construyen modelos que representan sólo ese entorno local del cristal acotándolo como si fuesen moléculas. Esto simplifica considerablemente el esfuerzo computacional del cálculo y permite aplicar niveles de teoría más elevados. Una vez elegido el modelo molecular cortando los enlaces de la red cristalina, estos enlaces cortados deben neutralizarse con átomos de hidrógeno (Lasaga, 1992; Sauer et al., 1994). Así, de la estructura cristalina de las arcillas se pueden generar diferentes tipos de modelos moleculares (Figura 13):

- Capa tetraédrica: se puede tomar el ácido silícico, disilícico y trisilícico o un anillo de 6 moléculas de silícico.
- Capa octaédrica: dos octaedros de Al^{3+} , Mg^{2+} o Fe^{3+} que incluya los grupos hidroxilo.
- Capa tetraédrica y octaédrica: se puede escoger un anillo de 6 moléculas de silícico unido a dos octaedros contiguos.

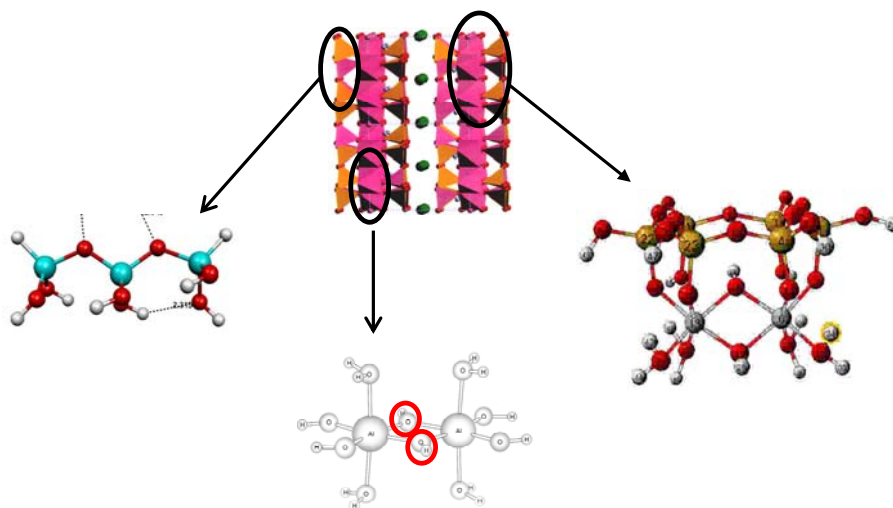


Figura 13. Varios tipos de modelos moleculares para las arcillas.

Estos modelos se pueden calcular con diferentes programas disponibles en la comunidad científica desarrollados para moléculas orgánicas, destacando, el GAUSSIAN, GAMESS, DMOL, NWCHEM, etc...

Se han publicado estudios de modelos moleculares de arcillas, simulando la hidrólisis de la superficie de la capa tetraédrica (Lasaga, 1992; Xiao and Lasaga, 1996; Strandh et al., 1997), las propiedades espectroscópicas de los hidroxilos (Kubicki and Apitz, 1998; Sainz-Díaz et al., 2000; Timón et al., 2003) y adsorción de moléculas orgánicas sobre superficie de silicatos (Kubicki et al., 1997, 1999).

Este método es muy dependiente del tipo de modelo y de los efectos de borde. Así, por ejemplo, con un modelo dioctaédrico (figura 13) se consiguió reproducir el efecto de la sustitución isomórfica catiónica de la capa octaédrica de filosilicatos sobre las frecuencias de vibración de los grupos OH observado experimentalmente (Figura 14)

(Sainz-Díaz et al., 2000). Sin embargo, aunque se aprecia una buena concordancia en los valores absolutos de las frecuencias experimentales y teóricas, no ocurre lo mismo en $\nu(\text{OH})$ donde se aprecia un cierto factor de escala. Observando detenidamente la estructura cristalina observamos que estos grupos OH tienen interacciones de tipo puente de hidrógeno y electrostático con los oxígenos tetraédricos que le rodean y que afectan al modo $\nu(\text{OH})$ y a su frecuencia (Figura 15). Sin embargo, estas interacciones no están representadas en el anterior modelo y se diseñó otro modelo superior donde además al dioctaédrico se le añade un anillo de seis tetraedros de SiO para representar también la capa tetraédrica (Figura 13). Este modelo incluye estas interacciones de puente de hidrógeno con lo que se mejoró la reproducibilidad de las frecuencias experimentales (Timón et al., 2003).

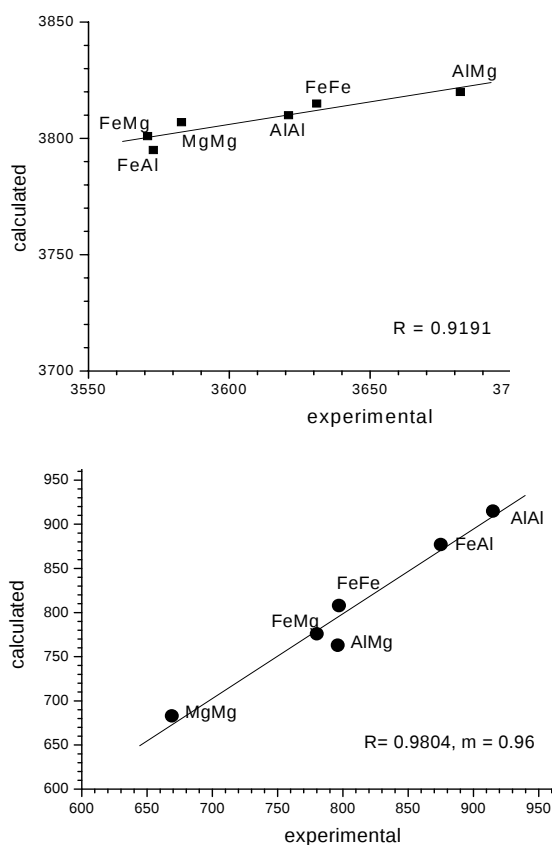


Figura 14. Influencia de la sustitución isomórfica catiónica de la capa octaédrica de filosilicatos sobre las frecuencias de vibración de los grupos hidroxilo $\nu(\text{OH})$ (a) y $\delta(\text{OH})$ (b). Comparación de resultados experimentales con los calculados con modelos moleculares.

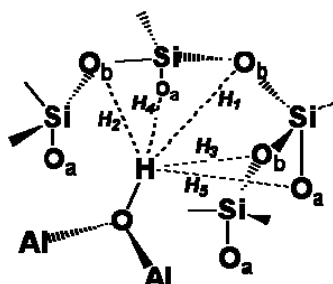


Figura 15. Interacciones de tipo puente de hidrógeno de los grupos hidroxilo con los oxígenos tetraédricos.

Otra estrategia para aplicar estos métodos en sistemas mixtos orgánico-inorgánico, como pueden ser los fenómenos de adsorción de moléculas en la superficie cristalina de las arcillas, consiste en calcular la molécula orgánica adsorbato cuánticamente, adaptar geométricamente dicha estructura en la superficie y comparar con los datos experimentales. Por ejemplo, en un estudio experimental de adsorción de diversas moléculas orgánicas en la interlámina de arcillas homoiónicas formando complejos con diferentes cationes no se podía determinar como estaban distribuidas dichas moléculas en el espacio interlaminar. Tras optimizar dichas moléculas por métodos mecano-cuánticos se localizaron los conformeros más estables y sus geometrías moleculares, que tras acoplarlas al espacio interlaminar y compararlas con los datos de espaciado interlaminar experimentales, indicaron la existencia de una monocapa de dichas moléculas formando complejos con diferente estequiometría (Figura 16, Dios-Cancela et al., 2000).

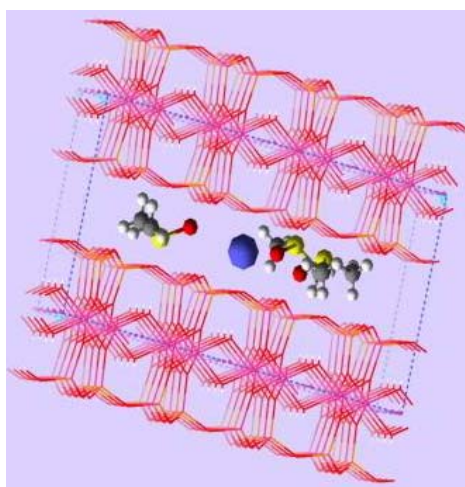


Figura 16. Formación de complejos con moléculas orgánicas en el espacio interlaminar.

5.2. Modelos periódicos de sistemas cristalinos

En los últimos años se han desarrollado programas que permiten estudiar directamente sistemas periódicos cristalinos a nivel mecano-cuántico. Esto soluciona los problemas de efectos de borde y las limitaciones del tamaño del modelo molecular, aunque a veces no se pueda alcanzar el mismo nivel de teoría que con modelos moleculares. La mayoría de los programas están basados en la Teoría del Funcional de la Densidad electrónica (DFT) excepto el CRYSTAL que utiliza la aproximación de Hartree-Fock y la combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO). Otro programa que utiliza también LCAO con DFT es el SIESTA que usa pseudopotenciales (PP) para describir los electrones internos y núcleo respecto a los electrones de valencia y así evita tener que calcularlos ahorrando mucho tiempo y esfuerzo computacional. Otros programas basados en DFT utilizan ondas planas (PW) para describir la función de onda del sistema y PP, tales como, CASTEP, CPMD, ABINIT, VASP, excepto el WIEN que no utiliza PP sino todos los electrones. La mayor parte de estos programas permiten optimizar las posiciones atómicas manteniendo la red cristalina fija (a volumen constante), u optimizar también los parámetros de red y hacer simulaciones de Dinámica molecular. La elección de cada programa dependerá de las características del sistema y de las propiedades a explorar.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos de esmectitas, experimentales y calculados por métodos mecano-cuánticos. S1: $\text{Na}(\text{Si}_7\text{Al})\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$; S2: $\text{Na}(\text{Si}_7\text{Al})\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{20}(\text{OH})_4$

Parámetros	Exp	S1	S2 (Fe ₂)
<i>a</i>	5.18	5.12	5.14
<i>b</i>	8.97-9.01	9.06	9.01
<i>c</i>	10.05-10.2	10.10	10.01
β	99.6-101.4	101.2	101.9
Espesor tetraédrico	2.25	2.25	2.24
Espesor octaédrico	2.08	2.13	2.11

Aplicando el programa SIESTA (Soler et al., 2002) se ha podido reproducir las propiedades cristalográficas de pirofilita, esmectitas e ilitas (Tabla 1) y se ha conseguido reproducir mejor las frecuencias de vibración de tensión $\nu(\text{OH})$ y de deformación $\delta(\text{OH})$ de los grupos hidroxilo. Además se ha podido predecir las frecuencias del modo vibracional de deformación fuera del plano $\gamma(\text{OH})$ que no se ha podido identificar experimentalmente (Botella et al., 2004) (Figura 17). También se han calculado distintas distribuciones catiónicas de la capa octaédrica en vermiculita (Tunega and Lischka,

2003) y otros filosilicatos 2:1 dioctaédricos confirmando la tendencia a la dispersión del Mg y a la segregación del Fe en la capa octaédrica y la dispersión del Al en la capa tetraédrica (Hernández-Laguna et al., 2006; Ortega-Castro et al., 2008) (Figura 18).

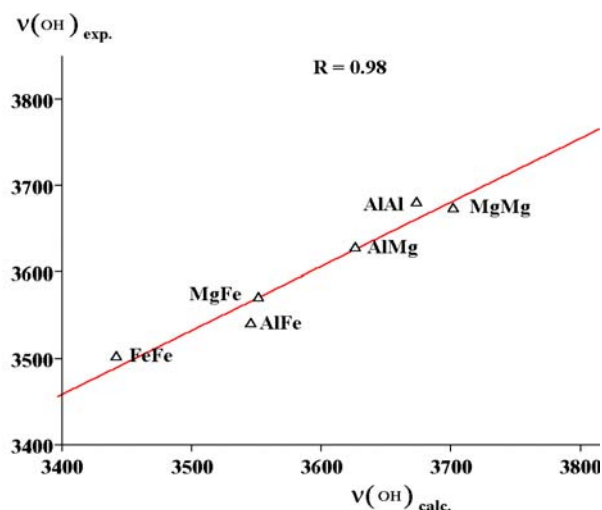


Figura 17. Influencia de la sustitución isomórfica catiónica de la capa octaédrica de filosilicatos sobre las frecuencias de vibración de los grupos hidroxilo de tensión $\nu(\text{OH})$. Comparación de resultados experimentales con los calculados en sistemas cristalinos.

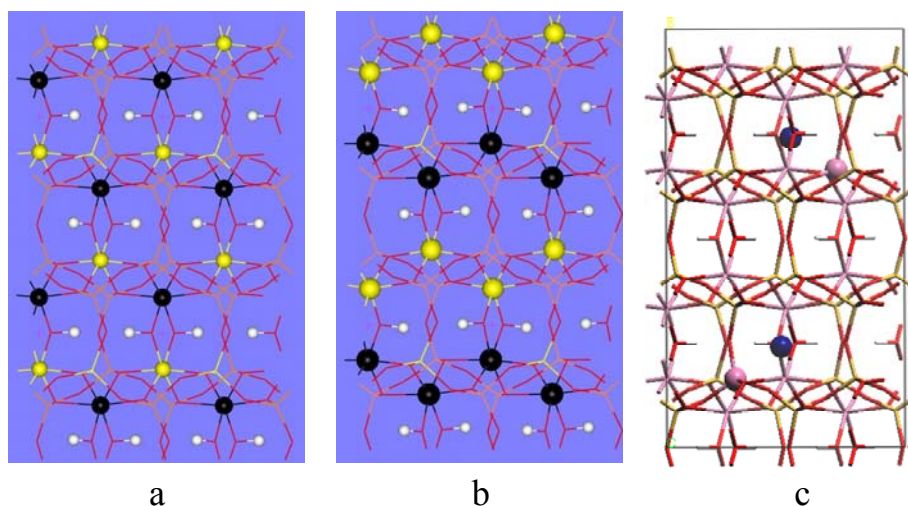


Figura 18. Configuraciones más estables con respecto a las distribuciones de la sustituciones catiónicas en las capas octaédrica (Al, O, H y Si están en amarillo, rojo, blanco y rosa, respectivamente) (a, con los Mg en negro), (b, con los Fe en negro) y tetraédrica (c, resaltando el catión interlamina y el Al^{3+}) de las arcillas.

Aplicando estos métodos se ha podido hacer una descripción exhaustiva de la estructura cristalina de la caolinita (Hobbs et al., 1997), talco y pirofilita (Bruno et al., 2006; Refson et al., 2003), de illita-esmectitas (Stixrude y Peacor, 2002) y el espectro vibracional de la caolinita (Balan et al., 2001). Además se ha estudiado la reacción de deshidroxilación de la pirofilita reproduciendo la estructura cristalina, el patrón de difracción de rayos-X de polvo y propiedades espectroscópicas del reactivo y del producto deshidroxilado. Gracias a estos cálculos se ha identificado un posible intermedio, derivado semideshidroxilado, cuya variación de la frecuencia $\nu(\text{OH})$ coincide con lo detectado pero no identificado experimentalmente (Sainz-Díaz et al., 2004a) (Figura 19). Con cálculos similares se han hecho aproximaciones y estimaciones de energías de reacción (Stackhouse et al., 2004). Aplicando simulaciones de Dinámica Molecular ab initio mediante el método de Carr y Parrinello se han podido explorar diferentes mecanismos de reacción encontrando los estados de transición y calculando las energías de activación y las energías libres de reacción (Molina-Montes et al., 2008^a y 2008b).

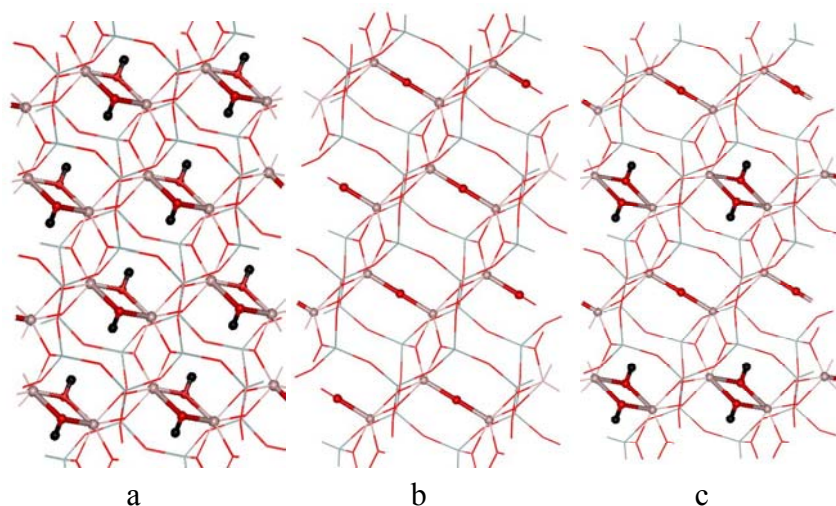


Figura 19. Estructuras de la reacción de deshidroxilación de pirofilita (a) para dar el producto deshidroxilado (b) con un posible intermedio semideshidroxilado (c) calculadas a nivel de Primeros Principios.

Conclusiones

Podemos resumir que la Mineralogía Computacional puede actuar en tres grandes niveles de teoría: i) métodos de análisis de datos, muy rápidos y útiles para interpretar la

respuesta de los análisis pero altamente específico a cada caso; ii) métodos de mecánica clásica, desde un punto de vista atomístico, relativamente rápidos y permite explorar nanoestructuras y estudiar propiedades físicas (transiciones de fase, propiedades cristalográficas, ordenamiento catiónico) y fenómenos de adsorción; y iii) métodos mecano-cuánticos prácticamente independiente de datos empíricos, altamente costosos computacionalmente requiriendo grandes instalaciones informáticas y tiempos de cálculo, permitiendo abordar reacciones químicas, transformaciones de minerales que requieran ruptura y formación de enlaces químicos (disoluciones, reactividad de superficies, etc.), constantes elásticas, estructura electrónica y propiedades espectroscópicas.

Por tanto, la utilidad de los métodos teóricos para la investigación científica en arcillas y otros minerales tiene dos aspectos fundamentales: i) la complementariedad entre la investigación teórica y experimental que puede ser muy útil sobre todo en la interpretación de la reactividad y sus mecanismos, en el análisis de espectros vibracionales y otros análisis de estos minerales; y ii) el poder de predicción de los métodos teóricos para estudiar fenómenos todavía no observados experimentalmente y ayudar a diseñar nuevos experimentos que permitan observar y analizar dichos fenómenos.

Referencias

- Allen, M.P. y Tildesley, D.J. (1987) *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, UK.
- Balan, E., Saita, A.M., Mauri, F., Calas, G. (2001) First principles modelling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist* **86**, 1321-1330.
- Bosenick, A., Dove, M.T., Myers, E.R., Palin, E., Sainz-Díaz, C.I., Guiton, B., Warren, M.C., Craig, M.S., Redfern, S.A.T. (2001) Computational methods for the study of energies of cation distributions: applications to cation-ordering phase transitions and solid solutions. *Mineralogical Magazine* **65**, 197-224.
- Botella V., Timón V., Hernández-Laguna A., Sainz-Díaz, C.I. (2004). Hydrogen bonding and vibrational properties of hydroxy groups in the crystal lattice of dioctahedral clay minerals by means of First Principles calculations. *Physics and Chemistry of Minerals* **31**, 475-486.
- Bruno, M., Prencipe, M., Valdre, G. (2006) Ab initio quantum-mechanical modeling of pyrophyllite $[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ and talc $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ surfaces. *Physics and Chemistry of Minerals* **33**, 63-71.
- Cuadros, J., Sainz-Díaz, C.I., Ramírez, R., Hernández-Laguna, A. (1999) Analysis of Fe segregation in the octahedral sheet of bentonitic illite-smectite by means of FT-IR, ^{27}Al MAS NMR and reverse Monte Carlo simulations. *American Journal of Science* **299**, 289-308.

- Cygan, R.T. (2002) Molecular models of radionuclide interaction with soil minerals. In *Geochemistry of Soil Radionuclides* (eds. P. Zhang, and P.V. Brady), Soil Science Society of America, Madison, pp. 87-109.
- Cygan, R.T., Guggenheim, S., Koster van Groos, A. F. (2004) Molecular Models for the Intercalation of Methane Hydrate Complexes in Montmorillonite Clay. *Journal of Physics Chemistry B* 108, 15141-15149.
- Dios-Cancela, G., Alfonso-Méndez, L., Huertas, F. J., Romero-Taboada, E., Sainz-Díaz, C. I., Hernández-Laguna, A. (2000) Adsorption mechanism and structure of the montmorillonite complexes with $(\text{CH}_3)_2\text{XO}$ ($\text{X} = \text{C}$, and S), $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$, and $\text{CH}_3\text{-CN}$ molecules. *Journal of Colloid and Interface Science* 222, 125-136.
- Gale, J.D., Rohl, A.L. (2003) The General Utility Lattice Program. *Molecular Simulations* 29, 291-341.
- Hernández-Laguna, A., Escamilla-Roa, E., Timón, V., Dove, M.T., Sainz-Díaz, C. I. (2006) DFT study of the cation arrangements in the octahedral and tetrahedral sheets of dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Physics and Chemistry of Minerals* 33, 655-666.
- Herrero, C.P., Sanz, J. (1991) Short-range order of the Si, Al distribution in layer silicates. *Journal of Physical Chemistry of Solids* 52, 1129-1135.
- Hobbs, J.D., Cygan, R.T., Nagy, K.L., Schultz, P.A., Sears, M.P. (1997) All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure. *American Mineralogist* 82, 657-662.
- Karaborni, S., Smit, B., Heidug, W., Urai, J., van Oort, E. (1996) The Swelling of Clays: Molecular Simulations of the Hydration of Montmorillonite. *Science* 271, 1102-1104.
- Kubicki, J.D., Itoh, M.J., Schroeter, L.M., Apitz, S.E. (1997) Bonding mechanisms of salicylic acid adsorbed onto illite clay: An ATR-FTIR and molecular orbital study *Environmental Science and Technology* 31, 1051-1056.
- Kubicki, J.D., Apitz, S.E. (1998) Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces. *American Mineralogist* 83, 1054-1066.
- Kubicki, J.D., Sykes, S., Apitz, S.E. (1999) Ab initio calculation of aqueous aluminum and aluminum-carboxylate complex energetics and ^{27}Al NMR Chemical shifts. *Journal of Physical Chemistry* 103, 903-915.
- Lasaga, A.C. (1992) Ab initio methods in mineral surface reactions. *Reviews of Geophysics* 30, 269-303.
- Molina-Montes E., Donadio D., Hernández-Laguna A., Sainz-Díaz C.I., Parrinello M. (2008a) DFT research on the dehydroxylation reaction of pyrophyllite 1: First principle molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry B* 112, 7051-7060.
- Molina-Montes E., Donadio D., Hernández-Laguna A., Sainz-Díaz C.I. (2008b) DFT research on the dehydroxylation reaction of pyrophyllite II. Characterization of reactants, intermediates and transition states along the reaction path.. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 6373-6383.
- Ortega-Castro, J., Hernández-Haro, N., Hernández-Laguna, A., C. I. Sainz-Díaz (2008) DFT calculation of crystallographic properties of low charge dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *Clay Minerals* (in press).

- Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Bosenick, A., Sainz-Díaz, C.I., Warren, M.C. (2001) Computational study of tetrahedral Al-Si ordering in muscovite. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 534-544.
- Palin, E.J., Dove, M.T., Redfern, S.A.T., Sainz-Díaz, C.I., Lee, W.T. (2003) Computational study of tetrahedral Al-Si and octahedral Al-Mg ordering in phengite. *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 293-304.
- Palin, E.J., Dove, M.T., Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A. (2004) A computational investigation of the Al/Fe/Mg order-disorder behaviour in the dioctahedral sheet of phyllosilicates. *American Mineralogist* 89, 165-176.
- Palin, E.J., Dove, M.T. (2004) Investigation of Al/Si ordering in tetrahedral phyllosilicate sheets by Monte Carlo simulation. *American Mineralogist* 89, 176-184.
- Refson, K., Park, S.H., Sposito, G. (2003) Ab initio computational crystallography of 2:1 clay minerals. 1. Pyrophyllite-1Tc. *Journal of Physical Chemistry B* 107, 13376-13383.
- Sainz-Díaz, C.I., Timón, V., Botella, V., Hernández-Laguna, A. (2000) Isomorphous substitution effect on the vibration frequencies of hydroxyl groups in molecular cluster models of the clay octahedral sheet. *American Mineralogist* 85, 1038-1045.
- Sainz-Díaz, C.I., Cuadros, J., Hernández-Laguna, A. (2001a) Analysis of cation distribution in the octahedral sheet of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by using inverse Monte Carlo methods. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 445-454.
- Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A., Dove, M.T. (2001b) Modelling of dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of transferable empirical potentials. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 130-141.
- Sainz-Díaz, C.I., Hernández-Laguna, A., Dove, M.T. (2001c) Theoretical modelling of cis-vacant and trans-vacant configurations in illites and smectites. *Physics and Chemistry of Minerals* 28, 322-331.
- Sainz-Díaz, C.I., Timón, V., Botella, V., Artacho, E., Hernández-Laguna, A. (2002) Quantum mechanical calculations of dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Effect of octahedral cation distribution in pyrophyllite, illite, and smectite. *American Mineralogist* 87, 958-965.
- Sainz-Díaz, C.I., Palin, E.J., Hernández-Laguna, A., Dove, M.T. (2003a) Octahedral cation ordering of illite and smectite. Theoretical exchange potential determination and Monte Carlo simulations. *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 382-392.
- Sainz-Díaz, C.I., Palin, E.J., Dove, M.T., Hernández-Laguna, A. (2003b) Ordering of Al, Fe and Mg cations in the octahedral sheet of smectites and illites by means of Monte Carlo simulations. *American Mineralogist* 88, 1033-1045.
- Sainz-Díaz, C.I., Escamilla-Roa, E., Hernández-Laguna, A. (2004a) Pyrophyllite dehydroxylation process by First-Principles calculations. *American Mineralogist* 89, 1092-1100.

- Sainz-Díaz, C.I., Palin, E.J., Hernández-Laguna, A., Dove, M.T. (2004b) Effect of the tetrahedral charge on the order-disorder of the cation distribution in the octahedral sheet of smectites and illites by computational methods. *Clays and Clay Minerals* 52, 357-374.
- Sainz-Díaz, C.I., Escamilla, E., Hernández-Laguna, A. (2005) Quantum mechanical calculations of trans-vacant and cis-vacant polymorphism in dioctahedral 2:1 phyllosilicates. *American Mineralogist* 90, 1827-1834.
- Sauer, J., Ugliengo, P., Garrone, E., Saunders, V.R. (1994) Theoretical study of van der Waals complexes at surface sites in comparison with the experiment. *Chemical Reviews* 94, 2095-2160.
- Skipper, N.T., Refson, K., McConnell, J.D.C. (1993) Monte Carlo simulations of Mg- and Na-smectites. In: *Geochemistry of Clay-Pore Fluid Interactions* (D.A.C. Manning, P.L. Hall, and C.R. Hughes, Eds.), Chapman and Hall, London, pp.40-61.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S., Soper, A. K., Greathouse J. A. (1999) Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of Natural Academy of Sciences* 96, 3358-3364.
- Soler, J.M., Artacho, E., Gale, J.D., García, A., Junquera, J., Ordejón, P., Sánchez-Portal, D. (2002) The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 2745-2779.
- Stackhouse, S., Coveney, P.V., Benoit, D.M. (2004) Density-Functional-Theory-Based study of the dehydroxylation behaviour of Aluminous dioctahedral 2:1 layer-type clay minerals. *Journal of Physical Chemistry B* 108, 9685-9694.
- Stixrude, L., Peacor, D.R. (2002) First-principles study of illite-smectite and implications for clay mineral system. *Nature* 420, 165-168.
- Strandh, H., Pettersson, L.G.M., Sjöberg, L., Wahlgren, U. (1997) Quantum chemical studies of the effects on silicate mineral dissolution rates by adsorption of alkali metals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 2577-2587.
- Sutton, R., Sposito, G., (2006) Molecular simulation of humic substance-Ca-montmorillonite complexes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3566-3581.
- Teppen, B.J., Rasmussen, K., Bertsch, P.M., Miller, D.M., Schafer, L. (1997) Molecular dynamics modelling of clay minerals. 1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 1579-1587.
- Teppen, B.J., Yu, C.H., Miller, D.M., Schafer, L. (1998) Molecular dynamics simulations of sorption of organic compounds at the clay mineral/aqueous solution interface. *Journal of Computational Chemistry* 19, 144-153.
- Timón, V., Sainz-Díaz, C.I., Botella, V., Hernández-Laguna, A. (2003) Isomorphous cation substitution in dioctahedral 2:1 phyllosilicates by means of ab initio quantum mechanical calculations on clusters. *American Mineralogist* 88, 1788-1795.
- Tunega, D., Lischka, H. (2003) Effect of the Si /Al ordering on structural parameters and the energetic stabilization of vermiculites – a theoretical study. *Physics and Chemistry of Minerals* 30, 517-522.

- Warren, M.C., Dove, M.T., Myers, E.R., Bosenick, A., Palin, E.J., Sainz-Díaz, C.I., Gupton, B.S., Redfern, S.A.T. (2001) Monte Carlo methods for the study of cation ordering in minerals. *Mineralogical Magazine* 65, 221-248.
- Xiao Y., Lasaga, A.C. (1996) Ab initio quantum mechanical studies of the kinetics and mechanisms of quartz dissolution: OH⁻ catalysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2283-2295.