

深地质处置缓冲/回填材料分子动力学研究进展

戴文杰¹, 陈永贵^{1,2}, 李裕诚¹, 叶为民^{1,2}, 王 琮¹

(1. 同济大学土木工程学院地下建筑与工程系, 上海 200092; 2. 同济大学土木工程防灾减灾全国重点实验室, 上海 200092)

摘 要: 作为深地质处置库首选的缓冲/回填材料, 高压实膨润土优良的工程性能主要取决于蒙脱石的含量与类型。近场环境下, 蒙脱石水-力性质的变化直接影响高放废物的安全处置。分子动力学技术克服了传统实验手段在表征分子尺度动态问题上的不足, 将高压实膨润土缓冲性能的研究尺度从微米级扩展至纳米级。本文阐述了分子动力学在黏土研究中的应用基础, 综述了控制蒙脱石水-力性质的层间分子行为机制与基于分子动力学的介观建模探索, 并对未来进一步的研究方向提出展望。

关键词: 深地质处置; 膨润土; 缓冲性能; 分子动力学

中图分类号: TL942.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)05-1269-13

网络出版时间: 2025-01-08



深地质处置是世界上公认的实现高放废物永久封存最为可靠的方式, 被列为国家“十四五”规划百项重大工程之一^[1-2]。高庙子(GMZ)膨润土因具有极高膨胀性、极强吸附性、极低渗透性和良好热传导性, 被普遍认为是中国首选的缓冲/回填材料, 起着维持结构稳定、延缓地下水入渗、阻滞核素迁移以及传导核辐射热等关键作用^[3]。实际上, 高压实膨润土优良的缓冲性能主要取决于蒙脱石的含量与类型, 晶体排布的多样性使其宏观水-力性质更加复杂化^[4]。然而, 高放废物衰变至安全水平需要上万年时间, 在此期间, 处置库近场的热-水-力-化(T-H-M-C)耦合条件将发生难以预估的变化, 必然使蒙脱石粒间作用遭到破坏, 晶层间土-水界面性质发生变化, 严重威胁高放废物处置安全^[5]。因此, 厘清近场条件下蒙脱石水-力性质的响应机制, 确定导致膨胀性能、核素吸附能力与晶层稳定性劣化的层间分子行为, 构建考虑矿物特性与物质连接方式的升尺度模型, 是中国深地质处置库设计、建设以及运营过程中亟待解决的关键科学问题之一。

针对深地质处置缓冲/回填材料的水-力性质, 国内外学者分别以体变、抗渗能力、吸附容量、力

学响应为对象开展了较为全面的实验与理论研究。基于土体多重孔隙结构, 一系列反映非饱和膨润土水-力性质的经典理论模型相继提出(如 BExM 模型、VG 模型等), 并得到广泛应用^[6-7]。本质上, 这类模型属于对宏观试验现象与孔隙数据呈现出的数学关联的归纳总结, 忽略了蒙脱石-孔隙溶液相互作用引起的固相物化性质响应。同时, 传统微观表征手段主要以材料的静态结构特性作为研究对象, 表征精度仅可达到微米级, 缺乏从分子结构与物质演化角度对蒙脱石水-力特性的纳米尺度研究, 多场耦合作用下蒙脱石水-力性质的动态响应问题更是难以解答。

分子动力学是一套以 Newton 运动定律与统计力学为基础的计算机模拟方法, 在模拟复杂分子系统动力学响应, 量化整体或局部热力学特征等方面具有显著优势。1995 年, Chang 等^[8]将分子动力学方法应用到了黏土领域。基于大量量子计算与实测数据拟合, 黏土矿物模拟涉及的晶体结构与力场参数的准确性不断提升, 如今已被广泛应用于黏土矿物膨胀特性、吸附特性以及力学特性的相关研究。Akinwunmi 等^[9]通过分析层间阳离子种类对膨胀应力的影响, 揭示了不同类型蒙脱石之间膨胀特性差

收稿日期: 2024-09-27。 修订日期: 2024-10-26。

基金项目: 国家杰出青年科学基金(42125701); 国家自然科学基金项目(42430713); 上海市教委科研创新计划重大项目(2023ZKZD26); 中央高校基本科研业务费。

第一作者: 戴文杰(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陈永贵(1976—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-09-27. Revised date: 2024-10-26.

First author: DAI Wenjie (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: 2111345@tongji.edu.cn

Correspondent author: CHEN Yonggui (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: cyg@tongji.edu.cn

异的根本原因。Kerisit 等^[10]从键能、角能的角度,明确了不同络合形式下铈酰的吸附稳定性。Thapa 等^[11]则捕捉了化学条件下蒙脱石拉压、剪切过程中力学参数的响应规律。此外,部分学者针对处置库中潜在 T-H-M-C 多场条件,开展了大量蒙脱石水-力性质模拟研究,尝试从分子尺度揭示高压实膨润土缓冲性能演化机制,并取得了显著成果。

本文基于已有研究成果,详细阐述了分子动力学的特点与优势,以及其在黏土矿物研究中的应用基础。在此基础上,以层间土-水相互作用为线索,分别归纳总结了蒙脱石水化膨胀、核素吸附与力学性质的演化机理,概述了粗粒化分子动力学与离散元方法在膨润土介观尺度建模方面的研究进展,并指出了目前研究存在的不足与今后的研究重点,以期为处置库工程屏障系统安全性设计提供依据。

1 分子动力学在黏土领域的应用基础

当今的分子动力学领域,LAMMPS、Materials Studio、Geomacs、NAMD 等程序的发展为研究者提供了便捷的计算平台。在此基础上,黏土矿物力场参数与初始构型的不断优化显著提升了模拟结果的可靠性,为处置库膨润土的分子动力学研究奠定了坚实基础。

1.1 分子动力学

分子动力学技术是目前应用范围最广的分子模拟技术,由 Alder 等^[12]于 1959 年提出。发展过程中,充分融合了分子力学方法(MM)中势函数的经典物理学思想与蒙特卡洛方法(MC)中系综的统计物理学思想。相比于其他分子模拟方法,分子动力学方法的优点是能够定量描述系统中各原子的真实运动轨迹,对于上万个原子的研究体系具有较高的计算效率;而缺点是仅可模拟系统瞬时平均行为,无法实现对长时效性运动问题的量化研究^[13]。模拟设置主要涉及:构建初始构型,确定边界条件,选择系综、力场参数、积分算法等步骤。模拟过程中,系统不断增加或移除能量,直至输出稳定的温度、压力、动量等热力学函数值,即完成能量弛豫。通过多种系综的配合使用,可实现对大规模系统平衡态性质与动力学性质的有效模拟。

1.2 黏土矿物力场

分子建模通常需要利用总势能最小化来优化初始模型结构与键合几何参数,而系统的总势能则是通过力场参数描述。因此,力场的选择与测定对分子动力学模拟的准确性起着决定性作用。2004 年,

Cygan 等^[14]在对多种典型黏土矿物水化结构光谱数据归纳总结的基础上,提出了目前应用最为广泛的黏土矿物力场——ClayFF 力场。该力场将大多数原子间作用视为非键合作用,这不仅在计算流体相与固体相之间能量、动量传递方面具有独特优势,而且通过较少的参数量保证了大规模分子体系的计算效率。总结而言,ClayFF 力场的主要优势在于:1)合理预测水化黏土矿物的土-水界面性质;2)力场参数可外延至非黏土类的层状纳米多孔材料;3)简洁的力场形式。

需要注意的是,ClayFF 力场并不意味着适合于所有的黏土矿物问题研究。为此,一系列新的力场形式被提出,以达到特定的研究目的。其中,有些柔性力场使用键合的形式来描述晶体结构中的 M-O 键,以提高对振动特性的模拟效果^[15]。Tesson 等^[16]则参考 PIM 力场引入了极化键,可更好地还原电子结构和原子间的电荷分布,在蒙脱石、叶腊石、沸石等黏土矿物吸附、解吸模拟方面具有更高精度。此外,部分学者对 ClayFF 力场中的电位参数进行修改,以提高对特定晶体结构的计算精确度^[17]。一般而言,每个力场都有自身优缺点,而当力场使用的便捷性影响到计算准确性时,对现有力场进行修正或开发新的力场形式则十分必要。

1.3 蒙脱石结构模型

合理的初始结构是保证分子动力学模拟顺利运行的前提,也可大大减少弛豫时间。Gournis 等^[18]借助中子衍射技术,确定了蒙脱石晶体结构符合 C2/m 空间群;结合晶体建模程序 ATOMS,获得了蒙脱石中各原子的位置坐标与空间占有率。为提高结构模型在分子动力学计算中的适用性,Viani 等^[19]在全面表征蒙脱土标准样的基础上,提供了一种符合 P1 正交空间群的蒙脱石结构模型(见图 1)。上述

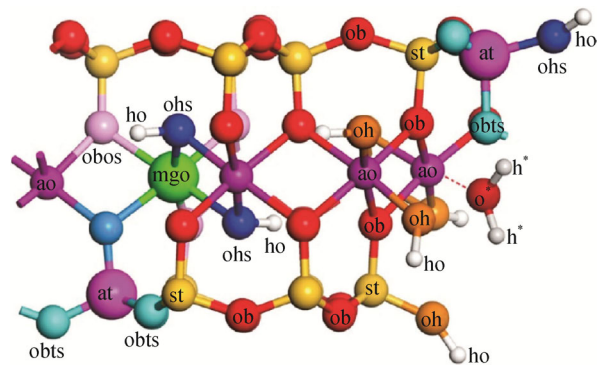


图 1 ClayFF 参数化蒙脱石模型片段^[14–15]

Fig. 1 A fragment of a montmorillonite model with atom type parametrization according to ClayFF^[14–15]

2 类模型均被美国矿物学家晶体数据库(AMCSD)收录,是目前蒙脱石分子动力学研究最主要的结构参数来源。

通常,蒙脱石在分子动力学模拟中被看作是由无限大平板定向排列而成的层叠体,采用三维周期性边界条件。然而,当研究需要关注晶层内外物质交换或尺寸效应时,则出现了断裂边界问题。为避免边缘处负电荷集中,断裂边界质子化引起了广泛的关注。其中,Bickmore 等^[20]利用第一性原理计算了(110)、(010)面上各种质子化方式的总能量;Cygan 等^[15]进一步提出了一种非键合的质子化方式,避免引入新的力场参数,保证了计算的灵活性。然而,目前国内缓冲/回填材料的分子动力学研究大多是基于俄怀明蒙脱石结构模型,其表面电荷密度、同象置换点位等矿物特征与国内 GMZ 膨润土中的蒙脱石存在区别。开发以 GMZ 膨润土为研究对象的分子模型,是未来亟需展开的重要研究方向之一。

2 近场环境下蒙脱石的水-力响应

蒙脱石是 GMZ 膨润土中最主要的矿物成分。处置库近场 T-H-M-C 耦合作用下,蒙脱石水-力性质的复杂变化直接影响着缓冲/回填材料的缓冲性能,对高放废物的最终处置起着关键作用。国内外学者利用分子动力学技术,揭示了影响膨润土水化膨胀、力学性能和核素阻滞的分子尺度机制。

2.1 蒙脱石的水化膨胀

处置库上万年的运营期内,缓冲/回填材料在地下水的作用下常处于非饱和状态,膨润土的表观体积与孔隙结构在干湿过程中表现出显著的水敏性。因此,膨润土的膨胀性问题一直是缓冲/回填材料研究的重点。然而,目前关于蒙脱石水化膨胀的认识大多基于“平行电容板”概念模型,忽略了层间相互作用与物质演化等因素对水化膨胀的驱动作用,近场条件下晶层膨胀的动态响应问题更是难解答。为此,学者们通过分子动力学开展了大量研究,深入探讨了蒙脱石膨胀的微观机理及其环境效应。

2.1.1 水化膨胀机制 土-水相互作用过程中,环境中的水分子受到层间阳离子的吸引作用进入层间,在晶层间斥力与水合斥力的共同作用下,蒙脱石的层间空间发生膨胀直至裂解^[21]。学者们分别从层间相互作用、能量变化和水层构象等方面为蒙脱石的水化膨胀机制提供了分子尺度解释。模拟发现,范德华作用在初始水化阶段快速弱化,库伦作用发挥着主导作用;随着水化进行,层间结合水在维持

蒙脱石层状结构的稳定性中起着关键作用;而当层间吸引作用减弱至较低水平时,外部扰动即可导致层状结构的破坏(见图 2)^[4, 22-23]。能量变化方面,Na 基蒙脱石的浸润能曲线具有 3 个极小值,分别对应着 1~3 层水化状态,层间达到 4 层及以上水化状态时,则不再存在稳态或亚稳态;相应地,Ca 基蒙脱石仅有 1 个极小值,超过 2 层水状态其层状结构便不再稳定^[24-25]。水层构象方面,水分子在粒子碰撞与氢键作用下,运移速率降低并形成较为规则的构象,导致层间水密度略高于自由水(见图 3)^[26-27]。随着更多水分子进入层间,层间构象与水密度逐渐趋于自由水状态,最终致使蒙脱石的层状结构失稳^[28-29]。

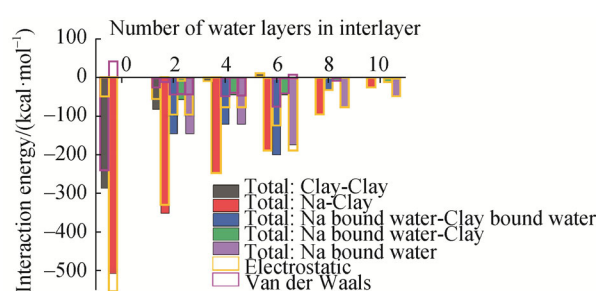


图 2 层间相互作用能随水化程度增加的演变关系^[22]
Fig. 2 Evolution of interlayer interaction energy with increasing degree of hydration^[22]

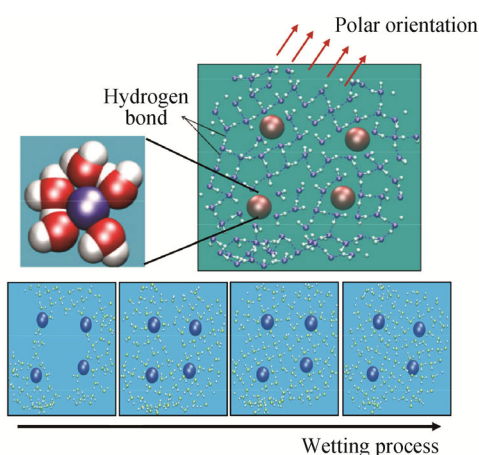


图 3 层间水分子氢键网络与极性取向^[26]
Fig. 3 Hydrogen bond network and polar orientation of interlayer water molecules^[26]

值得注意的是,模拟显示膨胀力在层间距增大过程中存在极小值(即亚稳态层间结构),并非扩散双电层理论所预测的单调性趋势^[30]。当层间膨胀受限时,层间水分子在空间约束作用下受到挤压,导致膨胀应力提升;当部分水分子被挤出层间时,靠

近晶层表面的水层在强水化作用下仍保持原有结构, 导致在层中位置形成负压区, 对晶层产生收缩作用, 从而引起膨胀应力降低。此外, Zhang 等^[31]通过对层间水层的剪切粘度模拟, 确定了扩散双电层理论框架中 Stern 层的厚度与电位; Dai 等^[23]则基于波动-耗散介电理论, 通过统计层间水分子的极性波动拟合了层间介电常数, 显著提高了晶层膨胀模型的计算精度。以上研究成果充分体现了分子动力学方法在理论模型改进与经验参数修正等方面的巨大潜力。然而, 分子动力学对膨胀力、膨胀变形的计算结果往往与宏观试验结果具有跨数量级的差距, 实现可考虑多重孔隙结构演化的膨胀行为跨尺度关联是未来重要的研究方向之一。

2.1.2 层间水化特征 理解蒙脱石的层间水化特征是认识其复杂膨胀行为的基础。然而, 层间水往往展现出与自由水截然不同的物化性质, 水分子密度与构象的剧烈变化则是其最直观的体现。

受限于表征技术的测量精度与样品不平整的层状结构, 蒙脱石层间水密度一直是黏土领域的争论热点。1991 年, Skipper 等^[32]模拟发现 79% 相对湿度下蒙脱石层间平均水密度为 $(1.14 \pm 0.04) \text{ g/cm}^3$, 明显大于自由水。Schmidt 等^[33]提出 1 层水时的平均水密度为 1.29 g/cm^3 , 而 2、3 层水时平均水密度均为 1.06 g/cm^3 。Li 等^[4]进一步发现, 水化膨胀过程中层间水密度与水分子含量并非单调关系, 而是呈现周期性变化规律。此外, 部分学者发现固-液界面处的水密度主要受控于固-液相互作用的强弱。如图 4 所示, 当蒙脱石处于 1、3 层水状态时, 水分子在晶层空腔中通过强键与表面羟基相连; 而在 2、4 层水状态时, 水分子位于晶层表面通过氢键与表面氧原子相连^[34-35]。然而, 由于模拟中给水方式与初始层间距的不同, 低含水率蒙脱石的层间水密度模拟结果差异较大, 提出更符合土中蒙脱石的边界条件, 是将微观模拟结果提升至宏观尺度的重要挑战。

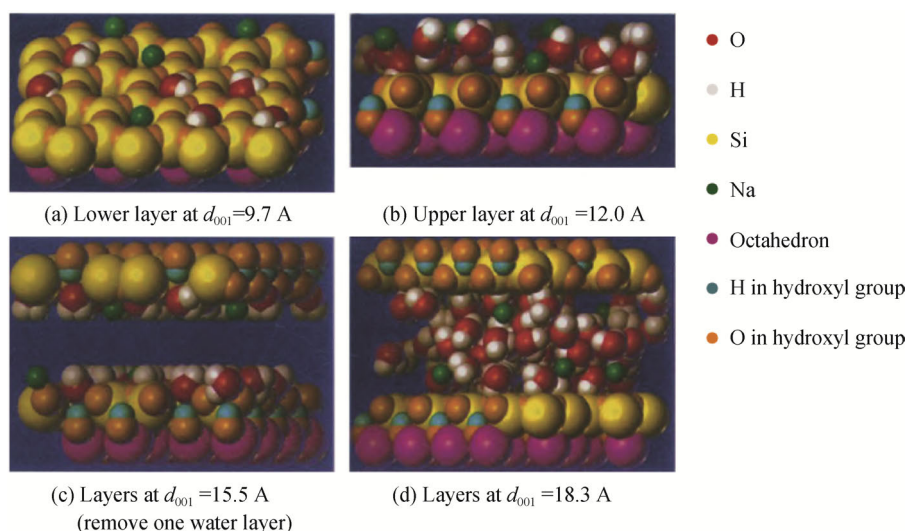


图 4 蒙脱石稳定态快照^[34]

Fig. 4 Snapshot of montmorillonite for stable state^[34]

此外, 蒙脱石等温吸附曲线与膨胀曲线均具有明显阶段性特征, 这与层间水分层现象有关。目前, 离子配位与氢键作用被认为是导致层间水呈层状分布的主要原因^[36-37]。水化初期, 水分子倾向于配位在阳离子周围, 极化现象不明显^[4]。随着水化程度加深, 水分子在层中位置呈现出明显的极性取向, 致使层间传质性降低, 形成较为稳定的单层构象^[38]。当层间距进一步增大, 被相邻晶体表面极化的水分子无法通过氢键连接, 从而出现分层现象。如图 5 所示, 极化现象在靠近晶体表面处更为明显, 水层结构更为稳定, 被定义为吸附层; 而受“屏蔽效应”

影响, 中间区域水分子的极性取向较为无序, 物化性质与自由水相似, 被定义为扩散层^[4, 39]。层间水不均一的构象特征造成了蒙脱石复杂的膨胀行为, 针对不同形态的矿物微孔开展局部水理性质的量化研究, 将对理解分子尺度上的异常物化行为具有重要意义。

2.1.3 环境效应 蒙脱石在 T-H-M-C 多场条件下的膨胀响应问题同样受到了广泛关注。温度方面, 升温作用对蒙脱石膨胀的促进主要源于层间水分子扩散活性的提升, 而非晶格变化^[40]。模拟表明, 温度越高水分子越易进入蒙脱石层间, 引起层间距或

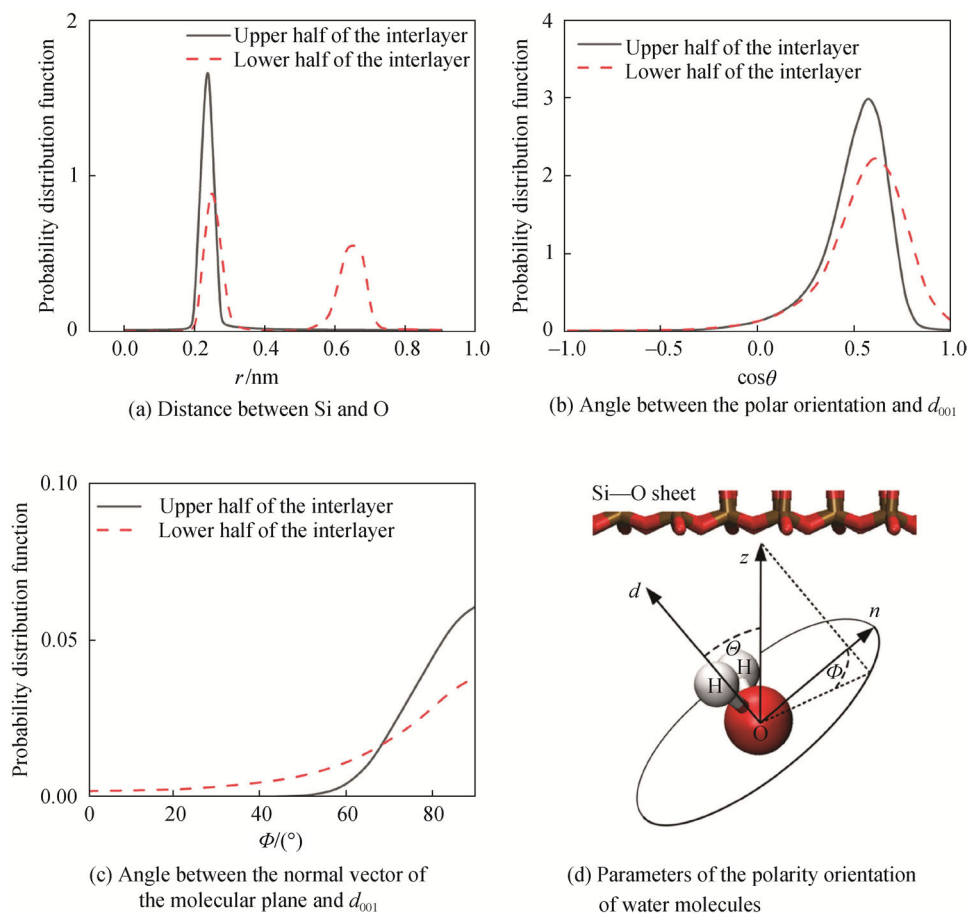


图 5 层间水相对极化分布^[41]
 Fig. 5 Relatively polar profiles of interlayer water^[41]

膨胀应力的增加^[42]。此外,升温作用将减少层间阳离子的配位数,从而降低其对层间水分子的束缚作用,进一步促进蒙脱石的膨胀^[24, 42-43]。化学方面,孔隙液离子与层间阳离子之间发生的竞争吸附,是引起蒙脱石膨胀能力改变的主要原因^[44]。随着孔隙液浓度增加,层间阳离子的水合水分子数呈现降低趋势,从而对晶层膨胀产生抑制作用。通常,半径越小、价态越高的离子对水分子的竞争吸附能力越强,对晶层膨胀的抑制作用越显著^[9]。特殊的是, K^+ 的水化半径与蒙脱石表面的空腔尺寸相似,导致其易嵌入空腔内部而无法充分水化,进一步降低了蒙脱石的膨胀能力^[45-46]。压力方面,压力场并不会改变水分子层数与层间阳离子配位数,但会使得层间水层构象更加有序,从而通过提升层间的空间位阻效应,小幅增加膨胀应力^[30]。此外,层间距在压力环境下表现出一定的波动性特征^[47]。一般而言,层间距的波动主要体现在低含水率状态,随着含水率升高而逐渐达到稳定;层间阳离子水化能力越强,

晶层膨胀对压力场的敏感性越低^[25]。

实际上,处置库缓冲层往往受到多物理场的耦合作用,此时蒙脱石表现出较单一场作用更为复杂的膨胀响应。热-化耦合作用下,随着离子浓度升高,升温作用对晶层膨胀的影响逐渐从促进转变为抑制,这是由于二者对晶层膨胀的拮抗作用造成的^[48-49]。热-力耦合作用对晶层膨胀的影响则与水化程度有关。晶层膨胀阶段,升温升压均对膨胀应力具有提升作用;渗透膨胀阶段,升压倾向于提升孔隙水密度和介电系数,从而增强水合斥力,而升温则与此相反^[50]。因此,蒙脱石在高温高压下产生的膨胀应力有向常温常压状态恢复的趋势^[30]。

2.2 蒙脱石的力学响应

膨润土缓冲层发挥着均化围岩压力、维护处置库结构稳定、防止废物罐发生机械破坏的重要作用。实际上,膨润土的宏观力学行为受控于矿物组构的微观力学性质及其在各尺度的相互作用,国内外学者在微观尺度对蒙脱石的力学响应开展了大量研

究。然而，纳米压痕、原子力显微镜等方法对于样品表面平整度的要求较高，难以准确获得各个晶面方向上的力学数据，且实验过程中对蒙脱石片层产生的结构性破坏不符合处置库的真实情况。分子动力学技术可在任意方向模拟蒙脱石拉伸、压缩、剪切过程；力场导致的变形与破坏主要发生在层间区域，更符合实际的应用场景。

2.2.1 刚度矩阵 蒙脱石的刚度矩阵具有较强的各向异性：面内刚度主要取决于晶层中化学键的强度，而轴向刚度仅依赖于层间的水分子氢键网络，因而轴向刚度(C_{33})远低于面内刚度(C_{11} 、 C_{22})^[51]。随着水化程度加深，蒙脱石的刚度系数呈现逐渐降低的趋势。水化初期，层间静电力作用显著，反离

子对相邻晶层强烈的吸引作用使得层状结构保持稳定^[22]；当水分子不断流入层间，极化的水分子层削弱了层间静电作用，降低了晶层稳定性^[37]。部分学者认为，水化蒙脱石的力学弱化行为是非线性的，弱化幅度受层间水密度与氢键数量控制^[52]。值得一提的是，蒙脱石在吸水与失水过程中表现出的刚度变化并不一致，刚度响应具有一定滞后性^[53]。然而，目前对水化蒙脱石力学行为的认识并不统一。Du等^[54]认为晶层中化学键强度随含水量增加显著提升，导致蒙脱石的弹性模量随含水量增加呈上升趋势，其影响程度受干密度控制(见图6)。其中，体积模量对含水率、干密度的依赖程度远高于剪切模量。

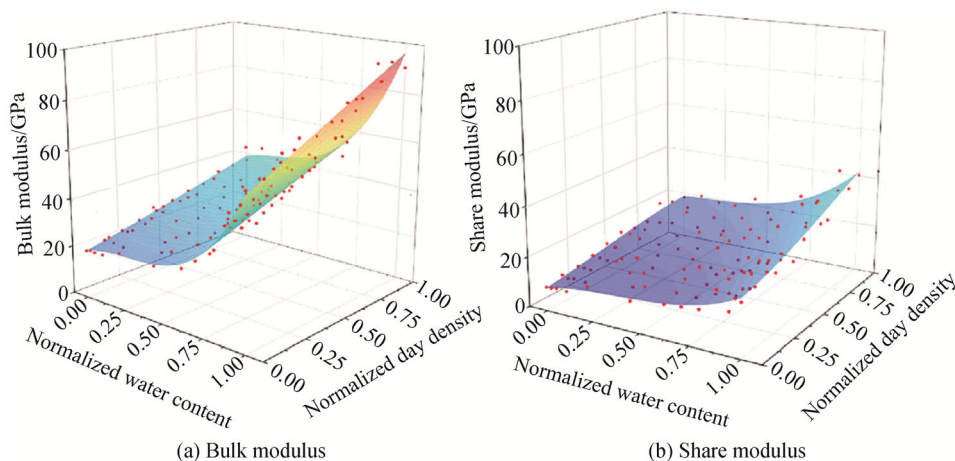


图6 含水率与干密度对蒙脱石弹性模量的影响^[54]

Fig. 6 Effect of water content and dry density on the elasticity modulus of montmorillonite^[54]

模拟发现，升温作用可降低蒙脱石的轴向刚度，相比之下，面内刚度对温度的依赖性较低；离子溶液的入渗则一定程度上提高了蒙脱石的力学刚度^[50]。本质上，温度与化学环境对蒙脱石力学性质的作用均是通过改变层间水分子构象，促进/抑制晶层膨胀的方式实现的。应力作用下，蒙脱石表现出的结构变形大多由层间孔隙的扩容、压缩所驱动，峰值强度附近的软化阶段则与晶层结构破坏有关。

2.2.2 裂解破坏 随着水化程度增加，膨润土颗粒部分破碎为小颗粒，这与蒙脱石的裂解破坏相关^[55]。受控于蒙脱石各向异性的刚度矩阵，裂解过程通常是由面内剪切作用造成的。蒙脱石的面内剪切强度主要取决于含水率与竖向压力。干燥状态下，相邻晶层被反离子的静电作用“锁紧”，层间表现出较大的内聚力与较小的摩擦；随水化程度加深，剪切强度呈降低趋势^[37]。同时，土中蒙脱石在膨胀过

程中不可避免地受到相邻矿物的挤压作用，竖向压力可有效地提升蒙脱石的面内剪切强度，其强化幅度随含水率的增加而降低^[11]。不同于土体的剪切响应，蒙脱石面内的剪切应力-应变具有显著的锯齿型特征。这是由于微观尺度下高速运动的粒子不断发生碰撞与振动，导致层间相互作用处于动态平衡状态^[4]。实际上，蒙脱石的层间构象与其整体力学性质具有良好的相关性，层间坍塌和晶层弯曲被认为是蒙脱石力学破坏的两种主要机制^[56]。可是，膨润土中蒙脱石的集聚形式十分复杂，其层间性质、晶层尺寸、表面粗糙度以及相邻层叠体连接方式对矿物组合体的力学性质起着不可忽视的作用，是未来值得关注的问题之一。

2.3 蒙脱石对核素迁移的阻滞作用

一旦废物罐发生泄漏，膨润土缓冲层将是阻滞核素进入生物圈的最后一道工程屏障。地下水的渗

入为核素迁移提供了媒介,吸附-扩散是核素在膨润土孔隙中迁移的主要机制,厘清近场条件下核素吸附、解吸机理对评估人工屏障的安全性至关重要。由于放射性核素具有危害性,实验室中多采用模拟核素(如 La(III)、Pb(II)等)开展吸附试验,以土体吸附率作为主要研究对象,难以具体表征其吸附、解吸过程。目前,主流的吸附理论包括 Langmuir 和 Freundlich 模式,而前者对吸附剂采用了均匀化假设,后者本质上为描述吸附行为的经验模型,无法反映蒙脱石对核素吸附的真实过程。为此,国内外学者利用分子动力学对膨润土中核素的阻滞机理展开了大量有益探索。

2.3.1 吸附作用 蒙脱石对铀酰离子的吸附形式分为:单键内球吸附、双键内球吸附与外球吸附(见图 7a)。其中,内球吸附为化学吸附,铀酰与蒙脱石表面的氧原子形成化学键,阻滞作用较强;外球吸附为物理吸附,铀酰仅靠静电作用依

附于晶体表面,在扩散作用下易发生解吸^[57]。吸附形式相同时,蒙脱石外表面面对核素离子的吸附作用强于层间表面。离子溶液环境中,铀酰与液体中的离子、水分子结合形成复合体,其中 $\text{U}-\text{CO}_3^{2-}$ 键长最短(2.238 Å),而 $\text{U}-\text{Cl}^-$ 键长最长(3.067 Å),(见图 7b~图 7c)^[58]。除上述吸附形式外,铀酰还会通过 CO_3^{2-} 、 Cl^- 等负离子与蒙脱石表面缺陷电荷处的反离子建立桥接吸附关系。通常,随着 $\text{U}-\text{Os}$ 键数量的增加与离子作用增强,蒙脱石表面吸附能呈增长趋势。实际上,蒙脱石表面面对核素的吸附作用还受温度、pH 值等外界环境影响。模拟发现,升温降低了铀酰在晶层表面的停留时间,削弱了铀酰之间通过其他基团桥接而建立的关联^[43];碱性条件下,铀酰被 OH^- 水化, OH^- 所带负电荷对 UO_2^{2+} 产生了电荷屏蔽作用,致使蒙脱石对铀酰吸附作用减弱;而在酸性或中性条件下,铀酰的水化结构则变化不大^[59]。

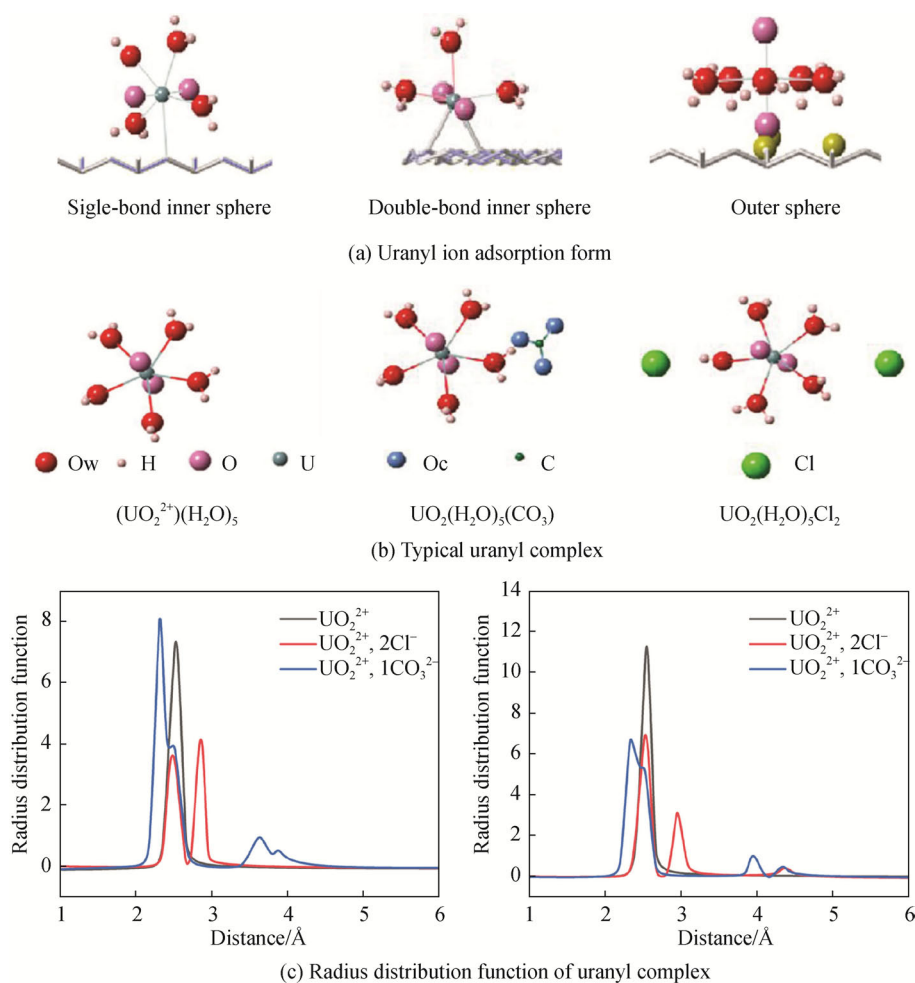


图 7 蒙脱石表面铀酰离子及其复合体的吸附形式^[58]

Fig. 7 Adsorption complexes of uranyl and montmorillonite surface^[58]

在此基础上, 蒙脱石边缘面吸附模式与背景离子竞争性吸附问题逐渐引起国内外学者的关注。研究发现, 核素离子不仅吸附于蒙脱石(001)表面, 而是优先吸附于(110)边缘面^[60]。铀酰在(110)、(010)边缘面上的吸附形式均以双键内球为主, 且在四面体与八面体处络合物的结合自由能相似^[61]。当背景环境中存在金属离子时, 蒙脱石表面的吸附顺序主要与带电量、有效水化半径、pH 值条件等因素有关^[60]。通常, 竞争性吸附行为会导致核素吸附量下降; 而对于 Ti、Fe 等特殊离子, 其表面络合物仍可作为核素离子的吸附位点从而形成多核吸附, 并显著提升了对铀酰的吸附选择性^[62]。为达到在不同离子环境下高效吸附核素离子的目的, MFe_2O_4 纳米颗粒、三甲基苯基铵等多种蒙脱石表面修饰方法被相继提出, 利用分子动力学对改性蒙脱石进行核素吸附量计算与吸附结构分析, 对优化蒙脱石改性设计具有重要的指导意义。

2.3.2 扩散阻滞 模拟发现, 核素在蒙脱石孔隙中的扩散行为主要受控于复合体结构、水分子迁移率以及层间静电作用, 扩散阻滞效果则与水层性质有关^[39]。在吸附层中, 阻滞作用强弱主要取决于复合体结构与水分子迁移率^[57]。通常, 活性较强的离子团(如, 碳酸根)可以直接桥接铀酰, 并通过静电作用连接阳离子形成较大的分子基团, 从而限制铀酰扩散; 同时, 密度较大的水分子层对复合体扩散产生的空间位阻作用更为显著, 有利于对核素的固定^[10]。在扩散层中, 阻滞效果主要受复合体与晶体表面之间静电力的控制。负电复合体往往具有更高的自扩散系数, 如 $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ($5.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 在扩散层中的自扩散系数明显高于 UO_2^{2+} ($4.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), 该规律与吸附层相反^[39]。因此, 处置库地下水环境中的负电离子团应引起足够的注意。此外, 温度升高会促进核素的扩散, 吸附层中负电复合体较正电或中性复合体更易受温度影响, 扩散层中铀酰各态复合体的扩散系数增长速率则较为一致^[43]。实际上, 处置库上万年的运营期内, 蒙脱石结构将不可避免的发生退化, 开展考虑矿物相变的核素阻滞机理研究, 可为处置库安全性评估与缓冲/回填材料优化设计提供理论依据。

3 基于分子动力学的膨润土介观建模

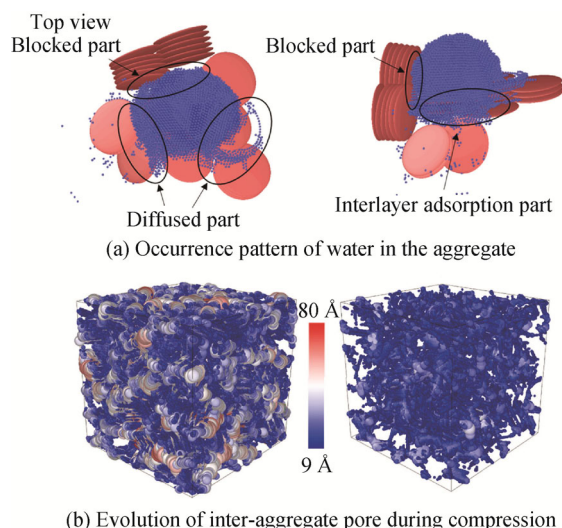
膨润土具有多重孔隙结构, 包括晶层间孔隙、层叠体间孔隙与集合体间孔隙, 赋存于不同孔隙中

的水分呈现出截然不同的物化性质^[63]。构建介观颗粒模型, 模拟集合体的力学行为与水-土作用关系, 是连接膨润土缓冲性能与晶体尺度响应机制的重要桥梁。近些年, 国内外学者针对膨润土复杂的粒间相互作用, 通过粗粒化与离散元方法, 对介观尺度建模开展了一系列有价值的探索工作。

3.1 粗粒化分子动力学

受算力水平限制, 传统分子动力学方法的研究对象通常是含有数十万以内原子数的单晶体系。为实现模拟尺度的升级, 学者们将若干晶体或粒子概化为一个形状规则的粗粒化颗粒, 通过确定粗粒化颗粒间的相互作用关系, 在系综规则下完成能量弛豫, 获得能量最小化的介观构型。通常, 蒙脱石等黏土矿物被粗粒化为椭圆形颗粒, 而合理地描述颗粒间各向异性的相互作用是粗粒化模拟的关键。Ebrahimi 等^[64]通过对比全原子模型与粗粒化模型下相邻蒙脱石晶体间的平均作用力, 校正了 Gay-Berne(GB)势参数, 提供了一种可描述非球形粗粒化颗粒间相互作用的方法。由于黏土粗粒化颗粒与水分子粗粒化颗粒的粒径差异较大, GB 势对土-水相互作用预测效果不佳。为此, Kang 等^[65]将若干水分子概化为一个球形的粗粒化颗粒, 并通过参数反演法, 进一步优化了蒙脱石-水粗粒化体系的 GB 势参数。此外, 部分学者还尝试将 DLVO 理论应用到尺寸有限、接触关系复杂的粒间相互作用计算中, 或提出其他考虑扩散双电层的势函数^[66-67]。

在此基础上, 粗粒化模型成功模拟了水分入渗、土体固结等基本水-力过程, 并对介观尺度下水分赋存形式、孔隙结构特征进行了观测。模拟发现, 水分子最初与黏土表面接触时, 一部分水分子流入层间孔隙, 另一部分则吸附于蒙脱石片层的边缘; 随着水分继续渗入, 蒙脱石片层发生重新排列并重新定向, 以降低黏土-水系统的自由能。如图 8a 所示, 水分子在堵塞态、扩散态与层间吸附态之间达到平衡, 并测得平均浸润角为 81.5° , 与实验结果相符^[65]。孔隙结构方面, 粗粒化模型为定量评估水-力过程中高压实膨润土孔隙率、迂曲度的演化过程提供了可行的途径, 为确定黏土中与自由水中离子扩散系数之间的关系提供了重要的尺度参数(见图 8b)。基于模拟得到的孔隙率、迂曲度计算的离子扩散系数与实验结果具有较高的一致性^[68]。上述研究通过简化黏土矿物的复杂分子结构, 降低计算复杂度, 使得模拟大尺度现象成为可能, 为分子动力学打开了介观尺度研究的大门^[65]。

图 8 粗粒化膨润土模型^[65, 68]Fig. 8 Coarse-grained model of bentonite^[65, 68]

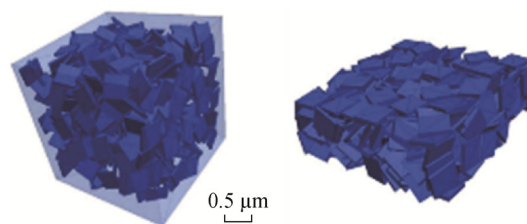
目前, 粗粒化分子动力学在黏土领域仍处于探索阶段, 尚未形成统一的建模框架; 颗粒间相互作用仅考虑了微观非接触力, 而忽略了接触力与重力的作用, 限制了粗粒化方法在更高尺度问题上的应用(例如, 压力流作用下膨润土变形问题)。尽管如此, 粗粒化方法依然具有广阔的应用前景, 针对黏土领域问题, 提出一种形式简洁、适用范围广的势函数, 是未来亟待开展的工作。

3.2 分子动力学-离散元方法

离散元方法是一种岩土工程中常用的数值模拟手段, 其所需参数量小, 可高效地模拟颗粒受力与位移之间的关系。在离散元方法中, 土颗粒被视为独立的离散体, 通常可以用球形或非球形颗粒来近似描述其形状, 采用接触力模型(如 Hertz-Mindlin 模型、弹簧-阻尼模型等)来计算颗粒之间的接触力。然而, 由于黏土的粒间相互作用复杂(不仅包括接触力, 还涉及静电力、黏性力和吸附力等非接触力)、颗粒形态多变, 目前离散元方法在黏土领域中的应用较少。为此, 部分学者尝试将分子动力学与离散元结合, 充分发挥前者在微观力计算的优势与后者计算成本低的特点。Katti 等^[69]尝试在分子动力学分析的基础上, 向离散元中嵌入双电层力、范德华力与 Born 斥力, 并通过程序语言控制水化过程中颗粒的尺寸与数量(模拟水化膨胀与晶层裂解)。在此基础上, 学者们进一步细化了双电层力、Van der Waals 力与接触力的数学模型, 建立了板状颗粒的离散元黏土模型(见图 9)。

为验证分子动力学-离散元方法的合理性与可行性, 学者们模拟了固结过程中土体的一维压缩曲

线, 以及正常固结土样的排水剪切强度。模拟结果显示, 一维压缩曲线的模拟值略低于实验数据; 相同孔隙率条件下, 不同初始颗粒排列方式对剪切强度结果造成的误差达到 6%^[70-71]。由此可见, 如何获得能量最小化的离散元初始构型, 是进一步提高分子动力学-离散元法模拟准确性的关键问题。尽管如此, 上述研究成果仍为分子动力学与离散元在黏土领域的协同使用奠定了良好的基础。

图 9 离散元黏土模型^[70]Fig. 9 Discrete element method of clay^[70]

4 结论及展望

近年来, 国内外学者借助分子动力学技术, 将处置库膨润土缓冲性能的研究尺度由微米级拓展至了纳米级, 在揭示性能演化机理、构建跨尺度本构模型、优化材料设计等方面提供了重要的数据支撑和理论依据。本文针对黏土矿物建模理论、蒙脱石水-力行为演化机理、膨润土介观尺度建模等方面的研究成果, 开展了扼要地论述和讨论, 结论如下:

1) 分子动力学模拟的准确性主要取决于力场与初始结构的选择。ClayFF 等力场和黏土矿物数据库的发展为现阶段黏土矿物的分子动力学模拟奠定了坚实可靠的基础。针对特定黏土问题, 对现有力场与初始结构参数进行修正, 是保证计算准确性与便捷性的必要手段。

2) 目前, 分子动力学研究以层间水的物化性质响应为线索, 揭示了多场作用下蒙脱石膨胀行为演化的分子动力学机制, 突破了将蒙脱石简化为“平行电容板”的传统认知, 在理论模型的构建与修正等方面具有巨大潜力; 基于蒙脱石基本力学响应的系统研究, 进一步建立了层间构象与整体力学性质的关系, 为膨润土的自下而上建模提供了关键认识; 通过量化核素的运移与分布、以及不同吸附复合体的热力学特征, 为核素在膨润土中迁移率的预测提供了数据支持, 同时可指导缓冲/回填材料的研发与改性。

3) 粗粒化与离散元方法突破了传统分子动力学在研究尺度上的限制, 为膨润土的介观尺度模拟提供了一种可行的方案。膨润土介观模型在研究集

合体膨胀、渗透、形变等方面具有显著优势,提升颗粒间以及土–水相互作用描述的准确性,建立统一的建模框架是现阶段研究的重点。

总体而言,分子动力学在膨润土缓冲性能研究中的应用仍处于探索阶段,针对目前研究中存在的问题,其未来研究热点可总结如下:

1) 新力场与结构模型开发。现有黏土力场仅可模拟水化、吸附、变形等物理过程,而无法模拟溶解、相变等化学过程;晶体结构参数主要取自美国矿物学家晶体数据库,无法精准反映 GMZ 膨润土的分子尺度行为。开发考虑成键/断键行为的黏土力场,建立基于 GMZ 膨润土的晶体结构数据库尤为重要。

2) 微观本构关系构建。水分子是蒙脱石层间的主要物质,热–水–力–化作用下层间水物化性质的转变是造成蒙脱石复杂水–力性质的直接原因。通过量化描述层间的水分子行为,进而建立统一的蒙脱石水–力性质理论模型值得被深入讨论。

3) 升尺度与长时效性问题研究。处置库缓冲层设计所涉及的空间尺度可从纳米到米级,时间尺度可从纳秒到万年;目前分子动力学的研究范围局限于纳秒、纳米级时空尺度。结合处置库近场复杂的物理场条件,将分子动力学模拟嵌入到多场多尺度数值计算平台,实现对缓冲层各尺度结构演变与长期缓冲性能的预测,将为中国处置库建设提供重要科学依据和技术支撑。

参考文献:

- [1] 王驹. 中国高放废物地质处置 21 世纪进展[J]. 原子能科学技术, 2019, 53(10): 2072–2082.
WANG Ju. At Energy Sci Technol, 2019, 53(10): 2072–2082.
- [2] 张虎元, 王学文, 刘平, 等. 缓冲回填材料砌块接缝密封及愈合研究[J]. 岩石力学与工程学报, 2016, 35(S2): 3605–3614.
ZHANG Huyuan, WANG Xuewen, LIU Ping, et al. Chin J Rock Mech Eng, 2016, 35(S2): 3605–3614.
- [3] 陈永贵, 贾灵艳, 叶为民, 等. 施工接缝对缓冲材料水–力特性影响研究进展[J]. 岩土工程学报, 2017, 39(1): 138–147.
CHEN Yonggui, JIA Lingyan, YE Weimin, et al. Chin J Geotech Eng, 2017, 39(1): 138–147.
- [4] LI Y C, WEI S J, XU N, et al. Internal forces within the layered structure of Na-montmorillonite hydrates: Molecular dynamics simulation[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(46): 25557–25567.
- [5] CHEN Y G, DONG X X, ZHANG X D, et al. Cyclic thermal and saline effects on the swelling pressure of densely compacted Gaomiaozi bentonite[J]. Eng Geol, 2019, 255: 37–47.
- [6] MANGELSDORF C S, WHITE L R. Effects of stern-layer conductance on electrokinetic transport properties of colloidal particles[J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1990, 86(16): 2859–2870.
- [7] WANG Q, TANG A M, CUI Y J, et al. Investigation of the hydro-mechanical behaviour of compacted bentonite/sand mixture based on the BExM model[J]. Comput Geotech, 2013, 54: 46–52.
- [8] CHANG F R C, SKIPPER N T, SPOSITO G. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates[J]. Langmuir, 1995, 11(7): 2734–2741.
- [9] AKINWUNMI B, HIRVI J T, KASA S, et al. Swelling pressure of Na- and Ca-montmorillonites in saline environments: A molecular dynamics study[J]. Chem Phys, 2020, 528: 110511.
- [10] KERISIT S, LIU C X. Molecular dynamics simulations of uranyl and uranyl carbonate adsorption at aluminosilicate surfaces[J]. Environ Sci Technol, 2014, 48(7): 3899–3907.
- [11] THAPA K B, KATTI K S, KATTI D R. Influence of the fluid polarity on shear strength of sodium montmorillonite clay: A steered molecular dynamics study[J]. Comput Geotech, 2023, 158: 105398.
- [12] ALDER B J, WAINWRIGHT T E. Studies in molecular dynamics. I. general method[J]. J Chem Phys, 1959, 31(2): 459–466.
- [13] SUN L L, HIRVI J T, SCHATZ T, et al. Estimation of montmorillonite swelling pressure: A molecular dynamics approach[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(34): 19863–19868.
- [14] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(4): 1255–1266.
- [15] CYGAN R T, GREATHOUSE J A, KALINICHEV A G. Advances in clayff molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces[J]. J Phys Chem C, 2021, 125(32): 17573–17589.
- [16] TESSON S, LOUISFREMA W, SALANNE M, et al. Classical polarizable force field to study hydrated charged clays and zeolites[J]. J Phys Chem C, 2018, 122(43): 24690–24704.
- [17] KROUTIL O, CHVAL Z, SKELTON A A, et al. Computer simulations of quartz (101)–water interface over a range of pH values[J]. J Phys Chem C, 2015, 119(17): 9274–9286.
- [18] GOURNIS D, LAPPAS A, KARAKASSIDES M A, et al. A neutron diffraction study of alkali cation migration in montmorillonites[J]. Phys Chem Miner, 2008, 35(1): 49–58.
- [19] VIANI A, GUALTIERI A F, ARTIOLI G. The nature of disorder in montmorillonite by simulation of X-ray powder patterns[J]. Am Mineral, 2002, 87(7): 966–975.
- [20] BICKMORE B R, ROSSO K M, NAGY K L, et al. Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2:1 phyllosilicates: Implications for acid-base reactivity[J]. Clays Clay Miner, 2003, 51(4): 359–371.
- [21] LAIRD D A. Model for crystalline swelling of 2:1 phyllosilicates[J]. Clays Clay Miner, 1996, 44(4): 553–559.
- [22] PRADHAN S M, KATTI K S, KATTI D R. Evolution of molecular interactions in the interlayer of Na-montmorillonite swelling clay with increasing hydration[J]. Int J Geomech, 2015, 15(5): 04014073.
- [23] DAI W J, CHEN Y G, LI Y C, et al. A macroscopic model for predicating stepwise crystalline swelling of montmorillonite[J]. Comput Geotech, 2024, 171: 106350.
- [24] 戴文杰, 陈永贵, 叶为民, 等. 基于分子动力学的缓冲/回填材料膨胀性能研究进展[J]. 土木工程学报, 2023, 56(11): 91–102.
DAI Wenjie, CHEN Yonggui, YE Weimin, et al. China Civ Eng J, 2023, 56(11): 91–102.
- [25] SWAI R E. A review of molecular dynamics simulations in the designing of effective shale inhibitors: Application for drilling with

- water-based drilling fluids[J]. *J Petrol Explor Prod Technol*, 2020, 10(8): 3515–3532.
- [26] KATTI D R, SRINIVASAMURTHY L, KATTI K S. Molecular modeling of initiation of interlayer swelling in Na–montmorillonite expansive clay[J]. *Can Geotech J*, 2015, 52(9): 1385–1395.
- [27] SUTER J L, ANDERSON R L, CHRISTOPHER GREENWELL H, et al. Recent advances in large-scale atomistic and coarse-grained molecular dynamics simulation of clay minerals[J]. *J Mater Chem*, 2009, 19(17): 2482–2493.
- [28] AMARASINGHE P M, KATTI K S, KATTI D R. Nature of organic fluid-montmorillonite interactions: An FTIR spectroscopic study[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 337(1): 97–105.
- [29] AMARASINGHE P M, KATTI K S, KATTI D R. Insight into role of clay-fluid molecular interactions on permeability and consolidation behavior of Na-montmorillonite swelling clay[J]. *J Geotech Geoenviron Eng*, 2012, 138(2): 138–146.
- [30] YANG Y F, QIAO R, WANG Y F, et al. Swelling pressure of montmorillonite with multiple water layers at elevated temperatures and water pressures: A molecular dynamics study[J]. *Appl Clay Sci*, 2021, 201: 105924.
- [31] ZHANG S Q, PEI H F. Determining the bound water content of montmorillonite from molecular simulations[J]. *Eng Geol*, 2021, 294: 106353.
- [32] SKIPPER N T, REFSON K, MCCONNELL J D C. Computer simulation of interlayer water in 2:1 clays[J]. *J Chem Phys*, 1991, 94(11): 7434–7445.
- [33] SCHMIDT S R, KATTI D R, GHOSH P, et al. Evolution of mechanical response of sodium montmorillonite interlayer with increasing hydration by molecular dynamics[J]. *Langmuir*, 2005, 21(17): 8069–8076.
- [34] KARABORNI S, SMIT B, HEIDUG W, et al. The swelling of clays: Molecular simulations of the hydration of montmorillonite[J]. *Science*, 1996, 271(5252): 1102–1104.
- [35] ZHANG C, LU N. What is the range of soil water density? critical reviews with a unified model[J]. *Rev Geophys*, 2018, 56(3): 532–562.
- [36] FUMAGALLI L, ESFANDIAR A, FABREGAS R, et al. Anomalous low dielectric constant of confined water[J]. *Science*, 2018, 360(6395): 1339–1342.
- [37] ZHU H, GHOUFI A, SZYMCHYK A, et al. Anomalous dielectric behavior of nanoconfined electrolytic solutions[J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109(10): 107801.
- [38] 胡波, 朱昊辰. 双层氧化石墨烯纳米体系中受限水的介电常数[J]. *高等学校化学学报*, 2022, 43(2): 140–148.
- HU Bo, ZHU Haochen. *Chem J Chin Univ*, 2022, 43(2): 140–148.
- [39] LIU X Y, WANG L H, ZHENG Z, et al. Molecular dynamics simulation of the diffusion of uranium species in clay pores[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 244–245: 21–28.
- [40] MALIKOVA N, MARRY V, DUFRÊCHE J F, et al. Na/Cs montmorillonite: Temperature activation of diffusion by simulation[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2004, 9(1/2): 124–127.
- [41] RUTKAI G, KRISTÓF T. Molecular simulation study of intercalation of small molecules in kaolinite[J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 462(4–6): 269–274.
- [42] MALIKOVA N, MARRY V, DUFRÊCHE J F, et al. Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration—Microscopic simulation[J]. *Mol Phys*, 2004, 102(18): 1965–1977.
- [43] 张陶娜, 徐雪雯, 董亮, 等. 分子动力学方法模拟不同温度下铀酰在叶腊石上的吸附和扩散行为[J]. *物理化学学报*, 2017, 33(10): 2013–2021.
- ZHANG Taona, XU Xuewen, DONG Liang, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2017, 33(10): 2013–2021.
- [44] HAN Z F, CUI Y, MENG Q, et al. The effect of inorganic salt on the mechanical properties of montmorillonite and its mechanism: A molecular dynamics study[J]. *Chem Phys Lett*, 2021, 781: 138982.
- [45] 徐加放, 孙泽宁, 刘洪军, 等. 分子模拟无机盐抑制蒙脱石水化机理[J]. *石油学报*, 2014, 35(2): 377–384.
- XU Jiafang, SUN Zening, LIU Hongjun, et al. *Acta Petrole Sin*, 2014, 35(2): 377–384.
- [46] 王进, 王军霞, 曾凡桂. 钾基蒙脱石的分子力学和分子动力学模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(4): 554–561.
- WANG Jin, WANG Junxia, ZENG Fangui. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(4): 554–561.
- [47] SUN L L, TANSKANEN J T, HIRVI J T, et al. Molecular dynamics study of montmorillonite crystalline swelling: Roles of interlayer cation species and water content[J]. *Chem Phys*, 2015, 455: 23–31.
- [48] DU J P, ZHOU A N, SHEN S L, et al. Revealing crucial effects of temperature and salinization on swelling behavior of montmorillonite[J]. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132263.
- [49] DAI W J, CHEN Y G, YE W M, et al. Thermal and saline effects on the swelling deformation of montmorillonite: A molecular dynamics study[J]. *Bull Eng Geol Environ*, 2023, 83(1): 11.
- [50] 张亚云, 陈勉, 邓亚, 等. 温压条件下蒙脱石水化的分子动力学模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2018, 46(10): 1489–1498.
- ZHANG Yayun, CHEN Mian, DENG Ya, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2018, 46(10): 1489–1498.
- [51] CARRIER B, VANDAMME M, PELLENQ R J M, et al. Elastic properties of swelling clay particles at finite temperature upon hydration[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(17): 8933–8943.
- [52] HAN Z F, YANG H, BU M H, et al. A molecular dynamics study on the structural and mechanical properties of pyrophyllite and M-Montmorillonites (M=Na, K, Ca, and Ba)[J]. *Chem Phys Lett*, 2022, 803: 139848.
- [53] ZHENG Y, ZAOUI A. Mechanical behavior in hydrated Na-montmorillonite clay[J]. *Phys A Stat Mech Appl*, 2018, 505: 582–590.
- [54] DU J P, ZHOU A N, LIN X S, et al. Modeling microstructural mechanical behavior of expansive soil at various water contents and dry densities by molecular dynamics simulation[J]. *Comput Geotech*, 2023, 158: 105371.
- [55] CHEN Y G, LI Z Y, YE W M, et al. Swelling characteristics of montmorillonite mineral particles in Gaomiaozi bentonite[J]. *Constr Build Mater*, 2024, 439: 137335.
- [56] BATHIJA A P, LIANG H Y, LU N, et al. Stressed swelling clay[J]. *Geophysics*, 2009, 74(4): A47–A52.
- [57] 杨微, 陈仁朋, 康馨, 等. 高放废物深地质处置库蒙脱土对铀酰的吸附阻滞行为: 分子模拟研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, 42(2): 239–245.
- YANG Wei, CHEN Renpeng, KANG Xin, et al. *Chin J Geotech Eng*, 2020, 42(2): 239–245.
- [58] YANG W, ZAOUI A. Behind adhesion of uranyl onto montmorillonite surface: A molecular dynamics study[J]. *J Hazard Mater*, 2013, 261: 224–234.
- [59] DRUCHOK, HOLOVKO. Temperature and pH driven association in uranyl aqueous solutions[J]. *Condens Matter Phys*, 2012, 15(4): 43602.
- [60] JIANG X Q, NIE J N, BIAN L, et al. Competitive adsorption of uranyl and toxic trace metal ions at MFe_2O_4 -montmorillonite (M = Mn, Fe, Zn,

- co, or Ni) interfaces[J]. *Clays Clay Miner*, 2019, 67(4): 291–305.
- [61] ZHANG C, LIU X D, TINNACHER R M, et al. Mechanistic understanding of uranyl ion complexation on montmorillonite edges: A combined first-principles molecular dynamics-surface complexation modeling approach[J]. *Environ Sci Technol*, 2018, 52(15): 8501–8509.
- [62] BIAN L, NIE J N, JIANG X Q, et al. Selective removal of uranyl from aqueous solutions containing a mix of toxic metal ions using core-shell $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$ nanoparticles of montmorillonite edge sites[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2018, 6(12): 16267–16278.
- [63] YONG R N. Overview of modeling of clay microstructure and interactions for prediction of waste isolation barrier performance[J]. *Eng Geol*, 1999, 54(1/2): 83–91.
- [64] EBRAHIMI D, PELLENQ R J M, WHITTLE A J. Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties[J]. *Granul Matter*, 2016, 18(3): 49.
- [65] KANG X, SUN H M, YANG W, et al. Wettability of clay aggregates—a coarse-grained molecular dynamic study[J]. *Appl Surf Sci*, 2020, 532: 147423.
- [66] BANDERA S, O'SULLIVAN C, TANGNEY P, et al. Coarse-grained molecular dynamics simulations of clay compression[J]. *Comput Geotech*, 2021, 138: 104333.
- [67] SJOBLÖM K J. Coarse-grained molecular dynamics approach to simulating clay behavior[J]. *J Geotech Geoenviron Eng*, 2016, 142(2): 06015013.
- [68] ZHANG Y T, OPLETAL G, BRIGGS S, et al. Mechanical properties and pore network connectivity of sodium montmorillonite as predicted by a coarse-grained molecular model[J]. *Appl Clay Sci*, 2023, 243: 107077.
- [69] KATTI D R, MATAR M I, KATTI K S, et al. Multiscale modeling of swelling clays: A computational and experimental approach[J]. *KSCE J Civ Eng*, 2009, 13(4): 243–255.
- [70] JARADAT K A, ABDELAZIZ S L. On the use of discrete element method for multi-scale assessment of clay behavior[J]. *Comput Geotech*, 2019, 112: 329–341.
- [71] JARADAT K A, ABDELAZIZ S L. Simplifying the physico-chemical contacts in cohesive soils for efficient DEM simulations[J]. *Comput Geotech*, 2023, 154: 105155.

Advanced Progress in Molecular Dynamics Simulations of Buffer/Backfill Materials for Deep Geological Repository

DAI Wenjie¹, CHEN Yonggui^{1,2}, LI Yucheng¹, YE Weimin^{1,2}, WANG Qiong¹

(1. Department of Geotechnical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Disaster Reduction in Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Extended Abstract

The utilization of compacted bentonite as the preferred buffer and backfill material in deep geological repositories for high-level radioactive waste disposal is well established due to its excellent engineering properties. The effectiveness of bentonite in such applications is largely influenced by its mineral composition, particularly the content and type of montmorillonite, a key clay mineral. Montmorillonite's ability to swell and its expansive nature make it highly effective in minimizing the migration of radionuclides and providing stability to the repository structure. In near-field environments, which are the zones closest to the waste container, changes in the physical and chemical properties of montmorillonite, especially its water retention and mechanical strength, have a direct impact on the long-term safety and performance of the repository. The accurate understanding of these properties under various environmental conditions is critical to ensuring that the bentonite buffer effectively isolates the waste over extended time periods.

Traditionally, experimental methods such as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and various mechanical tests have been used to study the behavior of bentonite. While these techniques provide valuable macroscopic data, they fall short in addressing the molecular and atomic-scale interactions that govern the material's behavior. The hydro-mechanical properties of montmorillonite, which are essential for its performance as a buffer material, depend on the interactions between water molecules and the mineral's surface and interlayer spaces. These interactions occur on the molecular scale, and understanding them requires a more detailed, atomistic approach. This is where molecular dynamics (MD) simulations come into play.

This paper reviews the applications of molecular dynamics in clay mineral research, particularly focusing on montmorillonite. It provides an in-depth look at how MD simulations can elucidate the mechanisms of interlayer molecular behavior that govern the hydro-mechanical properties of montmorillonite. The behavior of water in montmorillonite, such as its adsorption, diffusion, and swelling, is highly dependent on the interlayer spacing and the electrostatic interactions between the mineral surfaces and water molecules. These interactions are crucial for understanding the swelling pressure, permeability, and mechanical strength of the material, all of which are key factors in its performance as a buffer material. The paper also discusses how mesoscopic modeling, based on molecular dynamics simulations, can bridge the gap between the molecular scale and the macroscopic properties of bentonite. Mesoscopic models are useful for simulating larger systems, such as the behavior of bentonite under stress or hydration, while still retaining the molecular-level interactions. These models help to scale up the insights gained from molecular dynamics simulations, enabling researchers to predict the material's mesoscopic behavior under field conditions. In addition, the paper highlights key future research directions. Continued advancements in molecular dynamics, such as improved computational power and simulation accuracy, will enable more detailed studies of montmorillonite's interactions with other repository components, including radionuclides. Additionally, combining molecular dynamics with other methods like finite element modeling could provide a more comprehensive understanding of bentonite behavior. Future research should focus on refining mesoscopic models, improving

long-term prediction accuracy, and validating simulations with real-world data.

Ultimately, the goal of this research is to improve the understanding of the complex molecular mechanisms that govern the behavior of compacted bentonite in near-field environments. By using molecular dynamics simulations to explore these mechanisms, researchers can develop more accurate models of the material's performance, leading to better-designed, more effective buffers for high-level waste disposal. This, in turn, will contribute to the safety and sustainability of deep geological disposal systems for nuclear waste, ensuring that they meet the stringent requirements for long-term isolation and containment of hazardous materials.

Summary and prospects Recent advances in molecular dynamics (MD) have significantly expanded the study of bentonite buffering performance in deep geological repositories, extending the research scale from the micrometer to the nanometer level. This has provided crucial data and theoretical insights into material behavior, cross-scale modeling, and optimization. The accuracy of MD simulations largely depends on the appropriate selection of force fields and initial structures, with the development of clay-specific force fields (*e.g.*, ClayFF) and databases providing a solid foundation. However, parameter adjustments for specific clay types are necessary to ensure computational precision. MD simulations have uncovered the molecular mechanisms behind montmorillonite expansion under various environmental conditions, challenging traditional models that simplified montmorillonite as a “parallel capacitor” and offering potential for refining theoretical models. These studies also link interlayer configurations to overall mechanical properties, supporting more accurate predictions of radionuclide migration and informing buffer material development. Additionally, the introduction of granular and discrete element methods has overcome the scale limitations of traditional MD, enabling more effective mesoscopic modeling of bentonite. Such models offer significant advantages in simulating aggregate expansion, permeability, and deformation, improving the accuracy of particle interaction and soil-water behavior. However, a unified modeling framework is still a key area of focus in current research.

Looking ahead, future research should prioritize the development of new force fields that can simulate chemical processes, the creation of microstructural models to describe complex hydro-mechanical behaviors, and the integration of MD with multi-scale numerical platforms to predict long-term buffer performance. This integrated approach will provide important scientific support and technical guidance for the construction of geological repositories.

Keywords deep geological disposal; bentonite; buffering properties; molecular dynamics