

УДК 504.056; 621.039.7

ПРОЦЕСИ КОРОЗІЇ ТА МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ МЕТАЛ-БЕНТОНІТОВИЙ БУФЕР

Шабалін Б.Г., Злобенко Б.П., Лавриненко О.М., Бугера С.П.

Шабалін Б.Г. д.г.н., пров.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», b_shabalin.ukr.net

Злобенко Б.П. ст.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogys.zl@gmail.com

Лавриненко О.М., д.хім.н., пров.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», o_lavrynenko@ukr.net

Бугера С.П. м.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України» IGNS_Buhera@nas.gov.ua

У статті наводяться попередні результати експериментального дослідження процесів корозії та мінералоутворення пластин вуглецевої і нержавіючої сталі у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) та взаємодії продуктів корозії сталі з глиною в модельних аеробних умовах геологічного сховища. Зразки глини та сталі по закінченню експериментів досліджувалися методами рентген-флуоресцентного аналізу, інфрачервоної спектроскопії та електронної мікроскопії. Перебування вуглецевої сталі у середовищі насиченого (імітованою) водою бентоніту спричинює не лише корозійні ураження сталі, але і змінення властивостей прилеглої до зони контакту бентоніту. У бентоніті, що зазнав перетворення, спостерігаються зміна забарвлення, стягування, розтріскування, зміна величин та характеру іонообмінної ємності. Продукти корозії заліза проникають в бентоніт, у тому числі і через утворені тріщини. В результаті контакту бентоніту з прилягаючими пластинами вуглецевої сталі виявлено міграцію елементів останньої до шару бентоніту. За час проведення дослідів на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змінення.

Ключові слова: геологічне сховище, метал каністри, бентоніт, корозія.

Вступ

Безпека геологічних сховищ (ГС) радіоактивних відходів (РАВ) безпосередньо залежить від елементів запроєктованої штучної системи захоронення, які мають існувати достатньо довго, щоб втримувати радіотоксичні елементи у системі захоронення ГС до досягнення прийняттого рівня, що визначається національними нормативними документами [1]. Один із принципів МАГАТЕ щодо безпечного захоронення РАВ у ГС базується на використанні корозійностійкого контейнеру, здатного забезпечити на певний час фізичну ізоляцію відходів. Зазвичай передбачається розміщення контейнерів у контакті з глинистим буферним матеріалом, який слугує не тільки їх додатковим захистом, а й має забезпечити уповільнення міграції радіонуклідів у випадку руйнування контейнеру. Майже у всіх країнах, які мають програми поводження з високоактивними відходами (зокрема, осклованими ВАВ), у якості буферного матеріалу буде використовуватися бентоніт у вигляді сухих ущільнених блоків і/або гранул (для засипки).

Питання стійкості матеріалу контейнерів до корозії в умовах геологічного захоронення обговорюється уже досить тривалий час. Зокрема, корозія заліза (як матеріалу контейнерів або одного з конструкційних матеріалів контейнеру) за присутності бентоніту марки МХ-80 (монтморилоніт 70-85 % за мас.) вивчалася організаціями SKB (Швеція), NAGRA (Швейцарія) і POSIVA (Фінляндія) [2-5]. Під час насичення ґрунтовими водами бентоніт набухає і заповнює порожнини у місцях розміщення контейнерів з відходами. Дуже низький коефіцієнт пропускання води і гарні показники сорбції до основних дозоутворюючих радіонуклідів (ізотопи Cs, Sr, Pu, Am та ін.) роблять ущільнений бентоніт надзвичайно ефективним дифузійним бар'єром у ближній зоні ГС.

Національна концепція ГС, що дотепер має розроблятися, повинна остаточно визначити майданчик, тип сховища, матеріал для виготовлення контейнерів, буферний матеріал та вирішити багато організаційних і виробничих питань. Найбільш ймовірно, що в якості буферу у національній концепції ГС буде запропоновано саме бентоніт одного із українських родовищ. Отже, необхідність досліджень процесу корозії матеріалу контейнеру в умовах контакту з бентонітовим буфером є вельми актуальним.

Метою даної роботи є попередні результати експериментального дослідження процесу корозії зразків сталі у контакті з вологим бентонітом у модельних аеробних умовах геологічного сховища.

Об'єкти і методи досліджень

Склад експериментальних систем та початкові умови дослідів представлені у таблиці 1.

Таблиця 1. Початкові умови дослідів

Склад системи	Кількість компонентів, г		Температура, С°	Тривалість дослідів, міс.	рН
	Бентоніт	Вода			
Бентоніт + вуглецева сталь+ вода	20	10	40	15	7,42
Бентоніт+нержавіюча сталь+вода	20	10	40	15	7,40
Вода + вуглецева сталь	-	20	40	15	6,90
Вода + нержавіюча сталь	-	20	40	15	6,90

Досліди проводилися у термостаті за температури 40°С.

Для дослідів було використано пластини з комерційної вуглецевої сталі «Ст. 5», яка характеризується вмістом вуглецю до 0,28–0,37 %, марганцю 0,5–0,8 % та вмістом кремнію

0,05–0,15 % і нержавіючої сталі марки 20Х12НВМФ із вмістом вуглецю 0,017-0,23%, кремнію – не більше 0,6%, марганцю 0,5–0,9%, хрому 10,5–12,0%, вольфраму 0,7–1,1 %, молібдену 0,5–0,7. Для всіх зразків металів виконано напівкількісний спектральний аналіз для уточнення їх складу та визначення домішок.

Поведінку пластин із досліджуваних металів вивчали шляхом розміщення на їх поверхні водонасиченого у модельній воді бентоніту. Для порівняння отриманих результатів використовувалися металеві пластини, які були занурені у модельну воду за відсутності контакту з глинистим матеріалом (табл. 1). Хімічний склад модельної води наведено у таблиці 2.

Таблиця 2. Хімічний склад модельної води

Компонент	Концентрація, мг/дм ³
Na ⁺	15,0
K ⁺	20,0
Ca ²⁺	15,0
Mg ²⁺	20,0
Cl ⁻	30,0
NO ₃ ⁻	1,0
HCO ₃ ⁻	49,0
Загальна мінералізація	200,0

Поверхня пластин до і після контакту із бентонітом вивчалася методом скануючої електронної мікроскопії (електронний мікроскоп Jeol JSM – 6496 LV).

Як матеріал для імітації буферного бар'єру був використаний природний бентоніт із другого продуктивного горизонту Дашуківської ділянки Черкаського родовища бентонітових та палигорскітових глин. Зразки бентоніту зеленуватого кольору, щільні і пластичні, в основному однорідні за складом, мають високий ступінь дисперсності. У мінеральному складі переважає Fe-монтморилоніт (біля 70-75 мас. %). За даними рентгенівського фазового аналізу (ДРОН-4,0) в якості домішок присутні кварц (20 - 25 мас. %), каолінит (3 – 5 мас. %), кальцит (3 – 5 мас.%), гідрослюда (до 5 мас. %), польовий шпат і анатаз (до 3 – 5 мас. % кожного). Кристалохімічна формула Дашуківського Fe-монтморилоніту (Al_{1,21}Fe³⁺_{0,49}Mg_{0,30})[Al_{0,18}Si_{3,82}]O₁₀(OH)₂+(Na_{0,15})* (* – сума обмінних катіонів).

Особливістю бентонітової глини Черкаського родовища є присутність у її складі досить значної кількості заліза (Fe₂O₃ до 8-8,7 мас. %). Сумарна обмінна ємність монтморилоніту складає 70-74 мг-екв/100г сухої глини. До обмінних іонів відносяться K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, H⁺, NH₄⁺, а основним катіоном в обмінному комплексі є Ca²⁺. Зазначимо, що дотепер, на жаль, відсутні кількісні еталонні показники хімічного і мінерального складу

бентонітів Черкаського родовища для оцінки їх придатності в якості буферного матеріалу геологічного сховища РАВ.

Вихідний бентоніт (стандартний зразок) було проаналізовано рентген-флуоресцентним методом (флуоресцентній спектрометр «Спектроскан» виробництва НВО «Спектрон»).

Тривалість дослідів склала 414 днів. Протягом усього періоду проведення експериментів регулярно проводилися візуальні огляди дослідної системи метал – бентонітова глина, вимірювання рН та Eh вологого бетону.

Після проведення дослідів зони контакту бентоніту і пластин металу для дослідження також застосовано методи рентгенівського аналізу, рентгенівської флуоресценції, інфрачервоної спектроскопії (спектрометр «Carl Zeiss» UR-20) та електронної мікроскопії.

Результати та їх обговорення

Загальновідомо, що процес корозії контейнера змінюється під час еволюції навколишнього середовища ГС. Можна визначити три загальні етапи в еволюції навколишнього природного середовища сховища, а саме: рання аеробна фаза, перехідний період, в кінці якого навколишнє середовище сховища буде безкисневим, і довготривала анаеробна фаза. У залежності від швидкості насичення сховища підземною водою перехідна і довготривала анаеробна фази можуть призводити до виникнення як насичених, так і ненасичених водою умов.

рН та окиснювально-відновний потенціал

У всіх експериментах рН вологого бетону був зафіксований у межах 7,4 – 8,2 незалежно від контактуючого металу (табл. 3). Це підтверджує дані робіт [4, 6], у яких показано, що рН в поровій воді ущільненого бентоніту є практично сталим і знаходиться у межах рН 7 – 9, а поровий розчин завжди має достатню буферну ємність для підтримання постійної рН.

Таблиця 3. Показники рН і Eh у досліджуваних системах метал-бентоніт

Метал	Параметр	Тривалість дослідів, діб					
		0	92	133	214	245	414
Вуглецева сталь	рН	7,42	8,00	7,74	7,80	7,95	8,20
	Eh, +mV	250,00	-	-	150,00	135,00	322,00
Нержавіюча сталь	рН	7,40	7,40	7,20	7,60	7,90	8,10
	Eh, +mV	250,00			180,00	145,00	300,00

У бентоніті абсолютна більшість об'єму зайнята монтморилонітом, тому саме монтморилоніт буде визначати склад порової води, оскільки його іонообмінна ємність у

багато разів перевищує потенціал заміщення іонів із водної фази, у тому числі з продуктами корозії металів. Висока обмінна ємність і наявність базальних поверхонь монтморилоніту із «обірваними зв'язками» роблять бентоніт потужним буфером для хімізму порової води [7]. Більш того, існує думка [8], що бентоніт може бути використаний в якості матеріалу засипки та буферного матеріалу одночасно у вміщуючих породах, таких як граніт і глинисті породи, де хімічні властивості підземних вод істотно відрізняються. Однією із основних умов для цього, є те, що ущільнений і компактований бентоніт може функціонувати як ефективна напівпроникна мембрана [8]. Це означає, що насичення бентоніту водою переважно включає рух молекул саме води, а не розчинених в ній молекул речовини. Моделювання властивостей компактованого бентоніту показує [7], що рН порової води у бентонітовому буфері складе 7,27 – 8,08 в залежності від ступеню ущільненості і компактності бентоніту, а її склад – практично постійний за умов різних типів вміщуючої ГС породи. Ці припущення також обґрунтовуються за умови наявності кальциту (CaCO_3) у бентонітовому буфері і вміщуючій ГС породі.

Оксидно-відновний потенціал є чутливим фактором, який описує стан дисперсійного бентоніту. В умовах вільного доступу кисню ОВП водного розчину складає +300 – +320 мВ.

Поведінка пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом

Зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до і після контакту із бентонітом показані на рисунках 1 і 2.

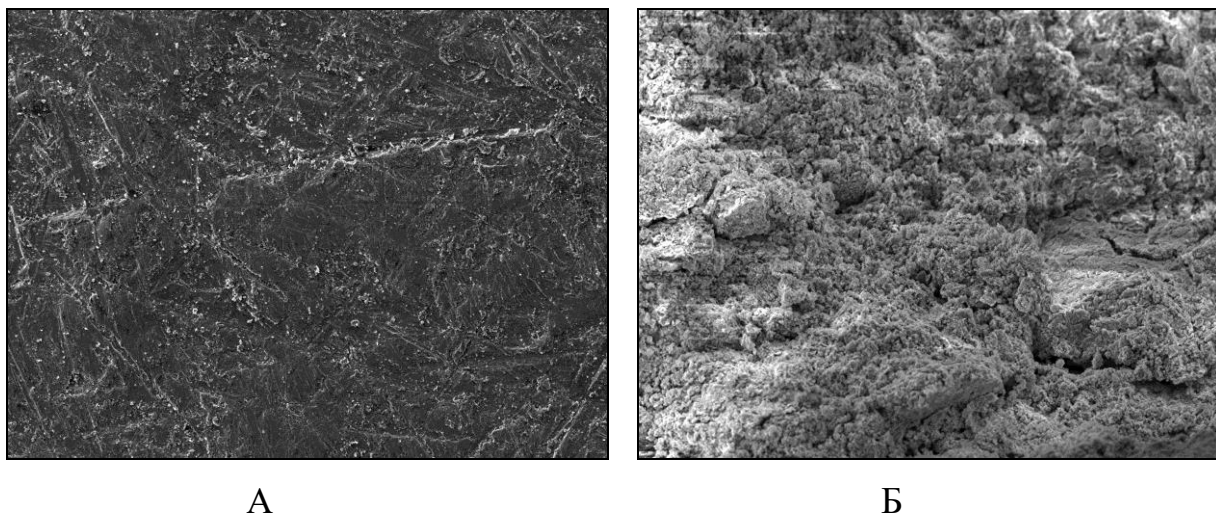
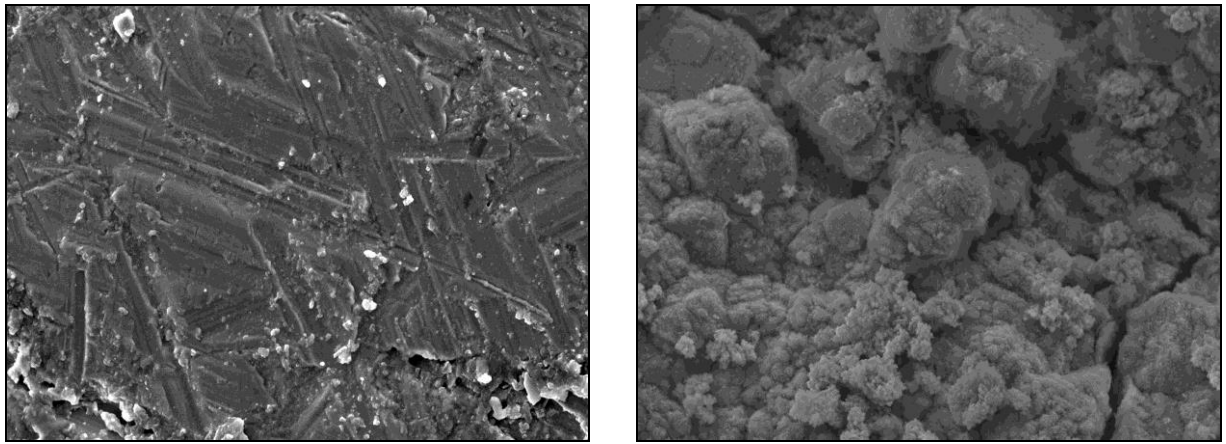


Рис. 1. СЕМ зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до контакту із бентонітом – А; після 15-місячного контакту із бентонітом – Б. $\times 400$.



А

Б

Рис. 2 – СЕМ зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі до контакту із бентонітом – А; та після 15-місячного контакту із бентонітом – Б. $\times 3500$.

Як видно з рисунків, 1 і 2 поверхня пластини з вуглецевої сталі, що перебувала у контакті із бентонітом, вкрита шаром відкладів продуктів корозії складного рельєфу. Продукти корозії відкладені нерівномірно по поверхні металевої пластини.

Проведені дослідження показали [9], що за аеробних умов на поверхні пластини з вуглецевої сталі утворюється поверхнева плівка продуктів корозії з високим вмістом Fe(III), яка представлена Fe(II)-Fe(III) шаруватими подвійними гідроксидами або гідроксикарбонатами Green Rust, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, магнетитом (Fe_3O_4), різними видами FeOOH (гетит, лепідокрокит).

На рис. 3 А представлено СЕМ-зображення механічно очищеної від продуктів корозії поверхні Сталь-5. Очевидно, що на неоднорідностях та дефектах поверхні виникають сприятливі умови для зародкоутворення, а входження до структури вуглецевої сталі частинок різної природи (фериту, графіту, вюститу, цементиту) призводить до самовільного поділу поверхні на анодні та катодні ділянки і перебігу просторово-розділеної реакції анодного розчинення залізної складової та катодної деполяризації кисню. Первинними продуктами такого електрохімічного процесу є катіони Fe^{2+} та аніони OH^- , які, разом із складовими повітря – киснем і вуглекислим газом, беруть участь у зародженні первинної поверхневої мінеральної фази – гідроксикарбонатного Green Rust (Рис. 3Б, 4). Згідно кінетичних досліджень, за окисних умов формування цієї структури на поверхні сталі триває протягом 1-3 год, після чого вона частково або повністю окиснюється та перетворюється на магнетит або лепідокрокит (Рис. 3В, 4).

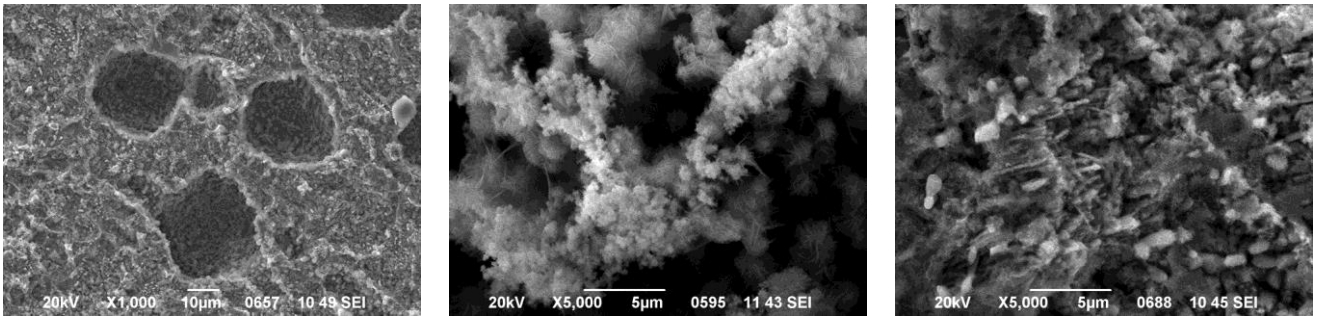


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні пластини з вуглецевої сталі: а – очищена поверхня; б – зародкова фаза *Green Rust*; в – окиснена поверхня з розвиненими частинками лепідокрокіту (голки) і магнетиту (сферичні утворення).

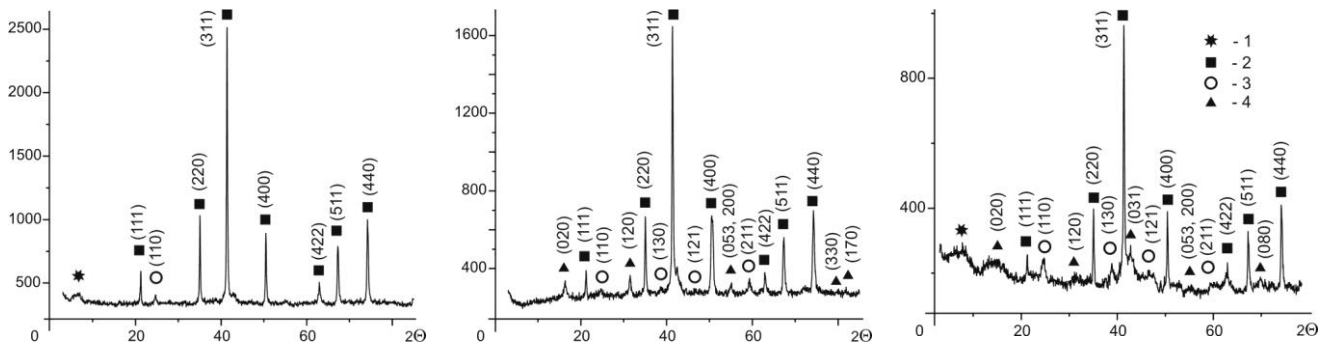


Рис. 4. Рентгенограми мінеральних фаз, отриманих на поверхні пластини з вуглецевої сталі у контакті з водним розчином. Цифрами позначені фази: 1 – *Green Rust*, 2 – магнетиту, 3 – гетиту, 4 – лепідокрокіту.



Рис. 5. Зовнішній вигляд пластини вуглецевої сталі у контакті з бентонітом. А – через 5 місяців; Б – 7 місяців; В – 14 місяців.

Візуальні спостереження за станом пластини з вуглецевої сталі у зоні безпосереднього контакту із бентонітом засвідчили значні корозійні ушкодження пластини та змінення складу бентонітової глини і її властивостей. По контурам пластини сформувався характерний ореол, що пояснюється рухом фронту розповсюдження продуктів корозії пластини (рис. 5, 6)

Бентоніт в процесі еволюції дослідної системи поступово втрачає свій зеленувато-сірий колір і забарвлюється у буро-коричневий; він набагато гірше вбирає воду у порівнянні із початковим станом. Пластина з вуглецевої сталі, що доступна візуальному огляду, поступово темнішає. Бентоніт виявляє зміни у своїй механічній поведінці: він втрачає свою пластичність і в ньому з'являються різні за розміром тріщини. Розміщення фронту забарвлення бентоніту, спричиненого надходженням до останнього продуктів корозії вуглецевої сталі, більш чітко можна побачити на рис. 6, який представляє собою фотографію, зроблену з нижньої частини чаші системи, що містить сталеву пластину в середовищі бентоніту.

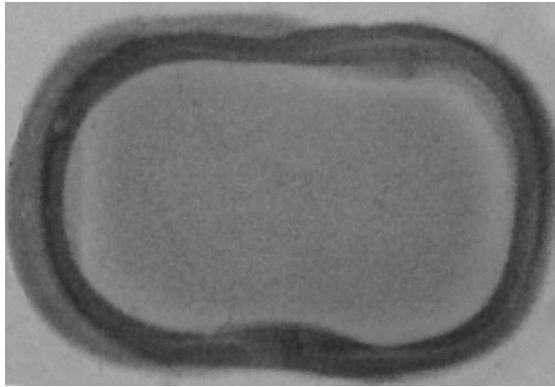


Рис. 6. Утворення фронту продуктів корозії навколо пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом. 1 - незмінений бентоніт; 2 - контур сталеві пластины, розміщеної в бентоніті; 3 – бентоніт, змінений продуктами корозії сталі.

Як видно із рис. 6, на пластині з вуглецевої сталі після контакту із бентонітом присутній шар продуктів корозії сталі. Корозія пластинки розвивалася нерівномірно, про що свідчить нерівність її країв.

Надходження продуктів корозії заліза до бентоніту підтверджується даними рентген-флуоресцентного аналізу. Порівняння спектрів флуоресценції бентоніту до і після контакту із сталеві пластиною засвідчило збільшення концентрації заліза у бентоніті (рис. 7). Дані СЕМ та рентгеноспектрального аналізу демонструють, що у ореолі навколо пластини з вуглецевої сталі концентрація Fe на декілька відсотків вища за фоновий рівень незміненого бентоніту (рис. 3).

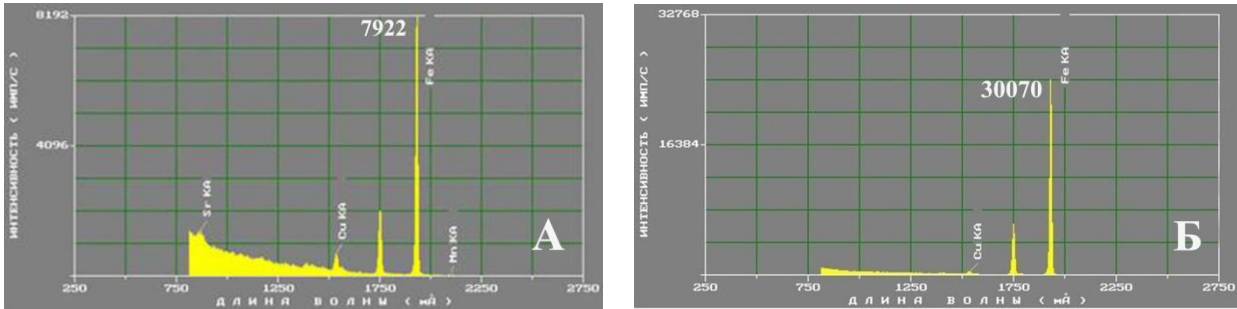


Рис. 7. Спектр флуоресценції вихідного бентоніту (А) та бентоніту після контакту із пластиною з вуглецевої сталі (Б) у рентгенівських променях.

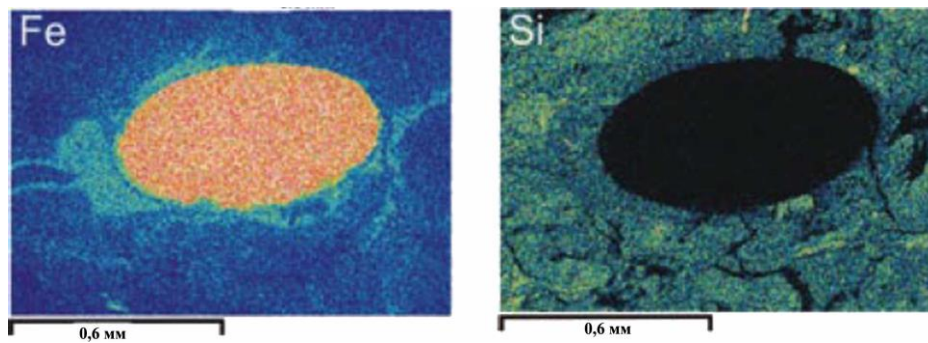


Рис. 8. Карти енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії розподілу Fe та Si навколо пластини з вуглецевої сталі у контакті з бентонітом.

Продукти корозії теоретично можуть осаджуватися в будь-якій точці ГС, проте найбільш вірогідним є їх утворення поблизу поверхні контейнера, де концентрації розчинених форм Fe(II) є найвищими. Fe(OH)₂ переходить у магнетит Fe₃O₄, який з часом може перетворюватися на сидерит FeCO₃. Після утворення сидерит в умовах радіогенних температур ГС може розкладатися, утворюючи розчинні іони карбонату заліза. Джерелом карбонату у системі залізо-бентоніт є кальцит, який присутній у вигляді мінеральної домішки в бентоніті.

За результатами експериментів було показано, що на корозійній межі розділу метал-бентоніт сидерит може взаємодіяти з глинистими мінералами, і таке перетворення може виступати в ролі резервуару Si [10]. У глині кількість розчиненого Si контролюється розчинністю кварцу. Тому збільшення розчиненого Si, ймовірно, сприятиме утворенню глинистих мінералів із високим вмістом заліза. Крім того, основні умови сховища сприяють осадженню перехідних глинистих фаз, багатих металами (зокрема, Fe). Після повного окиснення заліза основні умови більше не будуть підтримуватися і при буферизації глини і

розчинення скла можуть бути встановлені умови з близьким до нейтрального рН. Такі умови сприяють осадженню чистого Fe (III) або змішаного (Fe (II), Fe (III)) шаруватого силікату або сидериту. Очікується, що в певний момент часу магнетит повністю розчиниться.

Існуючі на даний час експериментальні дані містять інформацію про наслідки взаємодії Fe(II) з бентонітом [11,12]. Ця взаємодія проходить двома шляхами: один передбачає утворення збагачених залізом смектитових глин, таких як сапоніт і нонтроніт; а другий – утворення ненабухаючих глинистих мінералів, таких як хлорити. Першорядним питанням є те, що набухаючі смектитові глини можуть видозмінюватись на ненабухаючі види, що призведе до втрати властивостей бентонітового буферу: тиску набухання, зменшення сорбційної ємності, порушеної герметизуючої здатності. У межах ореолів розповсюдження продуктів корозії заліза, що безпосередньо прилягають до зразків сталі, відбувається усадка і розтріскування глинистої матриці. Розтріскування у місцях контакту із залізом може бути пояснене частковим перетворенням монтморилоніту на залізистий діоктаедричний смектит типу сапоніту і нонтроніту або хлориту. Спостерігається також зниження іонообмінної ємності бентоніту, що зазнав змін після контакту із залізом [2, 13].

Швидкість корозії сталі у анаеробних умовах гранітних підземних вод Швеції, що визначалася за різних температур, становить від 10 до 30 мкм × рік⁻¹ на початку дослідів, але після утворення плівки з продуктів корозії швидкість корозії знижується до < 0,1 мкм·рік⁻¹ [14]. Зазначається, що початкова швидкість корозії збільшується з підвищенням температури. У роботі [15] швидкість корозії відповідає значенням близько 15-30 мкм·рік⁻¹, розрахованим на основі результатів експериментів у глинистому середовищі. Математичне моделювання корозії сталі також дає результат 1 мкм×рік⁻¹ за базовим сценарієм [5].

Поведінка пластини з нержавіючої сталі у контакті з бентонітом

Нержавіюча сталь розглядається як потенційний матеріал каністр для використання у гарячих та сухих, з оксидними умовами, сховищах, розташованих у туфових породах (США); у гарячих та сухих сховищах, побудованих у солях (Німеччина); в умовах ґрунтових вод із низьким вмістом солей і в оточенні вологих глин (Бельгія) [16]. Зазначається, що до переваг застосування нержавіючої сталі як матеріалу каністри належить мінімальний її вплив на бентоніт. За присутності іонів хлору та тіосульфату спостерігався розвиток точкової корозії таких каністр.

За час проведення досліду на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змінення (рис. 9, 10). Бентоніт, який перебував у безпосередньому контакті із

зазначеними пластинами, зберіг свою пластичність та початковий зеленувато-сірий колір. Мікроскопічне дослідження пластин також не виявило змінення їх поверхні.

Рентген-флуоресцентний аналіз бентоніту, що перебував у контакті із пластинами, не виявив майже ніяких відмінностей у спектрах флуоресценції у рентгенівських променях. Бентоніт не відрізняється від свого початкового стану і слідів переходу компонентів корозії нержавіючої сталі до бентоніту за увесь час проведення дослідів не виявлено.

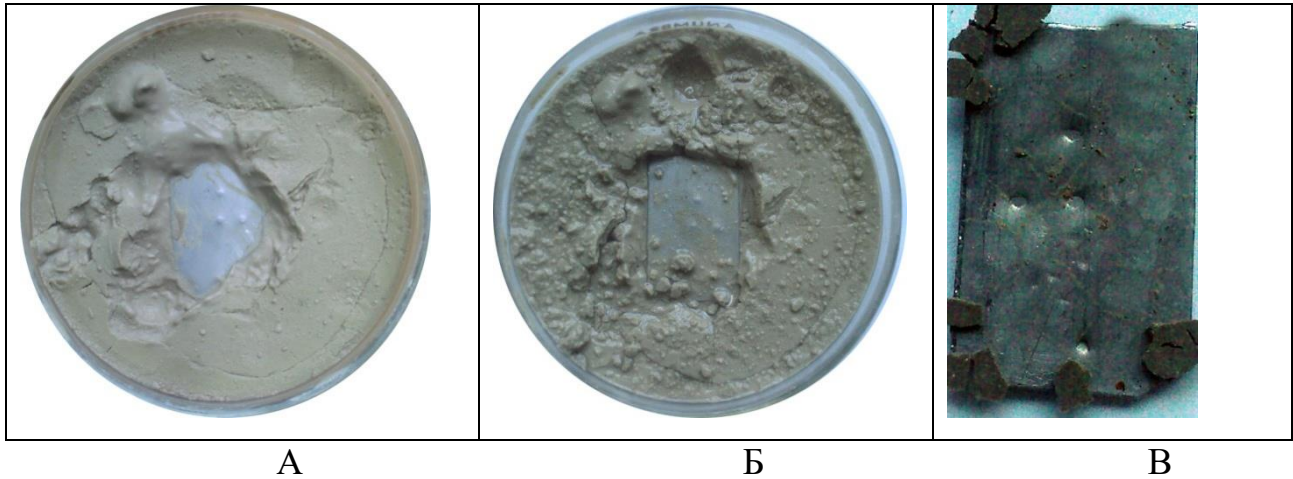


Рис. 9. Пластина із нержавіючої сталі у контакті з бентонітом через 8 місяців – А; через 14 місяців – Б, та поверхня тієї ж пластини, яка перебувала у контакті із бентонітом, після завершення дослідів – В

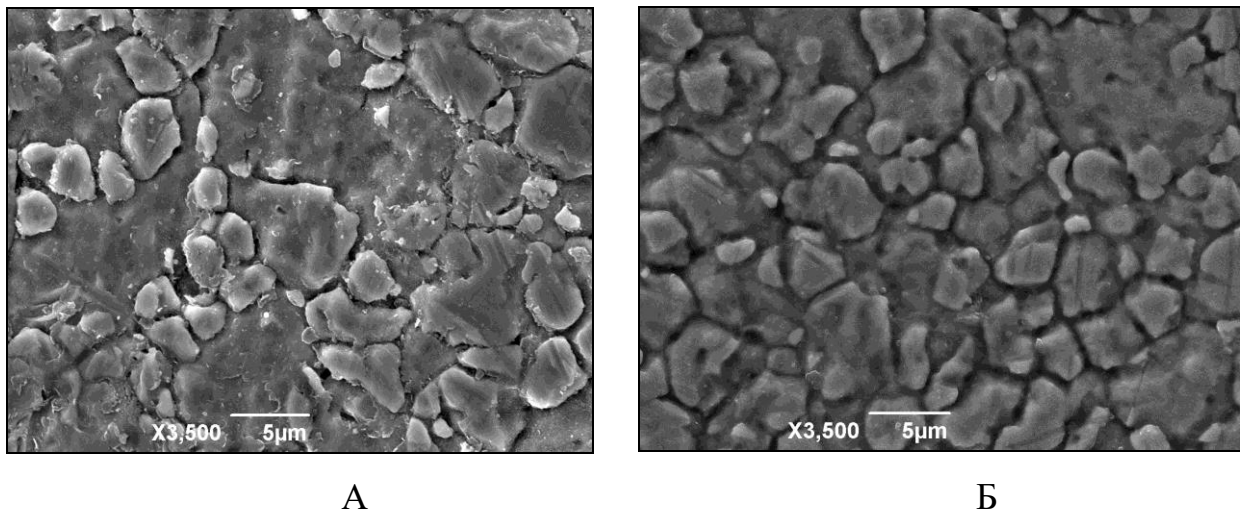


Рис. 10. Поверхня пластини із нержавіючої сталі після 15-місячного контакту із бентонітом – А; після 15-місячного контакту з імітованою природною водою – Б.

Висновки

Результати експериментальних досліджень процесів корозії пластин сталі (вуглецева і нержавіюча сталь) у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) та взаємодії продуктів корозії з глиною в модельних аеробних умовах геологічного сховища РАВ дозволили зробити наступні висновки:

– корозійні процеси на пластинах сталі (вуглецева і нержавіюча сталь) у контакті з глинистим бар'єрним матеріалом (бентонітом) протікають менш інтенсивно, ніж у імітованій природній воді, з утворенням різних продуктів корозії;

– найбільш значущих корозійних змін зазнали зразки вуглецевої сталі (сталь 5), причому корозійні процеси у водному середовищі відбувалися більш інтенсивно;

– перебування вуглецевої сталі у середовищі насиченого (імітованою) водою бентоніту спричинює не лише корозійні ураження власне сталі, але і змінення механічних та хімічних властивостей прилеглого до зони контакту бентоніту за рахунок міграції продуктів корозії заліза до бентоніту. У бентоніті, що зазнав змінення, спостерігається зміна забарвлення, стягування, розтріскування, здатність до набухання, зміна величин та характеру іонообмінної ємності. Рухомі продукти корозії заліза проникають в бентоніт, у тому числі і через утворені тріщини, і відкладаються у його міжшаровому просторі у вигляді тонких наносів оксиду або гідроксиду заліза на стінках мікротріщин і осаджуються на зовнішній поверхні глинистих кристалітів, зменшуючи гідрофільність бентонітів. У той же час за даних умов експериментів із застосуванням наявних аналітичних методів дослідження не виявлено трансформації монтморилоніту у нонтроніт, сапоніт або хлорит, у яких іони Fe^{+3} входять до складу кристалічної ґратки у значній кількості;

– за час проведення дослідів на поверхні пластини із нержавіючої сталі не виявлено жодних ознак змінення. Бентоніт, який перебував у безпосередньому контакті із зазначеними пластинами, також не зазнав змінення. Слідів переходу елементів нержавіючої сталі до бентоніту не виявлено;

– результати, отримані в ході проведеного дослідження, добре співвідносяться із результатами подібних досліджень, виконаних у інших організаціях на різних бентонітових зразках.

– у майбутніх дослідженнях для прогнозування довгострокового використання матеріалу контейнеру і бентонітового буфера у різних водних середовищах слід враховувати мінералого-геохімічні процеси, які викликані корозією контейнеру і можливим перетворенням бентонітового буфера у всіх часових масштабах існування ГС, а також динамічний і складний мікроструктурний розвиток продуктів взаємодії і їх вплив на

міграцію радіонуклідів. Проведення таких досліджень є складним завданням і має включати в себе розробку нових, інноваційних та контрольованих експериментів у поєднанні з сучасними мікро-аналітичними інструментальними методами, за результатами яких, отримані дані можуть бути перевірені на розроблених прогностичних математичних моделях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Норми радіаційної безпеки України, доповнення: Радіаційний захист від джерел потенційного опромінення. (НРБУ-97/Д-2000 - ДГН 6.6.1.-6.5.000-2000).
2. TR-09-03. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 2). – Stockholm: SKB, 2009. – 72 p.
3. TR-13-27. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. – Stockholm: SKB, 2013. – 38 p.
4. *M.H. Bradbury, U. Berner, E. Curti, W. Hummel, G. Kosakowski, T. Thoenen.* The Long Term Geochemical Evolution of the Nearfield of the HLW Repository. NAGRA. TECHNICAL REPORT 12-01
5. *Sirpa Kumpulainen, Leena Kiviranta, Torbjörn Carlsson, Arto Muurinen, Daniel Svensson, Hiroshi Sasamoto, Mikatzu Yui, Paul Wersin, Dominic Rosch.* Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron. POSIVA .Working Report 2010-71.
6. POSIVA. Expected evolution of a spent nuclear fuel repository at Olkiluoto, Revised October 2007. Posiva Report 2006-05.
7. Technical Report NTB 01-08. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modeling. – Wettingen: NAGRA, 2002. – 52 p.
8. Report CC-96/1. Water, gas and solute movement through argillaceous media / Horseman, S.T., Higgo, J.J., Alexander, J., & Harrington, J.F. – Paris: Nuclear Energy Agency, OECD, 1996). – 290 p.
9. *Лавриненко О.М., Шабалін Б.Г.,* Характеристика нанорозмерних частиц магнетита, образующихся на поверхности стали в процессе коррозии // Сучасна геологічна наука і практика в дослідженнях студентів і молодих фахівців. Матеріали XIII Всеукраїнської науково-практичної конференції. Криворізький національний університет, 22-24 березня 2017 р. Кривий Ріг 2017. – С.47-52.
10. *Gaucher E.C., Tournassat C., Pearson F.J., Blanc P., Crouzet C., Lerouge C., Altman S.,* 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6470–6487.

11. *King F.* 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.
12. TR-00-22. Long term test of buffer material. Final report on the pilot parcels. – Stockholm: SKB, 2000. – 131 p
13. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 1). – Stockholm: SKB, 2009. – 56 p.
14. TR-01-22. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. – Stockholm: SKB, 2001. – 46 p.
15. Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. Combarieu G., Schlegel M.L. , Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboix P., Gin S. // *Applied Geochemistry*.– 2011.– N26.– P. 65–79
16. *King F.* 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland.

REFERENCES

1. Normy radiatsiinoi bezpeky Ukrainy, dopovnennia: Radiatsiinyi zakhyst vid dzherel potentsiinoho oprominennia.[Norms for radiation safety, addition: Radiation protection from sources of potential irradiation] (NRBU-97/D-2000 - DGN 6.6.1.-6.5.000-2000) [*in Ukrainian*]
2. TR-09-03. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 2). –Stockholm: SKB, 2009. – 72 p. [*in English*].
3. TR-13-27. Localised corrosion of copper canisters in bentonite pore water. – Stockholm: SKB, 2013. – 38 p. [*in English*].
4. M.H. Bradbury, U. Berner, E. Curti, W. Hummel, G. Kosakowski, T. Thoenen. The Long Term Geochemical Evolution of the Nearfield of the HLW Repository. NAGRA. TECHNICAL REPORT 12-01 [*in English*].
5. Sirpa Kumpulainen, Leena Kiviranta, Torbjörn Carlsson, Arto Muurinen, Daniel Svensson, Hiroshi Sasamoto, Mikatzu Yui, Paul Wersin, Dominic Rosch. Long-Term Alteration of Bentonite in the Presence of Metallic Iron. POSIVA .Working Report 2010-71 [*in English*].
6. POSIVA. Expected evolution of a spent nuclear fuel repository at Olkiluoto, Revised October 2007. Posiva Report 2006-05 [*in English*].
7. Technical Report NTB 01-08. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modeling. – Wettingen: NAGRA, 2002. – 52 p. [*in English*]

8. Report CC-96/1. Water, gas and solute movement through argillaceous media / Horseman, S.T., Higgo, J.J., Alexander, J., & Harrington, J.F. – Paris:Nuclear Energy Agency, OECD, 1996). – 290 p. [*in English*]
9. O. Lavrynenko, B. Shabalin. Charakteristika nanorazmernyih chastits magnetita, obrazuyuschihsia na poverhnosti stali v protsesse korrozii [Characteristics of nano-sized magnetite particles generated on steel surface during its corrosion] // Suchasna heolohichna nauka i praktyka v doslidzhenniakh studentiv i molodykh fakhivtsiv. Materialy KhIII Vseukrainskoi naukovo-praktychnoi konferentsii. Kryvorizkyi natsionalnyi universytet, 22-24 bereznia 2017 r. Kryvyi Rih 2017. – S.47-52. [*in Russian*]
10. Gaucher, E.C., Tournassat, C., Pearson, F.J., Blanc, P., Crouzet, C., Lerouge, C., Altmann, S., 2009. A robust model for pore-water chemistry of clayrock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6470–6487. [*in English*]
11. King, F. 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland [*in English*]
12. TR-00-22. Long term test of buffer material. Final report on the pilot parcels. – Stockholm: SKB, 2000. – 131 p. [*in English*].
13. Mineralogical investigations of the interaction between iron corrosion products and bentonite from the NF-PRO Experiments (Phase 1). –Stockholm: SKB, 2009. – 56 p. [*in English*].
14. TR-01-22. The anaerobic corrosion of carbon steel and cast iron in artificial groundwaters. – Stockholm: SKB, 2001. – 46 p. [*in English*].
15. Glass–iron–clay interactions in a radioactive waste geological disposal: An integrated laboratory-scale experiment. Combarieu G., Schlegel M.L. , Neff D., Foy E., Vantelon D., Barboix P., Gin S. // *Applied Geochemistry*.– 2011.– N26.– P. 65–79 [*in English*].
16. King F. 2008. Corrosion of carbon steel under anaerobic conditions in a repository for SF and HLW in Opalinus Clay. Nagra Technical Report 08-12. Nagra, Wettingen, Switzerland [*in English*].

ПРОЦЕССЫ КОРРОЗИИ И МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ – БЕНТОНИТОВЫЙ БУФЕР

Шабалин Б.Г., Злобенко Б.П., Лавриненко О.М., Бугера С.П.

Шабалин Б.Г. д.г.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», b_shabalin.ukr.net
Злобенко Б.П. ст.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», borys.zl@gmail.com
Лавриненко О.М., д.хим.н., вед.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», o_lavrynenko@ukr.net
Бугера С.П. м.н.с., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», IGNS_Buhera@nas.gov.ua

В статье приводятся предварительные результаты экспериментального исследования процессов коррозии и минералообразования пластин углеродистой и нержавеющей стали в контакте с глинистым барьерным материалом (бентонитом) и взаимодействия продуктов коррозии стали с глиной в модельных аэробных условиях геологического хранилища. Образцы глины и стали после экспериментов исследовались методами рентген-флуоресцентного анализа, инфракрасной спектроскопии и электронной микроскопии.

Установлено, что коррозионные процессы на пластинах стали (углеродистая и нержавеющая сталь) в контакте с глинистым барьерным материалом (бентонитом), протекают менее интенсивно, чем в имитированной природной воде с образованием различных продуктов коррозии. Наиболее значимых коррозионных изменений претерпели образцы углеродистой стали (ст. 5), причем коррозионные процессы в водной среде происходили наиболее интенсивно. Пребывание углеродистой стали в среде насыщенного (имитируемой) водой бентонита вызывает не только коррозионные поражения собственно стали, но и изменение механических и химических свойств прилегающего к зоне контакта бентонита за счет миграции продуктов коррозии железа в бентонит. В бентоните, претерпевшем изменения, наблюдается изменение окраски, свойств стягивания, растрескивание, способности к набуханию, изменение величин и характера ионообменной емкости. Подвижные продукты коррозии железа проникают в бентонит, в том числе и через образованные трещины, и откладываются в его межслоевом пространстве в виде тонких наносов оксида или гидроксида железа на стенках микротрещин и осаждаются на внешней поверхности глинистых кристаллитов, уменьшая гидрофильность бентонитов. В то же время, при данных условиях экспериментов с применением имеющихся аналитических методов исследования не выявлено трансформации монтмориллонита в нонтронит, сапонит или хлорит, в которых ионы Fe^{+3} входят в состав кристаллической решетки в значительном количестве. За время проведения опыта на поверхности пластины из нержавеющей стали не обнаружено никаких признаков изменения. Бентонит, который находился в непосредственном контакте с указанной пластиной, также не претерпел изменений. Следов перехода элементов нержавеющей стали в бентонит не обнаружено.

Ключевые слова: геологическое хранилище, металл канистры, бентонит, коррозия.

CORROSION PROCESSES AND MINERALIZATION IN METAL-BENTONITE BUFFER SYSTEM

B. Shabalin, B. Zlobenko, O. Lavrynenko, S. Buhera

B. Shabalin Dr.Habil.Geol. sciences., principal specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», b_shabalin.ukr.net

B. Zlobenko senior specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», borys.zl@gmail.com

O. Lavrynenko Dr.Habil.Chem. sciences., principal specialist, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», o_lavrynenko@ukr.net

S. Buhera junior researcher, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», IGNS_Buhera@nas.gov.ua

The article presents the preliminary results of the experimental study of the corrosion and mineral formation processes on carbon and stainless steel plates contacting with a clay barrier material (bentonite) as well as the steel corrosion products interaction with the clay under simulated aerobic conditions of the geological repository. After the interaction, the clay and steel

samples were studied by X-ray fluorescence analysis, infrared spectroscopy and electron microscopy. The corrosion processes at the steel-bentonite interface have been discovered to be less intensive than in a simulated natural water. The carbon steel samples have undergone the most significant corrosive changes, with the corrosion processes in the aqueous medium being most intensive. In the water-saturated bentonite medium, not only the carbon steel is corroded but the mechanical and chemical properties of the bentonite in the adjacent zones also change due to the corrosion products migration into it.

The transformed bentonite demonstrates changes in the colour, alteration of shrinkage, cracking, and swelling properties, and change of ion exchange capacity values and character. The mobile Fe corrosion products penetrate into bentonite and deposit in its interlayer space in the form of thin iron oxide or iron hydroxide deposits on the walls of microcracks and the outer surface of clay crystals, reducing the hydrophilicity of the bentonites. At the same time, under the given experimental conditions, transformation of montmorillonite into nontronite, saponite or chlorite (which crystalline lattice holds a significant number of Fe^{+3} ions) was not revealed by the available analytical methods. In the course of the experiment, no corrosion signs were found on the stainless steel plate surface. The bentonite, which was in direct contact with the plate, also did not undergo any changes. Any traces of transition of stainless steel elements into bentonite have not been found.

Key words: *geological repository, metal canisters, bentonite, corrosion.*