

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»

На правах рукописи

Ван Цайлунь

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ И
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЧЕРЕЗ ПРИРОДНЫЙ И
ОБЛУЧЕННЫЙ СЛОИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ**

2.4.9. Ядерные энергетические установки, топливный цикл, радиационная
безопасность

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Мышкин Вячеслав Фёдорович

Томск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Структура и свойства глинистых минералов	10
1.2 Сорбционные процессы на поверхности глинистых минералов	11
1.3 Методы исследования диффузии радионуклидов в глине	14
1.3.1 Моделирование с помощью методов молекулярной динамики	14
1.3.2 Экспериментальное исследование диффузии.....	18
1.4 Факторы, влияющие на скорость диффузии катионов в минералах глины..	22
1.4.1 Влияние состава межпакетных ионов в минералах глины.....	23
1.4.2 Влияние состава растворе на диффузию и сорбцию.....	26
1.4.3 Влияние кислотности раствора на диффузию и сорбцию	28
1.4.4 Влияние пористости слоя глины на диффузию и сорбцию.....	31
1.4.5 Влияние температуры на диффузию катионов в глине	33
1.5 Типы радиационных дефектов в минерале глины.....	35
1.6 Выводы по главе I	37
ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛА ИЛЛИТ.....	39
2.1 Рельеф потенциальной энергии между пакетами минерала иллит	39
2.1.1 Математическая модель процесса диффузии	39
2.1.2 Расчет энергии связи ионов Li^+ со структурой иллита.....	44
2.1.3 Энергия связи ионов Cs^+ с кристаллитом иллита.....	50
2.1.4 Энергия связи ионов Rb^+ с кристаллитом иллита	51
2.2 Распространение ионов и молекул воды по поверхности частицы иллита ..	53
2.2.1 Методы моделирования	53
2.2.2 Структура объемов, примыкающих к поверхности частицы иллита.....	54
2.3 Выводы по главе 2.....	59
ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИФфуЗИИ КАТИОНОВ ЧЕРЕЗ УПЛОТНЕННЫЙ СЛОЙ НАБУХШЕЙ ГЛИНЫ	60
3.1 Введение.....	60
3.2 Детали моделирования	61
3.3 Коэффициент диффузия между пакетами разных ионов.....	64
3.4 Распределение концентрации молекул воды и катионов	71

3.5 Взаимодействие между противоионами и молекулами воды	75
3.6 Выводы по главе 3.....	80
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЧЕРЕЗ УПЛОТНЕННЫЙ СЛОЙ НАБУХШЕЙ ГЛИНЫ.....	81
4.1 Введение.....	81
4.2 Метод моделирования	82
4.3 Влияние ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} на набухание монтмориллонита	86
4.4 Распределение ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} между пакетами глины	92
4.5 Коэффициенты диффузии различных ионов	95
4.6 Функция радиального распределения и координационные числа.....	101
4.7 Динамика молекул воды в гидратной оболочке ионов	104
4.8 Выводы по главе 4.....	109
ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ Na^+ В СМЕСИ КАОЛИНИТ, БЕНТОНИТ, ВЕРМИКУЛИТ	110
5.1 Модель миграции радионуклидов через глину.....	110
5.2 Современная модель сорбции катионов в глине	112
5.3 Экспериментальная установка для определения барьерных свойств уплотненного пакета облученной и природной глин.....	114
5.4 Подготовка смесей глин к исследованиям	115
5.5 Распространение Na^+ через уплотненный слой природной глины.....	118
5.6 Исследование распространения Na^+ через облученную глину	120
5.7 Обработка экспериментальных данных	121
5.7.1 Расчет коэффициента диффузии по экспериментальным данным.....	121
5.7.2 Методика оценки емкости катионного обмена глины.....	122
5.7.3 Оценка эффективности использования барьерного материала	123
5.8 Обработка и анализ экспериментальных результатов	124
5.9 Расчет толщины защитного слоя инженерного барьера безопасности захоронения радионуклидов	125
5.10. Оценка надежности захоронения на месте ЖРО на СХК.....	133
5.11 Выводы по главе 5.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Изотопы находят широкое распространение в энергетике, научных исследованиях и медицине. В ядерной энергетике образуется облученное топливо и множество радионуклидов. После останова ядерного реактора или переработки облученного топлива образуются радиоактивные отходы (РАО), требующие захоронения. Количество РАО увеличивается с каждым годом. РАО должны быть изолированы от окружающей среды. За время хранения радионуклиды распадаются, а их остаточное количество в РАО не должно иметь возможности попасть в среду обитания человека и причинять вред людям и окружающей среде при любых сценариях изменения условий захоронения.

Подземные резервуары для хранения РАО устраивают в слое глины на глубине 500-1000 метров под землей. Для этого отработавшее ядерное топливо и высокоактивные РАО помещаются в металлические контейнеры (например, из меди, стали, титана). Затем контейнеры помещают в скальной породе и засыпают глиной. Низкая проницаемость глины для воды способствует долгосрочной изоляции контейнеров с РАО, гарантируя, что радионуклиды не будут мигрировать из хранилища даже в случае землетрясения.

Жидкие РАО низкой и средней активности могут быть непосредственно закачаны в слои глины. При контакте с радионуклидами возможны радиационные разрушения минерала глины, изменяющие условия взаимодействия катионов с глиной. Скорость распространения радионуклидов в глине зависит от сорбционной емкости и коэффициента диффузии как в минерале, так и по поверхности частиц.

При различных авариях на предприятиях ядерного-топливного цикла возможно радиоактивное загрязнение больших территорий. Необходимо предсказывать возможные скорости и пути миграции радионуклидов, в том числе, из пунктов захоронения РАО. При этом результаты исследований закономерностей взаимодействия катионов радионуклидов с минералами глин необходимы для прогнозирования путей миграции радионуклидов как в почве, так и в более глубоких слоях Земли.

Поэтому *актуально* изучение процесса взаимодействия радионуклидов с глинистыми минералами в различных условиях, имитирующих условия геологической среды. При этом необходимо учитывать влияние различных факторов. Необходимы результаты как экспериментальных, так и расчетных исследований для прогнозирования распространения различных форм радионуклидов через слой уплотненной глины.

Короткоживущие радионуклиды ^{137}Cs , ^{90}Sr являются наиболее опасными компонентами РАО ядерной энергетики. Этим обусловлено исследование процессов взаимодействия с глинистыми минералами также катионов Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , например, с монтмориллонитом, а также со слоистыми минералами, имеющими схожую с глинами структуру. При этом имитаторами радионуклидов для экспериментальных исследований и моделирования можно использовать стабильные изотопы этих же элементов. Набор моделируемых минералов связан с тем, что для экспериментальных исследований использована смесь, содержащая монтмориллонит, каолинит, вермикулит.

Степень разработанности темы исследования. Для исследования микроскопических физико-химических свойств глинистых минералов использовалось моделирование методом молекулярной динамики. Опубликованы статьи от моделирования для одного катиона до гидратации и набухания нескольких катионов между пакетами, а также реакций обмена с межпакетными катионами в фоновых растворах. Эти научные исследования, внесшие большой вклад в развитие изучения барьерных свойств, были выполнены такими учеными, как R.T. Cygan, M. Rahromostaqim, R. Pusch, C. Peng, N. T. Skipper, C. D. Shackelford и др. Экспериментальные исследования по изменению структуры и свойств глины после воздействия радиации и по адсорбции радионуклидов на глине проводили L.R. Van Loon, M.A. Glaus, C.A.J. Appelo, P. Wersin, Т.Г. Леонтьева, С.Н. Калмыков, G. Calas, M. Plötze и др.

Цель диссертационных исследований – Определение межпакетного распределения частиц и параметров процессов, протекающих при взаимодействии ионов щелочных и щелочноземельных элементов со

слоистыми минералами, используемыми в инженерных барьерах безопасности пунктов захоронений РАО.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**.

1. Квантово-химическое моделирование распределения потенциального рельефа на базальной поверхности безводного минерала иллит.
2. Квантово-химическое моделирование распределения молекул воды, ионов щелочных и щелочноземельных металлов между пакетами вермикулита.
3. Анализ взаимного влияния катионов металлов на их коэффициенты диффузии между пакетами ММТ.
4. Сравнение параметров природных и облученных γ -излучением глинистых смесей, определяющих их барьерные свойства для миграции ионов.

Объект исследования – Обращение с радиоактивными отходами, образующимися в процессе эксплуатации или выведения из эксплуатации ядерных энергетических установок.

Предмет исследования – Исследование параметров, определяющих барьерные свойства природной и облученной гамма-излучением смесей глин и схожих с глиной слоистых минералов.

Научная новизна результатов исследования заключается в следующем.

1. Впервые установлено, что коэффициент диффузии ионов Li^+ между пакетами иллита в направлении зигзагообразного расположения атомов кислорода, в 10^{24} раз больше, чем в перпендикулярном направлении, в котором атомы O расположены по седлообразной кривой. В безводном иллите коэффициент диффузии катионов Li^+ , Rb^+ , Cs^+ на 7-8 порядков ниже, чем в минералах глины.
2. Установлено, что заряд и закономерности замещения атомов в пакетах вермикулита оказывают значительное влияние на коэффициент диффузии катионов в пространстве между пакетами. Температура оказывает большее влияние на диффузию воды, чем катионов.
3. Установлено, что при наличии между пакетами вермикулита смесей Na^+ и Mg^{2+} , Na^+ и Ba^{2+} ионы Mg^{2+} и Ba^{2+} образуют гидраты с большим радиусом, преимущественно расположенные в середине между пакетами, а

одновалентные ионы преимущественно формируют внутрисферные комплексы.

4. Установлено, что в смеси Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в ММТ чем меньше радиус иона, тем легче он соединяется с молекулами воды, преимущественно занимая середину области между пакетами ММТ. Если часть ионов Ca^{2+} в Са-ММТ заменяются на ионы Sr^{2+} или Ba^{2+} , то межпакетное расширение увеличивается, при содержании между пакетами до четырех слоев воды.

5. Впервые установлено, что коэффициент диффузии молекул воды увеличивается в ряду Са-ММТ, Са-Ва-ММТ, Са-Sr-ММТ, Са-Sr-Ва-ММТ.

6. Установлено, что при облучении излучением ^{60}Co смеси бентонит, каолинит, вермикулит до поглощенной дозы 0,3 МГр увеличиваются сорбционная емкость и коэффициент диффузии Na^+ через слой уплотненной глины.

Теоретическая значимость. Полученные результаты диссертационного исследования расширяют представление о параметрах глинистых минералов и влияния состава противоионов на величину коэффициента диффузии ионов и молекул воды в пространстве между пакетами минерала.

Практическая значимость заключается в том, что результаты исследований могут быть использованы при обеспечении техносферной или радиационной безопасности, при проектировании инженерных барьеров безопасности захоронений РАО.

Методология и методы исследования.

Структура распределения частиц в межпакетном пространстве минерала и коэффициентов диффузии частиц между пакетами глины моделировалось с помощью программы Materials Studio, основанной на методах молекулярной динамики с использованием силового поля для глин ClayFF.

Экспериментальные исследования барьерных свойств смеси глин проводили методом сквозной диффузии с использованием поверенных кондуктометра «Эксперт-002» и рН-метра «НН2002-02» фирмы Hanna.

Ускоренные радиационные испытания глины проводились в «Лаборатории радиационных испытаний материалов» ТПУ на сертифицированной установке.

Положения, выносимые на защиту.

1. Коэффициент диффузии ионов Li^+ в безводном минерале иллит отличается в двух перпендикулярных кристаллографических направлениях, ориентированных вдоль базальной поверхности пакета минерала.
2. Увеличение количества замещений Si на Al в тетраэдрическом слое вермикулита увеличивает долю внутрисферных комплексов на поверхности пакета, что ослабляет миграцию противоионов. Эта тенденция усиливается при увеличении температуры и сопровождается появлением дополнительных свободных молекул воды.
3. При нахождении в смеси ионы щелочноземельных металлов предпочтительно располагаются в средней части пространства между пакетами минерала, а ионы щелочных металлов концентрируются возле поверхности пакета.
4. В группе щелочноземельных металлов ионы меньшего радиуса предпочтительно образуют внешнесферные комплексы, позволяя катионам большего радиуса сильнее связываться с базальной поверхностью пакета. При равном количестве молекул воды, чем больше радиус противоиона, тем больше расширение минерала глины.
5. Коэффициенты диффузии молекул воды в ММТ увеличиваются в ряду Ca-ММТ, Ca-Ba-ММТ, Ca-Sr-ММТ и Ca-Sr-Ba-ММТ из-за того, что при равных концентрациях эффект связывания H_2O ионами Ba^{2+} меньше, чем ионами Sr^{2+} .
6. При поглощенной дозе γ -излучения 0,3 МГр смеси каолинит, бентонит, вермикулит регистрируется уменьшение её барьерных свойств за счет появления в структуре минералов точечных дефектов.

Апробация результатов исследования и публикации.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на 12 научных конференциях: X Междунар. НПК «Физико-технические программы в науке, промышленности и медицине. Российский и междунар. опыт подготовки кадров» (Томск, 2020 г.); X Всероссийская НПК «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов» (Томск, 2020 г.); XXVII Конференция «Аэрозоли Сибири» (Томск, 2020 г.); VI

междунар. научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2021 г.); I Междунар. НПК «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов» (Томск, 2021 г.); VII междунар. научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Изотопы: технологии, материалы и применение» (Томск, 2021 г.); XI Междунар. НПК «Физико-технические программы в науке, промышленности и медицине. Российский и междунар. опыт подготовки кадров» (Томск, 2022 г.); X Междунар. НПК «Актуальные проблемы урановой промышленности» (Алматы, 2022 г.); XXXV Междунар. НПК «Вопросы науки 2022: потенциал науки и современные аспекты» (Анапа, 2022 г.); XXVII Междунар. научная конференция «Приоритеты мировой науки: эксперимент и научная дискуссия» (Моррисвилль, 2022 г.); XX Междунар. конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2023 г.).

По результатам диссертационной работы опубликовано 7 статей в российских и зарубежных журналах, в том числе 2 статьи в журналах из перечня ВАК РФ, 5 статей в журналах, индексируемых в Scopus и WoS, а также 15 тезисов докладов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием для проведения расчетов программного обеспечения, применяемого многими исследователями, использовании поверенных приборов, а непротиворечивостью результатов расчета со своими экспериментальными данными, и результатами исследований других авторов.

Личный вклад автора заключается в: обобщении и суммировании данных из научной литературы; моделировании процессов диффузии в природных глинистых минералах (монтмориллонит, иллит и вермикулит); проведении экспериментальных исследований; обработке, анализе и обобщении полученных результатов и написании рукописей научных статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 159 страниц машинописного текста, 42 рисунков, 18 таблиц и список литературы из 223 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Структура и свойства глинистых минералов

Минералы глины (такие как иллит и смешанный иллит / монтмориллонит) являются основными минеральными компонентами глины. Ионы алюминия в октаэдрической решетке оксида алюминия в минерале глины изоморфно замещаются ионами металлов (такими как магний, железо) с более низким зарядом. В результате этого плоская (базальная) поверхность слоя минерала глины приобретает отрицательный заряд. В зависимости от местоположения заряженных дефектов минерала катионы, подлежащие иммобилизации и обмениваемые в межпакетном пространстве минерала, образуют гидратные комплексы, которые могут содержать один или более слоев молекул воды.

В зависимости от структуры глинистые минералы можно разделить на три категории: 1:1 (каолинит), 2:1 (монтмориллонит, вермикулит, иллит) и 2:1:1 (хлорит). Структура 1:1 представляет собой тетраэдрический слой SiO_2 и октаэдрический слой Al_2O_3 , образующие слои, называемые «Т» или «О» [1, 2]. В отличие от этого, глинистые минералы, такие как монтмориллонит и иллит, имеющие одинаковую структуру 2:1, в которых часть центральных катионов в октаэдрических или тетраэдрических слоях изоморфно замещены на более низко заряженные катионы (например, замещение Al^{3+} на Mg^{2+} , Al^{3+} на Fe^{2+} , Si^{4+} на Al^{3+}). Такое неполное замещение приводит к образованию отрицательно заряженной базальной поверхности пакета минерала глины, которая нейтрализуется адсорбцией противоионов на внешней поверхности микрочастиц глины или пакетов. В монтмориллоните изоморфное замещение сосредоточено на октаэдрическом слое. При этом взаимодействие между пакетами глины и межпакетными ионами слабое и гидратация межпакетных катионов вызывает расширение глины. Если изоморфное замещение происходит на тетраэдрическом слое, то отрицательный заряд образуется на внешней поверхности пакета глинистого минерала и взаимодействует непосредственно с межпакетными противоионами. Поэтому, при слабой гидратации межпакетных ионов K^+ [3, 4], глина иллит характеризуется слабым

набухающим свойством. Межпакетные противоионы оказывают основное влияние на набухание глины - их тип, природа, заряд и даже положение относительно структуры минерала оказывают сильное влияние на процесс адсорбции [5-8]. Напротив, если межпакетное пространство используется для нейтрализации отрицательных зарядов на поверхности пакетов глины с гидроксидными слоями, то образуется глинистая структура 2:1:1. Минерал такой структуры, например хлорит, часто используется в качестве материала для заполнения трещин в породах вокруг хранилищ РАО [9].

Параметры комплексов радионуклидов влияют на такие физические свойства глины, как набухаемость, пластичность и проницаемость [10]. Из-за набухаемости минерала глины при контакте с водой уплотненная глина имеет чрезвычайно низкую гидравлическую проводимость [11]. Поэтому диффузия является важным процессом переноса катионов в глине [12-17]. Скорость диффузии катионов в глине самая большая, а диффузия нейтральных веществ, таких как вода, меньше. Из-за отталкивания анионов отрицательными зарядами на поверхности частицы глины, диффузия анионов в слое глины является самой медленной [18-20]. Катионы могут диффундировать через слой глины по разным механизмам. Они могут также перейти в промежуточный (октаэдрический) слой минерала глины при схлопывании межпакетного пространства или истирания краев слоя [21].

Из всех существующих моделей, объясняющих механизм поглощения воды глиной, только две широко признаны: кристаллическое [22] и осмотическое [23] набухание. За счет формирования между пакетами минерала глины одного, двух, трех или даже пяти слоев гидратированных ионов расстояние между ними может изменяться в диапазоне 9-20 Å [24].

1.2 Сорбционные процессы на поверхности глинистых минералов

Из-за отрицательно заряженной поверхности глины катионы скапливаются ближе к поверхности, чем анионы. Управляемые силами Ван-дер-Ваальса и электростатическими силами, катионы адсорбируются на

поверхности глины и взаимодействуют с отрицательно заряженной поверхностью минерала через молекулярную оболочку воды. Именно ионный радиус и заряд определяют поведение ионов при комплексообразовании, поскольку эти два параметра контролируют энергию гидратации ионов. Чем больше радиус основного катиона, тем больше вероятность того, что он потеряет свою гидратную оболочку и образует комплексы с атомами кислорода на поверхности глины [25]. Противоионы большего радиуса, когда они полностью дегидратированы, могут связываться с кислородом в тетраэдрах, изоморфно замещенных Al^{3+} , в то время как противоионы меньшего радиуса могут проникать дальше в гексагональную полость. Следует отметить, что такие маленькие ионы, как Li^+ , могут проникать в полость на поверхности пакета вместе с молекулами воды. Противоионы с более высокой валентностью (например, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Eu^{3+}) соединяются с молекулами воды, образуя гидратные оболочки, а затем связываются с поверхностями глинистых минералов, образуя комплексы, как показано на рисунке 1.3. Результат адсорбции катионов на поверхности глинистых минералов можно разделить на два типа: внутрисферные и внешнесферные комплексы.

Внутренний слой катионов, обычно непосредственно прилегающий к поверхности глины, обычно называют неподвижным слоем (слоем Штерна), а диффузионное скопление катионов и анионов - диффузионным слоем. В наружном слое происходит диффузионный обмен с основным раствором.

Адсорбаты в неподвижном слое теряют одну или несколько окружающих молекул воды и формируют прямые связи с поверхностью пакета минерала в форме, известной как поверхностный комплекс внутренней сферы. Ионы, которые сохраняют свои гидратные оболочки, взаимодействуют с поверхностью за счет действия электростатических сил, являются поверхностными комплексами внешней сферы [26, 27]. Образующиеся комплексы внутренней и внешней сферы занимают первую адсорбционную позицию, а избыточный заряд уравнивается преимущественным накоплением катионов в диффузном слое. Прочное связывание комплекса

внутренней сферы с поверхностью минерала оказывает более выраженное влияние на обратимость и кинетику десорбции, чем комплексообразование внешней сферы [28]. На образование внутрисферных комплексов влияют: ионная сила, состав раствора электролита, наличие конкурирующих катионов, комплексообразующих лигандов, температура [29, 30].

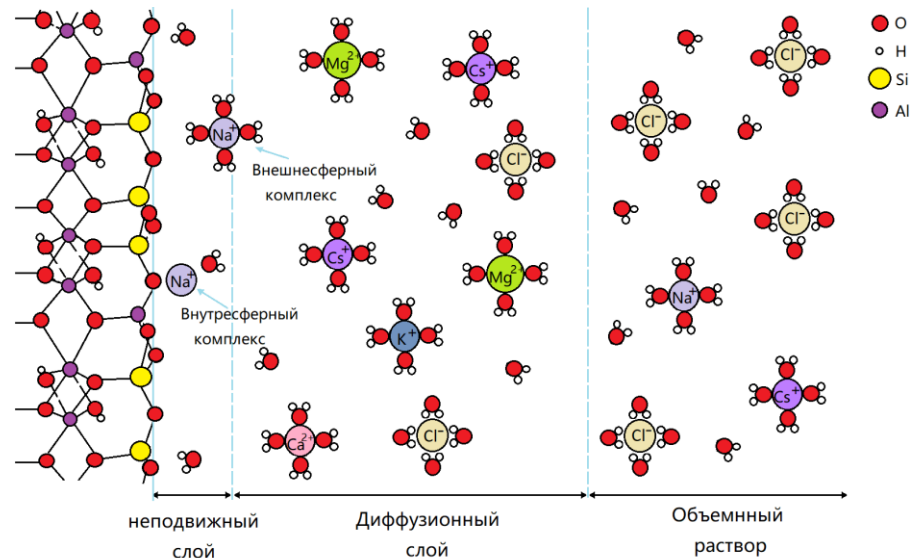
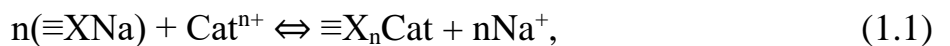


Рисунок 1.3 – Адсорбция комплексов внутренней и внешней сферы [31].

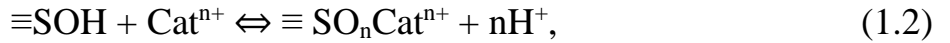
Взаимодействие ионов с поверхностными участками глинистых минералов посредством слабых электростатических сил, не является надежным и при конкуренции с другими катионами проявляется как ионный обмен. Протоны на поверхности глины не участвуют в этой механической реакции, которую осуществляют межпакетные ионы. Уравнение реакции ионного обмена для распространенного иона Na^+ имеет вид:



где $\equiv\text{X}$ - условное обозначение центра ионного обмена, Cat^{n+} - катион.

Ионный обмен происходит не только в середине глинистого слоя. Ионы образуют сильные взаимодействия с атомами кислорода на поверхности глины. Благодаря ковалентной связи и частичному отсутствию ионной оболочки гидрата, противоионы прочно связаны с поверхностью минерала. Связанные таким образом ионы оказывают гораздо более глубокое влияние на кинетику, чем обмениваемые ионы. Две функциональные атомные группы $\equiv\text{LN}$ или $\equiv\text{XOH}$ на поверхности глины протонируются при изменении pH.

В зависимости от катиона можно выделить две формы. Реакциями катионов щелочных и щелочноземельных металлов являются:

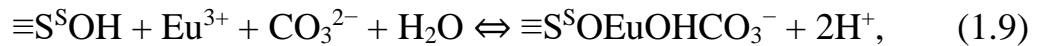
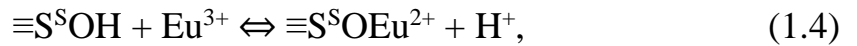


где $\equiv\text{SOH}$ - гидроксильная группа на поверхности минерала.

В водных растворах катионы лантанидов и актинидов могут образовывать целый ряд комплексов. Для термодинамического описания реакции адсорбции, а также взаимодействия с поверхностным адсорбционным центром по типу комплексообразования (модель поверхностного комплексообразования):



В зависимости от образующегося иона кислоты и разницы в составе вытекающего раствора могут образовываться различные химические формулы, на примере иона Eu^{3+} :



1.3 Методы исследования диффузии радионуклидов в глине

1.3.1 Моделирование с помощью методов молекулярной динамики

В настоящее время проводятся множество исследований, использующих различные методы и приборы для определения коэффициента диффузии радиоактивных элементов в глине. Экспериментальными методами трудно исследовать все структурные, механические и кинетические свойства твердых матриц глины, а также жидкостей и растворителей в микро- и мезоскопических масштабах [32]. Поэтому понимание процессов, связанных с адсорбцией и

диффузией, остаются в основном на макроскопическом уровне. Зачастую используются методы молекулярной динамики (МД) для изучения диффузионного поведения радионуклидов в глинах, начиная с атомного уровня. Моделирование позволяет изучать последовательно влияние лишь одного параметра на диффузию путем стабилизации других влияющих факторов. На идеальной и упрощенной модели, отличающейся от используемых в экспериментах, разрабатывается базовая модель для последующих экспериментальных исследований. При этом формулируются теоретические гипотезы, которые затем проверяются экспериментами.

На рисунке 1.4 показано пространственное расположение атомов в слоях, формирующих минерал ильменит. Каждый пакет минерала содержит центральную область, в котором атомы расположены в узлах октаэдра. В периферийных областях слоя атомы расположены в узлах тетраэдра. Поэтому пакет минерала ильменита можно обозначить как ТОТ (тетраэдр-октаэдр-тетраэдр). Структура ТОТ характерна для минералов многих глин. В октаэдрической структуре минерала глины одна треть позиций кислорода вакантна (не имеют атома водорода) [33]. При этом октаэдрический слой делится на два типа - *cis-vacant* (*cv*) и *trans-vacant* (*tv*). В природных глинах октаэдрические слои охватывают большой диапазон цис-транс-вакантных структур. Обычно монтмориллонит (ММТ) имеет *cv* структуру, а иллит - *tv* [34]. Средняя область каждого слоя минерала глины (слой октаэдров) более плотный.

В методах МД вначале задается базовая структура минерала глины, далее задаются параметры его модели (например, размер суперячейки, магнитное поле, угол связи, заряды атомов). Для структурной оптимизации проводится минимизация энергии расчетной ячейки методами МД. При молекулярном моделировании некоторые переменные состояния являются внешними параметрами, в то время как другие необходимо рассчитывать.

Изменения в любой системе связаны с минимизацией энергии, описываемой законами термодинамики. Термодинамические системы имеют переменные состояния, которые описывают такие их макроскопические

состояния, как число частиц (N), объем (V), температура (T), давление (P) и полная энергия (E). Желаемая термодинамическая система для глины комбинируется в соответствии с моделируемой ситуацией в пункте захоронения РАО. Для моделирования методами МД, обычно используются следующие термодинамические состояния.

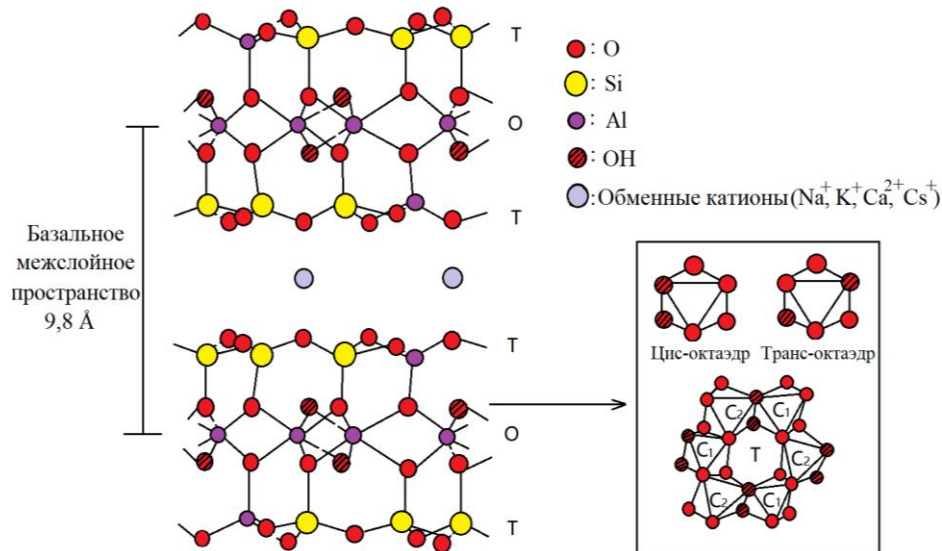


Рисунок 1.4 – Схематическая диаграмма слоистой структуры минерала ильменита, с его двумя вакансионными структурами, приведенными справа.

1. Микрорегулярная система (NVE), в которой N , V и E постоянны, а кинетическая энергия атомов непрерывно изменяется с некоторой скоростью под действием силового поля. При этом изменяется соответствующая температура системы. Это изолированная система, в которой сохраняется энергии внутри расчетной ячейки.

2. В системе NVT значения параметров E и P могут колебаться вокруг некоторого среднего значения. Использование интегрированной системы NVT требует использования термостата (например, термостаты Nosé-Hoover, Langevin и Andersen) [13, 35], необходимого для поддержания постоянной температуры путем добавления или удаления энергии в системе.

3. В изобарно-изотермический системе (NPT) контролируется температура и давление. В системе NPT предполагается варьирование размера ячейки.

Для МД моделирования разработаны ряд силовых полей специально для

воспроизведения свойств кристаллов и минералов, таких как: потенциал ВКС (van Beest, Kramer, van Santen); pcff-INTERFACE [36]; CLAYFF [16]. Силовое поле Morse-charge equilibration force field (MS-Q FF) предназначено для моделирования процессов, характерных для добычи нефти [37]. Многие силовые поля связаны между собой, используя только комбинаторные правила для параметров несвязанного потенциала, например, правило Lorentz-Bertlow. Эта взаимосвязь может привести к тому, что заряд на двух атомных участках связи не будет определяться с помощью какого-либо силового поля или не будет соответствовать требуемой химической среде [38]. Поэтому выбор силового поля является ключевым вопросом при МД моделировании.

Силовое поле ClayFF, состоящее из несвязывающих членов (электростатических и ван-дер-ваальсовых), предсказывает структурные и динамические свойства глины в хорошем согласии с экспериментом. Молекулы воды представлены моделью простого точечного заряда (SPC) с гибкими внутримолекулярными взаимодействиями. Потенциальные параметры и заряд атомов минерала глины приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 Параметры Леннарда-Джонса, используемые в глинистых минералах с силовым полем ClayFF

Layer	Element	q(e)	R(Å)	$\epsilon(\text{kcal mol}^{-1})$	Ref.
Water	O	-0,8200	3,5532	0,1554	[39]
	H	0,4100	4,5775		[39]
Tetrahedral	O	-1,1688	3,5532	0,1554	[39]
	Si	2,1000	3,7064	$1,8405 \times 10^{-6}$	[39]
	Al	1,5750	3,7064	$1,8405 \times 10^{-6}$	[39]
Octahedral	O	-1,1808	3,5532	0,1554	[39]
	H	0,4250	4,5775		[39]
	Al	1,5750	4,7943	$1,3298 \times 10^{-6}$	[39]
Cation	Na ⁺	1,0	2,6378	0,1301	[39]
	Cs ⁺	1,0	4,3002	0,1000	[39]
	Rb ²⁺	2,0	4,114	0,04	[40]
	Ba ²⁺	2,0	4,2840	0,0470	[39]
	Mg ²⁺	2,0	1,6444	0,87557	[41]

При моделировании можно задавать условия, которые трудно достичь в условиях эксперимента (например, высокие температура и давление).

Моделирование обеспечивает отсутствие радиационной опасности, низкую стоимость и отсутствие материальных потерь. Моделирование позволяет строго контролировать переменные, описывать атомные детали и термодинамические свойства интуитивно, начиная с молекулярного уровня. Однако, недостатки моделирования методом МД нельзя игнорировать. Получаемые расчетные результаты отклоняются от их возможных значений из-за использования небольшой расчетной ячейки минерала глины, неточного задания распределения зарядов в слоях. Реальный минерал подменяется структурой, полученной за счет периодического сшивания граничных условий отдельных расчетных ячеек [42]. В уплотненном слое глины частицы минерала ориентированы хаотично, что затрудняет использование метода МД.

1.3.2 Экспериментальное исследование диффузии

При диффузии материя спонтанно переносится из одной части системы в другую путем случайного движения молекул [43] из-за различия концентраций в разных точках пространства. В минералах глины можно выделить четыре различных типа диффузии [44-46]: самодиффузия; диффузия трассера; диффузия соли; и контрдиффузия или интердиффузия.

Для определения в лабораторных условиях коэффициентов диффузии веществ в глинах подходят два метода: стационарный и переходный [47]. Стационарный метод связан с диффузией одного растворенного вещества в пористой среде, в предположении, что градиент концентрации в глине постоянен. Процесс диффузии описывается первым законом Фика:

$$J = -D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (1.12)$$

где J - диффузионный поток растворенного вещества ($\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$), D_{eff} - эффективный коэффициент диффузия ($\text{см}^2/\text{с}$), C - концентрация диффундирующего вещества в растворе, x - координата.

Первый закон Фика показывает, что градиент концентрации всегда вызывает диффузию. Знак "-" означает, что направление диффузионного

потока противоположно направлению градиента концентрации. Поток диффузии в единицу времени через единицу площади поперечного сечения, перпендикулярного направлению диффузии, пропорционален градиенту концентрации на рассматриваемом участке трассы.

По методу *установившегося состояния* определяют эффективный коэффициент диффузии растворенного вещества без учета значения коэффициента задержки R , поскольку, по определению, растворенное вещество не имеет задержки в установившемся состоянии. При установлении постоянного градиента концентрации в минерале глины, когда достигаются условия устойчивого состояния, эффективный коэффициент диффузии D_{eff} может быть определен с помощью следующей формулы [44]:

$$D_{eff} = -\frac{\Delta x}{\Delta C} \cdot J_D = -\frac{L}{\Delta C} \cdot \frac{\Delta m}{A \Delta t} = -\frac{L}{A \Delta C} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta t}, \quad (1.13)$$

где L и A - ширина и площадь поперечного сечения минерала глины, соответственно; ΔC - градиент концентрации; Δm - изменение массы химического вещества за время Δt .

Величина $L/(A \Delta C)$ является постоянной. Поэтому необходимо измерять только изменение массы $\Delta m/\Delta t$. Кажущийся коэффициент диффузии может быть получен с помощью уравнения (1.14):

$$D_a = \frac{l^2}{6 t_e}, \quad (1.14)$$

где t_e - время задержки выхода иона относительно времени входа в слой глины (с); D_a - кажущийся коэффициент диффузии ($m^2 c^{-1}$), l - толщина слоя глины.

В устойчивом состоянии коэффициент диффузии, полученный из I закона Фика, подразумевает, что разность концентраций растворов с двух сторон слоя глины удерживается так, чтобы концентрация в минерале глины изменяется линейно. Однако фактический градиент концентрации через уплотненную глину распределен нелинейно. Поэтому различные гипотезы о градиенте концентрации через глину (а также изнутри и снаружи микрочастицы глины) могут дать различные значения коэффициентов диффузии [44, 48].

Преимущество стационарного подхода в том, что коэффициент диффузии может быть получен напрямую. Однако недостатком является то, что необходимо поддерживать постоянный градиент концентрации по всему объему для поддержания его стационарных условий, чтобы уравнение (1.14) выполнялось. Несомненно, это потребует много времени и усилий и может приводить к повышению погрешности измерений. Однако, как впервые показано в работе [49], из-за низкой сжимаемости глинистых пород, позволяющей быстро распространяться волнам давления, при наличии соответствующего оборудования метод установившегося режима может измерять очень низкие проницаемости за время от 1 до 3 дней.

В *переходных методах* для нахождения коэффициента диффузии используется второй закон Фика, который представляет из себя объединение первого закона Фика с законом сохранением массы. В соответствии со вторым законом Фика уравнение переходной диффузии стабильного химического элемента в проницаемой среде может быть записана как:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (1.15)$$

$$D_a = \frac{D_p}{R} = \frac{D_{eff}}{\alpha}, \quad (1.16)$$

где D_p - коэффициент самодиффузии через пористую систему, R - коэффициент задержки, а α – катионообменная емкость.

Коэффициент задержки R , используемый в уравнении (1.16), предполагает линейную, обратимую и мгновенную сорбцию химических веществ. На основе баланса массы вещества в насыщенной водой пористой среде, коэффициент задержки зависит от отношения общей массы к массе водной фазы химического вещества, находящегося в единице общего объема пористой среды:

$$R = 1 + \frac{\rho}{\varepsilon} K_d, \quad (1.17)$$

где K_d - коэффициент распределения ($L^3 g^{-1}$), ρ - сухая плотность пористой среды (глины); ε – пористость слоя глины.

Соотношение между емкостью α и коэффициентом задержки R в (1.16):

$$\alpha = \varepsilon + \rho \cdot K_d = \varepsilon \cdot R. \quad (1.18)$$

Если диффундирующее химическое вещество обладает радиоактивностью и распадается [50], то формула (1.13) модифицируется для учета влияния этого распада на распределение во времени концентрации компонентов в каждой точке трассы распространения:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \lambda \cdot C, \quad (1.19)$$

где λ - постоянная радиоактивного распада (с^{-1}), $\lambda = 0.693 / T_{1/2}$ [51].

В слое глины, содержащем водный раствор соли, выделяют три различные типов воды [52]. В процессе набухания глины большая часть воды проникает в межпакетное пространство минерала глины. Часть молекул воды подвергается воздействию отрицательных зарядов на поверхности кромки слоя минерала, которые выдавливают отрицательные ионы. Поэтому образуется двойной электростатический слой (ЭДС). Оставшийся раствор, внешняя вода, является электрически нейтральным. Третья часть воды находится в пространстве между частицами минерала глины (поры в уплотненном слое глины). При этом анионы не могут проникать в минерал из-за отрицательного заряда снаружи и внутри частицы глины. В межпакетное пространство минерала могут попадать только катионы и нейтральные молекулы. Поэтому растворенные в воде вещества мигрируют в слое глины по искривленным траекториям, характеризуем коэффициентом изгиба. Анион имеет наибольший коэффициент изгиба при диффузии в глине. Коэффициент изгиба траектории молекул воды и нейтральных частиц меньше, чем анионов. Катионы мигрируют по наименее искривленным траекториям. При этом различные катионы имеют разные коэффициенты изгиба [53-55].

Поскольку коэффициент диффузии в воде ДДС немного меньше, чем в воде свободных пор [56, 57], межпакетная вода минерала глины становится доминирующей средой распространения катионов при увеличении плотности глины выше 1800 кг/м^3 [58]. Поэтому эффективные коэффициенты диффузии в свободной поровой воде, воде ДДС и межпакетной воде могут быть разделены.

Из приведенного выше рисунка видно, что анионы в основном концентрируются в области свободной поровой воды. Поэтому можно написать:

$$D_{eff} = \varepsilon_{free} \cdot \frac{\delta_{free}}{\tau_{free}^2} D_w, \quad (1.20)$$

где τ - коэффициент извилистости траектории, чисто геометрический коэффициент, который количественно определяет длину и сложность траектории миграции молекул и ионов через поры; δ – конструктивность (используется для измерения сжатия и расширения поры), обычно принимается $\delta = 1$; и D_w - коэффициент диффузии молекул воды.

Для катионов и нейтральных атомов и молекул:

$$D_{eff} = \left(\varepsilon_{свобод} \cdot \frac{\delta_{свобод}}{\tau_{свобод}^2} + \varepsilon_{ДДС} \cdot \frac{\delta_{ДДС}}{\tau_{ДДС}^2} + \varepsilon_{МВ} \cdot \frac{\delta_{МВ}}{\tau_{МВ}^2} \right) \cdot D_w, \quad (1.21)$$

где нижние индексы обозначают: free - свободная поровая вода, ДДС – вода в двойном диффузионном слое, МВ - межпакетная вода.

Самое большое преимущество переходного метода заключается в том, что он не требует постоянного поддержания установившихся условий, более точно отражает ситуацию, чем поддержание постоянной разности концентраций источников. Этот метод относительно простой. Недостатки заключаются в том, что насыщение образцов ненасыщенной глины может занять много времени, а граничные условия могут быть неподходящими для применения результатов испытаний.

1.4 Факторы, влияющие на скорость диффузии катионов в минералах глины

Способность глины поглощать воду зависит от их кристаллической структуры, локализации зарядов на поверхности слоев минерала глины, параметров окружающего раствора и давления окружающей среды. Все эти факторы влияют на механическую стабильность глины [59]. Диффузия ионов и молекул воды в межпакетной области минералов глины является важным процессом, который определяется её ионообменными и сорбционными

свойствами. Диффузия имеет решающее значение также для безопасного управления очистными резервуарами с высоким сбросом воды [60].

1.4.1 Влияние состава межpacketных ионов в минералах глины

Набухание минералов глины, как начало обмена катионами между межpacketным пространством минерала и внешним водным раствором, имеет большое значение для захоронения РАО. Это связано с тем, что давление, возникающее при набухании глины, может изменить диапазон локальных напряжений и формирует вероятность повреждения сдвигового типа [61]. Поэтому необходимо понимание влияния гидратации межpacketных катионов на величину межpacketного пространства минералов глины.

Многие авторы изучали влияние разных ионов щелочных и щелочноземельных металлов на набухание глины [62, 63]. Результаты этих исследований показывают, что степень набухания глины зависит от интенсивности гидратации катионов в порядке $\text{Na-ММТ} > \text{К-ММТ} > \text{Cs-ММТ} > \text{Mg-ММТ} > \text{Ca-ММТ}$. Однако некоторые авторы придерживаются другого мнения [64, 65]. При сравнении набухания Ca-ММТ и Na-ММТ , из результатов моделирования, было обнаружено, что влияние гидратации Ca^{2+} на набухание было более значительным, чем Na^+ . Это, вероятно, связано с использованием различных параметров для моделирования. Процесс набухания глины больше зависит от валентности катиона, чем от его радиуса [5, 66]. Причем меньшие заряды на базальной поверхности пакета показывают большее набухание. Это также подтверждается в работе [67], где показано, что порядок гидратации противоионов изменяется в ряду: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$. Если гидратная оболочка катиона больше и более стабильна, то у него меньше возможностей для диффузии, по сравнению с менее гидратированными комплексами [35, 68].

Показано, что положения зарядов на базальной поверхности пакета минерала также влияет на транспорт катионов через слой глины [42, 66]. Конкретная локализация изомерного замещения Cs-ММТ слое минерала не изменяет сольватацию минералов глины, а может лишь незначительно влиять

на термодинамические, структурные и транспортные свойства системы. Чем выше плотность поверхностного заряда ММТ, тем выше энергия сорбции между ним и молекулами воды, тем сильнее взаимодействие. Однако, с увеличением заряда поверхности увеличивается и количество обменных ионов.

Можно предположить, что влияние величины радиуса межпакетных катионов может быть связано с влиянием на следующие параметры.

1. Время их пребывания в слое минерала глины. Катионы с большими радиусами с большей вероятностью будут иммобилизованы путем захвата в углубления гексагональной формы на базальной поверхности пакета минерала глины и дольше задерживаются в таком положении [69].

2. Давление расталкивания слоев минерала глины. Например, при минимальном межпакетном расстоянии без воды сила взаимодействия слоев Cs-ММТ больше, чем Na-ММТ и Sr-ММТ из-за большего радиуса иона [70].

Влияние межпакетных ионов на параметры минерала глины часто изучается с помощью МД моделирования. В некоторых работах моделируется наличие лишь одного типа иона в минерале [5-8]. Во многих статьях данные для одиночных ионов в межпакетном пространстве минерала глины сравниваются с данными для нескольких типов ионов. Например, изучали набухание глины, содержащей одновременно два обменных иона (Na/Cs-ММТ, Na/Mg-ММТ) или один межпакетной ион (Cs-, Mg-ММТ). Показано, что расстояние между пакетами минерала после набухания меньше для глины, содержащей в межпакетном пространстве минерала также ион Na^+ [71]. Причиной этого может быть то, что катион Na^+ , имеющий меньший размер, забирает часть молекул воды от слоя минерала глины и образует более компактный комплекс. Известно, что самодиффузия Na^+ значительно уменьшается при увеличении количества межпакетных ионов Ca^{2+} , а коэффициент самодиффузии Ca^{2+} остается практически неизменным ($8 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$). Показано, что катионы Ca^{2+} в значительной мере влияют на диффузию Na^+ и Ca^{2+} в ходе межпакетного ионного обмена набухших частиц глины [72].

Поскольку монтмориллонит является наиболее распространенной глиной,

способной к сильному набуханию, коэффициенты диффузии различных межпакетных ионов в таблице 1.2 сравниваются на примере ММТ.

Таблица 1.2 Коэффициент диффузии межпакетных частиц.

Глина	Межпакетный ион	Метод	Коэффициенты диффузии ($\times 10^{10} \text{ м}^2/\text{с}$)			Лит-ра
			один слой	два слоя	три слоя	
NH ₄ -ММТ	NH ₄ ⁺	МД	1,2	5,8	6,0	[73]
	H ₂ O		5,8	13,5	16,3	
Na-ММТ	Na ⁺	МД	0,49	1,82	3,57	[65]
	H ₂ O		1,095	3,788	7,068	
Na-ММТ	Na ⁺	МД	0,2	1	3,1	[74]
	H ₂ O		2,7-4,3	9,5	16	
Na-ММТ	Na ⁺	МД	0,15	2,53	1,1	[75]
	H ₂ O		1,0	7,9	7,2	
Na-ММТ	Na ⁺	МД	0,1330±0,0665	2,288±0,306	4,150±0,426	[76]
	Cs ⁺		0,186±0,103	1,014±0,849	1,594±1,325	
	Sr ²⁺		0±0,000794	0,738±0,437	1,326±0,786	
	H ₂ O		1,242±0,207	6,233±0,207	10,074±0,644	
Li-ММТ	Li ⁺	МД	0,06	6,4	6,4	[74]
	H ₂ O		3,0–3,7	12,3	19,7	
Li-ММТ	Li ⁺	МД	0,11	0,67	4,3	[75]
	H ₂ O		1,3	4,5	14	
K-ММТ	K ⁺	МД	0,04	0,9	3,7	[74]
	H ₂ O		0,9	4,7	9,8	
Ca-ММТ	Ca ²⁺	МД	0,2733	0,2567	0,4533	[65]
	H ₂ O		0,505	1,302	3,627	
Wyoming-ММТ	Na ⁺	Эксперимент	0,52 ± 0,12	3,53 ± 0,05	-	[77]
	K ⁺		0,16 ± 0,08	1,33 ± 0,03	-	
	H ₂ O		1,96 ± 0,27	1,029 ± 0,09	-	

Существует относительно мало исследований о влиянии заряда паатов минерала глины на диффузию, особенно о распределении заряда по поверхности пакета. Также было изучено относительно мало видов ионов по сравнению с теми, которые могут присутствовать при захоронении РАО. Требуется дальнейшие исследования диффузии и сорбции множества ионов или радионуклидов и сравнение их различий. Следует отметить, что при

захоронении РАО необходимо обеспечить дополнительные барьеры для ионов радионуклидов, присутствующих в примесных количествах.

1.4.2 Влияние состава раствора на диффузию и сорбцию

Остатки ядерного топлива (U и Pu) и продукты его распада (Cs^+ , Sr^+ , Cl^- , I^-) одновременно находятся в захоронениях РАО, в которых используется глина в качестве барьерного материала. Поэтому важно изучать миграцию катионов радионуклидов и влияние других катионов на их миграцию. Знание механизма миграции этих катионов через барьерный материал является необходимым условием при проектировании пунктов долговременного захоронения РАО.

Поскольку Al в октаэдрическом слое минерала глины заменяется другими элементами с более низкой валентностью (Mg, Fe, Li), формируется отрицательный заряд, который будет способствовать лучшей диффузии катионов к внешней поверхности частицы глины и между пакетами минерала. В этих условиях анионы будут отталкиваться от минерала глины. На процесс сорбции большинства ионов на глине влияет катионный обмен. Известно, что адсорбционная сила катионов металлов к внешней поверхности частицы ММТ уменьшается в ряду $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+ > \text{Ba}^{2+}$ [78]. Сравнение данных для элементов щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в одном периоде таблицы элементов показывает, что адсорбционная сила щелочных металлов больше. При этом чем меньше радиус, тем сильнее адсорбция.

При моделировании методами МД адсорбции ионов Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- , Br^- в глине установлено [79], что катионы притягиваются частицей глины при нахождении в непосредственной близости от его поверхности. Ионы Cl^- отталкиваются от частицы глины из-за взаимодействия отрицательными электрическими зарядами. Нахождение ионов Cl^- в межпакетном пространстве минерала исключается, а также запрещено в некоторых небольших нанопорах между частицами глины [80]. Следует учитывать, что ионы Cl^- имеют сильное притяжение к молекулам воды, находящимся между пакетами минерала глины [81]. При проведении экспериментальных исследований к Na-ММТ добавляли

такие соли, как NH_4Cl , AlCl_3 , MgCl_2 и FeCl_3 . Было замечено, что эти соли ингибировали расширение слоя глины. Это происходит за счёт увеличения текучести ионов между пакетами минерала глины и уменьшения гидратной оболочки ионов. Наибольший эффект подавления набухания глины наблюдался для NH_4Cl при высоких температуре и давлении [81]. Эти данные показывают, что существует конкуренция в адсорбции между ионами в растворе. Поэтому возможно использовать большое количество раствора соли со стабильными изотопами для уменьшения адсорбции радионуклидов и противодействия миграции радионуклидов.

Например, на миграцию Eu^{3+} существенно влияет присутствие карбоната в растворе. При $\text{pH} > 5$ CO_2 из воздуха растворяется в растворе и вступает в реакцию с гидроксильными радикалами. Это приводит к образованию $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$. Наблюдается сосуществование в растворе ионов $\text{Eu}(\text{OH})\text{CO}_3$, $\text{Eu}(\text{OH})_2\text{CO}_3^-$, $\text{EuOH}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, что уменьшает концентрацию ионов из одного элемента (Eu^{3+}). Поэтому присутствие карбоната способствует задержке миграции ионов Eu^{3+} [82]. Экспериментальные исследования Tachi, Y. et al. [83] показали, что после добавления 0.01 М бикарбоната натрия к раствору NaCl эффективный коэффициент диффузии Np^{5+} уменьшается до 30 раз от первоначального значения.

Поскольку уран является основным компонентом ядерного топлива, UO_2^{2+} также является наиболее изученным ионом. Ионы уранила могут находиться в разных формах [84, 85]. Ряд по порядку уменьшения коэффициента диффузии связан с увеличением массы иона $\text{UO}_2^{2+} > \text{UO}_2\text{CO}_3 > \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-} > \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Поэтому очевидно, что введение карбоната в раствор замедляет диффузию урана. Это может быть также связано со снижением пористости глины [86]. Из приведенных выше данных экспериментов можно предположить, что карбонат может эффективно замедлять миграцию радионуклидов. Это создает перспективы для использования кислотности глины для управления скоростью диффузии радионуклидов.

Аналогично присутствие сульфата также будет иметь определенное

влияние на миграцию катионов в глине. Хотя SO_4^{2-} является двухвалентным анионом, его отталкивающий эффект аналогичен эффекту аниона Cl^- . Содержание сульфатов в поровой воде опала может быть увеличено микроорганизмами, колония которых находится в непосредственной близости от хранилища РАО, что вызывает образование сульфатов [87]. Поэтому сульфат может рассматриваться как следствие химических или биологических процессов, связанных с потоком сульфатов в ближнем поле. Коэффициент диффузии SO_4^{2-} в опале составляет $D_e = 0,2-0,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При взаимодействии сульфат-иона с опалом доступная пористость уменьшается почти в 10 раз относительно общей пористости [87]. Это приводит к уменьшению коэффициента диффузии. Кроме того, вырабатывающие сульфат микроорганизмы могут уменьшить избыточный водород, образующийся в результате бескислородной коррозии стали за счет реакций восстановления, и повысить коэффициент безопасности геологического захоронения РАО [88].

Взаимное влияние разных ионов на диффузию оказывается очень существенным не только с точки зрения катионов из одного элемента, но и с точки зрения сложных катионов (NH_4^+ , UO_2^{2+}) и анионов. В захоронении РАО наблюдается большое разнообразие химических элементов, что требует дальнейшего изучения процесса совместной диффузии двух или более радионуклидов в глине. Например, барьерный слой глины может соприкасаться с областями, содержащими кислые соли, состоящие из других радиоактивных элементов, таких как Eu, Np, U или кислотные остатки, такие как SO_3^{2+} и NO_3^+ .

1.4.3 Влияние кислотности раствора на диффузию и сорбцию

Известно, что на ММТ и вермикулите ионы тяжелых металлов адсорбируются через два механизма [89]:

- катионный обмен в точке с минимальной потенциальной энергией, находящейся в межпакетном пространстве, вероятность которого зависит от величины электростатического взаимодействия с постоянным отрицательным зарядом базальной поверхности пакета минерала;

- адсорбция с образованием комплекса на базальной поверхности с группами атомов минерала, в центре которых находятся атом Si или Al октаэдрического слоя.

Оба механизма подвержены воздействию значения pH, из-за того, что большинство групп силилового и алюминиевого спиртов на базальной поверхности пакета минерала протонируются при величине $\text{pH} < 4$ [90].

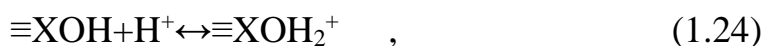
Поверхностные функциональные атомные группы глины можно разделить на два типа. Первую функциональную группу атомов представляют $\equiv\text{LH}$ или $\equiv\text{XOH}$, которые могут быть депротонированы. Ко второму типу относятся амфотерные поверхностные функциональные группы Si-O и Al-OH. Поведение обоих центров при протонировании можно описать схемами [91]:



с константой процесса $K_a = \frac{[\equiv\text{L}^-] \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{[\equiv\text{LH}]}$,



с константой процесса $K_a = \frac{[\equiv\text{XO}^-] \cdot \alpha_{\text{H}^+}}{[\equiv\text{XOH}]}$,



с константой процесса $K_{a+} = \frac{[\equiv\text{XOH}_2^+]}{[\equiv\text{XOH}] \cdot \alpha_{\text{H}^+}}$,

где квадратные скобки указывают концентрацию поверхностной функциональной группы, α_{H^+} - активность протонов в растворе, \equiv - обозначает химические связи с поверхностью минерала глины.

Сорбция глиной ионов металлов уменьшается по мере снижения pH, поскольку протонирование групп алюминола и силикола увеличивается. Этот эффект можно использовать для удержания малого числа исследуемых ионов металлов. Например, в статье [92] показано, что при $\text{pH} > 5,5$ сорбционная способность ММТ к ионам Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} близка к 100%. Также вермикулит при $\text{pH} = 8,0$ сорбирует почти 100% ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} . Сорбционная способность в вермикулите уменьшается в ряду [93]: $\text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$. Этот порядок может быть связан с

концентрацией и атомным весом ионов свободных металлов в растворе, но не зависит от ионного радиуса, ионного потенциала и энтальпии гидратации. При сорбции ионов Cd^{2+} и Cu^{2+} на глине Ghassoul был получен такой же результат [94]. При низком рН величина K_d увеличивается с уменьшением ионной силы [95], но при $\text{pH} > 5$ величина K_d не зависит от кислотности. Такое поведение можно интерпретировать как увеличение вклада катиона, связанного с плоской поверхностью при низком рН. При этом в краевой области межпакетного пространства минерала отдается предпочтение протонам [96].

По данным исследования [97], отрицательный заряд минералов трёх глин: каолинита, ММТ и иллита монотонно увеличивался при повышении значения рН с 3 до 9. Самый высокий заряд наблюдается у ММТ. Это может быть следствием того, что глину предварительно обрабатывали кислотой. При этом поверхностные ионы Al и Si частично растворяются, что увеличивает площадь поверхности частиц глины и вклад структуры глины. Конечно, рН будет оказывать некоторое влияние на свойства глины. Например, в условиях низкого рН процесс сорбции иллита представляет собой захват ионов Na^+ или H^+ базальной поверхностью через гидратную оболочку (комплекс внешней сферы). При высоком рН основными являются комплексы внутренней сферы, когда ион взаимодействует напрямую с минералом. В результате, когда $\text{pH} < 4,5$, сорбционная способность Th^{4+} на иллите увеличивается при увеличении рН или температуры, но уменьшается с увеличением ионной силы [98].

Аналогично диффузия Se^{4+} в глине Chinese Tamusu region снижается с увеличением рН в диапазоне $\text{pH} = 4-7$. В то время как в щелочной среде коэффициент диффузии растёт при увеличении рН [99]. Такое поведение можно интерпретировать так. При $\text{pH} < 7$, анион в растворе связывается с ионами водорода и кислорода с образованием кислой соли. Взаимодействие этих анионов с положительным зарядом на кромке пакета минерала приводит к увеличению скорости сорбции, и поэтому к снижению скорости диффузии. Когда $\text{pH} > 7$, анион в растворе отталкивается от отрицательного заряда на поверхности частиц глины, что способствует ускорению диффузии [99, 100].

1.4.4 Влияние пористости слоя глины на диффузию и сорбцию

Степень уплотнения глины влияет на взаимное расположение её частиц и распределения молекул воды между свободными порами и пакетами минерала [101]. При прессовании под высоким давлением глина образует пористую гомогенную среду с низкой проницаемостью. С увеличением уплотнения глины плотность в сухом состоянии увеличивается, а пористость и размер пор уменьшаются [102]. Компактность в основном влияет на суммарную пористость, которая складывается из пор среднего и микроразмеров. Показано, что размер пор влияет на адсорбцию катионов в нанопорах между частицами глины (на внешней поверхности частиц). При этом изменение ширины пор влияет на степень адсорбции, структуры, динамики и стабильности ионов металлов, представляющих комплексы внутренней и внешней сферы [6].

Wu et al. [103] и Muurinen [104] пришли к аналогичному выводу, что увеличение сухой плотности приводит к соответствующему снижению проницаемости, тем самым снижая коэффициент диффузии ионов Re^{2+} . Отличие этих данных с данными других авторов привела их [103], [104] к предложению концепции открытой пористости ε_{acc} , которая в случае ионов радионуклидов равна свободной пористости ε_{free} . Соотношение между разными видами пористости следующая:

$$\varepsilon_{acc} = \varepsilon_{free} = \varepsilon - \varepsilon_{IL} - \varepsilon_{DDL} \quad (1.25)$$

Показано, что пористость между пакетами минерала глины зависит от типа ММТ и сухой плотности бентонита [105, 106]. Однако, при уплотнении глины в первую очередь уменьшается расстояние между частицами глины, в то время как межпакетное пространство минерала механическими силами изменяется в меньшей степени [103, 107]. Изменение размера межпакетного пространства при увеличении степени уплотнения связано с количеством межпакетной воды. Увеличение плотности сухого вещества с 1300 до 1800 кг/м³, уменьшает количество межпакетной воды бентонита с 3 до 2 слоев, и при увеличении

плотности свыше 1900 кг/м^3 остается только 1 слой воды [108]. Это означает, что при плотности сухого бентонита (или его основного компонента, ММТ) больше 1900 кг/м^3 , суммарная пористость глины минимальна.

Бентонитовые глины с сухой плотностью выше 1900 кг/м^3 имеют малую суммарную пористость, которая может в значительной степени ограничить диффузию солей в растворе. Однако, большинство исследователей изучают различные аспекты использования глины, имеющей сухую плотность менее 1500 кг/м^3 [54, 107, 109, 110].

Kozaki et al. [111] показали, что энергия активации диффузии Na^+ , Cl^- и НТО изменяются в зависимости от сухой плотности бентонита. Например, при сухой плотности менее 900 кг/м^3 энергии активации Na^+ и Cl^- меньше, чем в свободной поровой воде. Напротив, если сухая плотность больше, чем 1000 кг/м^3 , то энергия активации Na^+ и Cl^- значительно возрастают. В целом, энергия активации в сухой глине больше, чем в свободной поровой воде, что указывает на разрыв химических связей между катионом и минералом [106]. Чем выше плотность бентонита и чем выше энергия активации, тем более значима диффузия молекулы воды между пакетами минерала глины, по сравнению со свободной поровой водой.

При уплотнении глины уменьшаются пористость и проницаемость глины для катионов [112]. При одинаковой пористости существуют также различия в подвижности воды в различных поровых объемах. Для сравнения, пористость между частицами глины оказывает значительное влияние на процесс диффузии H_2O , в то время как небольшое количество молекул воды сорбируется между пакетами минерала глины [113]. В ММТ подвижность H_2O между пакетами минерала глины до 3 раза ниже, чем в порах между частицами глины [114]. Поровые жидкости могут адсорбироваться в открытой поре, после уменьшения объема пространства поры. Также существует возможность изменения направления движения из-за изменения угла ориентации поверхности микрочастиц глины относительно потока [115]. Это изменяет длину и извилистость траектории диффузии катионов. Важную роль в диффузии

растворенного вещества в воде играет подвижность молекул воды. Коэффициенты диффузии соответствующих ионов могут быть получены с помощью формул (1.20) и (1.21).

1.4.5 Влияние температуры на диффузию катионов в глине

Температура оказывает большое влияние на диффузию растворенного вещества в глине. Поэтому изменение температуры в грунте влияет на перенос загрязняющих веществ в глине. Тепловой эффект диффузии растворенного вещества в уплотненной глине, вызванный температурным градиентом (эффект Soret), показывает, что влияние температуры на коэффициент диффузии растворенного вещества (D_s) зависит не только от вязкости поровой воды, но также тесно коррелирует с подвижностями катионов [116].

Строительство резервуара для захоронения РАО с использованием глины основано на предположении, что проводимость водного раствора в глине очень низкая (менее 10^{-7} см²/с). При этом диффузия водорастворимых форм радионуклидов оказывает важное влияние на перенос радиоактивных веществ в глине [117]. Установлено, что коэффициент диффузии молекул воды и ионов в слое глины увеличивается с повышением температуры [48, 118]. Повышение температуры вызывает уменьшение гидратной оболочки катионов, увеличивая количество молекул свободной воды между пакетами в минерале и увеличивая диффузию межпакетного вещества [69]. Кроме того, сравнение коэффициентов диффузии молекул воды и катионов показывает, что температура больше влияет на диффузию молекул воды, чем катионов - диффузия молекул воды более интенсивна при высоких температурах [57, 84]. Наблюдаемые закономерности связаны с тем, что нагрев изменяет структуру частиц глины. Например, с увеличением температуры увеличивается и общий объем, и пористость более теплых частиц глины [119].

На диффузию воды сильно влияет степень гидратации глины. При малом межпакетном расстоянии низкая гидратация приводит к притягиванию катиона отрицательно заряженными пакетами минералов глины. Из-за кулоновской

силы расстояние между частицами низкогидратированной глины слабо увеличивается с повышением температуры, что не приводит к увеличению размера пространства для диффузии катионов. Поэтому коэффициент диффузии увеличивается незначительно. С увеличением гидратации ослабляется кулоновская сила, что увеличивает влияние температуры на расширение минерала глины. При этом катион может диффундировать в большем межпакетном пространстве, и коэффициент диффузии увеличивается [120]. Известно, что чем меньше радиус катиона, тем больше размер гидратной оболочки. Поскольку размер гидратной оболочки уменьшается при нагреве, то количество молекул свободной воды увеличивается. Поэтому скорость диффузии значительно увеличивается с увеличением температуры [40].

С другой стороны, влияние температуры на диффузию различных видов катионов в глине существенно отличается. Установлено, что сорбция свинца снижается с повышением температуры [121]. Более высокая температура бентонита, содержащем Na, способствует сорбции Cu [122], а точка нулевого заряда (pH_{pzc}) бентонита наблюдается при более низком pH по мере повышения температуры. Это усиливает эффект сорбции меди при более высоких температурах. Влияние температуры на диффузию и сорбцию тяжелых металлов является очень важным фактором. Эффективный коэффициент диффузии ионов металлов (Zn и Cd) при нагреве от 15°C до 55°C увеличиваются до 10 раз в зависимости от механизма удерживания в глине и коэффициента удерживания металла [48].

Воздействие высоких температурах приводит к разрушению межпакетного пространства минерала и фиксации ионов в кристаллической структуре глины, что делает невозможным продолжение диффузии. Ионы меньшего радиуса, такие как ионы Cu, могут быть эффективно встроены в кристаллическую структуру минерала глины при относительно низких температурах (200°C) и не могут в дальнейшем диффундировать. Ионы большего радиуса, такие как ионы Cd, требуют более высокой температурной термообработки (выше 500°C) для встраивания в минерал, приводящей к

полному прекращению диффузии [123]. Фиксация катионов связана с тем, что при высоких температурах структура глины безвозвратно изменяется.

Температура активной зоны хранилища для размещения ядерных отходов может достигать 70°C [124], а температура всего хранилища повышается до 30-50°C [125]. При этом температура нагретых радиоактивных отходов, хранящихся в контейнере, находится в пределах 100-150°C [126-128]. Однако, в настоящее время недостаточно изучается диффузия радиоактивных катионов в глине при температурах ~150°C.

1.5 Типы радиационных дефектов в минерале глины

Глинистые минералы подвергаются эрозионному проникновению радиоактивных отходов при глубинном захоронении РАО. Ионизирующее излучение РАО (α -, β -, γ -излучения) и пучки тяжелых ионов формируют в глине дефекты, которые вызывают изменения физико-химических свойств глины. Поэтому необходимо не только определить центры этих дефектов в кристаллической структуре, их термическую стабильность, но и количественно оценить концентрацию дефектов.

Ионизирующее излучение в относительно низких дозах приводит к образованию только точечных дефектов, некоторые из которых могут быть стабильными [129]. При высоких дозах, с другой стороны, радиолиз может привести к структурным повреждениям. Конечно, эта эволюция свойств может быть не отрицательной. Например, исследование Ван и др. показывает, что аморфизация цеолитов уменьшает десорбцию, но также, следовательно, задерживает высвобождение радионуклидов [130]. Различные типы радиационно-индуцированных парамагнитных дефектов могут быть проанализированы с помощью электронного парамагнитного резонанса, катодолюминесценции или термолюминесценции [131], [132]. Радиационно-индуцированная аморфизация глинистых минералов также наблюдается с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции. Устойчивость минералов под электронным пучком уменьшается в

следующем порядке: слюда > хлорит > монтмориллонит > каолинит.

Радиационные дефекты в каолините включают два Si-O центра с различной ориентацией в структуре (A- и A'-центры) и один Al-O-Al центр (B-центр), как показано на рис. 1.5. Любое излучение может вызвать образование A-центров, в то время как B-центры, скорее всего, образуются при действии ионизирующего излучения. Термическая стабильность этих трех разных точечных дефектов находится в порядке A-центр \gg A'-центр > B-центр. Соответствующая термическая стабильность при комнатной температуре составляет примерно 10 миллиардов лет для A-центра, около 1000 лет для A'-центра и 10-100 лет для B-центра [129, 133]. Поэтому можно утверждать, что A-дефекты стабильны в геологическом масштабе времени, что позволяет применять геохимические корреляции к природным аналогам хранилищ высокоактивных ядерных отходов [134]. Кроме того, после искусственного ионизационного облучения при слабых дозах (< 12 кГр) и низких температурах (77 К) наблюдались некоторые дефекты в структуре каолинита, связанные с H, но они не были стабильными при температуре окружающей среды.

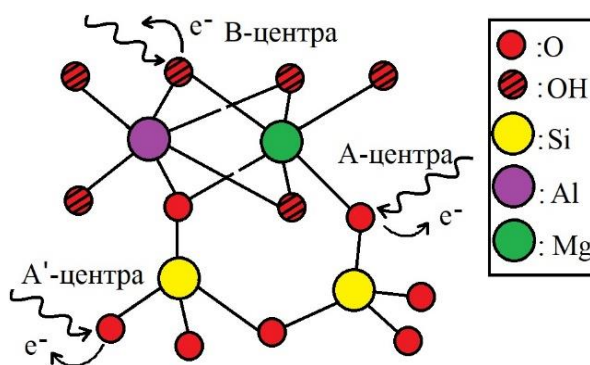


Рисунок 1.5 – Различные типы дефектов в каолините.

Другие глинистые минералы имеют дефекты, которые, хотя и отличаются от каолинита, сосредоточены на электронных вакансиях, состоящих из атомов кислорода на структурах, связанных с Si или Al. Дефекты в ильмените и судоитской глине похожи на A-центры каолинита, имеют ту же структуру и ориентацию и поэтому названы Ai-центрами и As-центрами соответственно. Конкретные параметры спектров электронного парамагнитного резонанса

(ЭПР) приведены в таблице 1.3. Монтмориллонит содержит два основных природных дефекта. Дефекты N_1 имеют ту же ориентацию, что и А-центры каолинита, т.е. они в основном перпендикулярны межпакетной поверхности и расположены в кислороде на тетраэдрическом и октаэдрическом стыке. На самом деле, в отличие от каолинита, природные гриншисты редко содержат обнаруживаемые радиационно-индуцированные дефекты. Это может быть связано с присутствием воды в межпакетном пространстве, которая не встречается в других исследованных глинистых минералах.

Таблица 1.3 Характерные параметры линии ЭПР для радиационно-индуцированных дефектов в различных минералах глины [133].

Минерал	Дефект	g_x	g_y	g_z	Литература
Каолинит и диккит*	A	2,001	2,006	2,049	[129]
	A'	2,008		2,039	[129]
	B	2,002	2,020	2,040	[129]
Каолинит	H'	2,002			[135]
Монтмориллонит	N_1	2,004	2,010	2,065	[136]
Иллит	A_i	2,003		2,051	[133]
Судоит	A_s	2,005		2,051	[137]

1.6 Выводы по главе I

На сегодняшний день проведены множество исследований по модифицированию глин, направленных на улучшение параметров и увеличения срока службы барьерных материалов для пунктов геологического захоронений РАО. При этом исследования по диффузии катионов различных радионуклидов в глинах и вопросы предсказания их миграции из хранилищ РАО все еще недостаточно разработаны. Во многих статьях игнорируется влиянием времени и неконтролируемых факторов на барьерные свойства глины.

1. Обменные ионы в слоях минерала глины играют решающую роль в их набухании. Однако, в настоящее время исследования довольно однообразны и большинство из них изучают нахождение одного вида ионов в межпакетном пространстве минерала, что не соответствует природным глинам. Также недостаточно изучены распределение зарядов и обменивающихся ионов по разным поверхностям минерала глины.

2. Увеличение сухой плотности глины свыше 1900 кг/м^3 уменьшает пористость, которая может в значительной степени ограничить диффузию солей [54, 107, 109, 110]. В настоящее время большинство исследований проводилось для глин с сухой плотностью менее 1500 кг/м^3 [54, 107, 109, 110].

4. Конкуренция за постоянный положительный потенциал, находящийся на базальной поверхности в межпакетном пространстве минерала глины, приводит к вытеснению более подвижных ионов Na^+ и K^+ . Поэтому при высоких концентрациях солей Na^+ и K^+ при предварительной обработке в значительной мере подавляется миграция радионуклидов в глине.

5. Наибольшее влияние на диффузию оказывает pH раствора, так как он может способствовать соединению водорода и кислорода с радионуклидами с образованием новых анионов или катионов. Некоторые кислотные остатки также могут реагировать с радионуклидами с образованием кислых солей в определенном диапазоне значений pH. Эти процессы усложняют траекторию диффузии радионуклидов, эффективно замедляя диффузию.

6. Изучение радионуклидов до сих пор ограничивалось ионами Sr^{2+} , Cs^+ , I , UO_2^{2+} и другими изотопами с большим периодом полураспада. В то же время недостаточно изучались не менее важные радионуклиды, такие как Np и Pu .

7. Исследований, имитирующих условия геологического захоронения РАО, имеется ограниченное количество. Температура большинства исследований, проведенных на данном этапе, не достигают фактической температуры пунктов захоронения РАО.

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МИНЕРАЛА ИЛЛИТ

Экспериментальные исследования в высокоструктурных слюдяных и иллитовых минералах показали, что замена безводного K^+ на гидратированные ионы Na^+ , Ba^{2+} и Sr^{2+} кинетически возможна. Механизм гидратации включает значительное набухание или "дезинтеграцию" минерала. Это характерно для слоистых минералов, например, вермикулита. Исследования показали, что прямой обмен Cs^+ в иллите может происходить без коллапсирующих промежуточных продуктов [138]. Основные параметры, определяющие степень обмена катионов между пакетами без воды, включают заряд пакетов, размер частиц и свойства противоионов [139].

Нами используется классическое моделирование молекулярной динамики для исследования механизмов, движущих сил прямого обмена ионов Li^+ , Cs^+ и Rb^+ в безводных прослойках минералов иллита, а также механизма поверхностной адсорбции. В данном разделе использованы следующие публикации автора [140, 141]

2.1 Рельеф потенциальной энергии между пакетами минерала иллит

2.1.1 Математическая модель процесса диффузии

Глина состоит из кристаллитов разных размеров, ориентированных хаотично в пространстве. Известно, что сорбционная емкость глины связана с поверхностными зарядами кристаллитов и подвижными ионами между двумя пакетами минерала в кристаллите. Поэтому диффузия в глине складывается из миграции ионов по поверхности, внутри, а также между микрочастицами. Между пакетами минерала может находиться связанная вода, а между кристаллитами - свободная вода. Также на процесс миграции ионов влияет просачивание воды (микрофильтрация) вместе с растворенными веществами.

Известно, что слои природного глинистого минерала удерживаются и стабилизируются с помощью противоионов. При этом ионы и слои минерала связываются кулоновскими и слабыми межмолекулярными силами. Для плотно

насыпанной глины перемещение или замена катионов, а также насыщение минерала ионами радионуклидов определяется скоростью диффузии в межпакетном пространстве.

Скорость диффузии катионов в глине связана с силой взаимодействия ионов со структурой минералов. Глинистые минералы содержат замкнутые циклические структуры, формирующие барьеры для диффузии ионов. Время нахождения ионов внутри такого «кольца» (а поэтому коэффициент диффузии) зависит от энергетического барьера, который необходимо преодолеть для перехода в соседнее кольцо. Такие оценки коэффициента диффузии можно проводить из результатов квантово-химических расчетов.

Стабилизирующие глину ионы располагаются в потенциальных ямах между двумя пакетами минерала, формируемых кольцевыми структурами в тетраэдрическом слое. Переход иона из потенциальной ямы в соседнюю возможен лишь в том случае, когда флуктуации тепловой энергии иона превышают величину энергетического барьера. Такой механизм диффузии предложен Френкелем [142]. Среднее время ожидания флуктуации энергии атома на заданную величину равно:

$$t_{\phi л} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_{\phi л}}{k T}\right), \quad (2.1)$$

где $\tau_0 = 10^{-13}-10^{-12}$ с – период колебания атома при заданной температуре, $\Delta E_{\phi л}$ – энергия флуктуации, k - постоянная Больцмана, T - температура.

Переход иона из одного положения в другое происходит за счет флуктуации энергии до величины, превышающей энергию барьера.

Так как в общем случае перемещения иона возможны в двух противоположных направлениях по трем координатам, то выражение для коэффициента диффузии может быть записано как [143]:

$$D = \frac{(\langle l \rangle)^2}{6t_{\phi л}}, \quad (2.2)$$

где $\langle l \rangle$ - среднее расстояние перескока частицы при диффузии.

Диффузию радионуклидов между двумя пакетами глинистого минерала

можно оценить из формулы Фика. Например, для одномерной модели без учета фильтрационного движения воды и отсутствия других источников радионуклидов, концентрация радионуклида в заданной точке может быть определена из выражения (2.3). Если в диффузии участвуют несколько радионуклидов, то в уравнение (2.3) необходимо внести изменения [144], учитывающие вклад каждого нуклида по направлению их диффузии:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} = D_{a,n} \frac{\partial^2 C_n}{\partial x^2} - \lambda_n \cdot C_n + \frac{R_{n-1}}{R_n} \cdot \lambda_{n-1} \cdot C_{n-1}, \quad (2.3)$$

где C - концентрация, D - коэффициент диффузии, x - координата, λ - постоянная распада радионуклида, t - время.

В глинистых минералах межпакетные ионы находятся в потенциальных ямах. В межпакетном пространстве минерала иллита в одной расчетной ячейке, содержащей три потенциальные ямы, могут находиться до 3 ионов щелочных элементов. После некоторого времени один из ионов может переходить в соседнюю потенциальную яму, которая с высокой вероятностью занята.

Для оценки коэффициента диффузии необходимо оценить величину барьера энергии, формируемого частичными зарядами тетраэдрического слоя атомов минерала. Понятно, что переход атома в соседнюю потенциальную яму более успешен, если в ней не хватает одного или двух ионов. Вероятность вакансии в соседней потенциальной яме можно оценить, в состоянии термодинамического равновесия, из распределения Больцмана.

Эта ситуация аналогична процессу появления дефектов в кристаллах. Например, часть атомов в кристаллах могут находиться в состоянии с более высокой энергией между основными потенциальными ямами (междоузельный атом). Равновесная концентрация точечных дефектов, определяющая вероятность существования вакансии при термодинамическом равновесии:

$$n = N \exp\left(-\frac{E_F}{k T}\right), \quad (2.4)$$

где E_F - энергия образования точечных дефектов [145].

Вероятность перехода катиона через потенциальный барьер выше через

область низкой энергии. По минимальному перепаду энергии, вдоль заданных направлений, карты распределения энергии связи иона и глинистого минерала, можно оценить величину коэффициента диффузии ионов.

Очевидно, что величина коэффициента диффузии определяется вероятностями перехода из различных точек одной потенциальной ямы в соседнюю. Так как внутри энергетической ямы наблюдается распределение энергий связи с ионом, то можно ожидать различную вероятность нахождения иона по различным координатам, в соответствии с распределением Больцмана. Если коэффициент диффузии из одной области с заданной энергией $\Delta E_{x,y}$ в соседнюю потенциальную яму написать в виде:

$$D_{x,y} = \frac{\delta_{x,y} \Delta S_{x,y} \langle l \rangle_{x,y}^2}{4 \tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{x,y}}{k T}\right), \quad (2.5)$$

то эффективная величина коэффициента диффузии:

$$\sum_{x,y} = \frac{\delta_{x,y} \langle l \rangle_{x,y}^2}{4 \cdot \tau_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{x,y}}{k \cdot T}\right), \quad (2.6)$$

где $\langle l \rangle_{x,y}$ – среднее расстояние от расчётной площадки до ближайшего участка кольца вокруг потенциальной ямы с минимальной энергией, $\Delta E_{x,y}$ – энергетический барьер, который необходимо преодолеть при диффузии, $\Delta S_{x,y}$ – (элементарная) доля площади, имеющая энергию $\Delta E_{x,y}$, $\delta_{x,y}$ – вероятность наличия у иона энергии $\Delta E_{x,y}$ в заданной точке.

Вероятность наличия у иона заданной энергии или нахождения в области с заданной энергией в пределах одной потенциальной ямы, отстоящей от минимального значения на величину ΔE_i :

$$\delta_{x,y} \equiv \delta_{\Delta E_i} = \delta_{\min} \frac{S_{\Delta E_i}}{S_0} \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k T}\right). \quad (2.7)$$

Эффективная площадь прыжка с одинаковой энергией S_0 , эквивалент статистической суммы по возбужденным состояниям в формуле Больцмана для распределения по возбужденным состояниям:

$$S_0 = \sum_{\Delta E_i=0} \left(\sum_{x,y} S_{\Delta E_i} \right) \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k T}\right). \quad (2.8)$$

Сумма в скобках – величина площади потенциальной ямы с заданной энергией ΔE_i связи межпакетного иона и минерала. Интеграл от распределения вероятности нахождения иона в разных точках с координатами (x,y) по площади потенциальной ямы равен «1». Поэтому величину δ_{\min} можно определять из условия нормировки вероятности выйти из потенциальной ямы:

$$\int_{x,y} \delta_{x,y} dx dy = 1. \quad (2.9)$$

Оценивали вклад диффузии катионов внутри кристаллитов глинистого минерала в величину коэффициента диффузии в глине в соответствии с формулой (2.6). Расчетное значение коэффициента диффузии составляет $4,13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Этот результат значительно отличается от данных работы [146]. Это указывает на вклад других механизмов миграции на диффузию в глине. Например, при отсутствии микрофльтрации необходимо учитывать диффузию катионов по поверхности кристаллитов глинистого минерала, вероятность проникновения иона внутрь кристаллита, а также пористость глинистой массы и наличие свободной воды.

Кроме того, полученные результаты объясняются тем, что в нашей расчетной модели диффузии внутри кристаллита мигрирует лишь один ион между пустыми соседними ячейками. В реальной ситуации вероятность появления вакансий в соседних узлах незначительна и определяется формулой Больцмана. При оценке коэффициента диффузии необходимо учитывать количество термодинамически равновесных вакансий, вероятность прыжка в занятую ячейку, а также вероятность одновременно встречного перехода двух ионов между соседними заполненными ячейками. Вероятность последнего определяется произведением вероятностей перемещения каждого из ионов по отдельности. Наличие в двух соседних потенциальных ямах ионов равнозначно уширению ширины потенциального барьера.

2.1.2 Расчет энергии связи ионов Li^+ со структурой иллита

Идеальная структура иллита. Для оценки коэффициента диффузии катионов радионуклидов внутри кристаллита иллита оценим энергию связи с минералом межпакетного иона. Известные программы для квантово-химического моделирования позволяют определять необходимые величины. Для моделирования глинистых минералов необходимо использовать трехмерную бесконечную структуру. Такая модель требует значительного времени расчета. Глинистые минералы имеют периодическую структуру. Поэтому в соответствии с симметрией структуры иллита нами использована элементарная расчетная ячейка, путем мультиплицирования которой можно получить бесконечную структуру минерала.

С помощью программы HyperChem рассчитывали распределение частичных зарядов на атомах тетраэдрического слоя со стороны межпакетного промежутка иллита. Как правило, в одной расчетной ячейке располагаются три катиона. Поэтому в целом система минерал + ион нейтральна. Распределение зарядов определяли в случае, когда в межпакетном пространстве расчетной ячейки находится один ион лития. Поэтому общий заряд расчетной ячейки составляет «-2». Расчеты показывают, что на внешней поверхности тетраэдрического слоя формируются локализованные энергетические ямы для ионов, повторяющие периодическую структуру атомов минерала иллита.

Дальнейшие расчеты проводили с помощью программы для квантово-химического моделирования химических систем Materials Studio. На рисунке 2.1(a) приведена схема наложения структур элементарной ячейки двух смежных тетраэдрических слоев кристалла иллита. Периодические структуры двух смежных октаэдрических слоев несколько смещены друг относительно друга, как показано на рисунке 2.1 (a). Оценивали суммарную энергию элементарной ячейки иллита. При проведении расчетов использовали лишь один ион Li^+ , располагаемый в разных точках элементарной ячейки. При этом расстояние между смежными пакетами минерала иллита составляло 5,61 Å, так как в расчетной модели отсутствовали молекулы воды между ними.

В таблице 2.1 приведены средние энергии связи минерала иллита с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. Известно, что координационные числа зависят от ионных радиусов. Координационные числа указаны в скобках. Чем больше ионный радиус, тем на большее расстояние раздвигаются два соседних пакета атомов минерала, а суммарная энергия связи расчетной ячейки уменьшается. Однако, литий выпадает из этой закономерности. Максимальная энергия связи наблюдается для иона Na^+ . Во второй группе также наблюдается корреляция между энергией связи и ионным радиусом.

Таблица 2.1 Энергия связи ионов металлов с минералом иллита

ион	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr	Sr	Ra
энергия связи, кэВ	-	-	-	-	-	-	-	-
	23,930	28,390	26,293	25,813	25,374	25,290	26,515	25,819
радиус иона, Å	1,06	1,32	1,65	1,75	1,88	1,94	1,40	1,62
	(8)	(8)	(8)	(8)	(8)	(6)	(8)	(8)

На рисунке 2.1 (а) указаны локализованные на различных атомах расчетные значения частичных нескомпенсированных зарядов. Отрицательный заряд соответствует избыточному электронному облаку, положительный – недостатку. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что атом алюминия имеет частичный заряд (не скомпенсированный электронной оболочкой) «+1,91». Частичный заряд атомов кремния также положителен со значениями «+2,15», «+2,17» и «+2,21». Положительный заряд кремния и алюминия компенсируется отрицательными зарядами «-1,02», «-1,12», «-1,16», «-1,19» атомов кислорода. В результате элементарная расчетная ячейка минерала иллит приобретает заряд «-3», который компенсируется противоионами, находящимся между пакетами. Поэтому наличие межпакетного иона приводит к стабилизации слоистой структуры глины. Однако, полноценная ионная химическая связь между межпакетным ионом и глинистым минералом не образуется из-за того, что избыточный заряд распределен на шести атомах кислорода и не превышает 0,19.

Данные о двумерном распределении энергии связи, приведенные на рисунке 2.1(б) получены путем мультиплицирования данных для элементарной

ячейки. Пунктирной линией показана элементарная расчетная ячейка. Синие области соответствуют минимуму энергии (сильная связь иона с иллитом), в красных областях наблюдается максимальная энергия расчетной ячейки (ослабление связи ион - иллит). Поэтому синие области на схеме ячейки иллита показывают области наиболее вероятного длительного нахождения межпакетного иона. Области высокой энергии формируют энергетический барьер для перехода положительных ионов из одной кольцевой ячейки глинистого минерала в другую. На рисунке 2.1(в) приведена трехмерная картина распределения энергии связи между ионом и иллитом при различных положениях Li^+ . Цветовое распределение по энергиям на рисунке 2.1(б) и на рисунке 2.1(в) аналогично.

На рисунке 2.1(б) можно выделить канал для диффузии ионов металла, вдоль линии замещения ионов кремния на ионы алюминия. Указанный канал на рисунке ориентирован горизонтально. Наиболее вероятно движение иона по зигзагообразной траектории за счет скачков из одной точки в другую. Энергетические ямы с минимальной энергией, обозначенные синим цветом, разделены энергетическими барьерами. Диффузия иона между пакетами минерала происходит по траектории, на которой меньше изменение энергии связи «ион металла – иллит», а также расстояние между двумя точками «прыжка». Поэтому время ожидания необходимой флуктуации тепловой энергии минимально. Диффузия положительного иона в вертикальном направлении затруднена из-за протяженной области повышенного частичного положительного заряда, приводящего к значительному увеличению барьера для перехода из одной точки в другую. Очевидно, что мала вероятность диффузии межпакетного иона перпендикулярно направлению, по которому ионы кислорода ориентированы по седлообразной кривой.

Для численных расчетов коэффициента диффузии необходимо распределение энергий связи вдоль выделенного контура, например шестиугольной ячейки внешних атомов тетраэдрического слоя. На рисунке 2.2 приведены графики распределения энергий связи по двум замкнутым контурам,

указанным на рисунке 2.1(б) как «кольцо 1» (синяя линия) и «кольцо 2» (красная линия). Графики для двух колец совмещены по общим точкам, а номера атомов указаны на графике. Видно, что наиболее вероятен переход иона из «кольца 1» в «кольцо 2» через области, в которых расположены атомы «2» и «4». Переход из одного «кольца 2» в другое «кольцо 2» более вероятен в окрестности атомов «39» и «41».

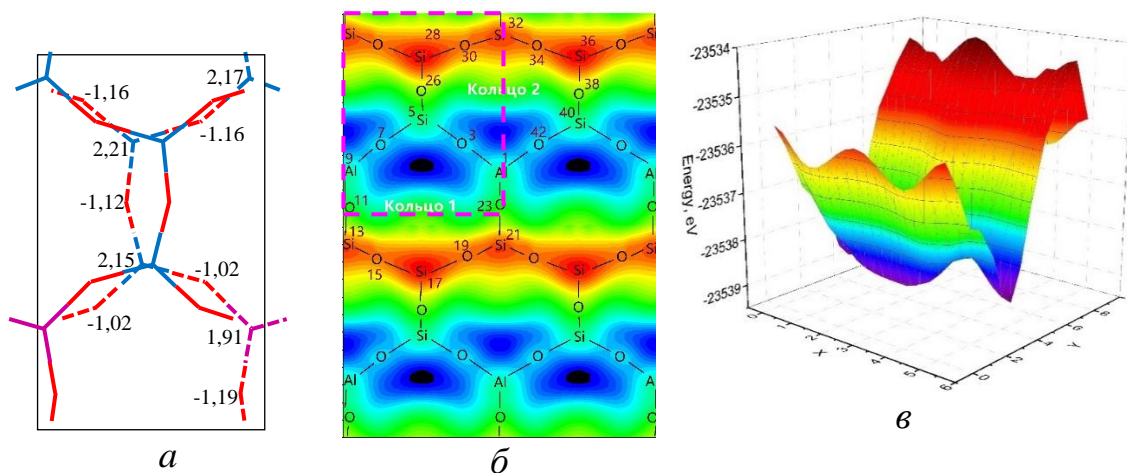


Рисунок 2.1 – Результаты расчета энергии связи Li^+ с расчетной ячейкой иллита. *a* – структура ячейки; *б* – двумерная картина, *в* – трехмерная картина.

Для оценки коэффициента диффузии рассмотрим различные траектории перехода между двумя смежными потенциальными ямами через области с минимальным барьером. На рисунке 2.2(в) приведены графики распределения энергий связи, при перемещении пробного иона Li^+ по некоторым направлениям, указанными на рисунке 2.2(а) в виде отрезков 1 - 7. Точки, в которых приведены энергия связи, равномерно распределены по указанной траектории иона и проецированы на ось OX, ориентированной горизонтально.

Распределение энергии связи, при перемещении единственного иона, по траекториям 1 и 2 симметрично. Минимальный перепад энергии и ширина энергетического барьера, из всех возможных значений, наблюдается вдоль линии 5. Очевидно, что возможна диффузия по широкому коридору вдоль направления выстраивания атомов Al. Максимальная величина барьера по «долине» потенциальной энергии равна 23539,6 эВ, а в перпендикулярном направлении – 23538,6 эВ при максимальной величине энергетической ямы

23541,8 эВ. Минимальный барьер по «долине» составляет 23541,5 эВ. Величина энергетического барьера по направлениям составляет: 1 - $\Delta E=0,578$ эВ, $\Delta l=1,22$ Å; 2 - $\Delta E=0,578$ эВ, $\Delta l=1,22$ Å; 3 - $\Delta E=1,039$ эВ, $\Delta l=2,34$ Å; 4 - $\Delta E=0,844$ эВ, $\Delta l=1,21$ Å; 5 - $\Delta E=0,949$ эВ, $\Delta l=1,11$ Å; 6 - $\Delta E=1.5653$ эВ, $\Delta l=5,20$ Å; 7 - $\Delta E=0,9849$ эВ, $\Delta l=0,82$ Å. Анализ кривых на рисунке 2.2(в) показывает, что вероятность скачка между двумя энергетическими ямами зависит от исходной координаты иона. Очевидно, что энергетическое состояние конечной точки прыжка не оказывает существенного влияния на вероятность перехода через энергетический барьер при диффузии. По формулам (2.1) и (2.2) рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Li^+ между двумя точками в межпакетном пространстве иллита, по заданным линиям, показанным на рисунке 2.2(а). Эти данные приведены в таблице 2.2. Аналогичные данные для ионов более тяжелых щелочных элементов значительно меньше (до 10^{10} и более раз), чем для ионов Li^+ . По нашим оценкам, коэффициент диффузии ионов лития в перпендикулярном направлении не превышает 10^{-42} м²/с.

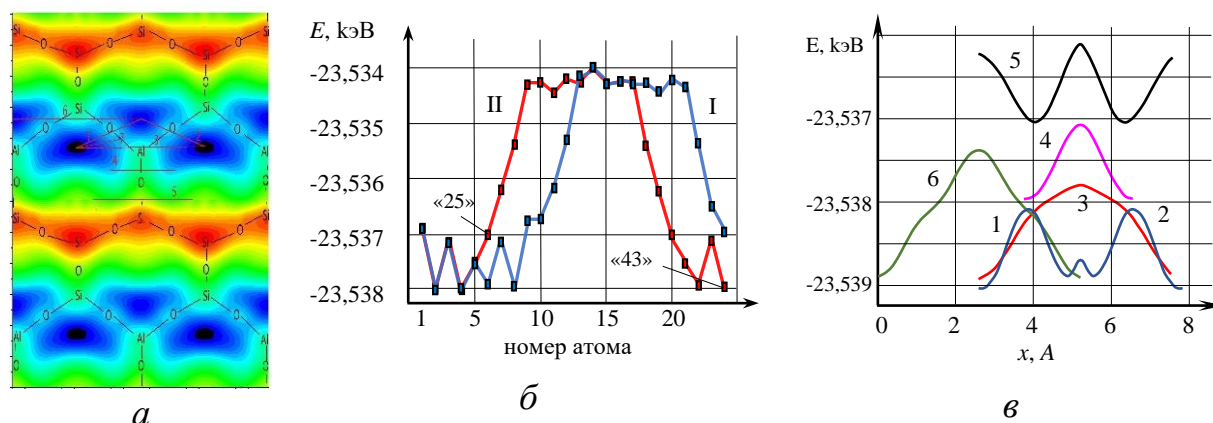


Рисунок 2.2 – Распределение энергии связи Li^+ с иллитом (а), по точкам вдоль выделенных: шестигранников (см. рисунок 2.1) (б), направлений (в)

Из величин коэффициентов диффузии ионов разных щелочных металлов следует следующее заключение – в сухом минерале иллита, не содержащем воду в межпакетном пространстве, возможна диффузия Li^+ с очень малой скоростью в направлении относительно линии зигзагообразного расположения атомов О. В перпендикулярном направлении, вдоль седлообразной линии

расположения атомов кислорода, диффузия Li^+ невозможна. В таких условиях диффузия ионов других щелочных элементов практически невозможна.

Таблица 2.2 Коэффициенты диффузии Li^+ в минерале иллите

траектория	1	2	3	4	5	6	7
$D, \text{м}^2/\text{с}$	$4.84 \cdot 10^{-18}$	$4.84 \cdot 10^{-18}$	$3.20 \cdot 10^{-25}$	$1,38 \cdot 10^{-22}$	$2.34 \cdot 10^{-24}$	$2,28 \cdot 10^{-33}$	$3,19 \cdot 10^{-25}$

Вакансия кремния в структуре иллита. При контакте с радионуклидами возможны различные разрушения как структуры иллита, так и абсорбированной воды. Например, при радиолизе воды возможно образование H_2O_2 [147], что может привести к изменению растворимости радионуклидов и увеличению их подвижности. Также могут образоваться вакансии, «междоузельный» атом внутри слоя тетраэдров или октаэдров глины.

Распределение энергии связи иона Li^+ со структурой иллита, в которой отсутствует один атом кремния в тетраэдрическом слое, приведено на рисунке 2.3 (а) и (б). Появление вакансии приводит к общему ослаблению энергии связи Li^+ с расчетной ячейкой глинистого минерала на 247 эВ. В целом картина аналогична с распределением энергии связи в бездефектном иллите. Однако, области низких энергий двух соседних элементарных ячеек соединяются. Это означает, что появляется направление с ещё более низким энергетическим порогом, чем в неразрушенной структуре минерала, представляющим собой канал для «быстрой» диффузии межпакетного иона. При такой миграции возможен переход в потенциальную яму, через одну позицию. Для целостной структуры иллита возможен только переход в ближайшую потенциальную яму. Однако, при малых флюенсах количество таких внутренних вакансий глинистого минерала незначительно и влиянием вакансии на эффективную величину коэффициента диффузии можно пренебречь.

Вакансия структурного атома в тетраэдрическом слое минерала иллита представляет из себя энергетическую яму, способную захватить межпакетной ион с той же валентностью, с формированием химической связи. Очевидно, что одновалентные ионы щелочных элементов также могут быть захвачены в

потенциальную яму вакансии атома без образования химической связи.

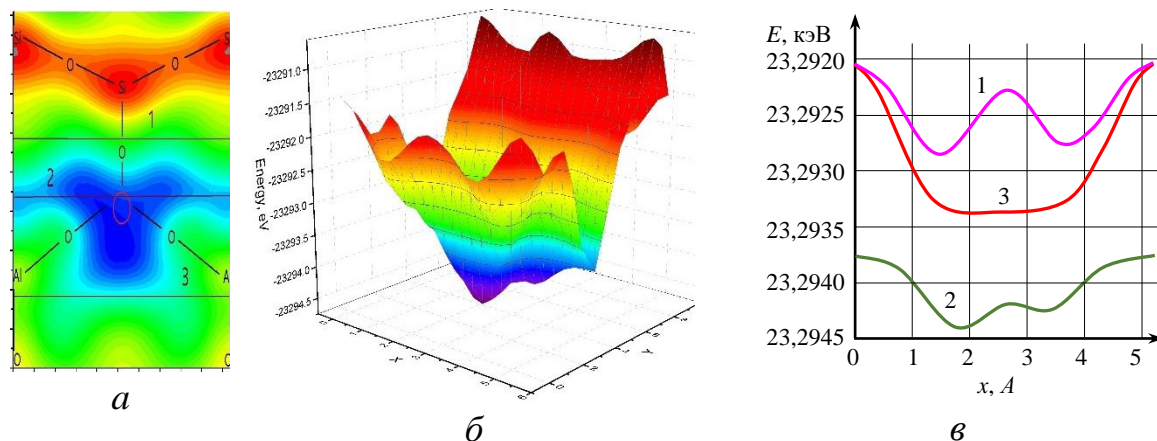


Рисунок 2.3 – Энергия связи Li^+ с иллитом, имеющим вакансию в узле Si. a – двумерная картина, $б$ – трехмерная картина, $в$ – по заданным направлениям

2.1.3 Энергия связи ионов Cs^+ с кристаллитом иллита

В связи с тем, что РАО, образующиеся в атомной энергетике, содержит радионуклид ^{137}Cs , проводили моделирование иона Cs^+ с расчетной ячейкой иллита. На рисунке 2.4 приведена картина распределения энергий связи иона Cs^+ с иллитом, при размещении единственного иона в разных точках расчетной ячейки. При этом энергия связи иллита с ионом Cs^+ на 700 эВ больше, чем с ионами Li^+ . При этом значительно отличается пространственное распределение потенциальной энергии кулоновского взаимодействия иллита с ионами Li^+ и Cs^+ (см. рисунок 2.1 (б) и 2.4(а)).

В распределении энергии связи иллита и Cs^+ видны две группы потенциальных ям, имеющих разные минимальные значения энергии. В целом энергия связи изменяется в диапазоне 24,15-24,26 кэВ. При этом более глубокие потенциальные ямы разделены более высоким потенциальным барьером. Было выделено изменение энергии связи вдоль двух цепей атомов, окружающих потенциальные ямы двух типов (см. рисунок 2.4 (б)). Энергия связи в «кольце 1» изменяется в диапазоне 24,217-24,239 кэВ, а в «кольце 2» - лишь в диапазоне 24,230-24,239 кэВ. Энергия связи в пределах расчетной ячейки изменяется в диапазоне 5 эВ, в котором наблюдаются периодические пространственно локализованные ямы глубиной до 24,24 кэВ, а барьеры величиной 24,16 кэВ.

При таких значениях изменения энергии связи между двумя энергетическими ямами затруднена диффузия иона Cs^+ внутри кристаллита иллита.

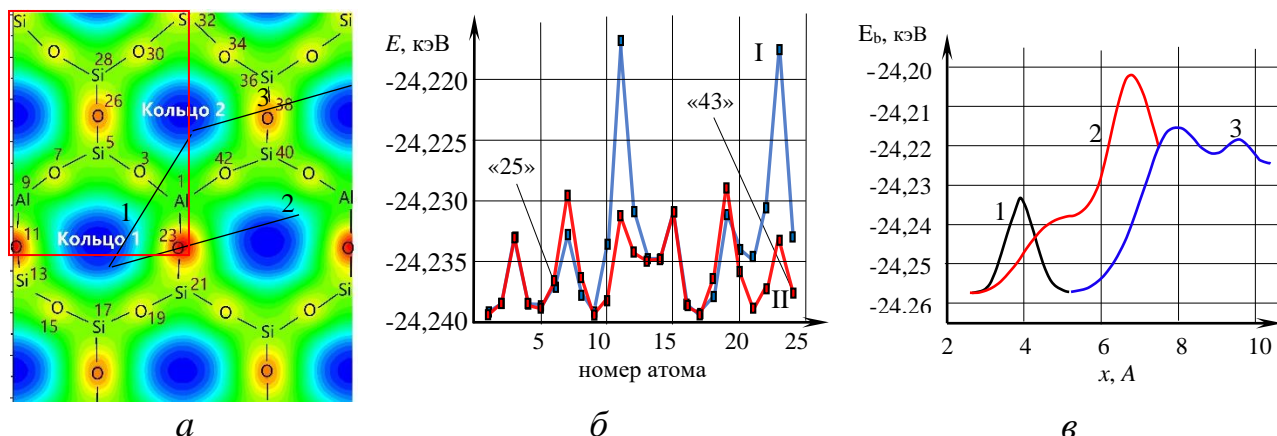


Рисунок 2.4 – Распределения энергии связи иллита с Cs^+ : двумерная картина (а), по замкнутому контуру (б), по заданным линиям (в).

На рисунок 2.4 (в) приведены графики распределения энергий связи при перемещении единственного пробного иона Cs^+ по некоторым направлениям, указанными на рисунок 2.4 (а) в виде отрезков 1–3. Точки, в которых приведены данные об энергии связи, равномерно распределены по указанным траекториям иона и проецированы на ось Ox , ориентированной горизонтально.

2.1.4 Энергия связи ионов Rb^+ с кристаллитом иллита

Ионный радиус рубидия больше, чем у лития и меньше, чем у цезия. На рисунке 2.5 приведена картина распределения энергии связи иллита с ионами Rb^+ . Контур расчетной ячейки для Rb^+ , приведенной на рисунке 3.5, показаны на рисунке 2.4 в виде красного прямоугольника. Сравнение рисунков 3.4 и 3.5 показывает, что схожи распределения по расчетной ячейке потенциальной энергии связи ионов Rb^+ и Cs^+ с ячейкой минерала иллита. Сравнение энергий связи ионов Li^+ , Rb^+ , Cs^+ с минералом иллита позволят выявить имеющуюся закономерность. Видно, что энергия связи находится в диапазоне 24,451–24,476 эВ. При этом геометрические размеры потенциальных ям и барьеров для Rb^+ больше, чем для Cs^+ . Необходимо отметить, что смежные потенциальные ямы для энергии связи иллита с ионами Li^+ практически сливаются (см. рис. 2.1(б)).

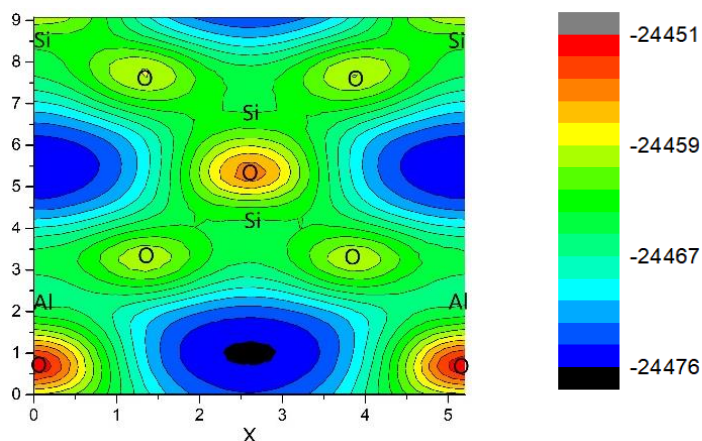


Рисунок 2.5 – Карта энергии связи Rb^+ с расчетной ячейкой иллита

Таблица 2.3 Распределение по расчетной ячейке. Энергии связи Rb^+ и иллита по разным зонам расчетной ячейки.

№ зоны	минимальная энергия, эВ	доля площади, %	№ зоны	минимальная энергия, эВ	доля площади, %
1	24476,1	7,6	8	24464,5	13,4
2	24474,4	11,3	9	24462,8	6,7
3	24472,8	5	10	24461,2	7,6
4	24471,1	7,1	11	24459,5	2,5
5	24469,5	8,8	12-15	24452,9	2,2
6	24467,8	8,4	16	24451,2	0,8
7	24466,1	18,5			

Области, имеющие энергию связи в некотором диапазоне, можно объединить в несколько групп. Для этого на рисунке 2.5 приведены линии с одной энергией связи, разделяющие 16 областей энергий, в которых энергия находится в диапазоне $E_{i+1}-E_i = 1,7$ эВ. В таблице 2.3 приведены статистические данные областей равных энергий.

Оценки по формуле (2.6) показывают, что основную часть времени ион Rb^+ находится в области «1», где энергия связи не превышает 24476,1 эВ. При этом площадь области с минимальной энергией не превышает 7,6% от общей площади расчетной ячейки. При этом с высокой вероятностью можно считать, что начальной точкой перехода при диффузии является область «1». Коэффициент диффузии Rb^+ также значительно меньше этой величины для Li^+ . Это указывает на невозможность диффузии Rb^+ внутри минерала сухого иллита.

2.2 Распространение ионов и молекул воды по поверхности частицы иллита

2.2.1 Методы моделирования

Минералы глины содержат параллельные пакеты из атомов, объединенных ковалентной связью, между которыми располагаются катионы и молекулы воды. Иллит представляет собой минерал, каждый пакет которого содержит два тетраэдрических силикатных слоя, между которыми расположен октаэдрический слой оксида алюминия – это структура 2:1. Кристаллическая структура иллита, использованная для моделирования, состоит из $4 \times 4 \times 1$ ячеек с параметрами решетки $a = 5,23 \text{ \AA}$, $b = 9,08 \text{ \AA}$ и $c = 10,22 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ и $\beta = 95,6415^\circ$ [148]. Каждая ячейка имеет изомерное тетраэдрическое замещение Si^{4+} на Al^{3+} , в результате чего поверхность пакета глины заряжена отрицательно. Отрицательный заряд компенсируется захваченными катионами K^+ , которые соединяют кулоновскими силами пакеты глины в единую микрочастицу.

В отличие от монтмориллонитовой глины, в которой отрицательный заряд локализован в октаэдрических слоях (в центральной части пакета минерала глины), в иллите большая часть отрицательного заряда распределена в тетраэдрических слоях (на поверхности пакета). Это связано с тем, что часть Si^{4+} в тетраэдрах заменен на Al^{3+} . Ионы K^+ , заполняющие межпакетные пространства, уравнивают отрицательный заряд слоев иллита и связывают их кулоновскими силами. Слабая гидратируемость ионов K^+ не позволяет иллиту впитывать воду до проницаемого состояния и образовывать кристаллогидраты даже в водных растворах [149]. Ионы K^+ , связывающие слои минерала иллит друг с другом, локализованы в центрах шестиугольных структур, находящихся на поверхности тетраэдрического слоя и образованных гранями отдельных тетраэдров. В результате чего сильно связанные с ионами K^+ пакеты образуют очень стабильную структуру иллита.

Изучали взаимодействие внешней поверхности пакета минерала глины с водным раствором. Модель, для расчета с помощью программы Materials Studio, содержала два пакета минерала иллит, между которыми находились ионы

калия. За пределами двух пакетов иллита случайным образом размещали молекулы воды и ионы Na^+ , Cl^- в соотношении 10 : 1. Количество молекул воды за пределами двух слоев минерала в расчетной ячейке определяется выбранными температурой и давлением. Параметры молекул воды определяли моделью воды SPC/E. Схема расчетной ячейки, при моделировании диффузии катионов на границе между базальной поверхностью внешнего слоя микрочастицы иллита и водным раствором NaCl в порах, приведена на рисунке 2.6. При моделировании задавали периодическую структуру, из двух пакетов минерала иллита, окруженных поровой водой, содержащей ионы.

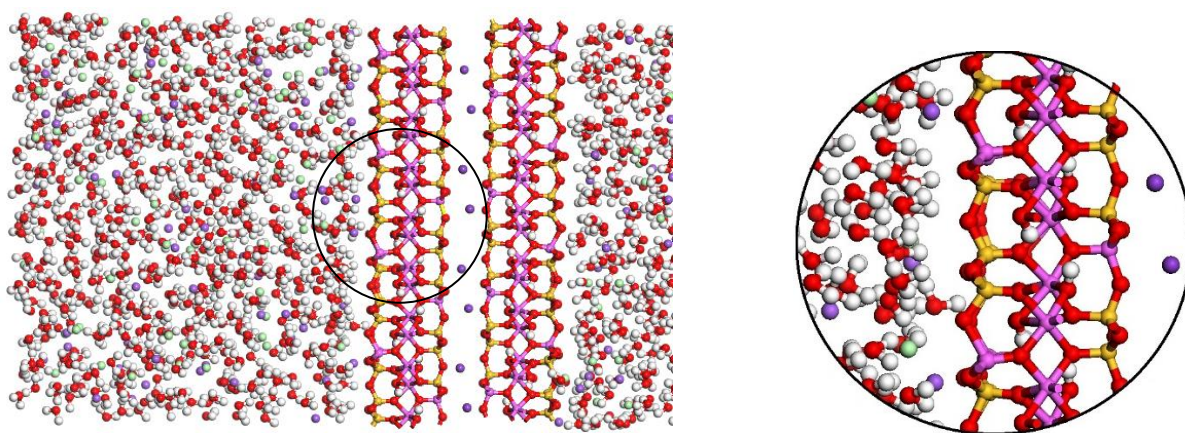


Рисунок 2.6 – Схема расчетной ячейки иллита-раствор: О - красный, Н - белый, Si - желтый, Al - фиолетовый, Na - темно-фиолетовый, Cl - зеленый.

Все моделирование проводилось в режиме NVT, который предполагает постоянную температуру системы. Для описания взаимодействий между атомами в слое глины использовали силовое поле ClayFF [150]. Расчеты проводили в течении 0,5 нс с шагом по времени 1 фс. В ходе моделирования регистрировали изменение энергии, параметры системы и концентрации различных частиц. По этим данным определяли распределение концентраций, коэффициент диффузии и функции радиального распределения (ФРР).

2.2.2 Структура объемов, примыкающих к поверхности частицы иллита

Двойной диффузионный слой (ДДС). Наклон графика среднеквадратичного смещения $(R(t)-R(0))^2$ от времени t используется для

оценки среднего значения коэффициента диффузии. Для расчета коэффициентов самодиффузии межпакетных катионов и молекул воды используется соотношение [40, 79, 151]:

$$D = \frac{1}{2n} \cdot \frac{d}{dt} \langle (R(t) - R(0))^2 \rangle, \quad (2.10)$$

где $R(0)$ - начальное положение, $R(t)$ - положение через время t , а n – количество независимых направлений диффузии катиона.

На поверхности внешнего слоя микрочастицы глины наблюдается искажение равномерного распределения катионов и анионов, наблюдающегося в объемном растворе. Это связано с тем, что из-за заряда поверхности пакета глины формируется распределение потенциала в направлении от микрочастицы. Поэтому непосредственно у поверхности формируется слой неподвижных катионов. По мере удаления от поверхности увеличивается содержание анионов, а потенциал уменьшается до нуля на расстоянии до 100 Å. Поэтому формируется двойной электрический слой, в котором отличаются условия диффузии катионов. Результаты расчета параметров ДДС приведены на рис. 2.7. На рисунке 2.7(а) показано распределение возле внешней поверхности микрочастицы глины концентрации ионов Na^+ , Cl^- , а также атомов Н, О молекул воды. Распределение плотности различных частиц вблизи поверхности пакета глины формирует двойной диффузионной слой, схема которого показана на рисунке 2.7(б). Выделяют неподвижный слой ДДС, где адсорбированные ионы образуют внутрисферные или внешнесферные поверхностные комплексы, связанные с внешней поверхностью микрочастицы глины. За пределами неподвижного слоя ионы участвуют в диффузионном процессе. Это означает, что приповерхностные ионы отделены от поверхности пакета глины одним или несколькими слоями молекул воды [152].

Исходя из распределения относительных концентраций ионов Na^+ и кислорода, молекул воды, приведенных на рисунке 2.7, следует, что ионы Na^+ образуют как внутрисферные, так и внешнесферные комплексы. В случае комплекса внутренних сфер катионы в основном взаимодействуют с

поверхностью слоя иллитовой глины. Ионы Cl^- , с другой стороны, образуют гидратный комплекс вдали от поверхности пакета глины, из-за отталкивания отрицательными зарядами, находящимися на поверхности пакета. При удалении от поверхности пакета глины на расстояние $3,3 \text{ \AA}$ появляются ионы Cl^- . При дальнейшем удалении от поверхности в воде диффузного слоя увеличивается содержание свободного Cl^- . Размер области ДДС составляет от 60 до 100 \AA , в зависимости от концентрации ионов в растворе [153]. При расстоянии более 100 \AA от края микрочастицы глины ионы Cl^- и Na^+ в свободной воде присутствуют в равных количествах.

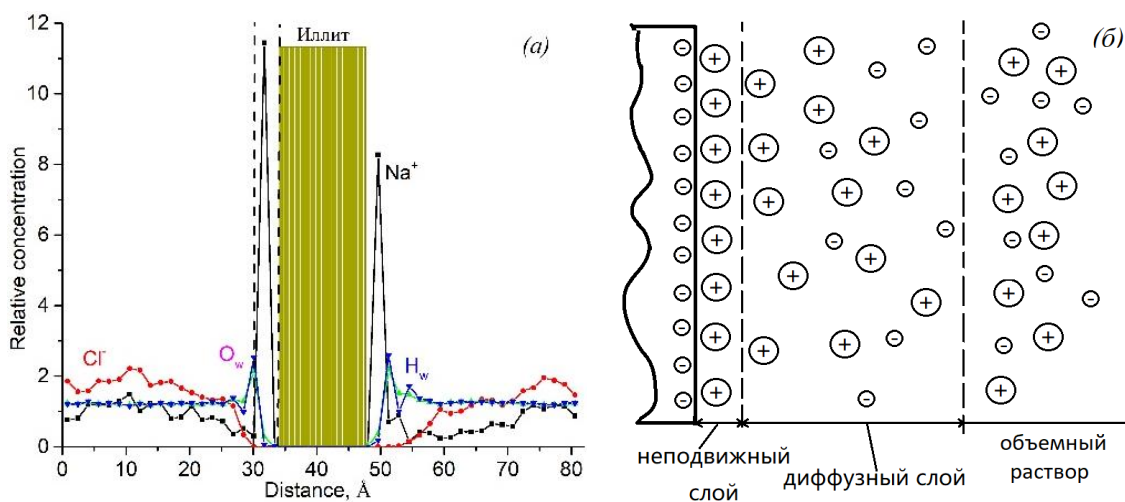


Рисунок 2.7 – (а) - Распределение ионов и воды у поверхности иллита, (б) - схема двойного диффузионного слоя.

Диффузия. Среднеквадратичное смещение (СКС) представляет собой расстояние мгновенного прыжка частицы от исходного положения до некоторой точки при диффузии и используется для расчета коэффициента самодиффузии. Чем выше коэффициенты диффузии веществ, тем быстрее они проникают друг в друга. На рисунке 2.8 показаны кривые СКС различных частиц в ДДС, сформированном на поверхности микрочастицы глины иллит. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнению (2.10), составляют $3,75 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ для Na^+ , $8,57 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ для Cl^- и $1,13 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ для воды. Коэффициент диффузии анионов вдоль поверхности внешнего слоя минерала более чем в два раза больше, чем катионов, а коэффициент диффузии воды в

десять раз больше, чем у ионов, но немного меньше, чем коэффициент диффузии паров воды в воздухе ($1,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$). Во всех случаях коэффициент диффузии по поверхности микрочастицы глины уменьшаются в ряду: молекулы воды, анион, катион. При этом проникновение аниона между пакетами минерала затруднено из-за отталкивания отрицательными зарядами на поверхности пакета [18].

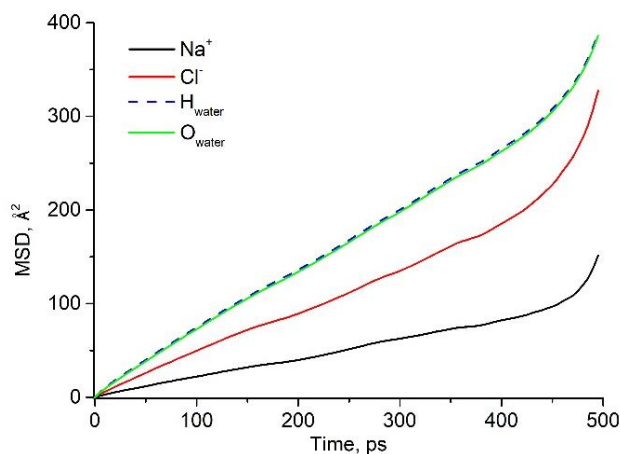


Рисунок 2.8 – СКС атомов и ионов по поверхности микрочастицы глины.

В таблице 2.4 приведены наши данные и экспериментальные данные Тиннахера и др. [79] для коэффициентов диффузии частиц между пакетами минерала. Из таблицы 2.4, для модели с расстоянием между пакетами 30 \AA , видно, что диффузия анионов значительно быстрее, чем катионов, как в межпакетном пространстве, так и по поверхности микрочастицы глины. Это связано с тем, что катионы адсорбируются на поверхности противоположно заряженного слоя глины, а анионы отталкиваются.

Отрицательный заряд на поверхности пакета глины притягивает атомы водорода и отталкивает атомы кислорода молекул воды. При этом атомы кислорода молекул воды притягиваются к катионам, находящимся между пакетами минерала, образуя гидратную оболочку. Эта гидратная оболочка катионов взаимодействует с поверхностью слоя глины. По мере увеличения количества слоев гидратной оболочки расстояние между молекулами воды и катионами увеличивается, а сила взаимодействия уменьшается.

Таблица 2.4. Коэффициент диффузии частиц через слой минерала иллит.

Частицы	Na ⁺	Cl ⁻	Вода
по поверхности микрочастиц, м ² /с	3,75·10 ⁻¹⁰	8,57·10 ⁻¹⁰	1,13·10 ⁻⁹
Между пакетами минерала, м ² /с [18]	8,0·10 ⁻¹⁰	1,22·10 ⁻⁹	2,05·10 ⁻⁹

Для анализа гидратации межпакетных катионов может быть использована функция радиального распределения (ФРР). Кривые ФРР для взаимодействия ионов с молекулами воды и поверхностью глины показаны на рисунке 2.9 для O_w - кислорода воды, H_w - водорода воды и O_s - кислорода на поверхности глины. Видно, что кривые распределения Na-O_w и Cl-H_w имеют по два пика, представляющие первый и второй слой гидратной оболочки вокруг ионов. Кроме того, расстояние между Cl⁻ и водородом в воде меньше, чем между Na⁺ и кислородом. Поэтому водород молекул воды легче ассоциируется с противоположно заряженными ионами для образования гидратной оболочки потому, что меньший радиус ионов водорода обеспечивает им более сильную связь [154]. Величина ФРР рассчитывается следующим образом:

$$g(r) = \frac{V}{N} \cdot \frac{n(r, \Delta r)}{4\pi \cdot r^2 \Delta r}, \quad (2.11)$$

где V - общий объем минерала; N - общее число частиц; $n(r, \Delta r)$ - число частиц от r до $r + \Delta r$; r - расстояние между центрами атомов.

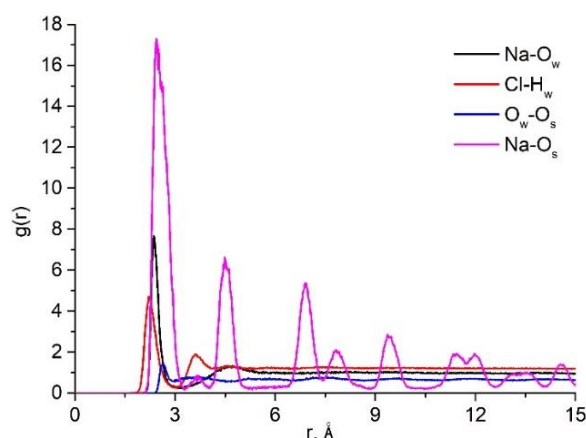


Рисунок 2.9 – Кривые ФРР для взаимодействия ионов с молекулами воды и поверхностью глины.

Пик для распределения ионов Na⁺, взаимодействующих с O на

поверхности пакета глины (связь Na-O_s), составляет 2,45 Å, в то время как пик для распределения O_w-O_s составляет 2,63 Å, что подтверждает предположение о том, что Na⁺ взаимодействуют с кислородом на поверхности пакета глины (связь Na-O_s). Это означает, что часть ионов Na⁺ взаимодействуют с поверхностью слоя минерала иллит в виде внутрисферных комплексов.

2.3 Выводы по главе 2

1. Оценено распределение энергии связи межпакетных ионов Li⁺, Rb⁺ и Cs⁺ с тетраэдрическими слоями минерала иллит, не содержащего молекул воды. Показано наличие пространственно замкнутых сотовых структур потенциального барьера. Изменение энергии связи единственного иона, вместо 3 максимально возможных, с минералом иллита в пределах расчетной ячейки составляет, эВ: Li⁺ – 23534-23539, Rb⁺ – 24451,2 - 24476,1, Cs⁺ – 24150-24260.

2. Потенциальные ямы энергии связи между ионом и двумя тетраэдрическими слоями, при отсутствии воды и нахождении между ними Li⁺, соприкасаются и ориентированы вдоль зигзагообразной линии, проведенной через атомы алюминия. Аналогичная картина наблюдается для ионов Rb⁺ и Cs⁺.

3. Величина коэффициента диффузии единственного иона Li⁺ в межпакетном пространстве между тетраэдрическими слоями минерала иллит, по наиболее благоприятной траектории, составляет $4.84 \cdot 10^{-18}$ м²/с. Эта оценка на 6 порядков меньше экспериментально определяемого значения для глин. Коэффициенты диффузии Rb⁺ и Cs⁺, в этих условиях, ещё меньше.

4. Скорость миграции частиц по внешней поверхности микрочастицы минерала иллит уменьшается в ряду: вода, анион и катион. В области ДДС катион Na⁺ образует как внутрисферные комплексы на поверхности, так и внешние сферические комплексы. Внутрисферные комплексы могут проникать в углубления тетраэдрического слоя, имеющих шестигранную форму.

5. В ДДС, простирающемся до 100 Å, концентрация аниона увеличивается от нуля на расстоянии 3 Å от поверхности микрочастицы до значения в объемном растворе.

ГЛАВА 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЧЕРЕЗ УПЛОТНЕННЫЙ СЛОЙ НАБУХШЕЙ ГЛИНЫ

3.1 Введение

Глинистые минералы не имеют дальнего порядка из-за малого размера слоя и поведения при укладке, что затрудняет их точную характеристику экспериментальными методами, такими как порошковая рентгеновская дифракция. Некоторые признаки структуры материала могут быть легко получены экспериментально (например, расстояние между пакетами глины), но трудно экспериментально определить структуру молекулярных соединений между пакетами глины и их кинетическое поведение. Преимущества молекулярной динамики (МД) моделирования позволяют описать процессы на атомном уровне, интерпретировать полученные результаты и даже рассчитать (длины связей, углы связей, силы) и термодинамические свойства. В отличие от этого для пористых, глинистых минералов, трудно выполнить измерения пористости экспериментальным путем, а изменения в межпакетной структуре трудно визуализировать. Игрет ли размер и заряд межпакетных катионов главную роль в установлении расстояния между ними, или пространственное распределение отрицательных зарядов определяет степень гидратации и набухания. Поэтому молекулярное моделирование является идеальным способом получить представление о молекулярной структуре и динамике глинистых минералов на атомном уровне.

Размер и заряд межпакетных катионов в глинистых минералах играют важную роль в их набухании [155, 156]. Также было высказано предположение, что количество и пространственное расположение отрицательных зарядов являются основными факторами, определяющими степень гидратации, и что они ответственны за набухание межпакетных слоев [157]. Большинство исследований, однако, сосредоточено на одном типе катионов чистой глины. При этом было изучено влияние нагрева в диапазоне 275-425 К на величину диффузии нескольких ионов между пакетами глины. Интерпретация

экспериментальных данных миграции в макроскопических образцах глины осложняется наличием многочисленных пор между: глинистыми агрегатами, глинистыми частицами и пакетами глины. Используется метод микроскопического моделирования на основе ньютоновской механики, моделирование молекулярной динамики, для моделирования молекулярного движения и получение статической и динамической информации об ионах посредством локального усиления пор между пакетами глины. Исследовано влияние температуры и составе катионов щелочных и щелочноземельных металлов (Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} и Ba^{2+}) на диффузию воды и ионов Na^+ в глине.

3.2 Детали моделирования

Моделирование проводили с использованием программы Materials Studio для пространственной группы C2/C. Модель для глины была основана на структуре, полученной Wyckoff et al [148] для моделирования диоктаэдрического вермикулита [158]. Геометрические размеры модели $20.9342 \times 27.2596 \text{ \AA}^2$, а углы $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.64^\circ$, что соответствует 12 расчетным ячейкам в слое диоктаэдрического вермикулита. В тетрагональном слое вермикулита часть атомов Si заменены на Al. Поэтому суммарный заряд поверхности пакета вермикулита составляет «-1 e» на одну элементарную ячейку. Расчетная ячейка включала в себя в общей сложности 1842 атома, образующих 286 молекул воды, два пакета глины и две межпакетные области.

Закономерность расположения зарядов по поверхности пакетов влияет на коэффициент диффузии. Для определения зависимости коэффициента диффузии от температуры использовали один из типов распределения зарядов лишь на одной поверхности пакета. При этом поверхности пакета заряжен отрицательно, из-за чего к нему притягиваются катионы. Отрицательный заряд в пакетах глины компенсируется межпакетными противоионами натрия. При частичном замещении противоионов Na^+ на ионы Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} элементарную ячейку вермикулита можно представить в виде $\text{Na}_{0.75}(\text{Cs/Rb})_{0.25}(\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$ или $\text{Na}_{0.66}(\text{Mg/Ba})_{0.33}(\text{Si}_7\text{Al}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_4)$. Перед

проведением расчетов катионы располагали между пакетами глины случайным образом. Для получения сложной большой системы глинистых минералов, подчиняющихся периодическим граничным условиям во всех трех пространственных направлениях, проводится репликация исходной ячейки для формирования суперячейки. Скиппер и другие [159] показали, что свойства относительно небольшой моделируемой ячейки все еще представляют макроскопическую систему, на которую не влияет искусственная дальнедействующая симметрия используемой периодической решетки.

Согласно данным работы [160, 161] при расстоянии между пакетами глины 17,5 Å формируется трехслойная структура из молекул воды в этом объеме. Поэтому при проведении расчетов использовано это расстояние. Структура расчетной ячейки приведена на рис. 3.1.

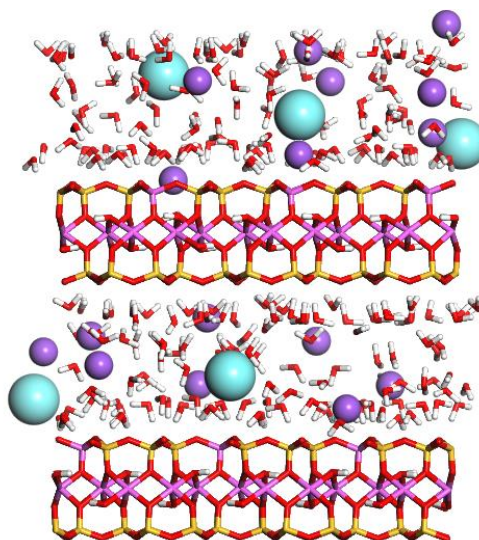


Рисунок 3.1 – Расчетная ячейка вермикулита, насыщенная водой: О - красный, Al - розовый, Si - желтый, Н – серый, Na⁺ - фиолетовый, Cs⁺ - синий.

Для моделирования взаимодействия между вермикулитом и молекулами воды, использовали силовое поле ClayFF [39]. Многими исследованиями показано, что силовое поле ClayFF является очень эффективным при моделировании структуры гидроксида и глинистых минералов, а также взаимодействия водных растворов и растворителей с поверхностями минералов [162]. Суммарная энергия при моделировании молекулярной динамики

основана на взаимодействиях отдельных атомов в системе: кулоновском, Ван-дер-Ваальса и угла связи:

$$E^{total} = E^{bond-stretch} + E^{angle-bend} + E^{Coulomb} + E^{VDW}, \quad (3.1)$$

где E^{VDW} – энергия взаимодействия Ван-дер-Ваальса.

Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между молекулами описывается моделью потенциала Lennard-Jones (L-J). Полная потенциальная энергия системы является суммой энергий всех взаимодействующих положений:

$$U = \sum_i \sum_j \left\{ \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}, \quad (3.2)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , q_i, q_j – заряды атомов i, j , а σ и ε – параметры потенциала взаимодействия Lennard-Jones.

Потенциалы Lennard-Jones связаны с комбинациями параметров различных ионных взаимодействий и имеют следующий вид:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) : 2, \quad (3.3)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}. \quad (3.4)$$

Заряды атомов и параметры потенциала Lennard-Jones, присвоенные каждому атому в расчетной ячейке глины, взяты из силового поля ClayFF [39]. Это силовое поле более реалистично представляет локальную зарядовую неоднородность, которая образуется вокруг каждого конкретного участка замещения в пакете глины.

В МД перемещения в пространстве катиона определяется путем вычисления среднеквадратичного смещения (СКС) параллельно базальной поверхности пакета минерала глины. СКС определяет скорость диффузии. Коэффициент диффузии является важным параметром для описания движения частиц и может служить оценкой того, насколько быстро мигрируют радионуклиды. Например, этот параметр обеспечивает важную параметрическую поддержку методик оценки безопасности геологического захоронения РАО.

В межпакетном пространстве минералов глины возможны перемещения

лишь в двух ортогональных направлениях. Возможные перемещения в направлении, перпендикулярном базальной поверхности пакетов минерала, не превышает 20\AA , что не влияет на условия макроскопического перемещения катиона [79]. Для расчета коэффициентов самодиффузии межпакетных катионов и молекул воды используется уравнение (3.5):

$$D = \frac{1}{2n} \cdot \frac{d}{dt} \langle (R(t) - R(0))^2 \rangle, \quad (3.5)$$

где $R(0)$ - начальное положение катиона, $R(t)$ - положение иона через время t , а n – количество независимых направлений диффузии ионов.

При моделировании с использованием кода Materials Studio, для каждой системы, первоначально определяли локальный энергетический минимум, который достигался за менее 5000 расчетных шагов. Электростатические взаимодействия при периодических граничных условиях рассматриваются методом суммирования Ewald. Температуру глины задавали в диапазоне 275–425 К с интервалом в 25 К. Для моделирования вначале использовали NPT для времени расчета 20 пс с шагом 0,1 фс. Конечные результаты получали с использованием системы NVT с заданным равновесием системы 1000 пс и численного интегрирования уравнений движения атомов с шагом по времени 1 фс. Это обеспечивало контроль температуры системы с необходимой точностью. Через каждые 500 шагов сохраняли расчетные данные коэффициентов самодиффузии молекул воды и противоионов.

3.3 Коэффициент диффузия между пакетами разных ионов

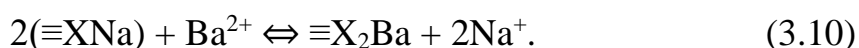
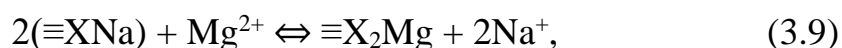
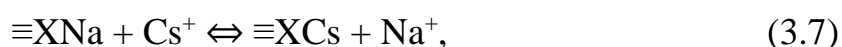
Между молекулярными пакетами минерала природной глины могут одновременно находиться ионы разных элементов. Нами использовался Na-вермикулит, у которого между пакетами глины содержится Na^+ . При этом часть межпакетных ионов натрия заменяли на ионы Cs^+ , Rb^+ , имеющими эквивалентный заряд. Также заминали два иона натрия на один двухвалентный катион, например, Mg^{2+} , Ba^{2+} . Моделирование молекулярной динамики

проводилось при условии, что плотность глины оставалась постоянной. Изучали влияние различных ионов на самодиффузию межпакетных катионов.

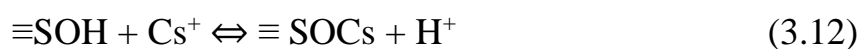
При депротонировании катионы щелочноземельных металлов связываются с кислородом на поверхности глинистого слоя [163], реакция комплексообразования с поверхностью $\equiv\text{SOH}$:



Реакции вытеснения, происходящие в этом процессе, можно описывать следующими схемами:



Хотя в большом количестве работ было высказано предположение, что связывание катионов щелочных металлов (например, Rb^+ , Cs^+) с глинистыми минералами является простым результатом ионообменных реакций, некоторые авторы предположили, что такие взаимодействия происходят через реакции с функциональными группами, комплексообразующими на поверхности минералов [164]:



Зависимость от температуры коэффициентов самодиффузии различных ионов между пакетами минерала ранее изучена недостаточно. Рассчитанные нами коэффициенты диффузии молекул воды в различных типах вермикулита показаны на рисунке 3.2. В диапазоне температур 275-425 К коэффициент диффузии молекул воды растет нелинейно с увеличением температуры. Видно, что добавление второго катиона уменьшает коэффициент диффузии молекул воды при аналогичных уровнях гидратации. Катионы с большим зарядом в большей степени влияют на скорость диффузии молекул воды.

Вид графиков на рисунке 3.2 можно объяснить следующим образом. Молекулы и атомы в жидкости и твердых телах находятся в потенциальных ямах из-за ограничивающего влияния соседних частиц. При этом диффузия связана с «мгновенной» сменой (с тепловой скоростью) пространственного положения частиц. Выход из одной потенциальной ямы и переход в другую возможен за счет флуктуации энергии тепловых колебаний. Время, необходимое для появления флуктуации энергии тепловых колебаний атомов (молекул), зависит от глубины потенциальной ямы.

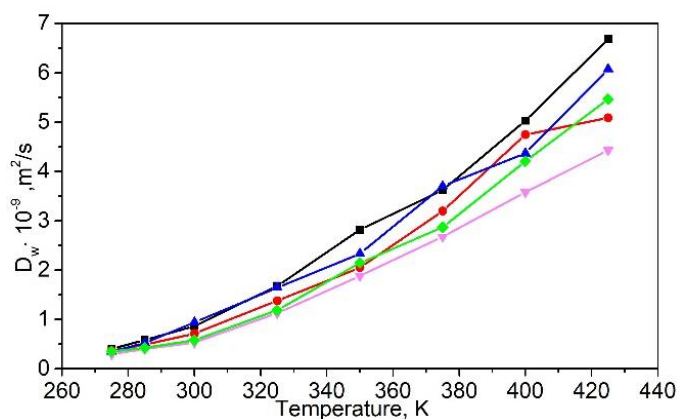


Рисунок 3.2 – Зависимость коэффициента диффузии воды от температуры в вермикулите, содержащем разные межпакетные ионы: Na (черный), Na/Rb (красный), Na/Cs (синий), Na/Mg (розовый), Na/Ba (зеленый).

Наблюдаемая на рисунке 3.2 температурная зависимость коэффициентов диффузии воды в смеси с разными катионами может быть объяснена следующим образом. Ионные радиусы: Na^+ 0.95 Å, а Rb^+ 1.48 Å и Cs^+ 1.69 Å. Более крупные катионы оказывают большее экранирующее действие для диффузии молекул воды в ограниченном по размеру межпакетном пространстве. Поэтому коэффициент диффузии воды в присутствии катионов Na^+ больше. При высокой температуре гидратная оболочка Na^+ теряет значительно больше молекул воды чем Cs^+ (Rb^+) в их смеси. Поэтому с увеличением температуры коэффициент диффузии воды больше в растворе с Na^+ , чем с Cs^+ или Rb^+ .

На рисунке 3.3 приведены расчетные графики температурной

зависимости коэффициентов самодиффузии катионов в вермикулите, содержащем два разных межпакетных противоиона. Например, $9\text{Na}^+ + 3\text{Cs}^+$, $6\text{Na}^+ + 3\text{Ba}^{2+}$. Данные на рис. 3.3 позволяют сравнивать изменения коэффициентов диффузии при добавлении катионов щелочных (рисунок 3.3(а)) и щелочноземельных (рисунок 3.3(б)) металлов. Из рисунка видно, что скорость диффузии иона Na^+ значительно уменьшается при добавлении другого межпакетного катиона. Причем, чем больше радиус добавляемого иона, тем сильнее влияние на диффузию иона Na^+ . Влияние ионов щелочноземельных металлов сильнее, чем ионов щелочных металлов. Это может быть связано с конкуренцией катионов. При этом ионы с большим радиусом и большей валентностью имеют большие конкурентные преимущества [165], которые связаны с соотношением энергий взаимодействия катионов с молекулами воды между пакетами и с зарядами, находящимися на поверхности пакета минерала. Однако изменение коэффициента диффузии катионов с повышением температуры выражено слабо.

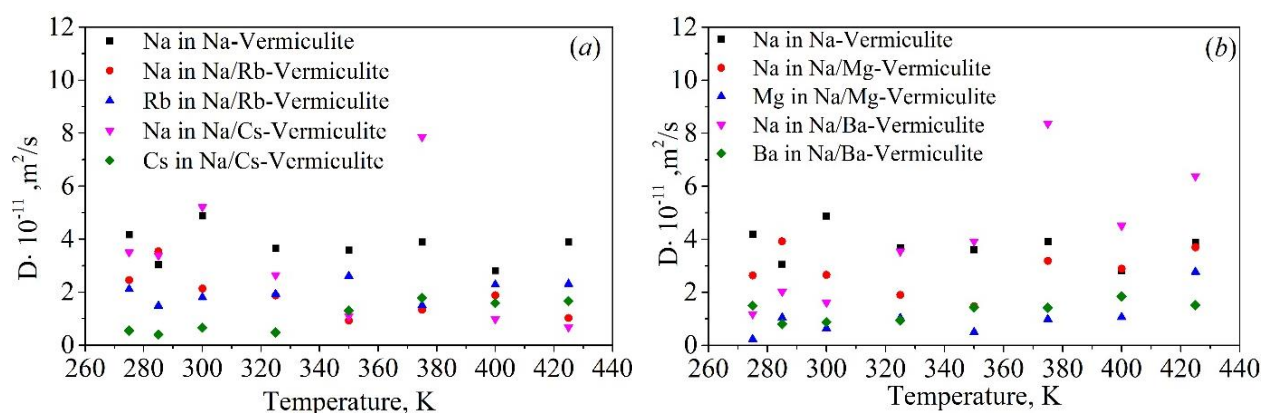


Рисунок 3.3 – Зависимость от температуры коэффициента самодиффузии катионов в вермикулите, содержащем несколько межпакетных катионов: (а) щелочных и (б) щелочноземельных металлов.

Согласно [65], температура слабо влияет на диффузию катионов в глинах со слабой гидратацией. Влияние температуры становится более значительным по мере увеличения степени гидратации. В высокогидратированных глинах влияние температуры значительнее, чем при слабой гидратации. Кроме того,

размер и масса гидратированного катиона также влияют на диффузионное поведение воды и катионов в межпакетном пространстве гидратированных глин. Из сравнения влияния температуры на диффузию воды и ионов, находящихся между пакетами глины, следует, что влияние температуры на коэффициент диффузии молекул на воды больше, чем ионов.

Расчеты показывают, что катионы в межпакетном пространстве глины распределены не равномерно, а сгруппированы в слои. В зависимости от структурных особенностей минерала это распределение может быть симметричным или асимметричным. В изучаемой нами модели атомы Si находящиеся в тетраэдрах, замещены на Al лишь на одной стороны пакета глины. В такой структуре наблюдается неравномерное распределение катионов в межпакетном пространстве. Катионы сильнее адсорбируются поверхностью с одной стороны пакета, содержащего большее количество замененных атомов [158]. При этом концентрация зарядов тетраэдрического слоя пакета вермикулита, которая определяет энергию взаимодействия с ионами, также может способствовать небольшому изменению коэффициента диффузии катионов при изменении температуры. Наши результаты о влиянии распределения зарядов по базальной поверхности на адсорбцию межпакетных катионов и неравномерном распределении ионов натрия в межпакетном пространстве не противоречат данным работ [66, 160].

Известно, что молекулы воды формируют кластеры, распределение по размерам которых зависит от температуры [166]. Размер гидратной оболочки пропорционален соотношению заряд/размер катиона, определяющем эффективность ион-дипольного взаимодействия. Величина заряд/размер увеличивается в ряду: Cs^+ (0,59), Rb^+ (0,67), Na^+ (1,05), Ba^{2+} (1,48), Mg^{2+} (3,08). С повышением температуры разрушаются более крупные кластеры и увеличивается абсолютная концентрация мелких кластеров воды, а также уменьшается количество молекул воды в гидратной оболочке катиона.

Коэффициенты диффузии ионов Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} через минерал вермикулита, содержащем одновременно катион Na^+ , немонотонно возрастают

в диапазоне температур 275К-425К на небольшую величину. Это может быть объяснена разрушением при нагревании гидратной оболочки, представляющей потенциальную яму, что приводит к увеличению подвижности. При этом также уменьшается расстояние между катионом и зарядами на поверхности пакета, что уменьшает подвижность катионов. Из-за различия в ионных радиусах катионы приближаются к поверхности пакета на разное расстояние. Коэффициент диффузии Na^+ больше, чем Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} из-за меньшей его массы. Возможно, уменьшение размера кластеров увеличивает роль гидратной оболочки в формировании потенциальной ямы из-за частичной поляризации близлежащих димеров воды.

Коэффициент диффузии Na^+ , при отсутствии других катионов, колеблется около значения $4 \cdot 10^{-11}$ м²/с, с тенденцией к уменьшению при нагреве. Это может быть следствием уменьшения влияния гидратной оболочки, концентрирования Na^+ возле поверхности пакета и увеличения силы взаимодействия зарядов, а также увеличения количества соударений с молекулами воды, которые передают импульс преимущественно в сторону поверхности пакета.

В присутствии Rb^+ ионы Na^+ располагаются ближе к поверхности пакета, чем в присутствии Cs^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} или в однокомпонентном растворе. Эта тенденция усиливается при увеличении температуры. Поэтому в смеси с Rb^+ коэффициент диффузии Na^+ имеет тенденцию к уменьшению при нагреве.

Коэффициент диффузии Na^+ , в смеси с Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , немонотонно изменяются при нагреве с 275К до 425 К. При 373К наблюдаются максимумы коэффициента диффузии Na^+ , находящегося в смеси с Cs^+ или Ba^{2+} . При нагреве свыше 373К коэффициент диффузии Na^+ , в присутствии Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , возрастает после значительного уменьшения. Такая тенденция видна также в чистом Na^+ . При различных температурах наблюдается также различное соотношение коэффициентов диффузии Na^+ , находящегося в смеси с Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Указанные особенности изменения коэффициента диффузии Na^+

при нагреве связаны, скорее всего, несинхронным изменением различных влияющих факторов.

Известно, что в конденсированном состоянии энергия тепловых колебаний отдельных частиц флуктуирует. Катионы в межпакетном пространстве глины перемещаются в другую точку, если энергия их тепловых колебаний превысит величину потенциальной ямы. В рассматриваемом случае высока вероятность столкновения катиона с гидратной оболочкой другого катиона. Если при столкновении суммарная энергия двух катионов превышает глубину второй потенциальной ямы, то возможна замена катиона.

Вероятность перемещения первого катиона максимальна, если флуктуации энергий первого и второго катионов происходят через время, равное времени пролета первого катиона из его первого положения до второго катиона. Это время зависит и от температуры. Например, максимум коэффициента диффузии Na^+ , находящегося в смеси с Cs^+ или Ba^{2+} , проявляется при температуре 375К. В других случаях такой «резонанс» не наблюдается, поскольку находится за пределами рассматриваемых температур.

Таблица 3.1 Сравнение наших расчетных данных с экспериментальными данными других авторов.

Частицы	Температура, К	D_0 , м ² /с ^a	D_0 , м ² /с ^b	Метод	Лит-ра
Water	285	$5,83 \cdot 10^{-10}$	$8,12 \cdot 10^{-11}$	МД	[167]
	265	-	$5,5 \cdot 10^{-10}$	эксперимент	[168]
	300	$8,64 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-10}$	эксперимент	[168]
Na^+	285	$3,04 \cdot 10^{-11}$	$2,25 \cdot 10^{-11}$	МД	[167]
	293	$3,98 \cdot 10^{-11}$	$6,1 \cdot 10^{-13}$	эксперимент	[169]
	298	$4,63 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	МД	[20]
	298	$4,63 \cdot 10^{-11}$	$5,11 \cdot 10^{-11}$	эксперимент	[170]
Ba^{2+}	298	$8,725 \cdot 10^{-12}$	$(1,3 - 4,5) \cdot 10^{-11}$	эксперимент	[169]
	344.65	$1,32 \cdot 10^{-11}$	$1,47 \cdot 10^{-11}$	эксперимент	[171]

^a D_0 - результат наших расчетов по методу МД; ^b D_0 - из литературы

Наши расчетные данные не противоречат экспериментальным данным других авторов (см. таблицу 3.1). Некоторые отличия в данных связаны с отличием условий проведения экспериментов и расчетов.

3.4 Распределение концентрации молекул воды и катионов

Нагрев усиливает тепловое движение атомов и молекул, что приводит к увеличению коэффициента диффузии. Для композиций вермикулита и катионов щелочных и щелочноземельных металлов эта закономерность выполняется слабо. Поэтому моделировали структурные особенности взаимодействия катионов и молекул воды, находящихся в межпакетном пространстве, с пакетами глины. При этом пренебрегали возможностью диссоциации молекул воды.

Для того, чтобы получить более глубокое представление о взаимодействии различных катионов с поверхностью пакета глины, рассчитывали распределение различных катионов в межпакетной области, перпендикулярной базальной поверхности пакета глины. Как видно из рисунка 3.4(a), при температуре 275К межпакетные катионы Na^+ концентрируются на расстояниях 3,71 Å, 7,14 Å, 9,99 Å, 11,71 Å, 13,42 Å от центра октаэдрического слоя пакета. При этом направление оси координат ориентировано от поверхности одного пакета, содержащей Al, к поверхности другого пакета, в котором атомы Si не заменены на Al. При повышении температуры свыше 350 К наблюдается концентрирование катионов возле поверхностей пакетов глины. Асимметрия в распределении катионов возникает из-за того, что друг с другом взаимодействуют два пакета глины с разными поверхностными зарядами. Распределение этих катионов определяет энергетический баланс при взаимодействиях вермикулит-катион и вода-катион. Пять пиков при температуре 275 К указывают на то, что взаимодействие катиона с молекулами воды сильнее, чем взаимодействие катиона с поверхностью вермикулита [172]. По мере повышения температуры наблюдается уменьшение гидратации катионов. Поэтому происходит переход от адсорбции внешнесферных поверхностных комплексов, которые сохраняет свою координированную оболочку из молекул воды, к адсорбции внутрисферных поверхностных комплексов [173]. Это означает что, при повышении температуры наблюдается

тенденция к концентрированию катионов возле поверхности пакета глины. Во внутрисферных поверхностных комплексах катионы взаимодействуют непосредственно с поверхностью глины.

На рисунке 3.4(б) приведены кривые распределения концентрации молекул воды при двух температурах. Видно, что третий пик, сформировавшийся посередине, более выражен при 400 К, а молекулы воды более четко сгруппированы в три слоя. Это может быть связано с тем, что повышение температуры приводит к увеличению количества свободных молекул воды. При этом большее количество молекул воды вовлечены в формирование профиля концентрации воды между пакетами глины.

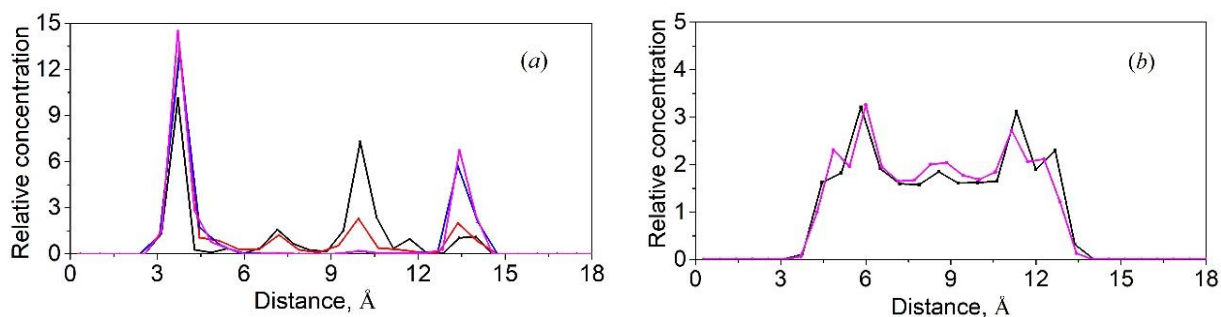


Рисунок 3.4 – Профиль плотности катионов (а) и воды (б) в На-вермикулите между пакетами глины для температур 275К (черный), 300К (красный), 350К (синий), 425К (розовый).

Асимметрия в распределении катионов между пакетами глины наблюдается и при наличии одновременно двух ионов (см. рис. 3.5). Из рис. 3.5 следует, что одна сторона слоя глины сильнее притягивает катионы из-за неравномерного распределения поверхностных зарядов из-за асимметрии в относительных количествах Al, замещающих Si в двух соседних слоях глины. Катионы больше сосредоточены на поверхности тетраэдрического слоя с высоким содержанием алюминия [158]. При низких температурах (например, при 275 К) слоистое распределение ионов Na^+ выражено менее ярко. При температуре 275 К ионы Na^+ сильно адсорбируются на верхней и нижней поверхностях слоя глины. При температурах более 350 К межпакетное распределение в вермикулите более упорядочено, с общим предпочтением

адсорбции на поверхности тетраэдрического слоя и почти полным отсутствием ионов посередине между пакетами глины.

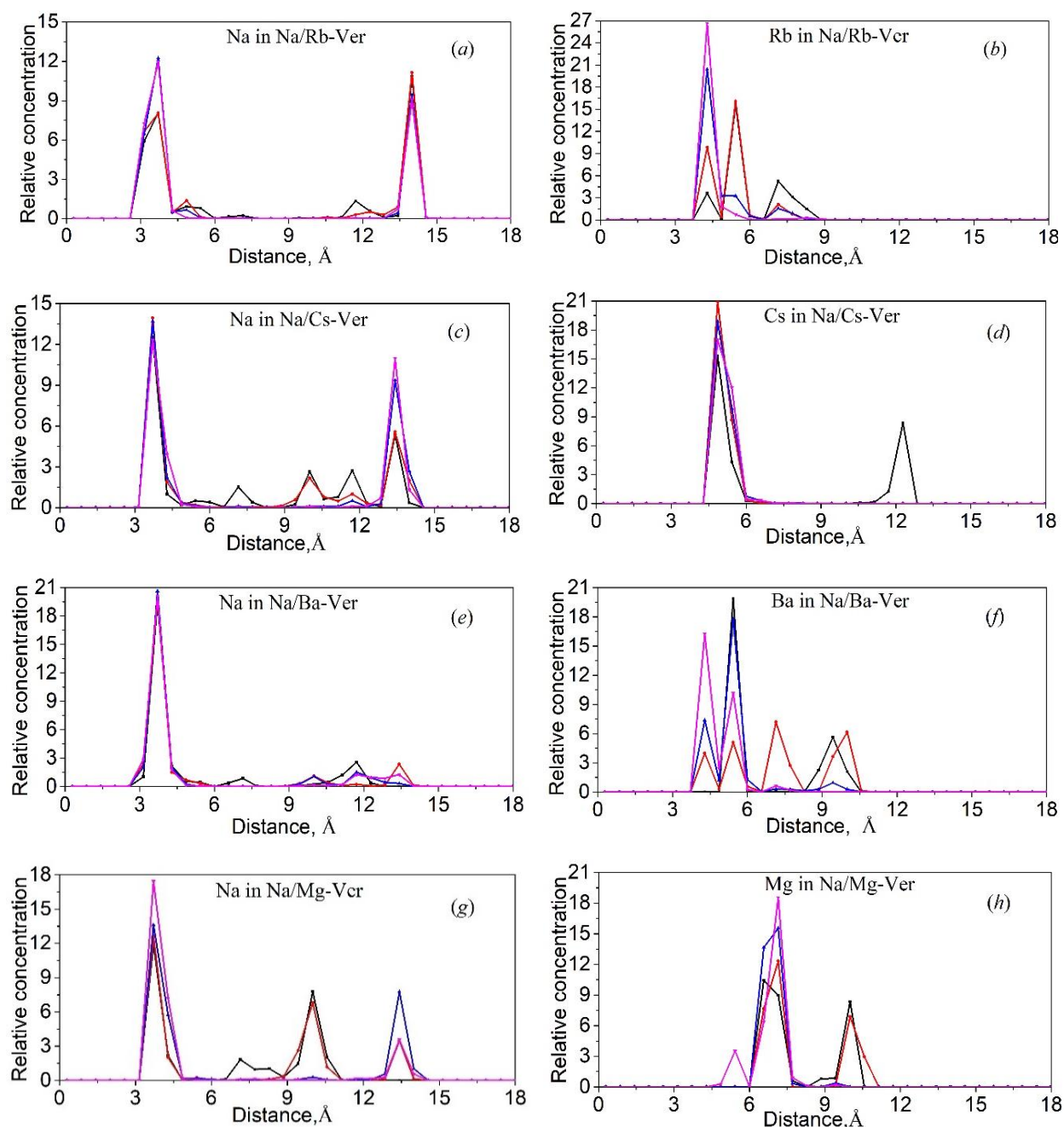


Рисунок 3.5 – Профиль плотности (a) Na^+ в Na/Rb-вермикулите, (b) Rb^+ в Na/Rb-вермикулите, (c) Na^+ в Na/Cs-вермикулите, (d) Cs^+ в Na/Cs-вермикулите, (e) Na^+ в Na/Ba-вермикулите, (f) Ba^{2+} в Na/Ba-вермикулите, (g) Na^+ в Na/Mg-вермикулите, (h) Mg^{2+} в Na/Mg-вермикулите для различных температур 275 К (черный), 300 К (красный), 350 К (синий), 425 К (розовый).

После добавления иона Rb^+ наблюдаются два пика для иона Na^+ ,

находящихся на расстояниях 3,71 Å и 13,99 Å. Добавление других катионов не вызывает такого изменения распределения иона Na^+ как при 3,71 Å, так и при 13,42 Å, что согласуется с данными при наличии иона лишь одного элемента Na^+ , рассмотренном в предыдущем разделе. Это может означать, что добавление иона Rb^+ приводит к более тесному связыванию иона Na^+ с тетраэдрической структурой, по сравнению с другими ионами. Ион Cs^+ сильнее притягивается к поверхности пакета, чем ион Na^+ . С увеличением температуры выше 325 К силы притяжения ионов Cs^+ и Na^+ с глиной становятся равными.

С увеличением температуры усиливается колебательное движение атомов. Поэтому степень гидратации катионов уменьшается. Преимущественное расположение ионов Ba^{2+} при низкой температуре в средней области между пакетами глины приводит к тому, что ионы Na^+ отталкиваются от них и сильнее притягиваются к поверхности пакета глины. С повышением температуры ионы Ba^{2+} также локализуются у поверхности тетраэдрического слоя. Ионы Mg^{2+} , из-за своего меньшего ионного радиуса (0,65 Å) более гидратированы, чем ионы Na^+ (0,95 Å). При этом ионы Mg^{2+} не могут выдавить ионы Na^+ от поверхности пакета глины. Поэтому Mg^{2+} всегда находится посередине между пакетами глины.

Атомы водорода молекул воды, имеющие небольшой положительный заряд, притягиваются к отрицательному заряду на поверхности глины. Поэтому атомы водорода свободных молекул воды ориентированы к поверхности глины. Внешняя поверхность пакета вермикулитовой глины имеет большой отрицательный заряд и притягивает к поверхности все положительно заряженные ионы, в том числе в углубления тетраэдрического слоя. Ионы Na^+ с большей вероятностью будут находиться в полостях между атомами, образующими гексагональные структуры тетраэдрического слоя, чем другие ионы, из-за их минимального радиуса и более сильного притяжения [174]. Напротив, ионы Mg^{2+} , образующие гидратную оболочку с большим радиусом, зачастую расположены посередине между пакетами и не конкурируют с ионами Na^+ . Схема двух проекций наиболее вероятного пространственного

расположения ионов Na^+ показана на рис. 3.6.

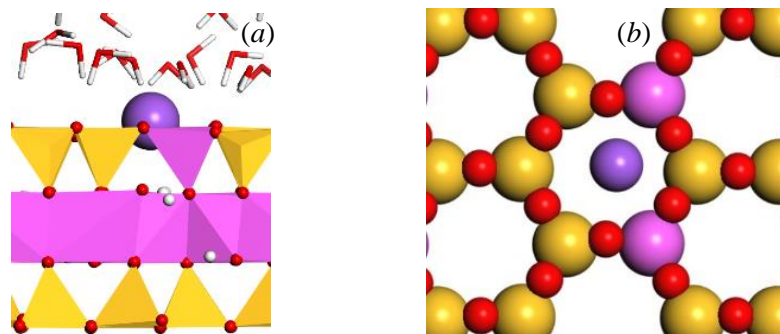


Рисунок 3.6 – Схема расположения катиона относительно поверхности белой слюды, а – вид сбоку, b – вид сверху.

3.5 Взаимодействие между противоионами и молекулами воды

Выше была показана важность гидратных оболочек катионов для температурной зависимости коэффициентов диффузии. Гидратную оболочку катионов можно характеризовать радиальной функцией распределения (ФРР). На рисунке 3.7 представлены кривые ФРР для Na^+ в Na-вермикулите при температурах 275 и 425 К. Видно, что положение первого пика сохраняется на расстоянии $2,35 \text{ \AA}$ на кривых при 275 и 425 К из-за взаимодействия Na^+ с атомом кислорода молекул воды (O_w). Расстояние между Na^+ и кислородом воды в первом слое гидратной оболочки изменяется не существенно. Второй пик смещается с $4,73 \text{ \AA}$ на $5,03 \text{ \AA}$. Это означает, что вторая гидратная оболочка немного увеличивается с ростом температуры. Очевидно, что высота пика $g(r)$, уменьшается во всех случаях по мере увеличения температуры.

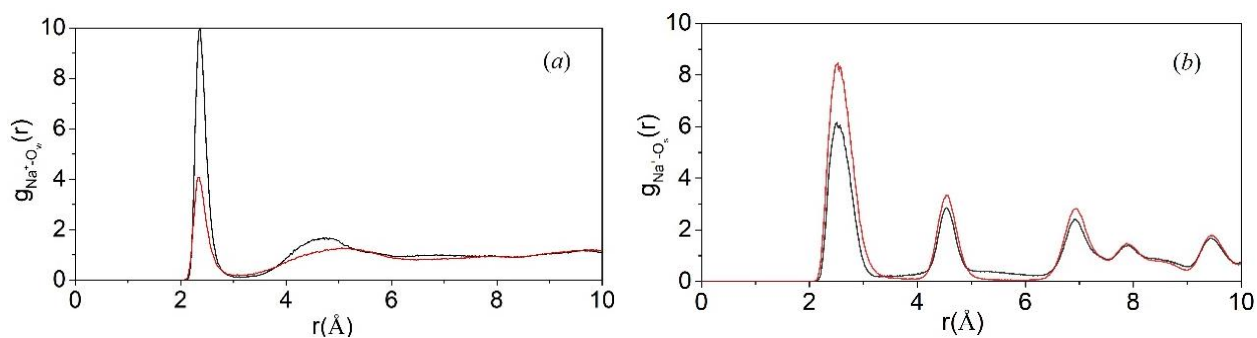


Рисунок 3.7 – Функции радиального распределения для $\text{Na}-\text{O}_w$ (a) и $\text{Na}-\text{O}_s$ (b) для Na-вермикулита. 275К - черный и 425К - красный.

Рисунок 3.7(b) показывает ФРР для взаимодействия с атомами кислорода на поверхности глины (O_s). Высота пика ФРР значительно увеличивается при температуре 425 К. Это подтверждает, что с повышением температуры межпакетные катионы больше взаимодействуют с поверхностью слоя глины, чем с водой. Однако, изменение температуры не приводит к существенному изменению положения ионов относительно поверхности пакета.

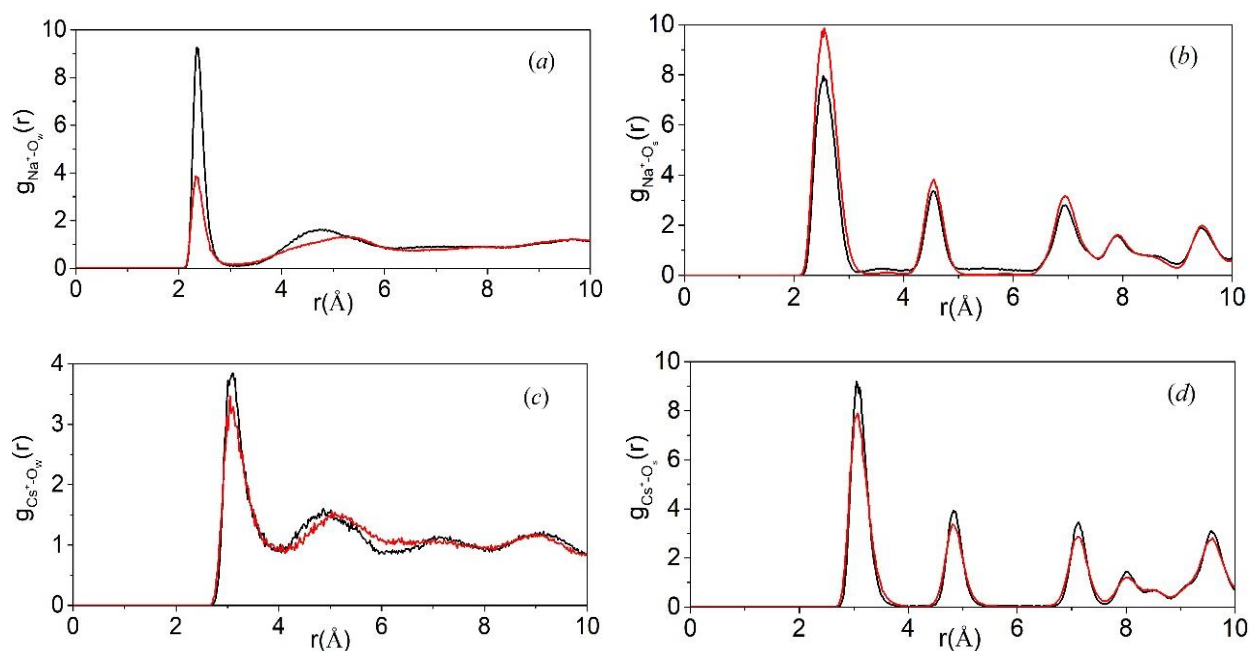


Рисунок 3.8 – Функции радиального распределения для Na- O_w (a), Na- O_s (b), Cs- O_w (c) и Cs- O_s (d) для Na/Cs-вермикулита при температуре 275 К (черный) и 425 К (красный).

Общие закономерности ФРР сохраняются при замене части противоионов Na^+ на ионы других элементов. На рисунке 3.8 показаны кривые ФРР для Na/Cs-вермикулита. Результаты расчетов для вермикулита, содержащего 75% Na^+ и 25% Cs^+ и 100% Na^+ , приведены на рисунках 3.7(a) и 3.8(a). При замещении некоторых межпакетных ионов Na^+ на Cs^+ уменьшается гидратная оболочка Na^+ из-за конкуренции между катионами. На это указывает увеличение высоты пика ФРР на рисунке 3.8(b), относительно 3.7(b), что приводит к усилению взаимодействия Na^+ с поверхностью пакета глины. Для данных на рис. 3.8(c) и 3.8(d) в межпакетном пространстве 25% ионов Na^+ заменено на Cs^+ . Видно, что высота пика ФРР при нагреве немного

уменьшается. Это связано с тем, что ионы Cs^+ находятся дальше от поверхности пакета, чем Na^+ . При этом Cs^+ не может вытеснить Na^+ от поверхности пакета, особенно при высоких температурах.

Для рассмотренных выше одновалентных ионов наблюдается следующие закономерности. При увеличении температуры доля атомов кислорода на поверхности пакета, взаимодействующих с Cs^+ , уменьшается, а для ионов Na^+ увеличивается. Однако не изменяются расстояния между катионом (Na^+ , Cs^+) и поверхностью пакета вермикулита, а также до молекул воды в гидратной оболочке катиона.

Кривые ФРП для Na/Rb-вермикулита показаны на рисунке 3.9. Сравнение рисунков 3.8 и 3.9 показывает, что Cs и Rb оказывают аналогичное влияние на гидратацию ионов Na^+ , но приводят к более слабому связыванию Na^+ с кислородом на поверхности глинистого слоя при высоких температурах. При высоких температурах Rb^+ более тесно связывается с молекулами межпакетной воды по сравнению с Cs и испытывает более сильное влияние высоких температур. Сравнение рис. 3.9(c) и (d) показывает, что ион Rb более конкурентоспособен при высоких температурах по сравнению с ионом Na^+ .

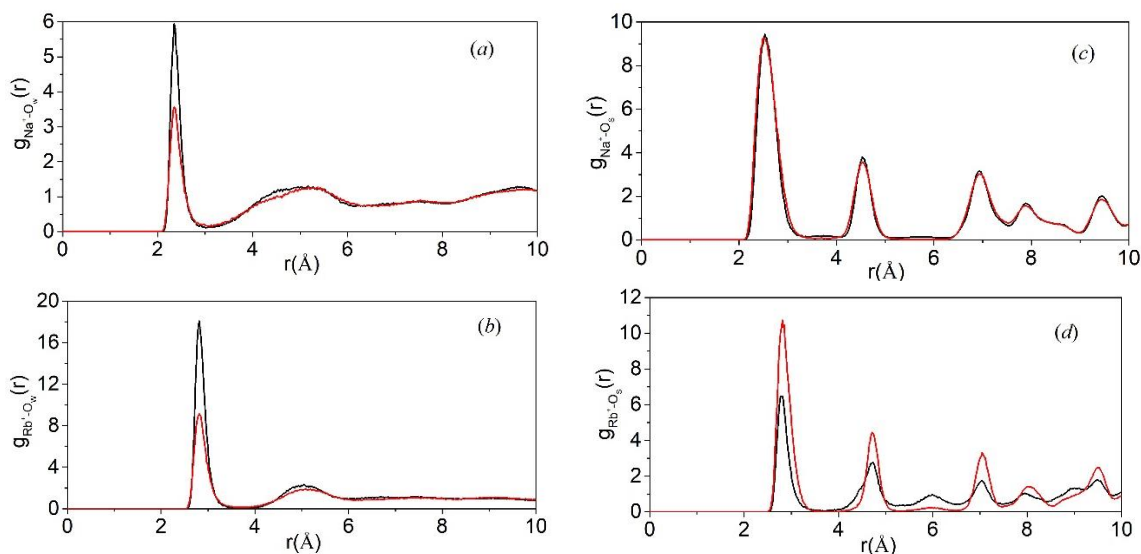


Рисунок 3.9 – Функции радиального распределения для Na- O_w (a), Na- O_s (c), Rb- O_w (b) и Rb- O_s (d) для Na/Rb-вермикулита при температуре 275 К (черный) и 425 К (красный).

На рисунке 3.10 показаны кривые ФРР для Na/Mg-вермикулита. Из-за меньшего ионного радиуса иона Mg^{2+} можно четко отметить, что на 3.10(d) Mg^{2+} находится ближе к поверхности пакета глины. Связывание с молекулами межпакетной воды и более плотно Рис. 3.10(c).

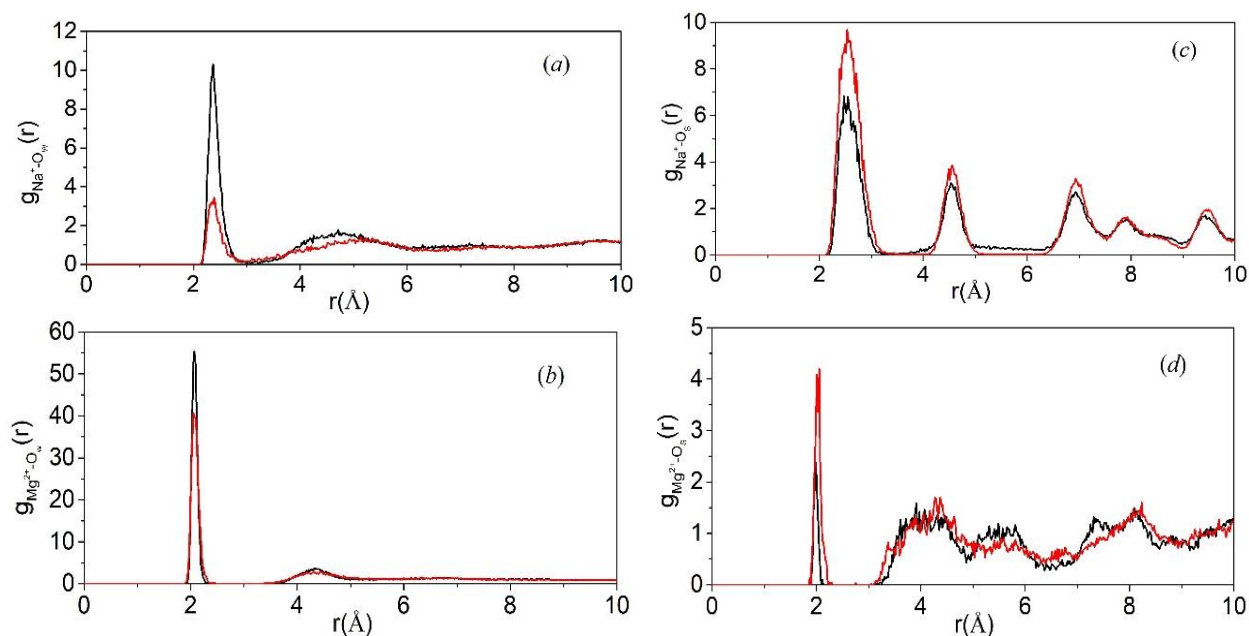


Рисунок 3.10 – Функции радиального распределения для Na- O_w (a), Na- O_s (c), Mg- O_w (b) и Mg- O_s (d) для Na/Mg-вермикулита при температуре 275 К (черный) и 425 К (красный).

Заряд одновалентных ионов щелочных и двухвалентных ионов щелочноземельных металлов отличается. Поэтому для сохранения в целом электрически нейтральными кристаллов вермикулитовой глины, заменяли 2 иона Na^+ на один щелочноземельный ион Ba^{2+} . На рисунке 3.11 приведены кривые ФРР для Na/Ba-вермикулита. Сравнение рис. 3.11(a) с изображениями 3.7(a) и 3.8(a), показывает, что при температуре 425К плотность молекул воды вокруг ионов Na^+ увеличивается после добавления Ba^{2+} . При этом всегда увеличивается размер второго слоя гидратной оболочки Na^+ .

Из рис. 3.11(b) видно, что нагреве до 425К ионы Na^+ незначительно отдаляются от поверхности пакета глины. При этом остается почти неизменным количество атомов кислорода на поверхности пакета глины, взаимодействующих с катионом. В противоположность этому на рис. 3.11(d)

пик Ва-О_s вблизи поверхности вермикулита более высокий при температуре 425К. Это ясно указывает на то, что ионы Ва²⁺ взаимодействуют с большим количеством атомов кислорода поверхности пакета глины, чем ион Na⁺. Однако при нагреве ионы Ва²⁺ смещаются с расстояния 2,73Å на несколько большее расстояние 2,77Å относительно поверхности пакета глины.

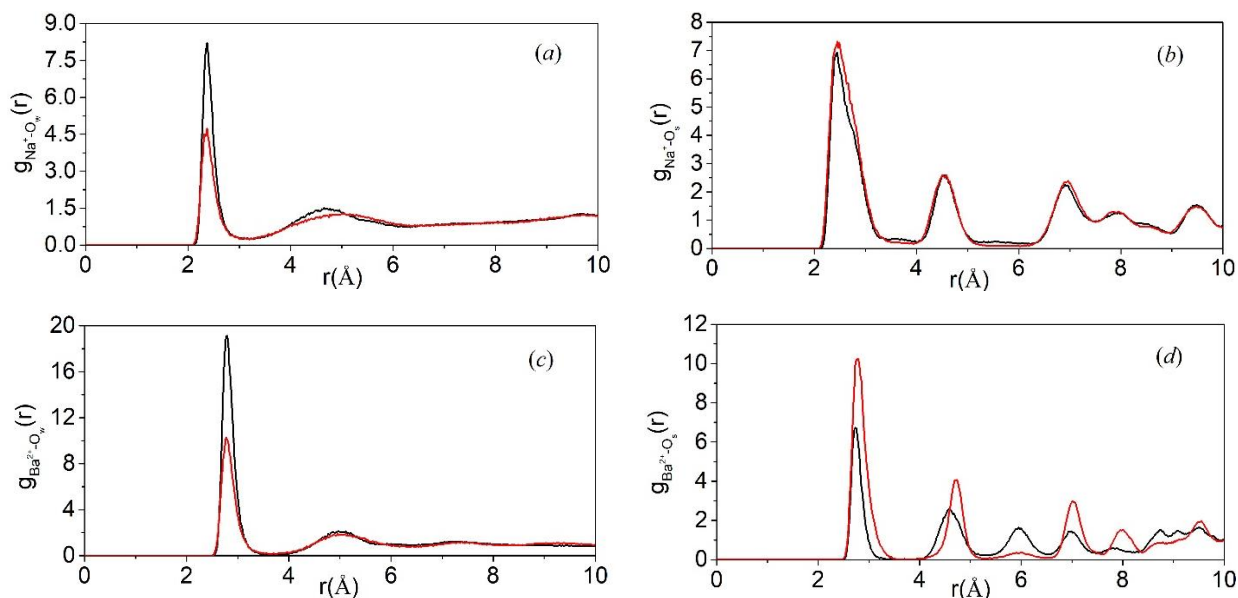


Рисунок 3.11 – Функции радиального распределения для Na-O_w (a), Na-O_s (c), Ba-O_w (b) и Ba-O_s (d) для Na/Ba-вермикулита при температуре 275 К (черный) и 425 К (красный).

Сравнение результатов расчетов для Na-вермикулита, при замене части катионов на ионы других щелочных и щелочноземельных элементов, показывает различное влияние разных ионов на гидратацию Na⁺ и их адсорбцию на поверхности пакета глины. Ионы щелочноземельных металлов обладают большими конкурентными преимуществами в отношении адсорбции на поверхности при различных температурах, чем ионы щелочных металлов. Из-за сильной адсорбции ионов щелочноземельных металлов на гексагональном кольце ни замена ионов, ни повышение температуры существенно не изменяет положение катионов вблизи поверхности пакета. Также снижение общего количества катионов при замене части ионов Na⁺ на ионы щелочноземельных металлов, например, Ва²⁺, не оказывает сильного влияния на температурную зависимость коэффициента диффузии ионов Na⁺.

3.6 Выводы по главе 3

1. Использован метод MD для моделирования вермикулита, содержащего разные катионы, при частичном замещении ионов Na^+ между пакетами глины. Определяли коэффициент диффузии при разных температурах. Установлено, что влияние температуры на диффузию воды намного больше, чем на миграцию катионов. В низкогидратированных глинах температура влияет несущественно на коэффициент диффузии и воды, и катионов. Размер и масса гидратированного катиона оказывают сильное влияние на его диффузию и адсорбционное поведение на поверхности пакета глины.

2. Методом MD изучены распределение плотности и структура ФРП для адсорбции ионов Na^+ на пакете глины вермикулит. Расчеты проводили для глины, в котором межпакетные катионы Na^+ частично замещены ионами Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Показано, что влияние различных ионов на межпакетные ионы Na^+ существенно различается при разных температурах. Ионы щелочных металлов имеют больший ионный радиус, чем Na^+ . Поэтому сила их кулоновского взаимодействия с зарядами на поверхности пакета глины меньше, чем у ионов Na^+ . Поэтому ионы Na^+ локализуются у поверхности. Катионы щелочноземельных металлов локализуются в средней области между пакетами глины из-за их более высокого заряда и более сильной гидратации.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЧЕРЕЗ УПЛОТНЕННЫЙ СЛОЙ НАБУХШЕЙ ГЛИНЫ

4.1 Введение

Монтмориллонит (ММТ) - глинистый минерал, пакеты которого состоят из слоев, содержащих тетраэдрические и октаэдрические структуры из атомов Al, Si, O. При этом слой октаэдров располагается между двумя тетраэдрическими слоями (структура TOT). Наиболее распространенными противоионами, компенсирующими заряд слоев, являются катионы Na^+ и Ca^{2+} . Молекулы воды в межпакетном пространстве минерала легко встраиваются в гидратную оболочку противоионов, тем самым вызывая набухание глины [175].

Масса, количество, размер, пространственное расположение, заряд межпакетных катионов глинистых минералов [176-181], а также количество и расположение изоморфных замещений в тетраэдрических и октаэдрических слоях глины. Важно понимать влияние межпакетных катионов на поведение набухания уплотненного ММТ в различных условиях.

Некоторые авторы изучали изменения свойств глин, содержащих смесь двух катионов. Межпакетное набухание Na-ММТ, содержащего также ионы Cs^+ или Mg^{2+} , будет промежуточным между ММТ, содержащими лишь один из ионов [71]. Это означает, что добавление других ионов будет оказывать подавляющее действие на набухание монтмориллонитовой глины. В большинстве природных ММТ ионы натрия и кальция обычно сосуществуют в качестве межпакетных катионов [182]. Сравнение свойств набухания при различных соотношениях ионов $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ позволяет предположить, что в глинах с менее низкой долей Na^+ ион Ca^{2+} будет действовать как подавитель миграции ионов Na^+ из-за более сильной гидратации ионов Ca^{2+} [177]. Сравнивали скорости миграции Na-вермикулита, смешанного с различными ионами (Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+}) при различных температурах. Было показано, что глины с более слабыми свойствами набухания стабилизируются за счет наличия между пакетами глины ионов с сильной гидратацией Mg^{2+} , Ba^{2+} , при фиксированном расстоянии между пакетами. При этом катионы должны

находиться в средней области межпакетного пространства. Вытеснение Na^+ к базальной (плоской) поверхности пакета минерала делает эти ионы менее подверженными влиянию температуры [183].

При захоронении ядерных отходов катионы радионуклидов задерживаются в межпакетном пространстве минерала глины, например, за счет ионного обмена, что делает глины отличным барьерным материалом [184]. Однако необходимо изучить, влияет ли захват радионуклидов на структуру глины. Это объясняется тем, что структуры, содержащие двухвалентные катионы, более компактны, чем структуры одновалентных катионов [185].

На основе Ca-ММТ изучается влияние замены части ионов Ca^{2+} на Sr^{2+} и Ba^{2+} в пространство между пакетами и реакции ионного замещения по сравнению с глиной, содержащей один катион (Ca-ММТ).

4.2 Метод моделирования

Кристаллическая структура монтмориллонита, использованная нами при моделировании, была получена путем замены части атомов в решетке модели, введенной Wuskoff et al [186]. Химическая формула исходной структурной единицы (ячейки) минерала глины $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ имеет параметры решетки $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 95.64^\circ$, $a = 5.23 \text{ \AA}$, $b = 9.08 \text{ \AA}$, $c = 20.44 \text{ \AA}$. Суперячейка для моделирования, размерами $x = 20.93 \text{ \AA}$, $y = 36.35 \text{ \AA}$, была получена путем использования 32 структурных единиц, расположенных периодически в два пакета, каждый из которых содержал 4×4 ячеек. Размер по оси z изменяется при увеличении содержания воды. Al^{3+} в октаэдрическом слое был также изоморфно замещен на Mg^{2+} , а Si^{4+} в тетраэдре был аналогичным образом замещен на Al^{3+} для формирования отрицательно заряженного пакета монтмориллонитовой глины. Координаты замещенных атомов в тетраэдрических и октаэдрических слоях задавали случайным образом. Десять Al^{3+} заменены на Mg^{2+} в каждом слое и два Si^{4+} заменены на Al^{3+} (по одному в каждом из верхнего и нижнего тетраэдрических слоев). Соблюдение правила Loewenstein запрещает одновременное замещение в соседних октаэдрических

позициях, имеющих общие группы OH [187]. Чтобы компенсировать отрицательный заряд слоя монтмориллонитовой глины, в него были добавлены 6 ионов с зарядом +2 (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}). На рисунке 4.1 показано положение сменной конструкции в разных направлениях.

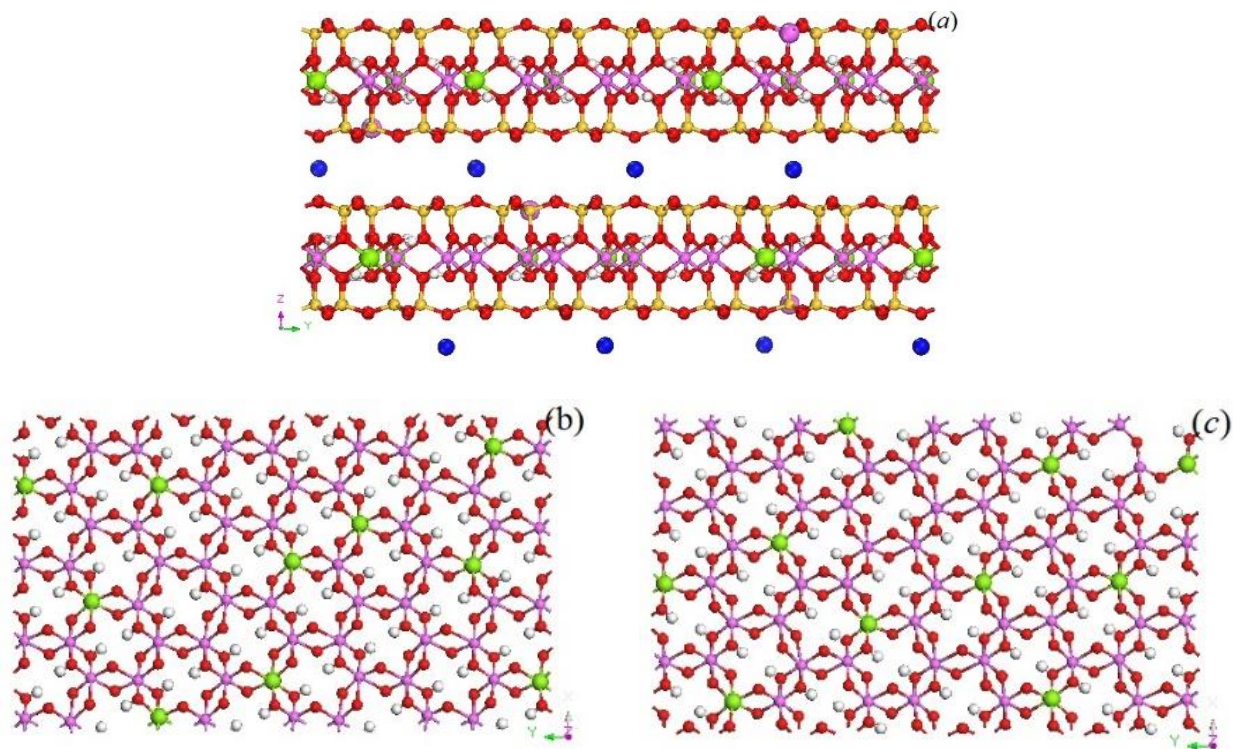


Рисунок 4.1 – Исходная структура пакетов монтмориллонита после изомерного замещения, красный - O, розовый - Al, зеленый - Mg, желтый - Si, серый - H, синий - +2 иона. а - вид сбоку на слой октаэдрически замещенной глины, b - вид сверху на первый слой, с - вид сверху на второй слой.

Взаимодействие между кристаллом ММТ и межпакетными свободными ионами определяли силовым полем ClayFF [150]. Распределение силового поля глинистых минералов показано на рисунке 4.2. Молекула воды представлена точечными зарядами с гибкой связью (SPC) [188]. На первом этапе изучали влияние гидратационной способности различных катионов на структуру расположения частиц между пакетами ММТ и их динамику. Молекулы воды были добавлены случайным образом в пространство между пакетами ММТ. Используя модуль Amorphous cell в программе Materials Studio, построена ячейка, содержащая от 0 до 224 случайно ориентированных молекул воды.

Ячейка, размеры которого по координатам x, y немного меньше, чем у суперячейки, добавляли в межпакетное пространство ММТ. Были созданы 82 исходных моделей, в зависимости от ионного состава между пакетами.

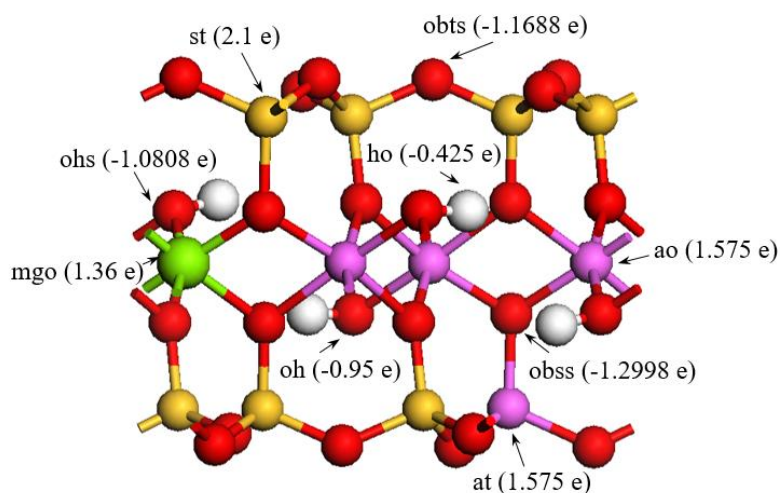


Рисунок 4.2 – Распределение зарядов в ячейке ММТ в соответствии с силовым полем ClayFF.

Структурная оптимизация системы монтмориллонита была проведена с использованием интеллектуального алгоритма для минимизации энергии системы за 5000 шагов для фиксированных углов решетки α, γ, β . Затем для моделирования использован NPT при условиях, близких к геологическому образованию отложений глины ($T = 348$ К и $P = 13$ МПа) [189]. С помощью NPT моделировали 1000 пс для достижения равновесия системы и получения энергетических свойств и изменения расстояния между пакетами [69, 71, 181, 190, 191]. Шаг по времени составлял 1 фс, давление и температура контролировались термостатом «Nosé-Hoover» и постоянным давлением «Berendsen» с константой распада 0,1 пс. Ван-дер-ваальсовы взаимодействия моделировались с помощью «Atom based» с расстоянием отсечки 9,0 Å. При этом дальние электростатические взаимодействия обрабатывались с помощью метода суммирования «Ewald» с точностью 10^{-5} kcal/mol. Моделирование проводилось в течении 1000 пс в выбранных ячейках с использованием NVT. Распределение и структура каждого элемента получают в течение еще 1000 пс после достижения равновесия. Выходные данные (Frame output)

сохранялись каждые 5000 шагов для последующего анализа.

Моделировали дифракцию рентгеновских лучей с использованием в выпадающем окне Forcite Analysis закладки Scattering. Изменение расстояния между пакетами было рассчитано для ММТ при различном содержании воды. Расстояние между пакетами минерала определяли из уравнения [192]:

$$2d \sin\theta = n \lambda, \quad (4.1)$$

где d - межпакетное расстояние, θ - угол дифракции рентгеновских лучей, λ - длина волны, $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$, n - порядок дифракционных пиков, $n = 1, 2, 3 \dots$

Формулы для проведения количественных расчетов изменения плотности воды, энергии гидратации и энергии погружения были взяты из следующей литературы [178, 179, 187, 191, 192]. Изменение плотности молекул воды при объемном расширении монтмориллонитовой глины:

$$\rho(N) = \frac{M_{H_2O}}{V(N) - V(0)}, \quad (4.2)$$

где $\rho(N)$ - плотность межпакетной воды, M_{H_2O} - масса всех молекул воды между пакетами, $V(N)$ - объем кристалла после набухания, $V(0)$ - объем ММТ без воды.

Локальный минимум кривой энергии набухания соответствует стабильному гидратированному состоянию. Поэтому относительная стабильность различных состояний может определяться энергией погружения и энергией гидратации, определяемых из следующих уравнений:

$$\Delta E = \frac{\langle E(N) \rangle - \langle E(0) \rangle}{N}, \quad (4.3)$$

$$Q = \langle E(N) \rangle - \langle E(N^0) \rangle - (N - N^0) E_{bulk}, \quad (4.4)$$

где N - число молекул воды между пакетами, $E(N)$ - средняя потенциальная энергия при наличии N молекул воды, $E(0)$ - средняя потенциальная энергия глины без воды, N^0 - число молекул воды при наибольшем их содержании, $E(N^0)$ - средняя потенциальная энергия при максимально гидратированном состоянии, $E_{bulk} = -41.4 \text{ kJ/mol}$ - средний потенциал взаимодействия на единицу объема свободной воды, описываемой моделью SPC.

4.3 Влияние ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} на набухание монтмориллонита

Для набухающих глин расстояние между пакетами увеличивается с увеличением содержания воды в результате кристаллического набухания. При этом расстояние между базальными поверхностями (поверхность 001) составляет 11,8-12,9 Å (однослойное распределение воды), 14,5-15,8 Å (двухслойное), 18,0-19,5 Å (трехслойное) [193].

Были обобщены литературные данные по результатам моделирования и экспериментальным результатам для глин, имеющих разные расстояния между пакетами. На рисунке 4.3 приведена зависимость, описываемая уравнениями (4.1-4.4). Эти данные сравнивали с данными нашего моделирования Са-ММТ (см. Таблицу 4.1). Полученные нами значения меньше, по сравнению с данными в литературе, но хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Как видно из таблицы, количество молекул воды, необходимых для межпакетного расширения, уменьшается при добавлении ионов Ba^{2+} , имеющих больший радиус. Это может быть связано с тем, что большие ионные радиусы приводят к меньшим энергиям гидратации. Это показано на рис. 4.3(с). Расстояние между пакетами нелинейно зависит от содержания воды, и существуют участки насыщения при набухании, соответствующих 1 и 2 слоям воды [190]. Это явление также можно четко проследить на рисунке 4.3. Это означает, что существующее количество слоёв H_2O , и различия в расстояниях между пакетами ММТ, могут быть обусловлены различиями в количестве выбранных для моделирования молекул воды. Кроме того, температура, используемая в данной работе, составляет 348 К, а высокие температуры вызывают дополнительное расширение глины [194]. Это, в сочетании с результатами нашего исследования, позволяет предположить, что при высоких температурах расстояние между пакетами глины, при увеличении степени гидратации, увеличивается несколько меньше, чем при комнатной температуре.

На рисунке 4.3(а) показано, как изменяется расстояние между пакетами для различных комбинаций свободных ионов при различных уровнях гидратации глины. Как видно из рисунка, размер ячейки ММТ, не содержащего

молекул H_2O , зависит от радиуса межпакетных противоионов. Если между пакетами минерала находится ион большего радиуса, то начальное расстояние между пакетами сухой глины также будет больше. Ион Ca^{2+} имеет минимальный ионный радиус. Поэтому ММТ, содержащий Ca^{2+} , имеет минимальное межпакетное расстояние сухой глины. Наличие Ba^{2+} , имеющего больший ионный радиус, обеспечивает максимальное межпакетное расстояние (см. рис. 4.3(a)) что не противоречит данным Berghout и др. [185].

Таблица 4.1 Расстояния между пакетами (d) ММТ, содержащего катионы Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и результаты нашего моделирования.

Глина	Метод	Сухой, Å	Один слой, Å	Два слоя, Å	Три слоя, Å	Лит-ра
Ca-ММТ	Sim.	9,205	12,017(64)	14,477(112)	16,58(152)	наши
Ca/Sr-ММТ	Sim.	9,351	12,017(64)	14,477(112)	16,58(152)	наши
Ca/Ba-ММТ	Sim.	10,04	12,800(56)	14,477(108)	16,94(144)	наши
Ca/Sr/Ba-ММТ	Sim.	10,04	12,800(56)	14,477(108)	16,94(144)	наши
Ca-ММТ	Sim.	9,74	12,24	15,08	17,91	[178]
	Sim.	9,4	13,00	15,20	17,90	[190]
	Sim.	9,66	12,60	16,39	19,56	[195]
	Exp.	9,1–10,3	11,2–12,4	15,0–15,5	18,0–19,1	[177]
Sr-ММТ	Sim.	9,79	12,62	16,49	19,98	[195]
	Sim.	-	12,5	15,7	17,9	[196]
	Exp.	9,64	12,1-12,25	15,25-15,79	-	[197]
Ba-ММТ	Sim.	10,12	12,20-12,72	15,15	-	[185]
	Exp.	-	12,4-12,5	14,9-15,6	17,8	[180]
	Exp.	9,85	12,0-12,3	15,9-16,1	-	[197]

*Числа в скобках - количество межпакетных молекул воды.

Дальнейшие наблюдения за изменением межпакетного расстояния показывают, что с увеличением числа молекул воды происходит образование одно-, двух- и трехслойного распределения H_2O . Поведение набухания, показанное нами на модели монтмориллонита, содержащего ионы щелочноземельных металлов, аналогично результатам предыдущих экспериментальных и молекулярной исследований [70, 177, 197-199]. Однако при наличии ионов Ba^{2+} для формирования слоев требуется меньше молекул

воды. Расширение монтмориллонитовой глины значительно увеличивается при увеличении в межпакетном пространстве содержания ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} , которые имеют больший радиус, чем ионы Ca^{2+} .

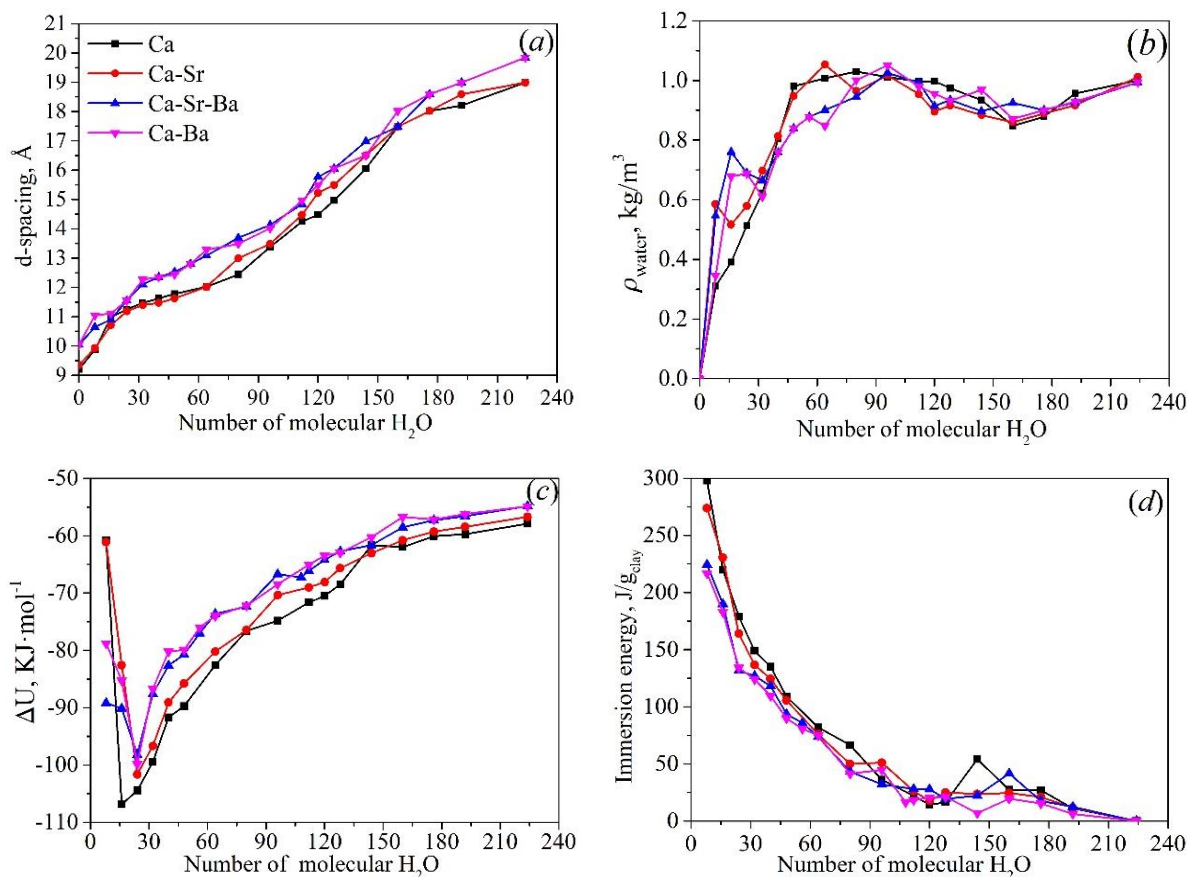
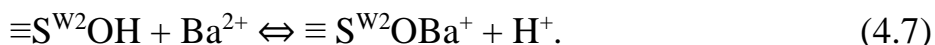
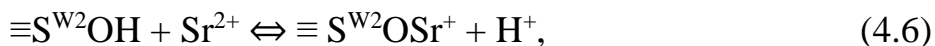
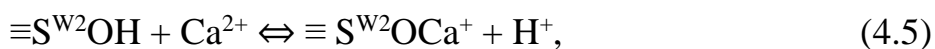


Рисунок 4.3 – Характеристики набухания монтмориллонитовой глины в зависимости от содержания воды: (а) расстояние между пакетами (*d*-spacing), (б) массовая плотность межпакетных молекул воды (ρ_{water}), (с) энергия гидратации (ΔU), (д) энергия погружения (Q).

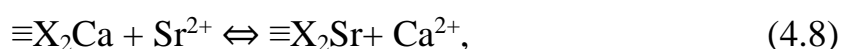
Разница между расширением ММТ, содержащем различные комбинации трех разных двухвалентных катиона Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , незначительна. В соответствии с данными Zhang et al., при смешивании ионов Na^+ с ионами Ca^{2+} эффект межпакетного расширения слабый [177], поскольку ионные радиусы Na^+ и Ca^{2+} близки: $\text{Na} - 0,95\text{\AA}$, $\text{Ca} - 0,99\text{\AA}$. Другими словами, между пакетами глины, где присутствует ионы нескольких элементов, фактором, влияющим на *d*-spacing, является в основном размер межпакетных противоионов [200].

Две функциональные атомные группы $\equiv\text{LH}$ или $\equiv\text{XOH}$ на поверхности

микрочастицы глины заменяют протон катионами. Катионы могут образовывать ряд комплексов, и их реакции комплексообразования можно показать следующими схемами, протекающих в первой фазе сорбции [201, 202]



В дальнейшем адсорбированный катион, входит между пакетами минерала и вступает во взаимодействие с катионом на поверхности пакета глины. Основные уравнения процессов, , выражаются как:



где $\equiv S^{W2}OH$ - активные центры, образующие слабое взаимодействие с катионами из раствора.

Полученные нами данные приведены на рис. 4.2. Двойная смесь катионов содержала $3Ca^{2+} + 3Sr^{2+}$ (или $3Ba^{2+}$), а тройная смесь - $2Ca^{2+} + 2Sr^{2+} + 2Ba^{2+}$. Как видно из рис. 4.2(b), плотность медленно сходится к значению объемной воды $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ по мере увеличения толщины слоя воды, что соответствует общему правилу. Глины Ca-ММТ и Ca/Sr-ММТ показывают четкий пик плотности воды при $64 \text{ H}_2\text{O}$, что соответствует образованию лишь одного слоя H_2O между пакетами минерала. При наличии других ионов, по-видимому, происходит изменение плотности межпакетной воды. При наличии Ba^{2+} в глине плотность воды продолжает увеличиваться до $108 \text{ H}_2\text{O}$, когда достигается насыщение ($1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$). Некоторое уменьшение плотности воды, при увеличении количества молекул воды в межпакетном пространстве, связано с началом построения нового слоя молекул H_2O . Появление очередного слоя H_2O в межпакетном пространстве приводит к уменьшению суммарной плотности межпакетной воды, так как плотность H_2O между их пакетами значительно меньше. Из рисунков 4.3(a) и (b) видно, что формирование слоев воды проявляется неявно. Это может быть связано с большим ионным объемом и низкой энергией гидратации Ba^{2+} , что затрудняет разделение воды на слои при малом количестве

молекул H_2O . Поэтому при увеличении количества молекул H_2O наблюдается переход от структуры с одним слоем воды к двухслойной структуре [203].

Изменения термодинамических свойств Ca-ММТ, после замены части катионов на ионы большего радиуса, были исследованы путем расчета энергий гидратации и энергий погружения (рис. 4.3(c) и (d)). Энергии гидратации на рис. 4.3(c) Ca-ММТ, Ca/Sr-ММТ, Ca/Ba-ММТ и Ca/Sr/Ba-ММТ значительно ниже объемной внутренней энергии модели воды SPC (-41.4 kJ/mol) на всех моделируемых нами уровнях гидратации глины [177, 204, 205]. Резкое уменьшение энергии гидратации Ca-ММТ и Ca/Sr-ММТ, при уменьшении содержания воды менее 16 H_2O , показывает, что удаление почти всех молекул воды из межпакетного пространства очень неблагоприятно с энергетической точки зрения. Это хорошо согласуется с экспериментальными наблюдениями при очень низкой относительной влажности глины и комнатной температуре, при которых между пакетами глины формируется один слой молекул H_2O (однослойный гидрат) [205, 206]. Катионы металлов большого радиуса имеют меньшую энергию гидратации. Поэтому с увеличением числа H_2O тенденция изменения энергии гидратации замедляется, так как катионы менее связаны с молекулами воды. Минимальное значение энергии гидратации при наличии ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} увеличилось со значения $-106,88 \text{ кДж/моль}$ (16 H_2O) до примерно -100 кДж/моль (24 H_2O). Это указывает на то, что катионы металлов с большими ионными радиусами и меньшей гидратационной способностью менее благоприятны для проникновения молекул воды. Поэтому, хотя монтмориллонитовые глины, содержащие ионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , имеют большее расстояние между пакетами на начальной стадии, но расширяются медленнее.

Близки кривые изменения d-spacing и плотности воды, а также энергия гидратации и энергия погружения в межпакетном пространстве от степени набухания минералов ММТ, со следующими межпакетными катионами: Ca, Ca-Sr, Ca-Sr-Ba, Ca-Ba. При этом ближе зависимости указанных величин от количества межпакетной воды для Ca и Ca-Sr; а также Ca-Sr-Ba и Ca-Ba.

Наличие минимума в кривых зависимости энергии гидратации от

количества межпакетной воды свидетельствует в пользу наличия “кристаллической воды”, выгодной с энергетической точки зрения. Например, при прокаливании при температурах около 1000°C сухая глина теряет 10-15% веса за счет испарения “кристаллической воды”. Энергия в минимуме энергии гидратации близко к энергии химической связи, составляющей 100-600 кДж/моль. Увеличение энергии гидратации и насыщение графиков, при увеличении количества сорбируемой воды, свидетельствует о сохранении целостности микрочастиц глины при избытке воды.

По данным Zhang, график энергии погружения для одновалентных противоионов содержит локальные минимумы, что показывает расслаивание межпакетных молекул воды. Такие минимумы для Na-ММТ обусловлены более энергетически выгодными состояниями одно-, двух- или трехслойного распределений молекул H_2O , чем непрерывное расширение. Для двухвалентных катионов такой график не содержит явных минимумов или другими словами, отличие энергий для 2 и 3 слоев близки. В случае Ca^{2+} и Na^+ , например, энтальпия гидратации Ca^{2+} (1577 кДж/моль) намного больше, чем Na^+ (406 кДж/моль). Это означает, что барьер энергии, который необходимо преодолеть для Ca-ММТ при переходе от однослойной к двухслойной, от двухслойной к трехслойной гидратации, меньше, чем для Na-ММТ [177].

Особенностью графиков энергии погружения является наличие, при 144 молекулах H_2O , локального максимума для Ca-ММТ и локального минимума для Ca-Ba-ММТ. Для Ca-Sr-Ba-ММТ наблюдается локальный максимум при 160 молекулах H_2O . Эти экстремумы связаны с соответствующими изменениями энергий гидратации (см. рис. 4.3(c,d)). Из этих рисунков видно, что самопроизвольное набухание затруднено лишь для Ca-ММТ при набухании с 144 до 160 молекул H_2O . Это означает что, после формирования трехслойного гидрата в Ca-ММТ, существует барьер для начала формирования следующего слоя. После гидратации минерала с 224 молекулами H_2O энергия погружения становится близким к нулю (рис.4.7 (с)), что подтверждает существенном уменьшении тенденции дальнейшего самопроизвольного набухания.

Полученные нами кривые энергии погружения (см. рис. 4.3(d)) для ММТ, в котором противоионом между пакетами является катион двухвалентного металла, не содержат выраженных локальных минимумов. Это означает, что катионы двухвалентных металлов более благоприятны для гидратации при набухании, чем одновалентные катионы. Видно, что Са-ММТ имеет глобальный минимум при наличии 144 молекул воды. Монтмориллонит с внедренными ионами Sr^{2+} , Ba^{2+} имеет четкий локальный минимум энергии погружения при 108 H_2O . Глобальные минимумы для всех противоионов достигаются при 192 H_2O .

4.4 Распределение ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} между пакетами глины

Для объяснения закономерностей изменения параметров набухания ММТ, содержащего несколько катионов, рассмотрим их распределение по направлению, перпендикулярной базальной поверхности пакета глины при наличии 1, 2, 3 слоев молекул воды. Это также облегчает анализ предпочтительных позиций расположения различных двухвалентных противоионов, присутствующих одновременно. Результаты показывают, что по мере набухания монтмориллонита от сухого состояния до высокогидратированного, вода между пакетами глины постепенно формирует выраженную слоевую структуру. При малом количестве молекул воды, независимо от состава катионов, кислород воды, имеющий частичный отрицательный заряд, концентрируется посередине между пакетами минерала из-за отталкивания отрицательными зарядами, находящимися на базальной поверхности пакета. Распределение катионов между пакетами определяется равновесием сил взаимодействия с отрицательными зарядами. Катионы занимают пространство между базальной поверхностью пакета глины, имеющим отрицательный заряд, и атомами кислорода молекул воды.

На рисунке 4.4 показано распределение между пакетами глины различных частиц при наличии лишь одного слоя молекул H_2O . Как видно на рисунке 4.4(a), ион Ca^{2+} единственного элемента формирует одиночный слой,

сосредоточенный в центре межпакетного пространства. При совместном нахождении в ММТ двух катионов разных элементов формируются два слоя. Полученные нами результаты также хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований [177, 200]. После добавления ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} распределение ионов Ca^{2+} становится более распределенным и смещается от центрального положения к поверхности глины. Это смещение катиона к поверхности пакета минерала достигает еще больших значений, когда все три иона присутствуют одновременно, как показано на рис. 4.4(d).

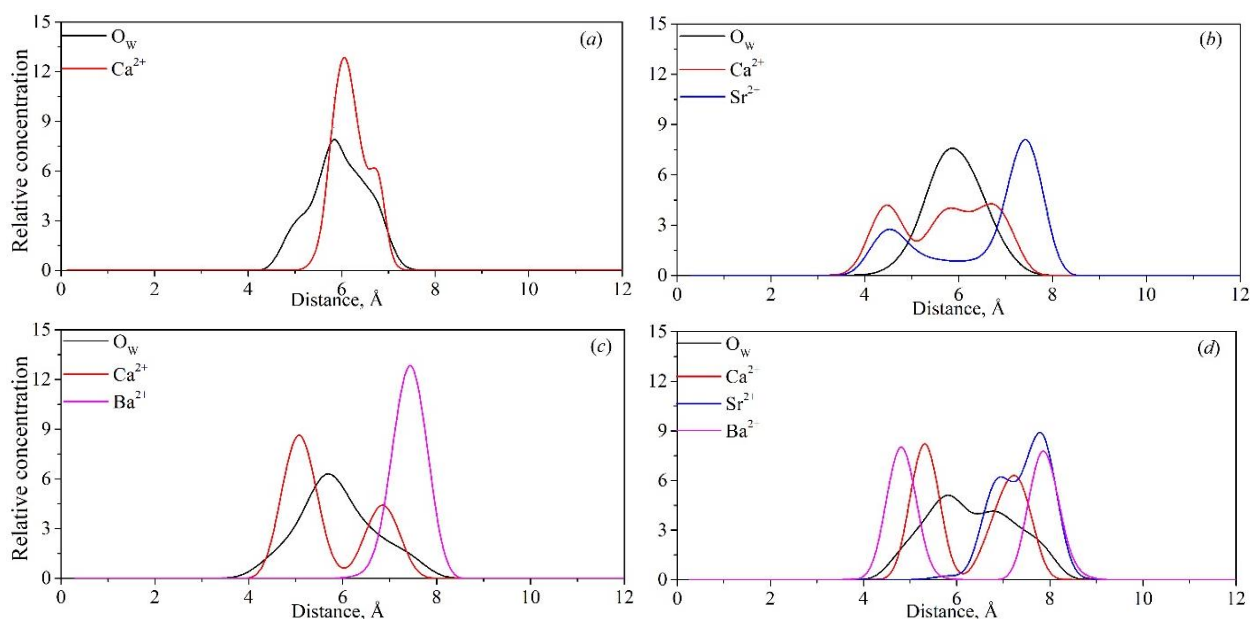


Рисунок 4.4 – Распределение концентрации частиц между пакетами при формировании 1 слоя молекул межпакетной воды: (a) Ca-MMT; (b) Ca/Sr-MMT; (c) Ca/Ba-MMT; (d) Ca/Sr/Ba-MMT: черный - атом кислорода O_w в молекуле воды, красный - Ca^{2+} , синий - Sr^{2+} и розовый - Ba^{2+} .

При этом максимум межпакетного распределения молекул воды также перемещается от средней части ближе к периферии. Распределение различных составляющих в межпакетном пространстве минерала определяется конкуренцией кулоновского взаимодействия между зарядами. Например, гидратная оболочка двухвалентных катионов более устойчива. При наличии в ММТ всех трех катионов каждый ион имеет более чем 2 слоя локализации.

При моделировании с количеством молекул воды, достаточным для

формирования двухслойной гидратации глины (рис. 4.5), можно наблюдать, что распределение катионов между пакетами различно.

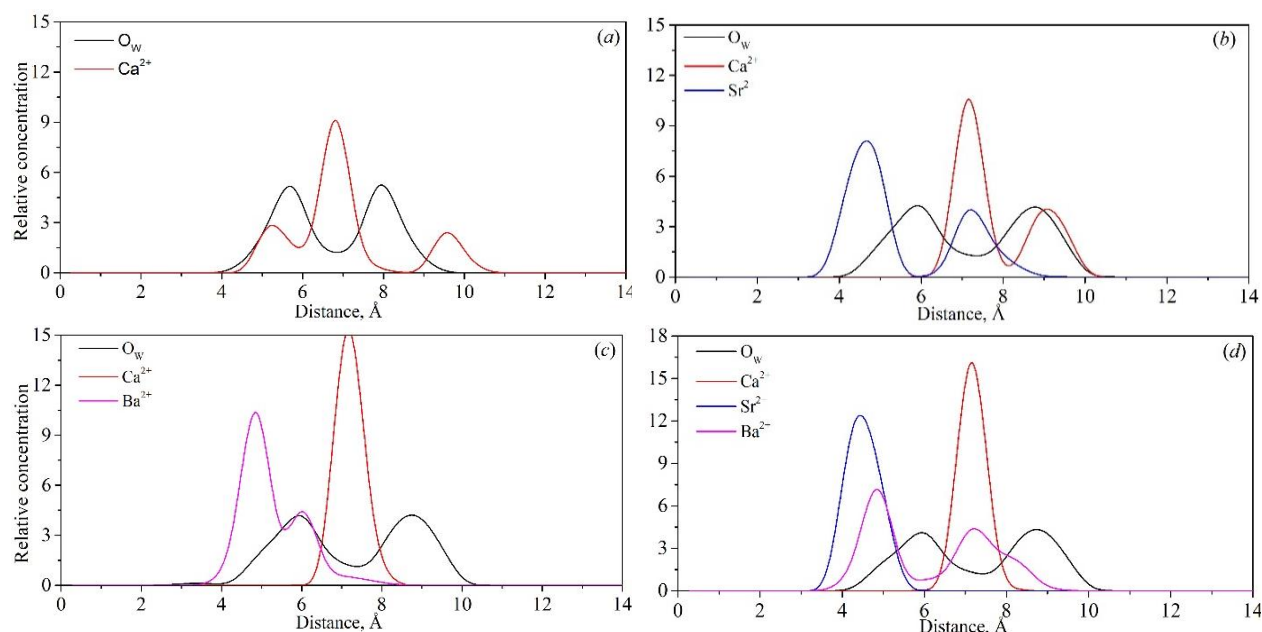


Рисунок 4.5 – Распределение концентрации частиц между пакетами при формировании 2 слоев молекул межпакетной воды: (a) Ca-MMT; (b) Ca/Sr-MMT; (c) Ca/Ba-MMT; (d) Ca/Sr/Ba-MMT: черный - атом кислорода O_w в молекуле воды, красный - Ca^{2+} , синий - Sr^{2+} и розовый - Ba^{2+} .

Молекулы воды при двухслойной гидратации более сконцентрированы в средней части межпакетного пространства (рис. 4.5(a)), если между пакетами находятся только ионы кальция. При наличии также ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} наблюдается тенденция к смещению ионов к поверхности пакета, что видно на рис. 4.4. Также видно, что Ca^{2+} , при отсутствии других ионов, распределяется как в промежуточной области, так и притягивается к противоположному заряду на поверхности пакета глины.

Молекулы воды в межпакетном пространстве глины формируют 3 слоя при увеличении их количества более 152. При этом положение иона Ca^{2+} смещается от середины межпакетного пространства к базальной поверхности (Рисунок 4.6(a)). Этот сдвиг становится еще более выраженным при наличии ионов других щелочноземельных металлов.

Сравнение положений слоёв молекул воды с распределением ионов Ca^{2+}

показывает, что в этих условиях одновременно существуют внутрисферные и внешнесферные комплексы. Как видно на рис. 4.6(b) и (c), ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в этом случае с большей вероятностью формируют внутрисферный комплекс, т.е. взаимодействуют непосредственно с поверхностью глины и инкапсулируются в углубления в форме шестигранника в тетраэдрическом слое пакета глины. Аналогично поведение иона Cs^+ [157, 176], который при высоком содержании воды склонен адсорбироваться на поверхности пакета глины. Адсорбция ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} на поверхности пакета монтмориллонитовой глины наглядно показана на рисунке 4.6(d). В ряду Ca, Sr, Ba возрастает диаметр иона, что означает уменьшение энергии гидратации. Поэтому с увеличением ионного радиуса катион располагается ближе к поверхности пакета минерала.

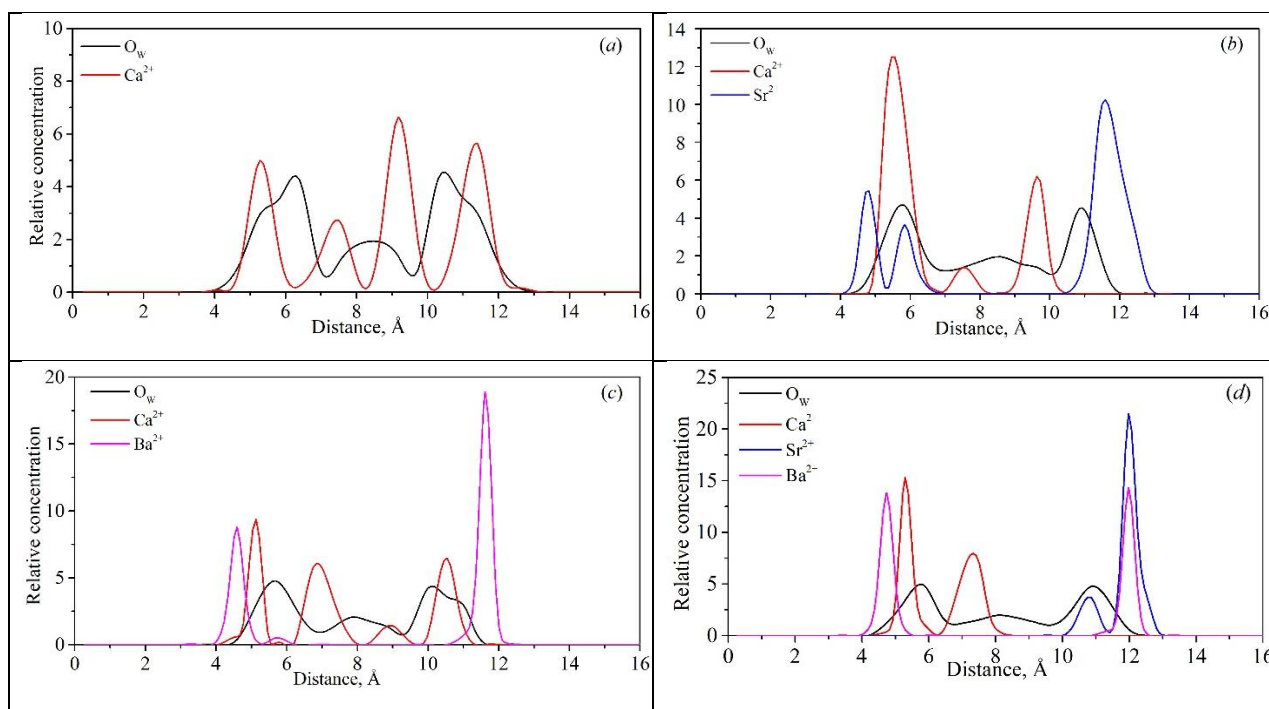


Рисунок 4.6 – Распределение плотности частиц вдоль z-направления при формировании 3 слоев молекул межпакетной воды: (a) Ca-MMT; (b) Ca/Sr-MMT; (c) Ca/Ba-MMT; (d) Ca/Sr/Ba-MMT; где черный - атом кислорода O_w в молекуле воды, красный - Ca^{2+} , синий - Sr^{2+} и розовый - Ba^{2+} .

4.5 Коэффициенты диффузии различных ионов

Коэффициенты самодиффузии для O_w молекул воды, при наличии катионов в межпакетном пространстве, были рассчитаны из

среднеквадратичного смещения (СКС).

Очевидно, что структура слоя воды в межпакетном пространстве минерала влияет на коэффициент диффузии катионов и молекул H_2O . Из рисунка 6 видно, что при низком содержании воды сильное ограничение отрицательного заряда на поверхности глины приводит к сильной зависимости от времени скорости смещения катионов. СКС межпакетных катионов в случае объединения молекул воды в 1 или 2 слоя, особенно в случае сосуществования нескольких катионов, значительно колеблется. Это объясняется тем, что в условиях низкого содержания воды катионы испытывают значительное влияние кулоновских сил зарядов, находящихся на базальной поверхности пакета глины и других катионов [177, 181] и их пространственное перемещение сильно коррелировано. Поэтому в этих условиях трудно получить из уравнения (9) точные значения. По тренду кривой можно получать усредненные оценки.

Изменение графика СКС показывает, что коэффициент диффузии молекул воды и катионов между пакетами минерала увеличивается с увеличением содержания воды. Коэффициент диффузии молекул воды меньше, чем свободных молекул воды при тех же условиях ($5.93 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), независимо от состояния гидратации глины. Однако при низком набухании молекулы воды имеют меньшую скорость миграции в монтмориллоните, содержащем только ионы Ca^{2+} . Коэффициент диффузии молекул воды самый высокий в монтмориллоните с тремя разными катионами. Ион Ca^{2+} имеет более высокую энергию гидратации, чем два других катиона, и поэтому сильнее всего связывает молекулы воды. Замена части Ca^{2+} на катионы большего радиуса (Ca/Sr/Ba-ММТ) приводит к уменьшению средней силы, препятствующей свободному движению молекул воды. Поэтому коэффициент диффузии молекул воды больше, чем показано на Рисунке 4.3(с).

При увеличении содержания воды наблюдается переход состояния, когда преобладают внешнесферные комплексы (см. рис. 4.5), в состояние, когда присутствует большинство внутрисферных комплексов (см. рис. 4.6). Это приводит к уменьшению силы взаимодействия молекул воды с катионами и

поверхностью пакета глины. В отличие от минерала иллит, в нашей модели на поверхности пакета глины замещены только два атома Al. Это также приводит к тому, что ослабляется взаимодействие между поверхностью пакета ММТ и молекулами воды, по сравнению с глиной иллит. Поэтому при температуре 348 К коэффициент диффузии молекул воды также достаточно высокий [14].

Из рисунков 4.7(а-с) видно, что коэффициент диффузии H_2O в межпакетном пространстве зависит от степени гидратации глины. Также видно, что при наличии лишь Ca^{2+} , имеющей максимальную энергию гидратации, СКС имеет минимальное значение. Это связано с тем, что коэффициент миграции H_2O зависит от их энергии связи с катионами и поверхностью пакета. Добавление ионов с большим размером приводит к уменьшению энергии гидратации и увеличению коэффициента диффузии. Исходя из соотношения масс катионов, коэффициент диффузии H_2O должен увеличиваться в ряду Ca-ММТ, Ca-Sr-ММТ, Ca-Ba-ММТ, Ca-Sr-Ba-ММТ. Однако это закономерность нарушается для Ca-Ba-ММТ. Это может быть обусловлено тем, что Ba^{2+} со слабой гидратацией сильнее взаимодействует с поверхностью, чем с молекулами воды. При этом молекулы воды больше взаимодействуют с Ca^{2+} , имеющей максимальную энергию гидратации. Поэтому коэффициент диффузии воды Ca-ММТ и Ca-Ba-ММТ оказываются близкими. Наличие ионов Sr^{2+} или Ba^{2+} уменьшает количество Ca^{2+} , оказывающих более сильное тормозящее действие на диполи воды.

В смеси трех ионов ещё меньше количество ионов Ca^{2+} , оказывающих сильное воздействие на подвижность H_2O . Поэтому в смеси трех ионов коэффициент диффузии H_2O имеет максимальное значение. При этом коэффициенты диффузии H_2O в ММТ, содержащем Ca, Sr, или Ba увеличивается при увеличении степени гидратации минерала из-за увеличения количества молекул H_2O , слабо связанных с катионами. Для ММТ, содержащего лишь один из катионов Ca^{2+} , Sr^{2+} или Ba^{2+} , коэффициент диффузии молекул воды меньше всего в Ca-ММТ из-за большей энергии связи H_2O с Ca^{2+} , чем с Sr^{2+} или Ba^{2+} .

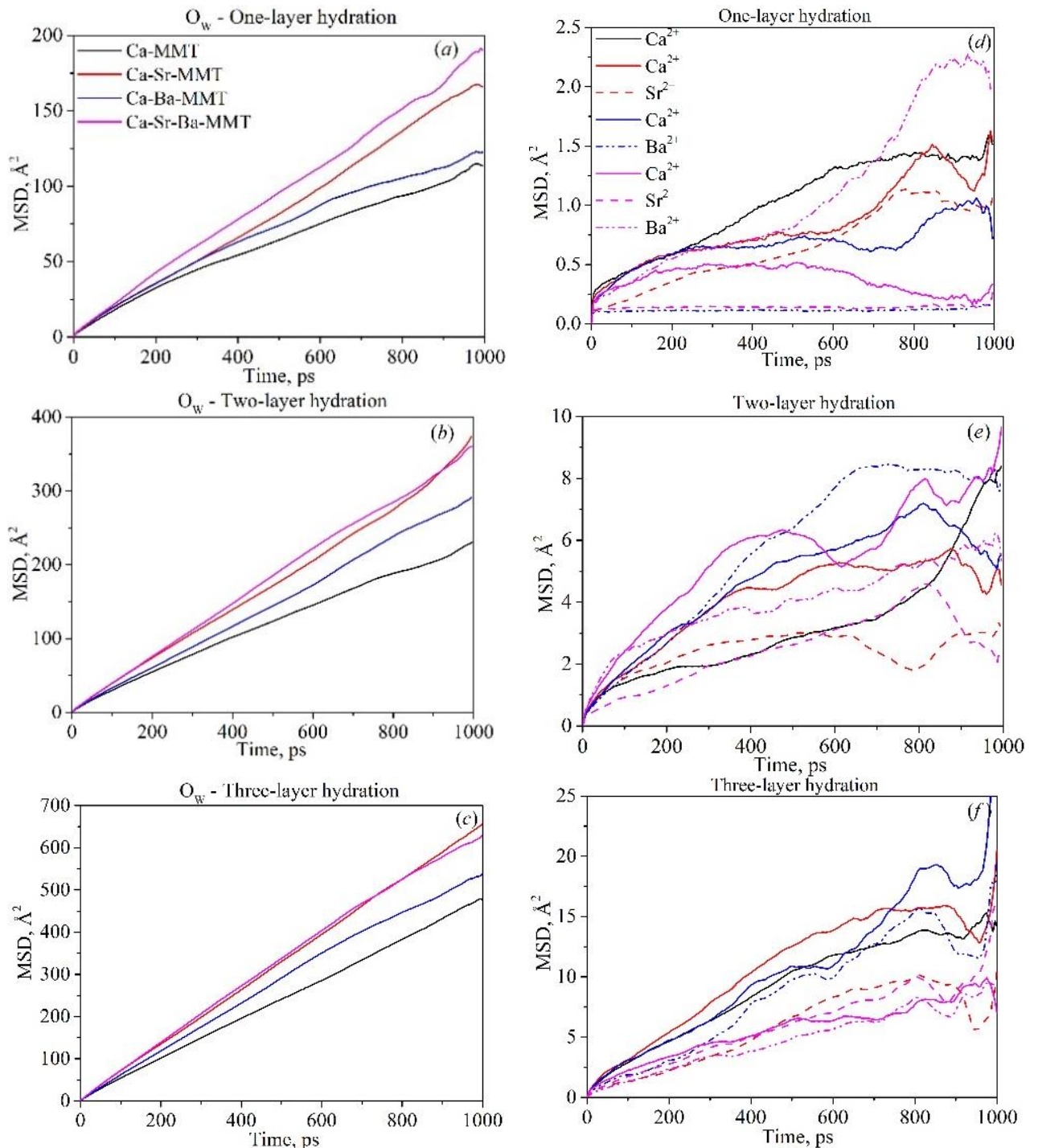


Рисунок 4.7 – СКС молекул H_2O и катионов между пакетами ММТ. Количество слоев воды: (a), (d) – один; (b), (e) – два; (c), (f) – три. Черный цвет - Ca-ММТ, красный - Ca/Sr-ММТ, синий - Ca/Ba-ММТ, розовый - Ca/Sr/Ba-ММТ; (d)-(f) Сплошная – Ca^{2+} , штриховая – Sr^{2+} , штрих-пунктирная – Ba^{2+} .

Коэффициенты диффузии катионов в межпакетном пространстве ММТ с различными ионами также зависит от степени гидратации глины (рис. 4.7(d-f)). Ион Ca^{2+} с высокой энергией гидратации слабо взаимодействует с базальной

поверхностью пакета и поэтому имеет наиболее высокий коэффициент диффузии. Анализ графиков показывает, что коэффициент диффузии катиона в Са-ММТ пропорционален как 1 : 3 : 11 для одно-, двух-, трехслойной гидратации ММТ. Это вполне логично, так как при увеличении содержания воды увеличивается ширина канала, в котором возможна диффузия катионов.

При замене части Ca^{2+} на более тяжелые ионы можно утверждать следующее. При однослойной гидратации глины невозможно выделить какую-либо закономерность (рис. 4.7(d)). При двухслойной гидратации ионы Ca^{2+} имеют максимальную скорость миграции при отсутствии других катионов. При трехслойной гидратации коэффициент диффузии катиона высокий в глине Са-ММТ и имеет наименьшие значения всех 3 ионов в Са-Sr-Ba-ММТ. При трехслойной гидратации минерала более подвижными являются ионы Ca^{2+} . Скорость миграции Ca^{2+} в смеси из трех катионов меньше, чем одинарной или двойной смесях. При этом в тройной смеси коэффициенты диффузии Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} отличаются незначительно из-за преобладания внешнесферных гидратных комплексов катионов из-за ослабления конкуренции за молекулы H_2O .

Ранее показано, что Ca^{2+} формирует с водой внешнесферный комплекс, а для Sr^{2+} и Ba^{2+} характерна большая доля внутрисферных комплексов, прочнее связанных с минералом. В результате коэффициент диффузии Sr^{2+} и Ba^{2+} невысокий из-за сильной связи с глиной, а Ca^{2+} - из-за мешающего действия сорбированных ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} , находящихся в межпакетном пространстве.

При диффузии катион должен поменять свое местоположение с соседним катионом, который может иметь другую подвижность из-за различий в эффективных массах при отличии координационных чисел. СКС катионов в глине со слабым набуханием (рис. 4.7 (d),(e)), содержащей смесь катионов двух и более элементов, очень немонотонно зависит от времени. Это может быть обусловлено противодействием соседних катионов, располагаемых в межпакетном пространстве случайным образом. Для разных катионов, из-за ограниченности пространства и разницы в силе взаимодействия с другими зарядами, реализуется неравномерное по пространству распределение зарядов

случайным образом. При увеличении количества межпакетной воды до 3 слоев (рис. 4.7(f)) влияние ионов друг на друга, находящихся на больших расстояниях, ослабляется и графики СКС принимают более упорядоченный вид.

Таблица 4.2 Коэффициенты диффузии H_2O и катионов в ММТ при разной гидратации глины.

Гидратация		Коэффициент диффузии D , $m^2 c^{-1}$		
		Один слой	Два слоя	Три слоя
Ca-ММТ	O_w	$1,069 \cdot 10^{-9}$	$2,216 \cdot 10^{-9}$	$4,717 \cdot 10^{-9}$
	Ca^{2+}	$1,29 \cdot 10^{-11}$	$4,17 \cdot 10^{-11}$	$1,414 \cdot 10^{-10}$
Ca/Sr-ММТ	O_w	$1,687 \cdot 10^{-9}$	$3,479 \cdot 10^{-9}$	$6,354 \cdot 10^{-9}$
	Ca^{2+}	$1,10 \cdot 10^{-11}$	$5,49 \cdot 10^{-11}$	$1,568 \cdot 10^{-10}$
	Sr^{2+}	$1,06 \cdot 10^{-11}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$	$9,83 \cdot 10^{-11}$
Ca/Ba-ММТ	O_w	$1,183 \cdot 10^{-9}$	$2,905 \cdot 10^{-9}$	$5,422 \cdot 10^{-9}$
	Ca^{2+}	$5,41 \cdot 10^{-12}$	$7,46 \cdot 10^{-11}$	$2,03 \cdot 10^{-10}$
	Ba^{2+}	$3,06 \cdot 10^{-13}$	$1,06 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$
Ca/Sr/Ba-ММТ	O_w	$1,846 \cdot 10^{-9}$	$3,530 \cdot 10^{-9}$	$6,561 \cdot 10^{-9}$
	Ca^{2+}	$4,83 \cdot 10^{-12}$	$6,56 \cdot 10^{-11}$	$7,66 \cdot 10^{-11}$
	Sr^{2+}	$2,40 \cdot 10^{-13}$	$4,78 \cdot 10^{-11}$	$1,075 \cdot 10^{-10}$
	Ba^{2+}	$2,15 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-11}$	$8,48 \cdot 10^{-11}$

В таблице 4.2 приводятся коэффициенты диффузии ионов Ca^{2+} в ММТ, содержащем лишь Ca^{2+} или смесь с другими катионами для разных степеней гидратации глины. Видно, что добавление катионов Sr^{2+} и Ba^{2+} уменьшает подвижность ионов Ca^{2+} при однослойной гидратации глины. При этом межпакетное пространство слишком мало, что также подавляет миграцию ионов Ba^{2+} , имеющих большой радиус. По мере увеличения содержания молекул воды взаимодействие между катионом и H_2O уменьшается и происходит переход внешнесферных комплексов во внутрисферные. Влияние других катионов на ионы Ca^{2+} ослабляется за счет увеличения размера межпакетного пространства минерала. Известно, что из результатов моделирования молекулярной динамики при температуре 298,15 К следуют низкие коэффициенты диффузии для H_2O и Ca^{2+} , Sr^{2+} как для однослойной гидратации, так и для двухслойной гидратации в Ca-ММТ [7], [41]. Это связано

с тем, что при более интенсивном тепловом движении частиц их коэффициент диффузии выше из-за увеличения вероятности прыжков в соседние ячейки.

4.6 Функция радиального распределения и координационные числа

Для объяснения величин набухания и коэффициентов диффузии были проведены MD-расчеты путем вычисления функции радиального распределения (ФРР) и координационных чисел (КЧ) между компонентами в системе при различных содержаниях воды для $\text{Ca}^{2+}\text{-O}_w$ (рис. 4.8(a)(c)(e)) и $\text{Ca}^{2+}\text{-O}_s$ (рис. 4.8(b)(d)(f)). Здесь O_s - атомы кислорода на поверхности пакета глины, O_w – атом кислорода молекул воды. Было исследовано взаимодействие межпакетных ионов как с O_s , так и O_w . Для расчета среднего координационного числа между компонентами были использованы уравнения (4.10) и (4.11) [179].

Функцию радиального распределения и координационное число рассчитывали следующим образом:

$$g(r) = \frac{V}{N} \cdot \frac{n(r, \Delta r)}{4\pi \cdot r^2 \Delta r}, \quad (4.10)$$

$$CN(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r g(r) r^2 dr, \quad (4.11)$$

где V - общий объем минерала; N - общее число частиц; $n(r, \Delta r)$ - число частиц от r до $r + \Delta r$; $CN(r)$ - число координационных атомов (молекул) в пределах слоя сферической оболочки $0-r$ вокруг выделенного атома; ρ - плотность числа координационных атомов (или молекул), т.е. отношение числа атомов (молекул) к объему пространства; $g(r)$ - значение ФРР, которое пропорционально вероятности появления координационного атома (молекулы) на определенном расстоянии; r – расстояние между центрами атомов.

Рисунок 4.8 иллюстрирует закономерности взаимодействия ионов Ca^{2+} с атомами кислорода молекул воды и атомами кислорода на базальной поверхности пакета при различных степенях гидратации глины. При однослойной гидратации глины пик ФРР Ca-O_w достигает на расстоянии около 2,45 Å, который увеличивается при добавлении Ba^{2+} . Напротив, ФРР уменьшается при замене трех ионов Ca^{2+} , из имевшихся ранее 6, на 3 иона Sr^{2+} .

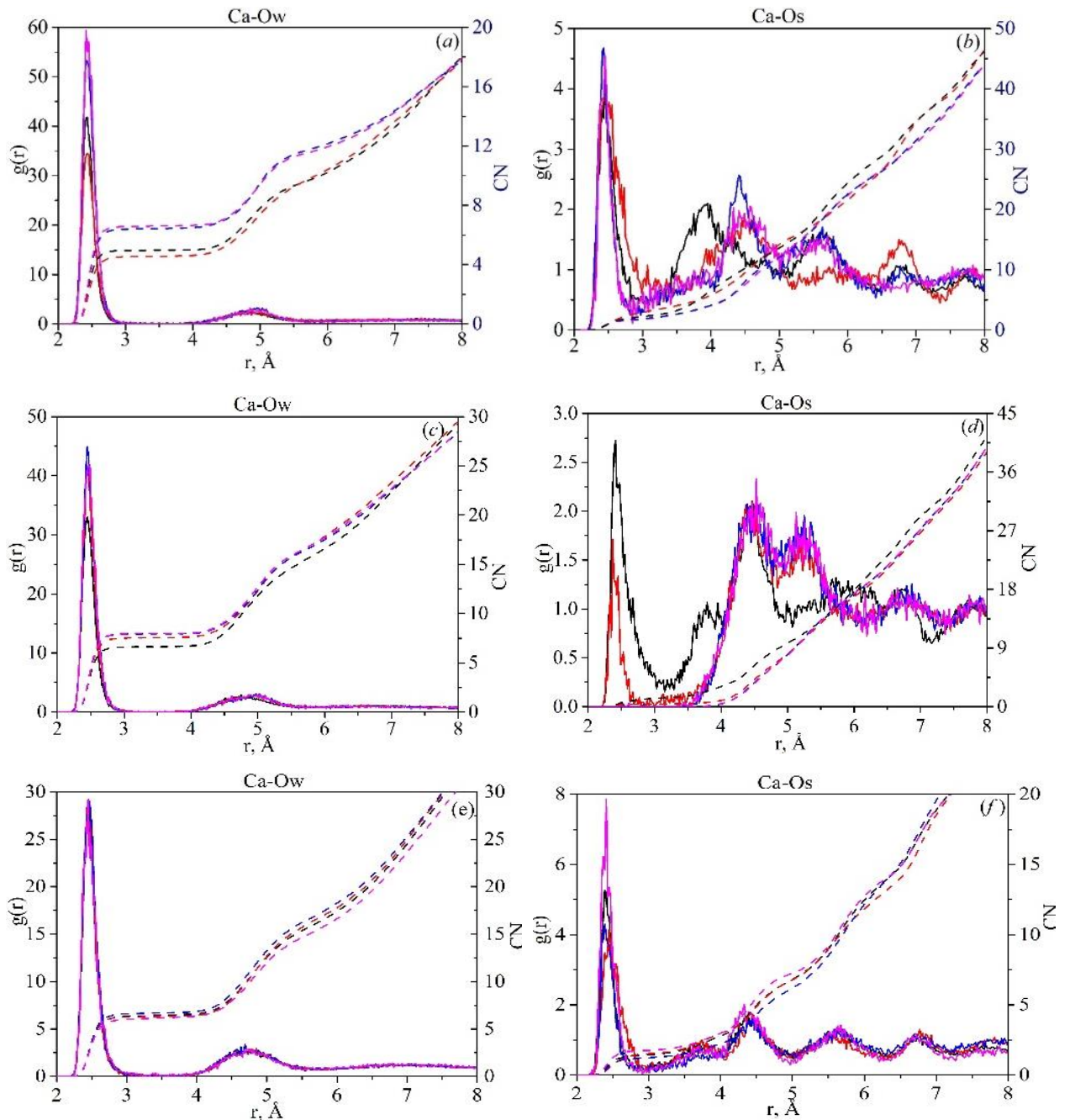


Рисунок 4.8 – Функции радиального распределения (сплошные) для Ca^{2+} -Ow/Os и координационных чисел (штриховые) ММТ, содержащего Ca^{2+} . Черный - Ca-ММТ, красный - Ca/Sr-ММТ, синий - Ca/Ba-ММТ, розовый - Ca/Sr/Ba-ММТ.

Из координационных чисел в таблице 4.3 также видно, что появление ионов Sr^{2+} вызывает уменьшение количества Ow вокруг Ca^{2+} с $\text{CN} = 4,96$ до $\text{CN} = 4,56$. При этом увеличивается координационное число Ca^{2+} с поверхностными атомами пакета глины Os. Это означает, что при однослойной

гидратации и при наличии ионов Sr^{2+} , ионы Ca^{2+} сильнее связаны со слоем минерала. Ионы Sr^{2+} частично оттягивают O_w на себя. Поэтому взаимодействие между ионами Ca^{2+} и поверхностью ММТ несколько усиливается.

Таблица 4.3 Координационное число Ca-O_w/O_s при 1-3 слоях гидратации.

Model	1 слой		2 слоя		3 слоя	
	Ca-O _w	Ca-O _s	Ca-O _w	Ca-O _s	Ca-O _w	Ca-O _s
Ca-ММТ	4,96	2,33	6,63	1,36	6,46	1,42
Ca/Sr-ММТ	4,56	3,18	7,54	0,02	6,33	1,51
Ca/Ba-ММТ	6,42	1,66	7,94	0	6,70	1,23
Ca/Sr/Ba-ММТ	6,59	1,69	7,98	0	6,19	1,76

При однослойной гидратации ММТ гидратные оболочки Ca^{2+} имеют две группы с разными координационными числами, первая - Ca, Ca/Sr, вторая - Ca/Ba, Ca/Sr/Ba. Напротив, присутствие Ba^{2+} увеличивает взаимодействие ионов Ca^{2+} с молекулами воды, так как более крупный ион Ba^{2+} больше экранирует поверхностный заряд слоя минерала от Ca^{2+} .

По мере увеличения степени гидратации глины до двух слоев Ca^{2+} с большей энергией гидратации предпочтительно связывается с H_2O , образуя внешнесферные комплексы. Катионы большого радиуса, с другой стороны, имеют меньшую энергию гидратации, чем Ca^{2+} , и взаимодействуют с кислородом на поверхности пакета глины, образуя внутрисферные комплексы. Функция радиального распределения Ca^{2+} с O_s на поверхности глины в Ca/Ba-ММТ и Ca/Sr/Ba-ММТ начинается с расстояния 4,49 Å (рис. 4.8(d)). Тот факт, что количество O_s в первой координационной оболочке Ca^{2+} , которое начинается 1,36 и уменьшается до 0, при наличии Ba^{2+} , также подтверждает наличие внутрисферных комплексов (см. таблицу 4.3, 2 слоя).

При дальнейшем увеличении набухания глины, молекулы воды образуют три слоя. ФРР Ca^{2+} с атомами кислорода (рисунок 4.8(e,f)) для различных ММТ показывает, что число молекул воды вокруг него (КЧ) находится в диапазоне

6,19-6,70 (см. таблицу 4.4, 3 слоя). Из рисунка 4.6 также видно, что в условиях трехслойной гидратации ММТ ионы Ca^{2+} в основном находятся в состоянии внешнесферного комплекса. В отличие от двухслойной гидратации, добавление ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} не повлияло на их КЧ, которое было практически таким же, как при наличии лишь одного иона Ca^{2+} . Возможно, это связано с тем, что при двухслойной гидратации глины гидратированный Ca^{2+} вытесняется в середину межпакетного пространства другими катионами с более крупными радиусами. При трехслойной гидратации между пакетами глины больше молекул воды. Поэтому отталкивание между катионами ослабляется за счет их разбавления молекулами воды, что приводит к увеличению взаимодействия Ca^{2+} с базальной поверхностью пакета минерала глины.

4.7 Динамика молекул воды в гидратной оболочке ионов

Принято считать, что при диффузии в жидкости атом или молекула длительное время колеблется возле положения равновесия и за время около 10^{-13} с прыжком изменяет свое положение. Имеются три модели, отличающиеся по расстоянию прыжка диффундирующей частицы. Рассмотрение структуры и стабильности гидратных оболочек катионов позволит лучше понять закономерности изменения коэффициентов их диффузии при различных условиях. В гидратной оболочке наблюдается ротация молекул H_2O . На рисунке 4.9 приведены кривые изменения расстояний между катионом и атомами $\text{O}_w(\text{O}_s)$ из их гидратной оболочки. При этом указанные кривые показывают одну из случайных реализаций перемещения диполей воды (O_w) относительно катиона или катиона (O_s) относительно выбранного атома поверхности пакета. Кажется очевидным, что скорость миграции катиона зависит от стабильности его гидратной оболочки.

Стабильность гидратной оболочки ионов, находящихся между пакетами ММТ, оценивали из расчетного времени пребывания H_2O в первой гидратной оболочке иона [177, 191]. Изменение расстояния между выделенными молекулами воды, с течением времени в последней 1 нс NVT-моделирования

Ca-ММТ, и ионами Ca^{2+} , были прослежены при двухслойной гидратации глины.

Результаты расчетов показывают, что в состоянии внешнесферного комплекса молекулы воды ($\text{Ca-O}_w(1-8)$ на рис. 4.9(a)) могут оставаться в первой гидратной оболочке ионов Ca^{2+} не менее 70 пс, а замена всех исходных молекул H_2O происходит за время более 1 нс. Когда одна молекула воды выходит из первой гидратной оболочки, её заменяет другая, что сохраняет 8 молекул в координационной сфере вокруг Ca^{2+} . O_w выходит из ближнего окружения иона и переходит на вторую гидратную оболочку или переходит к другому иону (потеря полной связи с выделенным ионом).

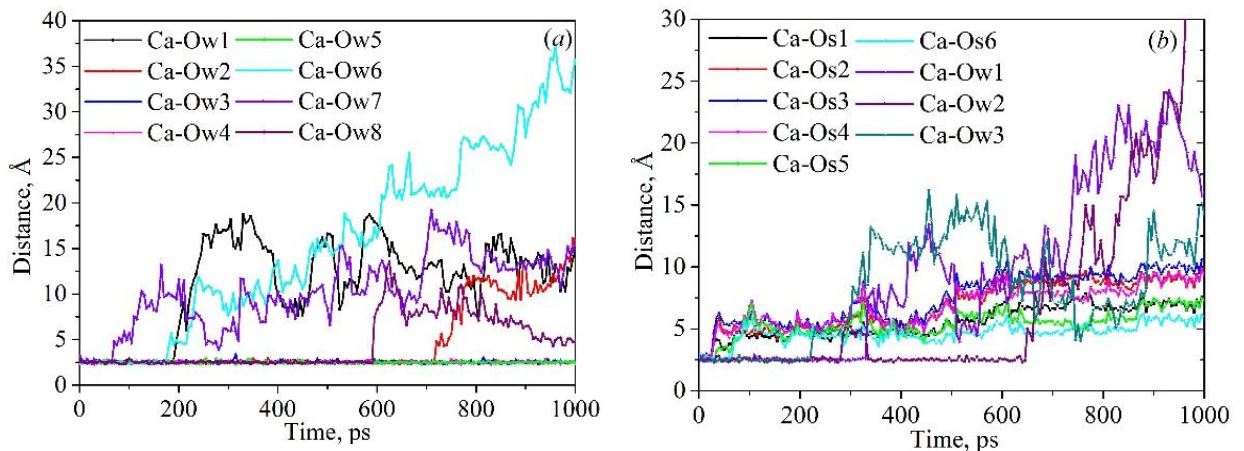


Рисунок 4.9 – Время пребывания O_s и O_w в первой гидратной оболочке Ca^{2+} в условиях двухслойной гидратации Ca-ММТ.

Очевидно, что чем чаще происходит замена молекул воды, тем меньше средняя эффективная масса гидратированного иона и больше его коэффициент диффузии. Время пребывания H_2O во внутрисферном комплексе ($\text{Ca-O}_w(1-3)$ на рис. 4.9(b)) находится в диапазоне 220-640 пс. Напротив, атомы кислорода поверхности пакета глины ($\text{Ca-O}_s(1-6)$ на рис. 4.9(b)) находится в составе гидратной оболочки ионов Ca^{2+} всего 25-70 пс. Это намного меньше времени пребывания H_2O в гидратной оболочке катиона. Это означает, что Ca^{2+} перемещается относительно поверхности пакета минерала с 3 молекулами H_2O . Синхронное перемещение всех шести O_s означает перемещение от базальной поверхности пакета ММТ. Логично предположить, что при изменении расстояния до 4 или 5 атомов O_s наблюдается также перемещение катиона

относительно базальной поверхности. При этом катион движется по круговой траектории относительно оси, проходящей через неподвижные атомы. Также моделировали прочность гидратной оболочки ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , одновременно находящихся в межпакетном пространстве ММТ. Ионы Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} выбирали случайным образом и помечали расстояние до молекул воды, находящихся в первой гидратной оболочке ионов, а также до атомов кислорода на поверхности пакета глины. При этом рассматривали модель глины Ca/Sr/Ba-ММТ, содержащую двухслойную гидратацию. На рисунке 4.10 показана динамика атомов кислорода в гидратных оболочках 3 ионов. Из-за ограниченного масштаба пространства расчетной ячейки катион Sr^{2+} оказался на краю расчетной ячейки. Стабильность гидратной оболочки Ca^{2+} изменилось после замены части противоионов Ca^{2+} на Sr^{2+} и Ba^{2+} . Время пребывания молекул воды в первой гидратной оболочке Ca^{2+} ($\text{Ca-O}_w(1-8)$ на рис. 4.10(a)) увеличивается до 300 пс, тогда как для замены второго H_2O из гидратной оболочки требуется еще 500 пс. Поэтому можно утверждать, что время ротации H_2O из гидратной оболочки составляет 300-500 пс. В этом случае гидратная оболочка катиона очень стабильна и непосредственный контакт катиона с поверхностью глины затруднен. Время пребывания Sr^{2+} на поверхности пакета глины превышает 1000 пс, а ионов Ba^{2+} - от 680 и более 1000 пс (рис. 4.10(b-c)). Напротив, время пребывания молекул воды в первой гидратной оболочке находится в диапазоне: Sr^{2+} - 200-280 пс и Ba^{2+} - 60-420 пс.

Снижение энергии гидратации, из-за увеличения ионного радиуса Sr^{2+} и Ba^{2+} , делает их менее связанными с межпакетными молекулами воды и более склонными к адсорбции в углублениях гексагональной формы, образованных тетраэдрами на базальной поверхности пакета минерала. Из рисунка 4.10 видно, что во внутрисферном комплексе смена атомов в гидратной оболочке катиона происходит быстрее, чем из оболочки внешнесферного комплекса. При этом время смены атома кислорода O_w на рисунке 4.10(a) значительно больше, чем на рисунке 4.9(a). Это означает, что при наличии в глине смеси катионов миграционные процессы ослабляются относительно процессов в Ca-ММТ.

Рассмотрение кривых на рисунках 4.7 и 4.8 показывает, что в соответствии с соотношением масс молекулы воды более подвижны, чем катионы. Следует заметить, что графики на рис. 4.7 и 4.8 показывают расстояние между катионом и атомом кислорода выбранной молекулы воды, которые связаны с динамикой смены молекул воды в гидратной оболочке.

При мгновенном прыжке катиона из гидратной оболочки почти синхронно должны изменяться расстояния между катионом и хотя бы половиной атомов из гидратной оболочки. На рис. 4.7(b) видно, что за период 20-60 нс изменяется расстояние между катионом Ca^{2+} и пятью поверхностными атомами кислорода внутрисферного комплекса. Очевидно, что это первый этап отрыва катиона от базальной поверхности. На втором этапе, происходящим в период 400-500 нс, все 6 поверхностных атомов кислорода уходят из первой гидратной оболочки катиона – катион двумя прыжками полностью отрывается от поверхности пакета глины. Аналогичная картина наблюдается для внутрисферного комплекса Ba^{2+} , приведенного на рис. 4.8(c). В момент 660 нс расстояние между Ba^{2+} и четырьмя поверхностными атомами кислорода синхронно изменяются. Этот прыжок Ba^{2+} с четырьмя молекулами воды, не входившими ранее в гидратную оболочку, также представляет собой первый этап отрыва катиона от базальной поверхности пакета.

Во внешнесферных комплексах Ca^{2+} , при ротации молекул воды в гидратной оболочке, как в Ca-ММТ, так и в Ca/Sr/Ba-ММТ, в течении расчетного времени, не наблюдается прыжка катиона из гидратной оболочки. Это связано с тем, что формирование или разрушение гидратной оболочки иона связана с переносом заряда между ионом и молекулами воды [207]. Этот процесс аналогичен формированию химической связи, на формирование или разрушение которых требуется время $10\text{-}10^4$ фс [208]. Поэтому одновременный отрыв всех молекул воды гидратной оболочки от катиона маловероятен из-за низкой вероятности появления необходимой по энергии флуктуации тепловых колебаний катиона. Можно предположить, что миграция катиона с гидратной оболочкой связана с перемещением в область, из которой выпрыгнула

молекула воды из второй гидратной оболочки. Расстояние такого перемещения не превышает расстояние прыжка молекул из второй гидратной оболочки.

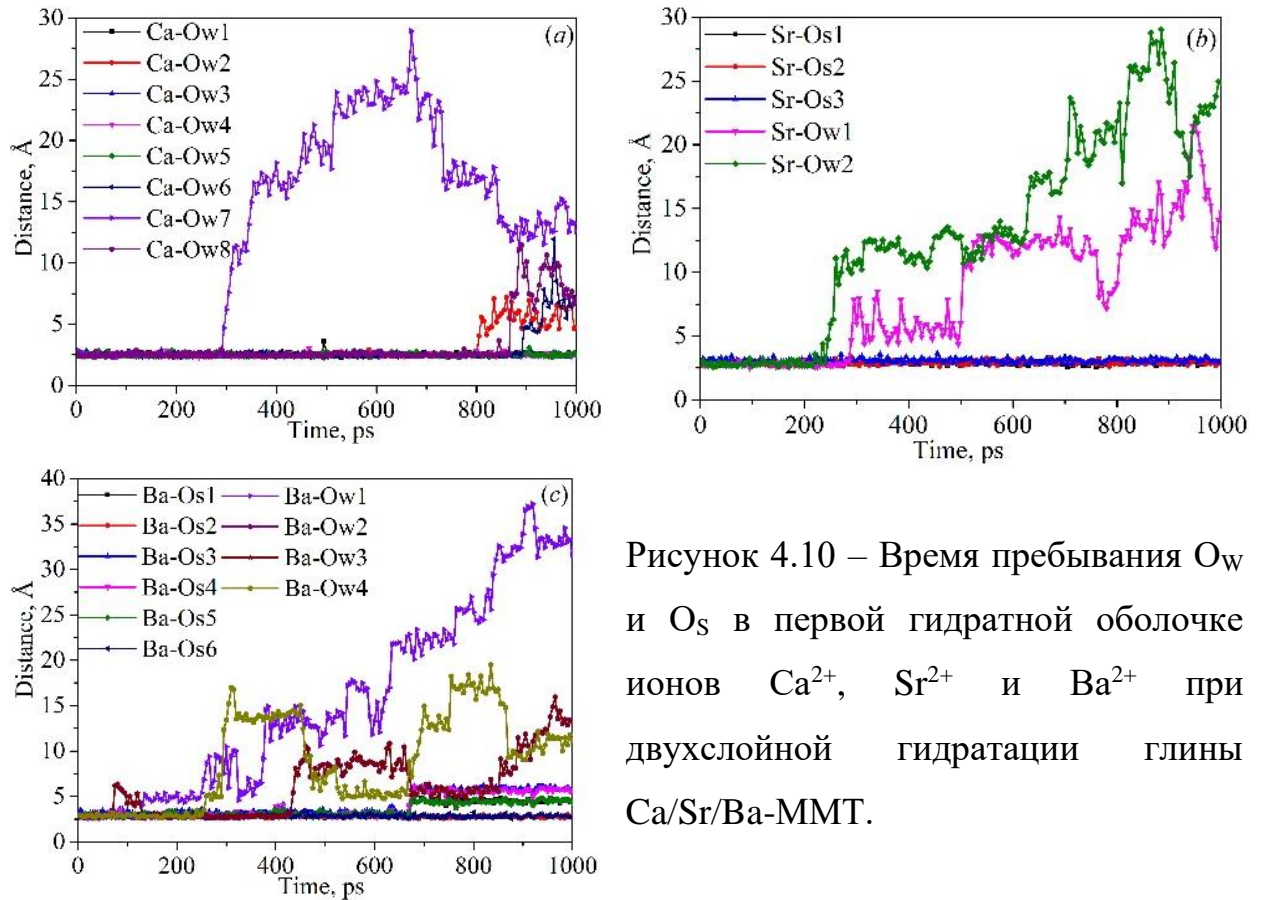


Рисунок 4.10 – Время пребывания O_w и O_s в первой гидратной оболочке ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} при двухслойной гидратации глины Ca/Sr/Ba-MMT.

Катион Sr^{2+} оказался на краю расчетной ячейки и поэтому анализ кривых на рис. 4.9(b) малоинформативен. Результаты, приведенные на рисунке 4.10 согласуются с данными таблицы 4.1. При смене части Ca^{2+} на Sr^{2+} или Ba^{2+} наблюдается незначительное увеличение межпакетного расстояния ММТ, при всех степенях гидратации глины. При этом адсорбция части Sr^{2+} и Ba^{2+} к базальной поверхности пакета уменьшает эффективную ширину пространства, в котором возможна диффузия катионов. Поэтому наблюдается уменьшение скорости миграции частиц в межпакетном пространстве ММТ.

4.8 Выводы по главе 4

1. Путем MD моделирования на основе четырех разных моделей замены части Ca^{2+} на ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} в Са-ММТ получены закономерности их гидратации и набухания, подвижности межпакетных частиц и их распределения в межпакетном пространстве минерала.

2. Общая тенденция набухания и слоистая структура межпакетного распределения частиц одинаковы для ММТ, содержащего Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} . Однако, при одинаковом количестве H_2O , чем больше радиус ионов, находящегося в межпакетном пространстве, тем больше набухание. Коэффициент диффузии H_2O увеличивается, по мере увеличения числа слоев H_2O между пакетами минерала или наличия ионов Sr и Ba, имеющих больший чем у Са радиус, в ряду Са-ММТ, Са-Ba-ММТ, Са-Sr-ММТ, Са-Sr-Ba-ММТ. Нарушение закономерности для Са-Ba-ММТ может быть обусловлено тем, что Ba^{2+} со слабой гидратацией сильнее взаимодействует с поверхностью пакета глины, чем с H_2O . Молекулы воды больше взаимодействует с Ca^{2+} , имеющем максимальную энергию гидратации. Во всех случаях энергия гидратации ионов и коэффициенты диффузии в ММТ значительно ниже, чем в свободной воде.

3. В состоянии однослойной гидратации глины все исследованные катионы образуют внешнесферные комплексы. При двухслойной гидратации глины Ca^{2+} склонен к образованию внешнесферных комплексов, в то время как ионы Sr^{2+} и Ba^{2+} преимущественно образуют внутрисферные комплексы. Однако при дальнейшем увеличении числа молекул воды увеличивается взаимодействие Ca^{2+} с базальной поверхностью пакета минерала ММТ.

4. Для Са-ММТ существует энергетический барьер для набухания от 144 до 164 молекул H_2O . Для глин, содержащих Sr^{2+} , Ba^{2+} , такого барьера не наблюдается. Катионы с энергией гидратации, большей чем у радионуклидов, подавляют их диффузию в ММТ из-за выдавливания катионов радионуклидов к базальной поверхности пакета минерала.

ГЛАВА 5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ Na⁺ В СМЕСИ КАОЛИНИТ, БЕНТОНИТ, ВЕРМИКУЛИТ

Следует учитывать, что длительный контакт глины с САО и ВАО приводит к радиационному разрушению минералов глин. Систематическому изучению смесей глин, подвергшихся радиационному разрушению, посвящено ограниченное количество публикаций. Поэтому экспериментально изучали распространение Na⁺ через смесь, подвергшуюся радиационному воздействию излучением ⁶⁰Со. При этом возникает вопрос, какая поглощенная доза приводит к ощутимому изменению коэффициента диффузии и ёмкости катионного обмена.

5.1 Модель миграции радионуклидов через глину

Согласно современным представлениям о процессе переноса радионуклидов в глине, миграция ионов происходит вследствие микрофльтрации и диффузии. Микрофльтрация, обусловленная гидравлическим градиентом, является быстрым механизмом распространения вещества в пористой среде. При малых скоростях микрофльтрации особенно важен молекулярно-диффузионный перенос. В результате молекулярной диффузии происходит перемещение радионуклидов из областей с более высокой концентрацией в области с меньшей концентрацией.

При моделировании, как правило, изучается диффузия ионов между пакетами минерала глины. В реальной системе можно выделить следующие траектории диффузии катионов в смеси водного раствора и пакета глины: по порам между глинистыми частицами, по поверхности глинистых частиц, через глинистые частицы в межпакетном пространстве [209]. Соотношение величин трех потоков зависит от плотности упаковки глинистых частиц [210].

Защитное действие смеси глин связано с двумя процессами: диффузией и сорбцией (удерживанием) радионуклидов. Для оценки скорости миграции радионуклидов через глину можно использовать одномерное уравнение диффузии. Эффективный коэффициент диффузии в глине, в установившемся режиме, складывается из коэффициентов диффузии в порах между глинистыми

частицами (p), в поверхностном слое глинистых частиц (s), внутри частиц глины (in) и связан с коэффициентом диффузии иона в чистой воде [211, 212]:

$$D_e = \left(\varepsilon_p \frac{\delta_p}{\theta_p^2} + \varepsilon_s \frac{\delta_s}{\theta_s^2} + \varepsilon_{in} \frac{\delta_{in}}{\theta_{in}^2} \right) D_w, \quad (5.1)$$

где δ - степень сужения, θ – извилистость, ε - пористость, D_w – коэффициент диффузии катионов в чистой воде.

При изоляции радионуклидов необходимо учитывать изменение их концентрации за счет радиоактивного распада и микрофльтрационного движения водного раствора радионуклидов. При этом направления диффузии и микрофльтрации могут не совпадать. На переднем фронте диффузии происходит сорбция катионов в глинистый минерал, что уменьшает концентрацию катионов в растворе и воспринимается внешним наблюдателем как замедление процесса диффузии [213]:

$$\frac{\partial C_p(x,t)}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_p(x,t)}{\partial x^2} \pm u_x \frac{\partial C_p(x,t)}{\partial x} - \frac{\rho_w}{\varepsilon} \frac{D'_{in}}{2\sqrt{t}} - \lambda C_p(x,t), \quad (5.2)$$

где C – концентрация радионуклида в растворе; D_a – кажущийся коэффициент диффузии радионуклида в растворе, м²/с; D_{in} – коэффициент диффузии в минерале глины; u_x – проекция скорости перемещения радионуклида через глину вместе с микропотоком воды, м/с; λ – постоянная радиоактивного распада, с⁻¹; t – время, с; ε - пористость.

Зачастую уравнение (5.3) записывают в виде:

$$\frac{\partial C_p(x,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C_p(x,t)}{\partial x^2} \pm u_x \frac{\partial C_p(x,t)}{\partial x} - \lambda C_p(x,t). \quad (5.3)$$

Значение коэффициента распределения K_d , зависящее от концентрации ионов в растворе, может быть определено по экспериментальным данным [214]:

$$K_d = \frac{Q}{A} = \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) \frac{V}{M}, \quad (5.4)$$

где Q и A - массовая концентрация (в мг/г) в сорбенте и концентрация в растворе (в мг/мл) в состоянии равновесия; C_0 и C - начальная и равновесная концентрации в растворе; V - объем жидкости, мл; M - масса сорбента, г.

Интерес представляет возможность определять значение K_d для смеси глин, если известны значения K_d для компонентов. В предположении отсутствия взаимного влияния компонентов K_d смеси является взвешенной суммой значений K_d компонентов [215]:

$$K_{d\text{ mix}} = \sum m_i K_{d(i)}, \quad (5.5)$$

где m_i – массовая доля i -ой глины в барьерном материале.

Формула (5.5) не справедлива, если взаимодействующие минералы имеют некоторую растворимость, например, вследствие взаимодействия между твердыми и растворенными видами [216].

Пространственное распределение, по градиенту концентрации, разных радионуклидов в уплотненном слое смеси из различных глин можно оценивать в соответствии с формулой, приведенной в работе [43]:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2\sqrt{\pi D_a t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right), \quad (5.6)$$

где D_a – кажущийся коэффициент диффузии (apparent diffusion coefficient) катиона в глине, $\text{м}^2/\text{с}$; C – концентрация катиона, м^{-3} ; t – время, с; x – расстояние от поверхности РАО, м; C_0 – количество катиона в поверхностном слое РАО в момент времени $t = 0$ (плоскость $x = 0$), м^{-3} .

5.2 Современная модель сорбции катионов в глине

В целом для подгонки и моделирования экспериментальных результатов использовалась модель 2SPNE SC/CE. Параметры модели сорбции были определены путем анализа экспериментальных данных. Емкости сайтов и константы протолиза ($\log K_{\text{protolysis}}$) модели 2SPNE SC/CE представлены в таблице 5.1 и не изменялись в ходе модельных расчетов.

Реакция катионного обмена между пакетами и на границе адсорбции должна быть наиболее важной в экспериментах по диффузии. Адсорбция ионов Na^+ на ММТ через реакцию катионного обмена представляет собой:



где $\equiv X$ - отрицательно заряженный катионообменный участок (т.е. планарный участок), M^+ - любой моновалентный катион.

Коэффициент селективности (K_{GT}) был определен следующим образом:

$$K_{GT} = \frac{(\equiv XNa) \cdot \{M^+\}}{(\equiv XM) \cdot \{Na^+\}}, \quad (5.8)$$

где символы в $()$ и $\{\}$ обозначают эквивалентную долю в твердой фазе и активность ионов в растворе, соответственно.

Таблица 5.1. Емкости сайтов и константы протолиза в 2SPNE SC/CE.

Тип активного центра	Обменная ёмкость	Литература
$\equiv X$	1,08 экв·кг ⁻¹	[217]
$\equiv S^S OH$	$2,0 \cdot 10^{-3}$ моль·кг ⁻¹	[218]
$\equiv S^{W1} OH$	$4,0 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹	[218]
$\equiv S^{W2} OH$	$4,0 \cdot 10^{-2}$ моль·кг ⁻¹	[218]
Реакция	$\log K_{\text{протолиз}}$	Литература
$\equiv XNa + H^+ \rightleftharpoons \equiv XH + Na^+$	0,10	[217]
$\equiv S^S OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^S OH_2^+$	4,5	[218]
$\equiv S^S OH \rightleftharpoons \equiv S^S O^- + H^+$	-7,9	[218]
$\equiv S^{W1} OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W1} OH_2^+$	4,5	[218]
$\equiv S^{W1} OH \rightleftharpoons \equiv S^{W1} O^- + H^+$	-7,9	[218]
$\equiv S^{W2} OH + H^+ \rightleftharpoons \equiv S^{W2} OH_2^+$	6,0	[218]
$\equiv S^{W2} OH \rightleftharpoons \equiv S^{W2} O^- + H^+$	-10,5	[218]

Значения $\log K_{GT}$ были определены для соответствия области плато края адсорбции с значениями pH, характерными для кислых сред. Константа поверхностного комплексообразования (K_C) может быть определена на основе реакции комплексообразования на поверхности:



В модели неэлектростатического поверхностного комплексообразования K_C определяется следующим образом:

$$K_C = \frac{[\equiv SONa] \cdot \{H^+\}}{[\equiv SOH] \cdot \{Na^+\}}, \quad (5.10)$$

где символы в пределах « $[]$ », « $\{ \}$ » представляют активность поверхностного материала, которая равна концентрации поверхностного материала вещества.

5.3 Экспериментальная установка для определения барьерных свойств уплотненного пакета облученной и природной глин

Экспериментальные исследования дополняют и позволяют верифицировать результаты моделирования. Для верифицирования данных моделирования был собран экспериментальный стенд для определения коэффициента диффузии через слой уплотненной смеси глин. Принципиальная схема экспериментального стенда приведена на рисунке 5.1,*a*. Внешний вид экспериментальной установки приведен на рисунке 5.1,*b*. Основу установки составляет диффузионная ячейка, в которой находится уплотненный слой смеси глин. Слой смеси глин, содержащий каолинит, бентонит, вермикулит, располагался между двумя дисками из мелкой сетки, накладываемый на перфорированные торцы ячейки цилиндрической формы. С каждой стороны ячейки предусмотрены по одной проточной камере. Камеры контактируют со слоем глины, а через камеры прокачивается раствор соли.

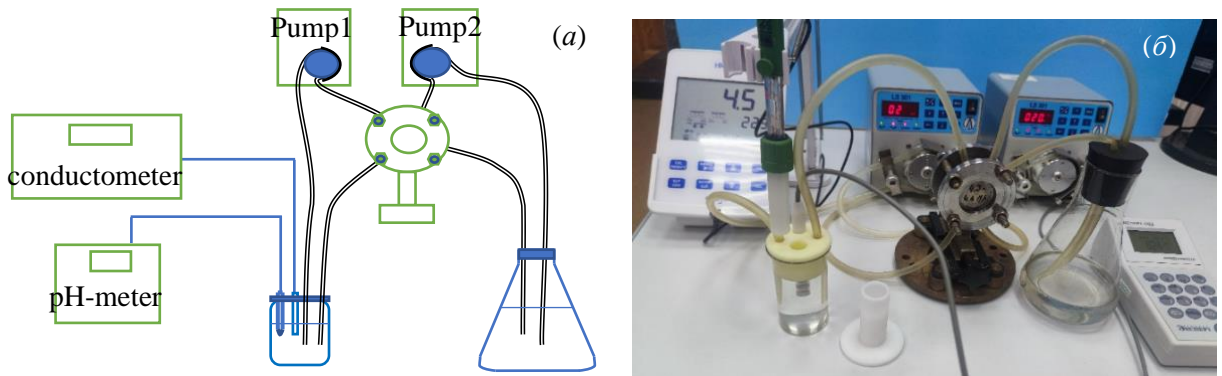


Рисунок 5.1 – Измерительный стенд. *a* - схема, *b* - внешний вид.

Использовали два перестальтических насоса LS-301, с помощью которых периодически прокачивали жидкости со скоростью 0,16 л/мин. При этом происходит периодическое выравнивание концентраций растворов, находящихся в разных точках обоих замкнутых контуров прокачки водных растворов. По первому контуру прокачивается водный раствор NaCl, а во вторую в начале измерения заливали дистиллят.

Схема диффузионной ячейки, выполненной из нержавеющей стали,

приведен на рисунке 5.2. Ячейка имела разборную конструкцию, между половинками которой закладывали навеску глины. Две половинки стягивали болтами с помощью фланцев, накладываемых с внешней стороны ячейки. После сборки, с навеской глины весом 4-5 гр, измерительная ячейка выдерживалась в течении 3-4 дней в дистилляте объемом 500 см³. При этом глина насыщалась водой и набухала, а из глины выходили излишние соли.

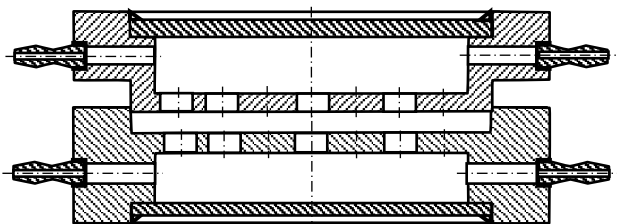


Рисунок 5.2 – Эскиз диффузионной ячейки из нержавеющей стали

В диффузионной ячейке замкнутые контуры по дистилляту и раствору соли соприкасаются через уплотненный слой глины, зажатый между двумя перфорированными торцами половинок цилиндрической формы. К перфорированным торцам ячейки примыкают контактные емкости для дистиллята и раствора. Объем дистиллята в емкости для измерения концентрации и кислотности раствора, в который диффундируют катионы натрия составлял 124,4 см³, а раствора соли - 500 см³ с концентрацией NaCl (х.ч.) в растворе 74 гр/л. При измерениях периодически компенсировали потери дистиллята в измерительной ячейке, происходящей за счет испарения воды через отверстия для ввода датчиков рН-метра и кондуктометра.

5.4 Подготовка смесей глин к исследованиям

Экспериментально изучали коммерческую смесь глин, выпускаемой ООО «ПИК» Красноярского края. Испытания этой смеси глин в Лаборатории Контроля Аналитического центра «Радиоаналитика» показали, что массовая доля Al₂O₃ составляет 21,10%, Fe₂O₃ – 3,85%, SiO₂ – 49,70%. Однако эта смесь глин содержит большое количество камней размерами 1-3 мм. Поэтому из смеси выделяли фракцию глины путем гравитационного разделения в воде.

Оказалось, что кроме минерала глины (43,6% по весу), смесь содержит камни диаметром 1-3 мм (15,7% по весу), песок (SiO_2) с частицами, имеющими размеры менее 0,5 мм (40,7% по весу). Минимальный размер частиц песка не превышал 10 мкм.

Для фракционирования смеси использовали дистиллят, а все получаемые растворы смешивались с выделяемой фракцией глины. Полученную пульпу сушили в сушильном шкафу при температуре 75°C . Сушеную глину, содержащего весь минеральный состав исходной смеси, размалывали в шаровой мельнице и тщательно перемешивали. После очистки глины от посторонних составляющих повторно проводили спектральный анализ в центре коллективного пользования ТГУ на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP7400Duo по утвержденной методике. Полученный при этом состав оксидов приведен в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Содержание оксидов в смеси глин, %

Оксиды	Процентное содержание
SiO_2	$55,78 \pm 0,89$
Al_2O_3	$25,51 \pm 1,28$
Fe_2O_3	$2,47 \pm 0,35$
MgO	$0,77 \pm 0,18$
CaO	$0,44 \pm 0,14$
Na_2O	$< 1,0$
K_2O	$1,84 \pm 0,39$
TiO_2	$0,71 \pm 0,13$
S^*	$0,03$

По используемой методике спектрального анализа также предусмотрен контроль оксидов марганца и фосфора, содержание которых не превышало: MnO – менее $0,02 \pm 0,01\%$, P_2O_5 - менее $0,10 \pm 0,02\%$. Потери массы при прокаливании составляют 11,32%. Очевидно, что потеря массы глины происходит за счет испарения межпакетной (кристаллической) воды. Пересчет по массе показывает, что это количество испарившейся воды соответствует однослойной гидратации минералов смеси глин.

Очищенная фракция глины также может содержать мелкую фракцию

песка, не разделяемую от глины гравитационным методом. Для оценки остаточного количества песка в глине проводили рентгено-дифракционный анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S навески очищенной глины и самой мелкой фракции песка. Спектры рентгеновской дифракции приведены на рисунке 5.3.

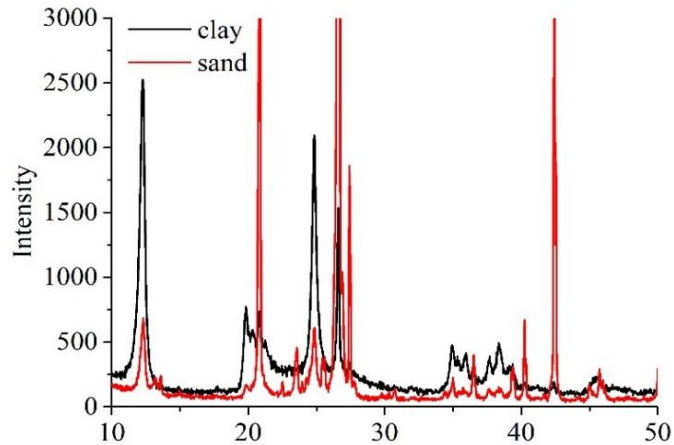


Рисунок 5.3 – Дифрактограмма очищенной смеси глин

Максимальные амплитуды дифракционных пиков составляют: для образца глины – 2524 на угол $12,28^\circ$, которая для образца мелкого песка, без учета подложки в 140 относительных единиц, составляет 650. Амплитуда пика на угол $26,59^\circ$ для образца мелкого песка равна 35 654, которая в образце глины не превышает 1500. Поэтому логично предположить, что дифракционный пик на угол $12,28^\circ$ относится к глине, на угол дифракции $26,59^\circ$ - к песку. Наличие пиков глины в образцах песка свидетельствует о наличии глины в образце мелкого песка и наоборот. При условии, что концентрация пропорциональна амплитуде пика, содержание мелких фракций песка в очищенной глине не превышает $1500 \cdot 100 / 35\ 654 = 4,2\%$ от массы глины. Также по пику $12,28^\circ$, принадлежащему глине, можно утверждать, что содержание глины во фракции песка (потери глины при очистке) не превышает $(640-140) \cdot 100 / 2400 = 20\%$ от массы выделенной самой мелкой фракции песка. Масса мелкой фракции песка составляла 700 гр, при массе 4800 гр первичной не фракционированной смеси. Это позволяет предполагать, что потеря глины, не разделяемой от мелкой фракции песка гравитационным методом, составляла около 7%.

Для определения состава межпакетных катионов, в соответствии с ГОСТ 28177-89, навеску глины массой 1 гр обрабатывали 100 см³ 1 нормальными растворами NH₄Cl (для вытеснения катионов Na⁺, K⁺) – проба №1 и NaCl (для вытеснения Ca²⁺, Mg²⁺) – проба №.2. Также анализировали раствор, продиффундировавший через глину – проба №3. Полученные растворы и раствор из измерительной ячейки анализировали с помощью оптической спектрометрии на атомно-эмиссионном спектрометре iCAP 6300 в центре коллективного пользования ТПУ. В таблице 5.3 приведено содержание элементов, которые могут находиться в межпакетном пространстве использованной глинистой смеси. Ионы Ni, Cu, Fe определяли для оценки возможной коррозии в насыщенном растворе NaCl нержавеющей стали, из которой изготовлена диффузионная ячейка.

Таблица 5.3. Содержание элементов в растворах, мг/л

№ пр.	Na	K	Mg	Ca	Ni	Cu	Fe
NH ₄ Cl	104,5	16,72	45,35	102,6	менее 0,0001	0,0013	менее 0,0001
NaCl	более 2500	38,37	38,04	92,37	менее 0,0001	0,0216	0,2737
Фильтрат	1290	57,65	3,321	18,34	0,0043	менее 0,0001	менее 0,0001

Данные таблицы 5.3 показывают, что использованная для экспериментальных исследований глинистая смесь содержит следующие противоионы: Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺. Большая часть противоионов, при диффузии NaCl через слой глины, оказываются в диффузионной ячейке.

5.5 Распространение Na⁺ через уплотненный слой природной глины

Вес навески сухой глины, использованной в экспериментах по определению коэффициента диффузии, составлял 5,16 гр при толщине 3,2 мм уплотненного слоя глины и внутреннем диаметре диффузионной ячейки 30 мм. Отсюда следует, что плотность уплотненного слоя сухой глины, выполняющего функцию барьера, составляет 2,28 гр/см³.

Периодически измеряли соленость и кислотность раствора путем ввода измерительных датчиков на время 10-15 мин в емкость для дистиллята (измерительная ячейка). Измерения проводили один раз в сутки. Использовали следующие поверенные приборы 2022 года выпуска: электронный кондуктометр Эксперт-002 и рН-метр HANNA Edge. На рисунке 5.4 приведены графики изменения, с течением времени диффузии через уплотненный слой природной глины, концентрации Na^+ и рН раствора в измерительной ячейке.

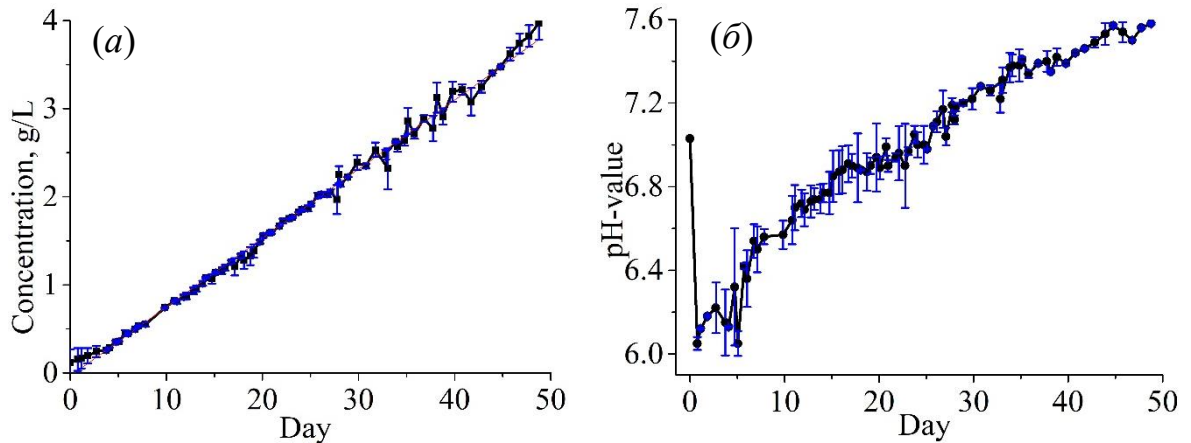


Рисунок 5.4 – Концентрация ионов Na^+ (a) и рН (b) в ячейке

Практически все данные по концентрации укладываются на одну прямую в промежуток времени от 5 до 50 суток от начала измерений.

На начальном этапе в измерительной ячейке скачком до 10 раз увеличивается концентрация свободных ионов H^+ . Это, скорее всего, связано с выходом катионов из глины в дистиллят и связыванием некоторой части ионов гидроксида молекул воды в дистилляте. В дальнейшем увеличение рН связано с диффузией через глину ионов H^+ против градиента концентрации Na^+ . Градиент рН ориентирован встречно градиенту концентрации Na^+ , так как рН в 1 нормальном водном растворе Na^+ составляет 6.45.

Исходный раствор, из которого через слой глины диффундировал катион Na^+ в дистиллят, имел концентрацию 74 г/л. Высокие показания кондуктометра обусловлены тем, что заводская калибровка кондуктометра «Эксперт-002» получена с помощью прилагаемой к прибору ячейки объемом 1 см³. Мы измеряли содержание Na^+ в измерительной ячейке другой геометрии и объемом

100 см³. Поэтому данные измерений в экспериментальной ячейке пересчитывались с помощью калибровочной кривой для этой ячейки. Полный объем дистиллята, находящийся в измерительной ячейке, шлангах и диффузионной ячейке, составлял 124,4 см³. Калибровочная кривая для измерительной ячейки приведена на рисунке 5.5. Экспериментальные точки были интерполированы с помощью полинома в программе Origin.

С помощью этого графика данные о концентрации в измерительной ячейке пересчитывали в абсолютные величины. Коэффициент диффузии ионов натрия оценивали по полученной нами расчетной формуле.

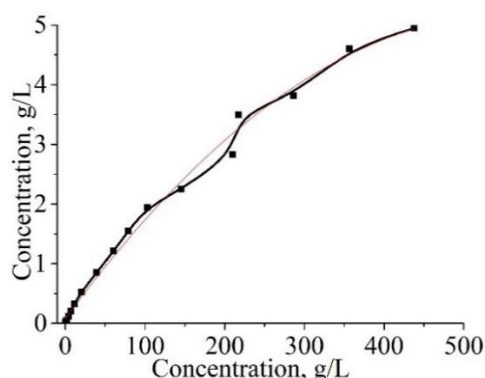


Рисунок 5.5 – Калибровочная кривая измерительной ячейки

5.6 Исследование распространения Na⁺ через облученную глину

Сравнивали значения емкости катионного обмена (ЕКО) и коэффициента диффузии катионов Na⁺ для природной глины и глины, облученной гамма-излучением радионуклида ⁶⁰Со. Облучение проводили до достижения поглощенной дозы значения 0,3 МГр. Неравномерность интенсивности γ -излучения по объему мишени, спадающая в веществе по экспоненциальному закону, при попарно встречном установлении нескольких источников не превышала 20% в центре облучаемого образца. При этом в уплотненном до плотности 1,4 г/см³ слое глины поглощалось 60% излучения.

После облучения глина в течение 15 дней выдерживалась при температуре 50°C для очистки от продуктов радиолитического распада этилового спирта. Этиловый спирт используется для проведения профилактических работ в капсуле с ⁶⁰Со цилиндрической формы, ориентированной вертикально. Доступ

в закрываемой крышкой замкнутый объем осуществляется через верхний торец цилиндра. Длительный нагрев облученной глины до 50°C не может повлиять на выводы по результатам оценки времени защитного действия (ВЗД) инженерного барьера безопасности, так как захоронения РАО нагреваются до более высоких температур. Следует отметить, что «отжиг» глины наблюдается при температурах более 150°C [123].

На рисунке 5.6 приведены кривые изменения концентрации катиона Na^+ и величины рН в растворе измерительной ячейки, при диффузии катиона через уплотненный слой облученной глины.

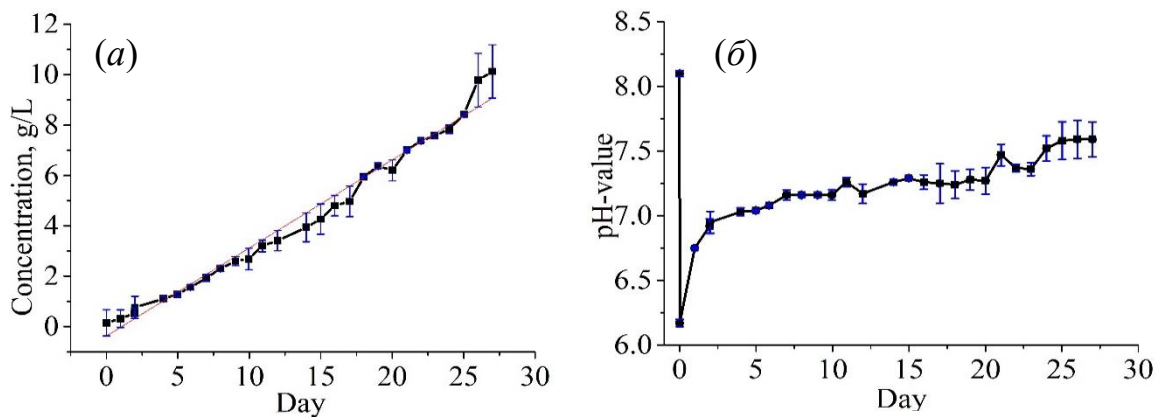


Рисунок 5.6 – Концентрация Na^+ , прошедшего через облученную глину

Видно заметное отличие графиков, приведенных на рисунках 5.4(б) и 5.6(б). Эти отличия, скорее всего, связаны с наличием точечных дефектов минерала и выходом некоторого количества ионов в межпакетное пространство.

5.7 Обработка экспериментальных данных

5.7.1 Расчет коэффициента диффузии по экспериментальным данным

Коэффициент диффузии катионов натрия через слой глины оценивали из I закона Фика, записанным в дискретной форме. Изменение количества ионов в измерительной ячейке составляет $\Delta N_{\text{и}} = J \cdot S \cdot \Delta t$, а величина $\text{grad}C$ равна $\Delta C_{\text{д}} / \Delta x$ – концентрация катионов с разных сторон слоя глины в диффузионной ячейке. С другой стороны, изменение количества катионов в измерительной ячейке, за некоторое время Δt , равно $\Delta N_{\text{и}} = \Delta C_{\text{и}} \cdot V_{\text{и}}$. Поэтому справедливо:

$$\Delta C_{и} \cdot V_{и} = D_a \frac{\Delta C_{д}}{\Delta x} \cdot S \cdot \Delta t. \quad (5.11)$$

Отсюда получаем расчетное выражение:

$$D_a = \frac{\Delta C_{и} \cdot V_{и} \cdot x}{\Delta C_{д} \cdot S \cdot \Delta t}. \quad (5.12)$$

Величины $\Delta C_{и}$ и $\Delta C_{д}$ определяли с помощью двух экспериментально определяемых значений концентраций катиона в измерительной ячейке и емкости для раствора, время между отсчетами которых отличалось на 10 дней. Величина D_a отличается от расчетных значений, получаемых с помощью Material Studio, так как учитывает все возможные траектории диффузии ионов.

5.7.2 Методика оценки емкости катионного обмена глины

Значение ЕКО определяли по методу Бобко-Аскинази-Алешину в модификации ЦИНАО, утвержденном в ГОСТ 17.4.4.01-84. Для этого проводили следующую последовательность действий.

- 1) Навеску глины помещали в стакан объемом 50 мл.
- 4) В стакан наливали 30 мл буферного 0,1 н. раствора хлорида бария (BaCl_2) (рН = 6,5) и тщательно перемешивали стеклянной палочкой.
- 5) Через 30 мин полученную суспензию фильтровали через воронку с сухим бумажным фильтром («синяя лента») в колбу объемом 500 мл.
- 6) Полного насыщения глины барием добивались путем приливания к навеске глины на фильтре буферный 0,1 н. раствор BaCl_2 порциями по 15 мл. Каждую последующую порцию раствора наливали после того, как предыдущая полностью проходила через фильтр. Обработку глины раствором BaCl_2 проводили до полного вытеснения обменных катионов - рН фильтрата становится равным исходному значению (рН = 6,5).
- 7) После насыщения барием, пробу глины на фильтре и фильтр промывали дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу.
- 9) Сухой фильтр с глиной помещали в колбу вместимостью 250 мл.
- 10) В колбу добавляли из бюретки 100 мл 0,05 н. раствора H_2SO_4 и

перемешивали в течении 10 мин.

- 12) Фильтровали полученный раствор через воронку с сухим бумажным фильтром («синяя лента») в колбу объемом 250 мл.
- 13) Отбирали пипеткой по 20 мл фильтрата в колбу объемом 100 мл.
- 15) Титровали 0,1 н. раствором NaOH до достижения pH = 8,3.
- 16) Проводили контрольное титрование. При этом отбирали пипеткой 20 мл исходного 0,05 н. раствора H₂SO₄ и перенесли в колбу объемом 100 мл; и титровали 0,1 н. раствором NaOH до достижения pH = 8,3.
- 17) Значение ЕКО, в мг экв/100 г глины, рассчитывали по формуле:

$$EKO = \frac{(V'_{NaOH} - V_{NaOH}) \cdot C_{ЭКВ} \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m}, \quad (5.13)$$

где V'_{NaOH} – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование 20 мл 0,05 н. раствора H₂SO₄ (контрольное титрование), мл;

V_{NaOH} – объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование 20 мл фильтрата (после добавления 0,05 н. раствора H₂SO₄ с глиной, насыщенной барием), мл;

V – общий объем раствора (количество 0,05 н. раствора H₂SO₄, прилитого к глине) (100), мл;

V_1 – объем фильтрата, взятого для титрования (20), мл;

$C_{эkv}$ – нормальная концентрация NaOH (0,1 н.);

100 – коэффициент пересчета на 100 г сухой глины;

m – навеска сухой глины, г;

$K_{Г}$ – коэффициент пересчета на абсолютно сухую глину.

5.7.3 Оценка эффективности использования барьерного материала

Природная глина используется, кроме как материала инженерного барьера безопасности захоронения РАО, также в качестве сорбента следовых количеств радионуклидного загрязнения из сточных вод. Адсорбенты и барьерные материалы можно охарактеризовать временем защитного действия, под которым понимается период времени, в течение которого концентрация

поглощенного компонента не изменяется на выходе из слоя адсорбента. ВЗД минералов глины толщиной 1 метр, находящегося при нормальных условиях, от коэффициента диффузии катионов оценивали с помощью формулы, приведенной в ГОСТ 26412–85:

$$t = \frac{l^2}{Z \cdot D \cdot 3600 \cdot 24 \cdot 365}, \quad (5.14)$$

где l – толщина минерала глины; Z – коэффициент, выбираемый из таблицы 5.3 в зависимости от допустимого выхода радионуклидов на чистую поверхность, выраженного в долях активности первоначального радиоактивного загрязнения, отн. ед; D – коэффициент диффузии катиона в уплотненном слое глины.

Таблица 5.3 Коэффициенты Z для расчета ВЗД материалов в зависимости от допустимого выхода РАО через барьер безопасности

Доля активности первоначального загрязнения, вышедшего на чистую поверхность	Z
10^{-2}	15
10^{-3}	25
10^{-4}	34

5.8 Обработка и анализ экспериментальных результатов

В таблице 5.4 приведены, определенные из полученных нами экспериментальных данных, коэффициенты диффузии катионов Na^+ , величины ЕКО и ВЗД природной и облученной гамма-излучением смеси глин, выпускаемой ООО «Пик». Методики получения и математической обработки экспериментальных данных описаны выше.

Таблица 5.4 Результаты экспериментальных исследований

Параметр	$D_a, \text{м}^2/\text{с}$	ЕКО, мг экв/100 г	ВЗД, лет
Природная глина	$6,75 \cdot 10^{-12}$	32,0	138,2
Облученная глина	$3,02 \cdot 10^{-11}$	34,8	30,88

Полученные нами данные экспериментальных исследований для смеси минералов невозможно сравнивать с результатами нашего моделирования. Это

связано с тем, что наше моделирование проводилось лишь для межпакетного пространства заданного минерала. Для моделирования процессов в уплотненном слое, содержащем смесь глин, необходим мощный суперкомпьютер, а в нашем распоряжении были лишь смесь глин и современный персональный компьютер с высокими параметрами. Однако результаты моделирования межпакетной диффузии катионов позволяют лучше понять механизмы миграции радионуклидов через уплотненный слой смеси глин.

5.9 Расчет толщины защитного слоя инженерного барьера безопасности захоронения радионуклидов

В ГОСТ Р 59968-2021 акцентируется, что в РАО атомных станций перечень радионуклидов, требующих контроля, включает: ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{54}Mn , ^{59}Ni , ^{63}Ni , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{94}Nb , ^{99}Tc , ^{129}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{94}Nb , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{125}Sb , ^{237}Np , ^{241}Am , изотопы U, Pu. Радионуклиды ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{238}Pu , ^{192}Ir , ^{125}I , ^3H , ^{226}Ra , отличаются по своим физико-химическим свойствам, вносят основной вклад в активность РАО. Радионуклиды ^{239}Pu , ^{241}Am , имеют большой период полураспада, и их содержание в начальный период размещения на хранение не вносит существенного вклада в суммарную активность. Однако, со временем долгоживущие радионуклиды определяют необходимое время хранения (связанная с потенциальной опасностью) ($T_{\text{ппо}}$) РАО, находящихся в пунктах подземного захоронения. При этом размещение РАО в хранилище должно происходить с учётом прогноза изменения $T_{\text{ппо}}$ РАО за счет накопления дочерних радионуклидов.

Согласно п. 2.2.4. ФЗ-190 захоронение РАО должно осуществляться так, чтобы не возлагать на будущие поколения необоснованное бремя, связанное с необходимостью обеспечения безопасности при обращении с РАО. При захоронении РАО в геологических слоях необходимо следовать следующим требованиям:

- загрязненные радионуклидами подземные воды не выходят на поверхность;
- радионуклиды не достигают до водозаборных скважин, расположенных поблизости к участку закачки радиоактивных растворов;

- радионуклиды не загрязняют месторождения полезных ископаемых;
- не нарушатся естественный режим течения подземных вод.

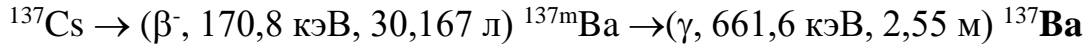
Радиоактивное излучение разрушает механические и физико-химические свойства материалов. Например, механическая прочность и структура МКФ матрицы для иммобилизации РАО не изменяются после внешнего облучения источником ^{60}Co до поглощенной дозы 2,8 МГр. Облучение высокоэнергетичными электронами до поглощенной дозы 100 МГр приводит к частичной дегидратации и аморфизации МКФ матрицы [219]. В то же время изменение скорости выщелачивания катионов из МКФ матрицы начинает проявляться уже при внешнем облучении дозой 55 кГр [220]. Известно, что для полной аморфизации (разрушения регулярной структуры) минерала монтмориллонита, находящейся в виде одиночной наночастицы размерами 40×80 нм, под электронным лучом с энергией 200 кэВ требуется от $3 \cdot 10^{10}$ до $6 \cdot 10^{10}$ Гр [221]. Однако, до сих пор нет данных по облучению глины возле порога поглощенной дозы, оказывающего влияние на барьерные свойства.

В соответствии с СП 2.6.1.2612-10 окончательное захоронение РАО в глинистые слои возможно для бетта-излучающих жидких НАО с предельной активностью $A_n = 10^3$ кБк/кг и САО с предельной активностью $A_c = 10^7$ кБк/кг. В соответствии с СП 2.6.1.2612-10 предельные значения удельной активности радионуклидов в отходах, для отнесения их к радиоактивным отходам составляют: $^{90}\text{Sr} - 0,49$ кБк/кг; $^{137}\text{Cs} - 1,1$ кБк/кг. В соответствии с СП 2.6.6.2572-2010, от радиационного контроля освобождаются отходы, у которых суммарная удельная активность менее 0,3 кБк/кг. Такие отходы могут захораниваться на полигонах промышленных отходов. Логично предположить, что за пределами ИББ концентрации радионуклидов не должны превышать 0,3 кБк/кг. Поэтому диапазон изменения активностей на внутренней и внешней границе ИББ подземного захоронения РАО составляет $0,3 - 10^7$ кБк/кг.

Активность РАО определяется вначале короткоживущими (периоды полураспада 30,167 лет – ^{137}Cs и 28,90 лет – ^{90}Sr), а в перспективе сотен лет – может определяться накоплением дочерних радионуклидов. При этом глина,

непосредственно контактирующая с РАО, практически полностью воспринимать энергию деления.

Рассмотрим цепи распада радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs до стабильных изотопов, для оценки суммарной выделяющейся при распаде энергии.



Постоянная радиоактивного распада $\lambda = \ln 2 / T_{0,5} = 7,286 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ для ^{137}Cs . Максимальная активность САО равна 10^7 кБк/кг. Поэтому максимальная концентрация ^{137}Cs в САО составляет $C_0 = A/\lambda = 10^{10}/7,286 \cdot 10^{-10} = 1,372 \cdot 10^{19}$ атом/кг. Отсюда, максимальная энергия распада 1 кг САО, содержащего ^{137}Cs , равна $E = 1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 0,832 \cdot 10^6 \cdot 1,372 \cdot 10^{19} = 1\,827\,284$ Дж/кг. Проводя аналогичные оценки для ^{90}Sr , получаем 5 876 208 Дж/кг.

Рассмотрим распределение радионуклидов в объеме ИББ, а также возможные разрушения глинистых смесей. За время распада радионуклиды из области захоронения САО расплываются по объему глины. Пространственное распределение радионуклидов в барьере безопасности захоронения РАО можно оценивать в соответствии с формулой (5.6).

Для радионуклидов в эту формулу также необходимо добавить множитель, учитывающий радиоактивный распад « $\exp(-\lambda t)$ » вещества в его источнике и расплывшимся пятне РАО. Заменим концентрацию на активность радионуклида. Перепишем формулу (5.6) с учетом зависимости активности радионуклида от его концентрации $A = C \lambda$:

$$A(x,t) = \frac{\lambda \cdot C_0 \cdot \exp(-\lambda t)}{2\sqrt{\pi \cdot D_a \cdot t}} \exp\left(-\frac{x^2}{a \cdot D_a \cdot t}\right). \quad (5.15)$$

Рассмотрим распределение активности нуклидов Cs по глубине глинистого слоя ИББ $A(x,t)$. Рассчитанные из формулы (5.15) величины активности радионуклида в барьерном слое, приведены в таблице 5.5 для условий: Cs ($T_{0,5}=30,167$ л - $\lambda=7,286 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$), $D_a=7,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $A_0=10^7$ кБк/кг.

Таблица 5.5. Распределение активности ($A(x,t)$, кБк/кг) ^{137}Cs в барьерном слое ИББ в разные моменты времени

x , м	$t=0,1$ л	$t=0,5$ л	$t=1$ г	$t=5$ л	$t=10$ л	$t=30$ л	$t=60$ л	$t=90$ л	$t=150$ л
0,01	1,69E+5	3,58E+5	4,75E+5	6,27E+5	4,59E+5	5,73E+4	1,57E+3	3,71E+1	1,79E-02
0,15	1,65E+5	3,51E+5	4,64E+5	6,13E+5	4,49E+5	5,61E+4	1,53E+3	3,63E+1	1,75E-02
0,3	1,54E+5	3,28E+5	4,34E+5	5,73E+5	4,20E+5	5,24E+4	1,43E+3	3,39E+1	1,64E-02
0,45	1,38E+5	2,93E+5	3,88E+5	5,12E+5	3,75E+5	4,68E+4	1,28E+3	3,03E+1	1,46E-02
0,6	1,18E+5	2,50E+5	3,31E+5	4,38E+5	3,21E+5	4,00E+4	1,09E+3	2,59E+1	1,25E-02
0,75	9,63E+4	2,04E+5	2,70E+5	3,57E+5	2,62E+5	3,27E+4	8,93E+2	2,11E+1	1,02E-02
0,9	7,52E+4	1,59E+5	2,11E+5	2,79E+5	2,04E+5	2,55E+4	6,97E+2	1,65E+1	7,96E-03
1,05	5,61E+4	1,19E+5	1,58E+5	2,08E+5	1,53E+5	1,90E+4	5,20E+2	1,23E+1	5,94E-03
1,2	4,00E+4	8,49E+4	1,12E+5	1,49E+5	1,09E+5	1,36E+4	3,71E+2	8,79E+0	4,24E-03
1,35	2,73E+4	5,79E+4	7,67E+4	1,01E+5	7,43E+4	9,27E+3	2,53E+2	6,00E+0	2,89E-03
1,5	1,78E+4	3,78E+4	5,00E+4	6,61E+4	4,84E+4	6,04E+3	1,65E+2	3,91E+0	1,89E-03
1,65	1,11E+4	2,36E+4	3,12E+4	4,12E+4	3,02E+4	3,77E+3	1,03E+2	2,44E+0	1,18E-03
1,8	6,62E+3	1,40E+4	1,86E+4	2,46E+4	1,80E+4	2,25E+3	6,14E+1	1,45E+0	7,01E-04
1,95	3,77E+3	8,00E+3	1,06E+4	1,40E+4	1,03E+4	1,28E+3	3,50E+1	8,28E-01	3,99E-04
2,1	2,05E+3	4,36E+3	5,77E+3	7,62E+3	5,59E+3	6,97E+2	1,90E+1	4,51E-01	2,18E-04
2,25	1,07E+3	2,27E+3	3,00E+3	3,97E+3	2,91E+3	3,63E+2	9,92E+0	2,35E-01	1,13E-04
2,4	5,32E+2	1,13E+3	1,50E+3	1,98E+3	1,45E+3	1,81E+2	4,94E+0	1,17E-01	5,64E-05
2,55	2,53E+2	5,38E+2	7,12E+2	9,41E+2	6,89E+2	8,60E+1	2,35E+0	5,56E-02	2,68E-05
2,7	1,15E+2	2,45E+2	3,24E+2	4,28E+2	3,14E+2	3,91E+1	1,07E+0	2,53E-02	1,22E-05
2,85	5,02E+1	1,06E+2	1,41E+2	1,86E+2	1,36E+2	1,70E+1	4,65E-01	1,10E-02	5,31E-06
3,0	2,09E+1	4,42E+1	5,86E+1	7,74E+1	5,67E+1	7,07E+0	1,93E-01	4,58E-03	2,21E-06
3,15	8,29E+0	1,76E+1	2,33E+1	3,08E+1	2,25E+1	2,81E+0	7,69E-02	1,82E-03	8,78E-07
3,3	3,15E+0	6,68E+0	8,85E+0	1,17E+1	8,57E+0	1,07E+0	2,92E-02	6,92E-04	3,34E-07
3,45	1,14E+0	2,43E+0	3,22E+0	4,25E+0	3,11E+0	3,88E-01	1,06E-02	2,51E-04	1,21E-07
3,6	3,98E-01	8,43E-01	1,12E+0	1,48E+0	1,08E+0	1,35E-01	3,69E-03	8,73E-05	4,21E-08
3,75	1,32E-01	2,80E-01	3,71E-01	4,90E-01	3,59E-01	4,48E-02	1,22E-03	2,90E-05	1,40E-08
3,9	4,19E-02	8,89E-02	1,18E-01	1,56E-01	1,14E-01	1,42E-02	3,89E-04	9,20E-06	4,44E-09
4,05	1,27E-02	2,70E-02	3,57E-02	4,72E-02	3,46E-02	4,31E-03	1,18E-04	2,79E-06	1,35E-09
4,2	3,69E-03	7,83E-03	1,04E-02	1,37E-02	1,00E-02	1,25E-03	3,42E-05	8,10E-07	3,91E-10
t , с	3,15e+06	1,58e+07	3,15E+07	1,58E+08	3,15E+08	9,46E+08	1,89e+09	2,84e+09	4,73E+09

Из таблицы 5.5 видно, что изотоп ^{137}Cs через 5 лет проходит на расстояние до 3,6 м через ИББ, в концентрациях, требующих контроля. Затем активность расплывшегося «пятно» ^{137}Cs уменьшается за счет распада, до уровня, не требующего контроля в течении времени 127 лет.

На рисунке 5.7 приведены, построенная по данным таблицы 5.5, двумерный график зависимости величины активности радионуклида ^{137}Cs в барьерном слое, от времени и глубины барьерного слоя. По глубине слоя

активность радионуклидов уменьшается по экспоненте, а на каждой глубине активность проходит через максимум в зависимости от времени.

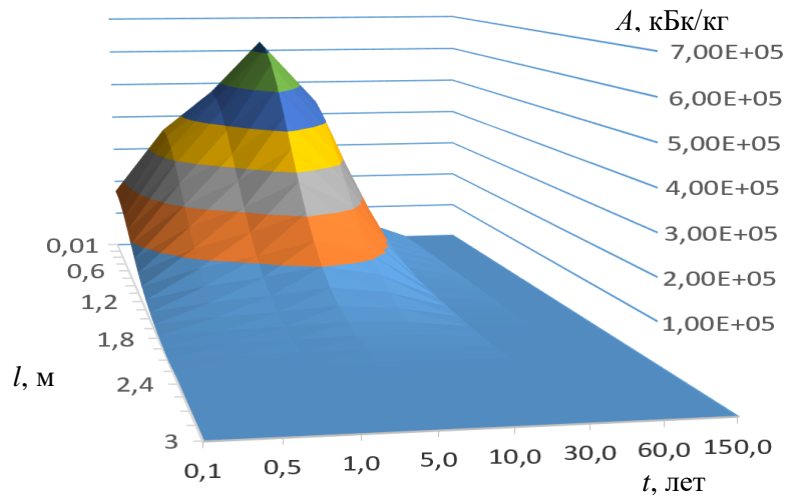


Рисунок 5.7 – Активность, кБк/кг, ^{137}Cs в ИББ в разные моменты времени

Поглощенная доза $D(x)$ в каждой точке ИББ, за время полного распада радионуклида, равна интегралу от активности за время от «нуля» до полного распада. С учетом энергии распада одного радионуклида E_1 получаем:

$$D(x) = E_1 \int_0^{\infty} \frac{\lambda C_0 \cdot \exp(-\lambda t)}{2\sqrt{\pi \cdot D_a \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a \cdot t}\right) dt \quad (5.16-1)$$

$$D(x) = E_1 \frac{\lambda C_0}{4\sqrt{\pi \cdot D_a}} \int_0^{\infty} \exp(-\lambda \cdot \gamma^2) \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a \cdot \gamma^2}\right) d\gamma \quad (5.16-2)$$

Интеграл в формуле (5.16-2) является табличным. В результате интегрирования, с учетом симметричности функции относительно оси ОУ, получаем:

$$D(x) = \frac{E_1 \cdot C_0}{8} \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D_a}} \cdot \exp\left(-x \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{D_a}}\right). \quad (5.17)$$

Преобразуем зависимость (5.17) поглощенной глиной дозы от расстояния в ИББ для ^{137}Cs $\lambda=7,286 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ ($T_{0,5}=30,167$ лет) при $D_a=6,8 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $C_0=1,372 \cdot 10^{19}$ атом/кг, с учетом суммарной энергии радиоактивного распада E_1 одного атома радионуклида ^{137}Cs :

$$D(x) = 0,747 \cdot 10^6 \cdot \exp(-3,372x). \quad (5.18)$$

Рассчитанные по формуле (5.18) данные приведены в таблице 5.7.

Преобразуем зависимость (5.17) поглощенной глиной дозы от расстояния в ИББ для ^{60}Co $\lambda=4,171 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$ ($T_{0,5}=5,27$ лет) при $D_a=2 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $C_0=2,398 \cdot 10^{18}$ атом/кг поглощенная доза в ИББ на расстоянии x м от источника:

$$D(x) = 8.31 \cdot 10^5 \cdot \exp(-14,44x). \quad (5.19)$$

Рассчитанные по формуле (5.19) данные приведены в таблице 5.7. Следует отметить, что поглощенная доза, получаемая в глинистом слое, примыкающем к РАО, приводит к изменению коэффициента диффузии катионов и ЕКО в защитном слое ИББ. Это изменение оказывает влияние на миграцию в барьерном слое как короткоживущих, так и долгоживущих радионуклидов, оказывающих меньшее влияние.

РАО могут содержать также долгоживущие радионуклиды ^{91}Sm , ^{243}Am , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu . Рассчитаем радиационное влияние на барьерный материал, как пример, долгоживущего радионуклида ^{241}Am с периодом полураспада 432,28 года (постоянная распада $\lambda=5,08 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$) и коэффициентом диффузии $D_a = 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Для этого рассчитаем распределение активности радионуклида ^{241}Am в барьерном материале. Эти данные приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6. Распределение активности ($A(x,t)$, кБк/кг) ^{241}Am в барьерном слое ИББ в разные моменты времени

$x, \text{ м}$	$t=43 \text{ г}$	$t=216 \text{ г}$	$t=432,3 \text{ г}$	$t=864 \text{ г}$	$t=1729 \text{ г}$	$t=4320 \text{ л}$	$t=6484 \text{ л}$	$t=8646 \text{ л}$
0,01	1,23E+05	2,08E+05	2,08E+05	1,48E+05	5,22E+04	1,30E+03	4,97E+01	1,80E+00
0,15	1,20E+05	2,04E+05	2,04E+05	1,44E+05	5,11E+04	1,27E+03	4,86E+01	1,76E+00
0,3	1,12E+05	1,90E+05	1,91E+05	1,35E+05	4,77E+04	1,19E+03	4,54E+01	1,64E+00
0,45	1,00E+05	1,70E+05	1,70E+05	1,21E+05	4,26E+04	1,06E+03	4,06E+01	1,47E+00
0,6	8,56E+04	1,45E+05	1,45E+05	1,03E+05	3,64E+04	9,07E+02	3,47E+01	1,25E+00
0,75	6,99E+04	1,19E+05	1,19E+05	8,41E+04	2,98E+04	7,41E+02	2,83E+01	1,02E+00
0,9	5,46E+04	9,27E+04	9,27E+04	6,57E+04	2,32E+04	5,78E+02	2,21E+01	8,00E-01
1,05	4,07E+04	6,92E+04	6,92E+04	4,90E+04	1,73E+04	4,32E+02	1,65E+01	5,97E-01
1,2	2,91E+04	4,94E+04	4,94E+04	3,50E+04	1,24E+04	3,08E+02	1,18E+01	4,26E-01
1,35	1,98E+04	3,37E+04	3,37E+04	2,39E+04	8,44E+03	2,10E+02	8,04E+00	2,91E-01
1,5	1,29E+04	2,20E+04	2,20E+04	1,56E+04	5,50E+03	1,37E+02	5,24E+00	1,90E-01
1,65	8,06E+03	1,37E+04	1,37E+04	9,70E+03	3,43E+03	8,54E+01	3,27E+00	1,18E-01
1,8	4,80E+03	8,16E+03	8,16E+03	5,78E+03	2,05E+03	5,09E+01	1,95E+00	7,04E-02
1,95	2,74E+03	4,65E+03	4,65E+03	3,29E+03	1,17E+03	2,90E+01	1,11E+00	4,01E-02

2,1	1,49E+03	2,53E+03	2,53E+03	1,79E+03	6,35E+02	1,58E+01	6,04E-01	2,19E-02
2,25	7,76E+02	1,32E+03	1,32E+03	9,34E+02	3,31E+02	8,23E+00	3,15E-01	1,14E-02
2,4	3,87E+02	6,57E+02	6,57E+02	4,65E+02	1,65E+02	4,10E+00	1,57E-01	5,67E-03
2,55	1,84E+02	3,12E+02	3,13E+02	2,21E+02	7,83E+01	1,95E+00	7,46E-02	2,70E-03
2,7	8,37E+01	1,42E+02	1,42E+02	1,01E+02	3,56E+01	8,87E-01	3,39E-02	1,23E-03
2,85	3,64E+01	6,18E+01	6,19E+01	4,38E+01	1,55E+01	3,86E-01	1,48E-02	5,34E-04
3,0	1,51E+01	2,57E+01	2,57E+01	1,82E+01	6,44E+00	1,60E-01	6,14E-03	2,22E-04
3,15	6,02E+00	1,02E+01	1,02E+01	7,24E+00	2,56E+00	6,38E-02	2,44E-03	8,82E-05
3,3	2,29E+00	3,88E+00	3,89E+00	2,75E+00	9,74E-01	2,42E-02	9,27E-04	3,35E-05
3,45	8,31E-01	1,41E+00	1,41E+00	1,00E+00	3,54E-01	8,81E-03	3,37E-04	1,22E-05
3,6	2,89E-01	4,90E-01	4,90E-01	3,47E-01	1,23E-01	3,06E-03	1,17E-04	4,23E-06
3,75	9,58E-02	1,63E-01	1,63E-01	1,15E-01	4,08E-02	1,02E-03	3,88E-05	1,40E-06
3,9	3,04E-02	5,17E-02	5,17E-02	3,66E-02	1,29E-02	3,22E-04	1,23E-05	4,46E-07
4,05	9,23E-03	1,57E-02	1,57E-02	1,11E-02	3,93E-03	9,78E-05	3,74E-06	1,35E-07
4,2	2,68E-03	4,55E-03	4,55E-03	3,22E-03	1,14E-03	2,84E-05	1,09E-06	3,93E-08
4,35	7,43E-04	1,26E-03	1,26E-03	8,93E-04	3,16E-04	7,87E-06	3,01E-07	1,09E-08
4,5	1,97E-04	3,34E-04	3,35E-04	2,37E-04	8,38E-05	2,09E-06	7,98E-08	2,89E-09
4,65	4,99E-05	8,48E-05	8,48E-05	6,00E-05	2,12E-05	5,29E-07	2,02E-08	7,32E-10
4,8	1,21E-05	2,05E-05	2,06E-05	1,46E-05	5,15E-06	1,28E-07	4,90E-09	1,77E-10
<i>t, c</i>	1,36E+09	6,81E+09	1,36E+10	2,72E+10	5,45E+10	1,36E+110	2,04E+11	2,73E+11

На рисунке 5.8 приведены рассчитанные нами данные о распределении активности радионуклида ^{241}Am в барьерном материале (см. табл. 5.6).

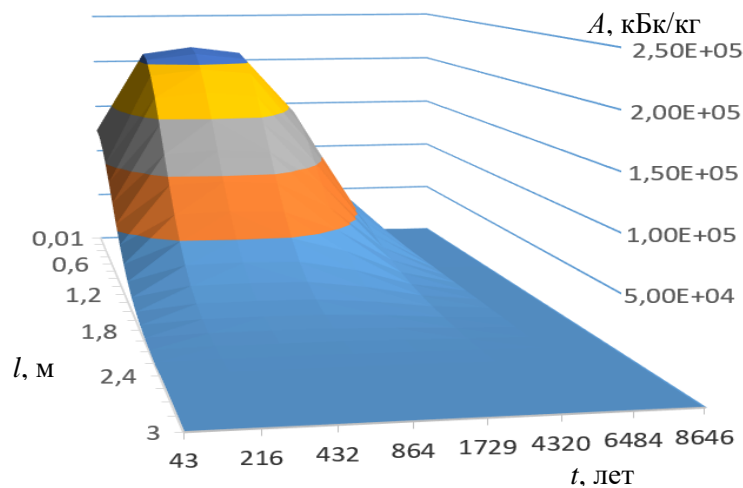


Рисунок 5.8 – Активность, кБк/кг, ^{241}Am в ИББ в разные моменты времени.

Рассчитаем зависимость предельной поглощенной барьерным материалом дозы от расстояния в ИББ при контакте с радионуклидом ^{241}Am ($\lambda=5,08 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$, $T_{0,5}=432,3$ года), с концентрацией $C_0=1,967 \cdot 10^{20}$ атом/кг при $D_a=3,6 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, с учетом суммарной энергии α -распада $E_1 = 5,63782 \text{ МэВ}$ одного атома

радионуклида ^{241}Am . Из уравнения (5.17) получаем:

$$D(x)=263,5 \cdot 10^6 \cdot \exp(-11,88x). \quad (5.20)$$

Рассчитанные по формуле (5.20) данные приведены в таблице 5.7, суммирующей расчетные данные для трех радионуклидов с существенно отличающимися периодами полураспада.

Таблица 5.7. Пространственное распределение предельной поглощенной дозы (Гр) глиной, контактирующей с геологическим захоронением САО

x , м	0,01	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	1,75	2,0	3,0
^{60}Co	$7,19 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^4$	608	16,4	0,44				
^{137}Cs	$7,22 \cdot 10^5$	$3,21 \cdot 10^5$	$1,38 \cdot 10^5$	$5,96 \cdot 10^4$	25638	4750	2044	880	30,2
^{241}Am	$2,34 \cdot 10^8$	$1,35 \cdot 10^7$	$6,93 \cdot 10^5$	$3,56 \cdot 10^4$	1825	4,80			

Воспринимаемая глинистыми смесями поглощенная доза в значительной мере зависит от периода полураспада радионуклида и его коэффициента диффузии в барьерном материале. Для рассматриваемых случаев (^{137}Cs , ^{60}Co , ^{241}Am) наибольшее разрушение на максимальную глубину глины ИББ оказывает ^{241}Am . Цезий проникает в ИББ до 3 м, а кобальт – 0,5. Такие результаты обусловлены соотношением скоростей истощения активности радионуклидов в захороненных РАО и их диффузии. Чем меньше период полураспада радионуклида, тем меньшее влияние он оказывает на барьерный материал. При одинаковой начальной активности, чем больше коэффициент диффузии, тем больший объем барьерного материала подвергается облучению.

Изотопы ^{60}Co и ^{137}Cs имеют достаточно близкие значения коэффициентов диффузии. При этом период полураспада кобальта почти в 5 раз меньше. Поэтому ^{60}Co распространяется и разрушает слой глины на самую малую глубину. Изотоп ^{241}Am , имеющий больший период полураспада, но меньший коэффициент диффузии, за время распада подвергает глину, примыкающую к РАО, значительно большему разрушению. При этом необходимо учитывать, что долгоживущий изотоп слабо влияет на условия миграции короткоживущих. В свою очередь, короткоживущие изотопы изменяют условия миграции

долгоживущих радионуклидов.

5.10. Оценка надежности захоронения на месте ЖРО на СХК

В начальный период производственной деятельности СХК, обращение с большим количеством образующихся жидких радиоактивных отходов (ЖРО), происходила по схеме с использованием открытых хранилищ: бассейнов; пульпохранилищ и водохранилищ [222]. В последующем ЖРО закачивали в геологические слои. В настоящее время большая часть образовавшихся ЖРО закачена в поглощающие геологические горизонты, так называемые пункты глубинного захоронения ЖРО, принадлежащие ФГУП «НО РАО».

Бассейн Б-25 был искусственным приповерхностным хранилищем жидких РАО, эксплуатируемым на СХК с 1962 года. Б-25 представлял собой гидротехническое сооружение прямоугольной формы объемом 20 000 м³ с размерами нижнего основания 85×85 м, а верхнего периметра - 115×115 м. Бассейн Б-25 использовался для приема, накопления, отстоя и временного хранения ЖРО химико-металлургического производства плутония.

Дно и откосы бассейна Б-25 покрыты слоем глины толщиной 0,75 м. Для предотвращения размыва, вследствие механических повреждений и вредных воздействий высоких и низких температур в период использования, глиняный экран прикрыт защитным слоем местного грунта толщиной 1 м. Максимально возможный уровень заполнения бассейна водой составлял 2,5 м.

В соответствии с ОСПОРБ-99/2010 РАО, хранящиеся в Б-25, по уровню удельной активности относятся к САО и содержат долгоживущие изотопы ²³⁹Pu, ²³⁵U, ²⁴¹Am. Основное количество радионуклидов сосредоточено в донных отложениях, уровень которых в зоне приема ЖРО бассейна Б-25 достигал 2 м. При площади бассейна Б-25 около 7200 м² и средней толщине слоя донных отложений около 1,5 метра их объем составлял более 2200 м³. Донные отложения в бассейне распределены неравномерно по дну бассейна. Начиная с 1986 г. прекращен сброс части ЖРО в бассейн Б-25, которые закачивались под землю. С 2012 г. сброс в бассейн Б-25 РАО полностью прекращен.

Было решено РАО из бассейна Б-25 законсервировать на месте путем отнесения их к особым РАО. Обоснование отнесения РАО бассейна Б-25 к особым выполнялось по следующим причинам.

1. Удалению РАО из бассейна Б-25 сопряжено со значительными рисками облучения персонала.
2. На момент разработки обоснования уже был разработан и находился на стадии прохождения экспертизы проект консервации Б-25.
3. Признание бассейна Б-25 пунктом размещения особых РАО позволит реализовать комплекс мер по консервации, который обеспечит безопасность на длительный период и в полной мере соответствует основным принципам радиационной защиты. Такое захоронение обеспечит более высокий уровень безопасности персонала, населения и окружающей среды при меньших рисках и затратах в сравнении с удалением РАО.

Обоснован перевод поверхностного хранилища ЖРО бассейна Б-25 в пункт консервации РАО и предусмотрен комплекс мероприятий, направленных на обеспечение локализации в пределах временного хранилища РАО. Основной задачей этих мероприятий является обеспечение локализации в объеме временного хранилища РАО, уменьшение их подвижности, ограничение количества загрязненных материалов, используемых для консервации и находящихся в хранилище после консервации, предотвращение загрязнения подземных вод в районе захоронения.

Долговременное захоронение РАО должно исключить попадание радионуклидов из объема хранилища в поверхностные и грунтовые воды, выход радионуклидов на поверхность за пределами санитарно-защитной зоны.

В 2008-2009 годах на СХК проводились НИОКР и получены следующие результаты.

1. Существующая система естественных и инженерных барьеров, технических и организационных мер по защите физических барьеров и сохранению их эффективности обеспечивает нормативный уровень безопасности бассейна Б-25.

2. Проведен анализ физико-химических процессов, происходящих в локальной геологической среде, которая будет сформирована после консервации бассейна Б-25. Основные процессы, определяющие миграцию радионуклидов из бассейна, являются движение жидкой фазы, фазовые переходы, диффузия, сорбция-десорбция. Проведено моделирование изменения активности в результате движения жидкой фазы, диффузии радионуклидов через глиняный барьер бассейна Б-25 в течении более 100 лет после консервации [223]. Моделирование показывает, что при сохранении целостности глинистого слоя выхода радионуклидов через барьер безопасности, за нормативное время, не будет.

В рамках обоснования отнесения ЖРО к особым РАО, в связи с наличием долгоживущих радионуклидов, установлен расчетный период в 1000 лет.

Разработанный сценарий захоронения РАО бассейна Б-25 на месте их нахождения предусматривал консервацию бассейна, путем слива верхнего слоя воды; засыпке бассейна местным грунтом; последующему перекрытию равномерным слоем глины по всей территории бассейна.

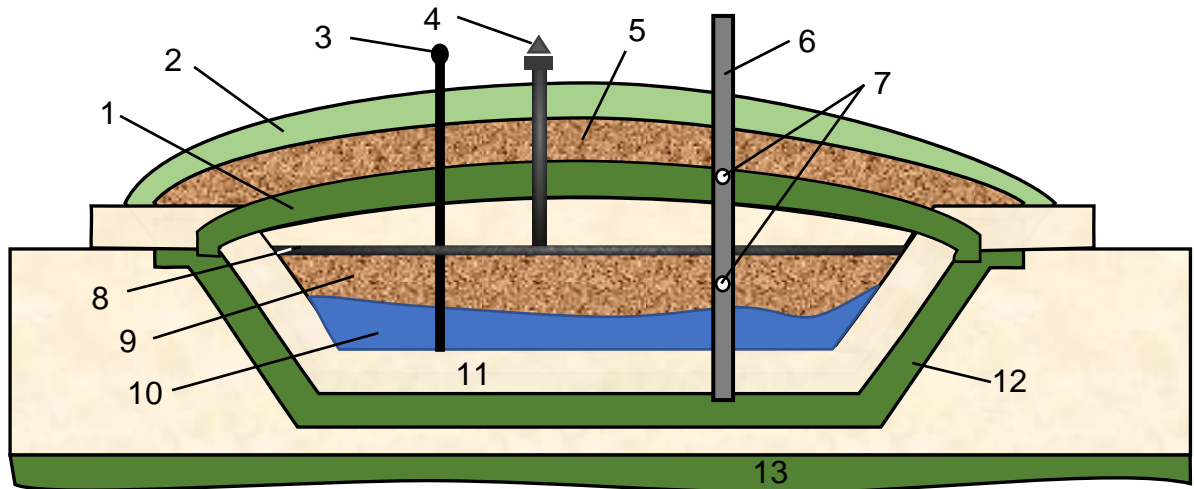
В рамках обоснования консервации на месте Б-25 были оценены коллективные дозы облучения персонала, рисков потенциального облучения и показано, что совокупный размер возможного вреда окружающей среде в случае захоронения РАО на месте их нахождения не превышает предельно допустимого значения.

На рисунке 5.9 приведен разрез захоронения на месте ЖРО, полученного после консервации Б-25. Видно, что барьером безопасности является глинистый слой толщиной 0,75 м – защитный барьер бывшего бассейна Б-25.

Оценим ВЗД, с учетом радиационного разрушения глинистой смеси, этого слоя глины для изотопа ^{235}U по формуле (5.14). ВЗД составляет 1105 лет при доле первоначальной активности РАО, вышедшего на чистую поверхность, равной 0,01. Анализ полученного результата и активности, выходящей за пределы барьерного слоя, показывает, что захоронение обеспечивает нормативный срок хранения ЖРО. Этот вывод подтверждается также данными,

приведенными в таблице 5.7. Это означает, что перевод бассейна Б-25 в захоронение на месте РАО было обоснованным.

Рисунок 5.7 – Схема захоронения на месте ЖРО бассейна Б-25. 1 – глиняный экран, 2 – растительный слой, 3 – датчики γ -фона и температуры, 4 –



газотводные трубы (дефлектор), 5 – песчаный защитный слой, 6 – дренажные колодцы, 7 – сигнализаторы уровня, 8 – щебень, 9 – песчаный грунт, 10 – пульпа, 11 - пригрузочный слой, 12 – глинистый экран, 13 – водоупор.

5.11 Выводы по главе 5

1. Проведены экспериментальные исследования по определению коэффициента диффузии и ЕКО смеси природной и облученной γ -излучением глин. По коэффициентам диффузии оценены величины ВЗД.

2. Обработка экспериментальных данных показывает, что облучение смеси глины до поглощенной дозы 0,3 МГр приводит к увеличению коэффициента диффузии и увеличению ЕКО.

3. Приведена оценка толщины глинистой смеси, используемой в инженерных барьерах безопасности. Показано, что доля воздействующего на барьерный материал радиоактивного излучения короткоживущих радионуклидов меньше, чем долгоживущих. При этом зона радиационного разрушения глины также имеет меньший объем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Путем квантово-химического моделирования показано, что коэффициент диффузии Li^+ в безводном минерале иллит в направлении, в котором атомы кислорода расположены по зигзагообразной кривой, составляет $4,84 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$, а в перпендикулярном направлении, в котором атомы кислорода расположены по седлообразной кривой – не превышает $10^{-42} \text{ м}^2/\text{с}$. В межпакетном пространстве иллита коэффициент диффузии ионов Li^+ равен $D_{\text{Li}} = 2,28 \cdot 10^{-33} - 4,84 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$. При одинаковом расстоянии между пакетами энергия взаимодействия ионов Li^+ с минералом равна $-2,27 \cdot 10^9 \text{ Дж/моль}$, а Rb^+ – $-2,36 \cdot 10^9 \text{ Дж/моль}$.

2. Путем квантово-химического моделирования показано, что закономерности изоморфного замещения Si на Al в тетраэдрическом слое вермикулита определяют коэффициент диффузии противоионов за счет влияния на количество внутрисферных комплексов противоионов. При низкой гидратации температура оказывает большее влияние на диффузию воды, чем ионов Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} . Например, при температуре 350К в Na/Cs-вермикулите: $D_{\text{H}_2\text{O}} = 2,33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Na}} = 1,095 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Cs}} = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. С увеличением температуры наблюдается тенденция к концентрированию ионов возле пакета глины и увеличению количества свободных молекул воды.

3. Результаты моделирования показывают, что коэффициенты диффузии катионов в их смеси в вермикулите составляет: $D_{\text{Na}} = 2,64 - 4,88 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Mg}} = 0,22 - 2,77 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ba}} = 0,80 - 1,84 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Это связано с тем, что при наличии между пакетами смесей Na^+ и Mg^{2+} , Na^+ и Ba^{2+} катионы Mg^{2+} и Ba^{2+} с большей энергией гидратации образуют гидраты с большим радиусом, преимущественно расположенные в центральной области между пакетами.

4. Результаты квантово-химического моделирования показывают, что при трех слоях воды между пакетами ММТ коэффициенты диффузии катионов в Ca/Sr/Ba-ММТ возрастают в ряду: $D_{\text{Ca}} = 7,66 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Sr}} = 10,75 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $D_{\text{Ba}} = 8,48 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. Катионы щелочноземельных металлов меньшего радиуса предпочтительно образуют внешнесферные комплексы, позволяя другим

катионам сильнее связываться с поверхностью пакета. Если часть катионов Ca^{2+} в Са-ММТ заменяются на Sr^{2+} или Ba^{2+} , то межпакетное расширение увеличивается. Например, 9,25 Å для Ca^{2+} , 9,35 Å для $\text{Ca}^{2+}+\text{Sr}^{2+}$ и 10,04 Å для $\text{Ca}^{2+}+\text{Ba}^{2+}$ в сухом ММТ. Эта закономерность справедлива для расширения минерала при гидратации до четырех слоев воды.

5. Путем моделирования показано, что при трех слоях воды между пакетами ММТ коэффициент диффузии молекул воды равен: Са-ММТ – $4,717 \cdot 10^{-9}$ м²/с, Са-Ва-ММТ – $5,422 \cdot 10^{-9}$ м²/с, Са-Sr-ММТ – $6,354 \cdot 10^{-9}$ м²/с, Са-Sr-Ва-ММТ – $6,561 \cdot 10^{-9}$ м²/с. При равных концентрациях эффект связывания молекул воды ионами Ba^{2+} меньше, чем ионами Sr^{2+} .

6. Проводились ускоренные испытания по радиационному облучению смеси, содержащей каолинит, бентонит, вермикулит, производства ООО «Пик», γ -излучением радионуклида ^{60}Co до поглощенной дозы 0,3 МГр. Установлено, что для природной смеси глин $D_a = 6,75 \cdot 10^{-12}$ м²/с, ЕКО = 32,0 мг экв/100 г, а для облученной глины $D_a = 8,05 \cdot 10^{-12}$ м²/с, ЕКО = 34,8 мг экв/100 г.

* * *

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

Дальнейшее направление исследований по теме диссертации связано с компьютерным моделированием и экспериментальными исследованиями глинистых смесей, содержащих радиационные дефекты.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для разработки прогнозных моделей переноса радионуклидов через инженерный барьер безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов и на загрязненных территориях, а также определения влияния радиации на барьерные свойства глинистого слоя.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brigatti, M. F. Theng. Structure and Mineralogy of Clay Minerals / M. F. Brigatti, E. Galán, B. K. G. Theng; / Handbook of Clay Science Elsevier, 2013. – P. 21-81.
2. Yusof, M. Y. M. Adsorption of Radioactive Element by Clay: A Review / M. Y. M. Yusof, M. I. Idris, F. Mohamed [et al.] // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – V. 785, № 1. – P. 12-20.
3. Liu, X. D. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions / X. D. Liu, X. C. Lu // Angew Chem Int Ed Engl. – 2006. – V. 45, № 38. – P. 6300-3.
4. Ghasemi, M. Effects of layer-charge distribution on swelling behavior of mixed-layer illite-montmorillonite clays: A molecular dynamics simulation study / M. Ghasemi, M. Sharifi // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 335.
5. Seppälä, A. Effect of layer charge on the crystalline swelling of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ montmorillonites: DFT and molecular dynamics studies / A. Seppälä, E. Puhakka, M. Olin // Clay Minerals. – 2016. – V. 51, № 2. – P. 197-211.
6. Li, X. Confinement effects and mechanistic aspects for montmorillonite nanopores / X. Li, C. Zhu, Z. Jia [et al.] // J Colloid Interface Sci. – 2018. – V. 523. – P. 18-26.
7. Li, X. Adsorption of Cesium at the External Surface of TOT Type Clay Mineral: Effect of the Interlayer Cation and the Hydrated State / X. Li, N. Liu, J. Zhang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – V. 123, № 32. – P. 19540-19548.
8. Li, Y. Molecular Simulation Study of Montmorillonite in Contact with Water / Y. Li, A. K. Narayanan Nair, A. Kadoura [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2019. – V. 58, № 3. – P. 1396-1403.
9. Marsh, A. I. The important role and performance of engineered barriers in a UK geological disposal facility for higher activity radioactive waste / A. I. Marsh, L. G. Williams, J. A. Lawrence // Progress in Nuclear Energy. – 2021. – V. 137.
10. Hensen, E. J. Why Clays Swell / E. J. Hensen, B. Smit // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V. 106, № 49. – P. 12664-12667.
11. The buffer and backfill handbook. Part 1: Definitions, basic relationships, and laboratory methods. – Sweden: AB G., 2002. – 262 c.
12. Van Loon, L. R. A modified version of Archie's law to estimate effective diffusion coefficients of radionuclides in argillaceous rocks and its application in

safety analysis studies / L. R. Van Loon, J. Mibus // *Applied Geochemistry*. – 2015. – V. 59. – P. 85-94.

13. Moustafa, S. G. Effects of thermostating in molecular dynamics on anharmonic properties of crystals: Application to fcc Al at high pressure and temperature / S. G. Moustafa, A. J. Schultz, D. A. Kofke // *J Chem Phys*. – 2018. – V. 149, № 12. – P. 124109.

14. Holmboe, M. Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature / M. Holmboe, I. C. Bourg // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 118, № 2. – P. 1001-1013.

15. Gimmi, T. Simulating Donnan equilibria based on the Nernst-Planck equation / T. Gimmi, P. Alt-Epping // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2018. – V. 232. – P. 1-13.

16. Cygan, R. T. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field / R. T. Cygan, J. J. Liang, A. G. Kalinichev // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, № 4. – P. 1255-1266.

17. Effects of variations in hydraulic conductivity and flow conditions on groundwater flow and solute transport in peatlands: Technical Report. – Sweden: Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co. S. S., 2007. – SKB-R-07-41.

18. Glaus, M. A. Diffusion of ^{22}Na and ^{85}Sr in Montmorillonite: Evidence of Interlayer Diffusion Being the Dominant Pathway at High Compaction / M. A. Glaus, B. Baeyens, M. H. Bradbury [et al.] // *Environmental science & technology*. – 2007. – V. 41. – P. 478-485.

19. Kozaki, T. Diffusion mechanism of cesium ions in compacted montmorillonite / T. Kozaki, H. Sato, S. Sato [et al.] // *Engineering Geology*. – 1999. – V. 54. – P. 223-230.

20. Bourg, I. C. Modeling cation diffusion in compacted water-saturated sodium bentonite at low ionic strength / I. C. Bourg, G. Sposito, A. C. Bourg // *Environmental science & technology*. – 2007. – V. 41. – P. 8118-8122.

21. Wampler, J. M. Long-term selective retention of natural Cs and Rb by highly weathered coastal plain soils / J. M. Wampler, E. J. Krogstad, W. C. Elliott [et al.] // *Environ Sci Technol*. – 2012. – V. 46, № 7. – P. 3837-43.

22. Mooney, R. W. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction / R. W. Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74, № 6. – P. 1374-1374.
23. Norrish, K. The swelling of Montmorillonite / K. Norrish // *Discussions of the Faraday society*. – 1954. – V. 18. – P. 120-134.
24. Nehdi, M. L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art / M. L. Nehdi // *Construction and Building Materials*. – 2014. – V. 51. – P. 372-382.
25. Velde, B. B. The origin of clay minerals in soils and weathered rocks. / B. B. Velde, A. Meunier: Springer Science & Business Media, 2008. – 405 с.
26. Sposito, G. The surface chemistry of natural particles. / G. Sposito: Oxford University Press on Demand, 2004.
27. Томпсон, А. Введение в сорбцию химических компонентов в почве / А. Томпсон, К. В. Гойн // *Нат. образоват. знания*. – 2012. – Т. 4, № 4. – С. 7.
28. Maher, K. Environmental speciation of actinides / K. Maher, J. R. Bargar, G. E. Brown, Jr. // *Inorg Chem*. – 2013. – V. 52, № 7. – P. 3510-32.
29. Geckeis, H. Humic colloid-borne natural polyvalent metal ions: Dissociation experiment. / H. Geckeis, T. Rabung, T. N. Manh [et al.] // *Environmental science & technology*. – 2002. – V. 36, № 13. – P. 2946-2952.
30. Weber Jr, W. J. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport / W. J. Weber Jr, P. M. McGinley, L. E. Katz // *Water research*. – 1991. – V. 25. – P. 499-528.
31. Chorover, J. Kinetics of sorption—desorption. Kinetics of water-rock interaction. / J. Chorover, M. L. Brusseau – New York, NY: Springer, 2008. Kinetics of water-rock interaction. – 109-149 с.
32. Marry, V. Upscaling Strategies for Modeling Clay-Rock Properties / V. Marry, B. Rotenberg; / *Natural and Engineered Clay Barriers*, 2015. – P. 399-417.
33. Wang, X. Structural Characterization of Octahedral Sheet in Dioctahedral Smectites by Thermal Analysis / X. Wang, Y. Li, H. Wang // *Minerals*. – 2020. – V.10, №4.
34. Tsipursky, S. I. The distribution of octahedral cations in the 2: 1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. / S. I. Tsipursky, V. A. Drits // *Clay Minerals*. – 1984. – V. 19, № 2. – P. 177-193.

35. Swai, R. E. A review of molecular dynamics simulations in the designing of effective shale inhibitors: application for drilling with water-based drilling fluids / R. E. Swai // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. – 2020. – V. 10, № 8. – P. 3515-3532.

36. Heinz, H. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: the INTERFACE force field / H. Heinz, T. J. Lin, R. K. Mishra [et al.] // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, № 6. – P. 1754-65.

37. Hwang, S. The MS-Q force field for clay minerals: application to oil production / S. Hwang, M. Blanco, E. Demiralp [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2001. – V. 105, № 19. – P. 4122-4127.

38. Abramov, A. Application of the CLAYFF and the DREIDING Force Fields for Modeling of Alkylated Quartz Surfaces / A. Abramov, S. Iglauer // *Langmuir*. – 2019. – V. 35, № 17. – P. 5746-5752.

39. Cygan, R. T. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field / R. T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, № 4. – P. 1255-1266.

40. Zheng, Y. Temperature effects on the diffusion of water and monovalent counterions in the hydrated montmorillonite / Y. Zheng, A. Zaoui // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. – 2013. – V. 392, № 23. – P. 5994-6001.

41. Yang, Y. Layer Charge Effects on Adsorption and Diffusion of Water and Ions in Interlayers and on External Surfaces of Montmorillonite / Y. Yang, A. K. Narayanan Nair, S. Sun // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2019. – V. 3, № 11. – P. 2635-2645.

42. Ngouana W., B. F. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Models / B. F. Ngouana W., A. G. Kalinichev // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 24. – P. 12758-12773.

43. *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed. / J. Crank – England: Clarendon Press, Oxford, 1975. – 414 c.

44. Shackelford, C. D. *Diffusion in Saturated Soil. I: Background* / C. D. Shackelford, D. E. Daniel // *Geotech. Engrg.* – 1991. – V. 117. – P. 468-484.

45. Shackelford, C. D. Diffusion of contaminants through waste containment barriers / C. D. Shackelford // *Transp. Res. Rec.* – 1989. – V. 1219. – P. 169-182.
46. Li, Y. H. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments / Y. H. Li // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1974. – V. 38. – P. 703-714.
47. Shackelford, C. D. Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review / C. D. Shackelford // *Journal of Contaminant Hydrology.* – 1991. – V. 7, № 3. – P. 177-217.
48. Do, N. Y. Temperature effect on migration of Zn and Cd through natural clay / N. Y. Do, S. R. Lee // *Environ Monit Assess.* – 2006. – V. 118, № 1-3. – P. 267-91.
49. Boulin, P. F. Contribution of the Steady State Method to Water Permeability Measurement in Very Low Permeability Porous Media / P. F. Boulin, P. Bretonnier, N. Gland [et al.] // *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles.* – 2012. – V. 67, № 3. – P. 387-401.
50. Yang, X. Effects of Mineral Compositions on Matrix Diffusion and Sorption of (75)Se(IV) in Granite / X. Yang, X. Ge, J. He [et al.] // *Environ Sci Technol.* – 2018. – V. 52, № 3. – P. 1320-1329.
51. Shackelford, C. D. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, porosities, and complicating issues / C. D. Shackelford, S. M. Moore // *Engineering Geology.* – 2013. – V. 152, № 1. – P. 133-147.
52. Wersin, P. Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects / P. Wersin, E. Curti, C. A. J. Appelo // *Applied Clay Science.* – 2004. – V. 26, № 1-4. – P. 249-257.
53. Appelo, C. A. J. Multicomponent Diffusion Modeling in Clay Systems with Application to the Diffusion of Tritium, Iodide, and Sodium in Opalinus Clay / C. A. J. Appelo, P. Wersin // *Environ. Sci. Technol.* – 2007. – V. 41. – P. 5002-5007.
54. Molera, M. Diffusion of $^{22}\text{Na}^+$, $^{85}\text{Sr}^{2+}$, $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{57}\text{Co}^{2+}$ in bentonite clay compacted to different densities: experiments and modeling / M. Molera, T. Eriksen // *Radiochimica Acta.* – 2002. – V. 90, № 9-11. – P. 753-760.
55. Oscarson, D. W. Surface diffusion: is it an important transport mechanism in compacted clays? / D. W. Oscarson // *Clays and Clay Minerals.* – 1994. – V. 42. – P. 534-543.
56. Lyklema, J. Electrokinetics: the properties of the stagnant layer unraveled / J. Lyklema, S. Rovillard, J. De Coninck // *Langmuir.* – 1998. – V. 14. – P. 5659-5663.

57. Rotenberg, B. Modelling water and ion diffusion in clays: A multiscale approach / B. Rotenberg, V. Marry, J.-F. Dufrêche [et al.] // *Comptes Rendus Chimie*. – 2007. – V. 10, № 10-11. – P. 1108-1116.

58. Bourg, I. C. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review / I. C. Bourg, A. C. M. Bourg, G. Sposito // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 2003. – V. 61, № 1-4. – P. 293-302.

59. Delville, A. Beyond the Diffuse Layer Theory: A Molecular Analysis of the Structural, Dynamical, and Mechanical Properties of Charged Solid/Liquid Interfaces / A. Delville // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117, № 28. – P. 14558-14569.

60. Greathouse, J. A. Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Electrical Conductivity in Montmorillonite Interlayers / J. A. Greathouse, R. T. Cygan, J. T. Fredrich [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 3. – P. 1640-1649.

61. Busch, A. On sorption and swelling of CO₂ in clays / A. Busch, P. Bertier, Y. Gensterblum [et al.] // *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*. – 2016. – V. 2, № 2. – P. 111-130.

62. Li, H. Molecular Dynamics Study of Crystalline Swelling of Montmorillonite as Affected by Interlayer Cation Hydration / H. Li, S. Song, X. Dong [et al.] // *Jom*. – 2017. – V. 70, № 4. – P. 479-484.

63. Yang, G. Atomistic simulations of cation hydration in sodium and calcium montmorillonite nanopores / G. Yang, I. Neretnieks, M. Holmboe // *J Chem Phys*. – 2017. – V. 147, № 8. – P. 084705.

64. Chávez-Páez, M. Monte Carlo simulations of Ca–montmorillonite hydrates / M. Chávez-Páez, L. dePablo, J. J. dePablo // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 114, № 24. – P. 10948-10953.

65. Zhang, X. Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation / X. Zhang, H. Yi, Y. Zhao [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – V. 27, № 2. – P. 779-785.

66. Sun, L. Influence of layer charge and charge location on the swelling pressure of dioctahedral smectites / L. Sun, C. Y. Ling, L. P. Lavikainen [et al.] // *Chemical Physics*. – 2016. – V. 473. – P. 40-45.

67. Peng, J. Driving force for the swelling of montmorillonite as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study / J. Peng, H. Yi, S. Song [et al.] // *Results in Physics*. – 2019. – V. 12. – P. 113-117.
68. Yi, H. Surface wettability of montmorillonite (0 0 1) surface as affected by surface charge and exchangeable cations: A molecular dynamic study / H. Yi, F. Jia, Y. Zhao [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 459. – P. 148-154.
69. Camara, M. Molecular dynamics simulation of hydrated Na-montmorillonite with inorganic salts addition at high temperature and high pressure / M. Camara, J. Xu, X. Wang [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2017. – V. 146. – P. 206-215.
70. Whitley, H. D. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays / H. D. Whitley, D. E. Smith // *J Chem Phys*. – 2004. – V. 120, № 11. – P. 5387-95.
71. Xu, J. Molecular dynamics study of the swelling patterns of Na/Cs-, Na/Mg-montmorillonites and hydration of interlayer cations / J. Xu, M. Camara, J. Liu [et al.] // *Molecular Simulation*. – 2017. – V. 43, № 8. – P. 575-589.
72. Tertre, E. Cation diffusion in the interlayer space of swelling clay minerals – A combined macroscopic and microscopic study / E. Tertre, A. Delville, D. Prêt [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 149. – P. 251-267.
73. Peng, C. Molecular dynamics simulation of NH₄-montmorillonite interlayer hydration: Structure, energetics, and dynamics / C. Peng, G. Wang, L. Qin [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 195.
74. Boek, E. S. Molecular dynamics simulations of interlayer structure and mobility in hydrated Li-, Na- and K-montmorillonite clays / E. S. Boek // *Molecular Physics*. – 2014. – V. 112, № 9-10. – P. 1472-1483.
75. Chang, F. R. C. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Interfacial Structure in Lithium-Montmorillonite Hydrates / F. R. C. Chang, N. T. Skipper, G. Sposito // *Langmuir*. – 1997. – V. 13, № 7. – P. 2074-2082.
76. Bourg, I. C. Connecting the Molecular Scale to the Continuum Scale for Diffusion Processes in Smectite-Rich Porous Media / I. C. Bourg, G. Sposito // *Environmental science & technology*. – 2010. – V. 44, № 6. – P. 2085-2091.
77. Subramanian, N. Structural Implications of Interfacial Hydrogen Bonding in Hydrated Wyoming-Montmorillonite Clay / N. Subramanian, M. L. Whittaker, C.

Ophus [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124, № 16. – P. 8697-8705.

78. Underwood, T. Ion Adsorption at Clay-mineral Surfaces: the Hofmeister Series For Hydrated Smectite Minerals / T. Underwood, V. Erastova, H. C. Greenwell // *Clays and Clay Minerals*. – 2016. – V. 64, № 4. – P. 472-487.

79. Tinnacher, R. M. Ion adsorption and diffusion in smectite: Molecular, pore, and continuum scale views / R. M. Tinnacher, M. Holmboe, C. Tournassat [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2016. – V. 177. – P. 130-149.

80. Tournassat, C. Molecular Dynamics Simulations of Anion Exclusion in Clay Interlayer Nanopores / C. Tournassat, I. Bourg, M. Holmboe [et al.] // *Clays and Clay Minerals*. – 2016. – V. 64, № 4. – P. 374-388.

81. Camara, M. Effects of Inorganic Salts Addition on Na-montmorillonite Clay at High Temperature and High Pressure: Insights from Molecular Dynamics Simulation / M. Camara, H. Liao, J. Xu [et al.] // *J Material Sci Eng*. – 2019. – V. 8, № 3. – P. 1-13.

82. Sun, Z. Adsorption of Eu(III) onto Gaomiaozi bentonite corroded by cement waters: Effect of cement solutions on the long-term sorption performance of bentonite in the repository conditions / Z. Sun, Y.-g. Chen, Y.-j. Cui [et al.] // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – V. 251.

83. Tachi, Y. Diffusion and sorption of neptunium(V) in compacted montmorillonite: effects of carbonate and salinity / Y. Tachi, T. Nakazawa, M. Ochs [et al.] // *Radiochimica Acta*. – 2010. – V. 98, № 9-11. – P. 711-718.

84. Zhang, T. N. Molecular Dynamics Simulations of Uranyl Species Adsorption and Diffusion Behavior on Pyrophyllite at Different Temperatures. / T. N. Zhang, X. W. Xu, L. Dong [et al.] // *Acta Physico-Chimica Sinica*. – 2017. – V. 33. – P. 2013-2021.

85. Liu, X. Y. Molecular dynamics simulation of the diffusion of uranium species in clay pores / X. Y. Liu, L. H. Wang, Z. Zheng [et al.] // *J Hazard Mater*. – 2013. – V. 244-245. – P. 21-8.

86. De Soto, I. S. Diffusion of landfill leachate through compacted natural clays containing small amounts of carbonates and sulfates / I. S. De Soto, A. I. Ruiz, C. Ayora [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2012. – V. 27, № 6. – P. 1202-1213.

87. Van Loon, L. R. The diffusion of SO_4^{2-} in Opalinus Clay: Measurements of effective diffusion coefficients and evaluation of their importance in view of microbial mediated reactions in the near field of radioactive waste repositories / L. R. Van Loon, O. X. Leupin, V. Cloet // *Applied Geochemistry*. – 2018. – V. 95. – P. 19-24.

88. Bagnoud, A. Rates of microbial hydrogen oxidation and sulfate reduction in Opalinus Clay rock / A. Bagnoud, O. Leupin, B. Schwyn [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2016. – V. 72. – P. 42-50.

89. Kraepiel, A. M. A Model for Metal Adsorption on Montmorillonite / A. M. Kraepiel, K. Keller, F. M. Morel // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 210, № 1. – P. 43-54.

90. Schindler, P.W. Ligand properties of surface silanol groups. I. surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} / P.W. Schindler, B. Fürst, R. Dick [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1976. – V. 55, № 2. – P. 469-475.

91. Hao, W. The impact of ionic strength on the proton reactivity of clay minerals / W. Hao, S. L. Flynn, T. Kashiwabara [et al.] // *Chemical Geology*. – 2019. – V. 529.

92. Abollino, O. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite / O. Abollino, A. Giacomino, M. Malandrino [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2008. – V. 38, № 3-4. – P. 227-236.

93. Malandrino, M. Adsorption of heavy metals on vermiculite: influence of pH and organic ligands / M. Malandrino, O. Abollino, A. Giacomino [et al.] // *J Colloid Interface Sci*. – 2006. – V. 299, № 2. – P. 537-46.

94. El Ass, K. Adsorption of cadmium and copper onto natural clay: isotherm, kinetic and thermodynamic studies / K. El Ass // *Global NEST Journal*. – 2018. – V. 20, № 2. – P. 198-207.

95. Schnurr, A. Sorption of Cm(III) and Eu(III) onto clay minerals under saline conditions: Batch adsorption, laser-fluorescence spectroscopy and modeling / A. Schnurr, R. Marsac, T. Rabung [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 151. – P. 192-202.

96. Glaus, M. A. A coherent approach for cation surface diffusion in clay minerals and cation sorption models: Diffusion of Cs^+ and Eu^{3+} in compacted illite as case examples / M. A. Glaus, S. Frick, L. R. Van Loon // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – V. 274. – P. 79-96.

97. Liu, Y. Acid-base properties of kaolinite, montmorillonite and illite at marine ionic strength / Y. Liu, D. S. Alessi, S. L. Flynn [et al.] // *Chemical Geology*. – 2018. – V. 483. – P. 191-200.

98. Zhang, H. Adsorption behavior of Th(IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature / H. Zhang, X. Wang, H. Liang [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2016. – V. 127-128. – P. 35-43.

99. Wu, H. Investigation of Se(IV) diffusion in compacted Tamusu clay by capillary method / H. Wu, W. Huang, Z. Duan [et al.] // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2020. – V. 324, № 2. – P. 903-911.

100. He, H. Sorption of selenite on Tamusu clay in simulated groundwater with high salinity under aerobic/anaerobic conditions. / H. He, J. Liu, Y. Dong [et al.] // *Journal of environmental radioactivity*. – 2019. – V. 203. – P. 210-219.

101. González Sánchez, F. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite / F. González Sánchez, L. R. Van Loon, T. Gimmi [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2008. – V. 23, № 12. – P. 3840-3851.

102. Vasseur, G. Evolution of structural and physical parameters of clays during experimental compaction / G. Vasseur, I. Djeranmaigre, D. Grunberger [et al.] // *Marine and Petroleum Geology*. – 1995. – V. 12, № 8. – P. 941–954.

103. Wu, T. Investigation of Re(VII) diffusion in bentonite by through-diffusion and modeling techniques / T. Wu, Z. Wang, Y. Tong [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 166. – P. 223-229.

104. Diffusion of anions and cations in compacted sodium bentonite / Helsingin Yliopisto (Finland). –: Technical Research Centre Of Finland P. O. B., Sf-02044 Vtt Espoo, Finland., 1994. – 159 c.

105. Holmboe, M. Porosity investigation of compacted bentonite using XRD profile modeling / M. Holmboe, S. Wold, M. Jonsson // *J Contam Hydrol*. – 2012. – V. 128, № 1-4. – P. 19-32.

106. A Review of porosity and diffusion in bentonite. – Helsinki (Finland): Oy P., 2013. – POSIVA-WR--13-29.

107. Van Loon, L. R. Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion / L. R. Van Loon, M. A. Glaus, W. Müller

// *Applied Geochemistry*. – 2007. – V. 22, № 11. – P. 2536-2552.

108. Tournassat, C. Modelling approaches for anion-exclusion in compacted Na-bentonite / C. Tournassat, C. A. J. Appelo // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75, № 13. – P. 3698-3710.

109. Glaus, M. A. Cation diffusion in the electrical double layer enhances the mass transfer rates for Sr²⁺, Co²⁺ and Zn²⁺ in compacted illite / M. A. Glaus, M. Aertsens, C. A. J. Appelo [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2015. – V. 165. – P. 376-388.

110. Baborova, L. Migration Behaviour of Strontium in Czech Bentonite Clay / L. Baborova, D. Vopálka, E. Hofmanová [et al.] // *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*. – 2016. – V. 4, № 3. – P. 293-306.

111. Kozaki, T. Effects of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite / T. Kozaki, A. Fujishima, N. Saito [et al.] // *Engineering Geology*. – 2005. – V. 81, № 3. – P. 246-254.

112. Mesri, G. Mechanisms Controlling the Permeability of Clays / G. Mesri, R. E. Olson // *Clays and Clay Minerals*. – 1971. – V. 19, № 3. – P. 151–158.

113. Tertre, E. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite / E. Tertre, S. Savoye, F. Hubert [et al.] // *Environ Sci Technol*. – 2018. – V. 52, № 4. – P. 1899-1907.

114. Porion, P. Structural and Dynamical Properties of Water Molecules Confined within Clay Sediments Probed by Deuterium NMR Spectroscopy, Multiquanta Relaxometry, and Two-Time Stimulated Echo Attenuation / P. Porion, A. M. Faugère, A. Delville // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 35. – P. 20429-20444.

115. Bayesteh, H. Numerical simulation of porosity and tortuosity effect on the permeability in clay: Microstructural approach / H. Bayesteh, A. A. Mirghasemi // *Soils and Foundations*. – 2015. – V. 55, № 5. – P. 1158-1170.

116. Martín, M. Diffusion of soluble salts under a temperature gradient after the hydration of compacted bentonite / M. Martín, J. Cuevas, S. Leguey // *Applied clay science*. – 2000. – V. 17. – P. 55-70.

117. Jang, Y.-S. An experimental study on diffusion characteristics of hardened liner materials to inorganic chemicals / Y.-S. Jang, G.-T. Hong // *Environmental*

Geology. – 2003. – V. 44, № 5. – P. 599-607.

118. Mon, E. E. Temperature effects on solute diffusion and adsorption in differently compacted kaolin clay / E. E. Mon, S. Hamamoto, K. Kawamoto [et al.] // *Environmental Earth Sciences*. – 2016. – V. 75, № 7.

119. Korichi, S. Calculation of the Diffusion Coefficient of Uranium in Compacted Clay: Effect of the Temperature / S. Korichi, M. Keddou, A. Bensmaili // *Defect and Diffusion Forum*. – 2011. – V. 312-315. – P. 64-69.

120. Zheng, Y. Evolution of the interlayer space of hydrated montmorillonite as a function of temperature / Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrour // *American Mineralogist*. – 2010. – V. 95, № 10. – P. 1493-1499.

121. Xu, D. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature / D. Xu, X. Tan, C. Chen [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2008. – V. 41, № 1-2. – P. 37-46.

122. Li, J. Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature on the adsorption of Cu(II) from aqueous solution to GMZ bentonite / J. Li, J. Hu, G. Sheng [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2009. – V. 349, № 1-3. – P. 195-201.

123. Zhu, R. Sequestration of heavy metal cations on montmorillonite by thermal treatment / R. Zhu, Q. Chen, R. Zhu [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2015. – V. 107. – P. 90-97.

124. McBean, E. A. *Solid Waste Landfill Engineering and Design*. / E. A. McBean, F. A. Rovers, G. J. Farquhar – New Jersey, U.S.A.: Prentice hall, 1995. – 521 c.

125. Thomas, H. R. A fully coupled heat and mass transfer model incorporating contaminant gas transfer in an unsaturated porous medium / H. R. Thomas, W. J. Ferguson // *Computers and Geotechnics*. – 1999. – V. 24, № 1. – P. 65-87.

126. *Repository Reference Disposal Concepts and Thermal Load Management Analysis*. – U.S.: Department of Energy U. F. D. R. D. C., 2012.

127. Teich-McGoldrick, S. L. Swelling Properties of Montmorillonite and Beidellite Clay Minerals from Molecular Simulation: Comparison of Temperature, Interlayer Cation, and Charge Location Effects / S. L. Teich-McGoldrick, J. A. Greathouse, C. F. Jové-Colón [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119, № 36. – P. 20880-20891.

128. Ma, Z. Review of application of molecular dynamic simulations in geological high-level radioactive waste disposal / Z. Ma, R. Pathegama Gamage, T. Rathnaweera [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2019. – V. 168. – P. 436-449.

129. Clozel, B. Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works / B. Clozel, T. Allard, J. P. Muller // *Clays and Clay Minerals*. – 1994. – V. 42. – P. 657-666.

130. Wang, L. M. Radiation and thermal effects on porous and layer structured materials as getters of radionuclides / L. M. Wang, J. Chen, R. C. Ewing // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2004. – V. 8, № 6. – P. 405-418.

131. Lemons, K. W. The parameters of induced thermoluminescence of some selected phyllosilicates; a crystal defect structure study / K. W. Lemons, J. L. McAtee // *American Mineralogist*. – 1983. – V. 68, № 9-10. – P. 915-923.

132. Allard, T. Radiation effects on clay mineral properties / T. Allard, G. Calas // *Applied Clay Science*. – 2009. – V. 43, № 2. – P. 143-149.

133. Allard, T. Radiation-induced defects in clay minerals: A review / T. Allard, E. Balan, G. Calas [et al.] // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – V. 277. – P. 112-120.

134. Allard, T. Reconstruction of past U migration in a sedimentary deposit (Coutras, France): Implications for a radwaste repository / T. Allard, G. Calas, P. Ildefonse // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 239, № 1-2. – P. 50-63.

135. Toriyama, K. Trapped hydrogen atoms radiolytically formed in natural and synthetic kaolinites: an electron paramagnetic resonance study / K. Toriyama, A. Lund, M. Okazaki // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – V. 2, № 20. – P. 4697-4701.

136. Sorieul, S. Native and artificial radiation-induced defects in montmorillonite. An EPR study / S. Sorieul, T. Allard, G. Morin [et al.] // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2005. – V. 32, № 1. – P. 1-7.

137. Morichon, É. An EPR study of native radiation-induced paramagnetic defects in sudoite (di-trioctahedral Al-Mg chlorite) from the alteration halo related to unconformity-type uranium deposits / É. Morichon, T. Allard, D. Beaufort [et al.] // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2009. – V. 37, № 3. – P. 145-152.

138. Okumura, T. Direct observation of cesium at the interlayer region in

phlogopite mica / T. Okumura, K. Tamura, E. Fujii [et al.] // *Microscopy (Oxf)*. – 2014. – V. 63, № 1. – P. 65-72.

139. Ruiz Pestana, L. Direct Exchange Mechanism for Interlayer Ions in Non-Swelling Clays / L. Ruiz Pestana, K. Kolluri, T. Head-Gordon [et al.] // *Environ Sci Technol*. – 2017. – V. 51, № 1. – P. 393-400.

140. Myshkin, V. F. Ion and Water Molecule Distribution over Illite Particle Surface / V. F. Myshkin, C. Wang, V. A. Khan [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2022. – V. 65, № 4. – P. 605-609.

141. Myshkin, V. F. Cation Diffusion in a Crystallite of Mineral Illite / V. F. Myshkin, C. Wang, I. V. Tuksov [et al.] // *Atomic Energy*. – 2022. – V. 131, № 1. – P. 22-26.

142. Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей. / Я. И. Френкель – М.: Наука, 1975. – 460 с.

143. Мелких, А. В. Основы термодинамики и статистической физики. / А. В. Мелких, А. А. Повзнер, К. А. Шумихина – Екатеринбург: УГТУ, 2009.

144. Medved', I. Modeling of radionuclide transport in porous media: A review of recent studies / I. Medved', R. Černý // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 526.

145. Альтовский, И. В. Кинетика накопления точечных дефектов и скорость радиационного распухания в металлах в условиях развитой пористости. Вопросы атомной науки и техники. / И. В. Альтовский. Под ред. Серия: Термоядерный синтез В., 2004. Вопросы атомной науки и техники. – 3-10 с.

146. Melkior, T. Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock / T. Melkior, S. Yahiaoui, D. Thoby [et al.] // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. – 2007. – V. 32, № 1-7. – P. 453-462.

147. Holmboe, M. Influence of γ -radiation on the reactivity of montmorillonite towards H_2O_2 / M. Holmboe, M. Jonsson, S. Wold // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2012. – V. 81, № 2. – P. 190-194.

148. Wyckoff, R. W. G. Crystal structures. / R. W. G. Wyckoff – Malabar, FL : Krieger, 1964. – 588 с.

149. Odriozola, G. Stability of K-montmorillonite hydrates: Hybrid MC simulations / G. Odriozola, J. F. Aguilar // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2005. – V. 1, № 6. – P. 1211-1220.

150. Cygan, R. T. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay

Phases and the Development of a General Force Field / R. T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 1255-1266.

151. Liu, P. On the Calculation of Diffusion Coefficients in Confined Fluids and Interfaces with an Application to the Liquid-Vapor Interface of Water / P. Liu, E. Harder, B. J. Berne // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2004. – V. 108, № 21. – P. 6595-6602.

152. Sposito, G. The surface chemistry of soils. / G. Sposito – New York: Oxford university press, 1984. – 234 c.

153. Pamukcu, S. Electrochemical extraction and stabilization of selected inorganic species in porous media / S. Pamukcu, A. Weeks, J. K. Wittle // *Journal of hazardous materials.* – 1997. – V. 55, № 1-3. – P. 305-318.

154. Rinnert, E. Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges: a multidisciplinary experimental and numerical study / E. Rinnert, C. Carteret, B. Humbert [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2005. – V. 109, № 49. – P. 23745-23759.

155. Mooney, R. W. Adsorption of water vapor by montmorillonite. II. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction. / R. W. Mooney, A. G. Keenan, L. A. Wood // *Journal of the American Chemical Society.* – 1952. – V. 74, № 6. – P. 1371-1374.

156. Boek, E. S. Monte Carlo molecular modeling studies of hydrated Li-, Na-, and K-smectites: Understanding the role of potassium as a clay swelling inhibitor. / E. S. Boek, P. V. Coveney, N. T. Skipper // *Journal of the American Chemical Society.* – 1995. – V. 117, № 50. – P. 12608-12617.

157. Liu, X. Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite / X. Liu, X. Lu, R. Wang [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2008. – V. 72, № 7. – P. 1837-1847.

158. Zaunbrecher, L. K. Molecular models of cesium and rubidium adsorption on weathered micaceous minerals / L. K. Zaunbrecher, R. T. Cygan, W. C. Elliott // *J Phys Chem A.* – 2015. – V. 119, № 22. – P. 5691-700.

159. Skipper, N. T. Monte Carlo Simulation of Interlayer Molecular Structure in Swelling Clay Minerals. 1. Methodology. / N. T. Skipper, F. R. C. Chang, G. Sposito // *Clays and Clay Minerals.* – 1995. – V. 43, № 3. – P. 285–293.

160. Ngouana W, B. F. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Models / B. F. Ngouana W, A. G. Kalinichev // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118, № 24. – P. 12758-12773.

161. Zheng, Y. A theoretical study of swelling and shrinking of hydrated Wyoming montmorillonite / Y. Zheng, A. Zaoui, I. Shahrour // *Applied Clay Science*. – 2011. – V. 51, № 1-2. – P. 177-181.

162. Suter, J. L. Large-Scale Molecular Dynamics Study of Montmorillonite Clay: Emergence of Undulatory Fluctuations and Determination of Material Properties / J. L. Suter, P. V. Coveney, H. C. Greenwell [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2007. – V. 111. – P. 8248-8259.

163. Cherif, M. A. A robust and parsimonious model for caesium sorption on clay minerals and natural clay materials / M. A. Cherif, A. Martin-Garin, F. Gérard [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V. 87. – P. 22-37.

164. Iijima, K. Reversibility and modeling of adsorption behavior of cesium ions on colloidal montmorillonite particles / K. Iijima, T. Tomura, Y. Shoji // *Applied Clay Science*. – 2010. – V. 49, № 3. – P. 262-268.

165. Skipper, N. T. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays / N. T. Skipper, K. Refson, J. D. C. McConnell // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94, № 11. – P. 7434-7445.

166. Hagler, A. T. Structure of liquid Water. Statistical Thermodynamic Theory / A. T. Hagler, H. A. Scheraga, G. Nemethy // *J. Phys. Chem. A*. – 1972. – V. 76, № 22. – P. 3229-3243.

167. Yang, W. Swelling and diffusion behaviour of Na-vermiculite at different hydrated states / W. Yang, Y. Zheng, A. Zaoui // *Solid State Ionics*. – 2015. – V. 282. – P. 13-17.

168. Swenson, J. Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay / J. Swenson, R. Bergman, W. S. Howells // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113, № 7. – P. 2873-2879.

169. Nye, P. H. Diffusion of ions and uncharged solutes in soils and soil clays / P. H. Nye // *Adv. Agron.* – 1980. – V. 31. – P. 225-272.

170. Lai, T. M. Diffusion of Ions in Bentonite and Vermiculite / T. M. Lai, M. M. Mortland // *Soil Sci. Soc. Am. J.* – 1961. – V. 25, № 5. – P. 353-357.
171. Lutze, W. Ion-exchange kinetics in vermiculite / W. Lutze, N. Miekeley // *J. Phys. Chem. A.* – 1971. – V. 75, № 16. – P. 2484-2488.
172. Sakuma, H. Structure and dynamics of water on Li⁺-, N^{a+}-, K⁺-, Cs⁺-, H₃O⁺-exchanged muscovite surfaces: A molecular dynamics study / H. Sakuma, K. Kawamura // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2011. – V. 75, № 1. – P. 63-81.
173. Rahromostaqim, M. Molecular Dynamics Simulation of Hydration and Swelling of Mixed-Layer Clays / M. Rahromostaqim, M. Sahimi // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2018. – V. 122, № 26. – P. 14631-14639.
174. Bourg, I. C. Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl–CaCl₂) solutions / I. C. Bourg, G. Sposito // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 360, № 2. – P. 701-715.
175. Sposito, G. Structure of water adsorbed on smectites / G. Sposito, R. Prost // *Chemical Reviews.* – 1982. – V. 82, № 6. – P. 553-573.
176. Churakov, S. V. Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions / S. V. Churakov // *Environ Sci Technol.* – 2013. – V. 47, № 17. – P. 9816-23.
177. Zhang, L. Hydration and Mobility of Interlayer Ions of (N_x, C_y)-Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study / L. Zhang, X. Lu, X. Liu [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V. 118, № 51. – P. 29811-29821.
178. Zhang, X. Study on the differences of Na-and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation / X. Zhang, H. Yi, Y. Zhao [et al.] // *Advanced Powder Technology.* – 2016. – V. 27, № 2. – P. 779-785.
179. Zhang, X. Molecular dynamics simulations of Y(III) coordination and hydration properties / X. Zhang, F. Niu, D. Liu [et al.] // *RSC advances.* – 2019. – V. 9, № 55. – P. 32085-32096.
180. Rongwei, S. Effect of Cations on Interlayer Water Dynamics in Cation-Exchanged Montmorillonites Studied by Nuclear Magnetic Resonance and X-ray Diffraction Techniques / S. Rongwei, T. Tsukahara // *ACS Earth and Space Chemistry.* – 2020. – V. 4, № 4. – P. 535-544.

181. Peng, C. Molecular dynamics simulation of NH_4^+ -smectite interlayer hydration: Influence of layer charge density and location / C. Peng, G. Wang, C. Zhang [et al.] // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – V. 336.

182. Brigatti, M. F. Structures and Mineralogy of Clay Minerals / M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng // *Developments in clay science*. – 2006. – V. 1. – P. 19-86.

183. Wang, C. Effect of Temperature on the Diffusion and Sorption of Cations in Clay Vermiculite / C. Wang, V. F. Myshkin, V. A. Khan [et al.] // *ACS Omega*. – 2022. – V. 7, № 14. – P. 11596-11605.

184. Gimmi, T. How mobile are sorbed cations in clays and clay rocks? / T. Gimmi, G. Kosakowski // *Environ Sci Technol*. – 2011. – V. 45, № 4. – P. 1443-9.

185. Berghout, A. Density functional theory (DFT) study of the hydration steps of $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ -exchanged montmorillonites / A. Berghout, D. Tunega, A. Zaoui // *Clays and Clay Minerals*. – 2010. – V. 58, № 2. – P. 174-187.

186. Wyckoff, R. W. G. Miscellaneous Inorganic Compounds, Silicates, and Basic Structural Information. / R. W. G. Wyckoff; / *Crystal structures*. 2nd end. – New York [etc.]: Interscience, 1969. – P. 346.

187. Ngouana W, B. F. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs–Montmorillonite Revisited with New Clay Models / B. F. Ngouana W, A. G. Kalinichev // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – V. 118, № 24. – P. 12758-12773.

188. Mizan, T. I. Molecular Dynamics of Supercritical Water Using a Flexible SPC Model / T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, № 49. – P. 13067-13076.

189. Rahromostaqim, M. Molecular Dynamics Simulation of Hydration and Swelling of Mixed-Layer Clays / M. Rahromostaqim, M. Sahimi // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – V. 122, № 26. – P. 14631-14639.

190. Sun, L. Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content / L. Sun, J. T. Tanskanen, J. T. Hirvi [et al.] // *Chemical Physics*. – 2015. – V. 455. – P. 23-31.

191. Peng, C. Molecular dynamics simulation of NH_4 -montmorillonite interlayer hydration: Structure, energetics, and dynamics / C. Peng, G. Wang, L. Qin

[et al.] // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 195. – P. 105657.

192. Kuang, L. Molecular Dynamics Simulation of Nanoscale Elastic Properties of Hydrated Na-, Cs-, and Ca-Montmorillonite / L. Kuang, Q. Zhu, X. Shang [et al.] // *Applied Sciences*. – 2022. – V. 12, № 2. – P. 678.

193. Ferrage, E. Investigation of the Interlayer Organization of Water and Ions In Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments And Molecular Simulations. a Review of Methodology, Applications, And Perspectives / E. Ferrage // *Clays and Clay Minerals*. – 2016. – V. 64, № 4. – P. 348-373.

194. Hansen, E. L. Swelling transition of a clay induced by heating / E. L. Hansen, H. Hemmen, D. M. Fonseca [et al.] // *Sci Rep*. – 2012. – V. 2. – P. 618.

195. Yotsuji, K. Effect of interlayer cations on montmorillonite swelling: Comparison between molecular dynamic simulations and experiments / K. Yotsuji, Y. Tachi, H. Sakuma [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2021. – V. 204.

196. Young, D. A. Simulations of clay mineral swelling and hydration: dependence upon interlayer ion size and charge / D. A. Young, D. E. Smith // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104, № 39. – P. 9163-9170.

197. Cases, J. M. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ exchanged forms / J. M. Cases, I. Bérend, M. François [et al.] // *Clays and Clay Minerals*. – 1997. – V. 45, № 1. – P. 8-22.

198. Chatterjee, A. Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2:1 dioctahedral smectite--a periodic first principle study / A. Chatterjee, T. Ebina, Y. Onodera [et al.] // *J. Chem. Phys*. – 2004. – V. 120, № 7. – P. 3414-24.

199. Li, Y. Effects of Layer-Charge Distribution of 2:1 Clay Minerals on Methane Hydrate Formation: A Molecular Dynamics Simulation Study / Y. Li, M. Chen, C. Liu [et al.] // *Langmuir*. – 2020. – V. 36, № 13. – P. 3323-3335.

200. Liu, T. Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺ - montmorillonites and hydration of interlayer cations: a molecular dynamics simulation.pdf / T. Liu, X. Tian, Y. Zhao [et al.] // *Chinese Physics B*. – 2010. – V. 19, № 10. – P. 109-101.

201. Sugiura, Y. Surface complexation of Ca and competitive sorption of divalent cations on montmorillonite under alkaline conditions / Y. Sugiura, T. Ishidera, Y. Tachi // *Applied Clay Science*. – 2021. – V. 200.

202. Klinkenberg, M. Adsorption of barium and radium on montmorillonite: A comparative experimental and modelling study / M. Klinkenberg, F. Brandt, B. Baeyens [et al.] // *Applied Geochemistry*. – 2021. – V. 135.

203. Li, X. Invasion of Pb^{2+} into montmorillonite-illite clay and the response of interlayer K^+ and water / X. Li, Y. Sun, N. Liu [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2020. – V. 194.

204. Teich-McGoldrick, S. L. Swelling Properties of Montmorillonite and Beidellite Clay Minerals from Molecular Simulation: Comparison of Temperature, Interlayer Cation, and Charge Location Effects / S. L. Teich-McGoldrick, J. A. Greathouse, C. F. Jové-Colón [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – V. 119, № 36. – P. 20880-20891.

205. Loganathan, N. Cation and Water Structure, Dynamics, and Energetics in Smectite Clays: A Molecular Dynamics Study of Ca–Hectorite / N. Loganathan, A. O. Yazaydin, G. M. Bowers [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120, № 23. – P. 12429-12439.

206. Karmous, M. S. Charge location effect on the hydration properties of synthetic saponite and hectorite saturated by Na^+ , Ca^{2+} cations: XRD investigation / M. S. Karmous, H. Ben Rhaiem, J. L. Robert [et al.] // *Applied Clay Science*. – 2009. – V. 46, № 1. – P. 43-50.

207. Zhao, Z. Polarization and charge transfer in the hydration of chloride ions / Z. Zhao, D. M. Rogers, T. L. Beck // *J Chem Phys*. – 2010. – V. 132, № 1. – P. 014502.

208. Bernstein, R. B. Femtosecond real-time probing of reactions. III. Inversion to the potential from femtosecond transition-state spectroscopy experiments / R. B. Bernstein, A. H. Zewail // *The Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90, № 2. – P. 829-842.

209. Kozaki, T. Diffusion mechanism of sodium ions in compacted montmorillonite under different NaCl concentration / T. Kozaki, J. Liu, S. Sato // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. – 2008. – V. 33, № 14-16. – P. 957-961.

210. Pusch, R. Use of bentonite for isolation of radioactive waste products / R. Pusch // *Clay Minerals*. – 1992. – V. 27. – P. 8.

211. A review of porosity and diffusion in bentonite. – Finland, 2013. – 29 c. – POSIVA-WR--13-29.

212. Pusch, R. Transport Phenomena in Smectite Clay Explained by

Considering Microstructural Features. / R. Pusch // MRS Proceedings. – 1997. – V. 506. – P. 439-448.

213. Bartl, U. Migration and retention phenomena of radionuclides in clay-barrier systems / U. Bartl, K. A. Czurda // Applied Clay Science. – 1991. – V. 6. – P. 195-214.

214. Zuo, R. Experimental Validation of Retardation of Tritium Migration in the Chinese Loess Media / R. Zuo, Y. Teng, J. Wang [et al.] // Water, Air, & Soil Pollution. – 2010. – V. 215, № 1-4. – P. 497-506.

215. Cornell, R. M. Adsorption of cesium on minerals: a review / R. M. Cornell // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1993. – V. 171, № 2.

216. Palmer, D. A. Adsorption of nuclides on mixtures of minerals / D. A. Palmer, S. Y. Shiao, R. E. Meyer [et al.] // J. inorg, nucl Chem. – 1981. – V. 43, № 12. – P. 3317-3322.

217. Tachi, Y. Integrated sorption and diffusion model for bentonite. Part 1: clay–water interaction and sorption modeling in dispersed systems / Y. Tachi, M. Ochs, T. Suyama // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2014. – V. 51, № 10. – P. 1177-1190.

218. Bradbury, M. H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Namontmorillonite Part II: modelling. / M. H. Bradbury, B. Baeyens // Journal of Contaminant Hydrology. – 1997. – V. 27, № 3-4. – P. 223-248.

219. Саенко, С. Ю. Коррозионная и радиационная стойкость калий-магний-фосфатных матриц / С. Ю. Саенко, В. А. Шкуропатенко, А. В. Зыкова [и др.] // ВАНТ. – 2018. – Т. 5, № 117. – С. 75-81.

220. Kovalchuk, V. Water Resistance of Solidified Radioactive Waste / V. Kovalchuk, I. Kozlov, O. Dorozh [et al.] // Proceedings of Odessa Polytechnic University. – 2020. – V. 2, № 61. – P. 61-69.

221. Gu, B. X. Temperature effects on the radiation stability and ion exchange capacity of smectites / B. X. Gu, L. M. Wang, L. D. Minc [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2001. – V. 297, № 3. – P. 345-354.

222. Евстратова, Е. В. Проблемы ядерного наследия и пути их решения. / Е. В. Евстратова, А. М. Агапова, Н. П. Лаверова [и др.] – 2012. – 356 с.

223. Выполнение расчётов миграции радионуклидов на участке расположения бассейна Б-25. – 24.11.2011.