

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ЗАДАЧАХ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОВЕДЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ ПЗРО

К. А. Болдырев¹, А. А. Глушак², В. В. Писарев², Г. С. Смирнов²,
Е. В. Тарарушкин², П. С. Михайлова¹

¹Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

Статья поступила в редакцию 29 мая 2024 г.

В статье рассматриваются мировой и российский опыт использования методов атомистического моделирования вещества для изучения свойств глинистых и цементных материалов с целью обоснования долговременной безопасности пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Приводится общая характеристика метода молекулярно-динамического моделирования и примеры решаемых с его помощью задач. Обсуждается точность получаемых параметров и коэффициентов и возможность их встраивания в многомасштабные модели с целью прогнозирования эволюции инженерных барьеров безопасности ПЗРО.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, пункт захоронения радиоактивных отходов, метод молекулярной динамики, моделирование, деградация, инженерные барьеры безопасности, глины.

Введение

Одной из основных целей модельных расчетов эволюции элементов каскада мультибарьерной системы инженерных барьеров безопасности (ИББ) является оценка их стабильности и прогнозирования сорбционно-осадительных свойств. В качестве материала буферного заполнителя между контейнерами с радиоактивными отходами (РАО) и стенками ячейки захоронения или объекта захоронения в мире рассматривают в основном либо бентонит (или бентонито-песчаные смеси), либо бетон на основе портландцемента. Прогнозирование термо-гидро-механо-химических свойств буферных материалов на масштабах сотен тысяч лет остается актуальной научно-технической задачей.

Макрофизические соотношения, используемые для оценки фильтрационных и механических свойств глин и цементов в практических целях, отражают усредненное поведение материала. Однако некоторые макроскопические явления, например набухание и массоперенос, имеют первостепенное значение для барьерных свойств глинистых минералов и обусловлены процессами, происходящими в молекулярном масштабе. Для создания полноценных моделей необходимо знать связь свойств вещества на нано- и микроуровне с макроскопически усредненным поведением отдельных блоков и всего ПЗРО в целом, с учетом сложной гетерогенной структуры барьеров на промежуточных этапах.

Математическое моделирование вещества, исходя из его атомной структуры, с использованием молекулярно-динамического моделирования (МДМ), методов Монте-Карло, теории функционала электронной плотности, а также других квантово-химических подходов привело к значительным успехам в понимании различных физико-химических процессов. Ниже рассматривается применение молекулярной динамики для моделирования процессов, протекающих в глинистых и цементных материалах при захоронении РАО. Такие методы успешно используются не только для качественного, но и для количественного описания различных свойств материалов. При этом перенос информации, полученной из атомных моделей, на мезо- и макроуровень, с целью получения более точных уравнений и уменьшения эмпиричности моделей, все еще находится в зачаточном состоянии. Отдельные успехи в этом направлении описаны в конце данной статьи. Есть основания полагать, что данные исследования могут помочь в решении таких комплексных проблем, связанных с материалами ИББ, как набухание, перенос ионов, процессы сорбции, генерация и перемещение коллоидных частиц.

Применение метода молекулярно-динамического моделирования в оценке эволюции материалов ИББ

Описание основ метода молекулярной динамики

Молекулярно-динамическое моделирование основано на численном интегрировании классических уравнений движения Ньютона для системы N взаимодействующих частиц, свойства которой определяются из статистического анализа траекторий движения. Взаимодействие частиц обуславливается силовым полем, выбор которого определяет как точность, так и сложность вычислений. Одним из наиболее точных численных методов исследования динамики систем на атомном уровне является метод первопринципной (или квантовой) молекулярной динамики. Силовое поле, задающее эволюцию системы, на каждом шаге численного интегрирования определяется из решения квантово-механических уравнений для электронной подсистемы. Данный метод позволяет детально изучать структурные, динамические, электронные или магнитные характеристики систем с учетом химических реакций в широком диапазоне температур и давлений. При этом свойства системы определяются единственным «параметром» — начальной структурой. Из-за своей вычислительной сложности данный метод используется

преимущественно для систем, содержащих порядка 100–1000 атомов на временах не более сотен пикосекунд ($100 \cdot 10^{-12}$ с).

Гораздо шире используется метод классического МДМ, при котором взаимодействие между частицами определяется заданным силовым полем, что позволяет увеличить на несколько порядков пространственные и временные масштабы исследуемых систем. Оно, как правило, представляет собой набор аналитических функций, отражающих характерный комплекс взаимодействий атомов в системе — Ван-дер-Ваальсовы силы, колебания связей, углов и т. п. Силовые поля параметризуются для наилучшего описания либо некоторых известных экспериментальных данных (например, динамических, термодинамических, структурных и спектроскопических), либо информации, полученной из квантово-механических вычислений характерных конфигураций атомов. В настоящее время достаточно рутинными стали расчеты динамики классических систем из нескольких сотен тысяч атомов на временах до сотен наносекунд. Выход за рамки данных интервалов обычно затруднен как из-за ограниченной вычислительной мощности, так и из-за сложностей задания начальных условий в виде конфигураций, отражающих мезопористую структуру глин.

В большинстве случаев достаточно точных и надежных результатов можно добиться при использовании потенциалов, в которых выделяются и параметризуются отдельные типы атомов на основе их химической природы и локального окружения. В качестве примера таких потенциалов можно выделить силовое поле ClayFF [1] — набор функций и соответствующих параметров для определения сил взаимодействия между атомами. Оно является «золотым стандартом» в контексте глинистых материалов, хорошо себя зарекомендовавшим не только для различных глин, но и для цементных фаз, например слоистых гидроксидов. С его помощью можно изучать как сами материалы, так и их взаимодействие с водными растворами и органическими молекулами, анализировать структурные и динамические показатели, диффузию и адсорбцию, а также колебательные характеристики частиц в системе. Потенциал имеет несколько модификаций и позволяет гибко подбирать параметры в зависимости от задачи.

Некоторые классические силовые поля (например, ReaxFF [2]) учитывают возможность протекания химических реакций в системах, что раньше было выполнимо лишь в квантовых расчетах. Недостатком таких моделей является высокая вычислительная сложность.

Поляризионные эффекты могут быть критичны в задачах адсорбции и диффузии радионуклидов в приповерхностном слое частиц глин. Для их учета разрабатываются специальные силовые поля — здесь можно выделить потенциал РИМ [3].

Перечисленные выше силовые поля успешно применяются для моделирования взаимодействия глинистых и цементных минералов с некоторыми гидратированными радионуклидами. Однако создание более точных прогнозных моделей эволюции защитных барьеров ПЗРО с включением результатов МДМ приводит к необходимости улучшения характеристики силовых полей, в том числе для моделирования более широкого набора радионуклидов (актинидов и их продуктов распада).

В качестве одного из вариантов решения этой задачи в последние годы стали активно развиваться расчеты с потенциалами, которые получены с использованием машинного обучения на данных квантово-механических расчетов. Такие модели не являются универсальными и разрабатываются для конкретного глинистого минерала, но имеют очень высокую точность. Пример реализации такого потенциала для каолинита рассматривается в статье [4].

Для выхода на мезомасштабный уровень создаются так называемые модели «крупнозернистой» (coarse-grained) молекулярной динамики. В качестве базовой частицы в них выступает не отдельный атом, а какая-то молекула или даже их группа. Для глин подобные модели также строятся, о чем можно подробнее узнать в статье [5].

Метод МДМ широко применяется во многих областях, в том числе в механике, биологических науках, медицине, инженерной геологии и физике [6]. В горной инженерии в последние десятилетия МДМ проводилось для моделирования распространения трещин в горных породах [7] и связывания углерода в геологических процессах [8].

Применение МДМ к захоронению РАО имеет следующие преимущества перед экспериментальным методом:

1) МДМ является методом атомарного масштаба, и его можно рассматривать как проводимое на компьютере исследование, итоги которого могут дать атомистическое описание физических и/или химических процессов и сделать возможным интерпретацию экспериментальных результатов. Глинистые минералы обычно существуют в форме ультрамелкозернистых (от микро- до наноразмеров) кристаллитов, что представляет собой точно моделируемый пространственный масштаб МДМ.

2) Диффузия — основной механизм переноса радионуклидов при захоронении РАО, и МДМ может быть проведено для расчета динамических свойств жидкости, например для оценки коэффициентов диффузии подвижных частиц (воды, ионов или растворенных газов), шкала которых не всегда доступна экспериментальным зондирующим инструментам [9].

Результаты последних исследований демонстрируют возможности использования МДМ глинистых наночастиц размерами в несколько десятков нанометров для определения теплоемкости, теплопроводности, теплового расширения, капиллярного всасывания, диффузии, гидравлической проводимости и диффузионных свойств прессованного бентонита в масштабах сантиметров и дней.

Таким образом, МДМ широко используется в зарубежных научных организациях, связанных с радиационной безопасностью, в качестве дополнительного инструмента для сокращения временных и денежных затрат на лабораторные и полевые экспериментальные исследования, а его результаты внедряются в геофизические программные продукты для создания надежных математических моделей, описывающих эволюцию барьеров безопасности.

Организационная схема применения МДМ для прогнозирования процессов внутри геологического захоронения РАО отображена на рис. 1.

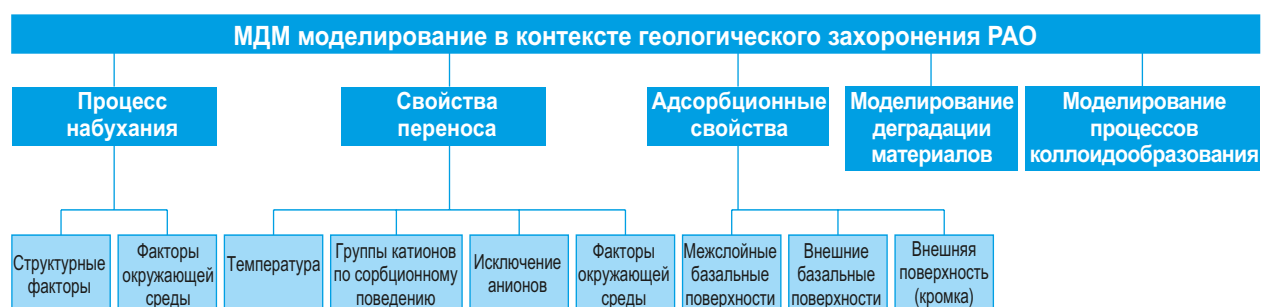


Рис. 1. Организационная схема применения МДМ для геологического захоронения РАО

Применение МДМ для исследования глинистых минералов

Глины рассматриваются в качестве материала для создания ИББ в ПЗРО из-за комплекса их уникальных благоприятных физико-химических характеристик, таких как высокие емкость катионного обмена, способность к набуханию и ползучести, свойства удержания воды и растворенных веществ, а также чрезвычайно низкая проницаемость. Структура и физическое поведение радионуклидов в межслойных нанопорах сильно отличаются от их поведения в объемных условиях водного раствора как из-за взаимодействия ионов и глин, так и геометрических эффектов [10]. Глинистые минералы относятся к подклассу филлосиликатов, среди которых наибольший интерес для применения в ПЗРО представляет группа смектитов, преобладающая в составе месторождений природного бентонита. Один из наиболее распространенных минералов этой группы, монтмориллонит, представляет собой алюмосиликат, состоящий из отрицательно заряженных слоев. Этот заряд компенсируется сольватированными катионами, которые могут перемещаться в пределах межслоевого пространства, возникающего в результате укладки минеральных слоев. Эти стопки образуют анизотропные частицы с типичной толщиной ~ 10 нм и характерной шириной несколько сотен нм. Минеральные слои монтмориллонита и других минералов группы смектитов (бейделлит, нонtronит, сапонит) основаны на кристаллической решетке пиррофиллита, состоящей из двух тетраэдрических листов SiO_4 и октаэдрического листа AlO_6 между ними (рис. 2), но включают изоморфные замещения катионов Al^{3+} и Si^{4+} на ионы более низкой валентности, например, Mg^{2+} и Fe^{2+} .

Из-за замещений слои приобретают отрицательный заряд, который уравнивается обменными катионами, находящимися в межслоевом пространстве глинистых минералов (рис. 2): Na^+ , Ca^{2+} и другими. Эти противоионы являются основной причиной набухания глины из-за адсорбции ими молекул воды [11]. Хотя способность каолиновых глин удерживать ионы ниже, чем у смектитовых и иллитовых, в мире для размещения ПЗРО рассматриваются массивы, богатые каолинитом, и некоторые исследования методами МДМ касались и каолиновых глин [12].

При помощи МДМ можно описать процессы набухания, эволюции процессов переноса растворенных веществ сквозь массив глин и изменение адсорбционных свойств. Кроме того, следует оценить возможность применения данного



Рис. 2. Слоистая структура минерала монтмориллонита: синие тетраэдры – SiO_4 ; серые тетраэдры – AlO_4 ; серые октаэдры – AlO_6 ; оранжевые октаэдры – MgO_6

метода для прогнозирования изменения самих глинистых материалов и процессов коллоидообразования (рис. 1).

МДМ позволило раскрыть механизм такого важного процесса, как набухание. Увеличение межслоевого расстояния и объема из-за гидратации сорбированных обменных катионов и переноса воды приводит к набуханию глины, которое включает два режима: кристаллический и осмотический. Кристаллическое набухание происходит за счет поэтапного образования одно-, двух-, трех-, а иногда даже четырехслойной гидратной структуры, стабилизирующей цепочками катионов и связывающей минеральные слои, при этом базальное расстояние увеличивается примерно на 1,0–2,2 нм [13]. При дальнейшем поглощении воды происходит переход к осмотическому набуханию, при котором катионные цепочки разрываются, межслоевое пространство наполняется водой, уже не образующей стабильных комплексов, а базальное расстояние меняется скачком до 4 нм и более [14]. На набухание смектитов влияют различные факторы, такие как структурные параметры, свойства раствора и условия окружающей среды [15], [16]. Обширный обзор методов МДМ в применении к ПЗРО представлен в [17]. В большинстве таких моделей рассматриваются указанные обстоятельства, в то время как о влиянии свойств раствора сообщается редко. При достижении предельной степени набухания связь между частицами в глинистых агрегатах уменьшается, что приводит к размоканию и нарушению внутренней структуры.

Процесс набухания происходит при гидратации в межслоевом пространстве катионов, которые при взаимодействии с водой формируют внутрисферные комплексы и адсорбируются на отрицательно заряженных участках

поверхности. Некоторые катионы, например, Na^+ и Ca^{2+} , за счет небольшого размера могут частично «погружаться» в свободное пространство поверхности между тетраэдрами SiO_4 . Катионы большего размера (K^+) лишены такой возможности, за счет чего монтмориллониты с ними набухают сильнее при более низком содержании воды [18].

В [19] авторы использовали МДМ для изучения свободной энергии набухания пары параллельных наночастиц смектитовой глины, взвешенных в воде. Определена свободная энергия набухания для интервала солености (от 0 до 1,0 М NaCl) и типов обменных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} в 0,1 М электролитах Cl^-) в диапазоне расстояний между частицами, включающем полный переход от кристаллического к осмотическому набуханию ($h=0,3-3,0$ нм). Моделируемые системы состояли из двух параллельных гексагональных

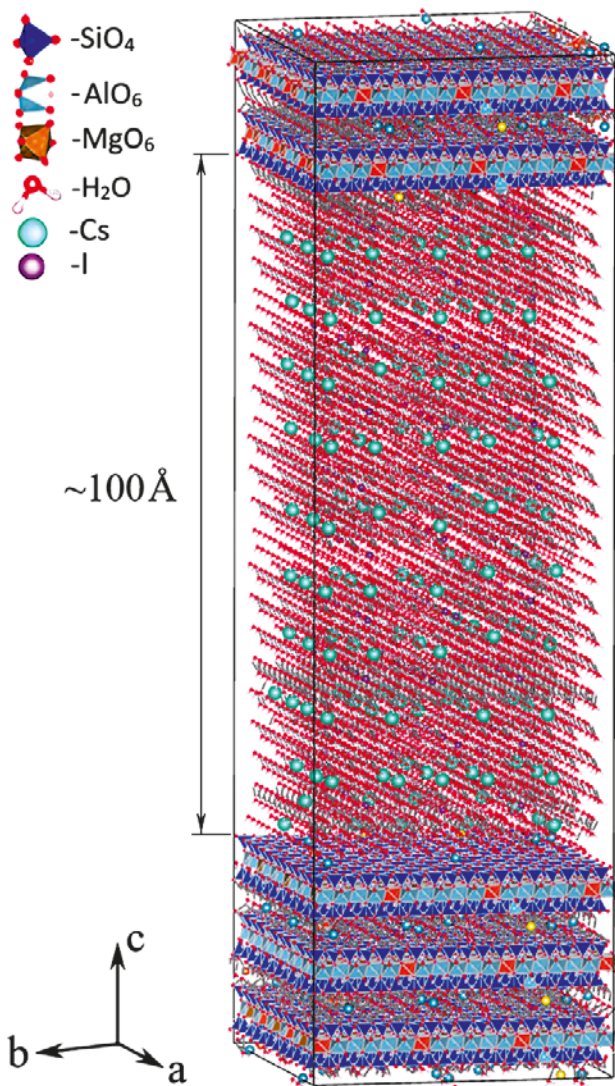


Рис. 3. Схематическое изображение сверхъячейки монтмориллонита с поровым пространством, заполненным водным раствором CsI

наночастиц смектита, окруженных объемной водой в кубической моделирующей ячейке с начальными размерами $10 \times 10 \times 10$ нм (всего около 100 000 атомов).

Также с использованием МДМ авторами данной работы было рассмотрено взаимодействие водного раствора CsI с базальной поверхностью глины. В сверхъячейке монтмориллонита размером $9 \times 6 \times 5$ элементарных ячеек ($46,8 \times 53,9 \times 62,0 \text{ \AA}$) (рис. 3) между слоями была размещена пора высотой 100 \AA , заполненная водным раствором CsI различной концентрации от 0 до 1 М.

Анализ одномерных профилей плотности молекул воды в поровом пространстве (рис. 4, 5) показал наличие ее отдельных пиков для атомов водорода на расстояниях $\sim 1,7 \text{ \AA}$, 3 \AA и $6,5 \text{ \AA}$ от базальной поверхности монтмориллонита.

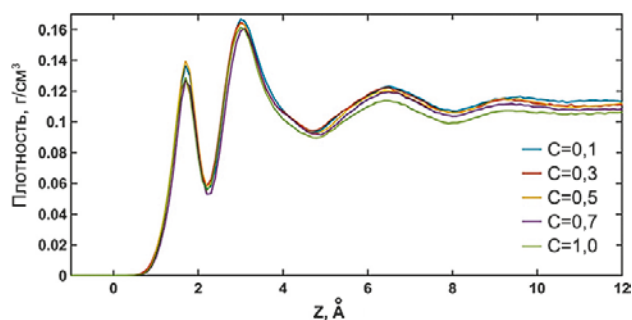


Рис. 4. Одномерные профили плотности атомов Hw молекул воды для системы с водным раствором CsI

На профиле плотности атомов кислорода явно различимы два главных пика на расстояниях $\sim 2,6 \text{ \AA}$ и $6,3 \text{ \AA}$ от базальной поверхности.

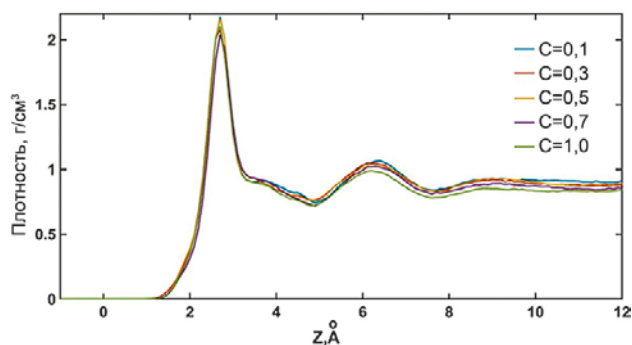


Рис. 5. Одномерные профили плотности атомов Ow молекул воды для системы с водным раствором CsI

Таким образом, метод МД-симуляции позволяет дополнить соответствующий экспериментальный структурный анализ поведения молекул воды у поверхности глины при значительном увеличении межслоевого расстояния при осмотическом набухании.

МДМ также активно используется для изучения свойств переноса ионов через глинистые минералы. В силу сложной структуры этих материалов диффузия радионуклидов определяется комбинацией процессов распределения между внешними поверхностями глинистых частиц, межслоевым пространством глины, краями слоев и окружающим глинистые частицы водным раствором и диффузией ионов в этих средах. Таким образом, на эффективные коэффициенты диффузии влияют как термодинамика гидратации поверхности, так и динамика движения ионов. Систематическое исследование коэффициентов диффузии вблизи поверхности монтмориллонитовой глины можно найти в работе [20]. В ней исследованы эти показатели для катионов металлов в межслоевом пространстве и на внешних поверхностях кристаллических слоев. Показано, что для одновалентных ионов коэффициент диффузии в межслоевом пространстве ниже в 1,5–3 раза, а для двухвалентных ионов — в 5–10 раз по сравнению с внешней поверхностью. В недавних работах с применением МДМ демонстрируется возможность моделирования диффузии в монтмориллонитовых агрегатах диаметром ~12 нм и переноса полученных результатов для описания экспериментальных данных по распространению молекул воды и ионов Na^+ в компактифицированном бентоните с глинистыми частицами большего размера [21]. Для этого вычисленные коэффициенты самодиффузии масштабируются на отношение модельного и экспериментального коэффициентов извилистости.

В работе [10] исследуется термодинамика ионного обмена между межслоевым пространством монтмориллонита и микропорами между глинистыми частицами. Расчеты показывают, что стандартная свободная энергия катионов в межслоевом пространстве составляет $2 \cdot k_B \cdot T$, а анионов — $9 \cdot k_B \cdot T$ (где $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана, T — температура). Это означает, что водный раствор в межслоевом пространстве внутри глинистых частиц обогащается катионами, а анионы, напротив, вытесняются в поры между глинистыми частицами. На основе анализа делается вывод, что с повышением ионной силы раствора снижается барьер активации для выхода катионов из межслоевого пространства, т. е. их концентрации в порах и в межслоевом пространстве сближаются.

В работе [22] предложен способ определения стандартных свободных энергий адсорбции ионов на заданных сайтах минеральной поверхности. С помощью этого метода исследован ионный обмен K^+ и Cs^+ на базальной поверхности

мусковита. Для них идентифицированы три типа адсорбционных сайтов, на которых стандартная свободная энергия адсорбции калия отличается на 12 кДж/моль. Показано, что катионы цезия вытесняют катионы калия с поверхности за счет того, что гидратированные ионы калия имеют значительно более низкую свободную энергию, чем Cs^+ .

В работе [20] отмечено, что на распределение ионов в межслоевом пространстве влияет поверхностный заряд слоев глины. Однако метод классического МДМ ограничен моделями с фиксированным поверхностным зарядом глины вне зависимости от ионной силы и pH окружающего раствора. Вместе с тем поверхностный заряд глины влияет на свойства двойного электрического слоя в межслоевом пространстве и, следовательно, на ее адсорбционные свойства для различных ионов. В публикации [23] рассматривается подход к моделированию на основе первопринципных методов, позволяющий рассчитать кислотно-основные свойства сорбционных центров на кристаллических краях частиц глин. Там же показано успешное применение этого метода для предсказания поверхностного заряда монтмориллонита в зависимости от pH среды, что может использоваться для более точного предсказания адсорбционных свойств глины в конкретных природных условиях.

Также в описанной ранее системе «монтмориллонит — водный раствор CsI » авторами была произведена оценка коэффициентов самодиффузии ионов Cs^+ , I^- и молекул H_2O в поровом пространстве (табл. 1).

Таблица 1. Значения коэффициентов самодиффузии для ионов Cs, I и молекул H_2O в моделях с различным содержанием CsI в поровом растворе монтмориллонита

Атом/молекула	D (0,1 М), $\text{см}^2/\text{с}$	D (0,3 М), $\text{см}^2/\text{с}$	D (0,5 М), $\text{см}^2/\text{с}$	D (0,7 М), $\text{см}^2/\text{с}$	D (1 М), $\text{см}^2/\text{с}$
Cs	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$	$0,96 \cdot 10^{-4}$
H_2O	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$1,52 \cdot 10^{-4}$
I	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$0,99 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$0,92 \cdot 10^{-4}$

Полученные значения для Cs^+ возрастали в диапазоне от $0,96 \cdot 10^{-4}$ до $1,01 \cdot 10^{-4}$ $\text{м}^2/\text{с}$ при понижении концентрации CsI от 1 до 0,1 М. Коэффициенты самодиффузии I^- — от $0,92 \cdot 10^{-4}$ до $1,12 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$ соответственно. Для молекул воды этот параметр составил приблизительно $1,5 \cdot 10^{-4}$ $\text{см}^2/\text{с}$, что согласуется с литературными данными, определенными экспериментально [24]. Полученные динамические характеристики радионуклидов в поровом пространстве

монтмориллонита можно интегрировать в блок переноса общей схемы геохимического моделирования процессов эволюции материалов ИББ.

Применение МДМ для исследования цементных минералов

Молекулярное моделирование использовалось для исследования структуры и свойств цементных фаз с целью повышения эффективности производства цемента и/или его желаемого типа [25]. Некоторые исследователи также рассматривали влияние химических примесей на структурные свойства и механизм гидратации клинкерных фаз и других процессов [26]. Использование метода молекулярной динамики позволяет более подробно изучить свойства глин, бетонов и других материалов. Анализ опыта МДМ эволюции материалов на основе цементов говорит о том, что информация, полученная в результате атомистического моделирования, полезна при объяснении микроскопических свойств, которые контролируют конкретное поведение материала в инженерном масштабе. Кроме того, прочностные характеристики, оцененные при помощи таких методов, предоставили полезную информацию о механизмах переноса и диффузии воды и ионов сквозь материалы бетонов.

Различные бетоны и растворы на основе портландцемента хорошо себя зарекомендовали в качестве материалов, применяемых для иммобилизации РАО [27]. Применение бетонов на основе портландцемента также предполагается в качестве одного из барьеров в ПЗРО. Основными продуктами гидратации портландцемента являются гидросиликаты кальция (C-S-H) с различной степенью кристалличности и разными соотношениями Ca/Si и H₂O/Si, а также портландит (Ca(OH)₂).

Компьютерное атомистическое моделирование применяется и для исследования взаимодействия различных радионуклидов с гидратированными цементными фазами портландцемента [28]–[30]. Кроме того, и на начальном, и на последующих этапах гидратации формируются различные кальциевые алюминатные и алюмоферритные гидратные соединения (AFt- и AFm-фазы, C₂AH₈, C₃AH₁₀ и др.). На рис. 6 показаны структурные модели для некоторых гидратированных цементных фаз.

На сегодня большинство из них успешно протестированы и исследованы как методами классической, так и квантовой молекулярной динамики [31]–[33]. Наибольший интерес представляет изучение поведения различных растворенных в воде ионов на поверхностях цементных фаз. Такие исследования дают возможность

получить информацию о механизмах адсорбции ионов, в том числе и для радионуклидов. Так, в результате моделирования различных цементных фаз (C-S-H, портландит, эттрингит) в контакте с ионами (UO₂²⁺, Cs⁺, Cl⁻, I⁻) выявлены центры адсорбции, получены энергетические и транспортные характеристики радионуклидов в приповерхностных зонах [28]–[30], [34]. Эти результаты в дальнейшем могут использоваться в кинетических и термодинамических вычислениях для прогнозирования срока службы цементных барьеров.

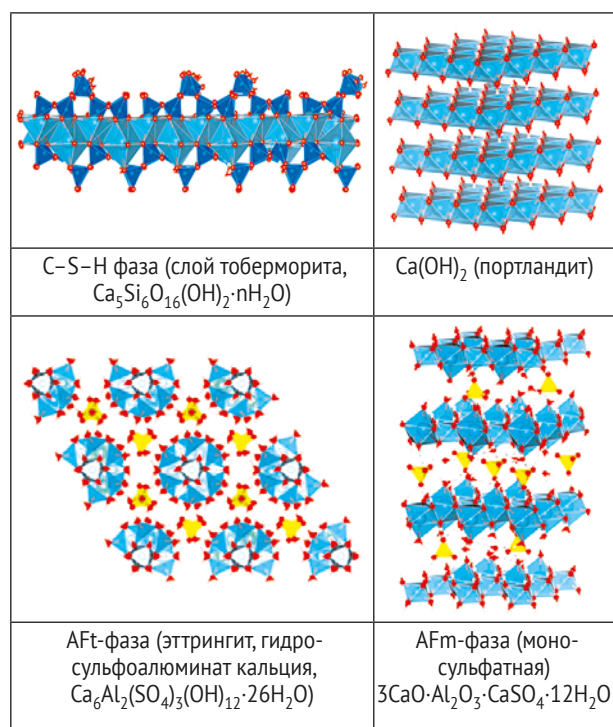


Рис. 6. Атомистические модели некоторых гидратных цементных фаз

Перенос результатов атомистического моделирования на мезо- и макроуровень

На больших пространственных и временных масштабах процесс переноса радионуклидов описывается уравнениями сплошной среды с ограниченным набором параметров, например законами Фика или Дарси, с эффективным коэффициентом диффузии и проницаемостью породы с заданными градиентами концентрации или давления. Определение характеристик таких моделей или учет поправок в сами законы из атомистического моделирования остается сложной научно-технической задачей.

Использование математической теории гомогенизации для масштабирования уравнений позволяет получить точный вид макроскопических уравнений в зависимости от режима потока. Примером является вывод закона Дарси

из фундаментальных уравнений Навье — Стокса. Однако в большинстве случаев такой анализ применим только для простейших конфигураций, независимо от реальной пористой структуры [35].

Учет сложной геометрии возможен при прямом моделировании процессов в типичном элементарном объеме образца. В работе [36] рассмотрен подход для оценки мезоскопического коэффициента диффузии на основе двухуровневой модели, комбинирующей как диффузию по межслоевому пространству, так и выход ионов в свободный раствор и диффузию по нему. Для валидации модели использовалось МДМ для системы из частиц глины, выстроенных в плоскопараллельные стопки, с квазисвободным водным раствором между ними. Результаты аналитического предсказания мезоскопического коэффициента диффузии в такой конфигурации совпали с прямым расчетом в методе МДМ, что позволяет далее переносить данный подход на более сложные геометрии частиц.

Тем не менее на сегодняшний день преобладают более простые модели, в которых связь микро- и макрокоэффициентов переноса определяется коэффициентами извилистости и пористости образца. Один из примеров такого эффективного применения рассматривается в работе Хенниг и Кюна [37], в которой создана многокомпонентная схема диффузии урана в опалиновой глине, объединяющая молекулярно-динамические расчеты, геологические исследования, экспериментальные данные и геохимическое моделирование. Эффективные коэффициенты диффузии урансодержащих компонентов в воде определялись из молекулярно-динамических расчетов. При этом из-за недостатка литературных данных часть коэффициентов бралась на основе данных для химически близких соединений. В поровом пространстве они определяются эмпирическим степенным законом (аналог формулы Дахнова — Арчи), при этом степенные коэффициенты в уравнении устанавливались подгонкой под экспериментальные наблюдения диффузии урана в опалиновой глине на миллиметровом масштабе. Ее фациальный состав задавался на основе данных геологических исследований в швейцарской подземной исследовательской лаборатории «Монт Терри». Диффузионные потоки отдельных компонентов рассчитывались как суммы потоков в поровом пространстве и диффузном двойном слое. Полученная модель использовалась для построения концентрационных профилей урана в поровой воде через сто лет, определения эффективного коэффициента распределения ионов между поверхностью глинистых частиц и водой, а на

финальном этапе — для создания однокомпонентной модели на основе закона Фика, в котором применяется эффективный коэффициент диффузии урана. С помощью разработанной модели можно прогнозировать распространение урана в окружающие породы через миллион лет, максимальная предполагаемая длина его переноса составила 35 м.

Выводы

Методы классической и квантовой молекулярной динамики активно применяются в последние десятилетия для обоснования безопасности создаваемых ПЗРО во всем мире. Однако достаточно много проблем все еще остается нерешенными. Среди наиболее актуальных можно выделить следующие:

1. Валидация и параметризация силовых полей. Эмпирические силовые поля в классической молекулярной динамике могут работать некорректно при создании сложных гетерогенных моделей взаимодействия глинистых минералов и цементных фаз с растворами радионуклидов. Параметризация силовых полей для расчетов комплексных соединений радионуклидов в водных растворах существует только для очень ограниченного количества атомов. Необходимо создание новых силовых полей для более детального изучения процессов миграции радионуклидов в буферных материалах ПЗРО.

2. Рост вторичных фаз. При увеличении концентрации ионов металлов в растворе из-за коррозии металлических контейнеров с РАО возможно формирование и увеличение вторичных фаз филлосиликатов и двойных слоистых гидроксидов на поверхности глинистых минералов. Необходимо изучение механизмов формирования таких фаз на молекулярном уровне и их включение в геохимические коды.

3. Окислительно-восстановительные реакции на поверхности минеральных фаз. Диффузия редокс-чувствительных радионуклидов зависит от степени их окисления. Наличие примесных атомов Fe в минеральных слоях способствует протеканию окислительно-восстановительных реакций на поверхности и формированию широкого набора комплексов радионуклидов. Требуется дополнительное изучение таких процессов для создания более полноценных геохимических моделей.

Литература

1. Cygan R. T., Greathouse J. A., Kalinichev A. G. Advances in ClayFF molecular simulation of layered

- and nanoporous materials and their aqueous interfaces // *J. Phys. Chem. C*. 2021. Vol. 125. No. 32. Pp. 17573–17589. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04600.
2. *van Duin A. C. T. et al.* ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems // *J. Phys. Chem. A*. 2003. Vol. 107. No. 19. Pp. 3803–3811. DOI: 10.1021/jp0276303.
3. *Tesson S. et al.* Classical polarizable force field for clays: pyrophyllite and talc // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. No. 7. Pp. 3749–3758. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10181.
4. *Kobayashi K., Yamaguchi A., Okumura M.* Machine learning potentials of kaolinite based on the potential energy surfaces of GGA and meta-GGA density functional theory // *Appl. Clay Sci.* 2022. Vol. 228. P. 106596. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106596.
5. *Zhang Y. et al.* A coarse-grained interaction model for sodium dominant montmorillonite // *Langmuir*. 2022. Vol. 38. No. 43. Pp. 13226–13237. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c02233.
6. *Mantisi B.* Generation of polycrystalline material at the atomic scale // *Comput. Mater. Sci.* 2016. Vol. 118. Pp. 245–250. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.002.
7. *Procaccia I., Zylberg J.* Propagation mechanism of brittle cracks // *Phys. Rev. E*. 2013. Vol. 87. No. 1. P. 012801. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.012801.
8. *Lee M.-S. et al.* Structure, dynamics and stability of water/scCO₂/mineral interfaces from ab initio molecular dynamics simulations // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5. P. 14857. DOI: 10.1038/srep14857.
9. *Marry V., Rotenberg B.* Upscaling strategies for modeling clay-rock properties. In: *Developments in Clay Science // Developments in Clay Science*. 2015. Vol. 6. Pp. 399–417. DOI: 10.1016/B978-0-08-100027-4.00011-5.
10. *Rotenberg B. et al.* Water and ions in clays: unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2007. Vol. 71. No. 21. Pp. 5089–5101. DOI: 10.1016/j.gca.2007.08.018.
11. *Rotenberg B. et al.* On the driving force of cation exchange in clays: insights from combined microcalorimetry experiments and molecular simulation // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. 2009. Vol. 73. No. 14. Pp. 4034–4044. DOI: 10.1016/j.gca.2009.04.012.
12. *Yang C. B., Samper J., Montenegro L.* A coupled non-isothermal reactive transport model for long-term geochemical evolution of a HLW repository in clay // *Environ. Geol.* 2008. Vol. 53. No. 8. Pp. 1627–1638. DOI: 10.1007/s00254-007-0770-2.
13. *Greathouse J. A. et al.* Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers // *J. Phys. Chem. C*. 2016. Vol. 120. No. 3. P. 1640–1649. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10851.
14. *Meleshyn A., Bunnenberg C.* The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: A Monte Carlo study // *J. Chem. Phys.* 2005. Vol. 122. P. 034705. DOI: 10.1063/1.1834499.
15. *Rotenberg B.* Water in clay nanopores // *MRS Bulletin*. 2014. Vol. 39. No. 12. Pp. 1074–1081. DOI: 10.1557/mrs.2014.251.
16. *Seppälä A., Puhakka E., Olin M.* Effect of layer charge on the crystalline swelling of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ montmorillonites: DFT and molecular dynamics studies // *Clay Minerals*. 2016. Vol. 51. No. 2. Pp. 197–211. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.2.07.
17. *Ma Z. et al.* Review of application of molecular dynamic simulations in geological high-level radioactive waste disposal // *Appl. Clay Sci.* 2019. Vol. 168. Pp. 436–449. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.018.
18. *Jin L. et al.* Modeling the mechanisms of clay damage by molecular dynamic simulation // *Geofluids*. 2017. Vol. 2017. P. 1747068. DOI: 10.1155/2017/1747068.
19. *Shen X., Bourg I. C.* Molecular dynamics simulations of the colloidal interaction between smectite clay nanoparticles in liquid water // *J. Coll. Int. Sci.* 2021. Vol. 584. No. 15. Pp. 610–621. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.10.029.
20. *Li X. et al.* Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals // *Appl. Clay Sci.* 2020. Vol. 198. P. 105814. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105814.
21. *Zheng X., Bourg I. C.* Nanoscale Prediction of the Thermal, Mechanical, and Transport Properties of Hydrated Clay on 10⁶ – and 10¹⁵ – Fold Larger Length and Time Scales // *ACS Nano* 2023. Vol. 17. No. 19. Pp. 18653–19470. DOI: 10.1021/acsnano.3c05751.
22. *Loganathan N., Kalinichev A. G.* Quantifying the mechanisms of site-specific ion exchange at an inhomogeneously charged surface: case of Cs⁺/K⁺ on hydrated muscovite mica // *J. Phys. Chem. C*. 2017. Vol. 121. No. 14. Pp. 7829–7836. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13108.
23. *Gao P. et al.* Acid–base properties of cis-vacant montmorillonite edge surfaces: a combined first-principles molecular dynamics and surface complexation modeling approach // *Environ. Sci. Technol.* 2023. Vol. 57. Pp. 1342–1352. DOI: 10.1021/acs.est.2c07171.
24. *Андреев Г. А.* Диффузия молекул воды в присутствии гидратированных ионов // *Докл. АН СССР*. 1962. Т. 145. № 2. С. 358–359.
25. *Manzano H. et al.* Insight on tricalcium silicate hydration and dissolution mechanism from molecular simulations // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. No. 27. Pp. 14726–14733. DOI: 10.1021/acsami.5b02505.

26. *Bahraq A. A. et al.* Molecular simulation of cement-based materials and their properties // *Engineering*. 2022. Vol. 15. No. 11. Pp. 165–178. DOI: 10.1016/j.eng.2021.06.023.
27. *Варлаков А. П. и др.* Влияние радиационных нагрузок, характерных для высокоактивных отходов, на свойства цементной матрицы // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 1 (2). С. 89–96.
28. *Androniuk I., Kalinichev A. G.* Molecular dynamics simulation of the interaction of uranium (VI) with the C-S-H phase of cement in the presence of gluconate // *Appl. Geochemistry*. 2020. Vol. 113. P. 104496. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104496.
29. *Lee C. A. et al.* Uranium (VI) adsorbate structures on portlandite [Ca(OH)₂] type surfaces determined by computational modelling and X-ray absorption spectroscopy // *Minerals*. 2021. Vol. 11. P. 1241. DOI: 10.3390/min11111241.
30. *Duque-Redondo E., Bonnaud P. A., Manzano H.* A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models, their applications, and practical aspects // *Cem. Concr. Res.* 2022. Vol. 156. P. 106784. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106784.
31. *Mishra R. K. et al.* cemff: A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities // *Cem. Concr. Res.* 2017. Vol. 102. Pp. 68–89. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.09.003.
32. *Tararushkin E. V., Pisarev V. V., Kalinichev A. G.* Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: structure and properties revisited with the modified ClayFF force field // *Cem. Concr. Res.* 2022. Vol. 156. P. 106759. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106759.
33. *Glushak A. A., Smirnov G. S.* Partial proton ordering during phase transition in Friedel's salt // *Appl. Clay Sci.* 2023. Vol. 243. P. 107072. DOI: 10.1016/j.clay.2023.107072.
34. *Глушак А. А., Тарарушкин Е. В., Калинин А. Г.* Атомистическое компьютерное моделирование гидроксидов алюминия как адсорбента радиоактивных анионов из водных растворов // *Журнал физической химии*. 2022. Т. 96. № 4. С. 535–537. DOI: 10.31857/S0044453722040094.
35. *Allaire G. et al.* Ion transport in porous media: Derivation of the macroscopic equations using up-scaling and properties of the effective coefficients // *Comput. Geosci.* 2013. Vol. 17. No. 3. Pp. 479–495. DOI: 10.1007/s10596-013-9342-6.
36. *Churakov S. V., Gimmi T.* Up-scaling of molecular diffusion coefficients in clays: a two-step approach // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. Pp. 6703–6714. DOI: 10.1021/jp112325n.
37. *Hennig T., Kühn M.* Surrogate model for multi-component diffusion of uranium through Opalinus Clay on the host rock scale // *Appl. Sci.* 2021. Vol. 11. No. 2. P. 786. DOI: 10.3390/app11020786.

Информация об авторах

Болдырев Кирилл Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории № 12 Геомиграционного моделирования, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Глушак Артём Андреевич, младший научный сотрудник Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (123458, Москва, ул. Таллинская, д. 34), e-mail: aaglushak@edu.hse.ru.

Писарев Василий Вячеславович, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (123458, Москва, ул. Таллинская, д. 34), e-mail: vpisarev@hse.ru.

Смирнов Григорий Сергеевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией, ведущий научный сотрудник Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (123458, Москва, ул. Таллинская, д. 34), e-mail: gsmirnov@hse.ru.

Тарарушкин Евгений Викторович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Международной лаборатории суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа, Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» (123458, Москва, ул. Таллинская, д. 34), e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru.

Михайлова Полина Сергеевна, инженер лаборатории № 12 Геомиграционного моделирования, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: mikhailova@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Болдырев К. А., Глушак А. А., Писарев В. В., Смирнов Г. С., Тарарушкин Е. В., Михайлова П. С. Применение метода молекулярной динамики в задачах прогнозирования поведения материалов инженерных барьеров безопасности ПЗРО // Радиоактивные отходы. 2024. № 3 (28). С. 83–95. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-3-83-95.

PREDICTING THE BEHAVIOR OF ENGINEERED BARRIER MATERIALS BASED ON MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

Boldyrev K. A.¹, Glushak A. A.², Pisarev V. V.², Smirnov G. S.², Tararushkin E. V.², Mikhailova P. S.¹

¹Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²HSE University, Moscow, Russia

Article received on May 29, 2024

This article overviews global and Russian atomistic modelling experience in exploring the properties of clay and cement-based materials for the long-term safety assessment of high-level waste (HLW) repositories. It explains the general concept of molecular dynamics simulation providing some case studies solved based on it. It discusses the accuracy of the calculated parameters and coefficients, as well as their potential incorporation into multiscale models enabling the assessment of the engineered barrier evolution and the HLW repository safety.

Keywords: radioactive waste, radioactive waste disposal site, molecular dynamics, mathematical modeling, degradation, engineered barrier systems, clays.

References

1. Cygan R. T., Greathouse J. A., Kalinichev A. G. Advances in ClayFF molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces. *J. Phys. Chem. C.*, 2021, vol. 125, no. 32, Pp. 17573–17589. DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c04600.
2. van Duin A. C. T. et al. ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems. *J. Phys. Chem. A.*, 2003, vol. 107, no. 19, pp. 3803–3811. DOI: 10.1021/jp0276303.
3. Tesson S. et al. Classical polarizable force field for clays: pyrophyllite and talc. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol. 120, no. 7, pp. 3749–3758. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10181.
4. Kobayashi K., Yamaguchi A., Okumura M. Machine learning potentials of kaolinite based on the potential energy surfaces of GGA and meta-GGA

- density functional theory. *Appl. Clay Sci.*, 2022, vol. 228, p. 106596. DOI: 10.1016/j.clay.2022.106596.
5. Zhang Y. et al. A coarse-grained interaction model for sodium dominant montmorillonite. *Langmuir*, 2022, vol. 38, no. 43, pp. 13226–13237. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c02233.
 6. Mantisi B. Generation of polycrystalline material at the atomic scale. *Comput. Mater. Sci.*, 2016, vol. 118, pp. 245–250. DOI: 10.1016/j.commatsci.2016.03.002.
 7. Procaccia I., Zylberg J. Propagation mechanism of brittle cracks. *Phys. Rev. E.*, 2013, vol. 87, no. 1, p. 012801. DOI: 10.1103/PhysRevE.87.012801.
 8. Lee M.-S. et al. Structure, dynamics and stability of water/scCO₂/mineral interfaces from ab initio molecular dynamics simulations. *Sci. Rep.*, 2015, vol. 5, p. 14857. DOI: 10.1038/srep14857.
 9. Marry V., Rotenberg B. Upscaling strategies for modeling clay-rock properties. In: Developments in Clay Science. *Developments in Clay Science*, 2015, vol. 6, pp. 399–417. DOI: 10.1016/B978-0-08-100027-4.00011-5.
 10. Rotenberg B. et al. Water and ions in clays: unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2007, vol. 71, no. 21, pp. 5089–5101. DOI: 10.1016/j.gca.2007.08.018.
 11. Rotenberg B. et al. On the driving force of cation exchange in clays: insights from combined microcalorimetry experiments and molecular simulation. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2009, vol. 73, no. 14, pp. 4034–4044. DOI: 10.1016/j.gca.2009.04.012.
 12. Yang C. B., Samper J., Montenegro L. A coupled non-isothermal reactive transport model for long-term geochemical evolution of a HLW repository in clay. *Environ. Geol.*, 2008. Vol. 53. No. 8. Pp. 1627–1638. DOI: 10.1007/s00254-007-0770-2.
 13. Greathouse J. A. et al. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers. *J. Phys. Chem. C.*, 2016, vol. 120, no. 3, p. 1640–1649. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10851.
 14. Meleshyn A., Bunnenberg C. The gap between crystalline and osmotic swelling of Na-montmorillonite: A Monte Carlo study. *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 122, p. 034705. DOI: 10.1063/1.1834499.
 15. Rotenberg B. Water in clay nanopores. *MRS Bulletin*, 2014, vol. 39, no. 12, pp. 1074–1081. DOI: 10.1557/mrs.2014.251.
 16. Seppälä A., Puhakka E., Olin M. Effect of layer charge on the crystalline swelling of Na⁺, K⁺ and Ca²⁺ montmorillonites: DFT and molecular dynamics studies. *Clay Minerals*, 2016, vol. 51, no. 2, pp. 197–211. DOI: 10.1180/claymin.2016.051.2.07.
 17. Ma Z. et al. Review of application of molecular dynamic simulations in geological high-level radioactive waste disposal. *Appl. Clay Sci.*, 2019, vol. 168, pp. 436–449. DOI: 10.1016/j.clay.2018.11.018.
 18. Jin L. et al. Modeling the mechanisms of clay damage by molecular dynamic simulation. *Geofluids.*, 2017, vol. 2017, p. 1747068. DOI: 10.1155/2017/1747068.
 19. Shen X., Bourg I. C. Molecular dynamics simulations of the colloidal interaction between smectite clay nanoparticles in liquid water. *J. Coll. Int. Sci.*, 2021, vol. 584, no. 15, pp. 610–621. DOI: 10.1016/j.jcis.2020.10.029.
 20. Li X. et al. Specific elevated adsorption and stability of cations in the interlayer compared with at the external surface of clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 2020, vol. 198, p. 105814. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105814.
 21. Zheng X., Bourg I. C. Nanoscale Prediction of the Thermal, Mechanical, and Transport Properties of Hydrated Clay on 10⁶ – and 10¹⁵ – Fold Larger Length and Time Scales. *ACS Nano*, 2023, vol. 17, no. 19, pp. 18653–19470. DOI: 10.1021/acsnano.3c05751.
 22. Loganathan N., Kalinichev A. G. Quantifying the mechanisms of site-specific ion exchange at an inhomogeneously charged surface: case of Cs⁺/K⁺ on hydrated muscovite mica. *J. Phys. Chem. C.*, 2017, vol. 121, no. 14, pp. 7829–7836. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b13108.
 23. Gao P. et al. Acid–base properties of cis-vacant montmorillonite edge surfaces: a combined first-principles molecular dynamics and surface complexation modeling approach. *Environ. Sci. Technol.*, 2023, vol. 57, pp. 1342–1352. DOI: 10.1021/acs.est.2c07171.
 24. Andreyev G. A. Diffuziya molekul vody v prisutstvii gidratirovannykh ionov [Diffusion of water molecules in the presence of hydrated ions]. *Doklady AN SSSR — Reports of the AN SSSR*, 1962, vol. 145, no. 2, pp. 358–359.
 25. Manzano H. et al. Insight on tricalcium silicate hydration and dissolution mechanism from molecular simulations. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, no. 27, pp. 14726–14733. DOI: 10.1021/acsami.5b02505.
 26. Bahraq A. A. et al. Molecular simulation of cement-based materials and their properties. *Engineering*, 2022, vol. 15, no. 11, pp. 165–178. DOI: 10.1016/j.eng.2021.06.023.
 27. Varlakov A. P., Kapustin V. V., Varlakova G. A., Zherebtsov A. A., Petrov V. G., Shirshin E. A., Kalmykov S. N. Vliyanie radiacionnykh nagruzok, kharakternykh dlya vysokoaktivnykh otkhodov, na svoystva cementnoj matricy [The effect of radiation doses typical for high-level waste on the properties of the cement matrix]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 1 (2), pp. 89–96.

28. Androniuk I., Kalinichev A. G. Molecular dynamics simulation of the interaction of uranium (VI) with the C-S-H phase of cement in the presence of gluconate. *Appl. Geochemistry*, 2020, vol. 113, p. 104496. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2019.104496.
29. Lee C. A. et al. Uranium (VI) adsorbate structures on portlandite [Ca(OH)₂] type surfaces determined by computational modelling and X-ray absorption spectroscopy. *Minerals*, 2021, vol. 11, p. 1241. DOI: 10.3390/min11111241.
30. Duque-Redondo E., Bonnaud P. A., Manzano H. A comprehensive review of C-S-H empirical and computational models, their applications, and practical aspects. *Cem. Concr. Res.*, 2022, vol. 156, p. 106784. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106784.
31. Mishra R. K. et al. cemff: A force field database for cementitious materials including validations, applications and opportunities. *Cem. Concr. Res.*, 2017, vol. 102, pp. 68–89. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.09.003.
32. Tararushkin E. V., Pisarev V. V., Kalinichev A. G. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: structure and properties revisited with the modified ClayFF force field. *Cem. Concr. Res.*, 2022, vol. 156, p. 106759. DOI: 10.1016/j.cemconres.2022.106759.
33. Glushak A. A., Smirnov G. S. Partial proton ordering during phase transition in Friedel's salt. *Appl. Clay Sci.*, 2023, vol. 243, p. 107072. DOI: 10.1016/j.clay.2023.107072.
34. Glushak A. A., Tararushkin E. V., Kalinichev A. G. Atomisticheskoye komp'yuternoye modelirovaniye gidrokalyumita kak adsorbenta radioaktivnykh anionov iz vodnykh rastvorov [Atomistic computer modeling of hydrocalumite considered as an adsorbent of radioactive anions from aqueous solutions]. *Zhurnal fizicheskoy khimii — Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2022, vol. 96, no. 4, pp. 535–537. DOI: 10.31857/S0044453722040094.
35. Allaire G. et al. Ion transport in porous media: Derivation of the macroscopic equations using up-scaling and properties of the effective coefficients. *Comput. Geosci.*, 2013, vol. 17, no. 3, pp. 479–495. DOI: 10.1007/s10596-013-9342-6.
36. Churakov S. V., Gimmi T. Up-scaling of molecular diffusion coefficients in clays: a two-step approach. *J. Phys. Chem. C.*, 2011, vol. 115, pp. 6703–6714. DOI: 10.1021/jp112325n.
37. Hennig T., Kühn M. Surrogate model for multi-component diffusion of uranium through Opalinus Clay on the host rock scale. *Appl. Sci.*, 2021, vol. 11, no. 2, p. 786. DOI: 10.3390/app11020786.

Information about the authors

Boldyrev Kirill Aleksandrovich, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at Laboratory No. 12 of Geomigration Modeling, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulkaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Glushak Artem Andreevich, junior researcher at the International Laboratory of Supercomputer Atomistic Modeling and Multiscale Analysis, HSE University (34, Tallinskaya st., Moscow, 123458, Russia), e-mail: aaglushak@edu.hse.ru.

Pisarev Vasily Vyacheslavovich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher at the International Laboratory of Supercomputer Atomistic Modeling and Multiscale Analysis, HSE University (34, Tallinskaya st., Moscow, 123458, Russia), e-mail: vpisarev@hse.ru.

Smirnov Grigory Sergeevich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, head of the laboratory, leading researcher at the International Laboratory of Supercomputer Atomistic Modeling and Multiscale Analysis, HSE University (34, Tallinskaya st., Moscow, 123458, Russia), e-mail: gsmirnov@hse.ru.

Tararushkin Evgeny Viktorovich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher at the International Laboratory of Supercomputer Atomistic Modeling and Multiscale Analysis, HSE University (34, Tallinskaya st., Moscow, 123458, Russia), e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru.

Mikhailova Polina Sergeevna, engineer of Laboratory No. 12 of Geomigration Modeling, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulkaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: mikhailova@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Boldyrev K. A., Glushak A. A., Pisarev V. V., Smirnov G. S., Tararushkin E. V., Mikhailova P. S. Predicting the behavior of engineered barrier materials based on molecular dynamics simulation. *Radioactive Waste*, 2024, no. 3 (28), pp. 83–95. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-3-83-95. (In Russian).