铯在叶蜡石孔隙中吸附与扩散的分子动力学研究

陈忠村, 赵耀林*, 杨琳

西安交通大学核科学与技术学院, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: zhaoyaolin@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2018-05-25; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-10-30

国家自然科学基金(编号: 11775168)资助项目

摘要 本文采用分子动力学方法(molecular dynamics, MD)模拟研究了Cs⁺在叶蜡石纳米孔隙中的吸附和扩散行为。径向分布函数和配位数的分析表明, 在叶蜡石孔隙中Cs⁺的第一水合壳层半径为3.05 Å, 水合数为8.0~8.5。原子密度分布表明Cs⁺是以外层表面络合物的形式吸附在叶蜡石基面上。Cs⁺的水合结构及其吸附百分比受浓度和温度的影响均较小。随着温度升高, Cs⁺热运动加剧导致其扩散系数显著增大。

关键词 吸附, 扩散, Cs⁺, 叶蜡石, 分子动力学

1 引言

伴随核能的大规模利用, 产生了大量的放射性废物, 这些放射性废物尤其是高放废物的安全处置受到世界有核国家的重点关注。尽管对于高放废物的安全处置有多种设想, 但深地质处置是目前来看最现实可行的处置方法之一。缓冲回填材料(主要是黏土矿物)作为深地质处置库中最后一道人工屏障, 对高放废物中放射性核素的迁移起着重要的阻滞作用, 因此备受重视^[1]。此外, 由于价格低廉、产量丰富以及具有一定的吸附能力等优点, 黏土矿物及其改性材料也被广泛应用于放射性废水的吸附处理^[2,3]。Cs-137作为一种核裂变产物, 具有产额高、放射性较强和易溶于水等特点, 是高放废物地质处置和放射性废水处理中关注的重要核素。

黏土矿物对于放射性核素的吸附和迁移阻滞作用

主要发生在微孔间隙中。尽管宏观实验方法能够直接获得相关的吸附、扩散数据, 如吸附百分比、有效扩散系数等, 从而分析效果, 总结规律, 但对其相互作用机理仍缺乏深层次的物理解释。分子动力学在模拟研究方面具备空间尺度和时间尺度上的显著优势, 可从原子层次上为宏观实验结果的机理解释提供有益补充。自2004年Cygan等^[4]提出适用于黏土矿物体系的CLAYFF力场以来, 分子动力学(MD)方法已经被广泛应用于黏土-溶液界面间的膨胀性能、有机插层改性和核素迁移等方面的研究^[5-9]。基于CLAYFF力场, Kosakowski等^[10]采用MD方法对蒙脱石间隙中Cs⁺的动力学进行了研究, 结果表明距离蒙脱石表面越远, Cs⁺的扩散系数越大。Churakov^[11]则利用TOWHEE和LAMMPS软件研究了Cs⁺在蒙脱石表面处于局部饱和状态下的运动特性, 结果表明蒙脱石表面含水量能够对Cs⁺的扩散系数产生影响。Lammers等^[12]的模拟研究

引用格式: Chen Z, Zhao Y, Yang L. Adsorption and diffusion of cesium in pyrophyllite pore: a molecular dynamics study. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 65–70, doi: 10.1360/N032018-00124

则说明相比基面, 伊利石的端面更易于吸附 Cs^+ , 效果更好。

目前, 对于 Cs^+ 在黏土矿物中迁移行为研究多是对蒙脱石和伊利石等^[9-12], 而关于叶蜡石的模拟研究却少见报道。叶蜡石具有与蒙脱石和伊利石相类似的TOT型结构, 许多模拟中蒙脱石模型也是根据叶蜡石结构构建而来的^[13,14]。因此, 有必要研究叶蜡石与 Cs^+ 的相互作用以便与蒙脱石、伊利石等黏土对 Cs^+ 吸附行为进行对比分析。由于高放废物衰变热和地热等的缘故, 温度作为环境因素也会对 Cs^+ 在叶蜡石中的吸附、扩散行为产生影响。因此, 本文利用MD方法从原子尺度上对 Cs^+ 在叶蜡石孔隙中的吸附与扩散行为进行了模拟研究, 考虑了体系温度和浓度两个因素的影响, 并探讨了其相互作用机制。

2 研究方法

叶蜡石的化学结构式为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 是一种典型的由硅氧四面体和铝氧八面体组成的2:1型层状硅铝酸盐。本文基于Lee等^[15]的X射线衍射实验数据建立了叶蜡石晶体结构, 沿叶蜡石(001)面切割获得其基面结构, 超胞结构由 $8 \times 5 \times 4$ 个单胞构成。模拟中叶蜡石的纳米孔隙中含有3000个水分子以及若干个 Cs^+ (为5、10、20、30、40个 Cs^+)和相同数目 Cl^- (保证溶液的电中性), 对应的CsCl浓度分别为0.13、0.26、0.52、0.77和1.02 mol/L。另外, 为了研究环境温度对 Cs^+ 迁移行为的影响, 在CsCl浓度为0.77 mol/L时, 又分别考虑了298、318、338、358和378 K 5个温度条件。为了避免初始倾向性吸附的影响, 全部离子初始都放置在溶液的中间位置附近。叶蜡石-溶液界面的初始结构模型如图1所示, 整个模拟体系的总原子数为12000多个。

本文采用开源的LAMMPS^[16]软件进行模拟研究。其中叶蜡石、Cs和Cl的势函数来自于CLAYFF^[4]力场, H_2O 分子采用SPC/E^[17]模型并用Shake^[18]算法保持其刚性。非成键相互作用的截断半径选择为10 Å, 长程库仑力用Ewald方法来计算, 精度为99.99%。所有原子/离子的初速度均设置为零, 并利用Verlet算法对运动方程进行积分, 步长为2 fs。整个模拟过程分为两步, 首先利用NPT系综(原子数、温度不变, 压力=0.1 MPa, 恒温、恒压弛豫时间分别为100和500 fs)模拟1000 ps, 确

图1 0.13 mol/L CsCl浓度下叶蜡石-溶液界面的初始构型, 紫色和绿色球分别代表 Cs^+ 和 Cl^- (网络版彩图)

Figure 1 Initial configuration of pyrophyllite-solution interface under 0.13 mol/L concentration of CsCl, purple and green balls represent Cs^+ and Cl^- , respectively (color online).

保体系能量收敛达到预平衡状态。接着再采用NVT系综(原子数、体积、温度恒定不变)对达到预平衡状态的体系模拟5 ns, 获取所需的原子轨迹信息。轨迹数据采集的时间间隔为1 ps, 整个NVT过程共产生5000个轨迹数据, 取其中后4000个进行处理分析。

3 结果与讨论

3.1 径向分布函数与配位数分析

径向分布函数(radial distribution function, RDF)能够反映两种原子间分布的概率密度, 因此常用于研究物质结构的有序性。径向分布函数的表达式为:

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_j r^2} \frac{dn_{ij}}{dr}, \quad (1)$$

其中 i 、 j 分布代表两种类型原子, ρ_j 为 j 原子的密度, dn_{ij} 是距离 i 原子 r 到 $r+dr$ 壳层范围内 j 原子个数的平均值。

MD模拟获得的叶蜡石纳米孔隙中Cs-Ow (H_2O 中O原子)的径向分布函数和配位数(coordination number, CN), 如图2所示。总体而言, O原子的径向分布函数首先在距 Cs^+ 3.05 Å处出现第一个最高峰, 说明 Cs^+ 的第一水合壳层半径为3.05 Å。其次在5.05 Å附近又出现一个次强峰, 表明第二水合壳层半径为5.05 Å。对径向分布函数进行积分可以得到平均配位数, 结果表明 Cs^+ 第一水合壳层的水合数在8.0~8.5之间。Dang等^[19]曾用MD方法对 Cs^+ 在水溶液中的结构特性进行了研究, 给

图 2 不同浓度(a)、温度(b)下, Cs-Ow的径向分布函数(实线)和配位数(虚线) (网络版彩图)

Figure 2 Radial distribution functions (solid lines) and coordination numbers (dashed lines) of Cs-Ow for (a) different concentrations and (b) different temperatures (color online).

出Cs-Ow的第一水合壳层半径和水合数分别为3.05 Å和8.5, 与本文计算结果符合很好. 另外, 图2(a)的结果显示, 不同浓度下Cs-Ow的径向分布函数和配位数只有微小变化, 说明浓度对于叶蜡石-溶液体系下的水合铯离子结构影响不大. 相似地, 图2(b)中不同温度下的径向分布函数和配位数也基本一致, 表明体系温度对水合铯离子结构的影响也很微弱.

Cs⁺在孔隙溶液中除了以水合离子的形式存在, 也有可能和阴离子形成离子对结构. 模拟获得的不同浓度和温度下Cs-Cl的径向分布函数和配位数如图3所示, 其中Cs-Cl的第一壳层半径为3.45 Å. 从图3(a)可以看出, 随着浓度的增大, 对应Cs-Cl第一壳层的径向分布函数峰值降低, 配位数增大, 说明溶液中形成了更多Cs-Cl离子对. 由图3(b)可知, 温度升高时Cs-Cl径向分布函数和配位数的变化基本可以忽略, 说明在这个范围内温度的变化不会影响Cs-Cl离子对的结构.

3.2 原子密度分布

原子密度曲线(atomic density profile)通常是指特定轴向上某种原子的空间分布, 是确定物质结构的一种有效方法. 沿Z轴方向的原子密度可通过式(2)计算:

$$\rho_i(z) = \frac{N_i \left(z - \frac{\delta}{2}, z + \frac{\delta}{2} \right)}{A\delta}, \quad (2)$$

其中*i*代表原子类型, *N_i*指*i*原子在表面积为*A*, 厚度为δ区域内的原子个数. 本文中的δ值为0.2 Å.

图4(a~f)给出了不同浓度和温度下在垂直于叶蜡

石基面的Z轴方向上Cs⁺、Cl⁻、Ow和ob的原子密度分布. ob是叶蜡石的桥氧, 因为我们关注的是溶液中离子的分布及其与叶蜡石表面的距离, 所以这里只给出了靠近溶液两侧的部分ob曲线. 总体可以看出, Cs⁺在20 Å < Z < 25 Å和45 Å < Z < 50 Å两个区域内分别形成了明显的吸附峰, 而Cl⁻则在整个区域中呈现出随机分布的规律. 这是因为, 与硅原子相比, 硅氧四面体表面上的氧原子更靠近孔隙溶液一些, 而氧原子呈电负性, 因此通过库仑作用吸引了部分带正电的Cs⁺. 由于叶蜡石表面氧原子与水分子的氢原子之间形成氢键的缘故, Ow的分布在叶蜡石表面附近出现一个最高峰, 同时又因为水分子相互之间的氢键作用, 在最高峰附近又产生一个较弱的峰. 当水分子与叶蜡石表面距离超过10 Å以后, Ow的分布趋于稳定. 根据Cs⁺吸附峰与叶蜡石表面的距离及Ow的分布情况, 可知Cs⁺在叶蜡石基面的吸附属于外层表面络合作用. 从图4(d~f)也可以看出, 随着温度的升高, Cs⁺在硅氧四面体表面附近的吸附峰峰值有所降低, 378 K时已经接近扩散层中的原子密度, 说明温度升高后Cs⁺在叶蜡石孔隙溶液中趋向于随机分布.

根据Greathouse等^[20]提出的距离黏土表面6 Å以内的区域是吸附层, 而其他区域属于扩散层的观点, 我们可以通过对原子密度分布进行积分来计算不同区域内Cs⁺的数量, 从而确定叶蜡石对Cs⁺的吸附百分比. 表1给出了不同浓度、温度下Cs⁺吸附在叶蜡石基面上的百分比. 从表中可以总体看出, 在CsCl浓度为0.13 mol/L时, 铯离子的吸附百分比最小, 为14.6%. 浓

图3 不同浓度(a)和温度(b)下Cs-Cl的径向分布函数(实线)和配位数(虚线) (网络版彩图)

Figure 3 Radial distribution functions (solid lines) and coordination numbers (dashed lines) of Cs-Cl for (a) different concentrations and (b) different temperatures (color online).

图4 不同浓度(a~c)、温度(d~f)下Cs⁺、Cl⁻、Ow和ob的原子密度分布(网络版彩图)

Figure 4 Atomic density profiles of Cs⁺, Cl⁻, Ow and ob for (a~c) different concentrations and (d~f) different temperatures (color online).

度增加后, Cs⁺吸附百分比略有增加, 但是变化很小, 吸附比基本维持在较低的17%~18%之间. 这是因为电中性的叶蜡石对Cs⁺的吸附效果较弱, 当表面的负电荷氧

原子吸附少量Cs⁺后便趋于饱和, 所以导致Cs⁺在叶蜡石基面上的吸附百分比很小. 随着温度的升高, Cs⁺吸附百分比变化的幅度也很小, 总体呈现出微弱的下降

表 1 不同浓度、温度下, Cs⁺在叶蜡石中的吸附百分比和扩散系数Table 1 Adsorption percent and diffusion coefficient of Cs⁺ under different concentrations and temperatures

模型	浓度 (mol/L)	温度 (K)	吸附百分比 (%)	扩散系数 ($\times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)
1	0.13	298	14.64	12.41
2	0.26	298	17.61	15.20
3	0.52	298	17.26	14.74
4	0.77	298	17.50	17.34
5	1.02	298	17.95	14.16
6	0.77	318	18.40	24.04
7	0.77	338	16.82	29.79
8	0.77	358	17.02	37.93
9	0.77	378	16.29	45.76

趋势, 说明温度对叶蜡石吸附Cs⁺的影响有限.

3.3 扩散系数

扩散系数是表征离子迁移速率快慢的重要参数, 所以我们利用如下所示的Einstein关系式计算了不同条件下Cs⁺在叶蜡石孔隙中的扩散系数, 结果如表1中所示.

$$2D \cdot t = \frac{1}{d} \left\langle \left| r_i(t) - r_i(0) \right|^2 \right\rangle, \quad (3)$$

其中 $r_i(t)$ 表示 i 原子 t 时刻的位置, d 表示维度(本文 $d=3$). 扩散系数 D 与均方位移成正比关系. 均方位移的计算采用Kerisit等^[21]的方法.

从表1中可以看出, 浓度为0.13 mol/L时, Cs⁺扩散系数最小, 为 $12.41 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. 当浓度增大后, 扩散系数在 $14 \times 10^{-10} \sim 17 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内小幅度变化. Robinson等^[22]曾通过实验测量了298 K时Cs⁺在水中的自扩散系数, 为 $20.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. 本文计算的相同温度下的扩散系数与其相比略低, 这与Cs⁺受到叶蜡石基面的

弱吸附作用有关. 另外, 随着温度的升高, Cs⁺扩散系数会明显增大, 当温度为378 K时扩散系数已增大为 $45.76 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, 反映出升高温度Cs⁺热运动加剧, 从而导致其扩散系数增大.

4 结论

本文采用MD方法模拟研究了浓度和温度两种因素对Cs⁺在叶蜡石孔隙中迁移行为的影响. 径向分布函数的分析表明Cs⁺的第一水合壳层半径为3.05 Å, 且其结构受浓度和温度的影响较小. 此外, Cs-Cl离子对的数目会随着浓度的增大而增加, 但是受温度的影响不大. 根据Cs⁺的原子密度分布可知, 由于叶蜡石基面上负电荷的O原子相对于Si原子更靠近溶液, 会导致部分Cs⁺以外层表面络合物的形式吸附在硅氧四面体上, 且吸附百分比受浓度和温度影响均很小. 浓度的变化能够导致Cs⁺的扩散系数小范围变化, 而升高温度会加剧Cs⁺热运动, 从而导致扩散系数明显增大, 加快其在叶蜡石孔隙中的扩散.

参考文献

- Wang J, Fan XH, Xu GQ, Zheng HL. *Geological Disposal of High-level Radioactive Waste in China: Progress in the Last Decade (1991–2000)*. Beijing: Atomic Energy Press, 2004 (in Chinese) [王驹, 范显华, 徐国庆, 郑华铃. 中国高放废物地质处置十年进展. 北京: 原子能出版社, 2004]
- Omar H, Arida H, Daifullah A. *Appl Clay Sci*, 2009, 44: 21–26
- Yang S, Okada N, Nagatsu M. *J Hazard Mater*, 2016, 301: 8–16
- Cygan RT, Liang JJ, Kalinichev AG. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 1255–1266

- 5 Sun L, Tanskanen JT, Hirvi JT, Kasa S, Schatz T, Pakkanen TA. *Chem Phys*, 2015, 455: 23–31
- 6 Zhang S, Liu Q, Gao F, Li X, Liu C, Li H, Boyd SA, Johnston CT, Teppen BJ. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 402–409
- 7 Zhao Q, Burns SE. *Colloids Surfs A*, 2017, 516: 354–361
- 8 Zhang TN, Xu XW, Dong L, Tan ZY, Liu CL. *Acta Phys-Chim Sin*, 2017, 33: 2013–2021 (in Chinese) [张陶娜, 徐雪雯, 董亮, 谭昭怡, 刘春立. 物理化学学报, 2017, 33: 2013–2021]
- 9 Kerisit S, Okumura M, Rosso KM, Machida M. *Clay Clay Miner*, 2016, 64: 389–400
- 10 Kosakowski G, Churakov SV, Thoenen T. *Clay Clay Miner*, 2008, 56: 190–206
- 11 Churakov SV. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 9816–9823
- 12 Lammers LN, Bourg IC, Okumura M, Kolluri K, Sposito G, Machida M. *J Colloid Interface Sci*, 2017, 490: 608–620
- 13 Kadoura A, Narayanan Nair AK, Sun S. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 12517–12529
- 14 Pérez-Conesa S, Martínez JM, Sánchez Marcos E. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 27437–27444
- 15 Lee JH, Guggenheim S. *Am Mineral*, 1981, 66: 350–357
- 16 Plimpton S. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1–19
- 17 Berendsen HJC, Grigera JR, Straatsma TP. *J Phys Chem*, 1987, 91: 6269–6271
- 18 Ryckaert JP, Ciccotti G, Berendsen HJC. *J Comput Phys*, 1977, 23: 327–341
- 19 Dang LX. *Chem Phys Lett*, 1994, 227: 211–214
- 20 Greathouse JA, Cygan RT. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 3580–3586
- 21 Kerisit S, Liu C. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 777–782
- 22 Robinson RA, Stokes RH. *Electrolyte Solutions*. London: Butterworth, 1955

Adsorption and diffusion of cesium in pyrophyllite pore: a molecular dynamics study

Zhongcun Chen, Yaolin Zhao^{*}, Lin Yang

School of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

^{*}Corresponding author (email: zhaoyaolin@mail.xjtu.edu.cn)

Abstract: In the article, molecular dynamics simulations are carried out to investigate the adsorption and diffusion behaviors of Cs⁺ in pyrophyllite nanopore. The results of radial distribution function and coordination number indicate that the first hydration shell radius of Cs⁺ and hydration number are 3.05 Å and 8.0~8.5, respectively. Atomic density profiles demonstrate that Cs⁺ adsorbed on the pyrophyllite basal in the form of outer-sphere surface complex. And the concentration and temperature have little impact on the hydrated structure and adsorption percent of Cs⁺. Increasing temperature will promote the thermal motion of Cs⁺, which leads to diffusion coefficient increased dramatically.

Keywords: adsorption, diffusion, Cs⁺, pyrophyllite, molecular dynamics

doi: [10.1360/N032018-00124](https://doi.org/10.1360/N032018-00124)