

О. М. Лавриненко^{1,2}, Б. Г. Шабалін²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

²ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», просп. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

Моделювання процесів фазоутворення на поверхні сталі при її контакті з водним середовищем за умов глибинного геологічного сховища

Ключові слова:

корозія сталі,
водно-повітряне середовище,
еволюція глибинного геологічного сховища,
феришпінель,
оксигідроксиди феруму,
структури коагуляційного та конденсаційно-кристалізаційного типу.

Експериментальним шляхом проведено моделювання процесу корозійного фазоутворення за умов, наближених до початкової та перехідної стадій еволюції глибинного геологічного сховища, зокрема водневого показника (рН) у діапазоні 9–12 та за температури 50–70 °С. Специфіка системи обертового дискового електрода дала змогу провести вивчення фазового складу продуктів корозії, які утворилися за окисних (плівка приповерхневого шару, ППШ) та, умовно, відновних умов — поверхня шару (ПШ) сталі, перекрита ППШ, що суттєво ускладнило надходження кисню в зону реакції. Установлено, що за значень рН₀ 9–11 фазовий склад продуктів корозійного процесу ідентичний і регулюється компенсаційною дією катодної напівреакції відновлення кисню на поверхні сталі. Головними фазами ПШ визначено Green Rust і магнетит або феришпінель нестехіометричного складу, яка характеризується коагуляційним типом структури та сферичною формою частинок, у той час як ППШ представлена переважно оксигідроксидами феруму — гетитом і лепідокрокітом. Підвищення рН₀ до 12 змінює хімізм корозійного процесу та веде до формування слабо окристалізованих фаз оксигідроксидів феруму. Доведено, що головною фазою, яка утворюється під час перебігу корозії сталі за температури 50–70 °С, є феришпінель, морфологія якої представлена частинками кубічної форми, що свідчить про конденсаційно-кристалізаційний механізм їхнього утворення. Наявність у системі катіонів Со(II) і Мп(II) у цілому не впливає на перебіг процесу фазоутворення та склад мінеральних фаз, водночас у присутності Мп(VII) у складі осадів переважають оксигідроксиди феруму з домішкою кисневих сполук Мп(II) і Мп(III).

Вступ

На сьогодні в Україні накопичено велику кількість довгоіснуючих радіоактивних відходів (РАВ) та існує стійка тенденція до зростання їхніх обсягів, що потребує створення глибинного геологічного сховища (ГС) для їхнього захоронення [1]. Водночас Україна перебуває на стадії передпроектних досліджень і не має остаточно визначених і затверджених концептуальних

засад його проектування. Оптимальним прототипом сховища, розміщення якого пропонується у Чорнобильській зоні або прилеглих до неї регіонах [2], вважаються геологічні захоронення РАВ у докембрійських кристалічних породах Фінляндії та Швеції (KBS-3) [3].

Однією з важливих складових системи інженерних бар'єрів (СІБ) ГС є контейнер для відпрацьованого ядерного палива (ВЯП) (у разі його віднесення до РАВ) і тепловидільних осклованих високоактивних відходів

© О. М. Лавриненко, Б. Г. Шабалін, 2021

(ВAB) від переробки ВЯП, спроектований для забезпечення довготривалого утримання та ізоляції відходів протягом значного періоду часу [4]. Серед матеріалів, що безпосередньо контактують із радіоактивними речовинами й використовуються для транспортування та зберігання РAB і ВAB, розповсюджені залізобетонні сплави — сталі, зокрема сталь 3 (Ст3). Так, контейнер ВAB може містити в собі первинну сталеву упаковку (бідон) [5], а для розміщення ВЯП застосовують виготовлені зі сталі трубчасті резервуари й внутрішні кришки [6]. Наявність у структурі вуглецевих сталей гетерогенних фаз металічного заліза, феритів (зокрема, магнетиту Fe_3O_4), графіту С, цементиту $(Fe, Ni, Co)_3C$ та інших сполук призводить до самовільного виникнення на їхній поверхні численних мікрогальванічних елементів. Отже, поверхню сталі слід розглядати як гетерофазну систему з локальними анодними й катодними ділянками [7]. Унаслідок перебігу просторово розділених електродних реакцій на поверхні сталі можуть активуватися точкові корозійні процеси з локальним утворенням низки метастійних фаз (окси)гідроксидів та гідроксидів феруму, а також продуктів їхніх фазових перетворень — ультрадисперсних (нанорозмірних) фаз оксигідроксидів та оксидів феруму різних кристалографічних модифікацій і морфології [8].

Під час еволюції ГС перебіг процесу корозії контейнера поступово змінюється. Опис імовірних корозійних процесів за умов ГС РAB дотепер сфокусований на довготривалій анаеробній фазі. Зазвичай у подібних дослідженнях не приділено значної уваги аеробній фазі та перехідному періоду, упродовж яких первинні окиснені продукти корозії, що утворилися на початку еволюції сховища, відновлюються до стійкіших форм і створюють щільну поверхневу плівку, яка надалі буде контактувати з ґрунтовими водами. Разом з тим, унаслідок непередбачених геологічних та технічних подій, існує ймовірність виникнення більш раннього контакту поверхні контейнерів із ґрунтовими водами. За таких умов на корозію сталевих конструкцій і матеріалів значною мірою буде впливати розчинений у воді кисень. За даними [9], індивідуальний щорічний ризик від руйнування контейнера може перевищувати ризик для ГС, установлений державним регулятором.

Серед фізико-хімічних чинників, що належать до визначальних під час розгляду корозійного процесу в аеробній фазі, слід виділити температуру, яка на поверхні контейнера не повинна перевищувати $100\text{ }^\circ\text{C}$. За розрахунками, наведеними в роботі [10], на початку аеробної фази максимальна температура на поверх-

ні розділу «контейнер — буфер» складатиме $75\text{ }^\circ\text{C}$, а в кінці аеробної або перехідної фази вона знизиться до $25\text{ }^\circ\text{C}$. Важливість визначення специфіки перебігу корозійного процесу за підвищених температур обумовлена очікуваним збільшенням агресивності нагрітих розчинів відносно до матеріалів контейнерів і бетонітового буфера. Іншим важливим чинником є водневий показник (рН) вод (флюїдів) кристалічних порід, в яких розміщене ГС. За результатами проведених досліджень [9] для гранітних порід він знаходиться в діапазоні $6 < \text{pH} < 11$ і може підвищуватись за рахунок розпаду цементних матеріалів сховища.

Метою роботи є експериментальне моделювання процесу корозійного фазоутворення на поверхні вуглецевої сталі у водно-повітряному середовищі в діапазонах температур $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ і значень рН вихідного розчину $9,5\text{--}12$ за відсутності та за наявності у водному середовищі, яке контактує з поверхнею сталі, акваформ кобальту(II), мангану(II) і мангану(VII).

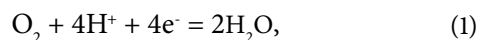
Об'єкти та методи дослідження. Моделювання процесу фазоутворення проводили в системі обертового дискового електрода, виготовленого із Ст3, який під час обертання змінно контактував із повітрям і водним дисперсійним середовищем (ДС). Перед кожним експериментом поверхню сталі обробляли механічним і хімічним способами, що забезпечувало відтворюваність результатів та активацію поверхні Ст3 для прискорення корозійного процесу. Як ДС було вибрано дистильовану воду, розчини хлориду кобальту, сульфату мангану і перманганату калію. Встановлення вихідного значення водневого показника ДС у діапазоні $9,5\text{--}12$ забезпечували додаванням у нього розчину NaOH. Вихідні концентрації кобальту і мангану становили 100 мг/дм^3 . Температурні умови (50 і $70\text{ }^\circ\text{C}$) задавали розміщенням лабораторного пристрою в термостаті TS-1/80-SPU. Дослідження проводили методами рентгенофазового аналізу (РФА), у тому числі *in situ*; сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС); фотоколориметрії.

Експериментальна частина та обговорення результатів

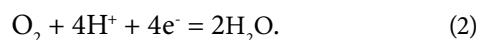
Система Ст3 — H_2O — O_2

Вплив значення рН ДС на фазовий склад продуктів корозії сталі. Проведені дослідження електрохімічних аспектів корозійного процесу в системі сталевого електрода, який змінно контактував

з повітрям і водним ДС, довели, що катодна складова системи мікрогальванічних елементів (ферит-графіт, ферит-цементит) відіграє роль своєрідного регулятора водневого показника. Механізм цього процесу обумовлений тим, що у вихідному діапазоні значень рН від 2 до 6 із водного середовища, яке прилягає до поверхні сталі на відстані до 400 мкм і розглядається як зона реакції, проходить поглинання електронів за реакцією



а в діапазоні вихідних значень рН від 6 до 10 в зону реакції надходять аніони гідроксилу за рахунок деполяризації кисню за реакцією



Таким чином, перебіг тієї або іншої катодної реакції призводить до зсуву водневого показника в бік слабколужного середовища. Отже, у досить широкому діапазоні вихідних значень рН (pH_0) (2,5–11,5) його середнє значення в зоні реакції набуває від 7 до 9 одиниць відповідно [11], що було підтверджено прямим тестуванням індикаторами нітразину жовтого та фенолового червоного [12].

Вузкий діапазон значень рН у зоні реакції обмежує кількість реакційно здатних акваформ феруму, що беруть участь у формуванні фазового складу продуктів корозійного процесу. Серед найважливіших з них слід виділити аморфні гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гідратовані форми $\text{Fe}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{OH})^+$, а також гідролізовані форми FeHCO_3^+ , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ [13], які є результатом взаємодії складових повітря (кисню та оксигеновмісних сполук карбону) з іонізованими формами феруму. Отже, з великою ймовірністю, фазовий склад частинок мінеральних фаз на поверхні сталі за значень pH_0 9–11 має бути схожим, у той час як в умовах підвищення pH_0 до 12 перебігу катодного процесу буде недостатньо для нейтралізації сильнолужного середовища, що призведе до зміни фазового складу поверхневих структур.

На рис. 1 наведено дифрактограми мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі під час її контакту з водним середовищем за значень pH_0 6,5 і 11. Застосування режиму РФА *in situ* дало змогу простежити розвиток поверхневих структур до переходу системи в рівноважний (стаціонарний) стан, а саме сталість фазового складу й маси мінеральних фаз, а також хімічного складу та значення рН ДС. Так, через 2 год

контакту Ст3 з водним середовищем за обох значень pH_0 на її поверхні наявні фази $\text{Fe}(\text{II})$ - $\text{Fe}(\text{III})$ шаруватих подвійних гідроксидів гідроксикарбонатного складу, або Green Rust ($\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$) [14], та оксигідроксидів феруму — гетиту (альфа) $\alpha\text{-FeOOH}$ (#8–97 [15]) і лепідокрокіту (гамма) $\gamma\text{-FeOOH}$ (#8–98 [15]). Додатково за $\text{pH}_0 = 6,5$ на дифрактограмі з'являються перші рефлекси магнетиту Fe_3O_4 (#19–029 [15]). Упродовж 10 год у нейтральному середовищі ідентифікуються фази магнетиту й обох оксигідроксидів феруму, інтенсивність рефлексів яких поступово збільшується. За інтенсивністю дифракційних піків головними фазами лужного середовища визначено $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ і гетит, натомість рефлекси лепідокрокіту й магнетиту виражені відносно слабо. За 24 год на поверхні сталі маємо розвинені фази оксигідроксидів феруму і магнетиту. Відмінність систем полягає у вищому ступені кристалічності фаз нейтрального середовища та фазовому складі продуктів корозії: у нейтральному середовищі головними фазами є магнетит і лепідокрокіт, а в лужному — гетит. За 48 год система нейтрального середовища практично не змінилась, а в лужному середовищі збільшилась інтенсивність рефлексів магнетиту. Отже, можна припустити, що впродовж доби система $\text{pH}_0 = 6,5$ перейшла в рівноважний стан, а система з вихідним значенням рН = 11 досягає рівноважного стану лише за три доби. Середній розмір первинних частинок магнетиту, розрахований за рівнянням Дебая — Шеррера, становить ~26 нм ($\text{pH}_0 = 6,5$) і ~30 нм ($\text{pH}_0 = 11$). Середня довжина голок лепідокрокіту 20 нм ($\text{pH}_0 = 6,5$) і 26 нм ($\text{pH}_0 = 11$).

У разі підвищення значення pH_0 розчину до 12 та переходу системи в рівноважний стан на поверхні сталі утворюються виключно фази оксигідроксидів феруму — гетит і лепідокрокіт (рис. 2).

Водночас матеріал залізної складової суттєво впливає на склад поверхневих структур і кінетику їхнього формування. Зокрема, проведене методом ядерної гамма-резонансної спектроскопії дослідження процесу фазоутворення на поверхні $^{57}\text{Fe}^0$ свідчить про те, що за значення $\text{pH}_0 = 12$ перший рефлекс зародкової фази Green Rust з'являється після 4 год перебігу процесу (ізомерний зсув $\delta = 0,3$ мм/с, квадрупольне розщеплення $\Delta = 0,61$ – $0,68$ мм/с), а за значення $\text{pH}_0 = 9,2$ цей рефлекс проявляється за 24 год [16].

На рис. 3 наведено СЕМ-зображення частинок та агрегатів, утворених на поверхні сталі у водноповітряному середовищі за значення $\text{pH}_0 = 11$. Магнетит представлений частинками сферичної форми, а лепідокрокіт — ізометричними дендритоподібними

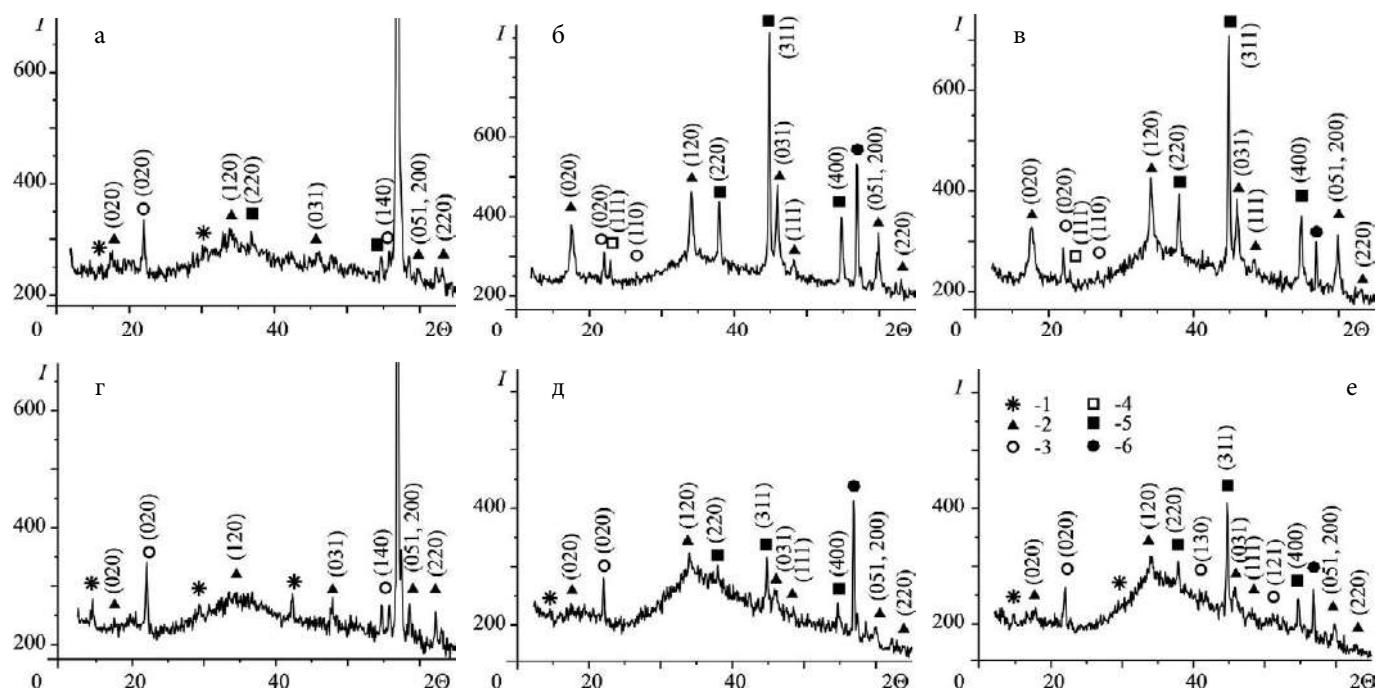


Рис. 1. Дифрактограми продуктів корозійного процесу, утворених на поверхні сталі під час її контакту з водою за значень $\text{pH}_0 = 6,5$ (а — 2 год; б — 24 год; в — 48 год) та $\text{pH}_0 = 11$ (г — 2 год; д — 24 год; е — 48 год). Цифрами позначено: 1 — $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$; 2 — лепідокрокіт; 3 — гетит; 4 — $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 5 — магнетит; 6 — залізо (Ст3)

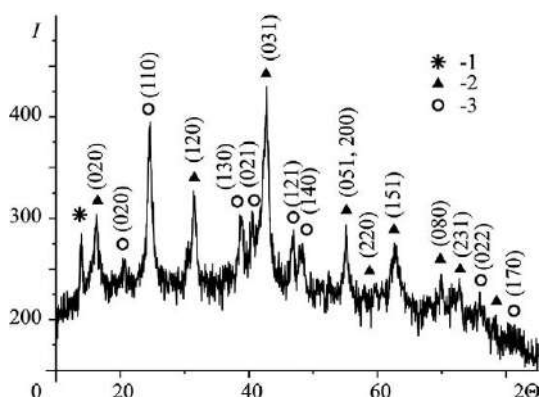


Рис. 2. Дифрактограма продуктів корозійного процесу, утворених на поверхні сталі в умовах її контакту з водою за значення $\text{pH}_0 = 12$. Цифрами позначено: 1 — $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$; 2 — лепідокрокіт; 3 — гетит

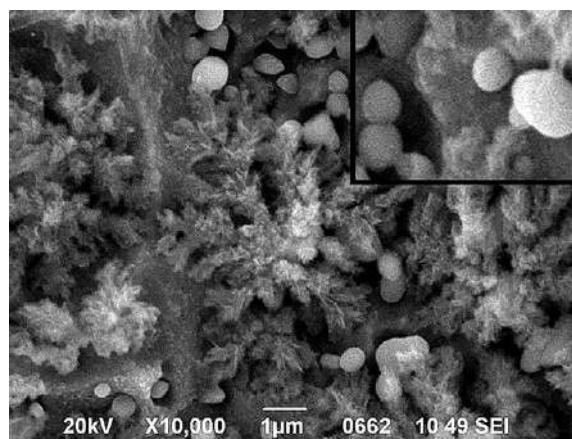


Рис. 3. СЕМ-зображення частинок та агрегатів, утворених на поверхні сталі під час її контакту з водним середовищем за значення $\text{pH}_0 = 11$

структурами. Форма частинок магнетиту може свідчити про коагуляційний тип їхньої структури.

Вплив температури на фазовий склад продуктів корозії сталі. Дослідження фазового складу продуктів корозійного процесу на поверхні сталі, яка контактувала з водним середовищем ($\text{pH}_0 = 6,5$) за температур 50 і 70 °С, свідчать про те, що в цьому діапазоні температур хід фазоутворення практично не відрізняється один від одного (рис. 4). Так, упродовж 4–5 год на поверхні Ст3 чітко ідентифікуються рефлекси лепідокрокіту та магнетиту. За 18–21 год інтенсивність піків

магнетиту збільшується майже втричі за температури 50 °С і відповідно вдвічі за температури 70 °С. При цьому інтенсивність рефлексів лепідокрокіту залишається незмінною, але, додатково, на дифрактограмах з'являються перші піки гетиту. Упродовж 48 год інтенсивність рефлексів усіх мінеральних фаз збільшується, але гетит залишається практично на фоновому рівні. Вочевидь, його поява пов'язана з переходом кристалічної решітки лепідокрокіту в стійкішу модифікацію оксид-гідроксиду феруму — гетит. Беручи до уваги, що отримання дифрактограм було проведено в режимі *in situ*,

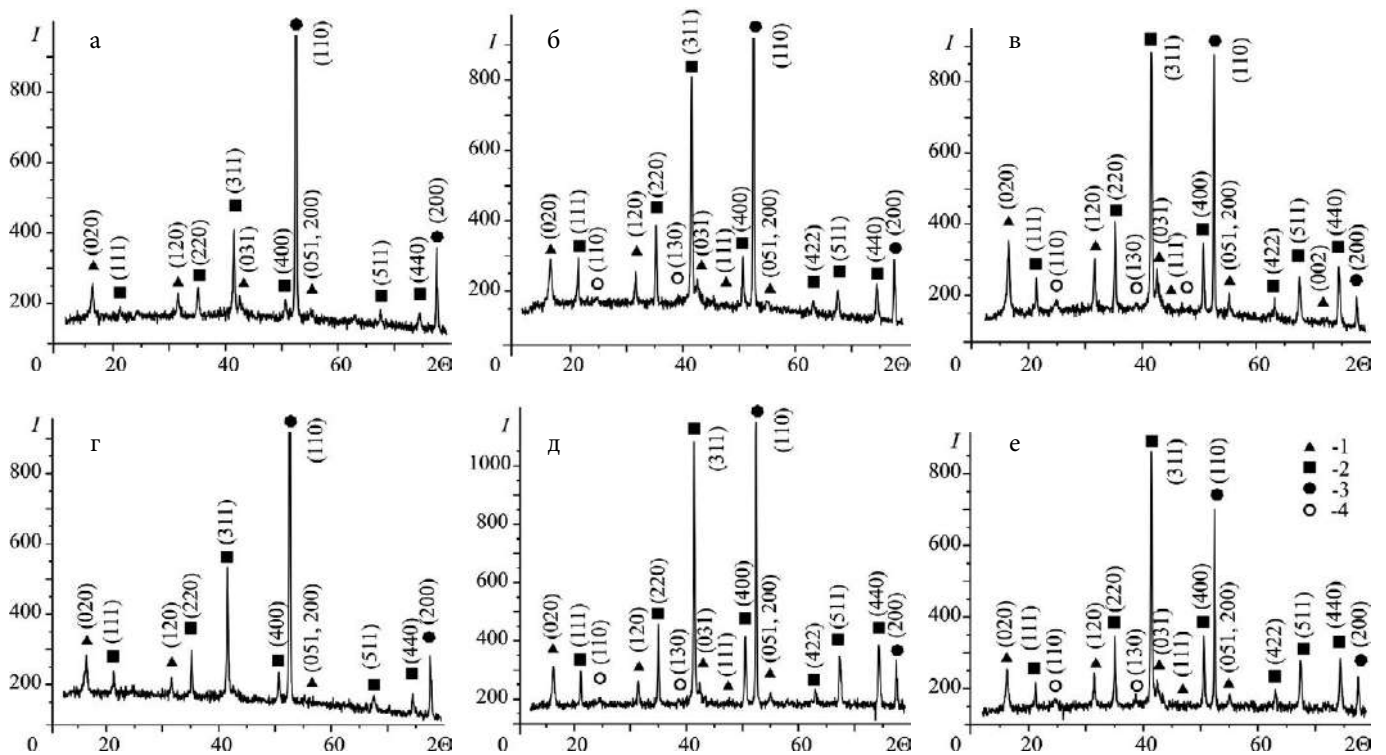


Рис. 4. Дифрактограми продуктів корозійного процесу, утворених на поверхні сталі під час її контакту з водою за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а – 4 год; б – 21 год; в – 48 год) та $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г – 5 год; д – 18 год; е – 48 год). Цифрами позначено: 1 – лепідокрокіт; 2 – магнетит; 3 – залізо (Ст3); 4 – гетит

на них наявні рефлекси металічного заліза (#01–1267 [15]), які відбиваються від поверхні сталі. Формування частинок мінеральних фаз на поверхні сталі зменшує інтенсивність відбиття рентгенівських променів, що характеризує товщину оксидно-гідроксидного шару й у цілому дає уявлення про швидкість нарощування продуктів корозійного процесу або, опосередковано, характеризує інтенсивність корозії сталі. Середній розмір кристалітів магнетиту, розрахований за рівнянням Дебая – Шеррера, у діапазоні температур $50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ практично однаковий і становить близько 18 нм. Довжина голок лепідокрокіту у вибраному температурно-діапазоні близько 35 нм.

На рис. 5 представлено СЕМ-зображення частинок мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі під час її контакту з водним середовищем за температур 50 і $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. На відміну від магнетиту, який утворений на поверхні сталі за стандартної температури $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ та значення $\text{pH}_0 = 11$ (див. рис. 2) і характеризується сферичною формою частинок, що вказує на коагуляційний тип структури, магнетит, формування якого проходило за температур $50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, утворює добре окристалізовані частинки кубічної форми (а, г), що вказує на конденсаційно-кристалізаційний тип структури [17]. Формування складних ізометричних

гетерогенних агрегатів може бути пояснено орієнтувальною дією феромагнітних частинок магнетиту на парамагнітні частинки лепідокрокіту. Іншим чинником може стати значення електрокінетичного потенціалу частинок у зоні реакції, який за значення $\text{pH} = 7$ для магнетиту і лепідокрокіту наближається до нуля, а за $\text{pH} = 9$ набуває негативних значень: $33,3\text{ мВ}$ для лепідокрокіту та $15,4\text{ мВ}$ для магнетиту.

Система $\text{Ст3} - \text{H}_2\text{O} - \text{O}_2 - \text{Co}^{2+}$

Вплив значення pH на фазовий склад продуктів корозії сталі в результаті її контакту з розчином хлориду кобальту. Під час розгляду процесів формування продуктів корозійного процесу на поверхні сталі в умовах її контакту з розчинами CoCl_2 важливим чинником є форма знаходження в ДС акваформ кобальту залежно від значення його водневого показника. Зокрема, у діапазоні pH від $6,6$ до $9,2$ ($c(\text{Co}^{2+}) = 1\text{ моль/дм}^3$) кобальт гідролізує та утворює аквагідросокомплекси $\text{Co}(\text{OH})^+$; у разі підвищення значень pH до $9,2\text{--}14,1$ у системі осаджується фаза (окси)гідроксиду кобальту, а в ДС залишається гідроксоаніон $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ [18].

Вивчення фазового складу дисперсних продуктів корозійного процесу проводили за значень pH $9\text{--}12$ та

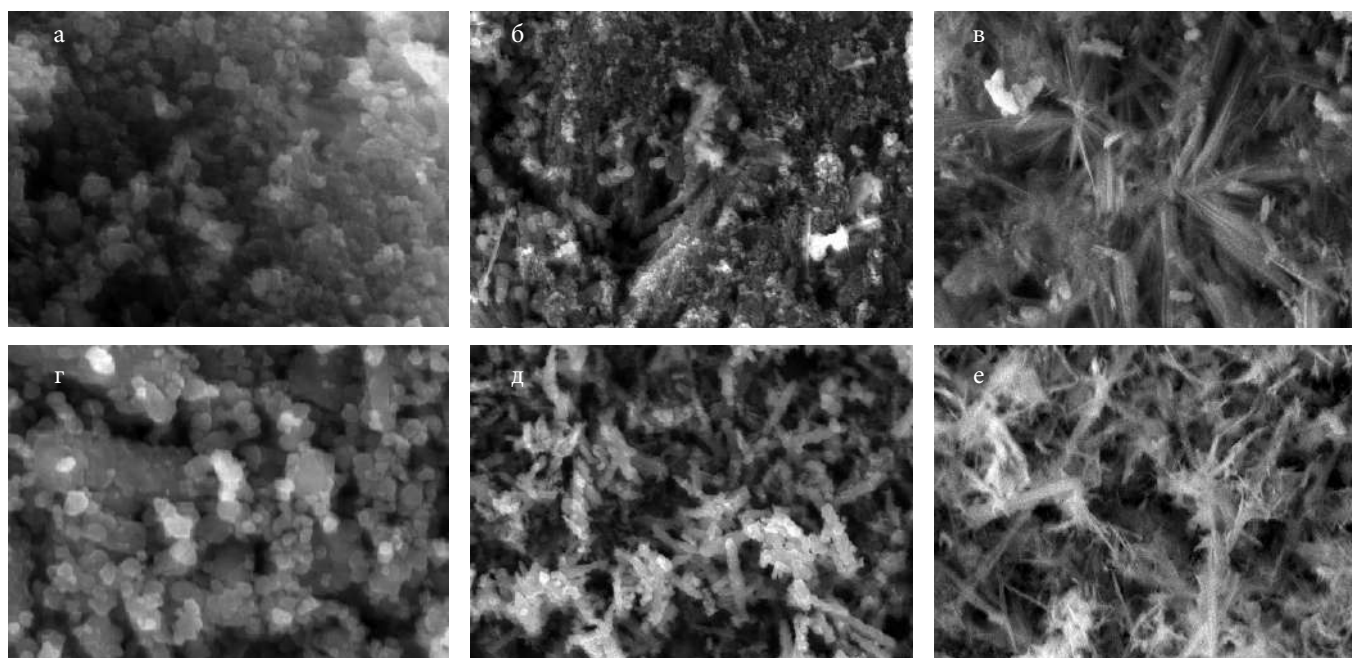


Рис. 5. СЕМ-зображення частинок мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі в умовах її контакту з водним середовищем за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а – частинки магнетиту; б — агрегати магнетиту і лепідокрокіту; в — лепідокрокіт) та $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (г – частинки магнетиту; д — агрегати магнетиту і лепідокрокіту; е — лепідокрокіт)

$c(\text{Co}^{2+}) = 100\text{ мг/дм}^3$. Аналіз зразків здійснювали при досягненні системою рівноважного стану (72 год). Фазовий склад продуктів корозійного процесу (рис. 6) вивчали окремо для структур: 1) поверхневого шару (ПШ), який безпосередньо формувався на поверхні Ст3 і перекривався плівкою приповерхневого шару (ППШ); 2) ППШ, яка під час формування контактувала з фазами ПШ і повітрям; 3) осаду розчину або ДС. Утворення ПШ проходило за умов обмеженого надходження окисника в зону реакції, що імітувало відновні умови, а ППШ формувалася за вільного окиснення системи, що відповідало окисним умовам. Проведення корозійного процесу в лужному середовищі призводило до додаткового осадження (окси)гідроксидних сполук феруму і кобальту.

За даними РФА, головними мінеральними фазами, які утворилися на поверхні сталі й у плівці її приповерхневого шару в присутності акваформ кобальту ($\text{pH } 9,5\text{--}12$), є Green Rust гідроксикарбонатного складу, феришпінель CoFe_2O_4 (# 3–0864 [15]), лепідокрокіт і гетит (див. рис. 6, а–е). Відмінність полягає у відносній кількості тієї або іншої фази залежно від водневого показника вихідних розчинів. Зокрема, інтенсивність фази феришпінелі поступово зменшується в складі продуктів корозійного процесу за підвищення pH_0 як у ПШ, так і ППШ. Найінтенсивніші рефлекси феришпінелі зафіксовані в складі осаду ПШ за $\text{pH}_0 = 9,5$. В осадах ПШ і ППШ інтенсивність піків лепідокрокіту практич-

но не змінюється, у той час як підвищення pH_0 сприяє росту інтенсивності рефлексів гетиту. За pH_0 11–12 на дифрактограмах наявні рефлекси $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, додатково вони ідентифікуються за $\text{pH}_0 = 9,5$ у ППШ.

Вивчення кінетичних закономірностей формування частинок мінеральних фаз на поверхні сталі в результаті її контакту з розчином хлориду кобальту з вихідною $c(\text{Co}^{2+}) = 100\text{ мг/дм}^3$ за значень pH_0 6,5 і 11 було проведено також методом РФА *in situ* [12]. За $\text{pH}_0 = 6,5$ перший рефлекс Fe(II)-кобальтової феришпінелі (311) з'являється на дифрактограмі через 1 год перебігу процесу фазоутворення, інші рефлекси феришпінелі проявляються впродовж 4 год. Інтенсивність рефлексів означеної фази зростає за добу, а далі повільно зменшується до переходу системи в стаціонарний стан (72 год). Рефлекси фаз оксигідроксидів феруму — лепідокрокіту (020), (120) і гетиту (110), (121) — відбиваються на дифрактограмах лише через 24 год. У той час як інтенсивність піків гетиту мінімальна впродовж усього експерименту, інтенсивність піків лепідокрокіту поступово зростає, що, вірогідно, пов'язано з окисненням Fe(II) у кристалічній решітці феришпінелі.

За наявності в системі гідроксиду кобальту ($\text{pH} = 11$) на поверхні сталі формуються слабко окристалізовані фази лепідокрокіту (020), (120), (111) і гетиту (130), (140), які дають гало на кутах 2Θ від 25 до 55 град, що ускладнює ідентифікацію окремих фаз. Водночас на

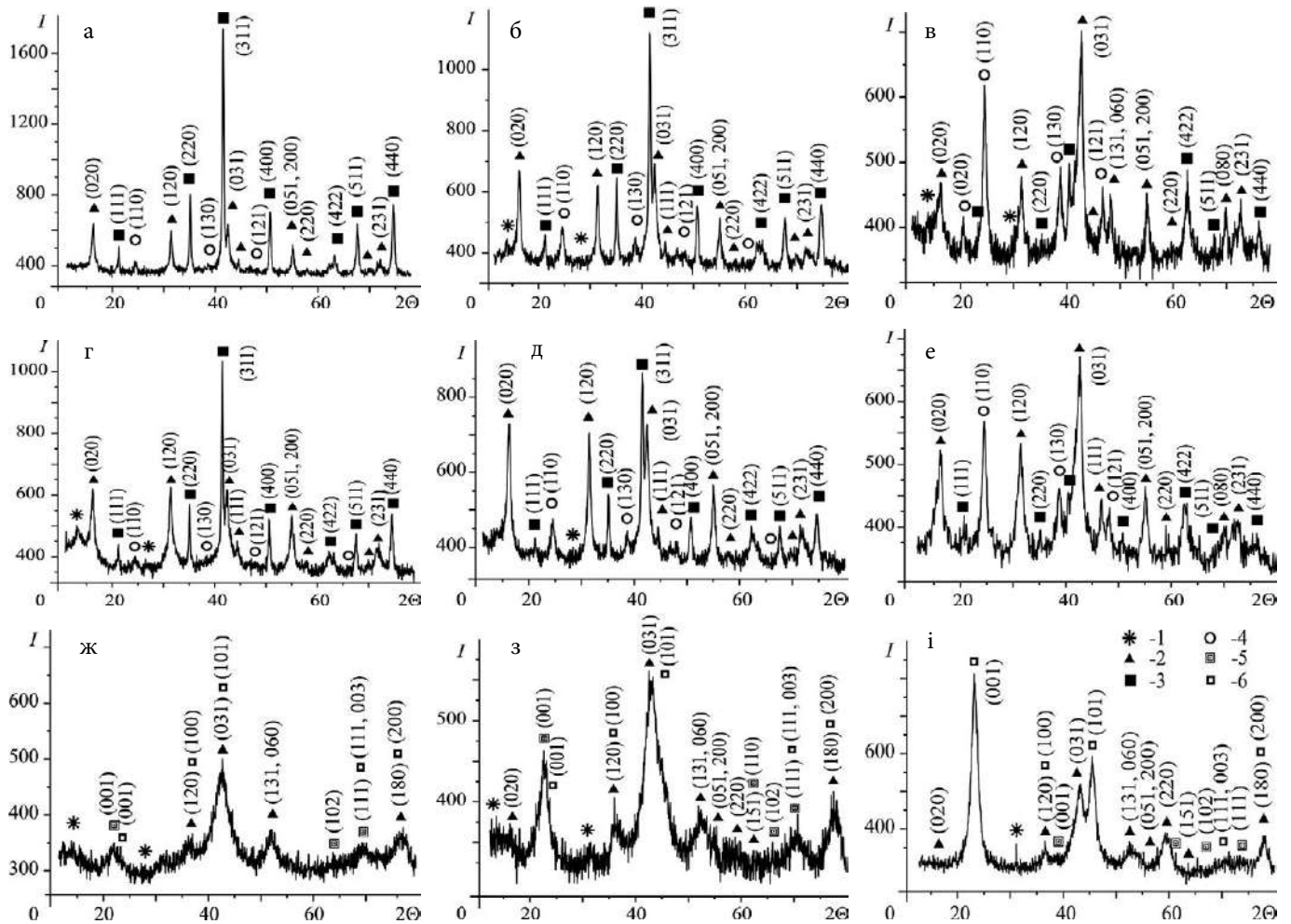


Рис. 6. Дифрактограми структур, утворених у результаті контакту Ст3 з розчином хлориду кобальту ($c(\text{Co}^{2+}) = 100 \text{ мг/дм}^3$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$). Фази ПШ, значення рН₀: а — 9,5; б — 11; в — 12. Фази ППШ, значення рН₀: г — 9,5; д — 11; е — 12. Фази ДС, значення рН₀: ж — 9,5; з — 11; і — 12. Цифрами позначено: 1 — $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$; 2 — $\gamma\text{-FeOОН}$; 3 — CoFe_2O_4 ; 4 — $\alpha\text{-FeOОН}$; 5 — $\text{Co}(\text{OH})_2$; 6 — $\text{Fe}(\text{OH})_2$

дифрактограмах чітко виражені рефлекси Green Rust I (хлоридно-гідроксикарбонатного складу), які не зникають до переходу системи в стаціонарний стан. За таких умов перший рефлекс феришпінелі (311) відображається лише після 24 год перебігу процесу фазоутворення, його інтенсивність залишається сталою до кінця експерименту. Проведені дослідження довели, що швидкість зародження частинок феришпінелі на поверхні сталі залежить від значення рН ДС та, імовірно, визначається колоїдно-хімічним механізмом фазоутворення. У присутності катіонів та аквагідроксокомплексів формування фази феришпінелі відбувається іонно-молекулярною взаємодією, а в присутності осаджених гідроксидів — твердофазною.

Водночас фазовий склад осадів, що утворилися в ДС, інший (див. рис. 6, ж–і). Головною фазою ДС за

всіх вибраних для експерименту значень водневого показника є лепідокрокіт. Крім того, на дифрактограмах наявні рефлекси $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ (#3–0913 [15]) і $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (#13–89 [15]). Отже, можна припустити, що у водному середовищі відбувається топотактичне перетворення первинної фази Green Rust I на амакініт $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і лепідокрокіт [19].

На рис. 7 наведено кінетичні залежності концентрацій $\text{Fe}_{\text{сум}}$, $\text{Fe}(\text{III})$ і $\text{Co}(\text{II})$ і значень рН ДС, отримані під час перебігу корозійного процесу у водно-повітряному середовищі за вихідної концентрації $\text{Co}(\text{II}) = 100 \text{ мг/дм}^3$ і рН₀ 9,5–12. Хід кривих сумарного вмісту феруму ($\text{Fe}_{\text{сум}}$) вказує на те, що за вихідних значень рН 10–12 його концентрація в розчині не перевищує 1 мг/дм^3 , а за рН = 9,5 досягає $2,5 \text{ мг/дм}^3$ (а). При цьому вміст $\text{Fe}(\text{II})$ незначний і варіює від $1,7 \text{ мг/дм}^3$ у нейтральному

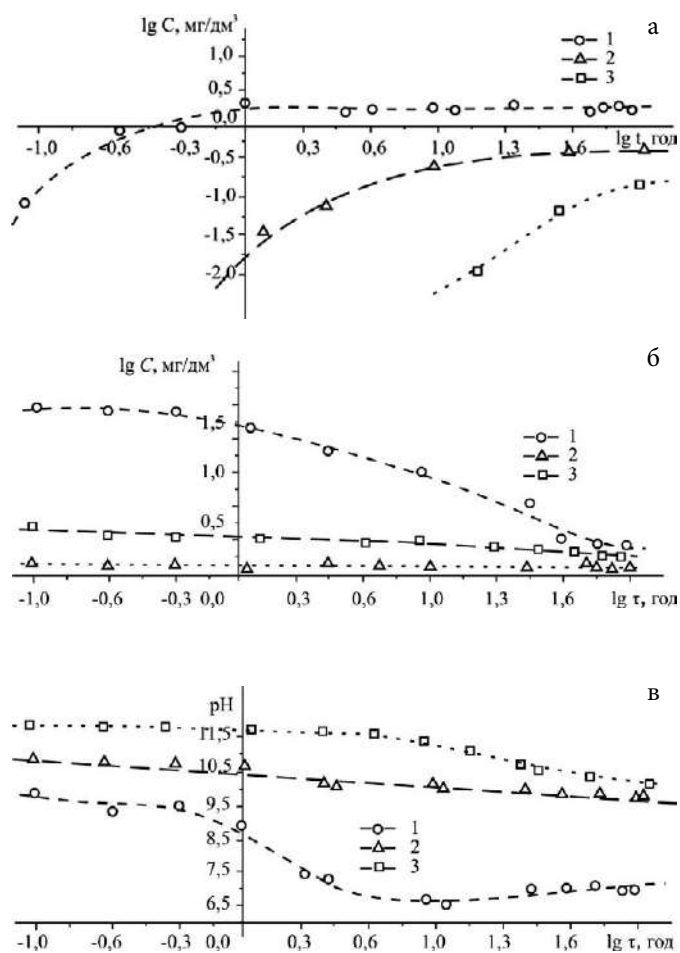


Рис. 7. Кінетичні залежності ($\lg C$), мг/дм³: а — $\text{Fe}_{\text{сум}}$, б — Co^{2+} , в — значення рН, отримані при $c(\text{Co}^{2+}) = 100$ мг/дм³. Цифри вказують на значення рН_{вих} розчину: 1–9,5; 2–11; 3–12

середовищі до 1,1 мг/дм³ у лужному, що може свідчити про його безперервне зв'язування в частинки ферум-окисеновмісних сполук. Кінетичні залежності вмісту кобальту в діапазоні значень рН₀ 9,5–12 обумовлені

осадженням його гідроксиду в складі осаду ДС (див. рис. 6, ж–і). Залишкові концентрації кобальту становлять: за рН₀ = 9,5–45 мг/дм³; за рН₀ = 11–5 мг/дм³; за рН₀ = 12–30 мг/дм³. Збільшення залишкової концентрації $\text{Co}(\text{II})$ за значення рН = 12 пов'язано, імовірно, з розчиненням кобальтовмісного осаду. Після відокремлення осаду залишкові концентрації кобальту в лужному середовищі становлять 0,05–2,60 мг/дм³. Зміна значень рН у формуванні продуктів корозійного процесу за присутності $\text{Co}(\text{II})$ незначна й становить лише 0,5–1,0 одиниць (див. рис. 7, в), що не забезпечує нейтралізацію кінцевого розчину.

На рис. 8 представлено СЕМ-зображення структур, утворених на поверхні Ст3 при її контакті з розчином CoCl_2 за вихідної концентрації 100 мг/дм³ і значення рН₀ = 11: а — локалізація зародження частинок Green Rust на дефектах поверхні сталі (у корозійних пітінгах); б — агрегати мінеральних фаз ПШ; в — морфологія осаджених гідроксидних фаз $\text{Co}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{II})$ навколо корозійного пітінга. Дослідження хімічного складу поверхневих структур було проведено з використанням методу ЕДС. Типові спектри представлені на рис. 9. Вміст окремих елементів у зоні пітінга (див. рис. 8, а) варіює в межах (ат. %): Fe 39,02–19,84; Mn 0,93–0,26; O 65,98–48,9; Na 11,66–5,22; Si 2,90–1,66; Cl 0,47–0,28. Водночас для самої поверхні сталі визначено інший елементний склад (ат. %): Fe 78,83; Mn 2,38; O 13,36; Na 3,58; Si 1,08; S 0,26; Cr 0,22; Cu 0,3.

Отже, під час перебігу корозійного процесу в зону реакції надходять катіони Mn, Cr, Cu, які можуть увійти до складу дисперсних продуктів корозійного процесу.

Вплив температури на фазовий склад продуктів корозії сталі у результаті її контакту з розчином хлориду кобальту за окисних умов. За інтенсивністю рефлексів на дифрактограмах (рис. 10) в осадах ПШ і ППШ, утворе-

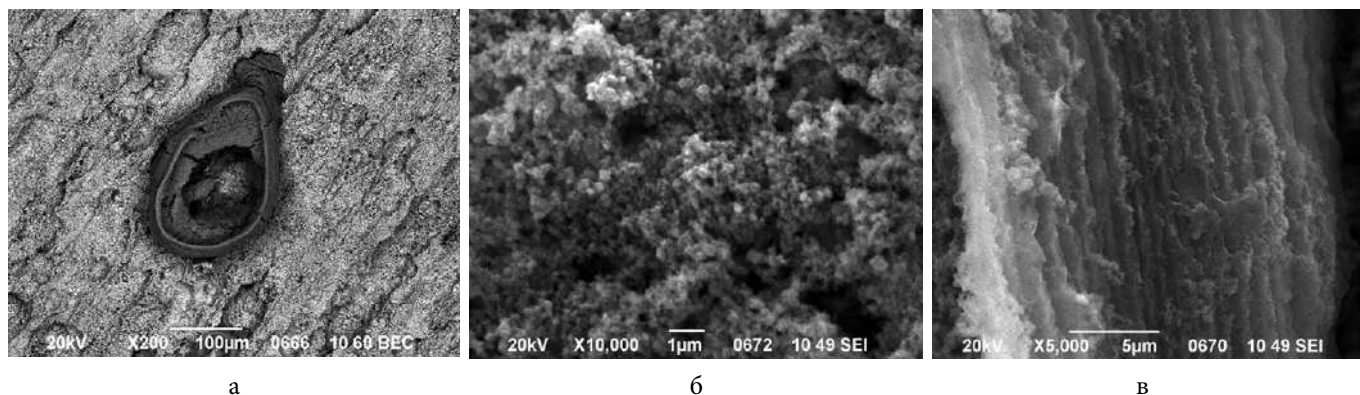


Рис. 8. СЕМ-зображення структур, утворених на поверхні сталі в умовах її контакту з розчином CoCl_2 за значення рН₀ = 11: а — зародження структури Green Rust у пітінгу; б — фази ПШ; в — гідроксидні утворення навколо пітінга

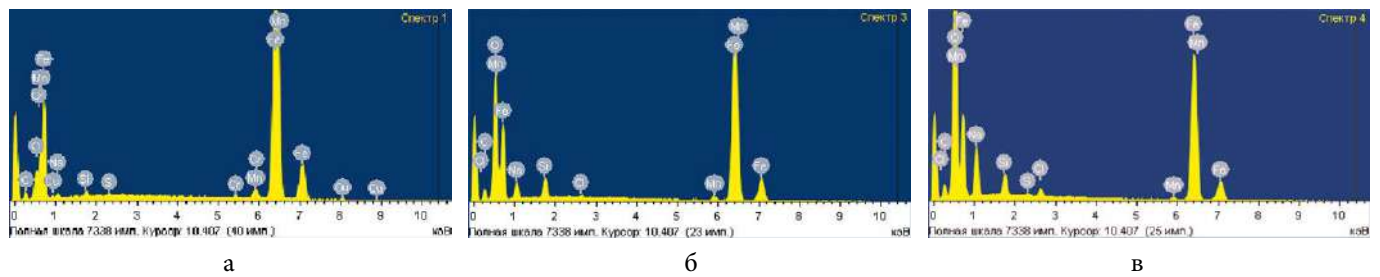


Рис. 9. Енергодисперсійні спектри, отримані для поверхні сталі після її контакту з розчином CoCl_2 за значення $\text{pH}_0 = 11$: а — сталь 3; б — фази ПШ; в — Green Rust

них за температур 50–70 °С, головною фазою є феришпінель. Її відносна кількість зменшується в ППШ порівняно з ПШ. У той час як за температури 50 °С в осаді ДС відбиваються лише слідові кількості феришпінелі, у разі підвищення температури до 70 °С феришпінель стає головною фазою і в осаді ДС. У ПШ всього температурного діапазону фази оксигідроксидів проявляються у фоновій кількості, але за температури 50 °С в ППШ і в осаді ДС їхня відносна кількість суттєво збільшується. Таким чином, підвищення температури проведення процесу фазоутворення з 50 до 70 °С сприяє фазовому перетворенню оксигідроксидів феруму на феришпінель.

Кінетичні дослідження процесу формування поверхневих фаз у температурному діапазоні 50–70 °С, проведені із застосуванням РФА *in situ*, дали уявлення про динаміку розвитку частинок феришпінелі. Вихідними розчинами, що контактували з поверхнею сталі, вибрано хлорид кобальту за концентрації $\text{Co}^{2+} = 100 \text{ мг/дм}^3$

та $\text{pH}_0 = 6,5$. Тривалість експерименту — 72 год. За температури 50 °С впродовж 5 год на дифрактограмі проявився (311) рефлекс феришпінелі, а за 24 год — усі рефлекси означеної фази. Водночас відбиття від поверхні сталі не зникають навіть після 72 год контакту сталі з розчином. За температури 70 °С впродовж 4 год з'явилися всі головні рефлекси феришпінелі, інтенсивність яких збільшується протягом 24 год. При цьому відбиття від поверхні сталі не зникають понад 24 год. Показово, що рефлекси оксигідроксидів феруму проявляються лише при досягненні системою рівноважного стану (72 год). Розмір кристалітів феришпінелі, розрахований за рівнянням Дебая — Шеррера, перебуває в межах 19–21 нм.

Електронні мікрофотографії (СЕМ) мінеральних фаз, утворених на поверхні сталі внаслідок її контакту з розчином хлориду кобальту впродовж 5 год за температури 50 °С, наведено на рис. 11: а — частинки гідрокси-

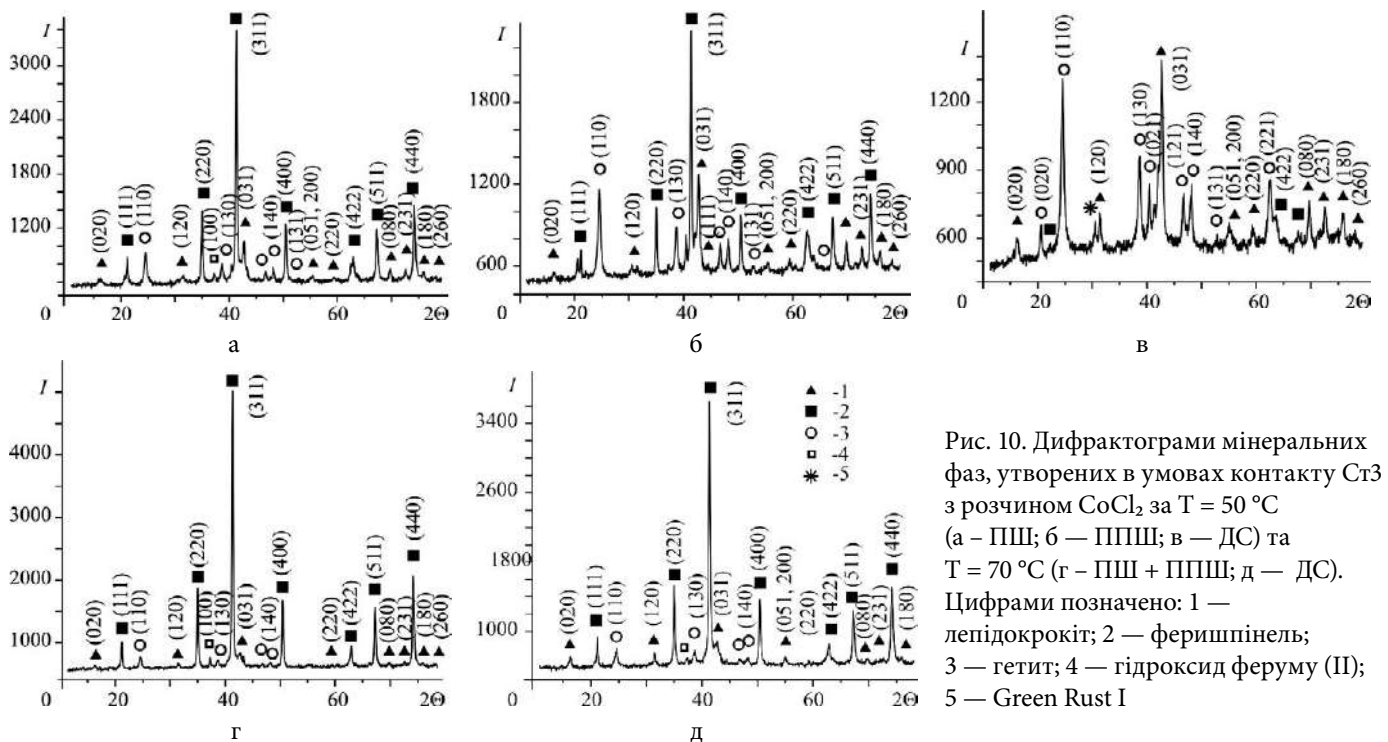


Рис. 10. Дифрактограми мінеральних фаз, утворених в умовах контакту Ст3 з розчином CoCl_2 за $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ (а — ПШ; б — ППШ; в — ДС) та $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ (г — ПШ + ППШ; д — ДС). Цифрами позначено: 1 — лепідокрокіт; 2 — феришпінель; 3 — гетит; 4 — гідроксид феруму (II); 5 — Green Rust I

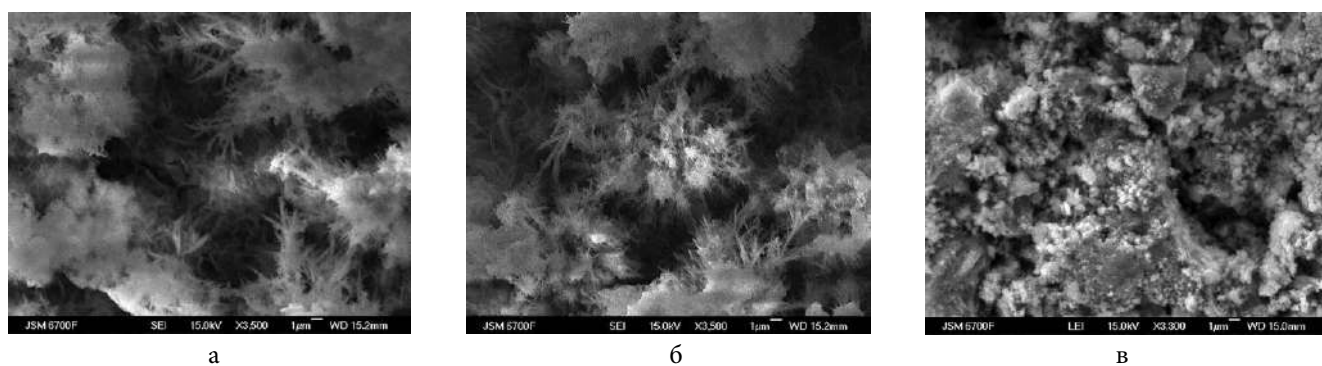


Рис. 11. СЕМ-зображення структур, утворених на поверхні Ст3 при її контакті з розчином хлориду кобальту за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$: а — GR(CO₃²⁻) із голками лепідокрокіту; б — агрегати лепідокрокіту; в — кобальтовмісна феришпінель

карбонатного Green Rust у формі пластинок утворюють пухкий шар на поверхні сталі в перші години її контакту з водним ДС; б — морфологія голок лепідокрокіту, що утворюють невпорядковані агрегати; в — феришпінелі розміром до 10 мкм, що складаються з первинних нанорозмірних частинок кубічної форми.

На рис. 12 наведено СЕМ-зображення та енергодисперсійні спектри лепідокрокіту і ферум(II)-кобальтової феришпінелі, одержані внаслідок контакту сталі

з водними розчинами CoCl_2 за $c(\text{Co}^{2+}) = 100\text{ мг/дм}^3$ і $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Мікроелементний аналіз лепідокрокіту і ферум(II)-кобальтової феришпінелі, проведений на електронному растровому мікроскопі JEOL-6700 з енергодисперсійною та катодо-люмінесцентною приставками, показав наявність в їхній структурі атомів заліза, кобальту, кисню, вуглецю та хлору. Додатково у фазі лепідокрокіту виявлено атоми сірки. За отриманими даними в структурі лепідокрокіту, утвореного на по-

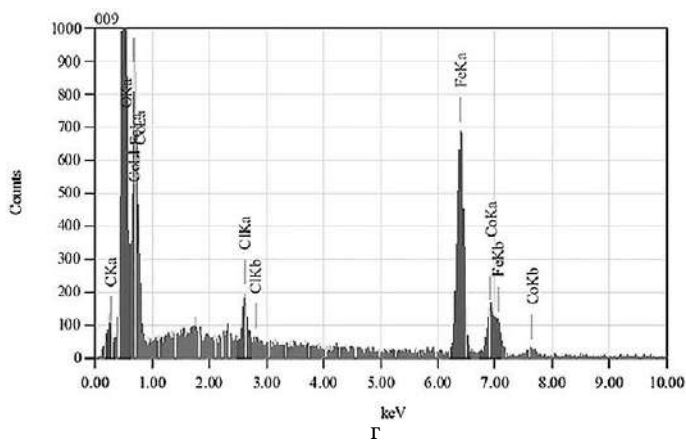
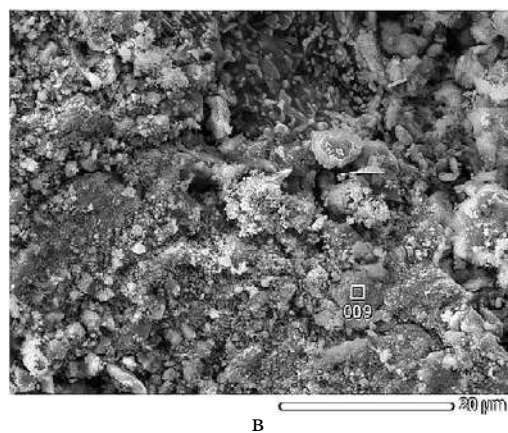
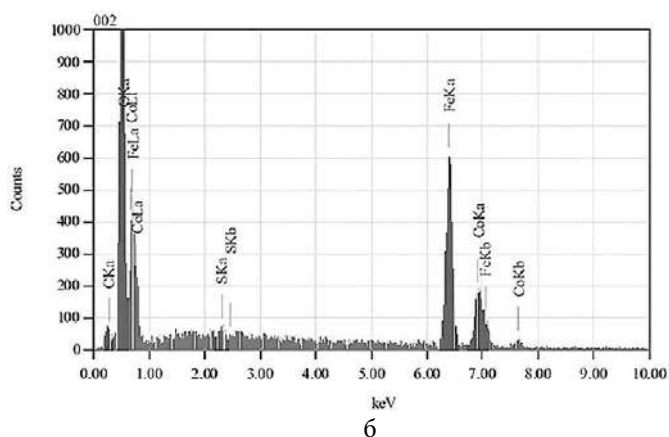
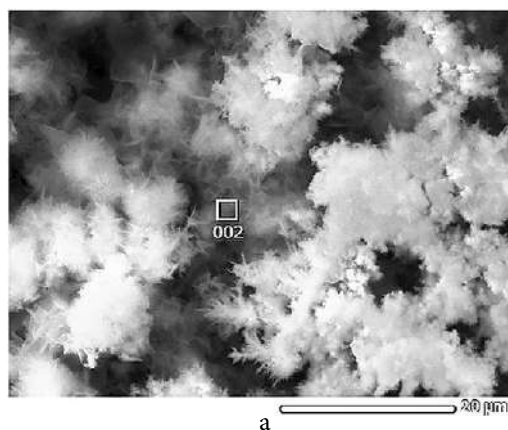


Рис. 12. СЕМ-зображення (а, в) та ЕДС (б, г) фаз лепідокрокіту і ферум(II)-кобальтової феришпінелі відповідно, утворені на поверхні Ст3 за $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

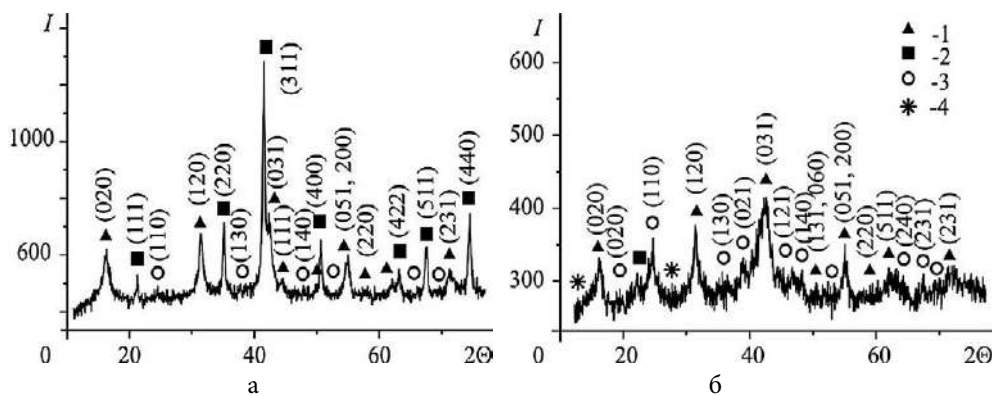


Рис. 13. Дифрактограми мінеральних фаз, утворених на поверхні Ст3 в умовах її контакту з Mn(II) і Mn(VII) за значення $pH_0 = 9$. Цифрами позначено: 1 — лепідокрокіт; 2 — ферришпінель; 3 — гетит; 4 — Green Rust

верхні сталі за $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$, усереднені значення атомних відсотків перелічених хімічних елементів становлять для заліза 27,13, кисню 59,76, сірки 0,46, вуглецю 3,51, кобальту 9,14 ат. %, а в структурі ферришпінелі — для заліза 26,71, кисню 64,6, вуглецю 4,52, кобальту 3,9, хлору 0,27 ат. %. Асоціація атомів кобальту з лепідокрокітом підтверджує сорбційний механізм фіксації хімічно-активною фазою лепідокрокіту, питома поверхня якої може варіювати в широких межах і досягати $260\text{ м}^2/\text{г}$ [20].

Система Ст3 — H_2O — O_2 — Mn

За проведеним ЕДС-аналізом до складу сталі входить до 3 ат. % мангану, який може вилугуватися під час корозійного процесу та переходити в розчин, що контактує з поверхнею сталі, або входить до складу продуктів корозійного процесу. РФА поверхневих структур, утворених унаслідок контакту Ст3 з водними розчинами $MnSO_4$ і $KMnO_4$ за вихідної $c(Mn) = 100\text{ мг/дм}^3$ за значення $pH_0 = 9$, свідчить про суттєві відмінності у складі осадів, утворених у присутності гідроксоформ Mn(II) та Mn(VII) (рис. 13). Зокрема, у присутності Mn^{2+} до складу осаду входять фази ферришпінелі і лепідокрокіту з домішкою гетиту (а). За контакту поверхні Ст3 із водним ДС, яке містить Mn(VII), до складу осаду входять фази Green Rust, гетиту і лепідокрокіту (б). Водночас міжплощинні відстані оксигідроксидів феруму збігаються з рефlekсами кількох мангановмісних фаз (манганозиту MnO , гаусманіту Mn_3O_4 , пірохроїту $Mn(OH)_2$ та манганіту $MnOOH$), що не виключає входження їх до складу продуктів корозійного процесу та потребує подальшого вивчення.

Висновки

1. Експериментальне моделювання процесу корозії сталі проведено за умов, наближених до перших стадій еволюції ГС РАВ, які відповідають початково-

му та перехідному періодам, що характеризуються окисними та помірно окисними умовами. Модельною системою вибрано обертовий дисковий електрод, виготовлений із Ст3, який змінно контактував із повітряним і водним середовищами. Формування мінеральних фаз корозійного походження проходило в діапазоні температур $50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ у воді та в розчинах хлориду кобальту, сульфату мангану і перманганату калію за значень $pH\ 9\text{--}12$.

2. Перебіг катодного процесу на гетерогенній поверхні сталі, яку слід розглядати як сукупність мікрогальванічних елементів, змінює водневий показник у зоні реакції (400 мкм) під час формування продуктів корозії в широкому діапазоні вихідних значень pH_0 до слабколужного середовища. Отже, катодний процес забезпечує сталий фазовий склад осадів ПШ і ППШ сталевго електрода внаслідок обмеженої кількості акваформ розчинених компонентів, що беруть участь у реакціях фазоутворення. Головними фазами ПШ визначено Green Rust I (зелена іржа) та магнетит або іншу ферришпінель, а ППШ — гетит і лепідокрокіт. Частинки ферришпінелі мають сферичну форму, що може вказувати на коагуляційний тип їхньої структури. Водночас за $pH_0 = 12$ катодного процесу недостатньо для компенсації лужності середовища, що призводить до утворення фаз оксигідроксидів феруму.

3. У температурному діапазоні ($50\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$) проходить формування структур ферришпінелі, яка характеризується кубічною формою частинок, що свідчить про конденсаційно-кристалізаційний механізм її утворення.

4. Процес корозійного фазоутворення в лужному середовищі ($pH_0 = 9$) за наявності в розчині Mn(II) наближений до систем з водою та хлоридом кобальту. Водночас на поверхні сталі утворюються оксигідроксиди феруму та, вірогідно, ряд оксигеновмісних, ідентифікація яких потребує подальшого розширеного дослідження.

Список використаної літератури

1. Стратегія поводження з радіоактивними відходами в Україні, затверджена розпорядженням Кабінету Міністрів України № 909-р від 19.08.2009 р. — Режим доступу: zakon.rada.gov.ua/go/990–2009-р.
2. Изоляция радиоактивных отходов в недрах Украины (проблемы и возможные решения) / В. М. Шестопалов, Ю. Ф. Руденко, Э. В. Собонович [и др.]. — Киев : Науч.-инж. центр радиогидроэкол. полигон. исслед. НАН Украины, 2006. — 398 с.
3. Design and production of the KBS-3 repository. Technical Report. SKB. TR-10–12. — 56 p. — Available at: www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10–12.pdf.
4. IAEA-TRS No. 413. Scientific and Technological Basis for the Geological Disposal of Radioactive Waste. — Vienna : IAEA, 2003. — 80 p.
5. Наказ Міністерства енергетики та вугільної промисловості України «Про затвердження Вимог до контейнерів для зберігання високоактивних радіоактивних відходів від переробки відпрацьованого ядерного палива реакторів ВВЕР-440» № 485 від 04.07.2012.
6. Development of disposal container designs for disposal of high level waste and Legacy Spent Fuel in the UK — 1547 / N. Carr, C-F. Tso, C. Izatt et al. // WMS Journal. — 2015. — Vol. 1, No. 2. — P. 1–13.
7. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. — [2-е изд.]. — Москва : Альянс, 2006. — 474 с.
8. Lavrynenko O. M. The spatially separated process of the formation of nanosized iron–oxygen structures on the steel surface contacting with water dispersion medium / O. M. Lavrynenko // Nano Studies. — 2015. — № 11. — P. 177–190.
9. Safety assessment for a KBS-3H spent nuclear fuel repository at Olkiluoto — complementary evaluations of safety report. POSIVA report 2007–10. — 216 p.
10. KariIkonen. Posiva 2003–04: Thermal Analyses of Spent Nuclear Fuel Repository. — Posiva, Finland, 2003. — 67 p.
11. Лавриненко О. М. Процеси утворення дисперсних фаз у системі гальваноконтакту залізо-вуглець (кокс) у водному середовищі: дис. ... канд. хім. наук: 02.00.11 / Олена Миколаївна Лавриненко. — Київ, 2002. — 220 с.
12. Lavrynenko O. M. The influence of the pH value and the cation composition of dispersion medium on the formation of iron-oxygen structures on steel surface / O. M. Lavrynenko, S. V. Netreba, V. A. Prokopenko, Ya. D. Korol // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2011. — Т. 2, № 1. — С. 93–100.
13. Legrand L. Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate / L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina // Electrochem. Acta. — 2000. — Vol. 46. — P. 111–117.
14. Christiansen B. C. Identification of Green Rust in Groundwater / B. C. Christiansen, T. Balic-Zunic, K. Dideriksen, S. L. S. Stipp // Environ. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 43. — P. 3436–3441.
15. ASTM Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data. — Swartmore, Pensilvania, USA, 1977.
16. Кинетика образования железо-кислородных фаз в системе 57Fe0 — H₂O — O₂ / О. Н. Разумов, В. А. Прокопенко, Е. Н. Лавриненко [и др.] // Сб. науч. тр. «Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии». — 2007. — Т. 5, спецвыпуск 1. — С. 217–228.
17. Шукин Е. А. Коллоидная химия / Е. А. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. — [3-е изд.]. — Москва : Высшая школа, 2004. — 445 с.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — [5-е изд.]. — Москва : Химия, 1979. — 480 с.
19. Гипергенные окислы железа в геологических процессах / Ф. В. Чухров, Л. П. Ермилова, А. И. Горшков [и др.]. — Москва : Наука, 1975. — 207 с.
20. Cornell R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann. — Weinheim, Germany : Wiley-VCH, 2003. — 703 p.

O. M. Lavrynenko^{1,2}, B. G. Shabalin²

¹ *Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovskiyi st., Kyiv, 03680, Ukraine*
² *SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine", 34a, Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine*

Modeling of the Phase Formation Processes on the Steel Surface Contacting with Water Medium under Conditions of Deep Geological Repository

The experimental modeling of the corrosive phase formation processes was performed under conditions approaching the initial and transitional stages of evolution of the deep geological repository (the hydrogen index of the medium lied in the range of 9–12 and a temperature was 50–70 °C). The specificity of the system of rotating disk electrode made it possible to determine the phase composition of corrosion products formed under oxidative conditions (the near surface layer, NSL) and, conditionally, reductive — on the steel surface (SL) covered by NSL, that significantly complicated the access of oxygen into the reaction area. It was determined that phase composition of the corrosion products at the pH₀ values 9–11 was identical and it is regulated by the compensative action of cathodic half-reaction of oxygen reducing on the steel surface. Green Rust and magnetite or

non-stoichiometric spinel ferrite characterized by coagulative type of the structure and spherical particle shape were determined as the main phases of SL. Iron oxyhydroxides — goethite and lepidocrocite were presented as the phases of NSL. Increase in the pH₀ to 12 changes the chemical mechanism of the corrosion process and it leads to the formation of weak crystallized iron oxyhydroxide phases. It was proved the main phase formed under corrosion of steel at 50–70 °C was spinel ferrite. Its morphology is presented as the cubic shaped particles that evidences about condensing-crystallizing mechanism of their formation. Generally, the presence of Co²⁺ and Mn²⁺ cations does not influence on the phase formation process and the phase composition as well, whereas the iron oxyhydroxides with admixture of Mn²⁺ and Mn³⁺ oxygen compounds are dominant in the sediment compositions when they are formed in the presence of Mn⁷⁺.

Keywords: corrosion of the steel, water-air medium, evolution of the deep geological repository, spinel ferrite, iron oxyhydroxides, coagulative and condensing-crystallizing type of the structures.

References

1. *Strategy for radioactive waste management in Ukraine*, approved by the Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine no. 909-p 19.08.2009. Available at: zakon.rada.gov.ua/go/990-2009-p. (in Ukr.)
2. Shestopalov V. M., Rudenko Yu. F., Sobotovich E. V. [et al.] (2006). *Izolyatsiya radioaktivnykh othodov v nedrah Ukrainy (problemy i vozmozhnyie resheniya)* [Isolation of radioactive waste in the bowels of Ukraine (problems and possible solutions)] Kyiv: Scientific-eng. radiohydroelectric center. landfill. research of the NAS of Ukraine, 398 p. (in Russ.)
3. *Design and production of the KBS-3 repository*. Technical Report. SKB. TR-10-12., 56 p. Available at: www.skb.se/upload/publications/pdf/TR-10-12.pdf.
4. IAEA-TRS no. 413. *Scientific and technological basis for the geological disposal of radioactive waste*. Vienna: IAEA, 2003, 80 p.
5. Order of the Ministry of Energy and Coal Industry of Ukraine “On approval of the Requirements for containers for storage of high-level radioactive waste from the processing of spent nuclear fuel of WWER-440 reactors” dated 04.07.2012 no. 485. (in Ukr.)
6. Carr N., Tso C.-F., Izatt C., Asano R., Fry C., Wright G., Punshon C. (2015). Development of disposal container designs for disposal of high level waste and legacy spent fuel in the UK — 1547. *WMS Journal*, vol. 1, no. 2, pp. 1–13.
7. Zhuk N. P. (2006). *Kurs teorii korrozii i zaschity metallov* [Corrosion and metal protection theory course]. 2nd ed. Moscow: Alyans. 474 p. (in Russ.)
8. Lavrynenko O. M. (2015). The spatially separated process of the formation of nanosized iron–oxygen structures on the steel surface contacting with water dispersion medium. *Nano Studies*, vol. 11, pp. 177–190.
9. *Safety assessment for a KBS-3H spent nuclear fuel repository at Olkiluoto — complementary evaluations of safety report*. Posiva report 2007–10. 216 p.
10. Ikonen K. (2003). *Thermal Analyses of Spent Nuclear Fuel Repository*. Posiva report 2003–04. Posiva, Finland, 67 p.
11. Lavrynenko O. M. (2002). *Protsesy utvorennia dyspersnykh faz u systemi halvanokontaktu zalizo-vuhlets (koks) u vodnomu seredovyshchi* [Processes of formation of dispersed phases in the iron–carbon (coke) galvanic contact system in an aqueous medium] (PhD dissertation). Kyiv, 220 p. (in Ukr.)
12. Lavrynenko O. M., Netroba S. V., Prokopenko V. A., Korol Ya. D. (2011). The influence of the pH value and the cation composition of dispersion medium on the formation of iron–oxygen structures on steel surface. *Chemistry, Physics and Technology of Surface*, vol. 2, no 1, pp. 93–100.
13. Legrand L., Savoye S., Chausse A., Messina R. (2000). Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate/carbonate. *Electrochem. Acta*, vol. 46, pp. 111–117.
14. Christiansen B. C., Balic-Zunic T., Dideriksen K., Stipp S. L. S. (2009). Identification of Green Rust in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, pp. 3436–3441.
15. *International Centre for Diffraction Data* (1977). ASTM Powder Diffraction File. Swartmore, Pensilvania, USA.
16. Razumov O. N., Prokopenko V. A., Lavrynenko O. M., Mamunya S. V., Skoblik A. P. (2007). [The kinetics of the formation of iron–oxygen phases in the 57Fe⁰ — H₂O — O₂ system]. *Nanosistemy, Nanomaterialy, Nanotehnologiy* [Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies], vol. 5, special issue 1, pp. 217–228. (in Russ.)
17. Schukin E. A., Pertsov A. V., Amelina E. A. (2004). *Kolloidnaya himiya* [Colloid chemistry]. Moscow: Vyscha shkola, 445 p. (in Russ.)
18. Lure Yu. Yu. (1979). *Spravochnik po analiticheskoy himii* [Analytical chemistry handbook]. Moscow: Khimiya, 480 p. (in Russ.)
19. Chuhrov F. V., Ermilova L. P., Gorshkov A. I. [et al.] (1975). *Gipergennyie okislyi zheleza v geologicheskikh protsessah* [Hypergenic iron oxides in geological processes]. Moscow: Nauka, 207 p. (in Russ.)
20. Cornell R. M., Schwertmann U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 703 p.

Надійшла 17.09.2020

Received 17.09.2020