

PACS numbers: 28.41.Te, 61.05.cp, 68.37.Hk, 81.07.Bc, 81.70.Pg, 82.45.Bb, 82.45.Jn

Формирование наноразмерных структур на стальной поверхности при её кислотной активации и взаимодействии с растворами радионуклидов

Е. Н. Лавриненко¹, Б. Г. Шабалин², Ю. С. Щукин¹

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України,
ул. Кржижановського, 3,
03142 Київ, Україна

²ГП «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
просп. Акад. Палладина, 34^а,
03142 Київ, Україна

Влияние кислотных активирующих растворов на формирование Fe(II)–Fe(III)-слоистых двойных гидроксидов (СДГ), называемых Green Rust, и их фазовые трансформации на поверхности углеродистой стали (Ст3) изучены методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии и сканирующей электронной микроскопии. При активировании поверхности Ст3 концентрированной H₂SO₄ основным продуктом фазообразующего процесса является магнетит с незначительной примесью оксигидроксидов железа, а использование в качестве активаторов HCl, HNO₃ или CH₃COOH приводит к преимущественному образованию лепидокрокита. В то время как гидроксисульфатный Green Rust II является первичной минеральной фазой, полученной в присутствии H₂SO₄, при активировании поверхности Ст3 другими кислотами (HCl, HNO₃ или CH₃COOH) на ней зарождается Green Rust I, предположительно, гидроксикарбонатного состава. Контакт Ст3 с воздухом и наличие в нём диоксида углерода препятствуют формированию структур Fe(II)–Fe(III)-СДГ с иной анионной составляющей (Cl⁻, NO₃⁻, CH₃COO⁻). Для их получения процесс фазообразования следует проводить в инертной атмосфере. При моделировании процесса связывания радионуклидов наноразмерными минеральными фазами в качестве имитаторов дисперсионной среды были выбраны водные растворы CsCl, Sr(NO₃)₂ и Th(NO₃)₄. Использование неокисленной и активированной поверхности Ст3 в качестве электрода способствует формированию на ней наночастиц магнетита, а минеральными фазами, образующимися на окисленной поверхности Ст3, являются оксигидроксиды железа. В работе показано, что химическая обработка поверхности стали, которая применяется для изготовления контейнеров, серной кислотой позволит уменьшить скорость её коррозии при утилизации остеклованных высокоактивных отходов в глубоких геологических хранилищах.

Вплив кислотних активувальних розчинів на формування Fe(II)–Fe(III)-шаруватих подвійних гідроксидів (ШПГ), які мають назву Green Rust, та їх фазові перетворення на поверхні вуглецевої сталі (Ст3) було вивчено із використанням метод рентгенофазової аналізи, термогравіметрії та сканувальної електронної мікроскопії. При активуванні поверхні Ст3 концентрованою H_2SO_4 головним продуктом процесу фазоутворення є магнетит із незначною домішкою оксигідроксидів Феруму, а використання у якості активаторів HCl, HNO_3 або CH_3COOH приводить до переважного утворення лепідокрокіту. В той час як гідроксисульфатний Green Rust II є первинною мінеральною фазою, одержаною у присутності H_2SO_4 , при активуванні поверхні Ст3 іншими кислотами (HCl, HNO_3 або CH_3COOH) на ній зароджується Green Rust I, ймовірно, гідроксикарбонатного складу. Контакт Ст3 з повітрям і наявність в ньому діоксиду Карбону перешкоджають формуванню структур Fe(II)–Fe(III)-ШПГ з іншою аніонною складовою (Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^-). Для одержання їх процес фазоутворення слід проводити в інертній атмосфері. При моделюванні процесу зв'язування радіонуклідів нанорозмірними мінеральними фазами імітаторами дисперсійного середовища було обрано водні розчини CsCl, $Sr(NO_3)_2$ та $Th(NO_3)_4$. Використання неокисненої й активованої поверхні Ст3 у якості матеріялу електроди сприяє формуванню на ній наночастинок магнетиту, а мінеральними фазами, що утворилися на окисненій поверхні Ст3, є оксигідроксиди Феруму. В роботі показано, що хемічне оброблення поверхні сталі, яка використовується для виготовлення контейнерів, сірчаною кислотою дасть змогу уповільнити швидкість її корозії при утилізації заскленних високоактивних відходів у глибоких геологічних сховищах.

The effect of acidic activator solutions on the formation of Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides called Green Rust and their phase transformation on the carbon steel surface (St3) are studied applying an X-ray diffraction method, thermal analytical measurements, and scanning electron microscopy. According to experimental data, the main product of the phase-transformation process within the H_2SO_4 activator is magnetite with an insignificant admixture of ferric oxyhydroxides, but the usage of HCl, HNO_3 or CH_3COOH acids led to predominant obtaining of lepidocrocite with relatively small amount of magnetite. Whereas the hydroxysulfate Green Rust II is determined as a primary mineral phase in the first case (with H_2SO_4), only hydroxycarbonate Green Rust I structures are presented in SEM images in the second case (with HCl, HNO_3 or CH_3COOH). For the purposeful obtaining of GR(Cl^-), GR(NO_3^-), GR(CH_3COO^-) structures on the carbon steel surface, the phase-formation process must be carried out in an inert atmosphere. The contact of non-oxidized and oxidized St3 with radionuclide water solutions displays the differences in the phase composition of the surface nanostructures. Whereas the usage of non-oxidized St3 leads to the formation of magnetite nanoparticles, the main phases on the oxidized St3 are iron oxyhydroxides. The following water solutions: CsCl, $Sr(NO_3)_2$, and $Th(NO_3)_4$ are chosen as the imitators of radionuclide-containing dispersion medium. The chemical treatment of the steel surface as the material of containers by sulfuric acid permits to decrease the corrosion rate of glazed high-active wastes in the deep geological storage.

Ключевые слова: поверхность углеродистой стали, активирующие растворы, Fe(II)–Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды, Green Rust, коррозия, радионуклиды, наночастицы магнетита.

Ключові слова: поверхня вуглецевої сталі, активуючі розчини, Fe(II)–Fe(III)-шаруваті подвійні гідроксиди, Green Rust, корозія, радіонукліди, наночастинки магнетиту.

Key words: carbon steel surface, activator solutions, Fe(II)–Fe(III) layered double hydroxides, Green Rust, corrosion, radionuclides, magnetite nanoparticles.

(Получено 7 декабря 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Безопасное обращение с высокоактивными отходами (в первую очередь остеклованными ВАО) является необходимым условием дальнейшего развития атомной промышленности в целом и основой для стабильного использования электроядерных технологий в будущем. На современном этапе развития науки и техники одной из приоритетных стратегий утилизации ВАО является их захоронение в глубоких геологических хранилищах. Несколько современных концепций подземного захоронения радиоактивных материалов предусматривает использование ядерного стекла, которое размещается в железных ёмкостях (канистрах) с дополнительной защитной оболочкой из низколегированной углеродистой стали [1].

После герметизации геологических хранилищ, горные породы, расположенные в непосредственной близости к упаковкам ВАО, т.н. ближняя зона хранилища, могут постепенно насыщаться подземными водами, что приведёт к коррозии упаковки ВАО и полному окислению железа с образованием высокодисперсных минеральных фаз [2]. При прохождении коррозионных процессов в присутствии глины (бентонитового буфера), могут образовываться наноразмерные оксиды, оксигидроксиды и карбонаты железа, например, магнетит и сидерит [2–5]. Очевидно, что деструкция остеклованных упаковок ВАО приведёт к высвобождению радионуклидов и, как следствие, загрязнению водоносных горизонтов. При этом контакт бентонитового буфера с акваформами железа может способствовать ухудшению механических и транспортных свойств глинистых пород, таких как пористость, проницаемость, ёмкость катионного обмена, способность к набуханию и других. Например, высокодисперсные (наноразмерные) железосодержащие фазы могут цементировать поры осадочных пород, в которых размещены геологические хранилища, а на границе раздела: контейнер–водный раствор–глина может наблюдаться уменьшение пори-

стости глины. Такие коллоидно-химические и физико-механические процессы следует учитывать как при прогнозировании миграции радионуклидов из геологических хранилищ, так и при оценке распространения радиоактивных загрязнений на протяжении геологического времени. Поэтому, для предвидения долгосрочного поведения остеклованных ВАО в глубоких геологических хранилищах, важно понимание процессов образования наноразмерных минеральных фаз на поверхности железа и сталей в условиях, характерных для ближней зоны хранилища, при её насыщении водными растворами, содержащими радионуклиды.

Целью работы является характеристика наноразмерных структур Fe(II)–Fe(III)-слоистых двойных гидроксидов на поверхности углеродистой стали при использовании кислотных активаторов и их фазовые трансформации в присутствии водных растворов имитаторов радионуклидов.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Процесс формирования наноразмерных железо-кислородных структур проводили на поверхности вращающегося дискового электрода, изготовленного из стали 3 (Ст3). Вращение электрода со скоростью 2 об⁻¹ обеспечивало переменный контакт его поверхности с водной дисперсионной средой и воздухом, что позволяло насыщать зону реакции кислородом и диоксидом углерода. При использовании данной системы для целенаправленного формирования дисперсных фаз перед каждым экспериментом поверхность электрода подвергалась механической обработке и активированию концентрированной серной кислотой, что позволяло избегать влияния окисленного слоя на прохождение фазообразующего процесса и, в целом, обеспечивало воспроизводимость результатов [6].

В задачу *первой части исследования* входила оценка влияния химического состава активирующих растворов на фазовый состав первичных структур, образующихся на поверхности электрода, для чего, в качестве активаторов, были выбран ряд кислот: H₂SO₄, HCl, HNO₃ и CH₃COOH. Учитывая факт образования на поверхности железа и сталей в качестве первичных фаз Fe(II)–Fe(III)-слоистых двойных гидроксидов (СДГ) или Green Rust, использование нескольких кислот позволит оценить влияние их анионной составляющей на фазовый состав образующихся структур. Для этого предварительно активированный электрод помещали в ячейку, заполненную дистиллированной водой, и вращали в течение 24 ч при T = 20°C. Для обеспечения постоянства температурного режима, ячейка была помещена в термостат TS-1/80-SPU.

Во *второй части* экспериментальной работы было проведено мо-

делирование процесса формирования наноразмерных железо-кислородных структур на поверхности вращающегося дискового электрода (СтЗ), контактирующего с растворами имитаторов радионуклидов. Первую серию образцов получали на неокислённой поверхности стали, для чего перед каждым экспериментом электрод механически очищали и активировали H_2SO_4 . Вторую серию образцов получали с использованием электрода, который, после проведения процедур очистки и активации, высушивали на воздухе в течение часа. В этой части работы, в качестве дисперсионной среды были выбраны растворы $CsCl$, $Sr(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ с концентрацией катионов 100 мг/дм^3 при значении $pH = 6,5$. Продолжительность контакта электрода с раствором составила 24 ч при $T = 20^\circ C$.

Исследование поверхностных структур проводили методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрии (ТГ/ДТГ, ДТА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Состав минеральных фаз определяли с помощью компьютеризированного рентгенофазового дифрактометра (DRON-UM1), оснащённого двумя щелями Соллера и Ni-фильтрованным излучением кобальтового анода CoK_α . Съёмку проводили со скоростью $1^\circ/\text{мин}$; граничный угол Вульфа–Брэгга составлял $80\text{--}90$ градусов. Область когерентного рассеяния (ОКР), характеризующая размер первичных частиц (кристаллитов), рассчитывали по стандартной формуле Дебая–Шеррера. Одновременное изучение термогравиметрических и дифференциально-термических свойств (ТГ–ДТА) наноразмерных минеральных фаз проводили в статической воздушной атмосфере на дериватографе Q-1500D (Венгрия) с компьютеризированным записывающим устройством. Навески массой $35,2\text{--}102,6$ мг нагревали со скоростью $10^\circ C/\text{мин}$ от 20 до $1000^\circ C$; чувствительность весов составила 20 мг; ТГ — 500 , ДТГ — 500 , ДТА — 250 . Для создания однородного температурного поля образцы минеральных фаз помещали в корундовый тигель, покрытый кварцевым стаканом. Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе JOEL-6700, оснащённом энергодисперсионной и катодолюминесцентной приставками.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Характеристика первичных наноразмерных структур, образовавшихся на поверхности стали 3 в результате её кислотного активирования

Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных на поверхности электрода после её активирования кислотами и последующего контакта с дистиллированной водой, представлены на

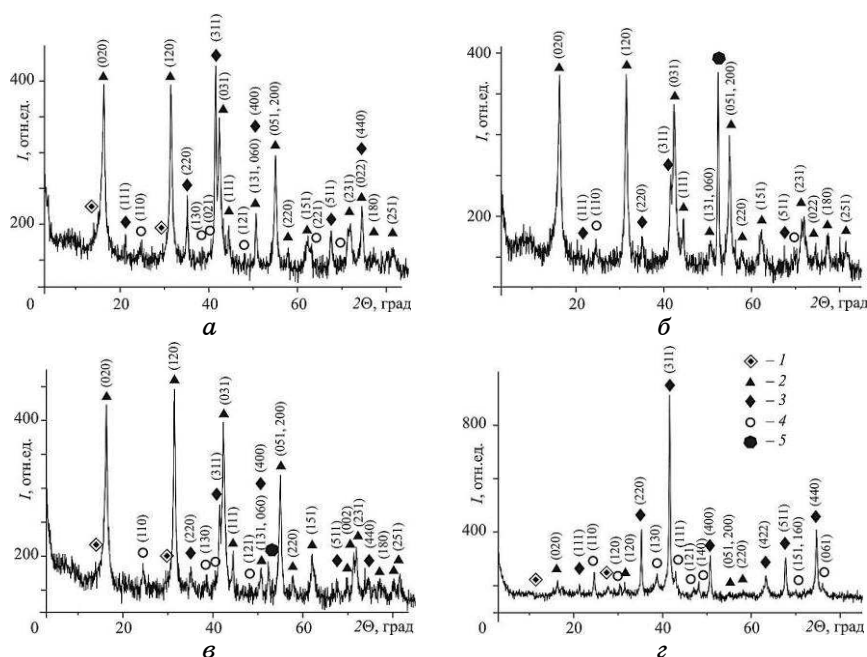


Рис. 1. Минеральные фазы, образовавшиеся на поверхности Ст3 при её активации кислотами: *а* — HCl; *б* — HNO₃; *в* — CH₃COOH; *г* — H₂SO₄. Цифрами обозначены фазы: 1 — Green Rust I; 2 — γ-FeOOH; 3 — Fe₃O₄; 4 — α-FeOOH; 5 — Fe⁰.¹

рис. 1. На рентгенограммах поверхностных структур идентифицированы фазы лепидокрокита γ-FeOOH (JCPDS file No 08-0098), магнетита Fe₃O₄ (JCPDS file No 19-0629), гётита α-FeOOH (JCPDS file No 17-536) и Green Rust I (JCPDS file No 40-0127).

Согласно полученным данным, при использовании в качестве активирующего раствора HCl, на поверхности Ст3 образуются фазы лепидокрокита и магнетита (рис. 1, *а*). Дополнительно на рентгенограмме проявляются «следовые» пики гётита и Green Rust I, который может иметь как гидроксикарбонатный, так и смешанный гидроксихлоридно-гидроксикарбонатный состав. Доминирующей фазой, формирующейся на поверхности Ст3 при её активировании HNO₃ и CH₃COOH, является лепидокрокит. Интенсивность рефлексов магнетита в данных системах значительно ниже, чем рефлексов γ-FeOOH; гётит присутствует в составе осадков только в небольших количествах (рис. 1, *б*, *в*). В тоже время активирование поверхности Ст3 серной кислотой способствует появлению магнетита с примесью оксигидроксидов железа (рис. 1, *г*).

В таблице 1 приведено полуколичественное распределение минеральных фаз, рассчитанное в относительных единицах по результа-

ТАБЛИЦА 1. Полуколичественное распределение минеральных фаз [отн. ед.], образовавшихся на поверхности Ст3 в зависимости от химического состава активирующего раствора.²

Активирующий раствор	Распределение минеральных фаз, образовавшихся на поверхности стали в течение 24 ч, отн. ед.		
	γ -FeOOH	α -FeOOH	Fe ₃ O ₄
HNO ₃	0,83	0,58	0,10
HCl	0,94	0,51	0,18
H ₂ SO ₄	0,14	1,00	1,00
CH ₃ COOH	1,00	0,81	0,11

там РФА. Максимальное количество лепидокрокита образуется при использовании в качестве активатора CH₃COOH, а минимальное — при использовании H₂SO₄. Наибольшие количества гётита и магнетита приходятся на систему H₂SO₄, наименьшее количество магнетита — на системы HNO₃ и CH₃COOH.

В таблице 2 представлены расчёты параметров кристаллических решёток и размеры кристаллитов (ОКР) минеральных фаз, образовавшихся на поверхности Ст3 после её активации различными кислотами. В то время как параметр *a* кристаллической решётки магнетита не зависит от условий формирования фазы, размер кристаллитов Fe₃O₄ тесно связан с химическим составом активирующего раствора: самые крупные частицы (\cong 24 нм) получены при активации поверхности Ст3 серной кислотой, а самые мелкие (\cong 10 нм) — при использовании азотной и уксусной кислот. Параметры кристаллических решёток обоих оксигидроксидов железа практически не зависят от условий их образования, а величина ОКР варьирует в небольших пределах: для лепидокрокита — диапазон размеров кристаллитов составляет 10–13 нм, а гётита — 13–17 нм.

Результаты дифференциального термического анализа представлены на рис. 2. На всех кривых ДТА проявляются два эндотермических эффекта. Первый минимум находится в диапазоне температур 90–100°C и относится к потере образцами адсорбционной воды; второй минимум, в диапазоне 270–295°C, характеризует гидроксидацию кристаллических решёток оксигидроксидов. Учитывая, что при активировании поверхности Ст3 тремя кислотами (HCl, HNO₃ и CH₃COOH) образуется единственный оксигидроксид железа — лепидокрокит, мы предполагаем, что его трансформация в маггемит проходит в достаточно узком диапазоне температур \cong 270–280°C. В тоже время, образование двух оксигидроксидов железа при активировании поверхности Ст3 серной кислотой сопровождается уширением второго эндоефекта до 246–321°C, что может свидетельствовать о различии температур трансформаций лепидокрокита и гётита в соответствующие оксиды.

ТАБЛИЦА 2. Параметры кристаллических решёток и размеры кристаллитов (ОКР) минеральных фаз, образовавшихся на поверхности СтЗ в зависимости от химического состава активирующего раствора.

Активирующий раствор	Параметры кристаллических решёток и размеры кристаллитов (ОКР) поверхностных минеральных фаз, нм										
	магнетит			лепидокрокит				гётит			
	<i>a</i>	<i>V</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
H ₂ SO ₄	8,3711	586,6	24,68	—	—	—	—	—	—	—	—
HCl	8,3857	589,7	21,94	3,8755	12,5982	3,0640	10,36	4,6660	9,8765	3,0070	17,2
HNO ₃	8,3722	586,8	9,87	3,8683	12,6410	3,0602	11,65	4,6489	9,8947	3,0096	15,8
CH ₃ COOH	8,3833	589,2	9,88	3,8790	12,6338	3,0664	13,32	4,649	9,895	3,0100	12,6

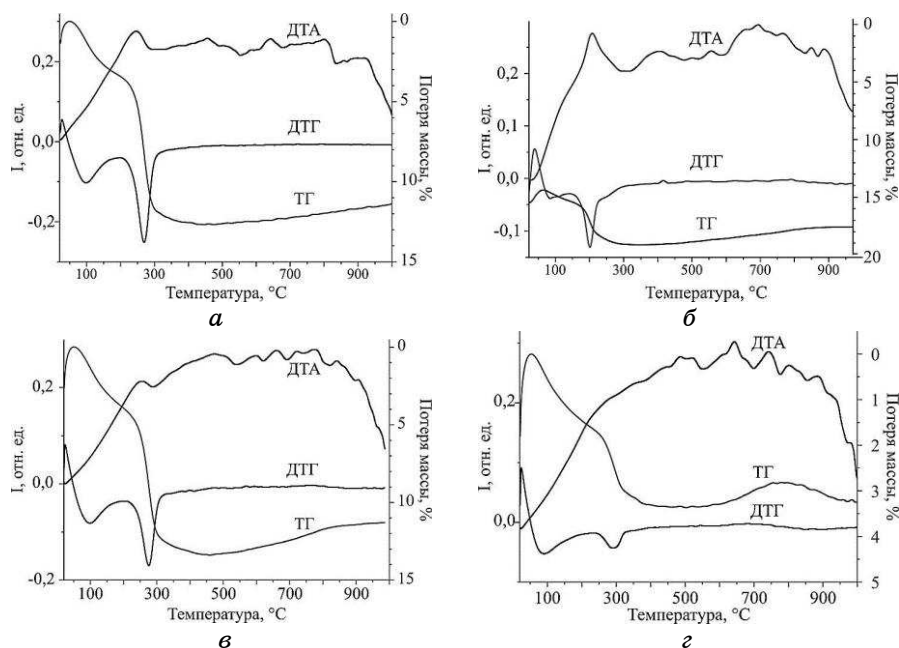


Рис. 2. Кривые ТГ–ДТА минеральных фаз, образовавшихся на поверхности Ст3 при её активировании: *а* — HCl; *б* — HNO₃; *в* — CH₃COOH; *г* — H₂SO₄.⁴

Действительно, для массивных образцов фазовые трансформации гётита проходят при более высоких температурах (350–390°C) по сравнению с трансформациями лепидокрокита ($\cong 350^\circ\text{C}$) [7]. В тоже время, наноразмерные оксигидроксиды железа могут трансформироваться в оксиды при более низких температурах 260–320°C [8], что согласуется с приведёнными нами данными. В массивных образцах трансформация магнетита в маггемит фиксируется при $T = 220^\circ\text{C}$, а для полученных нами дисперсных образцов она составляет $\cong 200\text{--}208^\circ\text{C}$. Исключением является система H₂SO₄, в которой данный экзоэффект проявляется при $T = 239^\circ\text{C}$. Последний экзотермический эффект проявляется в диапазоне 300–315°C и относится к трансформации маггемита в гематит. Исключение и в этом случае составляет система H₂SO₄, где трансформация оксидов железа зафиксирована при $T = 323^\circ\text{C}$. Потеря массы образцами (кривые ТГ), полученными в системах HCl, HNO₃ и CH₃COOH, находится в пределах 11–12%, а для системы H₂SO₄ данный показатель равен 3%. Эти данные хорошо согласуются с результатами РФА (рис. 1) и объясняются различным содержанием оксигидроксидов железа в составе поверхностных структур.

Морфология железо-кислородных наноразмерных структур, образовавшихся на поверхности Ст3 после проведения процедуры активации, показана на рис. 3.

Первичные структуры, предположительно, гидроксихлоридно-гидроксикарбонатного Green Rust I, полученные на поверхности Ст3 после её активации HCl образуют микроразмерные агрегаты, состоящие из хаотично расположенных пластинок (рис. 3, *а, б*), а кристаллы лепидокрокита как продукта твердофазного окисления Green Rust сохраняют его неупорядоченную ориентацию и приобретает вытянутую (анизометричную) форму (рис. 3, *в*).

Хаотично ориентированные гексаэдрические пластинки гидроксикарбонатного Green Rust, формирующие крупные агрегаты,

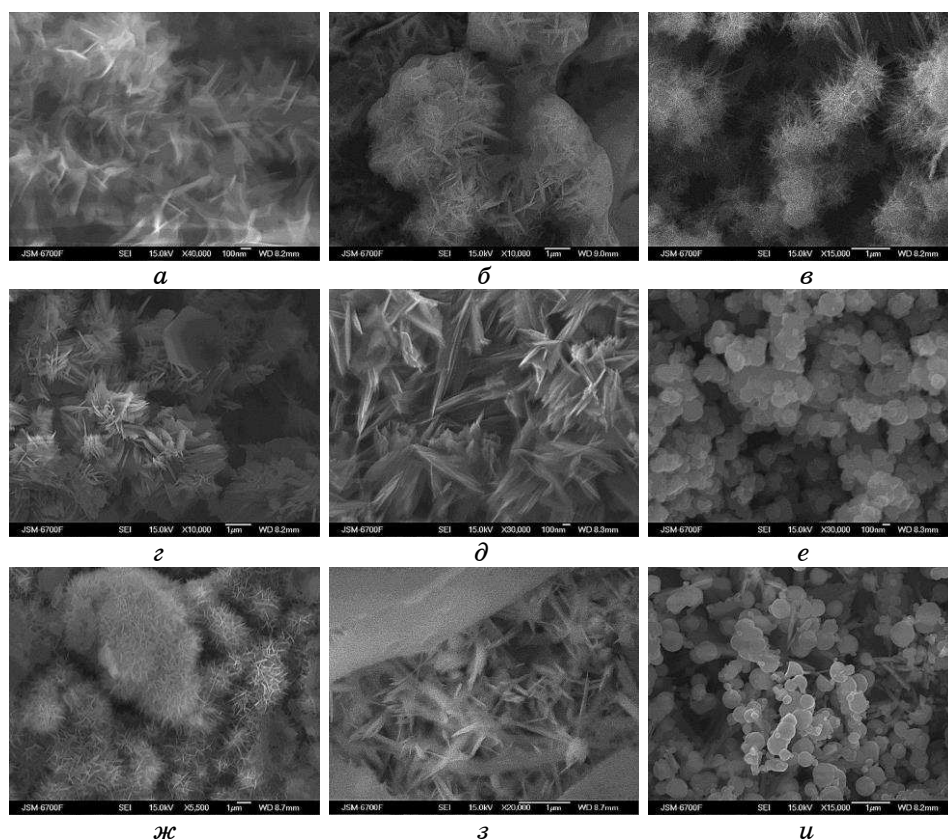


Рис. 3. СЭМ-изображения минеральных фаз, сформировавшихся на поверхности стали, активированной кислотами: HCl: *а, б* — агрегаты Green Rust I, *в* — лепидокрокит; HNO₃: *з* — агрегаты Green Rust I, *д* — лепидокрокит, *е* — магнетит; CH₃COOH: *ж* — агрегаты Green Rust I, *з* — лепидокрокит, *и* — магнетит.⁵

образуются на поверхности Ст3 при использовании в качестве активатора HNO_3 (рис. 3, *з*). Частицы лепидокрокита, как продукта твердофазного окисления Green Rust, сохраняют его форму и морфологию (рис. 3, *д*). Сферические частицы магнетита, полученные в данной системе, гомогенны и хорошо окристаллизованы (рис. 3, *е*).

На рисунке 3, *ж* показаны агрегаты, предположительно, Green Rust, которые были получены при активации поверхности Ст3 уксусной кислотой. Данные образования имеют морфологию «морских ежей», которая более характерна для оксигидросульфата трёхвалентного железа — швертманнита [9]. На рисунке 3, *з* приведено изображение игольчатых частиц лепидокрокита, а на рис. 3, *и* показаны сферические частицы магнетита.

Морфология железо-кислородных наноразмерных структур, полученных на поверхности Ст3 после её активации серной кислотой и последующего 24–25-часового контакта с дистиллированной водой или с растворами сульфатов двух- и трёхвалентного железа, была подробно описана в работе [10]; поэтому в настоящей работе мы не приводим СЕМ-изображения и описание структур данной системы.

Таким образом, использование в качестве активаторов HCl , HNO_3 и CH_3COOH приводит к образованию хаотично ориентированных агрегатов Fe(II)–Fe(III)-слоистых двойных гидроксидов, состоящих из частиц анизометричной и пластинчатой формы. В условиях открытой системы СДГ, содержащие в своей структуре катионы двухвалентного железа, неустойчивы и могут быстро трансформироваться либо твердофазным путём в окислённую форму ex-Green Rust или Fe(III)–GR или лепидокрокита [11], либо при растворении и переосаждении первичных фаз образовывать магнетит коагуляционной структуры [12]. При этом все Fe(II)–Fe(III)-СДГ, формирующиеся на поверхности железа и сталей в открытых системах, содержат в межслоевом пространстве CO_3^{2-} вследствие конкуренции анионов раствора и диоксида карбона, поступающего в зону реакции из воздуха.

3.2. Характеристика наноразмерных структур, образовавшихся на активированной и окислённой поверхности Ст3 при её контакте с растворами радионуклидов

На рисунке 4, *а* приведено СЭМ-изображение механически очищенной (без проведения процедуры полировки) и активированной поверхности Ст3, которая качественно соответствует материалу контейнеров, используемых для хранения ВАО. Очевидно, что на неоднородностях и дефектах поверхности возникают условия, благоприятные для зарождения частиц железо-кислородных ми-

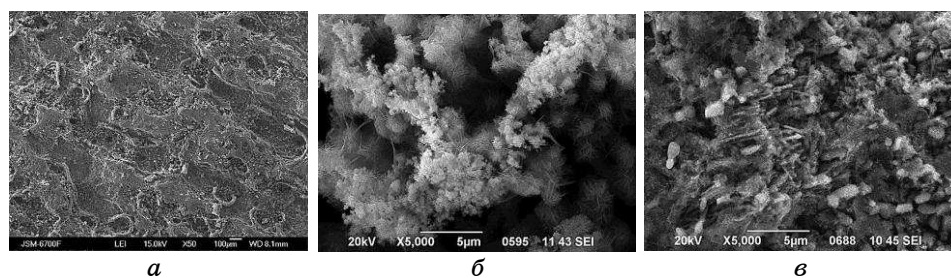


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности Ст3: *а* — очищенная и активированная поверхность; *б* — фаза Green Rust; *в* — игольчатые частицы лепидокрокита и сферические частицы магнетита.⁶

неральных фаз. Вхождение в структуру стали частиц разной природы (ферритов, вьюстита, графита, цементита) приводит к самопроизвольному возникновению локальных катодных и анодных участков и прохождению пространственно разделённой реакции анодного растворения железосодержащей составляющей стали и восстановления кислорода на её катодных участках [13]. Исходными продуктами электрохимического процесса являются катионы Fe^{2+} и анионы OH^- , которые, вместе с кислородом и диоксидом углерода, участвуют в образовании первичной поверхности минеральной фазы — гидроксикарбонатного Green Rust (рис. 4, б). Согласно результатам проведённых нами кинетических исследований [14], в окислительных условиях формирование структуры Green Rust на поверхности Ст3 проходит в течение 1–3 ч, после чего она частично или полностью окисляется и переходит в магнетит или лепидокрокит (рис. 4, в).

3.2.1. Формирование минеральных наноразмерных фаз на очищенной и активированной поверхности Ст3

Согласно данным РФА, на поверхности активированной Ст3, контактирующей с водным раствором CsCl в течение 24 ч, происходит образование мономинеральной фазы магнетита (рис. 5, а). Дополнительно, на рентгенограмме проявляются слабые единичные рефлекссы Green Rust I и гётита (110). Рассчитанный по уравнению Дебая–Шеррера размер кристаллитов (ОКР) магнетита составляет ≈ 28 нм; параметр элементарной ячейки равен 0,8397 нм. Контакт Ст3 с раствором $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ приводит к образованию, наряду с магнетитом, фазы лепидокрокита с примесью гётита (рис. 5, б). Размер элементарной ячейки магнетита не отличается от полученного в системе CsCl , а размер его первичных частиц уменьшается до 24,7 нм. Кристаллическая решётка лепидокро-

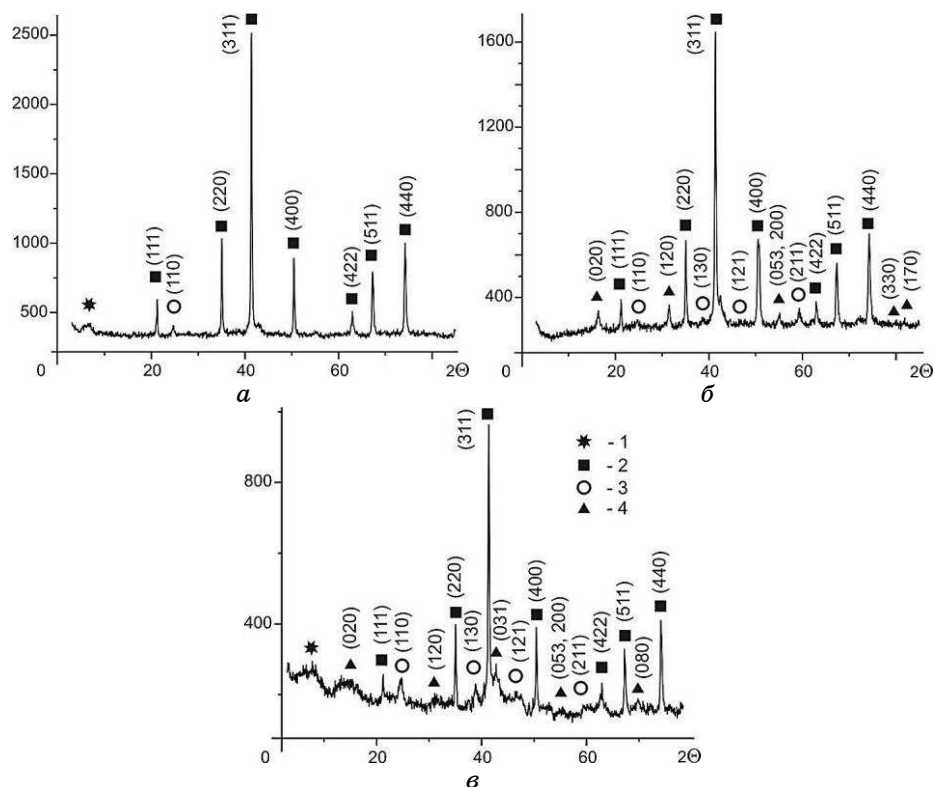


Рис. 5. Рентгенограммы минеральных фаз, полученных на очищенной и активированной поверхности Ст3 при её контакте с водными растворами: *a* — CsCl; *б* — Sr(NO₃)₂; *в* — Th(NO₃)₄. Цифрами обозначены фазы: 1 — Green Rust; 2 — магнетита; 3 — гётита; 4 — лепидокрокита.⁷

кита имеет размеры: $a = 0,3872$ нм, $b = 1,26$ нм, $c = 0,3042$ нм; длина игл достигает 12,8 нм. Для гётита параметры кристаллической решётки равны: $a = 0,4600$ нм, $b = 1,0067$ нм, $c = 0,3021$ нм; размер кристаллитов составляет 14,5 нм. В системе Th(NO₃)₄ на поверхности Ст3 тоже получены фазы магнетита, лепидокрокита и гётита, но относительная интенсивность рефлексов гётита выше, чем лепидокрокита (рис. 5, *в*). Кристаллографические характеристики магнетита совпадают с таковыми для магнетита, образованного в системе CsCl. По сравнению с гётитом, полученным в системе Sr(NO₃)₂, гётит, полученный в системе Th(NO₃)₄ характеризуется незначительным увеличением параметра b до 1,0099 нм и уменьшением параметра c до 0,3011 нм, а размер кристаллитов данной фазы уменьшается до 7,6 нм.

В целом, несмотря на уменьшение относительной интенсивности рефлексов магнетита в ряду Cs⁺ > Sr²⁺ > Th⁴⁺, параметр его

кристаллической решётки для всех систем остаётся неизменным, что может косвенно указывать на отсутствие вхождения радионуклидов в структуру данной минеральной фазы.

3.2.2. Формирование минеральных фаз на окислённой поверхности

Окисление активированного электрода кислородом воздуха в течение 1 ч приводит к изменению фазового состава поверхностных структур, образованных в присутствии водных растворов, имитаторов радионуклидов. Так, при контакте окислённой поверхности с раствором CsCl в составе поверхностных структур доминирует лепидокрокит (рис. 6, *a*). По интенсивности рефлексов второе место занимает магнетит, а гётит присутствует в виде примеси. Средний размер кристаллитов оксигидроксидов железа мало отличается между собой и составляет для гётита $\cong 11,8$ нм, а для лепидокроки-

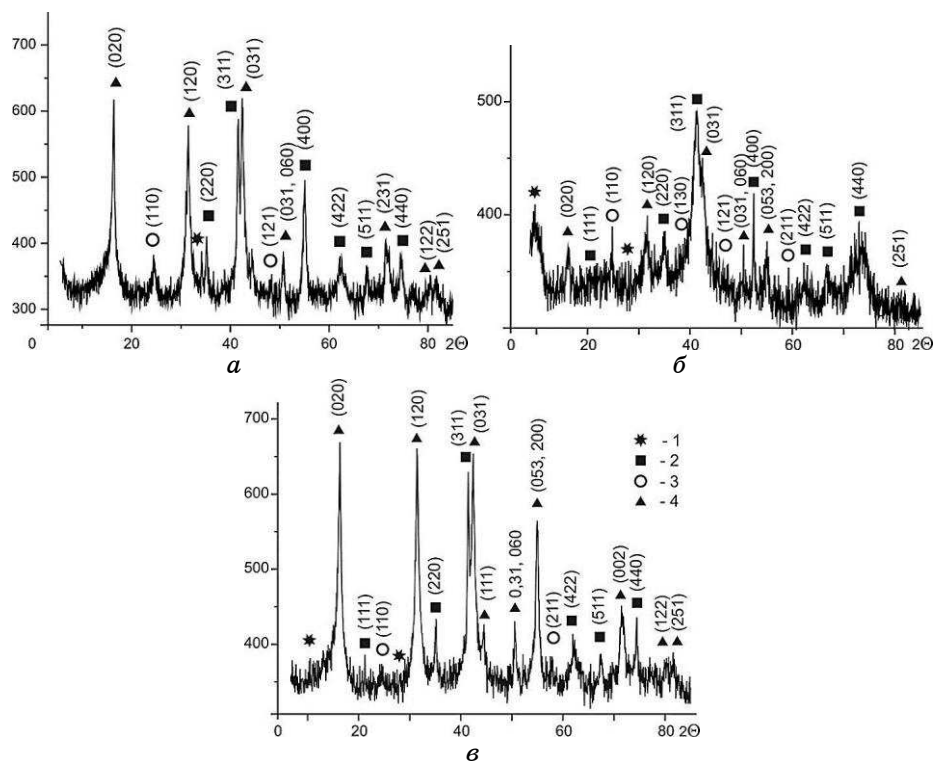


Рис. 6. Рентгенограммы минеральных фаз, полученных на окислённой поверхности Ст3 при её контакте с водными растворами: *a* — CsCl; *b* — Sr(NO₃)₂; *в* — Th(NO₃)₄. Цифрами обозначены минеральные фазы: 1 — Green Rust; 2 — магнетита; 3 — гётита; 4 — лепидокрокита.⁸

та $\cong 13,3$ нм. В то время как параметры кристаллической решётки лепидокрокита практически совпадают с параметрами решётки данной фазы, полученной при всех условиях эксперимента ($a = 0,3880$ нм, $b = 1,2591$ нм, $c = 0,3076$ нм), для гётита, в присутствии катионов цезия, прослеживается увеличение всех показателей до $a = 0,4638$ нм, $b = 1,0164$ нм, $c = 0,3054$ нм.

В результате контакта окислённой Ст3 с водными растворами $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на её поверхности образуются фазы магнетита, гётита и лепидокрокита (рис. 5, б). Дополнительно на рентгенограмме проявляются рефлексы Green Rust. По сравнению с магнетитом, полученным в системе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ на неокислённой поверхности Ст3, параметр решётки магнетита, образовавшегося на окислённой поверхности, увеличивается до $0,8398$ нм, а размер кристаллитов уменьшается до $10,4$ нм. В этой системе для гётита установлены такие параметры решётки: $a = 0,4568$ нм, $b = 1,0067$ нм, $c = 0,3021$ нм, что превосходит аналогичные показатели для активированной поверхности. При этом размер первичных частиц гётита увеличивается до $18,9$ нм. Параметры кристаллической решётки лепидокрокита и размер его кристаллитов мало отличаются от показателей, полученных в неокислённых условиях и равны: $a = 0,3850$ нм, $b = 1,2552$ нм, $c = 0,3099$ нм; размер кристаллитов составляет $11,7$ нм.

При контакте окислённой поверхности Ст3 с раствором $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ образуются фазы лепидокрокита и магнетита. Относительная интенсивность пиков магнетита ниже, по сравнению с интенсивностью пиков лепидокрокита. Параметры кристаллической решётки и размер кристаллитов лепидокрокита практически совпадают с параметрами лепидокрокита, полученного в других системах: $a = 0,3875$ нм, $b = 1,2590$ нм, $c = 0,3064$ нм; размер кристаллитов равен $13,3$ нм. Для магнетита характерно уменьшение параметра решётки и размера кристаллитов до: $a = 0,8382$ нм и $19,4$ нм соответственно.

Таким образом, контакт окислённой поверхности Ст3 с растворами радионуклидов приводит не только к снижению степени окристаллизованности образцов и уменьшению размера кристаллитов магнетита, но и ведёт к изменению полуколичественного распределения фаз и повышению содержания оксигидроксидов железа, в частности, лепидокрокита.

3.2.3. Химический состав минеральных фаз, полученных на поверхности Ст3

По данным рентгенфлуоресцентной спектроскопии содержание тория в образце, полученном на неокислённой и активированной поверхности Ст3, составляет $2,3$ масс.%, а на окислённой — $0,2$

масс.%. В тоже время, содержание цезия и стронция в составе железо-кислородных фаз соответствует «следовому» (фоновому) и находится на пределе чувствительности оборудования (ElvaX).

4. ВЫВОДЫ

1. Первичными минеральными фазами, образующимися на поверхности Ст3 при её кислотной активации и последующем контакте с водно-воздушной средой, является Green Rust или Fe(II)–Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды, тип кристаллической решётки которых определяется геометрической формой анионов. Так в системе с H_2SO_4 проходит образование гидроксисульфатного Green Rust II типа, а использование соляной, азотной и уксусной кислот способствует зарождению гидроксикарбонатного Green Rust I. Последующее развитие данных структур приводит к формированию: 1) преимущественно магнетита (H_2SO_4), 2) соизмеримых количеств магнетита и лепидокрокита (HCl) и 3) лепидокрокита с подчинённым количеством магнетита (HNO_3 , CH_3COOH).

2. Основной минеральной фазой, образующейся на неокислённой поверхности Ст3 при её контакте с растворами CsCl, $Sr(NO_3)_2$ и $Th(NO_3)_4$ является хорошо окристаллизованный магнетит с размером первичных частиц 25–28 нм. Для систем с окислённой в течение 1 ч поверхностью Ст3 эта минеральная фаза приобретает подчинённое значение, что сопровождается снижением окристаллизованности её частиц и уменьшением размера кристаллитов до 10–19 нм. Относительное количество оксигидроксидов железа в составе минеральных фаз, полученных в системах с неокислённой поверхностью, незначительно. Напротив, при использовании окислённого электрода, относительное содержание лепидокрокита увеличивается, а в системах с CsCl и $Th(NO_3)_4$ он становится доминирующей фазой.

3. По данным РФС только торий ассоциируется с частицами железо-кислородных минеральных фаз, а его содержание (масс.%) в десять раз выше в образцах, полученных на очищенной и активированной поверхности Ст3, по сравнению с неокислённой поверхностью. Цезий и стронций в составе минеральных фаз находится на уровне «следовых» концентраций.

4. Согласно полученным экспериментальным результатам, можно сделать предположение о том, что обработка серной кислотой внутренних поверхностей стальных ёмкостей, предназначенных для хранения ВАО, способствует образованию фазы высокодисперсного магнетита, что существенно снизит скорость химического растворения железной составляющей стали и, как следствие, увеличит срок безопасности хранилищ радиоактивных отходов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J.-S. Kim, S.-K. Kwon, M. Sanchez, and G.-Ch. Cho, *KSCE J. Civ. Eng.*, **15**, No. 4: 721 (2011).
2. D. Feron, D. Crusset, and J. M. Gras, *J. Nucl. Mater.*, **379**: 16 (2008).
3. D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert, M. Abdelmoula, J. Dubessy, F. Villieras, A. Baronnet, and N. Michau, *Clay Miner.*, **38**: 281 (2003).
4. D. Guillaume, A. Neaman, M. Cathelineau, R. Mosser-Ruck, C. Peiffert, M. Abdelmoula, J. Dubessy, F. Villieras, and N. Michau, *Clay Miner.*, **39**: 17 (2004).
5. S. Lantenois, B. Lanson, F. Muller, A. Bauer, M. Jullien, and A. Plancon, *Clays Clay Miner.*, **53**: 597 (2005).
6. O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, and Yu. S. Shchukin, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, No. 67: 2 (2016).
7. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *Rock Forming Minerals, Non-Silicates* (London: Longmans: 1962), vol. 5.
8. R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* (Weinheim, Germany: Wiley-VCH: 2003).
9. J. M. Bigham, L. Carlson, and E. Murad, *Mineral. Mag.*, **58**, No. 393: 641 (1994).
10. O. M. Lavrynenko and Yu. S. Shchukin, *Mineral. J. (Ukraine)*, **37**: No. 2: 23 (2015).
11. L. Legrand, L. Mazerolles, and A. Chaussé, *Geochim Cosmochim Acta*, **68**, No. 17: 3497 (2004).
12. A. Sumoondur, S. Shaw, I. Ahmed, and L. G. Benning, *Mineral. Mag.*, **72**, No. 1: 201 (2008).
13. O. M. Lavrynenko, *Nanostudies*, **11**: 177 (2015).
14. O. M. Lavrynenko, Ya. D. Korol, S. V. Netroba, and V. A. Prokopenko, *Chem. Phys. Thech. Surf.*, **1**, No. 3: 338 (2010).

¹*I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine, 3, Krzhizhanovskiy Str., 03142 Kyiv, Ukraine*

²*Institute of Environmental Geochemistry, N.A.S. of Ukraine, Acad. Palladin Ave., 34^a, 03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. The mineral phases formed on the St3 surface when it is activated by the following acids: *a*—HCl, *б*—HNO₃, *в*—CH₃COOH, *г*—H₂SO₄. Numbers correspond to: 1—Green Rust I, 2— γ -FeOOH, 3—Fe₃O₄, 4— α -FeOOH, 5—Fe⁰.

² TABLE 1. The semi-quantitative distribution of the mineral phases [relative units] formed on the St3 surface depending on the chemical composition of the activator solutions.

³ TABLE 2. The lattice parameters and crystallite size (CSR) of the surface mineral phases depending on the chemical composition of the activator solutions.

⁴ Fig. 2. The TG-DTA curves for mineral phases formed on the steel surface when it is activated by the following acids: *a*—HCl, *б*—HNO₃, *в*—CH₃COOH, *г*—H₂SO₄.

⁵ Fig. 3. The SEM-images of the mineral phases formed on the steel surface activated by the following acids: HCl: *a*, *б*—Green Rust I aggregates, *в*—magnetite; HNO₃: *г*—Green Rust I aggregates, *д*—lepidocrocite, *е*—magnetite; CH₃COOH: *ж*—Green Rust I aggregates, *з*—lepidocrocite, *и*—magnetite.

⁶ Fig. 4. CEM images of the St3 surface: *a*—the steel surface that is exposed and activated; *б*—Green Rust phase; *в*—needle-like lepidocrocite particles and spherical magnetite particles.

⁷ **Fig. 5.** XRD-patterns of the mineral phases obtained on the exposed and activated St3 surface that is contacting with water solutions: *a*—CsCl; *б*—Sr(NO₃)₂; *в*—Th(NO₃)₄. The numbers correspond to: 1—Green Rust, 2—magnetite, 3—goethite, 4—lepidocrocite.

⁸ **Fig. 6.** XRD-patterns of the mineral phases obtained on the oxidized St3 surface that is contacting with water solutions: *a*—CsCl; *б*—Sr(NO₃)₂; *в*—Th(NO₃)₄. The numbers correspond to: 1—Green Rust, 2—magnetite, 3—goethite, 4—lepidocrocite.