

УДК 544.723.212 + 621.039.743

## АТОМИСТИЧЕСКОЕ КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОКАЛЮМИТА КАК АДсорбЕНТА РАДИОАКТИВНЫХ АНИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. А. А. Глушак<sup>a,\*</sup>, Е. В. Тарарушкин<sup>a,b,\*\*</sup>, А. Г. Калинин<sup>a,c,\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования  
и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Москва, Россия

<sup>b</sup> Российский университет транспорта, Москва, Россия

<sup>c</sup> Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – Institut Mines-Télécom Atlantique,  
Université de Nantes, CNRS/IN2P3), Nantes, France

\*e-mail: aaglushak@edu.hse.ru

\*\*e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru

\*\*\*e-mail: kalinich@subatech.in2p3.fr

Поступила в редакцию 13.10.2021 г.

После доработки 13.10.2021 г.

Принята к публикации 14.10.2021 г.

Представлены результаты компьютерного атомистического моделирования гидрокалюмита (цементная AFm-фаза) с анионами Cl<sup>-</sup> и I<sup>-</sup> в межслоевом пространстве как потенциального адсорбента радионуклидов <sup>36</sup>Cl, <sup>129</sup>I, <sup>137</sup>Cs. Изучены как свойства самих кристаллов, так и взаимодействие водных растворов CsCl и CsI с поверхностью кристаллических фаз. Показано, что существует более сильная адсорбция анионов Cl<sup>-</sup> по сравнению с I<sup>-</sup> на поверхности гидрокалюмита, что можно объяснить различием ионных радиусов гидратированных анионов.

**Ключевые слова:** гидрокалюмит, водные растворы CsCl и CsI, молекулярная динамика, адсорбция

**DOI:** 10.31857/S0044453722040094

Гидрокалюмит – двойной гидроксид кальция и алюминия, Ca<sub>2</sub>Al(OH)<sub>6</sub> · Cl · 2H<sub>2</sub>O, относящийся к классу анионных глин – рассматривается в качестве потенциально эффективного адсорбента радиоактивных анионов [1]. Его слоистая структура формируется искаженными октаэдрами Ca(OH)<sub>6</sub> и Al(OH)<sub>6</sub>, а межслоевое пространство характеризуется высокоупорядоченным расположением анионов и молекул H<sub>2</sub>O [2]. При этом кристаллическая структура гидрокалюмита с анионом хлора – одна из наиболее изученных среди слоистых двойных гидроксидов (LDH) [2–4] и может быть основой для сравнения с другими системами. Система гидрокалюмит–йодид, напротив, пока не получила достаточного внимания, и экспериментальное изучение таких систем только началось [1]. В терминах химии цементных систем гидрокалюмит часто обозначается как AFm-фаза [4].

### МЕТОДЫ И МОДЕЛИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для атомистического моделирования глинистых и цементных материалов методом классиче-

ской молекулярной динамики (МД) широко используется силовое поле ClayFF [3, 5], которое, несмотря на простоту и гибкость в использовании, позволяет моделировать различные структурные и динамические параметры материалов и растворов, согласующиеся с имеющимися экспериментальными данными [5].

Исследуемая модель AFm-фазы представляла собой увеличенную в 4 × 8 × 2 раза идеальную элементарную ячейку кристалла гидрокалюмита [6] в направлениях осей *a*, *b* и *c*, соответственно. Размеры итоговой сверхъячейки кристалла составили ~40 × 46 × 32 Å<sup>3</sup>. Для моделирования взаимодействия поверхности гидрокалюмита с водными растворами CsCl и CsI кристалл расщеплялся по кристаллографической плоскости с наименьшей свободной энергией. Расстояние между расщепленными поверхностями составляло ~30 Å. Объем сформированный после расщепления кристаллов (нанопора) заполнялся водными растворами. Количество молекул H<sub>2</sub>O в заданном объеме раствора выбиралось исходя из плотности воды при нормальных условиях

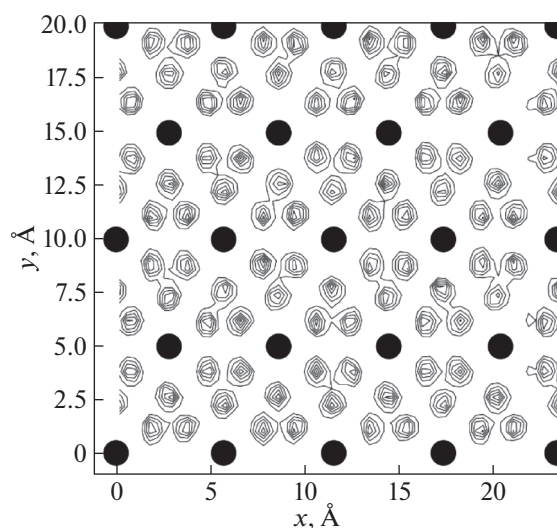
**Таблица 1.** Параметры элементарной ячейки кристаллов  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot X \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $X = \text{Cl}$  и  $\text{I}$ ) по данным [6] и настоящей работы (н.р.)

Параметры	$X = \text{Cl}$ [6]*	$X = \text{Cl}$ (н.р.)	$X = \text{I}$ (н.р.)
$a, \text{Å}$	9.979	10.025	10.117
$b, \text{Å}$	5.751	5.788	5.841
$c, \text{Å}$	16.320	16.419	18.755
$\alpha$	90	89.99	90.05
$\beta$	104.53	101.76	100.36
$\gamma$	90	90.00	90.01
$V, \text{Å}^3$	906.64	932.69	1090.11

\* – параметры решетки получены с помощью рентгеноструктурного анализа.

$1 \text{ г/см}^3$ . В водных растворах содержалось также по восемь ионов  $\text{Cs}^+$  и по восемь ионов  $\text{Cl}^-$  или  $\text{I}^-$ .

Моделирование производилось в два этапа. На первом происходило моделирование в *NPT*-ансамбле, а втором этапе использовался *NVT*-ансамбль. Для каждого из типов ансамблей длина траекторий составила 0.5 нс для системы с кристаллами без раствора и 1 нс при моделировании системы кристалл–раствор, шаг интегрирования уравнений движения составил 1 фс. Все описанные выше модели приводились к термодинамическому равновесию при  $T = 298 \text{ К}$ ,  $P = 100 \text{ кПа}$ . Моделирование в *NVT*-ансамбле также проводилось при  $T = 298 \text{ К}$ . Во всех случаях молекулярно-динамическое моделирование проводилось с учетом периодических граничных условий, а для



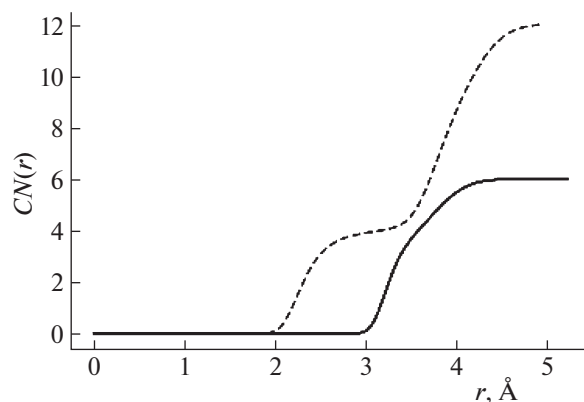
**Рис. 1.** Усредненная по времени контурная карта плотности распределения анионов  $\text{I}^-$  и атомов водорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в межслоевом пространстве  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; сплошные черные круги – анионы  $\text{I}^-$ , изолинии – позиции атомов  $\text{H}_2\text{O}$ .

описания всех межатомных взаимодействий в системах принимались параметры силового поля ClayFF согласно работам [3, 5, 7]. Для расчетов методом МД использовался вычислительный пакет LAMMPS [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно экспериментальным данным, элементарная ячейка гидрокалюмита имеет моноклинную сингонию с симметрией  $C2/c$  [6]. Сравнение результатов вычислений с экспериментальными данными приведено в табл. 1. Как видно, параметры ячейки кристалла  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , полученные классическим методом МД, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Расхождение составляет до 2.9%. При сравнении соединения  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  для последнего наблюдаются незначительные увеличения значений параметров  $a$  и  $b$  и заметное увеличение параметра  $c$ . Такое увеличение параметров кристалла объясняется бóльшим ионным радиусом анионов  $\text{I}^-$ , которые располагаются в межслоевых пространствах йодсодержащего гидрокалюмита, по сравнению с ионным радиусом анионов  $\text{Cl}^-$ , расположенных на тех же позициях в кристаллах хлорсодержащего гидрокалюмита. При этом симметрия йодсодержащего кристалла сохраняется, угол  $\beta$  меняется незначительно.

Несмотря на увеличение параметров элементарной ячейки для  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  упорядоченная структура межслоевого пространства сохраняется, что показано на рис. 1. Такая же упорядоченная структура была обнаружена в предыдущей работе для хлорсодержащей *AFm*-фазы [2–4, 6]. В этих структурах молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в межслоевом пространстве последовательно пере-



**Рис. 2.** Функции координационного числа для пары  $\text{I}^- - \text{H}_w$  (штриховая линия) и пары  $\text{I}^- - \text{O}_w$  (сплошная линия);  $\text{H}_w$  и  $\text{O}_w$  – водород и кислород молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

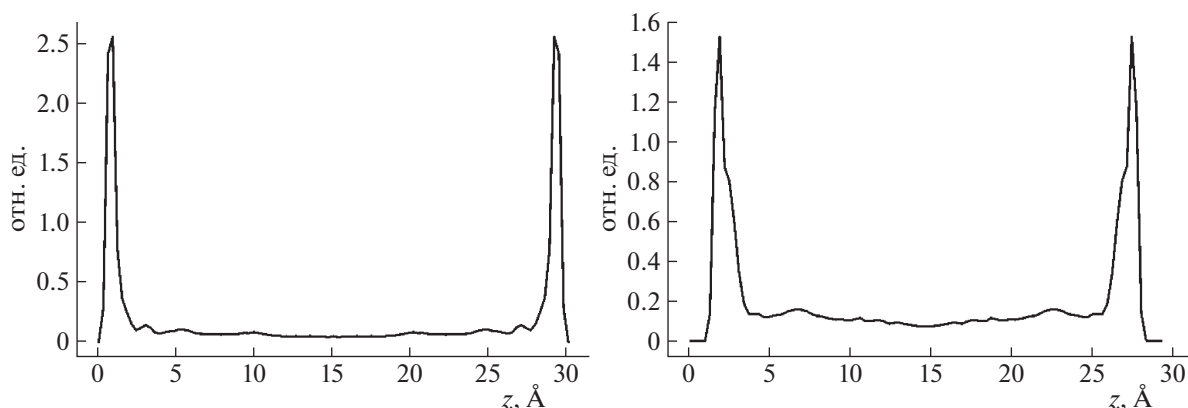


Рис. 3. Профили плотности распределения анионов в поровом пространстве AFm-фаз; слева – для системы с раствором CsCl, справа – для системы с раствором CsI.

ориентируются по причине разрушения старых и создания новых водородных связей между атомами водорода молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и анионами [3].

Данное представление можно также подтвердить анализом функций координационного числа,  $CN(r')$ , получаемых интегрированием радиальных функций распределения  $g(r)$  [7]:

$$CN(r') = 4\pi\rho_j \int_0^{r'} g(r)r^2 dr, \quad (1)$$

где  $\rho_j$  – плотность атомов типа  $j$ . Функция  $CN(r')$  показывает зависимость среднего числа атомов типа  $j$  на расстоянии  $r$  от атома типа  $i$ . Из графиков функции на рис. 2 видно, что в межслоевом пространстве каждый анион  $\Gamma^-$  окружен шестью молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , которые в каждый момент повернуты к нему четырьмя атомами  $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ .

Результаты МД-моделирования взаимодействия водных растворов с поверхностью кристалла указывают на наличие преимущественно внутрисферной адсорбции анионов на поверхности, что показано с помощью профилей плотности анионов в пространстве поры на рис. 3. При этом адсорбция  $\text{Cl}^-$  на поверхности хлорсодержащей AFm-фазы сильнее, чем адсорбция  $\Gamma^-$  на поверхности йодсодержащей AFm-фазы. Кроме того, на профиле плотности  $\Gamma^-$  наблюдается явный второй пик на расстоянии  $\sim 7$  Å от поверхности, что указывает и на наличие внешнесферной адсорбции  $\Gamma^-$ .

Сравнение профилей плотности катионов  $\text{Cs}^+$  в поровых пространствах AFm-фаз показал, что более сильная адсорбция анионов  $\text{Cl}^-$  по сравнению с  $\Gamma^-$  на поверхности гидрокалюмита приводит также к частичной адсорбции  $\text{Cs}^+$  в следующем гидратированном слое раствора от поверхности ( $\sim 3.5$ – $7.0$  Å), что можно объяснить различием ионных радиусов гидратированных

анионов, которые составляют  $2.20$  Å для  $\text{Cl}^-$  и  $2.58$  Å для  $\Gamma^-$ .

Таким образом, результаты моделирования показали, что гидрокалюмит способен значительно задерживать миграцию радиоактивных анионов по причине их сильной адсорбции на своей поверхности. Такого рода исследования позволяют лучше понять поведение адсорбентов и растворов с анионами на фундаментальном атомистическом уровне. При этом появляется возможность исследовать свойства таких систем в широком диапазоне температур и давлений, что необходимо учитывать при проектировании хранилищ радиоактивных отходов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019–2021 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [9].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nedyalkova L., Lothenbach B., Geng G. et al. // Appl. Geochem. 2020. V. 116. 104559.
2. Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J., Cygan R.T. // Amer. Mineralogist. 2000. V. 85. P. 1046.
3. Kalinichev A.G., Kirkpatrick R.J. // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 3539.
4. Renaudin G., Rapin J.-P., Elkain E., François M. // Cem. Concr. Res. 2004. V. 34. P. 1845.
5. Cygan R.T., Liang J.-J., Kalinichev A.G. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 1255.
6. Terzis A., Filippakis S., Kuzel H.-J., Burzlaff H. // Zeitschrift für Kristallographie. 1987. V. 181. P. 29.
7. Koneshan S., Rasaiah J.C., Lynden-Bell R.M., Lee S.H. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 4193.
8. Plimpton S. // J. Comput. Phys. 1995. V. 117 (1). P. 1.
9. Kostenetskiy P.S., Chulkevich R.A., Kozyrev V.I. // J. Physics: Conf. Ser. 2021. V. 1740. 012050.