

Technická zpráva číslo 329/2018

KOROZNÍ PRODUKTY

ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D.

a kolektiv

ÚJV Řež, a. s.

září 2018

Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: Chování UOS pro VJP a RAO / Korozní produkty

Název dílčí etapové zprávy: Korozní produkty – Závěrečná zpráva

Závěrečná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 329/2018

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2018-ZZ-S0145-025-KorozniProdukty

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, VŠCHT Praha ²

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D. ¹

Autorský kolektiv: Jenny Gondolli ¹, Martin Klajmon ¹, Milan Kouřil ²

Obsah

1	Úvod	23
2	Experimentální uspořádání, materiály použité v experimentu a vlastní realizace	25
2.1	Vstupní materiály pro experiment	25
2.2	Realizace experimentu	26
2.2.1	Roční série vzorků	27
2.2.2	Série vzorků 487 dnů	30
2.2.3	Vzorky z replikace půlroční série	33
2.2.4	Série vzorků 340 dnů	36
2.3	Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů	39
2.3.1	Roční série vzorků	39
2.3.2	Série vzorků 487 dnů	40
2.3.3	Replikace půlroční série vzorků	42
2.3.4	Série vzorků 340 dnů	43
2.4	Výsledky analýz korozních/alteračních produktů	45
2.4.1	Analýzy ocelových disků	45
2.4.2	Analýzy práškového železa/“sintru“	49
2.4.3	Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní	56
2.5	Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) bentonitu z rozhraní bentonit-práškové železo	60
2.6	Stanovení povrchu reakčních produktů práškového železa a jejich morfologie	65
2.7	Mössbauerova spektroskopie	67
2.8	Závěr k dokončeným experimentům	69
3	Shrnutí a závěry k analýzám vzorků ze všech provedených experimentů	72
3.1	Identifikované korozní/alterační produkty	72
3.2	Vliv korozního děje na vlastnosti bentonitu	73
3.3	Srovnání výsledků experimentů s publikovanými výsledky	76
4	Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou	78
4.1	Úvod	78
4.2	Kinetické modelování	79
4.2.1	Popis vytvořeného kinetického modelu, jeho parametry a parametry studovaných systémů	79
4.2.2	Výsledky a diskuse kinetického modelování interakcí v systému železo-voda	83

4.2.3	Validace vyvinutého kinetického modelu srovnáním s literárními modelovými výsledky	86
4.2.4	Výsledky a diskuse kinetické modelování interakcí v systému železo-bentonit-voda	87
4.2.5	Shrnutí a limity kinetického modelu	91
4.3	Reakčně-transportní modelování	93
4.3.1	Popis vytvořeného reakčně-transportního modelu, jeho parametry a parametry studovaných systémů	94
4.3.2	Výsledky a diskuse referenčního modelu	96
4.3.3	Výsledky a diskuse varianty A: Zahrnutí kinetiky pro greenalit a chamosit v referenčním modelu	98
4.3.4	Výsledky a diskuse varianty B: Zvýšená teplota 70 °C v referenčním modelu	100
4.3.5	Výsledky a diskuse varianty C: Zvýšené počáteční E_h pórové vody v referenčním modelu	103
4.3.6	Výsledky a diskuse dlouhodobé predikce A: Predikce pro experimentální systém	105
4.3.7	Výsledky a diskuse dlouhodobé predikce B: Predikce pro reálný systém HÚ	106
4.3.8	Shrnutí a limity reakčně-transportního modelu	109
5	Závěr	110
5.1	Závěrečné shrnutí experimentálních prací provedených v tomto projektu	110
5.2	Závěrečné shrnutí modelovacích prací provedených v tomto projektu	111
5.3	Propojení experimentálních a modelovacích prací v tomto projektu	113
5.4	Získané poznatky	114
5.5	Návrh dalšího výzkumu v oblasti korozních produktů a souvisejícího ovlivnění bentonitové bariéry	116
6	Literatura	117
7	Přílohy	120
7.1	Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	120
7.2	Opravy	121
8	Elektronické přílohy	122
8.1	Elektronická příloha 1 – Kódy geochemických modelů v PHREEQC	122

Seznam obrázků:

Obr. 1 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku sytící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd. Vpravo tlakový výměník se syntetickou podzemní vodou, vpředu rozvodný systém s kontrolou tlaku a za ním dvojice topných hnízd s korozními celami.....	26
Obr. 2 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	27
Obr. 3 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	27
Obr. 4 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomno pevně zachycené „sintrované“ práškové železo	28
Obr. 5 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 8 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	28
Obr. 6 Porovnání barev kompaktovaného bentonitu na straně sycení v cele č. 9 (laboratorní teplota, vlevo) a v cele č. 8 (70 °C, vpravo)	28
Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	29
Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	29
Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa (vlevo) a ocelový podkladový disk se zachyceným práškovým železem (vpravo)	29
Obr. 10 Střední díl korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	30
Obr. 11 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)	30
Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa (vlevo) a ocelový podkladový disk se zachyceným práškovým železem (vpravo)	30
Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	31
Obr. 14 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	31
Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku...31	
Obr. 16 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 12 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty a vrstvou bentonitu	31
Obr. 17 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	32
Obr. 18 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	32
Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	32

Obr. 20 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 6 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	32
Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	33
Obr. 22 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	33
Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	33
Obr. 24 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 10 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem.....	33
Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	34
Obr. 26 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	34
Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku...34	
Obr. 28 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 16 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	34
Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	34
Obr. 30 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	34
Obr. 31 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	35
Obr. 32 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 17 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	35
Obr. 33 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	35
Obr. 34 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	35
Obr. 35 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	36
Obr. 36 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 18 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem.....	36
Obr. 37 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	37
Obr. 38 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	37
Obr. 39 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku...37	
Obr. 40 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 14 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty a vrstvou bentonitu	37

Obr. 41 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	37
Obr. 42 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	37
Obr. 43 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	38
Obr. 44 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 15 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	38
Obr. 45 Střední díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	38
Obr. 46 Střední díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) po samovolném oddělení podkladového ocelového disku.....	38
Obr. 47 Spodní díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) s odděleným ocelovým podkladovým diskem.....	39
Obr. 48 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 13 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem.....	39
Obr. 49 Kompaktovaný bentonit se zbytky práškového železa na povrchu z cely č. 9 (laboratorní teplota)	40
Obr. 50 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) s výraznou trhlinou napříč vzorkem.....	40
Obr. 51 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) – detail trhliny (boční pohled)	40
Obr. 52 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) – po rozlomení kompaktovaného tělesa podél trhliny.....	40
Obr. 53 Kompaktovaný bentonit z cely č. 6 (40 °C) po částečném odstranění vrstvy zbytků práškového železa s korozními produkty	41
Obr. 54 Ocelový disk z cely č. 6 (40 °C) se zbytky práškového železa s korozními produkty a s dobře patrnými rezavě hnědými skvrnami.....	41
Obr. 55 Alterovaný bentonit zachycený na „sintru“ – vzorek z cely č. 12 (70 °C)	41
Obr. 56 Ocelový disk z cely č. 12 (70 °C) se zbytky vrstvy „sintru“ pokryté tmavě zelenými korozními/alteračními produkty.....	41
Obr. 57 Kompaktovaný bentonit se zbytky práškového železa na povrchu z cely č. 18 (laboratorní teplota)	42
Obr. 58 Ocelový disk z cely č. 17 (40 °C) pokrytý šedobílou vrstvou spolu se zbytky práškového železa.....	42
Obr. 59 Kompaktovaný bentonit z cely č. 16 (70 °C) – na povrchu část vrstvy alterovaného bentonitu a vpravo dvě trhliny napříč tělesem.....	42
Obr. 60 „Sintr“ se zbytky bentonitu bentonit z cely č. 16 (70 °C).....	42
Obr. 61 Kompaktovaný bentonit z cely č. 13 (laboratorní teplota) se zbytky vrstvy práškového železa s korozními produkty	43
Obr. 62 Povrch ocelové disku z cely č. 15 (40 °C) po odstranění vrstvy práškového železa s korozními produkty	43

Obr. 63 Práškové železo s korozními produkty z cely č. 13 (laboratorní teplota), směrem k objektivu je strana v kontaktu s ocelovým diskem.....	44
Obr. 64 Celistvá vrstva „sintru“ z cely č. 14 (70 °C) s tmavě zelenými korozními/alteračními produkty	44
Obr. 65 Příklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely č. 12 (70 °C, série 487 dnů).....	46
Obr. 66 Spektra získaná ze vzorku ocelového disku z cely č. 9 (laboratorní teplota, roční série) dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1083 přísluší uhličitanu, další označené pásy přísluší neidentifikovanému produktu (na základě srovnání s jinými měření lze spekulovat o hematitu)	46
Obr. 67 Spektra získaná ze vzorku ocelového disku z cely č. 18 (laboratorní teplota, replikace půlroční série) dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pásky označené 1086 a 1073 mohou příslušet dvěma různým uhličitanům, pás označený 717 přísluší nejspíše magnetitu	47
Obr. 68 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 8 (70 °C, roční série) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1071 odpovídá uhličitanu.....	47
Obr. 69 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 14 (70 °C, série 340 dnů) s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu (pravděpodobně čukanovit).....	48
Obr. 70 Detailní porovnání spekter získaných ze vzorku ocelového disku z cely č. 6 (40 °C, série 487 dnů) s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu (pravděpodobně čukanovit), pás označený 663 přísluší magnetitu, ale průběh spekter vzorku plně neodpovídá referenčnímu spektru magnetitu	49
Obr. 71 Spektra získaná ze vzorku „sintru“ z cely č. 8 (70 °C, roční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1071 přísluší uhličitanu, pás označený 670 přísluší magnetitu. Zeleně zobrazené spektrum naznačuje možnou přítomnost hematitu	51
Obr. 72 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 5 (40 °C, roční série), strana kontaktu s bentonitem, s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)	51
Obr. 73 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 5 (40 °C, roční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 přísluší uhličitanu (nejspíše čukanovit).....	52
Obr. 74 Spektra získaná ze vzorku práškového železa z cely č. 17 (40 °C, replikace půlroční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1086 přísluší uhličitanu	52
Obr. 75 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 17 (40 °C, replikace půlroční série), strana kontaktu s bentonitem, s referenčními spektry magnetitu a montmorillonitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)	53
Obr. 76 Spektra získaná ze vzorku „sintru“ z cely č. 14 (70 °C, série 340 dnů), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený	

1070 přísluší uhličitanu, pás označený 671 přísluší magnetitu. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.rruff.info).....	54
Obr. 77 Spektrum získané ze vzorku práškového železa z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů), strana kontaktu s bentonitem. Pás označený 1083 přísluší uhličitanu, pás označený 665 přísluší magnetitu, pás označený 705 nelze jednoznačně přiřadit. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.rruff.info).....	55
Obr. 78 Spektrum získané ze vzorku práškového železa z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů), strana kontaktu s ocelovým diskem. Pás označený 1083 přísluší uhličitanu, pás označený 665 přísluší magnetitu, pás označený 710 nelze jednoznačně přiřadit. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.rruff.info).....	55
Obr. 79 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 16 (70 °C, replikace půlroční série)	57
Obr. 80 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 3 (70 °C, půlroční série).....	58
Obr. 81 Rentgenové difrakční záznamy práškového bentonitového vzorku z cely č. 8 (70 °C, roční série). Záznam „8 bent neexp“ je vzorek ze strany sycení korozní cely, záznam „8 bent“ je vzorek z interakčního rozhraní po magnetické separaci částic.....	58
Obr. 82 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů).....	59
Obr. 83 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 13 (laboratorní teplota, série 340 dnů).....	59
Obr. 84 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po jednom roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM	62
Obr. 85 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po půl roce trvání experimentu (replikace půlroční série) a výchozího bentonitu BaM	62
Obr. 86 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po 340 dnech trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	63
Obr. 87 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po 487 dnech trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	63
Obr. 88 Fotografie směsi práškového železa s korozními produkty a bentonitem (vzorek 11-Fe, půlroční série, 40 °C) pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Červené čtverce s čísly značí oblasti, kde byla provedena prvková analýza. Oranžové úsečky označují délková měření mikropórů. Oblast 1: korozní produkty, oblasti 2 a 3: jílové částice, oblast 4: částice práškového Fe. Zvětšení 20000×	66
Obr. 89 Mössbauerovské spektrum vzorku 0-bent (výchozí bentonit BaM), změřené při laboratorní teplotě a bez aplikace vnějšího magnetického pole	67
Obr. 90 Mössbauerovské spektrum vzorku 11-bent (bentonit z alteračního rozhraní, cely č. 11, půlroční série, 40 °C), změřené při laboratorní teplotě a bez aplikace vnějšího magnetického pole	68
Obr. 91 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvajících 188 dnů je replikace půlroční série.....	74

Obr. 92 Grafické srovnání hodnot CEC_{Sum} vzorků bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvajících 188 dnů je replikace půlroční série	74
Obr. 93 Grafické srovnání vývoje frakce zastoupení hořčíku v mezivrstvě jílových minerálů bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvajících 188 dnů je replikace půlroční série	75
Obr. 94 Grafické srovnání vývoje frakce zastoupení vápníku v mezivrstvě jílových minerálů bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvajících 188 dnů je replikace půlroční série	76
Obr. 95 Geochemický vývoj minerálních fází v systému železo-voda při 25 °C: a) referenční model: $A_{sp,Fe} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{Fe} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$; b) snížený povrch práškového železa: $A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{Fe} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$; c) snížený povrch práškového železa, snížená korozní rychlost: $A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{Fe} = 0,1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$;	85
Obr. 96 Validace kinetického modelu: Porovnání originálních výsledků z práce de Combarieu et al. (2007) (vlevo) a výsledků modelu vytvořeného v této práci (vpravo)	87
Obr. 97 Geochemický vývoj minerálních fází v systému železo-bentonit-voda pro referenční systém: a) kinetika železa s podmínkou $SI_{Fe(s)} < 0$ a s členem $(1 - QK)$ v kinetické rovnici; b) kinetika železa bez omezení v saturačním indexu $SI_{Fe(s)}$ a s členem $(1 - QK)$ v kinetické rovnici	89
Obr. 98 Vývoj minerálních fází v systému železo-bentonit-voda při 25 °C – citlivostní studie: a) ve srovnání s referenčním modelem snížen specifický povrch práškového železa na $A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; b) kinetikou ošetřeny také minerály greenalit a chamosit ($A_{sp,Fe}$ ponechán na hodnotě $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); c) specifické povrchy primárních minerálů bentonitu zvýšeny na desetinásobek ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$); d) ve srovnání s referenčním modelem uvažována zvýšená teplota 70 °C ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)	90
Obr. 99 Ilustrativní srovnání a) výsledků referenčního kinetického modelu interakcí železo-bentonit-voda dosažených v této práci (odpovídá Obr. 97a) a b) modelovacích výsledků autorů Savage et al. (2010). Časový rozsah simulací (osa x) je u obou obrázků značně odlišný a jsou také použity jiné časové jednotky	93
Obr. 100 Schéma uspořádání systému železo-bentonit-voda uvažované v reakčně-transportním modelu. Šedá buňka (č. 1) představuje vrstvu práškového železa (korozní buňka) a buňky 2–11 reprezentují bentonitový materiál	95
Obr. 101 Referenční model: Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	96
Obr. 102 Referenční model: Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	97
Obr. 103 Varianta A (zahrnutí kinetiky i pro greenalit a chamosit): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	99

Obr. 104 Varianta A (zahrnutí kinetiky i pro greenalit a chamosit): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku.....	100
Obr. 105 Varianta B (teplota zvýšena na 70 °C): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	101
Obr. 106 Varianta B (teplota zvýšena na 70 °C): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	102
Obr. 107 Varianta C (zvýšené počáteční E_h pórové vody): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku.....	103
Obr. 108 Varianta C (zvýšené počáteční E_h pórové vody): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku.....	104
Obr. 109 Dlouhodobá predikce A (pro experimentální systém): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku.....	105
Obr. 110 Dlouhodobá predikce A (pro experimentální systém): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku.....	106
Obr. 111 Dlouhodobá predikce B (pro reálný systém HÚ): Vývoj množství primárních minerálů bentonitu BaM a sekundárního Fe ^{II} -illitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	107
Obr. 112: Dlouhodobá predikce B (pro reálný systém HÚ): Vývoj ostatních sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku	108

Seznam tabulek:

Tab. 1 Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	45
Tab. 2 Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	49
Tab. 3 Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci.....	56
Tab. 4 Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-trienem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{Sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	61
Tab. 5 Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	64
Tab. 6 Hodnoty mössbauerovských parametrů odvozených z analýzy mössbauerovských spekter vzorků 0-bent a 11-bent, kde T odpovídá teplotě měření, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové měření, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých spektrálních komponent identifikovaných během fitování mössbauerovských spekter	68
Tab. 7 Chemické složení pórových vod bentonitu BaM vycházejících z výchozí podzemní vody SGW-UOS a odpovídající složení iontoměniče bentonitu BaM.....	80
Tab. 8 Souhrn specifických povrchů a literárních zdrojů kinetických parametrů použitých pro pevné fáze ^a v kinetickém modelování.....	82
Tab. 9 Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M) a hustoty (ρ) byly převzaty ze stránky http://webmineral.com Vysvětlivky k tabulce jsou uvedeny na následující straně	120

Seznam textových příloh:

Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	120
Opravy	121

Seznam elektronických příloh:

Elektronická příloha 1 – Kódy geochemických modelů v PHREEQC	122
--	-----

Seznam použitých zkratk:

1D, 2D, 3D	jedno-, dvou-, třírozměrný
ANOX	Anoxické podmínky
AV	Akademie věd
BaM	Bentonit a montmorillonit (komerční produkt KERAMOST, a.s.)
BET	Metoda stanovení specifického povrchu pomocí adsorpce plynu, označení odvozeno od jmen autorů (Braunauer, Emmett, Teller)
BRGM	<i>Bureau de Recherches Géologiques et Minières</i> (Francouzská geologická služba)
CEC	<i>Cation exchange capacity</i> (kationtová výměnná kapacita)
CP	<i>Corrosion products</i>
ČVUT	České vysoké učení technické
d	den (<i>day</i>)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teorie funkcionálu hustoty)
DGR	Deep geological repository
HÚ	Hlubinné úložiště
KBS-3H	Skandinávský koncept hlubinného úložiště s horizontálním způsobem ukládání
KP	Korozní produkty
LAB	Zkratka použitá pro označení laboratorní teploty
OX	Oxické podmínky
RAO	Radioaktivní odpady
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (rastrovací elektronový mikroskop)
SGW-UOS	Označení pro syntetickou podzemní vodu použitou v projektu „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
SKB	<i>Svensk Kärnbränslehantering AB</i> (Švédská společnost pro ukládání radioaktivních odpadů)
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TDEM	Zkratka pro databázi Thermoddem
UOS	Ukládací obalový soubor
VaV-UOS	Projekt SÚRAO „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická
y	<i>year</i> (rok)

Abstrakt

V rámci této závěrečné zprávy je uveden podrobný popis realizace korozních experimentů, jejichž cílem bylo stanovit vzniklé korozní/alterační produkty železa a v bentonitu na rozhraní bentonit-železo za podmínek simulujících podmínky hlubinného úložiště. Prezentovány jsou výsledky analýz materiálů z korozních cel odebraných po 188, 340, 377 a 487 dnech. Z výsledků analýz vyplývá, že hlavními identifikovanými korozními produkty železa jsou magnetit a uhličitany železa (siderit, čukanovit) – tyto fáze byly detekovány jak rentgenovou difrakcí, tak Ramanovou spektroskopií. V analyzovaných vzorcích bentonitu se však zvolenými analytickými technikami nepodařilo identifikovat žádné alterační produkty. U vzorků bentonitu z interakčního rozhraní byl zjištěn pokles kationtové výměnné kapacity (CEC) ve srovnání s výchozím bentonitem a změna frakce zastoupení vápníku a hořčíku v mezivrstev. Nebyla pozorována závislost poklesu CEC na čase.

Modelovací práce a jejich výsledky popsané v této závěrečné zprávě zahrnují kinetické a 1D reakčně-transportní modelování. V kinetickém modelu bylo zahrnuto časové měřítko procesů modelovaných v předcházejícím rovnovážném modelování. Kinetický model byl následně použit pro predikci vývoje systému železo-bentonit-voda v čase. Výsledky demonstrovaly, že různou volbou parametrů (např. korozní rychlost nebo specifické povrchy minerálů) lze sice dospět k odlišným kvantitativním výsledkům (např. rozdílné časy reakcí), ovšem kvalitativně jsou výsledky vždy podobné, což je reprezentováno neměnnou povahou korozních produktů. 1D reakčně-transportní modelování v systémech železo-bentonit-voda zohlednilo navíc difúzní jevy a jeho výsledky obecně v dobré shodě navázaly na zjištění modelu kinetického. Byly jím též provedeny predikce vývoje experimentálního systému v rozsahu 10 000 dní a vývoje reálného systému s UOS v rozsahu 10 000 let.

Na závěr jsou diskutována všechna získaná experimentální data a výsledky modelování a jsou shrnuty poznatky získané při řešení tohoto projektu. Jsou prezentovány závěry významné pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště a je nastíněn návrh dalších prací v oblasti korozních produktů a souvisejícího ovlivnění bentonitové bariéry.

Klíčová slova

Hlubinné úložiště, železo, korozní produkty, bentonit, geochemické modelování, PHREEQC, kinetika, transport

Abstract

In the Final report, following topics are presented: detail description of performed corrosion experiments aimed to prepare and later characterize produced iron corrosion/alteration products and in the bentonite from bentonite-iron interface under conditions simulating conditions in a deep underground repository; and results of analyses performed on materials sampled from corrosion cells taken after 188, 340, 377 and 487 days of the experiment. Analytical results showed that main corrosion products presented are magnetite and iron carbonates (siderite, chukanovite) – these mineral phases were identified by both X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In analyzed bentonite samples no alteration products were identified using selected analytical techniques. Decrease of cation exchange capacity (CEC) in bentonite taken from bentonite-iron interface was observed, comparing to source unaltered bentonite. Also changes in calcium and magnesium fractions present in the interlayer was observed in these samples. No dependence of CEC decrease on time was observed.

Modeling works presented in this Final report include the kinetic and 1D reactive transport model modeling. The timescale of chemical processes modelled in previous equilibrium modeling was included in developed kinetic model. Kinetic model was then applied for prediction of the iron-bentonite-water system evolution over time. The kinetic modeling has also demonstrated that different considerations regarding the model parameters (e.g. the corrosion rate and specific surface areas of minerals) provide different results in terms of quantity, whereas the results are always similar with respect to quality. This is represented by the fact that the character of the formed corrosion products remained unchanged in the different model calculations. The results of the 1D reactive transport model (which takes into account not only kinetic but also diffusion processes) for the iron-bentonite-water system were generally consistent with the findings made by the kinetic model. 1D reactive transport model was then used for experimental system evolution in a time range of 10,000 days and for real system evolution in a time range of 10,000 years.

Finally, all acquired experimental data and results of models are discussed and lessons learnt are presented together with major findings important for the safety assessment of a deep underground repository. Suggestions for future works in the field of corrosion products and related influencing of bentonite barrier are also presented.

Keywords

Deep geological repository, iron, carbon steel, corrosion products, bentonite, geochemical modeling, PHREEQC, kinetics, transport

Rozšířený abstrakt

Účelem experimentálního programu v rámci tohoto projektu bylo provést experimenty simulující stav s intenzivní dotací bentonitu ionty železa produkovanými korozí. Tohoto stavu bylo experimentálně dosaženo použitím práškového železa s velkým reakčním povrchem a zvýšeného poměru železo/bentonit ve srovnání s celistvými kovovými vzorky, které se běžně používají při korozních zkouškách. S výjimkou teploty (laboratorní, 40 °C a 70 °C) a času (trvání experimentu od 97 až do 487 dnů) byly ostatní parametry zvoleny jako pevně dané – množství železa a bentonitu v reakčním systému (poměr bentonit/Fe = 3,5:1), složení sytící kapaliny a její tlak (syntetická podzemní voda, 5 MPa) a anaerobní podmínky (experiment byl realizován v rukavicovém boxu). S ohledem na plánované modelování byl experimentální systém (korozní cely) realizován tak, aby obsahoval tzv. korozní buňku, která je technicky realizována jako dvousložková (ocelový disk a práškové železo). Výsledky analýz jednotlivých komponent poskytly následující informace o experimentálním systému:

- Korozní produkty byly zvolenými analytickými technikami identifikovány pouze v korozní buňce, reprezentující systém železo-voda (resp. železo-pórová voda bentonitu). Těmito korozními produkty jsou magnetit a uhličitany železa (čukanovit, ojediněle siderit). Magnetit byl identifikován prakticky výhradně v korozních celách při 70 °C, čukanovit byl přítomen i v korozních celách při 40 °C.
- Značná část práškového železa, které bylo v experimentálním systému přítomno, nezreagovala. Je pravděpodobné, že došlo k intenzivní reakci železa s vodou na začátku experimentu a poté, kdy došlo k vyplnění mikropórů korozními produkty, došlo k výraznému zpomalení reakcí.
- V alteračním rozhraní bentonitu nebyly identifikovány žádné krystalické minerální fáze, které by nebyly přítomné i ve výchozím bentonitu BaM. V několika vzorcích byly identifikovány illit, kalcit, dolomit; avšak jejich přítomnost nelze jednoznačně spojit s procesy probíhajícími v experimentálním systému, protože se tyto minerály mohou vyskytovat i v přírodním bentonitu a jejich přítomnost či nepřítomnost ve vzorku může být dána heterogenitou bentonitu.
- Vizuální stav bentonitu interakčního rozhraní indikuje přítomnost korozních produktů či alteračních produktů bentonitu, avšak použitými metodami se je nepodařilo identifikovat. Je pravděpodobné, že značná část produktů není krystalická, a proto je nebylo možné identifikovat rentgenovou difrakcí.
- U všech vzorků bentonitu z alteračního rozhraní došlo k výraznému poklesu kationtové výměnné kapacity (CEC) ve srovnání s výchozím bentonitem. Použitá metoda stanovení CEC však neumožňuje odlišit, zda je tento pokles způsoben alterací montmorillonitu nebo přítomností novotvořených korozních produktů či alteračních produktů s velmi nízkou CEC. Také byla u všech těchto vzorků zjištěna změna zastoupení iontů hořčíku a vápníku na iontovýměnných pozicích bentonitu s teplotou – s rostoucí teplotou klesá frakce zastoupení hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů, a naopak roste frakce zastoupení vápníku. Frakce zastoupení železa je však velmi nízká.

Účelem modelování interakcí v systémech železo-bentonit-voda je přispět k porozumění probíhajících procesů a poskytnout předpovědi jejich chování v dlouhodobém měřítku. Modelování interakcí v těchto komplexních systémech je netriviální úlohou, jejíž složitost spočívá především v relativně velkém množství látek a také fyzikálně-chemických jevů, které

je třeba v modelu uvažovat (např. koroze železa, rozpouštění/srážení minerálů, reakční kinetika, kationtová výměna, difúze aj.). Hlavním cílem modelování v projektu byl vývoj prvotního, racionálně zjednodušeného, a přitom stále komplexního modelu pro simulace interakcí mezi Fe, bentonitem a vodou a jeho aplikace na konkrétní zájmový systém.

Geochemický model byl vytvářen v programu PHREEQC (verze 3) s aplikací databáze Thermocdem (verze V1.10) a byl vyvíjen postupně od modelu rovnovážného přes kinetický až po model reakčně-transportní. V každém z uvedených stádií byl model úspěšně aplikován na studovaný systém železo-bentonit-voda a v některých případech také ve zjednodušeném systému železo-voda. Mimo to byl také vytvořen a využit model pro predikci pórové vody bentonitu BaM.

Při tvorbě modelů se obecně nabízí mnoho možností, které jevy v modelu zahrnout a jakým způsobem je popsat a parametrizovat, přičemž mnoho z důležitých parametrů může být zatíženo značnými nejistotami. Takovými parametry jsou např. korozní rychlost nebo kinetické parametry. Z tohoto důvodu byly v rámci výše uvedených typů modelování provedeny také výpočetní testy s cílem prozkoumat vliv těchto parametrů na modelové výsledky.

Rovnovážné modelování spočívalo v prosté ekvilibraci systému železo-bentonit-voda a nebyly v něm zahrnuty efekty kinetické ani transportní. Za anoxických podmínek byl v systému železo-bentonit-voda predikován ve většině výpočetních scénářů jako dominantní korozní produkt (KP) chamosit (chlorit) a významným se ukázal také greenalit. Za oxických podmínek byl vždy jediným KP hematit. Vliv teploty se na výsledcích příliš neprojevil.

Kinetické modelování, ve kterém bylo zahrnuto i časové měřítko procesů, ukázalo, že použití experimentálně určeného specifického povrchu práškového železa, tj. $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, vede v modelu k nereálně rychlému zreagování železa; modelové výpočty proto byly provedeny se sníženým povrchem $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kinetický model pro systém železo-bentonit-voda předpověděl, že za anoxických podmínek je v počáteční fázi vývoje systému dominantním KP magnetit, jehož reakce se ovšem v dlouhodobém měřítku obrátí v rozpouštění a úlohu hlavních KP převzou další minerály inkorporující Fe: greenalit, chamosit a ve velmi dlouhodobém měřítku (stovky, tisíce let) také Fe-illit. Minoritním KP v systému je také čukanovit a za vyšší teploty ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) siderit – tyto minerály jsou zřejmě pouze dočasnými KP, které se ve stavu rovnováhy již nevyskytují. Kinetické výsledky jsou ve velmi dobré shodě s výsledky rovnovážnými a poskytly vhled do reakcí, které k rovnovážnému stavu vedou. Kinetické výsledky dále demonstrovaly, že různou volbou parametrů (např. korozní rychlost nebo specifické povrchy minerálů) lze sice dospět k odlišným kvantitativním výsledkům (např. rozdílné časy reakcí), ovšem kvalitativně jsou výsledky vždy podobné, což je reprezentováno neměnnou povahou KP.

1D reakčně-transportní modelování v systémech železo-bentonit-voda zohledňovalo navíc difúzní jevy a jeho výsledky obecně v dobré shodě navázaly na zjištění modelu kinetického. Transportní model navíc odhalil, že KP magnetit, čukanovit a greenalit se tvoří zejména přímo v prostoru práškového Fe, a nikoliv uvnitř bentonitu. Uvnitř bentonitu se tvoří chamosit a v menší míře i greenalit, přičemž tvorba greenalitu uvnitř bentonitu byla modelem předpovězena buď za vyšší teploty ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), nebo až v dlouhodobém horizontu. Byla provedena také dlouhodobá predikce reálného systému s UOS v rozsahu 10 000 let.

Ač jsou vytvořené modely zjednodušené, obsahují popis mnoha důležitých procesů, např. kineticky kontrolovanou korozi Fe, reakční kinetiku rozpouštění/srážení minerálů, kationtovou výměnu a difúzní transport), a poskytují výsledky, které jsou ve srovnání s jinými modely v literatuře principiálně ve velmi dobrém souladu. Výsledky je však vhodné interpretovat

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

s dostatečnou rezervou, jelikož mnoho z modelových parametrů je zatíženo značnými nejistotami. Např. pro rychlost koroze byla použita pouze odhadnutá hodnota, jelikož pro reálný studovaný systém není známa. Nejistoty jsou rovněž v kinetických parametrech (např. pro srážení chamositu aj.) a v rámci nich zejména v reakčním povrchu minerálů.

Modelovací cíle tohoto projektu (viz Gondolli et al. 2016), lze tedy považovat za úspěšně splněné. Vyvinutý model lze dále využívat a také rozvíjet či zpřesňovat.

S ohledem na hodnocení bezpečnosti HÚ, obdržené modelovací výsledky napovídají, že (i) bentonitová bariéra bude podléhat degradaci v podobě transformace montmorillonitu na fylosilikátové minerály, jako jsou např. chamosit a greenalit (negativní efekt), (ii) vytvářený korozní produkt magnetit může vyplňovat prostor na rozhraní železo-bentonit a snížit tak rychlost reakce železa (pozitivní efekt). Časové měřítko a míra těchto procesů je však předmětem značné nejistoty, jelikož pro mnoho důležitých parametrů byly v modelování použity pouze orientační/odhadované hodnoty.

Extended abstract

The purpose of experimental program within this project was to perform experiments simulating the state of significant bentonite enrichment with ferrous ions produced by corrosion. This state was achieved using iron powder with a high specific surface. Higher iron/bentonite ratio in comparison to the solid metal samples commonly used in corrosion tests was also used. Temperature (laboratory, 40 °C and 70 °C) and time (experiment duration varying from 97 to 487 days) were set as variables; other parameters – amount of iron powder and bentonite in the experimental system (bentonite/iron ratio = 3.5/1), composition and pressure of liquid phase (synthetic granitic water under the constant pressure 5 MPa) and an anaerobic conditions (experiment was realized in the glove box under argon atmosphere) were set fixed. With respect to the geochemical modeling, experiment performed in special cells was realized in an arrangement containing so called “corrosion cell” (technically realized as a two-component, containing steel disc and an iron powder layer on it). Analyses and their results provided following findings:

- Corrosion products were identified using selected analytical techniques (X-Ray diffraction and Raman spectroscopy) only in the “corrosion cells” of samples that represents the iron-water (iron-bentonite pore water respectively) system. These corrosion products were magnetite and iron carbonates (chukanovite, rarely siderite). Magnetite was present in cells at 70 °C exclusively, chukanovite was also present in cells at 40 °C.
- Significant part of iron powder present in all cells was found unreacted. It is likely that the intense reaction of iron with water occurred at the beginning of the experiment and after the micropores were filled, the products experienced a significant retardation of the reactions.
- No crystalline phases except those commonly present in a source bentonite BaM were identified in the bentonite sampled from iron-bentonite alteration interfaces. In some samples, illite, calcite and dolomite were found, but their presence cannot be attributed to the corrosion/alteration process in the experimental system because these minerals may be present in natural bentonite and their presence or absence in the sample may be caused by the bentonite heterogeneity.
- The visual state of bentonite present at the alteration interfaces indicates presence of corrosion or alteration products, but the techniques used did not identify them. It is likely that a significant amount of these products is not crystalline. Therefore, it was not possible to identify them by X-Ray diffraction.
- Cation exchange capacity (CEC) of bentonite sampled from iron-bentonite alteration interfaces was found significantly lower in comparison to a source bentonite BaM. Method used for CEC determination cannot distinguish if such CEC decrease is caused by a montmorillonite alteration or by contribution of a presence of newly-formed phases (corrosion or alteration products) with very low CEC.
- For all bentonite samples taken from iron-bentonite alteration interfaces, changes in fraction of exchangeable magnesium and calcium was also found – fraction of exchangeable magnesium decreases, and fraction of exchangeable calcium increases with rising temperature. On the other hand, fraction of exchangeable iron is very low.

The purpose of modeling of interactions in iron-bentonite-water systems is to contribute to the understanding of the chemical processes as well as to provide long-term predictions of the systems' behavior. The modeling of interactions in these complex systems is a non-trivial task

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

the complexity of which is given by a relatively large number of substances and physicochemical processes that should be considered in a model (e.g. corrosion of Fe, dissolution/precipitation of minerals, reaction kinetics, cation exchange, diffusion etc.). The main goal of the modeling work in this project was to develop a reasonably simplified and complex model for simulating interactions between Fe, bentonite and water, and its application to the iron-bentonite-water system of interest.

The geochemical model was developed using the PHREEQC (version 3) software with the Thermoddem database (version V1.10). The model was developed step-by-step including an equilibrium model, kinetic model and reaction-transport model. At each stage, the model was successfully applied to the studied iron-bentonite-water system and, in some cases, to a simplified iron-water system as well. In addition, a model for prediction of the bentonite BaM porewater has also been developed and utilized.

In general, there are various options on how to define the iron-bentonite-water model with respect to considered physico-chemical processes and their description and parameterization. In addition, many of the important parameters have considerable uncertainties. These parameters are, for example, the corrosion rate and kinetic parameters. For this reason, computational tests were performed as part of the application of the above-mentioned models in order to examine the effect of these parameters on the modeling results obtained.

The equilibrium modeling was based on a simple equilibration of the iron-bentonite-water system and included neither kinetic nor transport effects. Under anoxic conditions, in the iron-bentonite-water system, chamosite (chlorite) was predicted to be the dominant corrosion product (CP) in most computational scenarios. Also, greenalite was predicted to be a significant CP. Under oxic conditions, hematite was always the only CP. The temperature was found to have an almost negligible influence on the modeling results.

The kinetic modeling, which can account for the timescale of chemical processes, has shown that the use of the experimentally determined specific surface area of iron powder ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), leads to an unreasonably large corrosion rate. The calculations were therefore performed with a reduced surface area value of $0.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The kinetic model for the iron-bentonite-water system predicted that, under anoxic conditions, magnetite was the dominant CP in the first stages of the evolution of the system; however, after the initial precipitation, magnetite started to dissolve after several years, whereas other minerals incorporating Fe, i.e. greenalite, chamosite and, in a long-term scale (i.e. hundreds and thousands of years), Fe-illite, started to precipitate. Also, chukanovite and siderite were found to be minority CPs, with the latter being formed rather at an elevated temperature (70° C). Chukanovite and siderite are most likely only temporary CPs, which means that they are formed during the system evolution but are later dissolved, thus not occurring in the final equilibrium state of the system. In general, the kinetic results were in accordance with the equilibrium results and provided an insight into the reactions that lead to the equilibrium state. The kinetic modeling has also demonstrated that different considerations regarding the model parameters (e.g. the corrosion rate and specific surface areas of minerals) provide different results in terms of quantity, whereas the results are always similar with respect to quality. This is represented by the fact that the character of the formed CPs remained unchanged in the different model calculations.

The results of the 1D reactive transport model (which takes into account not only kinetic but also diffusion processes) for the iron-bentonite-water system were generally consistent with the findings made by the kinetic model. In addition, the reactive transport model revealed that the CPs magnetite, chukanovite and greenalite are formed mainly in the Fe powder zone and

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

not inside the bentonite material. Inside the bentonite, chamosite and, to a lesser extent, greenalite are formed. In the case of greenalite, its formation in the bentonite was predicted rather at an elevated temperature (70 °C) or in a long-term timescale. A long-term prediction for real system with waste package in a time range of 10,000 years has also been performed.

Although the developed models are simplified, they still include many important processes such as kinetically-controlled Fe corrosion, reaction kinetics for dissolution/precipitation of minerals, cation exchange and diffusive transport and provide results that are, in principle, in a very good accordance to those of other models reported in the literature. However, the results should be taken with a sufficient caution since some of the model parameters have considerable uncertainties; for example, only an estimated value was used for the corrosion rate since this parameter is unknown for the studied system. Uncertainties can also be found in kinetic parameters (e.g. for the precipitation rate of chamosite, etc.) and, in particular, in mineral reactive surface areas.

The objectives and goals of the modeling work in this project (see Gondolli et al. 2016) were successfully achieved. The model developed for the iron-bentonite-water interactions can be utilized for further studies and can also be modified or extended.

With regard to the deep geological repository safety assessment, the modeling results obtained indicate that (i) the bentonite barrier will face a degradation in terms of the montmorillonite transformation into phyllosilicate minerals such as chamosite and greenalite (negative effect), and (ii) the iron-bentonite interface may be filled by a relatively large amount of magnetite, which can reduce the iron corrosion rate (positive effect). However, the time scale and the magnitude of these processes suffer from considerable uncertainty since only estimated values were used for many important parameters in the modeling.

1 Úvod

Tato zpráva byla zpracována v rámci projektu SÚRAO „Výzkumná podpora bezpečnostního hodnocení hlubinného úložiště“, který je součástí přípravy hlubinného úložiště radioaktivních odpadů (dále jen HÚ). Cílem projektu je získat vybraná data, modely, argumenty a další informace potřebné pro zhodnocení potenciálních lokalit pro umístění HÚ z hlediska dlouhodobé bezpečnosti. Na základě veřejného zadávacího řízení byla v červenci 2014 uzavřena čtyřletá smlouva s ÚJV Řež, a. s. a jeho subdodavateli: Českou geologickou službou; ČVUT v Praze; Technickou univerzitou v Liberci; Ústavem Geoniky AV ČR, v.v.i.; a společnostmi SG Geotechnika a. s.; Progeo, s.r.o.; Chemcomex, a.s. a Centrum výzkumu Řež s.r.o. o poskytování výzkumné podpory hodnocení dlouhodobé bezpečnosti v následujících oblastech:

- i. Chování VJP a forem RAO, nepřijatelných do přípovrchových úložišť, v prostředí hlubinného úložiště;
- ii. Chování ukládacích obalových souborů (UOS) VJP a RAO v prostředí hlubinného úložiště;
- iii. Chování tlumících, výplňových a dalších konstrukčních materiálů v prostředí hlubinného úložiště;
- iv. Řešení úložných vrtů a jejich vliv na vlastnosti obklopujícího horninového prostředí;
- v. Chování horninového prostředí;
- vi. Transport radionuklidů z úložiště;
- vii. Další charakteristiky lokalit potenciálně ovlivňující bezpečnost úložiště.

Cílem tohoto dílčího projektu s názvem „Chování UOS pro VJP a RAO / Korozní produkty“ je:

- Shrnutí a analýza dostupných informací o vzniku korozních produktů při korozi uhlíkové oceli a jejich možný vliv na vlastnosti jílové bariéry ukládacího obalového souboru.
- Rešerše dostupných informací o vzniku plyných korozních produktů a jejich migrace v prostředí bentonitu se zvláštním zaměřením na vodík.
- Návrh experimentů zaměřených na stanovení korozních produktů (především pevných) za podmínek úložiště se ztuhnutým bentonitem (1600 kg/m³).
- Realizace navržených experimentů s cílem získat dostatek korozních produktů pro jejich analytickou identifikaci.
- Vytvoření modelu vzniku korozních produktů za podmínek experimentů s výhledem na jejich extrapolaci na podmínky HÚ.

Cílem této zprávy je:

Prezentovat shrnutí výsledků experimentálních prací zaměřených na vznik korozních produktů železa v prostředí kontaktu s kompaktním bentonitem za podmínek simulujících podmínky hlubinného úložiště.

Prezentovat výsledky geochemického modelování korozního systému železo-voda a železo-voda-bentonit.

V rámci projektu *Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku* (dále jen VaV-UOS), jehož zadavatelem je Správa úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO), bylo upuštěno od protikorozního nástřiku vnějšího obalu UOS (jak bylo původně v rámci referenčního projektu a jeho pozdější aktualizace uvažováno) a je dále navrhován UOS tvořeným vnitřním pouzdem z korozivzdorné oceli a vnějším obalem z uhlíkové oceli, bez jakýchkoliv povrchových úprav. Z hlediska korozní odolnosti za podmínek očekávatelných v prostředí HÚ se jedná o tzv. korozně přijatelný koncept, tedy koncept zohledňující skutečnost, že uhlíková ocel není za těchto podmínek dlouhodobě stabilním materiálem a bude v čase podléhat korozi doprovázené vznikem korozních produktů (pevných a plyných). Vlastní UOS uložený do ukládací šachty nebo ukládacího vrtu bude vždy obklopen segmenty kompaktovaného bentonitu (pravděpodobně v podobě prstenců). Hlavní funkce bentonitového těsnění (bufferu) z hlediska ochrany UOS před vnějšími vlivy jsou následující:

- pozdržet přístup vody k povrchu UOS z okolního horninového prostředí
- po plné saturaci bentonitu chemicky pufrovat prostředí v bezprostředním okolí UOS (z hlediska vývoje pH, Eh a přístupu nežádoucích chemických složek)
- potlačit mikrobiální aktivitu (která by mohla nepříznivě ovlivnit UOS) v tomto prostředí

V dlouhodobém časovém horizontu vývoje prostředí HÚ nakonec dojde k úplné saturaci bentonitu podzemní vodou a kontaktu kompaktovaného, plně saturovaného bentonitu s povrchem UOS. Tento kontakt bude mít za následek rozvoj koroze na povrchu UOS za vzniku pevných a plyných korozních produktů. Tyto korozní produkty budou následně ovlivňovat okolní prostředí, zejména pak bentonit na rozhraní kov-bentonit. Míra tohoto ovlivnění bude značné míry záviset na následujících parametrech:

- geochemické podmínky na rozhraní (pH, Eh, teplota, přítomnost reaktivních složek, složení pórových roztoků)
- korozní rychlosti oceli a s tím souvisejícím uvolňováním iontů železa do systému
- rychlosti tvorby korozních produktů
- vznikajících korozních produktech a jejich dlouhodobé stabilitě a případné reaktivitě
- množství vznikajících korozních produktů a jejich transportních vlastnostech (pro kapaliny a plyny)

Cílem experimentů v rámci tohoto projektu je provést experimenty simulující stav rozhraní železo-bentonit, intenzivně dotovaného ionty produkovanými při korozi železa. Tohoto stavu bylo experimentálně dosaženo použitím práškového železa s velkým reakčním povrchem a zvýšeným poměrem železo/bentonit (ve srovnání s celistvými kovovými vzorky, které se běžně používají při korozních zkouškách). Cílem je dosáhnout za obdobných podmínek, jaké jsou očekávány v HÚ (tři různé teploty odpovídající různým obdobím vývoje HÚ, tlak, přítomnost kompaktovaného bentonitu), většího výtěžku korozních a alteračních produktů pro potřeby analýz k identifikaci těchto produktů a rychlejší/intenzivnější alterace bentonitu. Z dostupné literatury, která byla diskutována již v rámci první průběžné zprávy (Gondolli et al. 2016), je zřejmé, že za různých reakčních podmínek probíhají alterace bentonitu různými mechanismy a poskytují různé produkty, a ne vždy jsou výsledky snadno reprodukovatelné a produkty snadno identifikovatelné.

Experimentální ověření očekávaných (resp. očekávatelných) produktů alterace bentonitu a korozních produktů vznikajících v takto složitém systému je jedním z významných vstupů pro následné modelování takového systému a predikce jeho vývoje v čase (v řádu desítek až stovek tisíc let).

2 Experimentální uspořádání, materiály použité v experimentu a vlastní realizace

Návrh experimentální aparatury pro provedení korozních experimentů vychází z aparatury použité v projektu VaV-UOS, v němž byly v daném experimentálním uspořádání prováděny korozní zkoušky za účelem stanovení korozní rychlosti vzorku oceli (tvaru disku o průměru 35 mm) v kontaktu s plně saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek. Aparatura použitá v rámci tohoto experimentu je koncepčně shodná (včetně ocelového disku, který musí být v cele přítomen z důvodu těsnění připojené spodní části korozní cely) a jediná odlišnost vůči zkouškám v projektu VaV-UOS spočívá v přidavku práškového železa do spodní části cely, na ocelový disk, který zde slouží jako podkladový a nosný prvek. Podrobný popis experimentální aparatury je uveden ve zprávě Gondolli et al. (2018).

Experimenty byly realizovány tak, aby práškové železo bylo po celou dobu v kontaktu se saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek a za dané teploty. Vzhledem k omezenému prostoru v rukavicovém boxu byla připravena základní sada korozních cel pro plánované časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku pro tři teplotní série: 70, 40 °C a laboratorní teplota, a to v počtu jedna korozní cely pro každou kombinaci čas-teplota (celkem tedy 12 korozních cel). V průběhu experimentu byly poté cely odebrané v nejkratších intervalech nahrazeny nově připravenými vzorky pro replikace vybraných časových intervalů. V průběhu celého experimentu se však ukázalo, že replikace krátkodobých intervalů nejsou účelné, a proto byly tyto replikované sady ponechány v experimentální sestavě déle – jedna byla ukončena jako replikace půlroční série a druhá byla ukončena po 340 dnech. Z technických důvodů byla také plánovaná série 1,5 roku ukončena již po 487 dnech.

V čase plánovaného ukončení dané série vzorků bylo provedeno odpojení vybraných cel od systému tlakového sycení, cely z vytápěných hnízd byly vyjmuty a ponechány vychladnout na laboratorní teplotu. Poté byla provedena jejich demontáž a fotodokumentace stavu. Následně byly z cel odebrány jednotlivé složky (bentonit, práškové železo s korozními produkty, ocelový disk) a ponechány v rukavicovém boxu vyschnout, aby z nich bylo možné odebrat a připravit vzorky pro analýzy korozních produktů a případné další plánované analýzy.

2.1 Vstupní materiály pro experiment

Pro experimenty byl použit shodný typ bentonitu, který byl použit v projektu VaV-UOS, tedy komerčně vyráběný produkt „Bentonit a Montmorillonit“ (zkráceně BaM) firmy KERAMOST a.s. a to ze stejné šarže, jako pro projekt VaV-UOS. Jeho složení je popsáno ve zprávě Červinka a Gondolli (2015). Pro sycení korozních cel byl použit roztok syntetické granitické vody, jehož složení a parametry před zahájením experimentu jsou uvedeny ve zprávách Červinka a Gondolli (2015) a Gondolli et al. (2018). Ocelové disky (pomocný prvek celého systému korozní cely) byly vyrobeny z oceli 12050 a vzorky práškového železa byly připraveny z komerčně dostupného materiálu výrobce Riedel-de Haën, Německo; kód produktu 12310, šarže 51400. Charakterizace vstupního práškového železa je uvedena ve zprávě Gondolli et al. (2018). V této zprávě je taktéž uveden postup přípravy vzorků do korozních cel a jejich zapojení. Všechny experimentální cely byly připraveny tak, aby těleso kompaktovaného bentonitu v cele mělo suchou objemovou hmotnost $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hmotnostní poměr bentonit/práškové železo byl přibližně 3,5:1. Vzhledem ke konstrukci cely a uspořádání materiálů v ní však nelze tento poměr uvažovat jako homogenní pro celý experimentální systém, ačkoliv tak bylo uvažováno v rámci geochemického modelování.

2.2 Realizace experimentu

Do předem sestavené korozní cely s vloženým ocelovým diskem byla nejprve kvantitativně převedena navážka práškového železa, rovnoměrně rozprostřena po povrchu disku a poté byla na tuto vrstvu krátkodobě aplikována síla 10 kN s cílem vytvořit souvislou pevnější vrstvu a zabránit tak případnému smíchání železa s bentonitem při jeho lisování do cely. Navážka bentonitu byla do korozní cely kvantitativně převedena v následujícím kroku a byla provedena kompaktizace na suchou objemovou hmotnost 1600 kg m^{-3} . Sestavené korozní cely byly poté přeneseny do rukavicového boxu s argonovou atmosférou, evakuovány v přechodové komoře boxu s cílem odstranit co nejvíce kyslíku zachyceného v celách a ponechány k dodatečnému odkysličení po zvolenou dobu (minimálně 14 dní). Následně byly cely připojeny k systému tlakového syčení odkysličenou syntetickou podzemní vodou. Počáteční série 12 cel byla připojena za atmosférického tlaku (resp. mírného přetlaku v rukavicovém boxu) na plynové větvi tlakového výměníku a bylo provedeno pozvolné zvyšování tlaku až na finálních 5 MPa. Za tohoto tlaku bylo provedeno iniciální syčení po dobu 4 dnů a poté bylo zahájeno vytápění pro série s teplotou 40 a 70 °C. U replikovaných sérií nebylo technicky možné tento postup zopakovat, a proto byly jednotlivé cely instalovány do již vyhřátých topných hnízd a byly připojovány k systému tlakového syčení za tlaku 5 MPa. Na ilustračním Obr. 1 je zobrazena aparatura za plného provozu (s řízenými teplotami hnízd a při tlaku syčící kapaliny 5 MPa).



Obr. 1 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku syčící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd. Vpravo tlakový výměník se syntetickou podzemní vodou, vpředu rozvodný systém s kontrolou tlaku a za ním dvojice topných hnízd s korozními celami.

V čase plánovaného ukončení dané série vzorků byly vybrané korozní cely odpojeny od tlakového syčení a cely umístěné v topných hnízdech byly vyjmuty a ponechány v boxu vychladnout na laboratorní teplotu. Poté byly demontovány a v průběhu demontáže byla provedena fotodokumentace jednotlivých komponent. Následně byly odděleny a do označených misek uloženy vybrané komponenty – podkladový ocelový disk, zreagované či částečně zreagované práškové železo a kompaktovaný bentonit. Cílem bylo jednotlivé komponenty vždy oddělit pokud možno tak, aby bylo získáno co nejvíce materiálu neovlivněného samotným postupem demontáže. Následně byly takto získané materiály ponechány v rukavicovém boxu dokonale vyschnout, aby z nich bylo možné odebrat/připravit vzorky pro plánované analýzy. Veškeré operace se vzorky byly prováděny v rukavicovém boxu v argonové atmosféře a práškové vzorky určené k analýzám na externích pracovištích byly po jejich přípravě uloženy do plynotěsných kyvet.

Popis demontáže a vzorkování čtvrtroční a půlroční série vzorků je popsán ve zprávě Gondolli et al. (2018). V této zprávě bude podrobně popsána demontáž a vzorkování série jeden rok, replikace půlroční série a sérií ukončených po 340 a 487 dnech.

2.2.1 Roční série vzorků

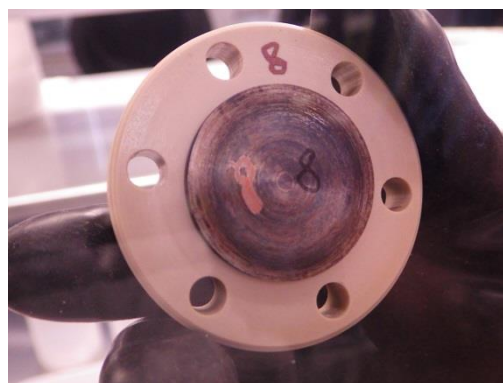
V rámci roční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 8 (experiment při 70 °C), č. 5 (experiment při 40 °C) a č. 9 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 2 až Obr. 12) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 8 (70 °C)

Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 4 a Obr. 5) byly pozorovány tmavé skvrny v ploše „sintru“ a minimum zachyceného práškového železa na ocelovém disku. Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace „sintru“ (zda je plně saturovaný, či nikoliv). „Sintr“ nebylo možné oddělit od bloku kompaktovaného bentonitu. Na podkladovém disku nebyly pozorovány výrazné stopy korozního napadení (mj. kvůli pokrytí silnější vrstvou směsi zbytků práškového železa s korozními produkty). Na straně saturace byla u bentonitu pozorována výrazně odlišná barva ve srovnání s barvou bentonitu na straně saturace u ostatních vzorků roční série (viz porovnání na Obr. 6), ale i ostatních sérií.



Obr. 2 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 3 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 4 Střední díl korozní cely č. 8 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomno pevně zachycené „sintrované“ práškové železo



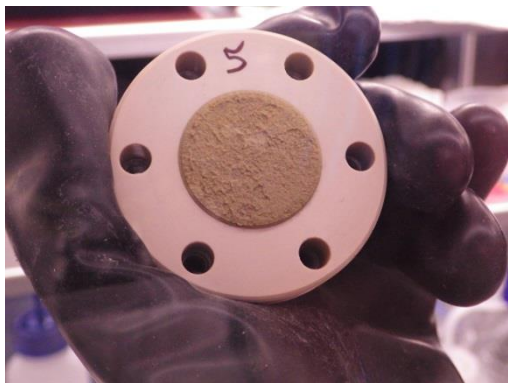
Obr. 5 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 8 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty



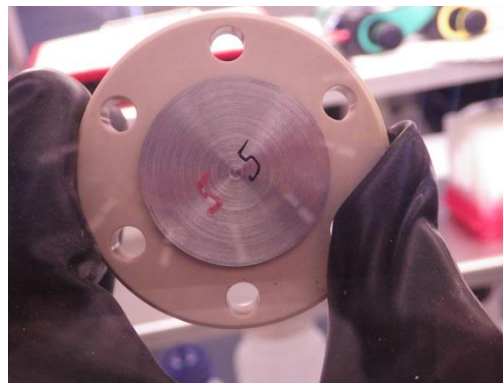
Obr. 6 Porovnání barev kompakovaného bentonitu na straně sycení v cele č. 9 (laboratorní teplota, vlevo) a v cele č. 8 (70 °C, vpravo)

Cela č. 5 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 9) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá.



Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 5 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa (vlevo) a ocelový podkladový disk se zachyceným práškovým železem (vpravo)

Cela č. 9 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 12) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá. Po sejmutí ocelového disku bylo patrné, že práškové železo tvoří na disku relativně pevně zachycenou vrstvu. Část směsi také zůstala zachycena na kompaktovaném bentonitu a již v průběhu manipulace se vzorkem díky vysychání částečně opadávala.



Obr. 10 Střední díl korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směřem k fritě



Obr. 11 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)



Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 9 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa (vlevo) a ocelový podkladový disk se zachyceným práškovým železem (vpravo)

2.2.2 Série vzorků 487 dnů

Série vzorků plánovaná na jeden a půl roku byla ukončena z technických a organizačních důvodů již po 487 dnech. V rámci této série byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 12 (experiment při 70 °C), č. 6 (experiment při 40 °C) a č. 10 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 13 až Obr. 24) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 12 (70 °C)

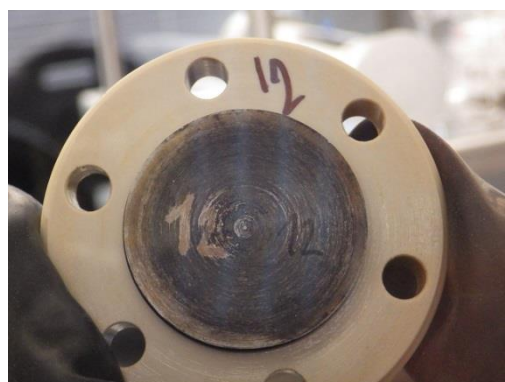
Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo opět pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 15 a Obr. 16) došlo k oddělení nikoliv na rozhraní ocel-práškové

železo (jako u předchozích vzorků při 70 °C), ale přímo v tělese kompaktovaného bentonitu a na ocelovém disku zůstala pevně zachycená vrstva „sintru“ s vrstvou ovlivněného bentonitu na jeho povrchu (výrazně tmavě zelené barvy). Na základě vizuálního posouzení bylo konstatováno, že kompaktovaný bentonit se jeví saturován, ale ve srovnání s předchozími vzorky může být saturace nižší. Stav „sintru“ se nepodařilo při demontáži posoudit.

Pozn.: Cela č. 12 byla umístěna v topném hnízdě, u něhož došlo před demontáží k delšímu výpadku napájení (pravděpodobně během prodlouženého víkendu) a tak byla ve srovnání s ostatními vzorky (při 70 °C) před demontáží delší dobu za laboratorní teploty (a tlaku sytící kapaliny 5 MPa), což mohlo negativně ovlivnit stav vzorku.



Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 14 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 12 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku



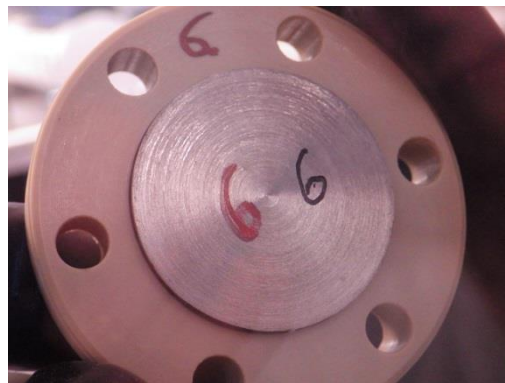
Obr. 16 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 12 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty a vrstvou bentonitu

Cela č. 6 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 19) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá.



Obr. 17 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) s kompaktným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 18 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 6 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



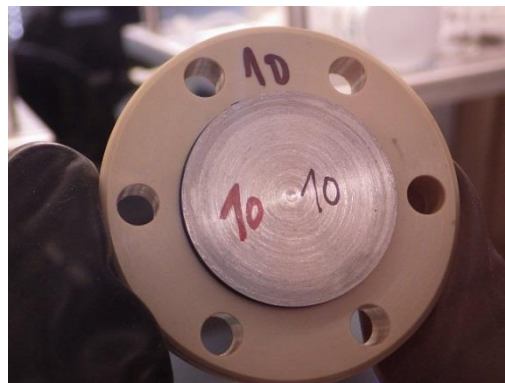
Obr. 20 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 6 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 10 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 23) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá. Po sejmutí ocelového disku bylo patrné, že práškové železo tvoří na disku relativně pevně zachycenou vrstvu.



Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 22 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 10 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 24 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 10 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem

2.2.3 Vzorky z replikace půlroční série

V rámci replikace půlroční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 16 (experiment při 70 °C), č. 17 (experiment při 40 °C) a č. 18 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 25 až Obr. 36) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 16 (70 °C)

Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 27 a Obr. 28) byly pozorovány světlejší a tmavší skvrny nerovnoměrně rozprostřené blíže okraji „sintru“ a větší množství zachyceného práškového železa na ocelovém disku. Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace „sintru“ (zda je plně

saturovaný, či nikoliv) a je také možné, že světlejší a tmavší plochy na jeho povrchu odrážejí různou míru saturace. „Sintr“ nebylo možné oddělit od bloku kompaktovaného bentonitu.



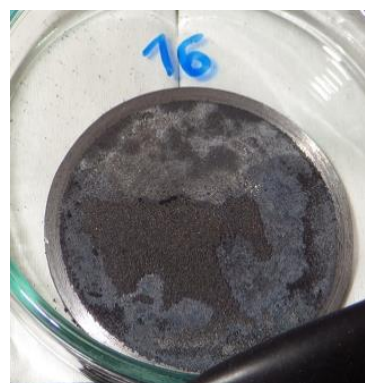
Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 26 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 16 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku



Obr. 28 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 16 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty

Cela č. 17 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 31) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a rychle vysychá.



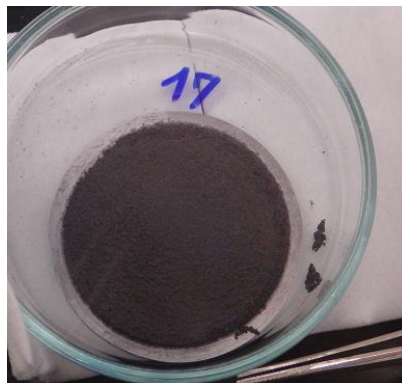
Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 30 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 31 Střední díl korozní cely č. 17 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 32 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 17 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 18 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení byl k bentonitu zachycen podkladový ocelový disk prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Ocelový disk byl snadno oddělen, přičemž došlo k narušení soudržnosti vrstvy práškového železa. Bylo dobře patrné, že ač je tato vrstva kompaktní a saturována, částice netvoří nijak soudržnou hmotu (viz Obr. 35 a Obr. 36). Také strana směrem k sycení byla ve srovnání s ostatními vzorky mnohem více saturovaná a po sejmutí horního víka s fritou byla na povrchu bentonitu přítomna kapalná voda.



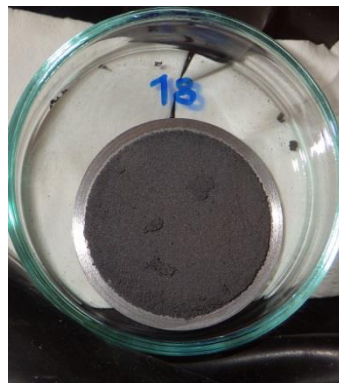
Obr. 33 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 34 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 35 Střední díl korozní cely č. 18 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 36 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 18 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem

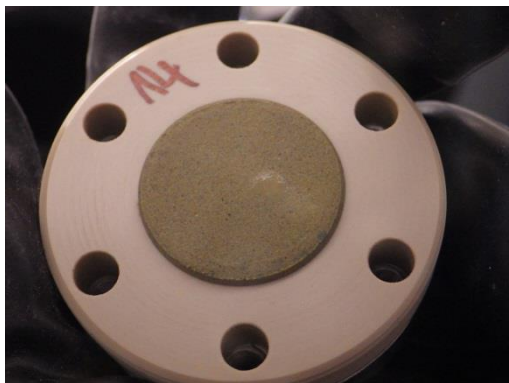
2.2.4 Série vzorků 340 dnů

Tato série byla původně plánována jako jedna z krátkodobých replikací, ale v průběhu projektu bylo rozhodnuto o jejím prodloužení na co nejdelší možnou dobu. Ukončena tak byla až po 340 dnech. V rámci této série byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 14 (experiment při 70 °C), č. 15 (experiment při 40 °C) a č. 13 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 37 až Obr. 48) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 14 (70 °C)

Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo opět pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 39 a Obr. 40) došlo i u tohoto vzorku k oddělení nikoliv na rozhraní ocel-práškové železo, ale přímo v tělese kompaktovaného bentonitu (stejně jako u vzorku z cely č. 12) a na ocelovém disku zůstala pevně zachycená vrstva „sintru“ s vrstvou ovlivněného bentonitu na jeho povrchu (výrazně tmavě zelené barvy). Na základě vizuálního posouzení bylo konstatováno, že kompaktovaný bentonit se jeví více saturován ve srovnání se vzorkem z cely č. 12. Stav „sintru“ se nepodařilo při demontáži posoudit.

Pozn.: Cela č. 14 byla umístěna v topném hnízdě, u něhož došlo před demontáží k delšímu výpadku napájení (pravděpodobně během prodlouženého víkendu) a tak byla ve srovnání s ostatními vzorky (při 70 °C) před demontáží delší dobu za laboratorní teploty (a tlaku sytící kapaliny 5 MPa), což mohlo negativně ovlivnit stav vzorku.



Obr. 37 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 38 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 39 Střední díl korozní cely č. 14 (70 °C) po oddělení ocelového podkladového disku



Obr. 40 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 14 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty a vrstvou bentonitu

Cela č. 15 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 43) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu v podobě tenké vrstvy. Na okraji došlo v jednom místě k úplnému oddělení vrstvy práškového železa a je patrný tmavě zelený alterovaný bentonit (Obr. 43). Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a rychle vysychá.



Obr. 41 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 42 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 43 Střední díl korozní cely č. 15 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



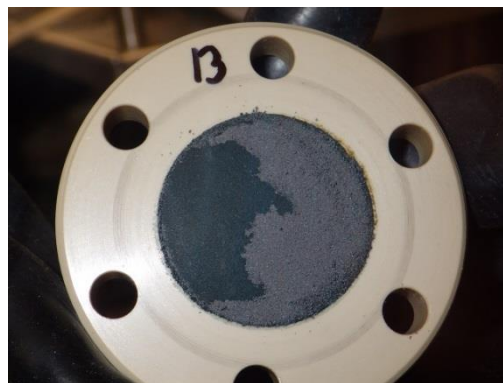
Obr. 44 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 15 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 13 (laboratorní teplota)

V průběhu demontáže cely došlo k samovolnému oddělení podkladového ocelového disku s práškovým železem od kompaktního bentonitu; jak je patrné z Obr. 46, toto oddělení bylo na přibližně 40 % plochy kompaktního bentonitu prakticky ideální. Na zbytku plochy bentonitu zůstala zachycena tenká vrstva práškového železa, která během manipulace rychle vyschla a začala opadávat. Vizualní inspekce ukázala, že hmota směsi práškového železa a korozních produktů je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá. Na straně sycení byla stejně jako u vzorku č. 18 přítomna kapalná voda na okraji a v ploše kompaktního bentonitu.



Obr. 45 Střední díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 46 Střední díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) po samovolném oddělení podkladového ocelového disku



Obr. 47 Spodní díl korozní cely č. 13 (laboratorní teplota) s odděleným ocelovým podkladovým diskem



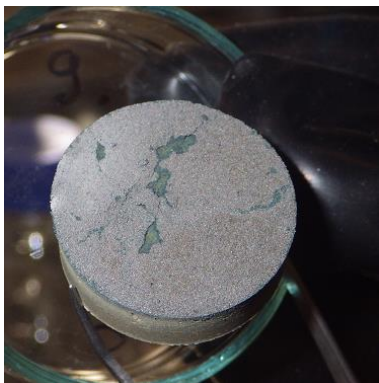
Obr. 48 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 13 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem

2.3 Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů

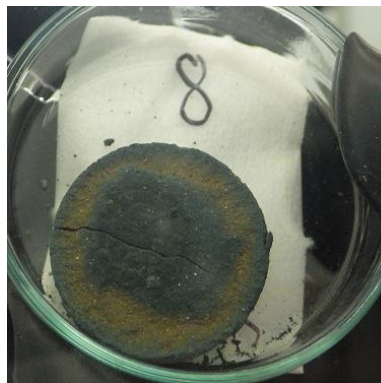
Stejně jako u předchozích vzorků popsaných ve zprávě Gondolli et al. 2018, byly i pro vzorky odebrané ze sérií popsaných v rámci této práce použity stejné základní analýzy k charakterizaci korozních/interakčních produktů a byla snaha provést všechna nová měření na stejných přístrojích a při dodržení stejných parametrů měření. Vzorky byly analyzovány rentgenovou difrakční analýzou a Ramanovou spektroskopií. Na jednom vzorku bentonitu z alteračního rozhraní byla otestována Mössbauerova spektroskopie a na jednom vzorku směsi práškového železa s korozními produkty byly otestovány dvě techniky charakterizace této směsi (mikromorfologie a stanovení povrchu částic).

2.3.1 Roční série vzorků

Při vysychání vzorků v rukavicovém boxu došlo postupem času k oddělení bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 5 a 9 (40 °C a laboratorní teplota) byl stejně jako v předchozích sériích identifikován nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa jakožto součást interakčního rozhraní bentonitu, kterou nebylo možné jednoduše mechanicky odstranit. Kvantitativně více práškového železa v bentonitu bylo pozorováno u vzorku z laboratorní teploty, avšak jeho distribuce v kontaktní ploše kompaktovaného bentonitu nebyla rovnoměrná (Obr. 49). U cely č. 8 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompaktovaného bentonitu od „sintrovaného“ prášku, který zůstal pevně zachycen ve středním dílu cely a musel být následně mechanicky vyjmut. Na tělese kompaktovaného bentonitu byla též pozorována výrazná trhlinka napříč vzorkem, která se v průběhu vysychání zvětšila (Obr. 50 a Obr. 51). Těleso kompaktovaného bentonitu bylo po odebrání vzorků k analýzám mechanicky rozlomeno podél této trhliny. Na ploše zlomu byla na obou stranách tělesa patrná výrazná stratifikace barevně odlišných zón bentonitu (Obr. 52) – tmavě zelená, tenká vrstva nejbližší rozhraní s práškovým železem, následována zónou rezavě hnědé barvy, zónou šedo zelené barvy odpovídající barvě výchozího bentonitu, a nakonec zónou zbarvenou do zelena na straně kontaktu s fritou (strana saturace v korozní cele).



Obr. 49 Kompaktovaný bentonit se zbytky práškového železa na povrchu z cely č. 9 (laboratorní teplota)



Obr. 50 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) s výraznou trhlinou napříč vzorkem



Obr. 51 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) – detail trhliny (boční pohled)



Obr. 52 Kompaktovaný bentonit z cely č. 8 (70 °C) – po rozlomení kompakovaného tělesa podél trhliny

Z roční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 5, 8 a 9) a dále vzorky směsi práškového železa s korozními produkty (úlovek „sintrovaného“ disku z cely č. 8 a vzorky z cel č. 5 a 9). Vzhledem k tomu, že pouze u cely č. 2 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven práškový vzorek a ten taktéž předán k analýzám. Vzorky bentonitu z alteračního rozhraní byly z tělesa kompakovaného bentonitu (cely č. 5 a 9) připraveny mechanicky po předcházejícím odstranění zbytků směsi práškového železa s korozními produkty. Po jejich homogenizaci byla u všech vzorků provedena dodatečná magnetická separace zbytků práškového železa. K analýzám byl též připraven vzorek bentonitu odebraný ze zeleně zbarvené plochy ze strany sycení korozní cely.

2.3.2 Série vzorků 487 dnů

Také v této sérii bylo u vzorků z cel č. 6 a 10 (40 °C a laboratorní teplota) identifikováno významné množství nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa jakožto součást interakčního rozhraní bentonitu, kterou nebylo možné jednoduše mechanicky odstranit. Před odstraněním této vrstvy nebylo možné vizuálně určit, zda je tato vrstva u obou vzorků stejně silná, či nikoliv. Později při přípravě vzorků na analýzy, kdy byla tato vrstva mechanicky odstraněna, se ukázalo, že je u obou vzorků relativně tenká a kompaktní (Obr. 53). U obou vzorků oceli se po oddělení vrstvy směsi práškového železa s korozními produkty ukázalo, že jsou na povrchu přítomné výrazné rezavě hnědé skvrny (při okrajích disků, ale i

dále od okraje) – jak je dokumentováno na příkladu na Obr. 54. Šedohnědé a místy rezavé zbarvení bylo patrné i na kompaktní hmotě směsi práškového železa s korozními produkty na straně kontaktu s ocelovým diskem. U vzorku z cely č. 12 (70 °C), kde nedošlo k dokonalému oddělení „sintrové“ vrstvy od bentonitu, bylo patrné, že podstatná část alterovaného bentonitu je stále pevně zachycena na „sintru“ (Obr. 55) a tento bentonit byl tedy mechanicky odstraněn a byly z něho po rozetření a homogenizaci v achátové třecí misce a následné magnetické separaci připraveny vzorky na analýzy. Při snaze oddělit vrstvu „sintru“ od podkladového ocelového disku však došlo k jeho destrukci a část „sintru“ zůstala pevně zachycena na disku a v rukavicovém boxu ji nebylo možné odstranit, aniž by nedošlo ke značnému poškození obou materiálů.



Obr. 53 Kompaktovaný bentonit z cely č. 6 (40 °C) po částečném odstranění vrstvy zbytků práškového železa s korozními produkty



Obr. 54 Ocelový disk z cely č. 6 (40 °C) se zbytky práškového železa s korozními produkty a s dobře patrnými rezavě hnědými skvrnami



Obr. 55 Alterovaný bentonit zachycený na „sintru“ – vzorek z cely č. 12 (70 °C)



Obr. 56 Ocelový disk z cely č. 12 (70 °C) se zbytky vrstvy „sintru“ pokryté tmavě zelenými korozními/alteračními produkty

Ze série 487 dnů byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 6, 10 a 12) a dále vzorky směsi práškového železa s korozními produkty v podobě úlomků celistvé vrstvy. Vzorek oceli a „sintru“ z cely č. 12 byl předán k analýzám ve stavu dokumentovaném na Obr. 56. Vzorek bentonitu s alteračními produkty z cely č. 12 byl připraven z vrstvy odstraněné ze „sintru“ po rozetření a homogenizaci v achátové třecí misce. Vzorky bentonitu z alteračního rozhraní byly z tělesa kompaktního bentonitu (cely č. 6 a 10) připraveny mechanicky po předcházejícím odstranění zbytků směsi práškového železa s korozními produkty. Po jejich homogenizaci byla u všech vzorků provedena dodatečná magnetická separace zbytků práškového železa.

2.3.3 Replikace půlroční série vzorků

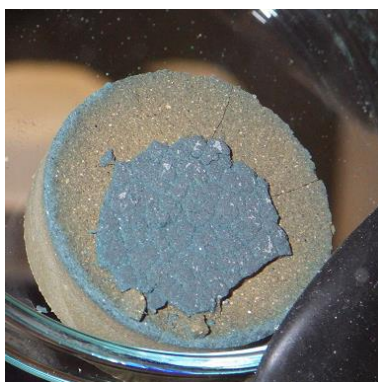
Při vysychání vzorků v rukavicovém boxu došlo postupem času k oddělení bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 17 a 18 (40 °C a laboratorní teplota) byl stejně jako v předchozích sériích identifikován nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa jakožto součást interakčního rozhraní bentonitu, jehož část v případě vzorku z cely č. 18 samovolně z bentonitu opadala (Obr. 57). U obou vzorků oceli došlo k jejich snadnému oddělení od vrstvy směsi práškového železa s korozními produkty a povrch obou disků byl pokryt pouze šedobílou vrstvou, nejspíše korozních produktů, a zbytků práškového železa. Žádné výrazné rezavě hnědé skvrny na povrchu oceli nebyly pozorovány (viz příklad na Obr. 58). U cely č. 16 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompaktovaného bentonitu od „sintrovaného“ prášku, který zůstal pevně zachycen ve středním dílu cely a musel být následně mechanicky vyjmut. Na tělese kompaktovaného bentonitu z cely č. 18 byly při vzorkování patrné dvě trhliny napříč tělesem (Obr. 59), avšak kompaktovaný bentonit se nepodařilo podél těchto trhlin rozlomit ani při užití větší síly. Při odebrání vzorů ze „sintru“ došlo k jeho částečné destrukci (Obr. 60) a bylo konstatováno, že tento konkrétní vzorek vykazuje nižší míru soudržnosti než obdobné vzorky z jiných sérií.



Obr. 57 Kompaktovaný bentonit se zbytky práškového železa na povrchu z cely č. 18 (laboratorní teplota)



Obr. 58 Ocelový disk z cely č. 17 (40 °C) pokrytý šedobílou vrstvou spolu se zbytky práškového železa



Obr. 59 Kompaktovaný bentonit z cely č. 16 (70 °C) – na povrchu část vrstvy alterovaného bentonitu a vpravo dvě trhliny napříč tělesem



Obr. 60 „Sintr“ se zbytky bentonitu bentonit z cely č. 16 (70 °C)

Z replikace půlroční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 16, 17 a 18) a dále vzorky směsi práškového železa s korozními produkty (úloemek „sintrovaného“ disku

z cely č. 16 a vzorky z cel č. 17 a 18). Vzhledem k tomu, že pouze u cely č 2 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven práškový vzorek a ten taktéž předán k analýzám. Vzorky bentonitu z alteračního rozhraní byly z tělesa kompaktovaného bentonitu (cely č. 17 a 18) připraveny mechanicky po předcházejícím odstranění zbytků směsi práškového železa s korozními produkty. Po jejich homogenizaci byla u všech vzorků provedena dodatečná magnetická separace zbytků práškového železa.

2.3.4 Série vzorků 340 dnů

Při vysychání vzorků v rukavicovém boxu došlo postupem času k oddělení bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 15 a 13 (40 °C a laboratorní teplota) byl stejně jako v předchozích sériích identifikován nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa jakožto součást interakčního rozhraní bentonitu, jehož podstatná část se v případě vzorku z cely č. 13 samovolně oddělila již z vlhkého bentonitu (Obr. 61). Vrstva směsi práškového železa s korozními produkty po oddělení z povrchu ocelových disků vykazovala u obou cel světlé rezavě hnědé skvrny, které byly identifikovány v relativně velké ploše i na ploše obou disků (viz příklad na Obr. 62 a Obr. 63). U vzorku z cely č. 14 (70 °C), kde nedošlo k dokonalému oddělení „sintrové“ vrstvy od bentonitu, bylo patrné, že podstatná část alterovaného bentonitu je stále pevně zachycena na „sintru“ (stejně jako v případě vzorku z cely č. 12, série 487 dnů) a tento bentonit byl tedy mechanicky odstraněn a byly z něho po rozetření a homogenizaci v achátové třecí misce a následné magnetické separaci připraveny vzorky na analýzy. Po odstranění bentonitu z vrstvy „sintru“, který se podařilo z ocelového disku oddělit relativně bez poškození, se ukázalo, že na jeho povrchu, zejména ve střední části, je ve srovnání s ostatními obdobnými vzorky vizuálně větší množství alterovaného bentonitu tmavě modrozelené barvy (Obr. 64).



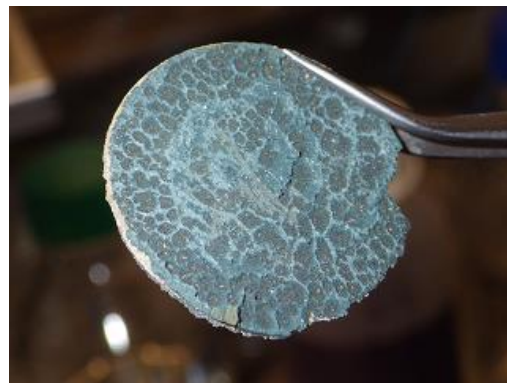
Obr. 61 Kompaktovaný bentonit z cely č. 13 (laboratorní teplota) se zbytky vrstvy práškového železa s korozními produkty



Obr. 62 Povrch ocelové disku z cely č. 15 (40 °C) po odstranění vrstvy práškového železa s korozními produkty



Obr. 63 Práškové železo s korozními produkty z cely č. 13 (laboratorní teplota), směrem k objektivu je strana v kontaktu s ocelovým diskem



Obr. 64 Celistvá vrstva „sintru“ z cely č. 14 (70 °C) s tmavě zelenými korozními/alteračními produkty

Ze série 340 dnů byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 13, 14 a 15) a dále vzorky směsí práškového železa s korozními produkty v podobě úlomků celistvé vrstvy. Vzorek „sintru“ z cely č. 14 byl předán k analýzám vcelku, tak, aby bylo možné zanalyzovat zbytky alterovaného bentonitu. Vzorek bentonitu s alteračními produkty z cely č. 14 byl připraven z vrstvy odstraněné ze „sintru“ po rozetření a homogenizaci v achátové třecí misce. Vzorky bentonitu z alteračního rozhraní byly z tělesa kompaktovaného bentonitu (cely č. 13 a 15) připraveny mechanicky po předcházejícím odstranění zbytků směsi práškového železa s korozními produkty. Po jejich homogenizaci byla u všech vzorků provedena dodatečná magnetická separace zbytků práškového železa.

Vybrané vzorky na speciální analýzy

V rámci této práce byly též provedeny vybrané speciální analýzy, resp. byla testována jejich použitelnost vzhledem k požadavkům na množství dostupného materiálu, náročnosti a očekávané výsledky. Na dvou vzorcích směsi částečně zreagovaného železného prášku s korozními produkty byla provedena analýza specifického povrchu tohoto materiálu metodou BET a DFT a rastrovací elektronová mikroskopie s cílem charakterizovat geometrii pórového prostoru po experimentu. Výchozím materiálem byla směs z cely č. 11 (půlroční série, 40 °C). Vzorky pro tuto analýzu nebyly po jejich vyschnutí jakkoliv upravovány, aby zůstal co možná nejvíce zachován jejich stav po experimentu.

Dva vzorky bentonitu (bentonit BaM použitý jako výchozí materiál pro přípravu kompaktovaných těles a bentonit z interakčního rozhraní z cely č. 11) byly předány na specializované pracoviště Mössbauerovské spektroskopie za účelem stanovení fází železa v bentonitu a určení převládajícího oxidačního stavu (+II, +III).

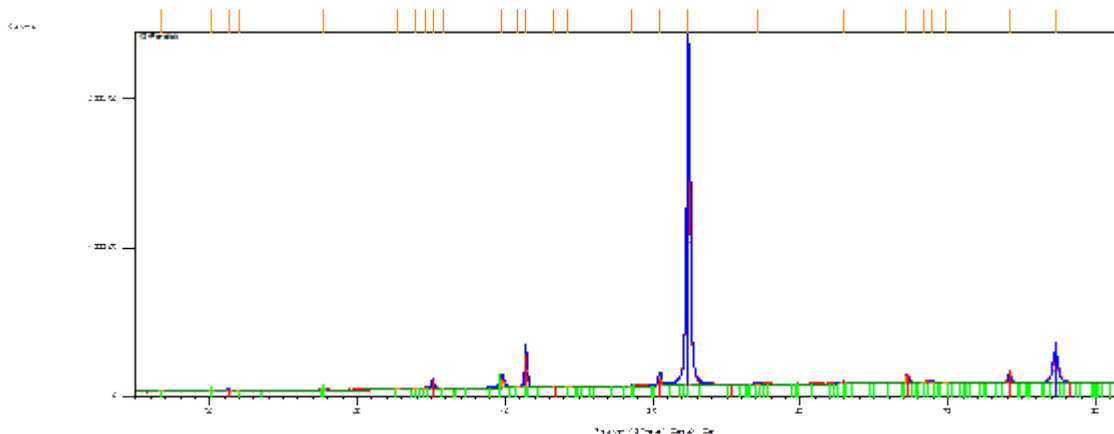
2.4 Výsledky analýz korozních/alteračních produktů

2.4.1 Analýzy ocelových disků

Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza vrstvy zachycené na povrchu ocelových disků, které v korozních celách sloužily jako nosič práškového železa. Na většině z nich byl po demontáži, vysušení a sejmutí případné vrstvy práškového železa identifikován světle šedý, případně šedohnědý povlak. Na několika discích ze série 487 a 340 dnů byly identifikovány rezavě hnědé skvrny, některé i většího plošného rozsahu. V prvním kroku byly analyzovány disky v podobě, v jaké byly vyjmuty z cel, a povlak nebyl z disku sejmut. V rámci této analýzy potvrdila rentgenová difrakce pouze přítomnost krystalických fází magnetitu a čukanovitu a v některých případech byly detekovány zatím neidentifikované fáze (viz Tab. 1). Příklad rentgenového difrakčního záznamu vybraného vzorku (disk z cely č. 12, série 487 dnů) je zobrazen na (Obr. 65).

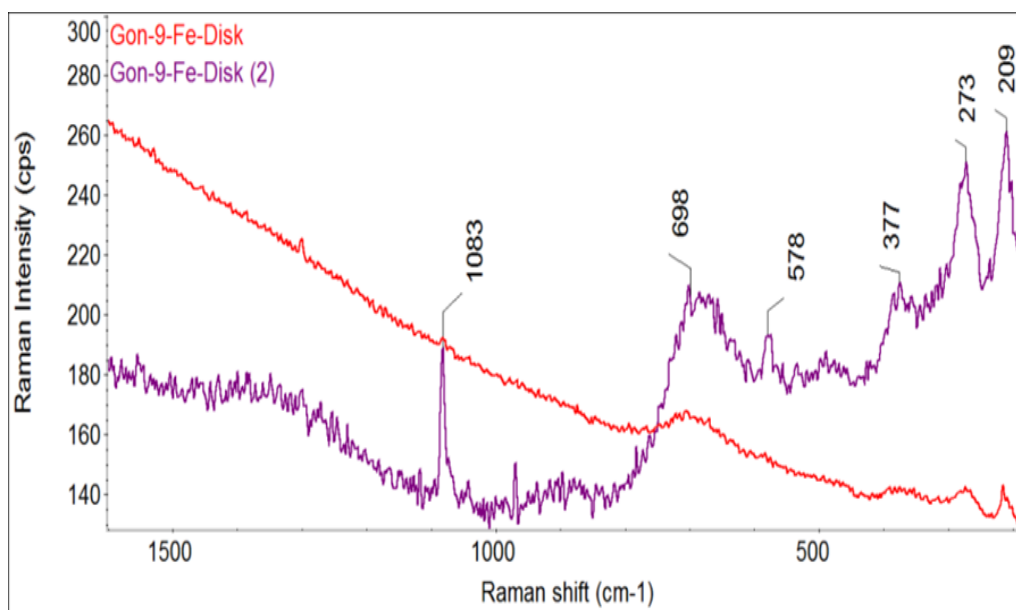
Tab. 1 Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Disk č.	Teplota	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série jeden rok				
9	LAB	-	+	-
5	40 °C	-	+	-
8	70 °C	+	+	-
Série 487 dnů				
10	LAB	-	+	?
6	40 °C	-	+	-
12	70 °C	+	+	-
Série půl roku (replik.)				
18	LAB	-	+	-
17	40 °C	-	+	-
16	70 °C	+	-	?
Série 340 dnů				
13	LAB	-	+	-
15	40 °C	-	+	-
14	70 °C	+	+	-

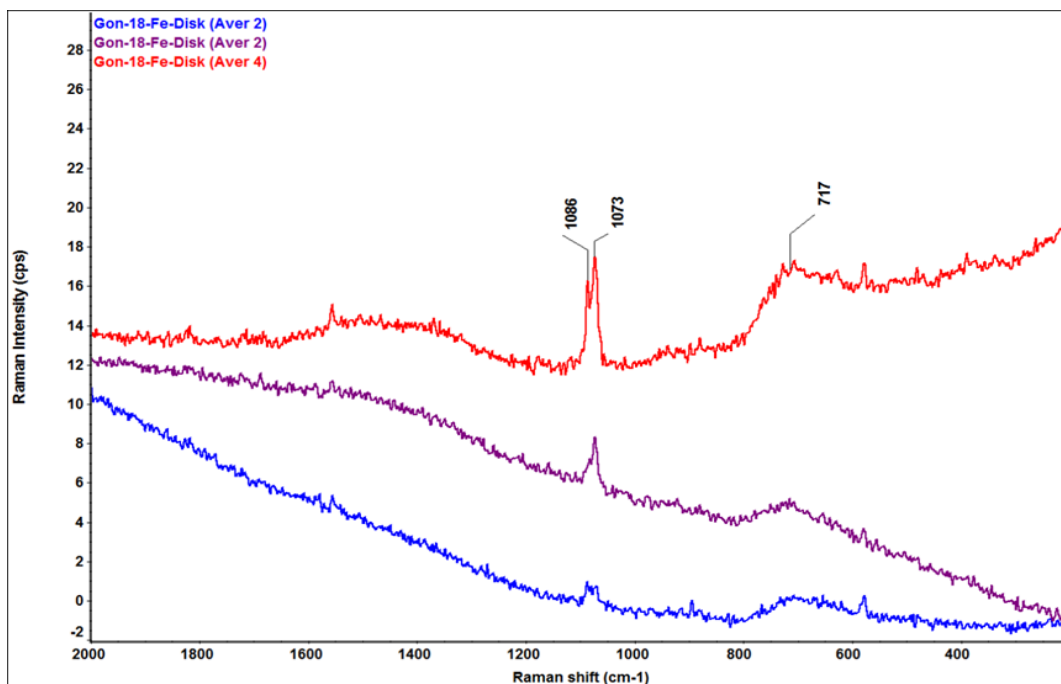


Obr. 65 Příklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely č. 12 (70 °C, série 487 dnů)

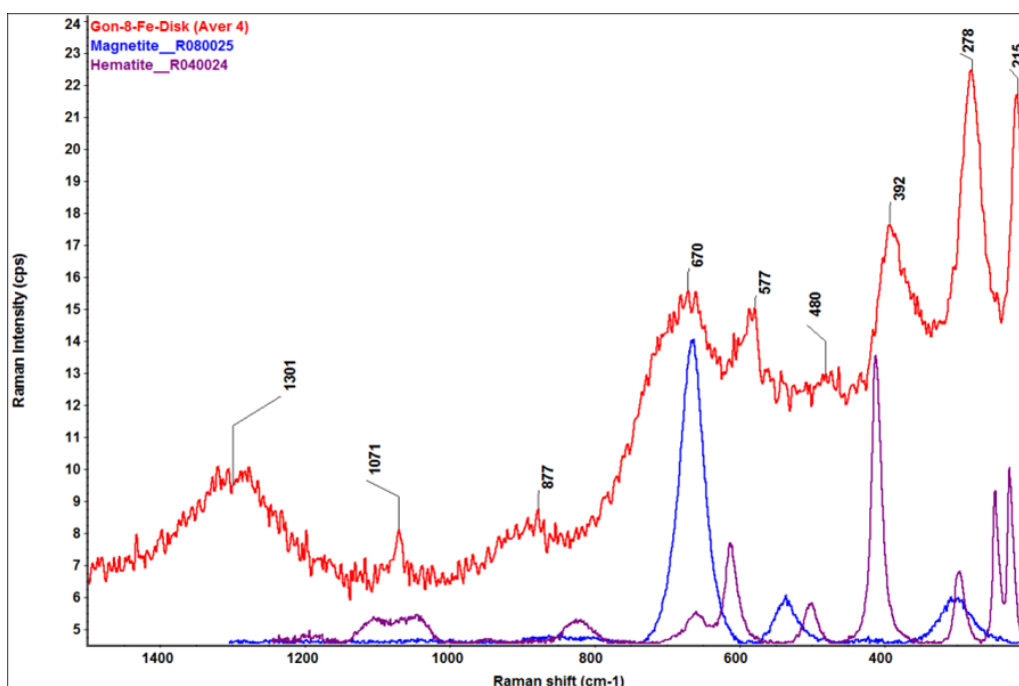
Ramanova analýza byla provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 785 a 532 nm. Stejně jako v předchozích případech (viz Gondolli et al. 2018), i u vzorků z roční série a replikace půlroční série byla pozorována nehomogenní distribuce korozních produktů na povrchu disků (např. Obr. 66 nebo Obr. 67) a také nízké intenzity signálů možných korozních produktů, které jsou často na úrovni šumu. Ze změřených spekter byly identifikovány dva dominantní korozní produkty – magnetit a uhlíčan, jímž je nejspíše opět čukanovit. V případě uhlíčanů je z některých záznamů patrné, že nemusí být přítomna pouze jediná uhlíčanová fáze (viz Obr. 67). V několika případech byly pozorovány pásy, které neodpovídají referenčním záznamům, ale vyskytují se blízko referenčních pásů hematitu nebo goethitu (např. Obr. 66). Na Obr. 68 je zobrazen záznam z měření vrstvy korozních produktů na disku z cely č. 8 (70 °C), v němž jsou přítomné pásy tvarem a relativní intenzitou odpovídající referenčním spektrům hematitu, avšak jsou mírně posunuty k nižším hodnotám Ramanova posunu. Hematit tak nelze s jistotou identifikovat, ale jeho přítomnost v korozní vrstvě je pravděpodobná.



Obr. 66 Spektra získaná ze vzorku ocelového disku z cely č. 9 (laboratorní teplota, roční série) dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1083 přísluší uhlíčanu, další označené pásy přísluší neidentifikovanému produktu (na základě srovnání s jinými měření lze spekulovat o hematitu)

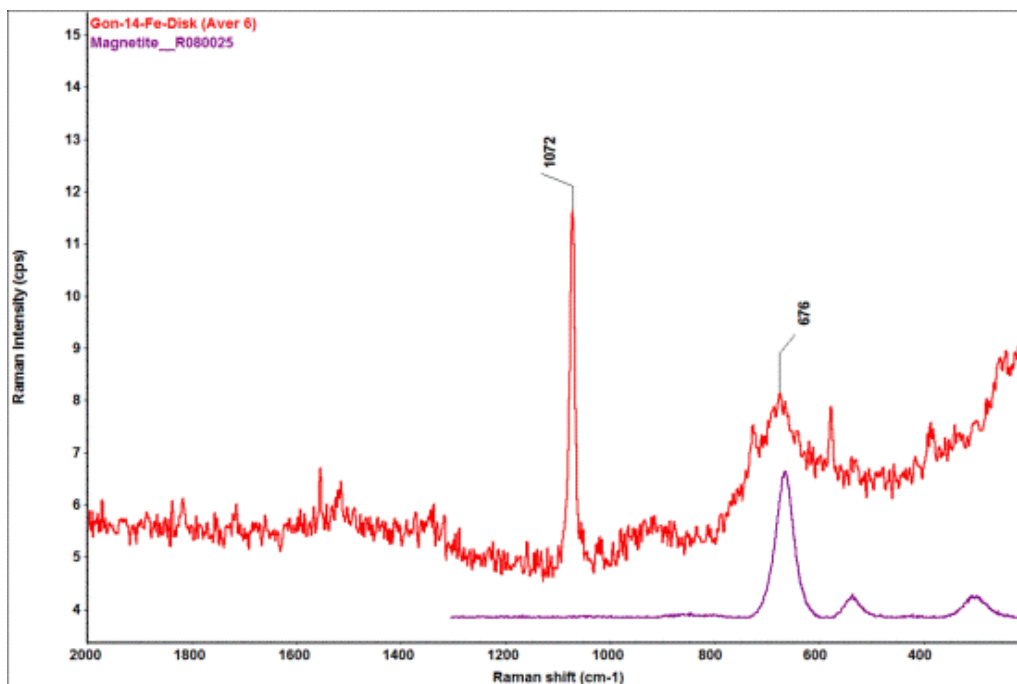


Obr. 67 Spektra získaná ze vzorku ocelového disku z cely č. 18 (laboratorní teplota, replikace půlroční série) dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pásky označené 1086 a 1073 mohou příslušet dvěma různým uhličitánům, pás označený 717 přísluší nejspíše magnetitu



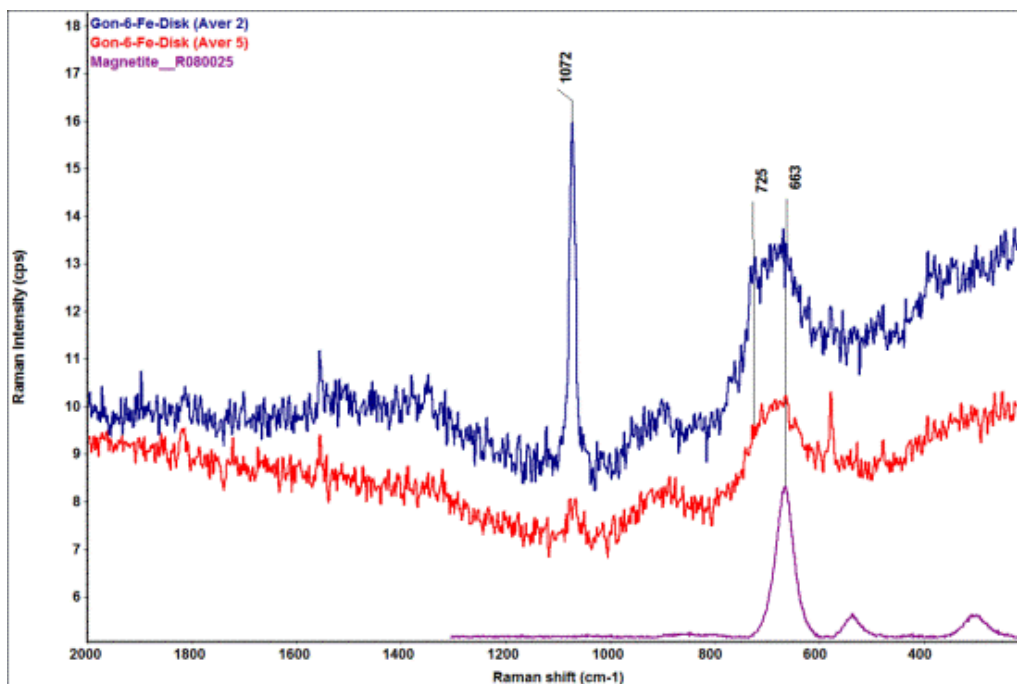
Obr. 68 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 8 (70 °C, roční série) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1071 odpovídá uhličitánu

Na vzorcích ocelových disků ze série 340 dnů byly identifikovány zejména uhličitany; nelze však určit, o jaké konkrétní uhličitany se jedná. Na základě dat z rentgenové difrakce by se dalo uvažovat o čukanovitu, v Ramanovských spektrech jsou nicméně výrazné pásky kolem 1072 a 1085 cm^{-1} , naznačující možný překryv více uhličitánových produktů. Na discích z cel za vyšší teploty (40 a 70 °C) byl dále identifikován magnetit (viz např. Obr. 69). U všech vzorků je však distribuce korozních produktů na ploše disků nehomogenní a intenzity jejich pásky jsou často nízké.



Obr. 69 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 14 (70 °C, série 340 dnů) s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu (pravděpodobně čukanovitu)

Také na vzorcích ocelových disků ze série 487 dnů byly identifikovány zejména uhličitaný; ani zde nelze určit, o jaké konkrétní uhličitaný se jedná. Na základě dat z rentgenové difrakce by se dalo uvažovat o čukanovitu, v Ramanovských spektrech jsou nicméně výrazné pásy kolem 1072 a 1085 cm^{-1} , naznačující možný překryv více uhličitanových produktů. Na discích z cel za vyšší teploty (40 a 70 °C) byl dále identifikován magnetit, na disku z cely při laboratorní teplotě je jeho přítomnost nejistá (průběh naměřených spekter plně neodpovídá referenčnímu spektru magnetitu, toto bylo pozorováno i u disku z cely při 40 °C, viz např. Obr. 70). U všech vzorků je opět distribuce korozních produktů na ploše disků nehomogenní a intenzity jejich pásů jsou často nízké.



Obr. 70 Detailní porovnání spekter získaných ze vzorku ocelového disku z cely č. 6 (40 °C, série 487 dnů) s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu (pravděpodobně čukanovit), pás označený 663 přísluší magnetitu, ale průběh spekter vzorku plně neodpovídá referenčnímu spektru magnetitu

2.4.2 Analýzy práškového železa/“sintru“

Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza práškového materiálu, případně pevného vzorku. U všech vzorků bylo potvrzeno, že jsou tvořené značným množstvím železa a obsah krystalických korozních produktů je nízký. Z krystalických korozních produktů byl ve vzorcích identifikován magnetit a čukanovit (u vzorků ze sérií při teplotě 70 °C, v případě čukanovitu i v dlouhodobých sériích jeden rok a 487 dnů při 40 °C). U vzorků „sintru“ (70 °C) byly na straně kontaktu s bentonitem identifikovány zbytky bentonitu a v některých případech siderit (série jeden rok a série půl roku).

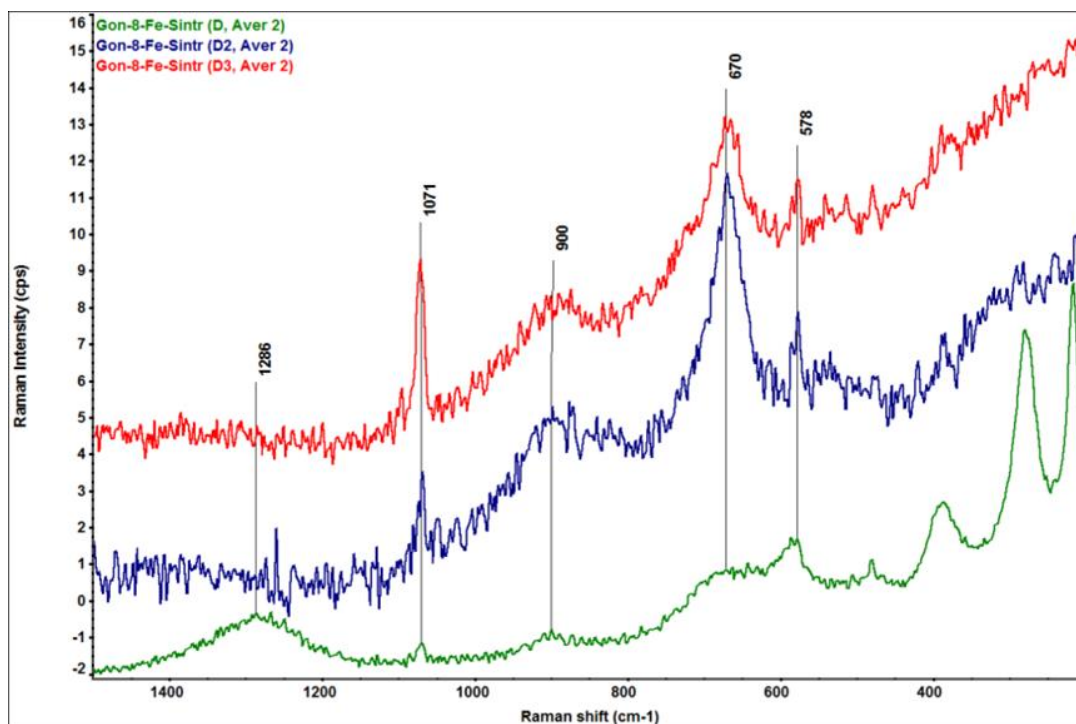
Tab. 2 Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série jeden rok					
9	LAB	++	-	-	?
5-strana k disku	40 °C	++	-	-	-
5-strana k bentonitu	40 °C	++	-	+	-
8-strana k disku	70 °C	++	++	+	-
8-strana k bentonitu	70 °C	++	-	-	siderit, zbytky bentonitu

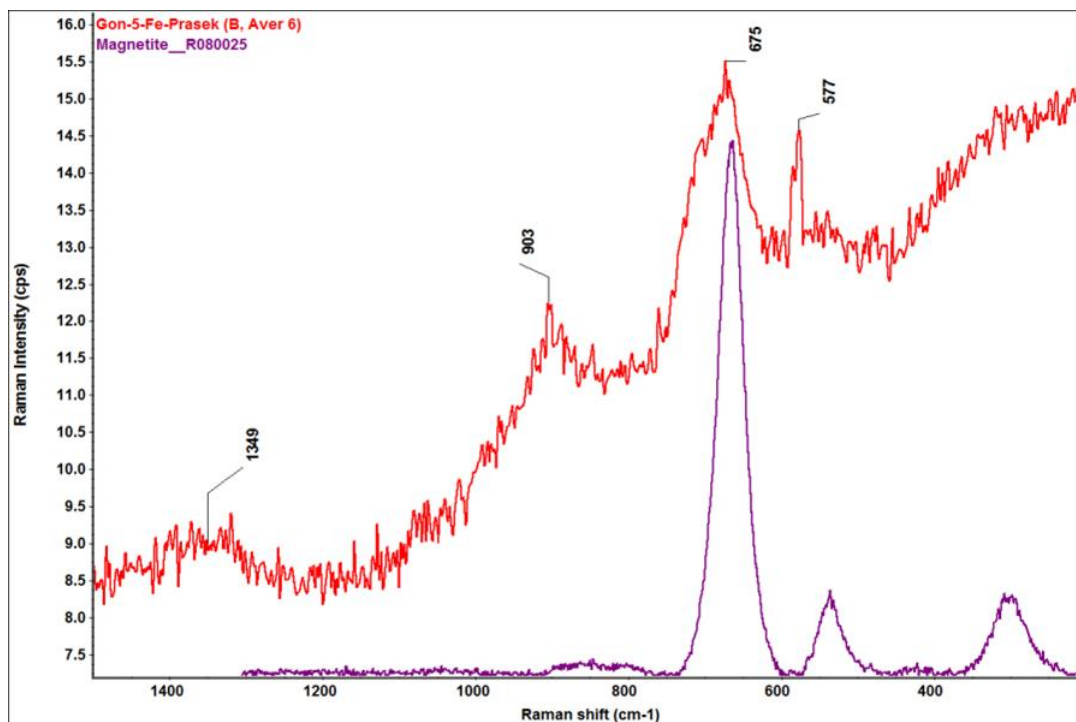
Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série 487 dnů					
10	LAB	++	-	-	-
6-strana k disku	40 °C	++	-	+	-
6-strana k bentonitu	40 °C	++	-	-	-
12-strana k bentonitu	70 °C	++	-	-	zbytky bentonitu
Série půl roku (replik.)					
18	LAB	++	-	-	?
17-strana k disku	40 °C	++	-	-	?
17-strana k bentonitu	40 °C	++	-	-	?
16-strana k disku	70 °C	+	+	+	-
16-strana k bentonitu	70 °C	+	-	-	zbytky bentonitu
Série 340 dnů					
13	LAB	++	-	-	-
15-strana k disku	40 °C	++	-	-	-
15-strana k bentonitu	40 °C	++	-	-	-
14-strana k disku	70 °C	++	+	+	
14-strana k bentonitu	70 °C	++	-	-	zbytky bentonitu
Série půl roku					
3-strana k disku	70 °C	++	+	+	
3-strana k bentonitu	70 °C	++	-	-	siderit

Ramanova analýza byla provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 785 a 532 nm. Kde to bylo možné, byly k analýzám předány celistvé vzorky s identifikací příslušné strany kontaktu (s ocelovým diskem či s bentonitem) a byla měřena spektra na obou těchto stranách. U vzorků z roční série a replikace půlroční série byla opět pozorována nehomogenní distribuce korozních produktů na povrchu, a to jak v ploše (např. Obr. 71, Obr. 74), tak s ohledem na konkrétní stranu celistvého vzorku (Obr. 72 a Obr. 73, Obr. 74 a Obr. 75). Navíc se ukázalo, že v různých bodech měření je zastoupení jednotlivých produktů různé (např. Obr. 71). Nejčastěji zastoupenými produkty jsou magnetit, uhličitany (čukanovit) a v některých případech lze předpokládat i hematit (Obr. 71). Nepodařilo se však prokázat, že by jedna konkrétní strana celistvého vzorku byla nějak výrazně obohacena o konkrétní korozní produkt, či se v ní tento produkt nevyskytoval. U vzorku z cely č. 18 (laboratorní teplota, replikace půlroční série), jenž byl dodán k analýze v práškové podobě

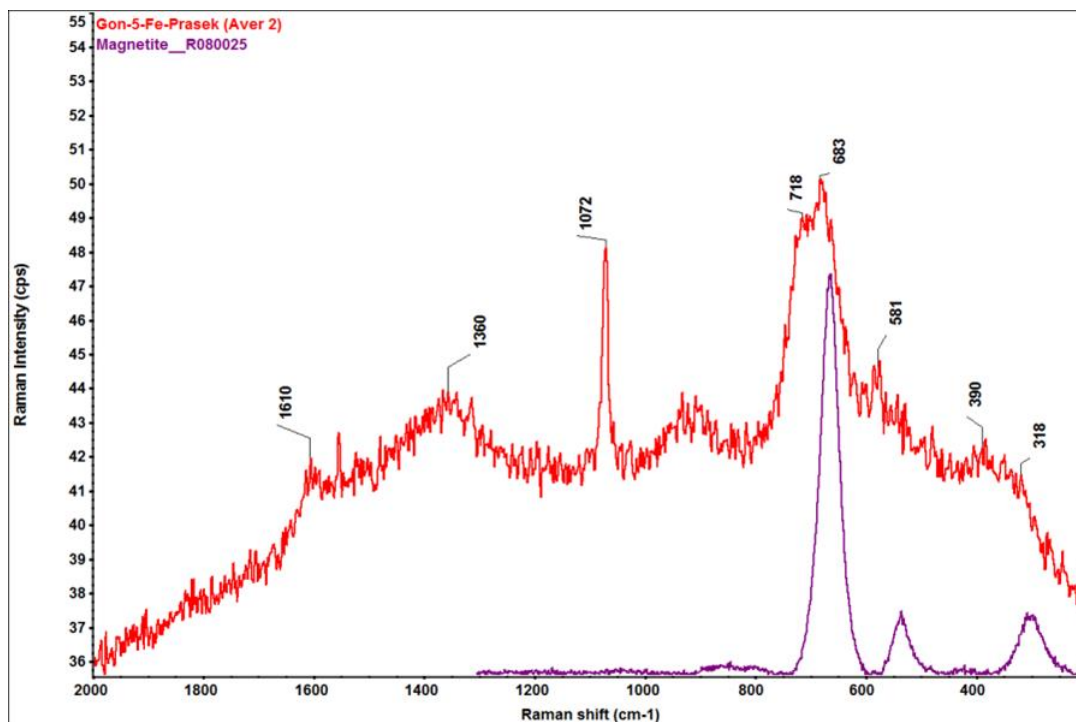
nebyly detekovány žádné korozní produkty. Také v některých bodech měření u ostatních vzorků byla situace obdobná.



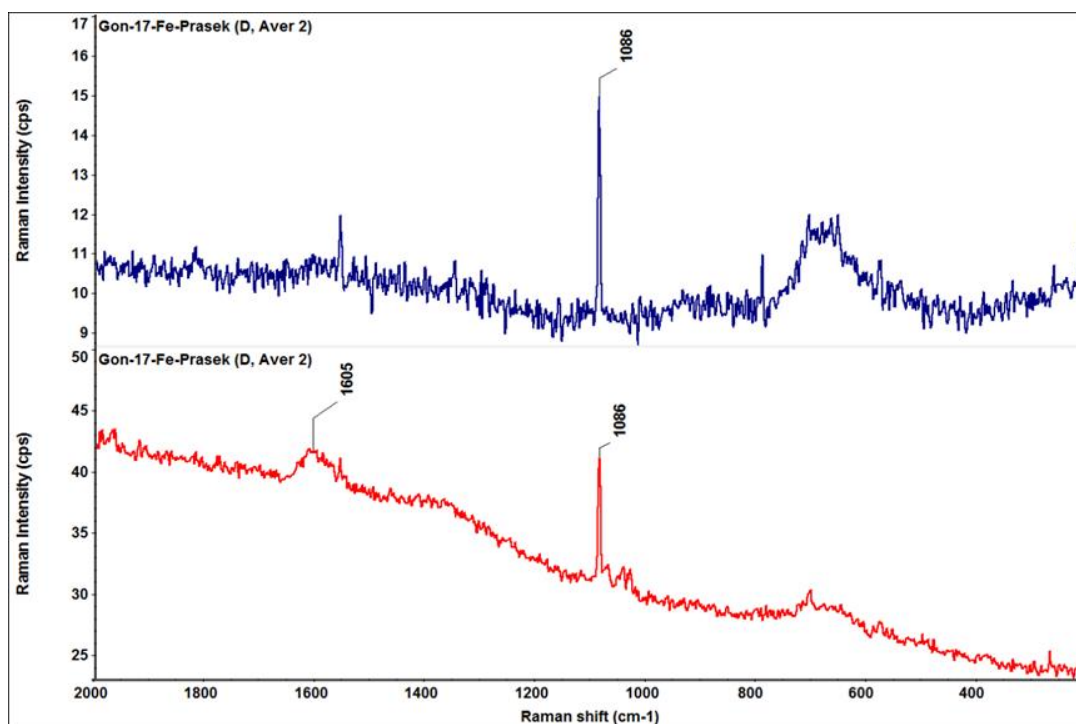
Obr. 71 Spektra získaná ze vzorku „sintru“ z cely č. 8 (70 °C, roční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1071 přísluší uhlíčitanu, pás označený 670 přísluší magnetitu. Zeleně zobrazené spektrum naznačuje možnou přítomnost hematitu



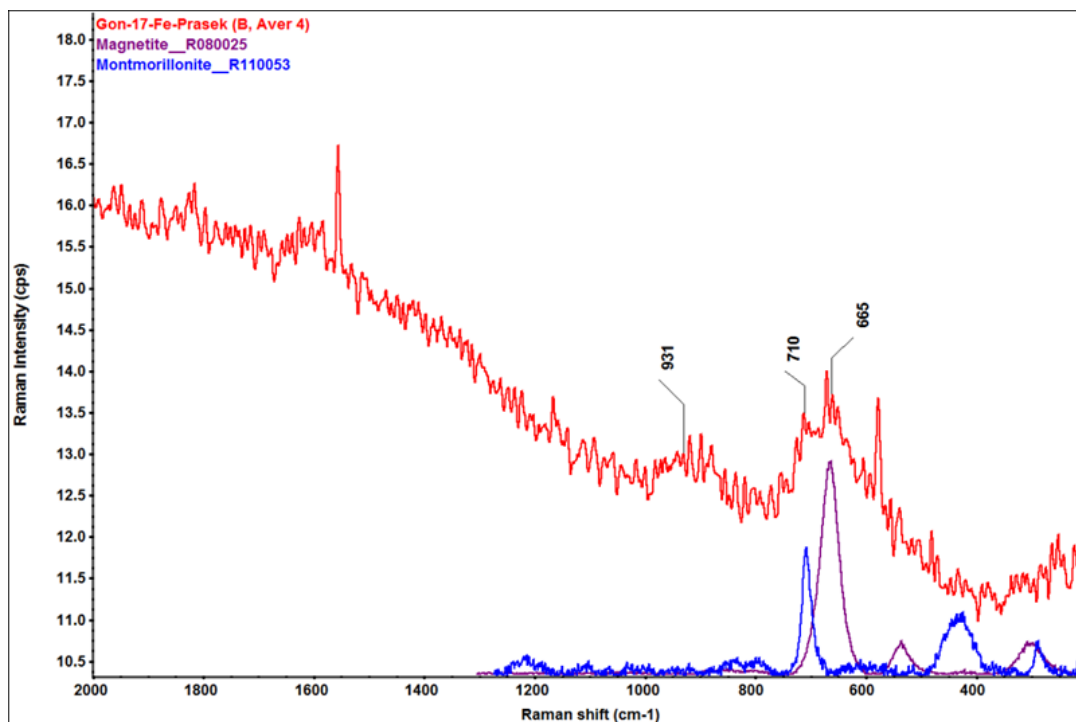
Obr. 72 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 5 (40 °C, roční série), strana kontaktu s bentonitem, s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)



Obr. 73 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 5 (40 °C, roční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, s referenčním spektrem magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info). Pás označený 1072 přísluší uhličitanu (nejspíše čukanovit)

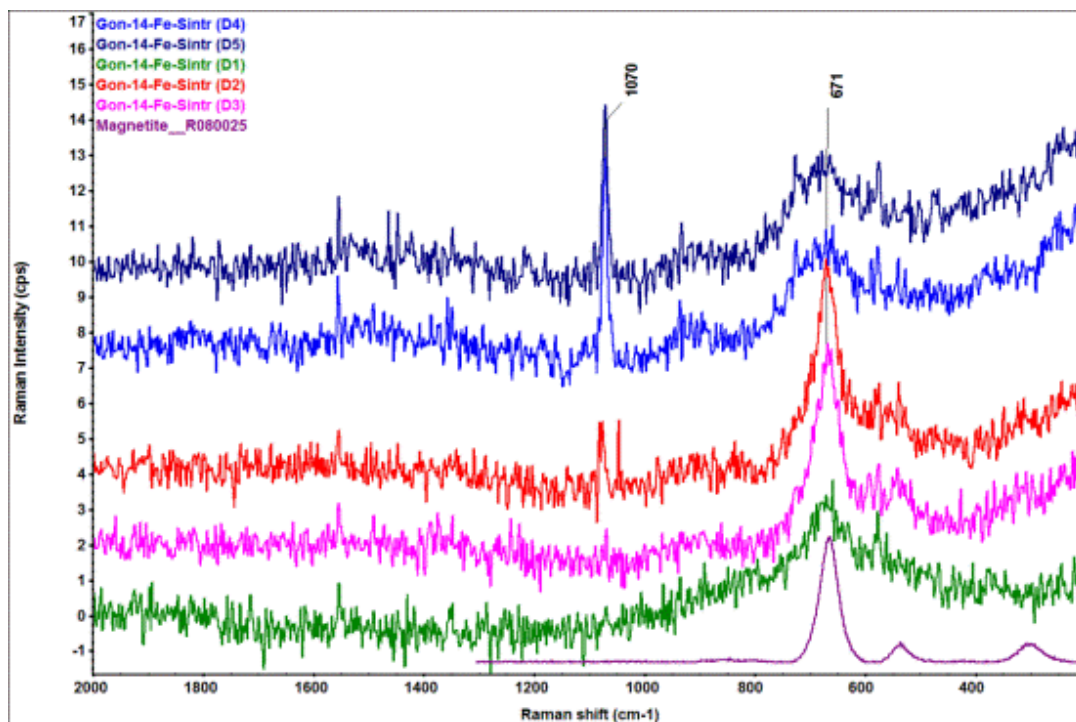


Obr. 74 Spektra získaná ze vzorku práškového železa z cely č. 17 (40 °C, replikace půlroční série), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1086 přísluší uhličitanu



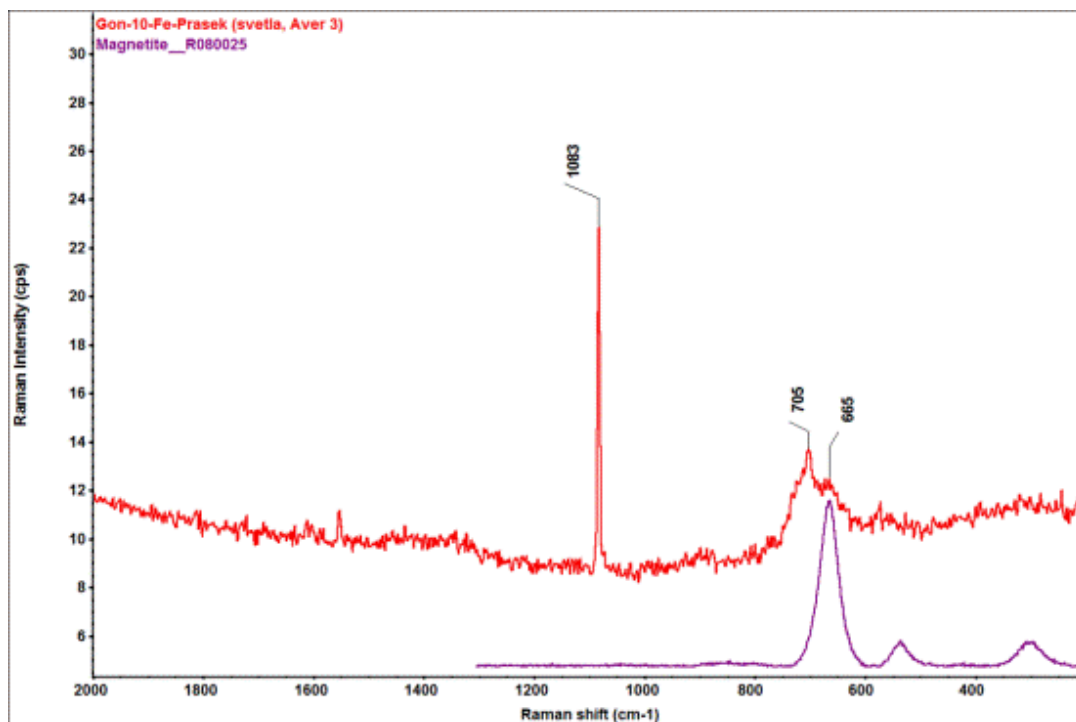
Obr. 75 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku práškového železa z cely č. 17 (40 °C, replikace půlroční série), strana kontaktu s bentonitem, s referenčními spektry magnetitu a montmorillonitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)

Na vzorcích práškového železa ze série 340 dnů byly identifikovány obdobné fáze, jako u většiny ostatních vzorků. V případě vzorku z cely při laboratorní teplotě lze uhličitán zachycený v jednom bodě na jedné ze stran vzorku identifikovat jako siderit, v dalších bodech však byla získána spektra bez viditelných pásů, což opět značí nerovnoměrnou distribuci korozních produktů. Na dalších dvou vzorcích z cel při zvýšené teplotě (40 a 70 °C) byla na straně kontaktu s bentonitem spektra výrazně rušena fluorescenčním pozadím, na straně kontaktu s ocelovým diskem byly poté ve vzorku z cely při 70 °C identifikovány uhličitany a magnetit (Obr. 76), ve vzorku z cely při 40 °C je přítomnost magnetitu nejistá a uhličitany nebyly detekovány.

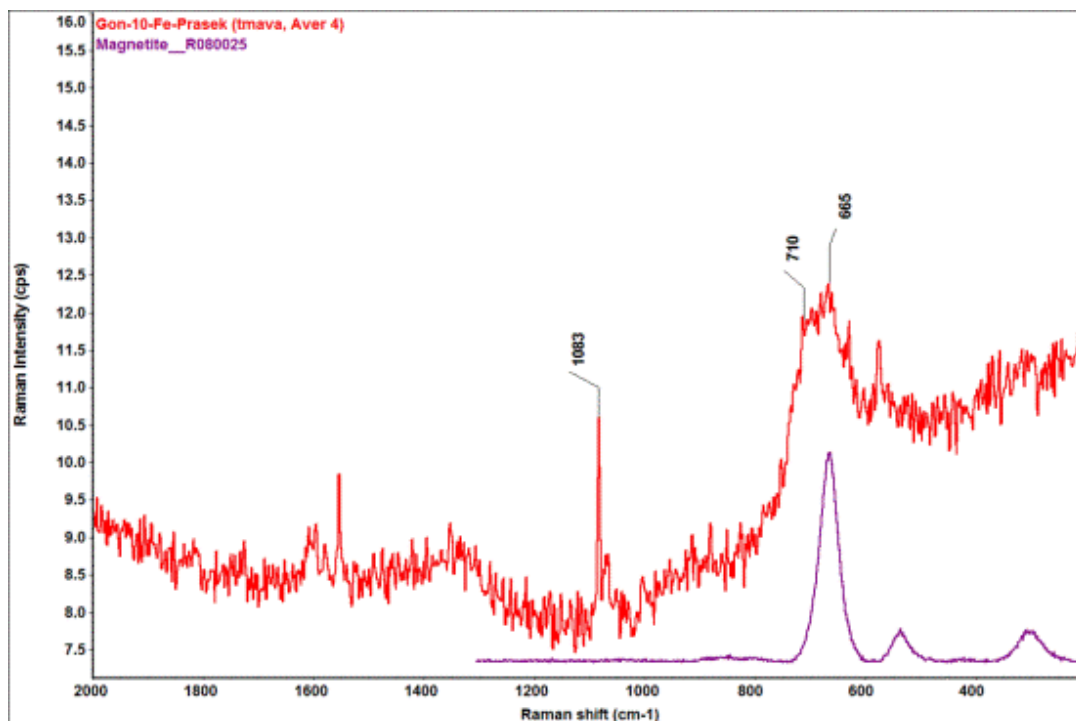


Obr. 76 Spektra získaná ze vzorku „sintru“ z cely č. 14 (70 °C, série 340 dnů), strana kontaktu s ocelovým diskem, dokládající nehomogenitu distribuce korozních produktů. Pás označený 1070 přísluší uhličitanu, pás označený 671 přísluší magnetitu. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)

Na vzorcích práškového železa ze série 487 dnů byly ve vzorku z cely při laboratorní teplotě identifikovány jak uhličitan, tak magnetit, a to na obou stranách vzorku (kontakt s ocelovým diskem i bentonitem), strany se liší pouze relativním zastoupením uhličitanu a magnetitu (viz Obr. 77 a Obr. 78). Ve vzorku z cely při teplotě 40 °C byla na obou stranách pozorována výraznější přítomnost magnetitu. Vzorek z cely při teplotě 70 °C byl analyzován pouze na straně kontaktu s bentonitem (vzhledem k charakteru vzorku) a s ohledem na intenzivní fluorescence se nepodařilo naměřit smysluplná spektra.



Obr. 77 Spektrum získané ze vzorku práškového železa z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů), strana kontaktu s bentonitem. Pás označený 1083 přísluší uhličitanu, pás označený 665 přísluší magnetitu, pás označený 705 nelze jednoznačně přiřadit. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)



Obr. 78 Spektrum získané ze vzorku práškového železa z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů), strana kontaktu s ocelovým diskem. Pás označený 1083 přísluší uhličitanu, pás označený 665 přísluší magnetitu, pás označený 710 nelze jednoznačně přiřadit. Pro srovnání zobrazeno referenční spektrum magnetitu z databáze RRUFF (www.ruff.info)

2.4.3 Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní

Metodou rentgenové difrakce (na přístrojích PANalytical XPertPRO MPD (PANalytical, B. V., Almelo, The Netherlands) byla provedena analýza práškového materiálu, připraveného jednak z bentonitu zachyceného na „sintrových“ vzorcích (vzorky z cel při 70 °C, č. 8, 12, 14 a 16) a jednak z materiálu mechanicky sejmutého z kompaktovaného bentonitu. U všech vzorků bentonitu byla během přípravy pozorována kontaminace nezreagovanými/částečně zreagovanými částicemi železa, a proto byla provedena magnetická separace částic ještě před difrakční analýzou. V případě roční série byl navíc analyzován i vzorek bentonitu z cely č. 8 (70 °C, roční série) z opačné strany ke koroznímu rozhraní (tedy ze strany sycení korozní cely), jež bylo vizuálně odlišné od ostatních obdobných rozhraní (viz Obr. 2 a Obr. 6). Ve všech analyzovaných vzorcích z roční série a replikace půlroční série byl identifikován zejména směsný uhličitán obsahující ve struktuře Fe, ale vzhledem k tomu, že i ve výchozím bentonitu BaM jsou přítomné uhličitany (včetně sideritu), je přisouzení vzniku identifikovaného uhličitánu čistě probíhajícím procesům v experimentálním systému problematické, neboť byla provedena pouze kvalitativní analýzy (tedy stanovení přítomnosti). Jiné krystalické fáze, které by bylo možné spojit s probíhajícím korozně-alteračním procesem identifikovány nebyly. Pro srovnání je uveden příklad záznamu z replikace půlroční série (cela č. 16, 70 °C, Obr. 79), kdy v původní půlroční sérii (cela č. 3, 70 °C, Obr. 80) byl identifikován illit a dolomit. V případě analýzy bentonitu ze sytící strany korozní cely č. 8 (70 °C, roční série) nebyly identifikovány žádné krystalické fáze, o nichž by bylo možné prohlásit, že se ve výchozím bentonitu BaM nevyskytují a lze je přisoudit probíhajícím procesům v experimentálním systému. Porovnání difrakčních záznamů tohoto vzorku bentonitu s bentonitem z interakčního rozhraní z téže cely je uvedeno na Obr. 81. Také v analyzovaných vzorcích ze série 340 a 487 dnů byl identifikován zejména směsný uhličitán obsahující ve struktuře Fe – stejně jako u jiných vzorků z ostatních sérií. Illit byl identifikován v záznamu vzorku z cely č. 10 (série 487 dnů, laboratorní teplota) a ve dvou záznamech (vz. z cely č. 10 (série 487 dnů) a č. 13 (série 340 dnů), obě za laboratorní teploty) byl identifikován kalcit (Obr. 82 a Obr. 83). Ve srovnání s předchozími vzorky se tak ukazuje, že některé krystalické fáze, které byly identifikovány v různých vzorcích napříč sériemi (např. illit, kalcit, dolomit) nemusí nutně být výsledkem procesů v experimentálním systému, ale spíše mohou být přirozeně se vyskytující minerály v bentonitu a jejich přítomnost v jedněch vzorcích (a nepřítomnost v jiných) může být dána heterogenitou výchozího bentonitu BaM.

Tab. 3 Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Uhličitany, jiné fáze
Série jeden rok				
9	LAB	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
5	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
8	70 °C	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
Série 487 dnů				
10	LAB	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe; illit, kalcit
6	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Uhličitany, jiné fáze
12	70 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
Série půl roku (replik.)				
18	LAB	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
17	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
16	70 °C	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
Série 340 dnů				
13	LAB	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe; kalcit
15	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
14	70 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe

UJV Gondolli 16 bent

 03-0014 (D) - Montmorillonite - MgO·Al₂O₃·5SiO₂·xH₂O

 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂

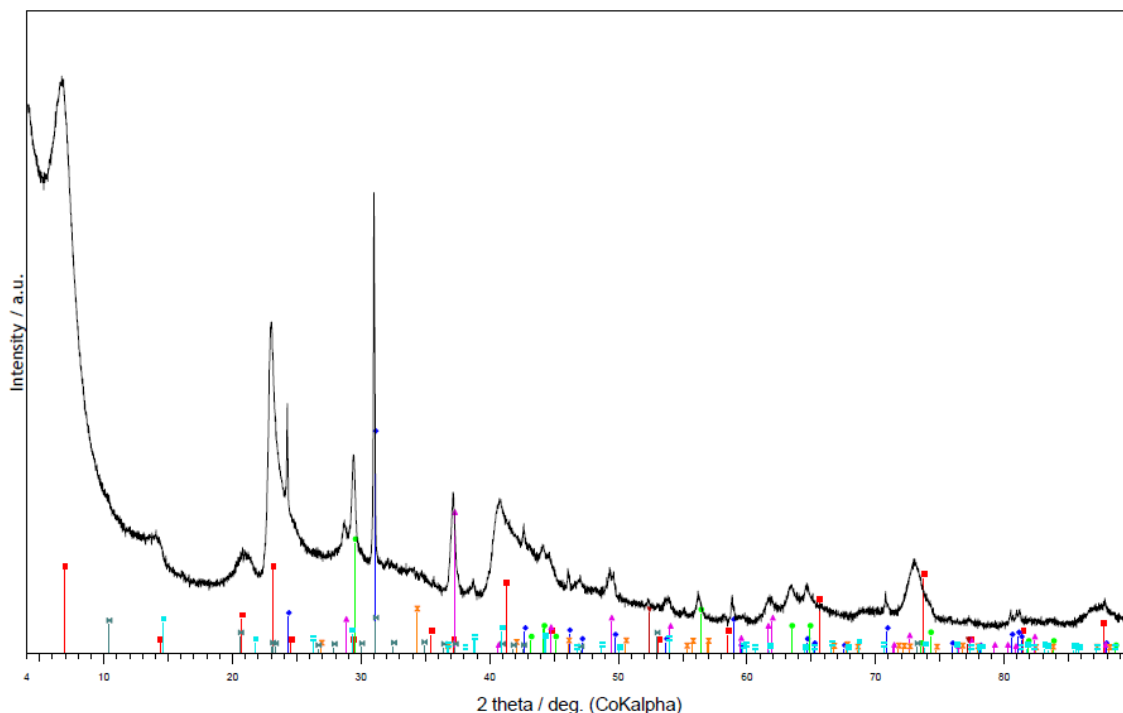
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂

 80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - Ca_{0.1}Mg_{0.33}Fe

06-0696 (*) - Iron, syn - Fe

 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃

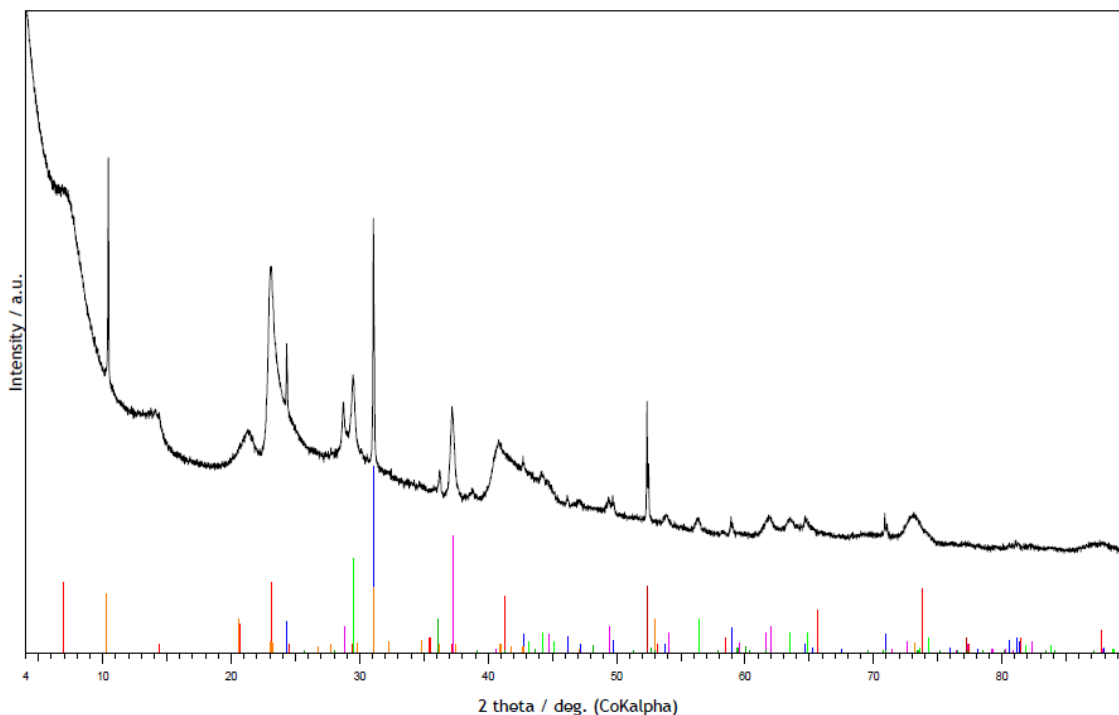
 26-0911 (I) - Illite-2 ITM RG1 [NR] - (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

 72-1673 (C) - Cronstedtite - Fe₃FeSiO₄(OH)₅


Obr. 79 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 16 (70 °C, replikace půlroční série)

UJV Gondolli 3 bent
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2

80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - $Ca_0.1Mg_0.33Fe_0.57(CO_3)$
 06-0696 (*) - Iron, syn - Fe
 26-0911 (I) - Illite-2 ITM RG1 [NR] - $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
 36-0426 (*) - Dolomite - $CaMg(CO_3)_2$

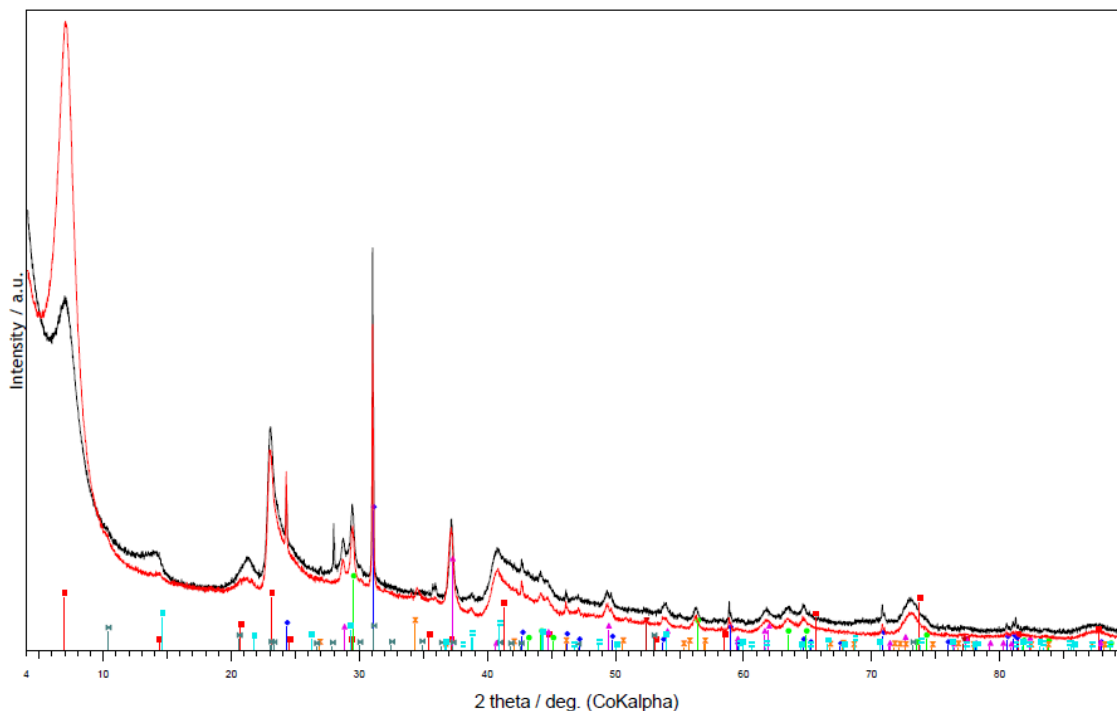


Obr. 80 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 3 (70 °C, půlroční série)

UJV Gondolli 8 bent
 UJV Gondolli 8 bent neexp
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2

21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2
 80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - $Ca_0.1Mg_0.33Fe$
 06-0696 (*) - Iron, syn - Fe
 05-0586 (*) - Calcite, syn - $CaCO_3$

26-0911 (I) - Illite-2 ITM R01 [NR] - $(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$
 72-1673 (C) - Cronstedtite - $Fe_3FeSi_4(OH)_5$



Obr. 81 Rentgenové difrakční záznamy práškového bentonitového vzorku z cely č. 8 (70 °C, roční série). Záznam „8 bent neexp“ je vzorek ze strany sycení korozní cely, záznam „8 bent“ je vzorek z interakčního rozhraní po magnetické separaci částic

UJV Gondolli 10 bent

 03-0014 (D) - Montmorillonite - MgO·Al₂O₃·5SiO₂·xH₂O

 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂

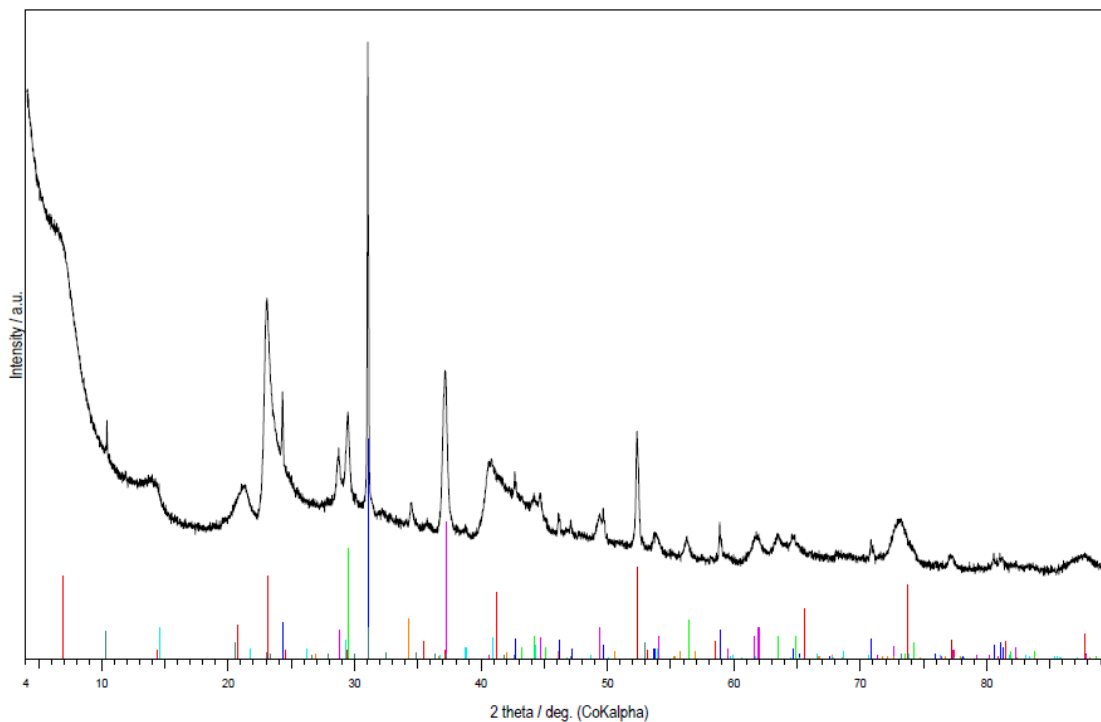
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂

 80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - Ca_{0.1}Mg_{0.33}Fe

06-0696 (*) - Iron, syn - Fe

 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃

 26-0911 (I) - Illite-2 ITM RG1 [NR] - (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

 72-1673 (C) - Cronstedtite - Fe₃FeSiO₄(OH)₅


Obr. 82 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 10 (laboratorní teplota, série 487 dnů)

UJV Gondolli 13 bent

 03-0014 (D) - Montmorillonite - MgO·Al₂O₃·5SiO₂·xH₂O

 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂

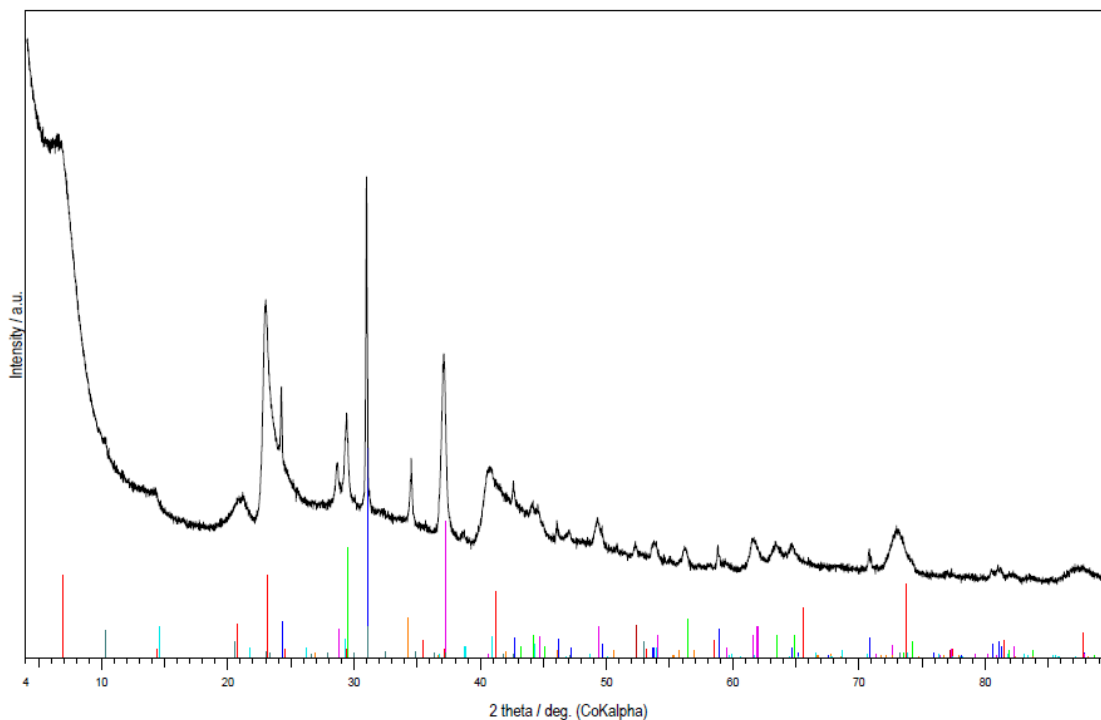
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO₂

 80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - Ca_{0.1}Mg_{0.33}Fe

06-0696 (*) - Iron, syn - Fe

 05-0586 (*) - Calcite, syn - CaCO₃

 26-0911 (I) - Illite-2 ITM RG1 [NR] - (K,H₃O)Al₂Si₃AlO₁₀(OH)₂

 72-1673 (C) - Cronstedtite - Fe₃FeSiO₄(OH)₅


Obr. 83 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 13 (laboratorní teplota, série 340 dnů)

Pozn.: v difrakčních záznamech na Obr. 79 až Obr. 83 (s výjimkou Obr. 80) je uveden též minerál cronstedtit (sv. modrou barvou) – tato fáze byla do vyhodnocení zahrnuta jako potenciální alterační produkt na základě její pozitivní identifikace v jiných typech korozních experimentů, kdy byl v systému přítomen křemík a také proto, že silikáty Fe jsou zahrnuté v geochemickém modelu (cronstedtit a greenalit, což jsou trioktaedrické členy stejné skupiny jílových minerálů – kaolin-serpentin a liší se obsahem Fe ve struktuře). Jak je však patrné z prezentovaných záznamů, přítomnost cronstedtitu jako krystalické fáze nelze v žádném ze záznamů potvrdit.

2.5 Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) bentonitu z rozhraní bentonit-práškové železo

Cílem tohoto stanovení bylo určit kationtovou výměnnou kapacitu (CEC) bentonitu alterovaného korozními produkty – celkovou CEC, obsazení výměnných míst majoritními kationty (Na, K, Ca, Mg) a vyměněné Fe (očekávané jako Fe^{2+} na výměnných pozicích). Vzhledem k povaze materiálu (vyschlý kompaktní bentonit s inkorporovanými částicemi práškového železa a korozními produkty) byly pro každou experimentální celou připraveny vzorky bentonitu v jednom exempláři následujícím postupem (veškeré operace byly prováděny v rukavicovém boxu v argonové atmosféře):

- Vzorky bentonitu z rozhraní bentonit/“sintrované“ práškové železo (cela č. 8, 12, 14 a 16; 70 °C) byly odebrány z vyschlé vrstvy oddělené z kompaktního bentonitu při demontáži spolu se „sintrem“. Bentonit byl poté rozetřen v achátové třecí misce najemno, přesypán do vzorkovací kyvety a pomocí zmagnetizovaného nástroje z něho byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.
- Vzorky bentonitu z rozhraní ze zbývajících cel (cela č. 5, 6, 9, 10, 13, 15, 17 a 18) byly z povrchu kompaktního bentonitu mechanicky seškrábány skalpelem po předchozím odstranění zbytků směsi práškového železa s korozními produkty. Takto připravený jemnozrný materiál byl poté přesypán do vzorkovacích kyvet a pomocí zmagnetizovaného nástroje z něho byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.

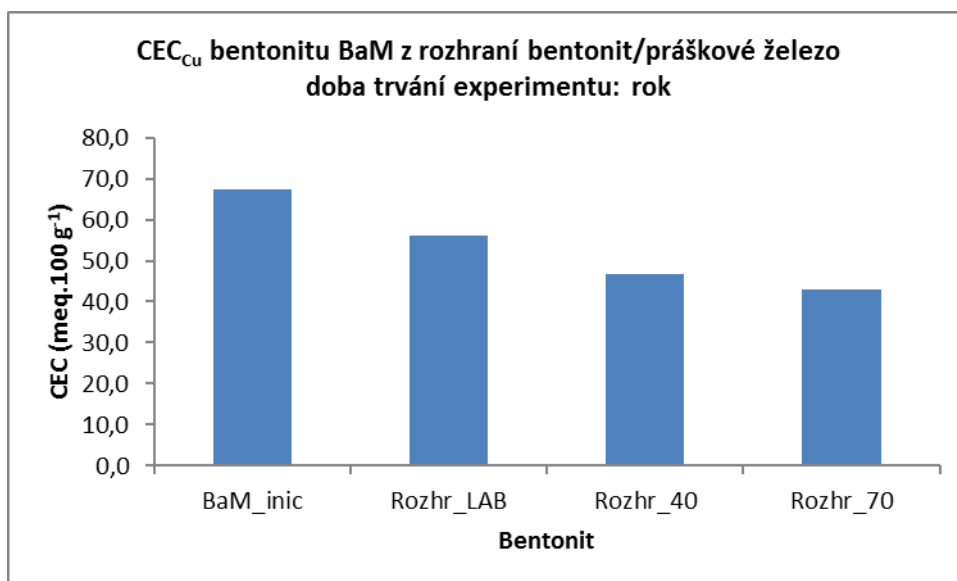
Z takto připravených vzorků byly posléze odebrány vzorky pro mineralogickou rentgenovou difrakční analýzu a předány na specializované pracoviště. Zbýlé množství bylo kvantitativně převedeno do předem zvážených centrifugačních kyvet pro vlastní stanovení CEC a po jejich těsném uzavření byly všechny zváženy na analytických vahách a vráceny do boxu. Poté byl proveden výpočet přídatku Cu-trieny a bylo provedeno vlastní stanovení CEC vycházející z certifikované metodiky „Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem“ (Červinka 2014, SÚJB/ONRV/15452/2014). Současně se vzorky z korozního experimentu byly analyzovány i dvě trojice vzorků referenčních materiálů – výchozího bentonitu BaM a jílového standardu SAz-1 nebo SWy-2 (dodavatel The Clay Minerals Society, USA), pro něž jsou známy hodnoty CEC z předcházejících stanovení. Po separaci kapalné fáze centrifugací byly z kyvet odebrány vzorky roztoků pro následná stanovení celkového železa, mědi a hlavních kationtů (Na, K, Ca, Mg). Stanovení celkového železa v roztoku následovalo okamžitě po odběru vzorků po centrifugaci (všechny operace zahrnující třepání a separaci fází již byly prováděny v normální atmosféře mimo rukavicový box). Současně se stanovením CEC bylo provedeno stanovení

přirozené vlhkosti u referenčních materiálů a u reprezentativních vzorků z rozhraní (podíl připraveného práškového vzorku) bylo provedeno stanovení zbytkové vlhkosti. Ze získaných dat z analýz byly následně vypočteny hodnoty celkové CEC a určeno obsazení iontovýmenného komplexu. V následující Tab. 4 jsou uvedeny hodnoty CEC určené jednak z rozdílu koncentrace mědi v roztoku před a po výměně (CEC_{Cu}) a také hodnoty CEC vypočtené ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca a Mg) (CEC_{Sum}). Pro všechny vzorky bentonitu s výjimkou referenčních (výchozí BaM, SAz-1 a SWy-2) se jedná o hodnoty z jednoho stanovení (z důvodu omezeného množství materiálu). Na následujících obrázcích Obr. 84 až Obr. 87 jsou hodnoty CEC_{Cu} pro vzorky bentonitu vyjádřeny graficky.

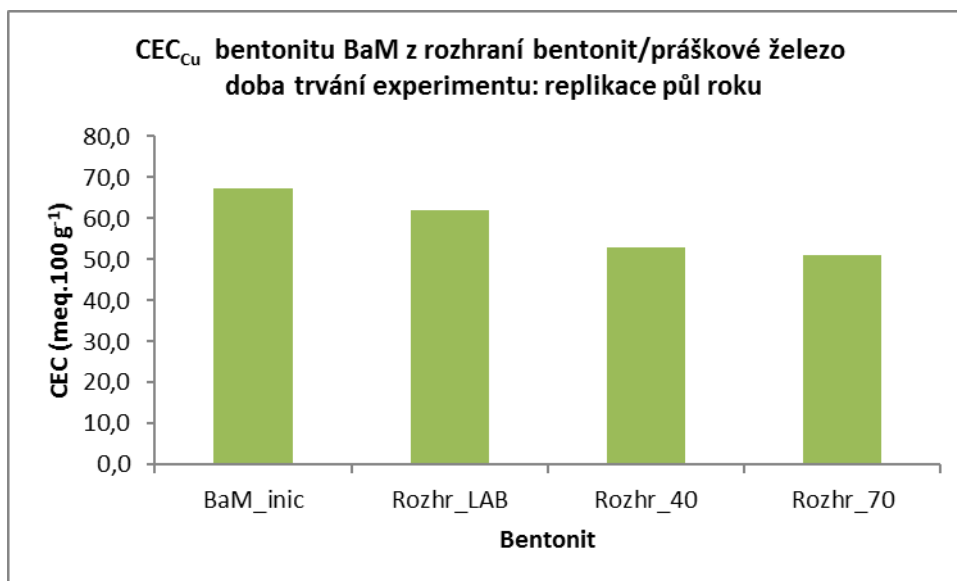
Tab. 4 Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-trienem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{Sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	CEC_{Cu} [meq.100 g ⁻¹]	CEC_{Sum} [meq.100 g ⁻¹]	Pozn.
Série jeden rok				
9	LAB	56,2	59,3	jedno stanovení
5	40 °C	46,6	47,2	jedno stanovení
8	70 °C	43,0	42,3	jedno stanovení
Série půl roku (replik.)				
18	LAB	62,1	65,5	jedno stanovení
17	40 °C	52,8	56,0	jedno stanovení
16	70 °C	51,1	51,5	jedno stanovení
Referenční vzorky				
Výchozí BaM	-	67,4	70,4	průměrné hodnoty
SAz-1	-	132,6	120,8	průměrné hodnoty
Série 487 dnů				
10	LAB	48,7	47,3	jedno stanovení
6	40 °C	43,6	39,2	jedno stanovení
12	70 °C	49,4	48,1	jedno stanovení
Série 340 dnů				
13	LAB	55,9	58,2	jedno stanovení
15	40 °C	45,5	43,3	jedno stanovení

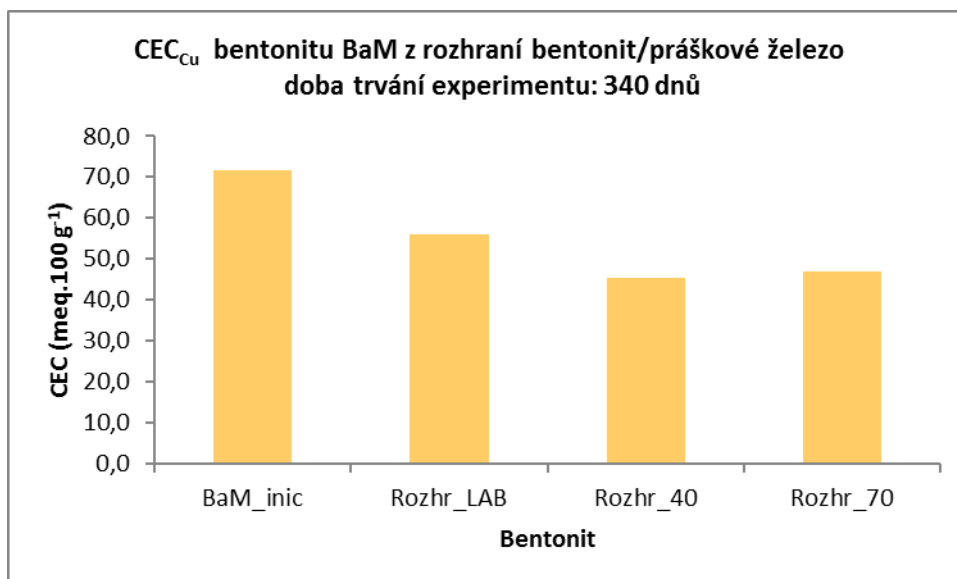
Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	CEC _{Cu} [meq.100 g ⁻¹]	CEC _{Sum} [meq.100 g ⁻¹]	Pozn.
14	70 °C	47,0	47,5	jedno stanovení
Referenční vzorky				
Výchozí BaM	-	71,8	74,4	průměrné hodnoty
SWy-2	-	81,5	90,5	průměrné hodnoty



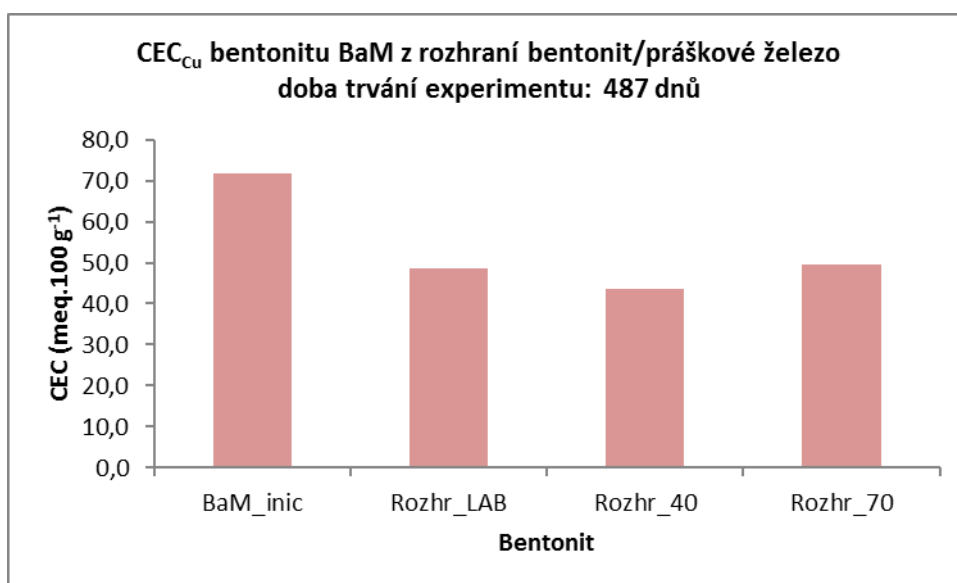
Obr. 84 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po jednom roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM



Obr. 85 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po půl roce trvání experimentu (replikace půlroční série) a výchozího bentonitu BaM



Obr. 86 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po 340 dnech trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM



Obr. 87 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po 487 dnech trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM

U sérií jeden rok a u replikace půlroční série byl, stejně jako u předcházejících sérií (viz Gondolli et al. 2018), pozorován pokles CEC u vzorků z rozhraní oproti výchozímu bentonitu a tento pokles byl výraznější u vzorků za vyšší teploty. U sérií 340 a 487 dnů byl pozorován obdobný trend, ovšem u obou vzorků při 70 °C byly stanoveny vyšší hodnoty CEC oproti vzorkům při 40 °C (v případě série 487 dnů dokonce prakticky stejné jako u vzorku při laboratorní teplotě). V tomto případě se pravděpodobně projevilo ovlivnění vzorků k analýze CEC množstvím nealterovaného, resp. málo alterovaného bentonitu, který se oddělil spolu s rozhraním a zůstal zachycen na „sintrovaném“ práškovém železe (viz Obr. 16 a Obr. 40). Přesto je i u těchto vzorků výsledná CEC výrazně nižší než CEC výchozího bentonitu. Pozorované výrazně nižší hodnoty CEC u všech analyzovaných vzorků z experimentu ve srovnání s výchozím bentonitem jsou i v těchto sériích pravděpodobně do jisté míry ovlivněné

přítomností korozních/alteračních produktů s velmi nízkou CEC (ve srovnání s bentonitem) a pokles CEC nelze jednoznačně přisoudit pouze změně vlastností bentonitu, resp. smektitu v něm přítomným. Také přítomnost nezreagovaných či částečně zreagovaných částic železa v analyzovaných vzorcích, které se nepodařilo z bentonitu odseparovat, může nezanedbatelně přispívat k pozorovanému trendu poklesu CEC (tyto částice mají pravděpodobně velmi malou až téměř zanedbatelnou CEC, ale jejich hustota je ve srovnání s bentonitem výrazně vyšší). Jak je Tab. 4 patrné, u většiny vzorků bentonitu z rozhraní z časových sérií jsou hodnoty CEC_{Cu} velmi blízké CEC_{Sum} . Obecně při stanovení CEC u přírodních materiálů vychází CEC_{Sum} vyšší oproti hodnotám CEC_{Cu} , což je dáno uvolňováním iontů do roztoku z jiných zdrojů, než jsou iontovýměnné pozice jílových minerálů (např. rozpouštěním nestabilních minerálních příměsí v bentonitu). V Tab. 5 jsou dále uvedeny frakce zastoupení majoritních kationtů v mezivrstvi jílových minerálu bentonitu BaM z experimentu a referenčních bentonitů. Zde uvedené hodnoty byly spočtené na základě chemických analýz roztoků po iontové výměně, a jak již bylo zmíněno výše, mohou být změřené koncentrace iontů v roztoku ovlivněné přítomností relativně rozpustných složek v bentonitu.

Tab. 5 Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trienu (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	Na	K	Ca	Mg
Série jeden rok					
9	LAB	0,11	0,10	0,28	0,52
5	40 °C	0,11	0,11	0,28	0,50
8	70 °C	0,12	0,09	0,39	0,40
Série půl roku (replik.)					
18	LAB	0,09	0,09	0,21	0,61
17	40 °C	0,10	0,10	0,24	0,56
16	70 °C	0,13	0,08	0,34	0,46
Referenční vzorky					
Výchozí BaM	-	0,07	0,07	0,24	0,62
SAz-1	-	0,01	0,01	0,77	0,21
Série 487 dnů					
10	LAB	0,07	0,16	0,26	0,52
6	40 °C	0,06	0,14	0,29	0,51
12	70 °C	0,07	0,11	0,38	0,44
Série 340 dnů					
13	LAB	0,06	0,15	0,22	0,57

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

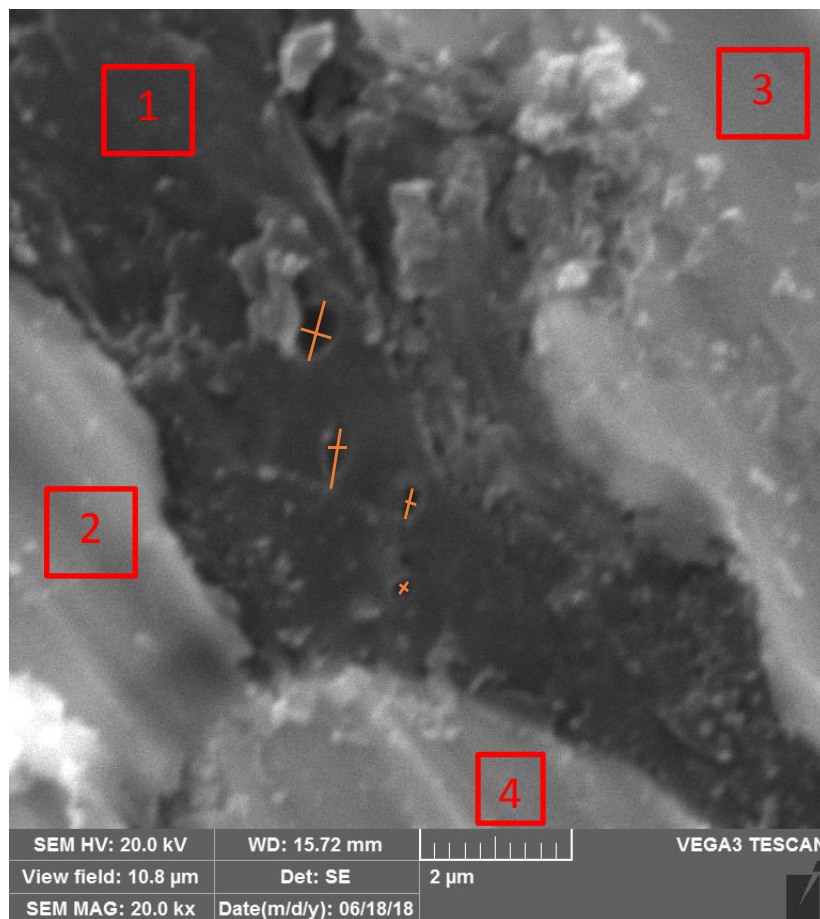
Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	Na	K	Ca	Mg
15	40 °C	0,07	0,16	0,27	0,50
14	70 °C	0,07	0,11	0,42	0,40
Referenční vzorky					
Výchozí BaM	-	0,07	0,08	0,26	0,59
SWy-2	-	0,46	0,02	0,32	0,20

Z porovnání hodnot frakcí zastoupení u výchozího bentonitu BaM a u vzorků z experimentu je patrné, že v experimentálním systému dochází ke změnám v zastoupení vápníku a hořčíku, a to zejména v závislosti na teplotě, při níž experiment probíhá. Trend nárůstu frakce zastoupení vápníku a současného poklesu frakce zastoupení hořčíku s rostoucí teplotou systému byl pozorován ve všech sériích vzorků. Větší míra zastoupení vápníku v mezivrstvi by mohla v tomto případě odrážet zvýšenou rozpustnost uhličitánů obsahujících vápník, které byly identifikovány ve výchozím bentonitu BaM, za vyšších teplot a za tlaku. Ve srovnání s výchozím bentonitem bylo také u vzorků ze sérií trvajících kolem jednoho roku a déle pozorováno vyšší zastoupení draslíku na iontovýměnných pozicích. Frakce teoreticky vyměnitelného železa (očekávaného v podobě iontu Fe^{2+}) je u všech vzorků bentonitu BaM (z rozhraní a výchozí BaM) menší než 0,01; stanovené hodnoty vyměnitelného železa se pohybují na úrovni setin až desetiny miliekvivalentu na 100 g bentonitu (bez korekce na počáteční rezervoár ve vstupním bentonitu) a vzhledem k tomu, že nezanedbatelné množství celkového železa v roztoku bylo stanoveno i pro výchozí bentonit, je pravděpodobné, že část stanoveného železa ve vzorcích z experimentu pochází z tohoto přirozeného rezervoáru, který představují uhličitánové minerály (siderit a železem bohaté uhličitany).

2.6 Stanovení povrchu reakčních produktů práškového železa a jejich morfologie

Vzhledem k tomu, že všechny vzorky práškového železa ze všech experimentálních cel vykazovaly pouze částečné zreagování železa, byly provedeny dvě analýzy zaměřené na charakterizaci tohoto materiálu, které měly poskytnout informace o specifickém povrchu s mikromorfologií této směsi. Pro analýzu byl zvolen vzorek směsi z cely č. 11 (půlroční série, 40 °C) ve stavu, v němž zůstal po vysušení za anaerobních podmínek (větší kompaktní zrna). Stanovení specifického povrchu bylo provedeno metodou sorpce plynu pomocí vícebodové BET metody na přístroji Quadrasorb Evo™ (Quantachrome Instruments, USA), včetně vyhodnocení dat pomocí metody DFT. Specifický povrch stanovený BET byl u vzorku 11-Fe 46,597 m².g⁻¹, následná DFT analýza poskytla povrch téměř třikrát menší, 16,924 m².g⁻¹ a objem pórů 0,043 cm³.g⁻¹. Výsledné hodnoty však byly ovlivněny dezintegrací vzorku v průběhu měření a uvolněním velmi jemných částic, nejspíše korozních produktů. Vzhledem k problémům se stabilitou vzorku při měření specifického povrchu metodou BET nebyly další vzorky práškového železa s korozními/alteračními produkty (z jiných sérií) touto metodou analyzovány.

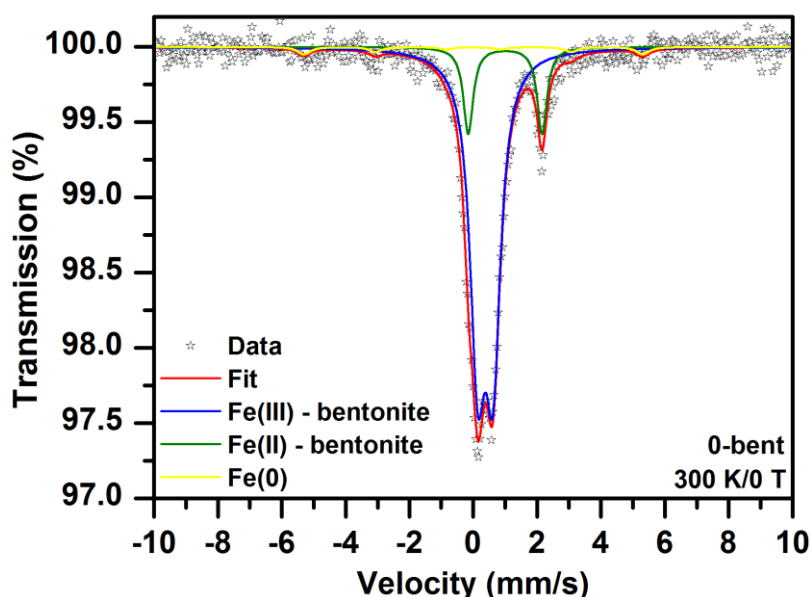
Analýza mikromorfologie vzorku 11-Fe byla provedeno na speciálně připraveném výbrusu pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) na mikroskopu Tescan VEGA3 LMU (Tescan, Česká republika) vybaveném EDS analyzátozem Oxford Instruments INCA350 (Oxford Instruments, UK). V rámci analýzy bylo provedeno měření prvkového složená vybraných oblastí a měření rozměrů mikropórů. Na Obr. 88 je zobrazena fotografie pořízená SEM spolu s vyznačením oblastí prvkové analýzy a mikropórů, na nichž byla provedena délková měření. Ve vzorku byly na základě prvkové analýzy identifikovány korozní produkty (1), částice jílových minerálů (2 a 3) a částice práškového železa (4). Hmota korozních produktů zde funguje jako matrix tmelící větší částice, avšak obsahuje řadu mikropórů a její pevnost není dobrá (při přípravě výbrusů pro analýzu byl problém zabránit její ztrátě při broušení a leštění). Distribuce mikropórů a jejich velikost byla silně heterogenní, vyskytují se póry různých tvarů a velikosti. Průměrná hodnota velikosti pórů (délkový rozměr) byla stanovena na 401 nm se směrodatnou odchylkou 257 nm. S ohledem na problémy při přípravě vzorku k analýze a možnému negativnímu ovlivnění vzorku nebyly další vzorky práškového železa s korozními/alteračními produkty (z jiných sérií) touto metodou analyzovány.



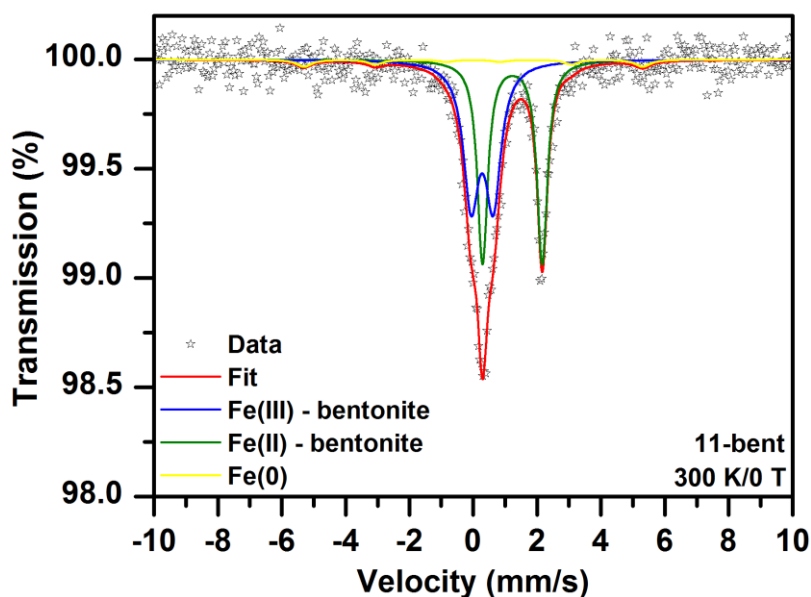
Obr. 88 Fotografie směsi práškového železa s korozními produkty a bentonitem (vzorek 11-Fe, půlroční série, 40 °C) pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Červené čtverce s čísly značí oblasti, kde byla provedena prvková analýza. Oranžové úsečky označují délková měření mikropórů. Oblast 1: korozní produkty, oblasti 2 a 3: jílové částice, oblast 4: částice práškového Fe. Zvětšení 20000×

2.7 Mössbauerova spektroskopie

Analytické techniky použité k charakterizaci korozních/alteračních produktů (rentgenová difrakční analýza a Ramanova spektroskopie) poskytly pouze omezený soubor informací o těchto produktech (zejména v případě bentonitu) a při jejich aplikaci vyvstala řada problémů a omezení (např. nehomogenní distribuce ve vzorcích, velmi nízké obsahy zájmových fází, požadavek na krystalické fáze v případě rentgenové difrakční analýzy nebo problém intenzivní fluorescence bentonitové matrice v případě Ramanovy spektroskopie). Bylo proto rozhodnuto na dvou vzorcích bentonitu ověřit možnost použití speciální analytické techniky – Mössbauerovy spektroskopie. Tato technika se často využívá při analýzách materiálů obsahujících Fe a poskytuje kvalitativní i kvantitativní informace o analyzované látce (jaké fáze Fe jsou přítomny, v jakém oxidačním stavu je v nich Fe přítomno a jaké množství těchto fází je v analyzovaném vzorku přítomno). Bentonit byl v tomto případě zvolen záměrně, neboť hlavním cílem tohoto projektu bylo posoudit možný vliv koroze železa na vlastnosti bentonitu (vliv přítomnosti korozních produktů, ale i vliv případné alterace jílových minerálů korozním procesem). K analýze na specializované pracoviště mössbauerovské spektroskopie byly předány dva vzorky – výchozí bentonit BaM a bentonit odebraný z interakčního rozhraní z cely č. 11 (půlroční série, 40 °C). Vzorek z interakčního rozhraní byl před předáním uchováván v argonové atmosféře a předán v plynotěsné kyvetě pod atmosférou argonu. Také před vlastním měřením byl na pracovišti mössbauerovské spektroskopie uchováván v inertní atmosféře. Měření mössbauerovských spekter probíhalo s využitím mössbauerovského spektrometru pracujícího v režimu konstantního zrychlení a vybaveného radioaktivním zářičem $^{57}\text{Fe}(\text{Rh})$ s aktivitou 1,85 GBq. Měření probíhalo při laboratorní teplotě, bez aplikace vnějšího magnetického pole. Analýza naměřených mössbauerovských spekter byla provedena v softwarovém programu MossWinn; hodnoty izomerního posunu byly vztaženy k $\alpha\text{-Fe}$ (kalibrace) při laboratorní teplotě. Na Obr. 89 a Obr. 90 jsou zobrazena zaznamenaná spektra spolu s jejich modelovým vyhodnocením. V Tab. 6 je poté uveden přehled hodnot odvozených z analýzy spekter spolu s jejich přiřazením fázím v bentonitu.



Obr. 89 Mössbauerovské spektrum vzorku 0-bent (výchozí bentonit BaM), změřené při laboratorní teplotě a bez aplikace vnějšího magnetického pole



Obr. 90 Mössbauerovské spektrum vzorku 11-bent (bentonit z alteračního rozhraní, cela č. 11, půlroční série, 40 °C), změřené při laboratorní teplotě a bez aplikace vnějšího magnetického pole

Tab. 6 Hodnoty mössbauerovských parametrů odvozených z analýzy mössbauerovských spekter vzorků 0-bent a 11-bent, kde T odpovídá teplotě měření, δ je izomerní posun, ΔE_Q je kvadrupólové měření, B_{hf} je hyperjemné magnetické pole a RA je relativní spektrální plocha jednotlivých spektrálních komponent identifikovaných během fitování mössbauerovských spekter

Vzorek	T (K)	Komponenta	$\delta \pm 0,01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0,01$ (mm/s)	$B_{hf} \pm 0,3$ (T)	$RA \pm 1$ (%)	Přiřazení
0-bent	300	Dublet	1,00	2,31	-----	15	Fe(II) - bentonit
		Dublet	0,38	0,48	-----	81	Fe(III) - bentonit
		Sextet	0,00	0,00	33,0	4	Fe(0)
11-bent	300	Dublet	1,23	1,87	-----	47	Fe(II) – bentonit
		Dublet	0,28	0,69	-----	48	Fe(III) – bentonit
		Sextet	0,00	0,00	33,0	5	Fe(0)

Mössbauerovská spektra obou vzorků byla analyzována modelem tří spektrálních komponent, tj. dvou dubletů a jednoho sextetu. Dublety se liší hodnotami izomerních posunů a kvadrupólového štěpení – dublet s nižší hodnotou izomerního posunu a kvadrupólového štěpení odpovídá Fe(II) v bentonitové struktuře, dublet s vyšší hodnotou izomerního posunu a kvadrupólového štěpení lze připsat Fe(III) ve struktuře bentonitu a sextet svými hyperjemnými parametry odpovídá Fe(0). Z analýzy dále vyplynulo, že se vzorky 0-bent a 11-bent liší spektrálním poměrem Fe(II)/Fe(III) – ve výchozím bentonitu dominuje komponenta Fe(III), zatímco v bentonitu z interakčního rozhraní spektrální zastoupení komponent Fe(II) a Fe(III) prakticky identické. Navíc hodnoty izomerního posunu a kvadrupólového štěpení pro Fe(II) a Fe(III) komponentu jsou rozdílné u obou vzorků. Tato změna je způsobena změnou okolí Fe(II) a Fe(III) iontů v důsledku změny ligandového pole, což může odrážet vliv externích fází na

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

strukturu bentonitu. Zastoupení Fe(0) je v obou vzorcích prakticky stejné. Analýza spekter dále ukázala, že nejsou přítomné oxihydroxidy a nehydratované formy oxidů železa, avšak pro další interpretaci dat by bylo zapotřebí dodatečné analýzy vzorků (ideálně fázové), případně speciální techniky měření (za velmi nízkých teplot a s aplikací vnějšího magnetického pole) a pro posouzení vývoje poměru Fe(II)/Fe(III) vzorky s různým poměrem Fe(II)/Fe(III). V rámci analýzy těchto dvou vzorků byla též provedena dodatečná rentgenová difrakční analýza zaměřená na fáze Fe, avšak ani ta neposkytla potřebná data pro lepší interpretaci. Vzhledem k velké časové náročnosti mössbauerovské analýzy (která je do jisté míry spojená s malým množstvím vzorku z experimentu, navíc heterogenního) nebyla další měření jiných vzorků bentonitu z ostatních sérií realizována.

2.8 Závěr k dokončeným experimentům

Také u všech korozních cel diskutovaných v této práci bylo zjištěno, že z původní navážky práškového železa zreagovala (resp. zkorodovala) jen malá část. Ve všech celách při teplotě 70 °C došlo k vytvoření kompaktní „sintrové“ vrstvy směsi práškového železa s korozními produkty. Také v celách při nižší teplotě (zejména 40 °C) a po delší době (více jak půl roku) došlo k tomu, že směs práškového železa s korozními produkty vytvořila kompaktní vrstvu, která zůstala i po vysušení soudržná. Analýza struktury této směsi ukázala, že je tvořená zbytky nezreagovaného železa s matrix tvořenou korozními produkty, která tvoří mikroporézní systém (s velikostí pórů v řádu stovek nanometrů až jednotek mikrometrů). Bylo provedeno ověřovací měření specifického povrchu této směsi, které ukázalo výrazným rozdílem mezi hodnotou získanou z vícebodové BET metody a z DFT analýzy, kdy hodnoty BET jsou téměř třikrát vyšší než hodnoty získané DFT. Ukázalo se však také, že zvolená metoda stanovení specifického povrchu není pro tento typ vzorků vhodná z důvodu přítomnosti velmi jemných částic korozních produktů a nesoudržnému charakteru vzorku.

U všech vzorků popsanych v kapitolách výše byly provedeny stejné analýzy, jako jsou popsány ve zprávě Gondolli et al. 2018. Byly analyzovány podkladové ocelové disky a směs práškového železa s korozními produkty s cílem identifikovat korozní produkty. Z interakčního rozhraní bentonitu byly odebrány vzorky pro kvalitativní fázovou analýzu a pro stanovení kationtové výměnné kapacity. Vzhledem k charakteru (přítomnost nezreagovaného práškového železa a jeho korozních produktů) a množství získaného bentonitu z rozhraní nebylo možné na těchto vzorcích provést stanovení specifického povrchu. Na jednom vybraném vzorku spolu s výchozím bentonitem BaM bylo též provedeno měření mössbauerovskou spektroskopií s cílem identifikovat přítomné fáze železa a případné změny v zastoupení Fe(II) a Fe(III).

Provedené analýzy ocelových disků a směsi práškového železa s korozními produkty potvrdily přítomnost magnetitu a uhličitanů železa (zejména čukanovitu) jakožto hlavních korozních produktů v těchto vzorcích, stejně jako u vzorků z krátkodobých sérií, které již byly popsány v předchozí zprávě (Gondolli et al. 2018). Stejně tak byla potvrzena jejich nehomogenní distribuce na/ve vzorcích a u některých vzorků (zejména ze sérií při laboratorní teplotě) nebyly použitými analytickými technikami identifikovány žádné korozní produkty. V několika případech vzorků z dlouhodobých sérií ukázala Ramanova spektroskopie na možnou přítomnost hematitu v systému.

Rentgenové difrakční analýzy bentonitu z interakčního rozhraní neukázaly přítomnost krystalických korozních či alteračních produktů, které by bylo možné očekávat na základě geochemického modelování. Ve všech vzorcích byl opět identifikován krystalický směsný

uhličitan obsahující železo, který je ale taktéž přítomen ve výchozím bentonitu BaM a nelze jej tak jednoznačně označit jako čistě korozní/alterační produkt. V několika vzorcích byly dále identifikovaný kalcit a illit, ale i v těchto případech je možné, že se jedná o minerály výchozího bentonitu, jejichž přítomnost/nepřítomnost ve vzorcích je dána heterogenitou produktu BaM. V řadě vzorků bentonitu z interakčního rozhraní bylo též identifikováno železo, které představuje artefakt po předchozí magnetické separaci nezreagovaného železa ze vzorků. Vzhledem k vizuální změně interakčního rozhraní v průběhu experimentu je pravděpodobné, že v systému dochází k minerálním alteracím nebo změnám, ale tyto změny jsou doprovázené vznikem amorfních fází, které nejsou identifikovatelní rentgenovou difrakční analýzou; případně je množství nově tvořených fází pod mezí detekce použitých technik. V tomto případě se ukázala jako slibná technika mössbauerovské spektroskopie, která však na dvou testovaných vzorcích v základním měřicím postupu neposkytla zásadnější upřesnění – pro to by bylo pravděpodobně třeba rozšířit měřicí postup o pokročilejší kroky, jako např. měření za velmi nízkých teplot či v externích magnetických polích. A vzhledem k tomu, že výsledná data je třeba vyhodnocovat matematickými modely, není jisté, zda by pouze toto rozšíření bylo dostatečné pro jednoznačnou identifikaci minerálních fází v experimentálním v systému. Ani tato metoda však není plně použitelná např. pro stanovení profilu poměru Fe(II)/Fe(III) ve vzorku kompaktovaného bentonitu, neboť neumožňuje bodová měření na celistvém kompaktovaném vzorku.

I přesto, že stejně jako u předcházejících sérií vzorků (viz Gondolli et al. 2018) vykazují vzorky bentonitu výraznou barevnou změnu povrchu (tmavě zelená barva), nebyly prokázány žádné krystalické produkty alterace bentonitu a z potenciálních korozních produktů lze uvažovat pouze o uhličitanech inkorporujících železo, které se však v nezanedbatelném množství vyskytují i ve výchozím bentonitu. Opět bylo potvrzeno, že barevně výrazně odlišná vrstva je velmi tenká a není stejně silná v celé ploše bentonitového tělesa, což může souviset s postupem přípravy vzorků (lisování bentonitu na vrstvu práškového železa do korozních cel). Na některých vzorcích byly opět identifikovány reakční fronty na bocích bentonitových těles (opět odlišené od okolního bentonitu barvou), které byly pravděpodobně způsobeny přítomností stop železných částic zachycených na bocích středních dílů korozních cel při přípravě vzorů a lisování, jež později po saturaci vodou zkorodovaly a lokálně ovlivnily bentonit ve svém okolí.

Stanovení kationtové výměnné kapacity bylo provedeno na všech vzorcích bentonitu odebraných z rozhraní bentonit/práškové železo z korozních cel časových sérií 340 dnů, jeden rok, 487 dnů a replikace půlroční série. Výsledky stanovení ukázaly na pokles celkové CEC (ať už v podobě CEC vypočtené z rozdílu vyměněné mědi či ze sumy vyměněných kationtů) ve srovnání s výchozím bentonitem, a to pro všechny vzorky při laboratorní teplotě, při 40 i 70 °C. Opět byl pozorován pokles celkové CEC s rostoucí teplotou korozního systému, rozdíly v CEC mezi vzorky bentonitu při 40 a 70 °C jsou však menší než mezi těmito dvěma teplotami a laboratorní teplotou, s výjimkou série 340 a 487 dnů, kde v průběhu operací spojených s ukončením experimentu a následným vzorkováním nejspíše došlo k významnému ovlivnění vzorků při 70 °C přítomností nealterovaného bentonitu odděleného z kompaktovaného tělesa a tak je CEC těchto vzorků dokonce vyšší, než CEC vzorků při 40 °C. Stejně jako v předchozích dvou sériích popsaných ve zprávě Gondolli et al. 2018 i zde je otázkou, zda je pokles CEC (ve srovnání s výchozím bentonitem BaM) spojen výhradně s alteračním procesem ovlivňujícím jílové minerály, či zda do něho významnou měrou nepřispívá i přítomnost korozních produktů železa a nedostatečně odseparovaných nezreagovaných částic železa (svojí hmotností a velmi malou či téměř žádnou výměnnou kapacitou (ve srovnání

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

s jílovými minerály bentonitu)). Z analýz chemického složení roztoků po kationtové výměně je však zřejmé, že v bentonitu rozhraní došlo v průběhu experimentu ke změnám v zastoupení hlavních kationtů na iontovýměnných pozicích. S rostoucí teplotou došlo ke změně ve frakci zastoupení vápníku a hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů ve prospěch nárůstu frakce vápníku (viz Tab. 5).

3 Shrnutí a závěry k analýzám vzorků ze všech provedených experimentů

3.1 Identifikované korozní/alterační produkty

V rámci identifikace korozních/alteračních produktů byly provedeny kvalitativní analýzy metodou rentgenové difrakční analýzy a Ramanovy spektroskopie. Analyzovány byly jednak podkladové ocelové disky, dále směs práškového železa s korozními/alteračními produkty a bentonit odebraný z interakčního rozhraní práškové železo-kompaktovaný bentonit. Bentonit byl analyzován pouze pomocí rentgenové difrakce, protože spektroskopická měření na Ramanově spektrometru byla negativně ovlivněna intenzivní fluorescencí bentonitu. Jedna analýza s cílem identifikovat fáze železa v bentonitu byla navíc provedena s využitím Mössbauerovy spektroskopie.

V systému železo-voda (resp. železo-pórová voda bentonitu), který je reprezentován ocelovými disky a práškovým železem byly rentgenovou difrakcí jako krystalické fáze identifikovány **magnetit** a **uhličitan železa** (dominantně **čukanovit**, ojediněle **siderit**). Magnetit byl identifikován prakticky výhradně v experimentálních systémech při 70 °C. Čukanovit byl přítomen i v experimentálních systémech při 40 °C. Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost fází identifikovaných rentgenovou difrakcí, nicméně naznačila, že v některých vzorcích jsou místy přítomné i jiné, pravděpodobně směsné, uhličitan a dále fáze, která by charakterem svých Ramanových pásů mohla odpovídat hematitu. Ramanova spektroskopie však také ukázala, že distribuce korozních produktů jak na ocelových discích, tak ve směsi práškového železa s korozními produkty je nehomogenní a množství identifikovatelných produktů je často velmi nízké až na hranici detekčních limitů. U nezanedbatelného počtu vzorků byly zejména v záznamech rentgenové difrakce nalezeny píky, které se nepodařilo přiřadit známým fázím. Obdobně v případě Ramanovy spektroskopie byly pozorovány posuny vlnočtů charakteristických pásů či chybějící pásy v záznamech, které neumožňovaly jednoznačné přiřazení změřeného spektra konkrétní minerální fázi (při srovnání s referenčním spektrem). Možná přítomnost **hematitu** je naznačena pouze daty z Ramanovy spektroskopie, a to zejména u vzorků z dlouhodobých sérií (jeden rok) za vyšší teploty (70 °C).

U vzorků směsi práškového železa s korozními/alteračními produkty, které zůstaly po demontáži cel a vyschnutí v celistvém stavu (všechny vzorky ze sérií při 70 °C a řada vzorků z dlouhodobých sérií při 40 °C) a kde to bylo možné, byly provedeny analýzy na obou kontaktních rozhraních – v kontaktu s ocelovým diskem a v kontaktu s bentonitem. Cílem těchto analýz bylo určit, zda nedochází k přednostní tvorbě určitých produktů na jednom konkrétním rozhraní, což by dále umožnilo lépe specifikovat reakční systémy (železo-voda a železo-bentonit-voda) v geochemickém modelu. Obě použité analytické techniky nicméně ukázaly, že, s ohledem na značně heterogenní distribuci korozních/alteračních produktů, nelze jednoznačně prokázat signifikantní rozdíl mezi oběma typy rozhraní v přítomnosti či absenci identifikovaných minerálních fází.

V komplexním systému železo-bentonit-voda (resp. železo-bentonit-pórová voda bentonitu), který je reprezentován směsí bentonitu s korozními/alteračními produkty z rozhraní práškové železo-bentonit nebyly rentgenovou difrakcí identifikovány **žádné krystalické minerální fáze, které by nebyly přítomné i ve výchozím bentonitu BaM**. Významná je pouze přítomnost směsných uhličitanů obsahujících železo (fáze *Calcium Magnesium Iron Carbonate* uvedená

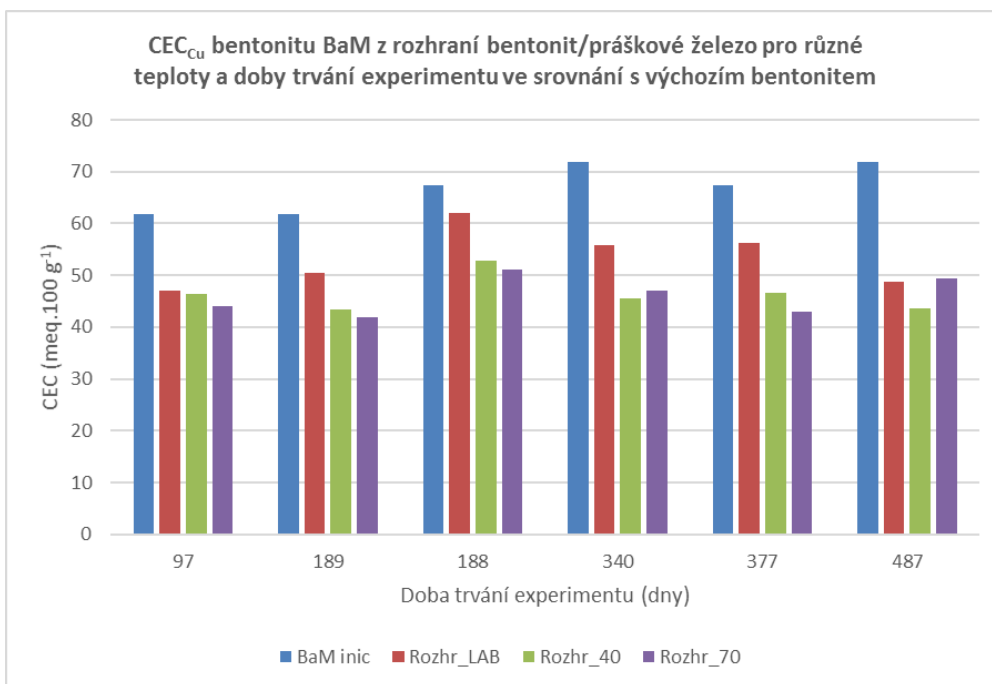
 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

v difrakčních záznamech na obrázcích v kap. 2.4.3), tento uhličitán je však též přítomen ve výchozím bentonitu. V několika málo případech byly v záznamech identifikovány minerály, které v referenčním záznamu výchozího bentonitu nejsou přítomny – illit, kalcit, dolomit; avšak jejich přítomnost nelze jednoznačně spojit s procesy probíhajícími v experimentálním systému, protože se mohou vyskytovat i v přírodním bentonitu a jejich přítomnost/nepřítomnost ve vzorku může být dána heterogenitou bentonitu. Vzhledem k vizuálnímu stavu bentonitu z interakčního rozhraní je možné, že ve vzorcích byly přítomné korozní/alterační metody, ale zvolenými metodami se je nepodařilo prokázat (např. kvůli amorfní struktuře). Také Mössbauerova spektroskopie, kterou byl analyzován jeden ze vzorků bentonitu z interakčního rozhraní, neidentifikovala novotvořené fáze železa. Přesto však výsledky ukázaly na významnou změnu poměru zastoupení Fe(II)/Fe(III) v bentonitu (ve srovnání s výchozím bentonitem BaM), která může odrážet procesy probíhající na rozhraní a spojené s korozním dějem. Pro jednoznačné potvrzení jejich vlivu na jílové minerály bentonitu a určení výsledných alteračních produktů by však bylo zapotřebí více měření a také vzorků, které by posloužily jako referenční materiál.

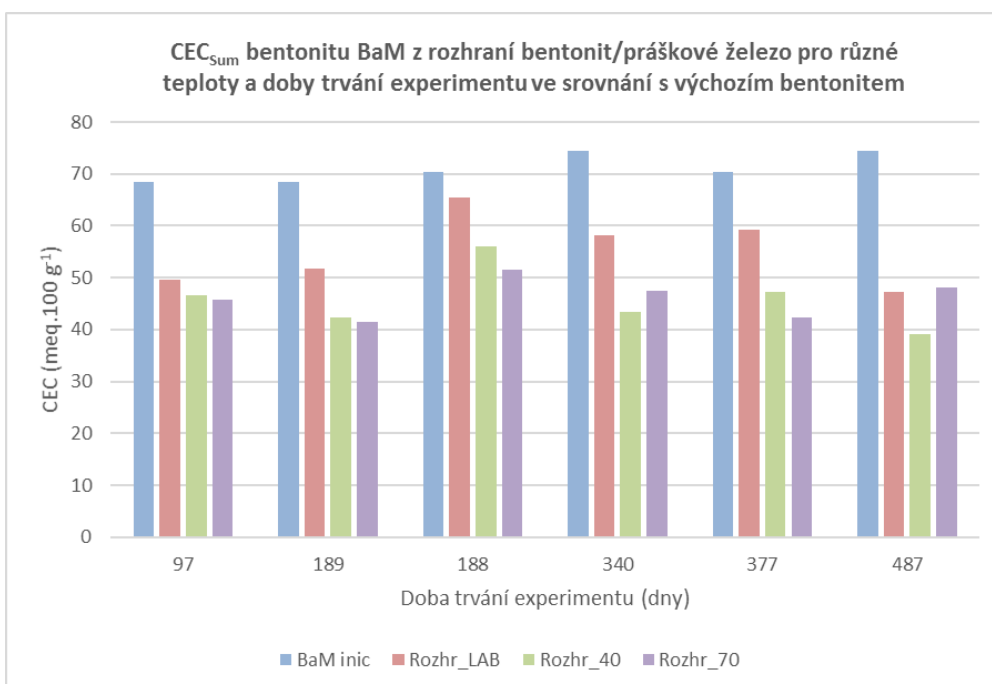
3.2 Vliv korozního děje na vlastnosti bentonitu

V rámci zhodnocení vlivu korozních/alteračních produktů (a přeneseně i vlivu korozního procesu) na vlastnosti bentonitu byla plánována dvě stanovení na vzorcích z interakčního rozhraní – stanovení kationtové výměnné kapacity bentonitu a stanovení jeho specifického povrchu. Vzhledem k tomu, v jakém stavu, a zejména v jakém množství, byly vzorky z interakčního rozhraní získány, bylo nakonec u všech vzorků bentonitu ze všech sérií provedeno pouze stanovení kationtové výměnné kapacity metodou Cu-Trien. Na následujícím Obr. 91 a Obr. 92 je zobrazeno přehledné grafické srovnání naměřených hodnot CEC pro jednotlivé vzorky – prezentovány jsou jednak hodnoty CEC_{Cu} (Obr. 91), což jsou hodnoty stanovené přímo z rozdílu vyměněné mědi a jednak hodnoty CEC_{Sum} (Obr. 92), což jsou hodnoty stanovené nepřímo z koncentrací vyměněných hlavních kationtů (Na, K, Mg, Ca) za měď. Hlavní rozdíl mezi oběma CEC spočívá v tom, že hodnoty CEC_{Cu} nejsou ovlivněné přítomností relativně rozpustných minerálních fází obsahujících Na, K, Mg, Ca v systému. V případě, kdy v systému takové fáze nejsou přítomné, hodnoty obou CEC by měly být identické v rámci nejistoty stanovení CEC danou metodou. Vzhledem k tomu, že na všech vzorcích z interakčních rozhraní bylo s ohledem na množství získaného bentonitu provedeno pouze jedno stanovení, byla nejistota stanovení CEC odhadnuta na 10 % (jak pro CEC_{Cu} , tak pro CEC_{Sum}) a tato nejistota je aplikována i na stanovení CEC referenčních materiálů (vč. výchozího bentonitu BaM). Není do ní ovšem zahrnuta případně nejistota spojená s magnetickou separací nezreagovaného/částečně zreagovaného železa.

Jak je z Obr. 91 i Obr. 92 patrné, **u všech vzorků je vidět výrazný rozdíl mezi CEC výchozího bentonitu a bentonitu z interakčního rozhraní**, přičemž u vzorků z interakčního rozhraní existují i rozdíly mezi jednotlivými teplotami, za nichž experiment probíhal – s rostoucí teplotou CEC dále klesá. Tento pokles se výrazněji projevuje po více jak čtvrt roce trvání experimentu a je výraznější vždy mezi laboratorní teplotou a vyššími teplotami (40 °C a 70 °C) než mezi 40 °C a 70 °C. Výjimkou jsou v tomto případě série 340 a 487 dnů, kde byly vzorky bentonitu z interakčního rozhraní z cel při 70 °C do jisté míry ovlivněny přítomností nealterovaného bentonitu (proto jejich CEC vychází vyšší než CEC bentonitu z rozhraní při 40 °C).



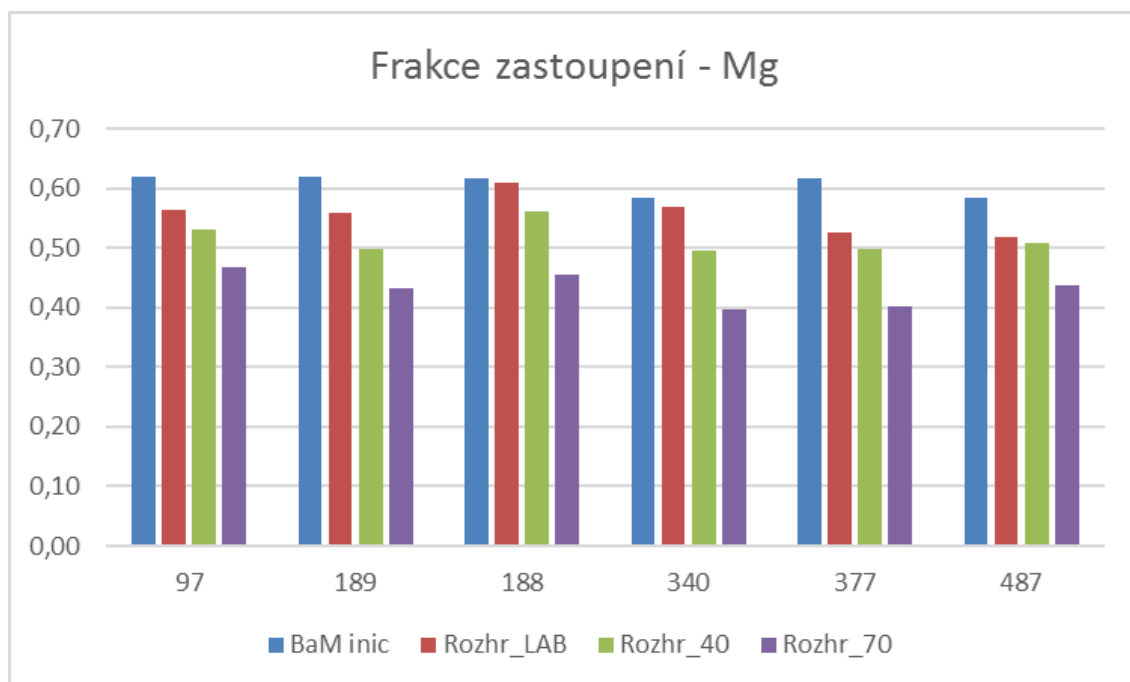
Obr. 91 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvající 188 dnů je replikace půlroční série



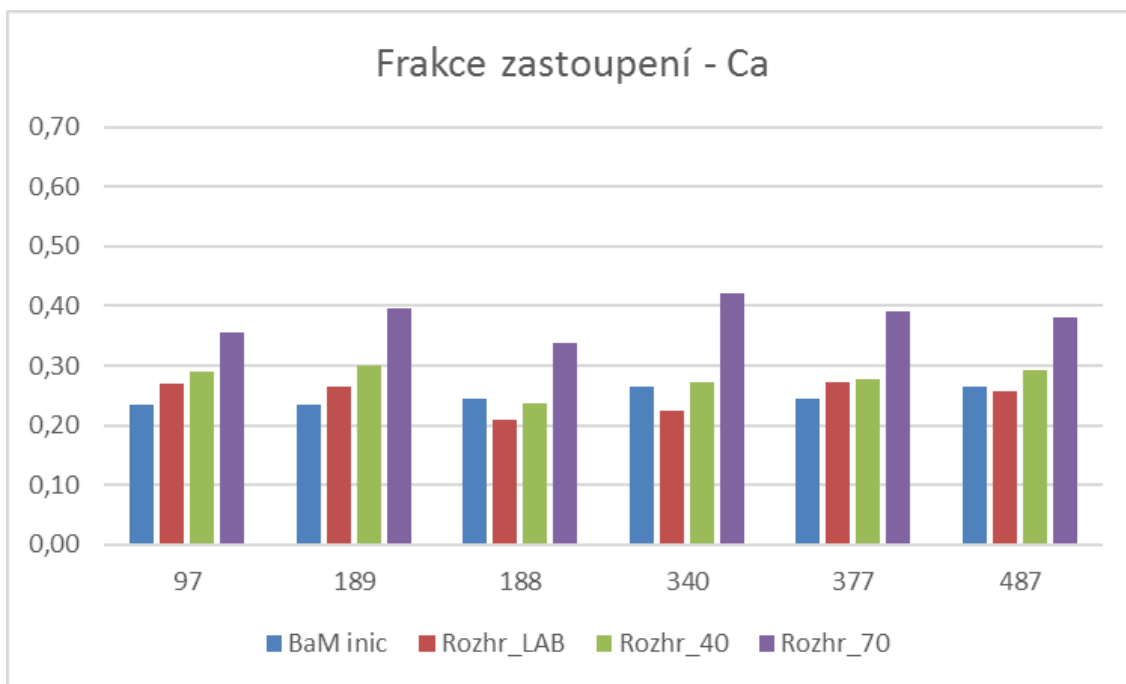
Obr. 92 Grafické srovnání hodnot CEC_{Sum} vzorků bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvající 188 dnů je replikace půlroční série

Ze srovnání hodnot CEC_{Cu} a CEC_{Sum} lze dovodit, že rozdíly mezi těmito dvěma způsoby stanovení CEC (s ohledem na nejistoty) jsou pro výchozí bentonit BaM mírně vyšší než pro vzorky z interakčních rozhraní, což může naznačovat, že korozní/alterační proces ovlivnil i

akcesorické minerály či relativně rozpustné minerální fáze v bentonitu. Výpočet zastoupení iontů na iontovýměnných pozicích bentonitu (zejména v mezivrstvi smektitu) navíc ukazuje, že **v experimentálním systému s rostoucí teplotou klesá frakce zastoupení hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů** (Obr. 93), a **naopak roste frakce zastoupení vápníku** (Obr. 94) (počítaná jako podíl vyměněného iontu v meq/100 g a CEC_{Sum}). U sodíku a draslíku, jejichž zastoupení frakcí je výrazně nižší než hořčíku a vápníku, podobné trendy pozorovány nebyly. Z výsledků výpočtů frakce zastoupení se také ukazuje, že **na změnu frakce zastoupení hořčíku a vápníku má hlavní vliv teplota**, při níž experiment probíhal, a nikoliv doba trvání experimentu – z dat není patrná žádná významná závislost na čase. Vzhledem ke komplexnosti celého experimentálního systému však nelze v současnosti na základě dostupných informací jednoznačně identifikovat korozní proces jako hlavní příčinu změn zastoupení frakcí vápníku a hořčíku. **Frakce zastoupení železa v mezivrstvi je u všech analyzovaných vzorků bentonitu velmi nízká** (v řadě případů nižší než 0,01) a je významně ovlivněna přítomností málo rozpustných akcesorií v bentonitu (zejména směsné uhličitaný železa a případně siderit), které ovlivňují stanovení celkového železa v roztoku po iontové výměně. **Skutečně vyměnitelného železa, přítomného jako Fe^{2+} za anaerobních podmínek na iontovýměnných pozicích jílových minerálů, tak může být v systému mnohem méně, než odpovídá celkovému železu stanovenému analyticky.** Lze tedy očekávat, že většina iontů Fe uvolněných korozní reakcí v systému železo-bentonit-voda je velmi rychle vázána do korozních, případně alteračních produktů.



Obr. 93 Grafické srovnání vývoje frakce zastoupení hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvající 188 dnů je replikace půlroční série



Obr. 94 Grafické srovnání vývoje frakce zastoupení vápníku v mezivrstvi jílových minerálů bentonitu BaM z interakčního rozhraní pro různé teploty (laboratorní, 40 a 70 °C) a doby trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM. Na ose x je uvedena celková doba trvání každé série vzorků ve dnech, série trvající 188 dnů je replikace půlroční série

3.3 Srovnání výsledků experimentů s publikovanými výsledky

Srovnání výsledků dosažených v rámci tohoto projektu s výsledky publikovanými v literatuře (Lantenois et al. 2005; Kaufhold et al. 2015; Ngo et al., 2015; Osacký et al. 2010, 2013; Torres et al. 2014) je do jisté míry problematické, protože řada publikovaných výsledků byla získána za odlišných experimentálních podmínek – bentonit byl sice v kontaktu s práškovým železem, ale ve formě suspenze, nikoliv v kontaktu dvou oddělených vrstev (s výjimkou experimentů popsaných v práci Torres et al. 2014). V systémech s práškovým železem v suspenzi bentonitu nebo jílu je obvykle mnohem vyšší poměr voda/jíl než v systémech s kompaktním bentonitem (např. v experimentu popsaném v práci Ngo et al. 2015 je poměr voda/jíl 10 a Fe/jíl 0,1; v experimentu popsaném v Lantenois et al. 2005 je poměr voda/jíl 50 a Fe/jíl 1 a v experimentu popsaném v Osacký et al. 2010 je poměr voda/jíl přibližně 47 a Fe/jíl 1). Obdobné experimenty jsou často realizované tak, aby bylo rychle dosaženo redukčních podmínek v systému, většina Fe zreagovala za krátkou dobu, bylo ovlivněno co největší množství bentonitu a mohl vzniknout dostatek produktů. Ve srovnání se suspenzemi mají experimenty s kompaktním bentonitem nebo jílem mnohem nižší poměr voda/jíl – v experimentu realizovaném v rámci tohoto projektu je pro modelování uvažován poměr pevná/kapalná fáze = 3,86 (čemuž odpovídá přibližně 0,26 pro voda/jíl). Také poměr Fe/jíl je oproti suspenzím výrazně nižší, zejména v případě, kdy není železo rovnoměrně rozptýleno v bentonitu – v experimentu realizovaném v rámci tohoto projektu byl iniciální hmotnostní poměr jíl/Fe = 3,46 (čemuž odpovídá přibližně 0,29 pro Fe/jíl), ale reálný poměr Fe/jíl v oblasti interakčního rozhraní je pravděpodobně vyšší ve prospěch Fe (s ohledem na geometrické uspořádání v korozní cele). Také z hlediska probíhajících reakcí v systému jsou oba typy experimentů (suspenze vs. kompaktné) těžko porovnatelné – suspenze se jako celek po

celou dobu chová jako systém železo-bentonit-voda v celém svém objemu, čehož je dosaženo dokonalým promísením a nadbytkem kapalné fáze, kdežto experimenty s kompaktním bentonitem v kontaktu s vrstvou práškového železa se v čase vyvíjejí nejen v závislosti na saturaci vodou, ale také v závislosti na geometrickém uspořádání a dostupnosti reaktivních specií, které jsou v systému transportovány difúzí pórovým prostorem a jejich koncentrace jsou při transportu ovlivněny řadou reakcí (např. iontová výměna v bentonitu, srážení v prostorách pórů při překročení součinu rozpustnosti).

Z výsledků experimentu realizovaného v rámci tohoto projektu je zřejmé, že systém železo-voda (reprezentující korozní buňku, viz kap. 4.3.1 a grafická prezentace na Obr. 100) se v čase vyvíjel odlišně od systému železo-bentonit-voda. V prvně zmíněném systému byly potvrzeny očekávané korozní produkty – uhličitany železa (čukanovit, siderit) a za vyšší teploty (70 °C) magnetit, což je v dobré shodě s publikovanými daty (viz rešerše ke korozním produktům ve zprávě Gondolli et al. 2016). V bentonitu z alteračního rozhraní však nebyly identifikovány žádné novotvořené krystalické korozní nebo alterační produkty, ač bylo vizuálně patrné, že bentonit byl korozním procesem ovlivněn a stanovení kationtové výměnné kapacity toto ovlivnění do jisté míry potvrdilo. Přítomnost alteračních produktů popsanych v literatuře (Fe-bohaté fylosilikáty, např. Lantenois et al. 2005; Osacký et al. 2010) nebyla rentgenovou difrakcí v bentonitu prokázána. Toto může odrážet skutečnost, že buď jsou tyto produkty amorfní nebo špatně krystalické, a tudíž metodou rentgenové difrakce neidentifikovatelné; nebo že množství iontů železa transportovaných do bentonitu je ovlivněno experimentálním uspořádáním a rovnováhou s korozními produkty tvořenými ve vrstvě práškového železa (kterého za daných podmínek zreagovalo pouze velmi malé množství) a množství vzniklých alteračních produktů je tak velmi malé (a pod mezí detekce rentgenové difrakce). Vzhledem k tomu, že v časové řadě (mezi 97 a 487 dny trvání experimentu) nebyl pozorován významný progres v množství korozních produktů nebo jejich charakteru a ani stanovení CEC bentonitu z interakčního rozhraní neukázalo žádnou významnou závislost na čase, je velmi pravděpodobné, že většina korozních a alteračních reakcí v systému proběhla krátce po plné saturaci vodou a poté, co byl pórový prostor práškového železa vyplněn korozními produkty, došlo k významnému omezení všech probíhajících reakcí. Tuto skutečnost potvrzuje značný podíl nezreagovaného železa a v případě sérií se vzorky při 70 °C i fyzický stav vrstvy práškového železa po experimentu (pevná kompaktní destička připomínající vzhledem „sintr“).

4 Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou

4.1 Úvod

Numerické modelování interakcí v systémech železo-voda-bentonit lze považovat za velmi komplexní fyzikálně-chemickou úlohu. Složitost problému spočívá především ve velkém počtu chemických látek a fází, které je potřeba do systému zahrnout, a také v počtu chemických a fyzikálních jevů, které je nezbytné v numerickém modelu uvažovat a popsat. Jedná se především o rovnovážné, kinetické, iontově-výměnné a transportní jevy. Úlohou geochemického modelování interakcí železa s bentonitem je především podpořit porozumění chemickým pochodům v systému, a v neposlední řadě také extrapolace (predikce) vývoje systému do delších časových horizontů, kterých nelze dosáhnout laboratorními experimenty.

V rámci projektu Korozní produkty byly práce na vývoji modelu pro interakce železo-bentonit-voda definovány tak (viz Gondolli et al. 2016), aby se od jednoduchého modelu (tj. rovnovážného) dospělou cestou postupných kroků k modelu komplexnějšímu (kinetickému a reakčně-transportnímu). V předchozí, 3. průběžné zprávě tohoto projektu (Gondolli et al. 2018) byly prezentovány výsledky modelování pórové vody bentonitu BaM a rovnovážného modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou. V předkládané závěrečné zprávě projektu je nyní pozornost upřena na modelování systémů železo-bentonit-voda nejprve z pohledu kinetického (podkapitola 4.2), a posléze také z pohledu reakčně-transportního (podkapitola 4.3). Prezentován je v této zprávě vývoj kinetického a reakčně-transportního modelu, jakož i jejich výpočetní aplikace na zájmové systémy a výsledky plynoucí z této výpočetní studie.

Geochemické modelování (kinetické i reakčně-transportní), zvláště v tak komplexním systému jako je systém železo-bentonit-voda, je zatíženo řadou nejistot v parametrech systému i probíhajících fyzikálně-chemických jevů, kterými jsou např. kinetické parametry, rychlost koroze železa, specifické povrchy minerálů, poměr železa, bentonitu a vody v systému atp., viz Gondolli et al. (2016). Tyto nejistoty budou v dalším textu diskutovány více. V praxi zmíněná vysoká variabilita při volbě různých parametrů znamená, že každý výpočet modelu (např. pro geochemický vývoj systému železo-bentonit-voda v rámci kinetického modelování) by bylo možno provést v desítkách různých provedení zahrnujících např. různé teploty systému, různé podmínky (anoxické/oxické), různé korozní rychlosti železa, různé hodnoty specifických reakčních povrchů minerálů, různé uvažované sekundární fáze atd. Je zřejmé, že studování vlivu *všech* těchto parametrů na dosažené modelovací výsledky formou citlivostních studií je mimo rozsah výpočetní studie tohoto projektu. Některé z těchto parametrů, které jsou často volitelné povahy, byly tedy v této práci zafixovány na jejich relevantní hodnotě a jejich vliv na dosažené výsledky nestudován. Takovým parametrem je např. počáteční hmotnostní poměr bentonitu a železa v systému.

Stěžejním cílem modelovacích prací v tomto projektu, které byly definovány ve zprávě Gondolli et al. (2016), byl především vývoj komplexního geochemického modelu pro interakce železo-bentonit-voda a jeho následná aplikace na zájmové systémy formou výpočetní studie. Vyvinutý model i jeho výsledky jsou v dalším textu prezentovány. Modelovací výsledky uvedené v této zprávě mají za cíl podpořit porozumění geochemickým jevům probíhajícím v reálných systémech železo-voda-bentonit (ať už v prostředí HÚ nebo v experimentálních podmínkách), avšak model nebyl primárně určen jen k tomu, aby jím bylo možno popsat konkrétní

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

experimenty provedené v rámci tohoto projektu – model byl vyvinut v co možná nejobecnějším pojetí umožňujícím jistý nadhled, což znamená, že jeho parametry je možno kdykoliv měnit za účelem zohlednění jiných použitých materiálů (např. typ bentonitu), jiných fyzikálně-chemických podmínek (např. teplota), nebo jiných potenciálních sekundárních fází (např. korozní produkty). Výsledky vytvořeného modelu, které jsou prezentovány v této práci, samozřejmě jsou vztaženy k zájmovému systému tohoto projektu prostřednictvím modelových parametrů. Prezentované výsledky však mají také další důležitý cíl, a tím je ilustrovat schopnosti a možnosti vyvinutého modelu; jinými slovy ilustrovat možnosti, jaké typy výpočtů lze modelem v budoucnu provádět ve smyslu zahrnutí nebo naopak nezahrnutí různých jevů nebo parametrů.

4.2 Kinetické modelování

Kinetické modelování, na rozdíl od modelování rovnovážného, umožňuje popis geochemického a mineralogického vývoje interakcí železa a bentonitu *v závislosti na čase*. Takto je možné studovat např. časový vývoj pevných korozních produktů a alteračních produktů bentonitu, především ve smyslu posloupnosti jejich tvorby. Takto lze i např. identifikovat potenciální metastabilní (přechodné) fáze při vývoji korozních produktů.

Kinetický model vyvinutý v rámci tohoto projektu byl sestaven v prostředí geochemického programu PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013) s použitím termodynamické databáze Thermoddem, verze V1.10 (Blanc et al. 2012; <http://thermoddem.brgm.fr/>; přiložena k této zprávě jako elektronická příloha) modifikací modelu rovnovážného, který byl podrobně diskutován v předešlé průběžné zprávě (Gondolli et al. 2018). Tyto modifikace se týkaly především doplněním modelu o aparát obsahující soubor kinetických rovnic pro rozpouštění železa a rozpouštění/srážení minerálních fází bentonitu a dalších sekundárních fází, tj. korozních produktů a alteračních produktů bentonitu. V této zprávě budou dále popsány pouze modifikace rovnovážného modelu vedoucí k modelu kinetickému. Více informací o modelu rovnovážném je k nalezení ve zmiňované zprávě Gondolli et al. (2018).

Kinetické modelování bylo v této práci, podobně jako rovnovážné modelování ve zprávě Gondolli et al. (2018), rozděleno na dvě části: (i) modelování v systému železo-voda a (ii) modelování v systému železo-bentonit-voda.

4.2.1 Popis vytvořeného kinetického modelu, jeho parametry a parametry studovaných systémů

Modelované systémy železo-voda a železo-bentonit-voda byly uvažovány jako uzavřené systémy, které s okolím nevyměňují hmotu.

Jako výchozí kapalná fáze byla v kinetickém modelování vždy uvažována anoxická pórová voda bentonitu BaM vypočítaná v rámci předešlé průběžné zprávy (Gondolli et al. 2018) s použitím databáze Thermoddem. Tato voda nese označení SGWUOS-ANOX-TDEM a její složení je uvedeno v Tab. 7.

Složení bentonitu BaM bylo stejně jako v modelování rovnovážném uvažováno jako: CaMg-montmorillonit (Montmor(KoPr)) 9,26 mol, křemen 3,37 mol a CaMg-siderit 1,15 mol. Chemická složení iontoměniče bentonitu BaM pro kationtovou výměnu v rovnováze s pórovými vodami jsou uvedena v Tab. 7. Reakce kationtové výměny pro Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Ca^{2+}

	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

pro kationtovou výměnu a jejich rovnovážné konstanty byly použity stejné jako ty uvedené ve zprávě Gondolli et al. (2018), navíc byla také uvažována reakce pro kationtovou výměnu dvojmocného železa: $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{X}^- = \text{FeX}_2$ ($\log K = 0,44$ této reakce převzato z Parkhurst a Appelo (2013)).

Tab. 7 Chemické složení pórových vod bentonitu BaM vycházejících z výchozí podzemní vody SGW-UOS a odpovídající složení iontoměniče bentonitu BaM

Podmínky		Oxické (OX)	Anoxické (ANOX)
Databáze		Thermoddem	Thermoddem
Identifikátor		SGW-UOS výchozí	SGWUOS-ANOX-TDEM
Poměr S/L ^a	kg l ⁻¹	3,86	3,86
log P _{CO2}	atm	-3,32	-3,33
log P _{O2}	atm	–	-66,38
T	°C	25	25
Iont. síla	mol l ⁻¹	2,96E-03	1,86E-02
pH		7,80	8,26
E _h	mV	236,64	-241,56
Koncentrace		mol kgw ⁻¹	
Na		4,45E-04	1,12E-02
K		4,60E-05	9,84E-04
Ca		4,74E-04	6,81E-05
Mg		2,88E-04	1,38E-03
Fe _{tot}		1,79E-06	2,31E-13
Al		3,71E-06	4,20E-08
Cl		9,48E-04	2,93E-03
S(6)		2,88E-04	3,66E-03
N(5)		0,00E+00	3,18E-03
C(4)		4,98E-04	1,64E-03
Si		1,68E-04	1,91E-04
Složení iontoměniče		mol kgw ⁻¹	
NaX		1,50E-01	2,95E-01
KX		1,31E-01	1,30E-01
CaX ₂		2,26E-01	5,88E-02
MgX ₂		6,88E-01	7,83E-01

^aPoměr pevné ke kapalné fázi.

Množství kapalné fáze (bentonitová voda SGWUOS-ANOX-TDEM) bylo v kinetickém modelování vždy uvažováno jako 1 dm³. Množství bentonitu bylo 3,86 kg, což odpovídá poměru pevné ke kapalné fázi 3,86 kg l⁻¹, který vychází z porozity bentonitu 41,5 % (viz Gondolli et al. 2018). Počáteční množství pevného železa v systému bylo vždy 19,7 mol (tj. 1,1 kg). Tato hodnota odpovídá hmotnostnímu poměru bentonitu a železa 3,5:1, který byl uvažován v provedených experimentech. Počáteční hmotnostní poměr železa a bentonitu v systému byl v modelování na hodnotě 3,5:1 zafixován na základě ujednání v řešitelském kolektivu a dále nestudován jako volitelný parametr ve smyslu vlivu jeho různých hodnot na dosažené výsledky. Tato volba je motivována snížením jinak velkého množství volitelných

parametrů systému, což vede ke zpřehlednění dosažených modelovacích výsledků i k zpřehlednění jejich interpretace.

Stejně jako v modelování rovnovážném byl i v tom kinetickém uvažován rozsáhlý soubor (přes 20) potenciálních sekundárních fází, které se – v případě termodynamické schůdnosti – mohou v systému tvořit. Mezi tyto sekundární minerály patří korozní produkty, alterační produkty bentonitu, ale i další minerální fáze. Tyto sekundární minerály byly vybrány především na základě rešerše literatury o modelování korozních jevů. Přehled všech uvažovaných pevných fází včetně těch sekundárních je obsahem Tab. 9.

Modelovací aspekty a předpoklady související s termodynamickými daty minerálů byly v kinetickém modelu ponechány stejné jako v modelu rovnovážném. Tyto aspekty a předpoklady byly podrobně popsány v kapitole 4.5 předcházející průběžné zprávy (Gondolli et al. 2018), na kterou čtenáře případně odkazujeme pro detailnější informace. V modelu kinetickém byla provedena pouze jediná změna týkající se chemických a termodynamických dat, a to potlačení redukčních reakcí síranu (S^{VI}) na nižší oxidační stavy včetně sulfidů (S^{II}).

Zvláštní pozornost byla přirozeně v kinetickém modelování věnována popisu rychlostních rovnic pevných fází a volbě jejich kinetických parametrů. Pro vyjádření rychlostních rovnic rozpouštění/srážení minerálů byl v kinetickém modelu aplikován široce využívaný formalismus (Palandri a Kharaka 2004) ve tvaru (4.1):

$$r_m = k_m A_{sp,m} M_m n_m \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad 4.1$$

kde r je rychlost reakce v jednotkách mol s^{-1} , k rychlostní konstanta ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), A_{sp} reakční specifický povrch ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), M molární hmotnost (g mol^{-1}), n látkové množství (mol), Q reakční kvocient (někdy také aktivitní produkt) a K rovnovážná konstanta rovnice rozpouštění minerálu m .

Kladné hodnoty reakční rychlosti odpovídají rozpouštění, zatímco záporné hodnoty odpovídají srážení daného minerálu. Formalismus pro reakční kinetiku minerálů v rovnici 4.1 je založen na tzv. teorii tranzitního stavu (Palandri a Kharaka, 2004).

Rychlostní konstanta k se ve skutečnosti skládá z vícero příspěvků vystihujících různé reakční mechanismy, typicky jde o kyselý (acid), neutrální (neut) a zásaditý (base) mechanismus (4.2):

$$k_m = k_{acid} a_{H^+}^{n_{acid}} + k_{neut} + k_{base} a_{H^+}^{n_{base}} \quad 4.2$$

kde a značí termodynamickou aktivitu složky vodné fáze a n je řád reakce vzhledem k dané složce (empirický exponent). Teplotní závislost rychlostních konstant vystihuje Arrheniova rovnice v integrovaném tvaru (4.3):

$$k_{mech}^T = k_{mech}^{T_{ref}} \exp \left[\frac{-E_{a,mech}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad 4.3$$

kde dolní index „mech“ značí jeden z výše uvedených reakčních mechanismů, E_a je aktivační energie daného mechanismu (J mol^{-1}), R univerzální plynová konstanta a T_{ref} referenční teplota, zpravidla 298,15 K (25 °C).

Kinetické parametry jednotlivých minerálů, tj. rychlostní konstanty, řády reakce a aktivační energie byly převzaty buď z rozsáhlé, volně dostupné kompilace Palandriho a Kharaky (2004) nebo z práce Marty et al. (2015). Literární zdroje pro kinetické parametry jednotlivých minerálů,

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

kteřé byly použity v modelování v této práci, jsou uvedeny v Tab. 8. Tyto kinetické parametry jsou obvykle získávány z experimentálních dat o rozpouštění minerálů daleko od stavu termodynamické rovnováhy. Jejich použití pro oblasti blízko rovnováhy nebo dokonce pro popis kinetiky srážení je proto zdrojem nejistoty (Savage et al. 2010).

Za klíčový zdroj nejistot v kinetickém modelování jsou všeobecně považovány specifické povrchy (A_{sp}) minerálů, především kvůli své obtížné kvantifikovatelnosti. Použití různých hodnot specifických povrchů pro minerály může vést k odlišným výsledkům kinetického modelování, jak ukázal např. Savage et al. (2010). Pro modelování v této práci byly pro dané minerály specifické povrchy zvoleny pečlivě na základě informací a doporučení v literatuře (např. Wilson et al. 2015) a jsou uvedeny v Tab. 8. Jedná se především o hodnoty minerálních specifických povrchů reportované v literatuře a odhady na základě geometrických aproximací. Specifický povrch práškového železa použitého v experimentech byl stanoven metodou DFT v rámci předešlé průběžné zprávy (Gondolli et al. 2018). Jeho hodnota je $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pravděpodobně však jen menší část z tohoto povrchu bude dostupná pro reakce (korozí) v systému. V modelování byla tato hodnota povrchu uvažována, byla však předmětem citlivostní studie – bylo provedeno kinetické výpočty i s odlišnou, nižší hodnotou specifického povrchu práškového železa a sledován vliv tohoto parametru na rychlost reakce železa.

Tab. 8 Souhrn specifických povrchů a literárních zdrojů kinetických parametrů použitých pro pevné fáze^a v kinetickém modelování

Pevná fáze <i>m</i>	Specifický povrch, $A_{sp,m} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	Zdroj kinetických parametrů
<i>Železo a primární minerály bentonitu BaM</i>		
Železo	10^b	Aktivační energie (E_a) z Bildstein et al. (2006)
CaMg-montmorillonit (Montmor(KoPr))	$8,50^c$	Marty et al. (2015)
Křemen	$0,23^d$	Marty et al. (2015)
CaMg-siderit	$0,17^d$	Data pro siderit z Marty et al. (2015)
<i>Korozní produkty</i>		
Magnetit	$0,12^d$	Palandri a Kharaka (2004)
Greenalit	$8,16^e$	Data pro chrysotil (analog greenalitu ^f) z Palandri a Kharaka (2004)
Chlorit (Chamosit)	$8,16^e$	Data pro chlorit (Clinochlore 14A) z Palandri a Kharaka (2004)
^b Stanoveno metodou DFT v rámci zprávy Gondolli et al. (2018), průměrná hodnota ze tří stanovení		
^c Převzato z Marty et al. (2015)		
^d Určeno geometricky: částice byly uvažovány ve tvaru sféry o průměru $10 \mu\text{m}$		
^e Převzato z Wilson et al. (2015)		
^f Princip analogu přejat z práce Wilson et al. (2015)		

^a Neuvedené minerální fáze nebyly ošetřeny kinetikou a byly vždy považovány jako rovnovážně se rozpouštějící/srážející

V případě korozní rychlosti práškového železa nemáme z experimentů, které proběhly v rámci tohoto projektu, žádné informace o její reálné hodnotě. Je tak nutno převzít literární hodnoty; ty se ovšem mezi sebou značně liší. Obecně se uvažuje, že korozní rychlost v podmínkách HÚ se pohybuje v rozpětí $0,1\text{--}20 \mu\text{m rok}^{-1}$ (Bildstein et al. 2006). Různé studie archeologických analogů dokládají korozní rychlosti v podobném rozmezí $0,1\text{--}10 \mu\text{m rok}^{-1}$ (Wersin et al. 2008). Podle Smart et al. (2006) se hodnoty korozní rychlosti uhlíkové oceli v dlouhodobých experimentech pohybují přibližně v rozmezí $0,1\text{--}1 \mu\text{m rok}^{-1}$. Korozní rychlost

okolo $1 \mu\text{m rok}^{-1}$ je v literatuře zabývající se geochemickým modelováním korozních systémů uvažována často, např. v pracích de Combarieu et al. (2007), Wersin et al. (2008) nebo Kumpulainen et al. (2010). Korozní rychlost $1 \mu\text{m rok}^{-1}$ byla proto uvažována i v této práci jako referenční hodnota pro práškové železo a byla navíc podrobena citlivostní studii.

Chemická rovnice koroze železa má podobu $\text{Fe(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$. Rychlostní rovnice pro reakce pevných fází se v literatuře (např. Savage et al. 2010 nebo Palandri a Kharaka 2004) obvykle používá ta uvedená v rovnici 4.1. Z korozní rychlosti¹ $1 \mu\text{m rok}^{-1}$ lze jednoduchým přepočtem dospět k rychlostní konstantě koroze železa $k=4,47 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Je třeba zmínit, že rychlost reakce železa je, za předpokladu jejího popisu kinetickou rovnicí 4.1, v blízkosti stavu nasycení roztoku vůči Fe(s) redukována prostřednictvím členu $(1 - Q/K)$ a přímo ve stavu nasycení se zastaví, jelikož ve stavu nasycení je $Q = K$ a tedy $(1 - Q/K) = 0$ (Torres, 2011). Tento člen je někdy nazýván chemickou afinitou. Kvůli tomu je pak výsledná rychlost reakce železa r nižší. Železu v modelu není dovoleno rozpouštění (koroze), pokud je roztok vůči Fe(s) nasycen nebo přesycen – to zní sice jako samozřejmost, ovšem v literárních studiích zřejmě toto fundamentální omezení není aplikováno vždy a železu je dovoleno rozpouštění i ve stavu přesycení roztoku vůči Fe(s) z toho důvodu, aby byl uspokojen empirický požadavek na konstantní rychlost koroze železa o dané hodnotě v $\mu\text{m rok}^{-1}$, pozorovanou v experimentech. V rámci modelování v této práci však byly provedeny také testovací modelové výpočty, ve kterých rozpouštění železa *nebylo* limitováno stavem nasycení/přesycení roztoku vůči Fe(s), které se tak mohlo rozpouštět i za nezáporných hodnot saturačního indexu Fe(s). Rychlost reakce železa v takovém případě nebyla omezena členem $(1 - Q/K)$ v rovnici 4.1, tj. chemickou afinitou. Takové testovací výpočty byly provedeny v rámci modelování systému železo-bentonit-voda a jsou prezentovány v sekci 4.2.4.

V rámci kinetického modelování byly uvažovány pouze anoxické podmínky, jelikož právě takové jsou očekávány v prostředí HÚ. Oxické podmínky budou částečně znovu uvažovány až v rámci reakčně-transportního modelování (sekce 4.3).

Kód kinetického modelu, vyvinutý v rámci tohoto projektu v programu PHREEQC, je k této zprávě přiložen jako elektronická příloha č. 1.

4.2.2 Výsledky a diskuse kinetického modelování interakcí v systému železo-voda

Kinetické modelování systému železo-voda bylo do této studie zařazeno i přesto, že nemá zásadní význam ve vztahu k provedeným experimentům (experimentální systémy vždy obsahovaly i bentonit) ani k podmínkám v HÚ. Modelování v systému železo-voda má pouze studijní účely; lze na něm sledovat korozní chování (rozpuštění) pevného železa z pohledu chemické kinetiky a případně lze pomocí tohoto zjednodušeného systému odhalit případné nedostatky v modelu nebo jiné fundamentální či výpočetní problémy.

V případě modelování systému železo-voda bez přítomnosti bentonitu byly z kinetického modelu odebrány fáze a parametry reprezentující bentonit, tj. primární minerály bentonitu BaM

¹ V modelovací části této zprávy budeme explicitně rozlišovat mezi pojmy (i) *korozní rychlost železa* (nebo také *rychlost koroze železa*), která je udávána v jednotkách $\mu\text{m rok}^{-1}$ a lze z ní jednoduchým přepočtem získat rychlostní konstantu koroze, k , v jednotkách $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, a (ii) *rychlost reakce železa*, které odpovídá rovnici 4.1 a má jednotky mol s^{-1} .

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

(CaMg-montmorillonit, křemen a CaMg-siderit) a iontoměnič bentonitu pro kationtové výměnné reakce.

Základní, referenční kinetický model pro interakce železo-voda byl definován následovně:

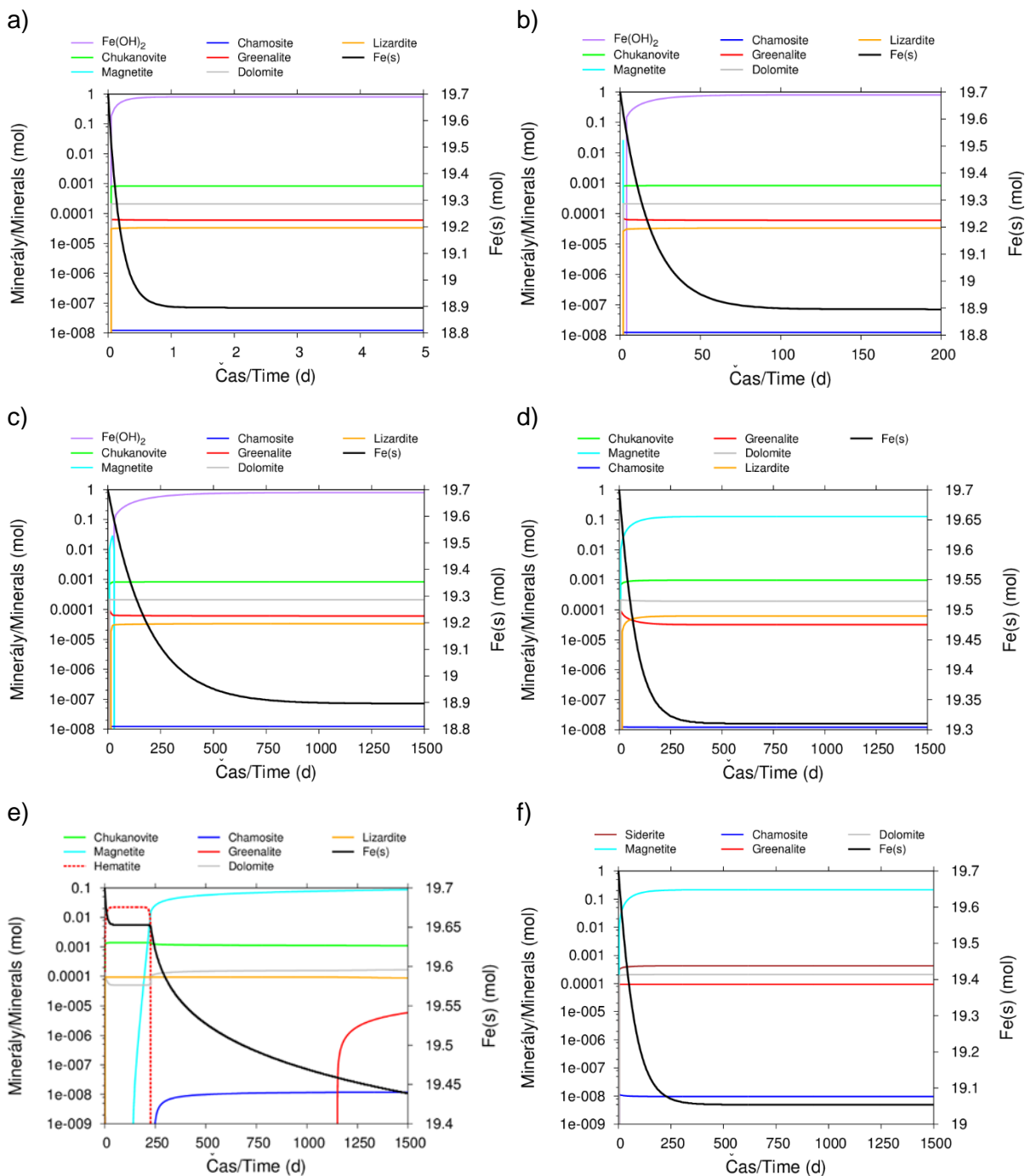
- Byla uvažována referenční teplota 25 °C;
- Množství vody bylo 1 dm³ a množství železa 19,7 mol, což odpovídá hmotnostnímu poměru bentonitu a železa 3,5:1, pokud by bentonit v systému byl přítomen;
- Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno pouze ireverzibilní rozpouštění železa, ostatní pevné fáze byly považovány za rovnovážné, tj. jako srážející/rozpuštějící se okamžitě. Specifický povrch práškového železa byl uvažován jako $A_{sp,Fe} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a jeho korozní rychlost jako $v_{Fe} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$; oba tyto parametry ale byly také předmětem citlivostní studie;
- Srážení bylo povoleno korozním produktům a dalším sekundárním fázím z Tab. 8.

Výsledky kinetického modelování získané aplikací modelu vytvořeného v této práci jsou obsahem Obr. 95, z toho výsledky referenčního modelu popsaného výše jsou zobrazeny na Obr. 95a – je patrné, že práškové železo zreaguje do svého rovnovážného množství² velmi rychle, prakticky za 1 den. To naznačuje, že zvolený specifický povrch práškového železa ($A_{sp,Fe} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) nebo jeho korozní rychlost ($v_{Fe} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$) jsou velmi vysoké a zejména jeho povrch dostupný pro reakce bude ve skutečnosti výrazně nižší. Dominantním korozním produktem je $\text{Fe}(\text{OH})_2$, což je plně v souladu s výsledky rovnovážného modelování provedeného v rámci předešlé průběžné zprávy (Gondolli et al. 2018). Dalším korozním produktem je čukanovit, který vzniká v množství $\approx 10^{-3}$ mol. V systému také vzniká velice malé množství dalších korozních produktů – greenalitu a chloritu (chamositu). Křemík a hliník potřebný pro tvorbu těchto hlinitokřemičitanů obsahujících Fe nepochází z rozpouštění bentonitu, který v systému není přítomen, ale ze Si a Al iniciálně přítomných v pórové vodě, viz Tab. 7.

Na Obr. 95b jsou zobrazeny podobné výsledky, ovšem se sníženým specifickým povrchem práškového železa ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tzn. 1 % z původní hodnoty). V tomto případě je rychlost reakce Fe nižší a rovnovážného množství Fe je dosaženo za cca 100 dní. Na Obr. 95c jsou výsledky dosažené jak s takto sníženým povrchem Fe, tak i se sníženou korozní rychlostí ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). V tomto případě je rovnovážného množství Fe a s tím související nulové rychlosti reakce Fe dosaženo v rámci cca 1000 dní od počátku reakce. Jiné výrazné změny oproti referenčnímu modelu (Obr. 95a) se v systémech s takto pozměněnými parametry neprojevují; pouze na Obr. 95c je vidět, že v prvních dnech po započetí reakce je hlavním korozním produktem magnetit, který však brzy vymizí ve prospěch $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Na Obr. 95d jsou zobrazeny výsledky modelu se sníženým povrchem Fe i sníženou korozní rychlostí, ovšem tentokrát byla v modelu „zakázána“ tvorba $\text{Fe}(\text{OH})_2$, který v modelu jinak vzniká jako dominantní korozní produkt. Jeho dominance je ovšem s výhledem na modelování v systému železo-bentonit-voda nereálná, jelikož v takových systémech je hlavním korozním produktem buď magnetit, siderit, nebo fylosilikátové minerály obsahující Fe. Jak lze vyčíst z Obr. 95d,

² Uvažovaný systém je uzavřený a obsahuje pouze 1 dm³ vody, což za běžných podmínek odpovídá 55,56 mol vody. Železo v takových podmínkách nezreaguje v celém svém iniciálně přítomném množství 19,7 mol, ale nalezne se takový rovnovážný stav, který zahrnuje nenulové množství pevného železa. Pokud by železo zreagovalo celé přeměnou např. na magnetit (Fe_3O_4), tak z jednoduché bilance plyne, že by k tomu bylo zapotřebí zhruba 26 mol kyslíku, což odpovídá 26 mol vody, která je v systému jediným donorem kyslíku – množství vody jakožto rozpouštědla by tak v tomto uzavřeném systému kleslo na takřka polovinu (!). Pro úplné zreagování železa v takovém uzavřeném systému by tedy bylo zapotřebí, aby bylo v systému výrazně větší množství vody než jen 1 dm³.

potlačení $\text{Fe}(\text{OH})_2$ v tomto případě vedlo k tvorbě magnetitu jakožto hlavního korozního produktu.



Obr. 95 Geochemický vývoj minerálních fází v systému železo-voda při 25 °C:

a) referenční model: $A_{\text{sp,Fe}} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$;

b) snížený povrch práškového železa: $A_{\text{sp,Fe}} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$;

c) snížený povrch práškového železa, snížená korozní rychlost: $A_{\text{sp,Fe}} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$;

d) $A_{\text{sp,Fe}} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ neuvažován;

e) $A_{\text{sp,Fe}} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ neuvažován, magnetit ošetřen kinetikou;

f) $A_{\text{sp,Fe}} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $v_{\text{Fe}} = 0,1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ neuvažován, teplota 70 °C

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

Obr. 95e ukazuje výsledky podobného modelu jako Obr. 95d, tj. s potlačením $\text{Fe}(\text{OH})_2$, tentokrát ovšem byl magnetit ošetřen kinetikou podle rovnice 4.1 s kinetickými parametry z Palandri a Kharaka (2004). V takovém případě je srážení magnetitu aplikací kinetiky zpomaleno a železo, uvolňované do roztoku korozí práškového železa, se má tendenci přednostně inkorporovat do rovnovážně vznikajícího hematitu, který kinetikou v modelu ošetřen a omezen není. Tvorba hematitu je však po zhruba 250 dnech ukončena a následně je transformován na magnetit, který se do té doby také tvořil, ovšem ve velmi malém množství. Tento příklad demonstruje jeden významný fakt, který je nutné v kinetickém modelování respektovat: volba magnetitu jako kinetické a hematitu jako rovnovážné fáze je čistě modelový, testovací předpoklad, který pravděpodobně nemá žádnou argumentační oporu – oba minerály by zřejmě měly být popsány adekvátní kinetikou srážení, ovšem *nikoliv pouze jeden z nich*. To pak vede k situaci ilustrované na Obr. 95d, kdy je tvorba magnetitu – jinak dominantního korozního produktu – omezena kinetikou, zatímco hematit – méně pravděpodobný produkt – zaujímá jeho místo hlavního Fe-vázajícího produktu, jelikož kinetikou nijak omezen není. Podobné korozní (např. magnetit a hematit) nebo alterační (např. greenalit a chamosit) produkty by tedy měly být v modelu popisovány kinetikou *současně*, nebo by měly být současně uvažovány jako rovnovážné fáze.

Na Obr. 95f jsou uvedeny výsledky minerální geneze v systému s podobnými parametry jako v posledním případě, avšak bez kinetiky pro magnetit a především za zvýšené teploty 70 °C. V tomto případě, podle předpokladu, zreaguje větší množství železa. Hlavním korozním produktem je magnetit, ale druhým nejvýznamnějším korozním produktem při teplotě 70 °C již není čukanovit, ale siderit, který je za této zvýšené teploty v systému stabilnější.

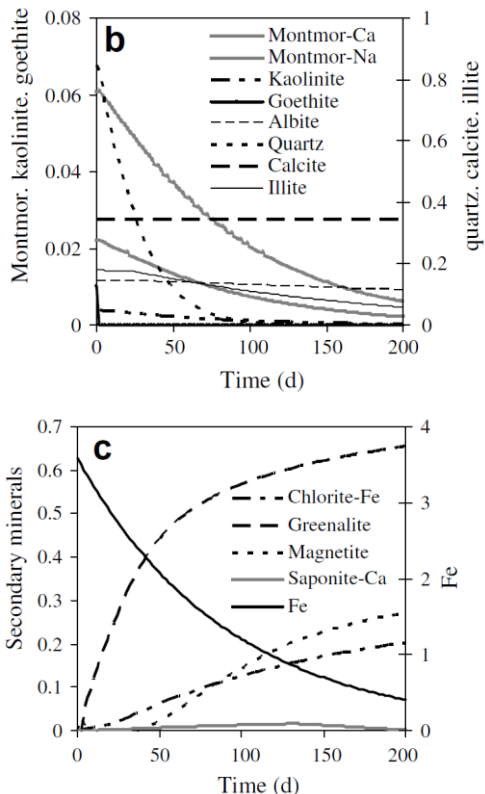
4.2.3 Validace vyvinutého kinetického modelu srovnáním s literárními modelovými výsledky

V souladu s návrhem modelovacích prací v tomto projektu byly provedeny také validace kinetického modelu, a to prostřednictvím porovnání výsledků s modelovými daty jiných autorů z literatury, které byly dosaženy obdobnou výpočetní technikou. Konkrétně byly pro tento účel zvoleny výsledky autorů de Combarieu et al. (2007), kteří modelovali korozi železa v prostředí Callovo-Oxfordian argilitu při 90 °C v rozsahu 200 dní pomocí geochemického programu CHESS (van der Lee a De Windt 2000). V jejich modelování byla uvažovaná konstantní rychlost koroze $\text{Fe}(\text{s})$ a dále byly kinetikou ošetřeny pouze primární minerály argilitu; všechny sekundární minerály včetně korozních produktů byly považovány za rovnovážné fáze. Popsané modelování provedené autory de Combarieu et al. (2007) bylo reprodukováno kinetickým modelem vyvinutým v této práci v programu PHREEQC s databází Thermoddem. Toto reprodukování lze jednoduše popsat tak, že do modelu vyvinutého v této práci byly zadány minerály, teplota a další (např. kinetické) parametry uvažované v de Combarieu et al. (2007) a byla sledována shoda mezi výsledky vypočítanými modelem vyvinutým v této práci a výsledky publikovanými v originální práci (de Combarieu et al. 2007). Grafické porovnání výsledků z našeho modelu a výsledků z originální práce je zobrazeno na Obr. 96 ve smyslu množství minerálů (v gramech) v závislosti na čase.

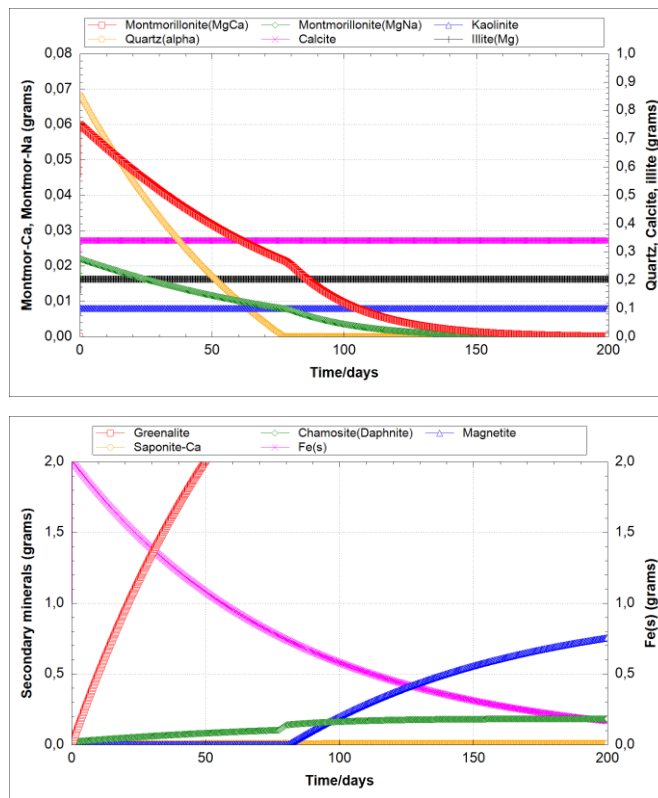
Jak je patrné z Obr. 96, výsledky modelu vytvořeného v této práci jsou ve velice dobré shodě s těmi originálními jak z pohledu kvalitativního, tak i kvantitativního. V rámci kvantitativního srovnání se přirozeně rozdílů najdou (např. model vytvořený v této práci predikuje větší množství vznikajícího greenalitu), ovšem takové rozdíly mohou být připsány rozdílným použitým výpočetním kódům a především rozdílným termodynamickým databázím. Na

základě této dobré dosažené shody s literárními modelovými daty je možno vyvinutý kinetický model považovat za relevantní.

de Combarieu et al. (2007)



Tato práce



Obr. 96 Validace kinetického modelu: Porovnání originálních výsledků z práce de Combarieu et al. (2007) (vlevo) a výsledků modelu vytvořeného v této práci (vpravo)

4.2.4 Výsledky a diskuse kinetické modelování interakcí v systému železo-bentonit-voda

Pro modelování systému železo-bentonit-voda byl použit stejný model jako pro systémy železo-voda, ale samozřejmě i se zahrnutím primárních minerálů reprezentujících bentonit BaM a iontoměničce bentonitu BaM pro reakce kationtové výměny v mezivrsteví jílových minerálů.

Základní, referenční kinetický model pro interakce železo-bentonit-voda byl definován následovně:

- Byla uvažována referenční teplota 25 °C;
- Počáteční množství vody v modelovém systému bylo 1 dm³, množství bentonitu 3,86 kg (odpovídá 9,26 mol CaMg-montmorillonitu, 3,37 mol křemene a 1,15 mol CaMg-sideritu) a množství železa 19,7 mol, což odpovídá hmotnostnímu poměru bentonitu a železa 3,5:1;
- Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno rozpouštění železa a primárních minerálů bentonitu (CaMg-montmorillonit, křemen, CaMg-siderit). Těmto pevným fázím bylo zároveň zakázáno srážení. Sekundární minerály včetně korozních produktů nebyly ošetřeny kinetikou a byly považovány za rovnovážně se srážející/rozpuštějící;

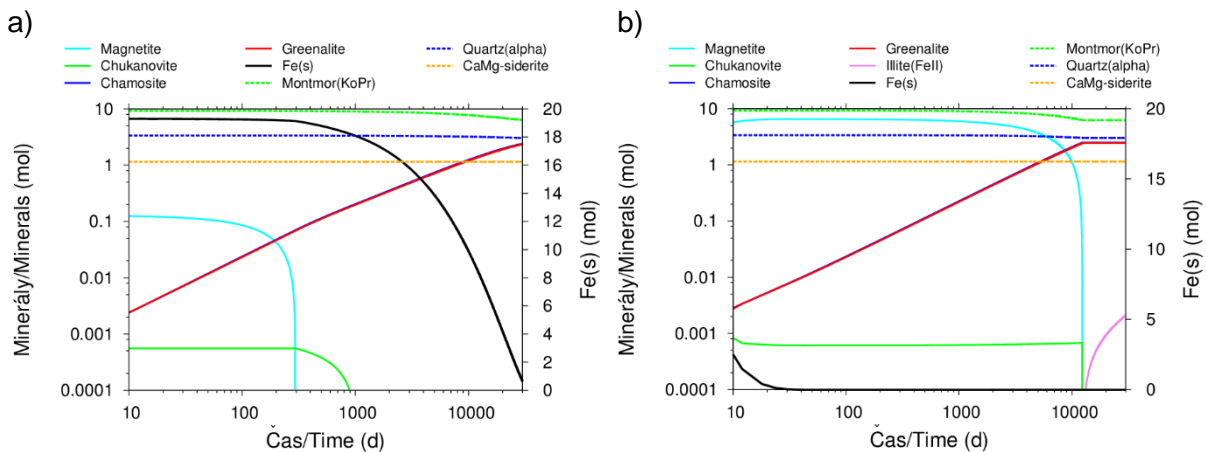
- Kinetické parametry a specifické povrchy kineticky ošetřených minerálů byly použity ty uvedené v Tab. 8;
- Korozní rychlost práškového železa byla uvažována jako $v_{Fe} = 1 \mu\text{m rok}^{-1}$ a jeho specifický povrch jako $A_{sp,Fe} = 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (specifický povrch však byl předmětem další citlivostní analýzy);
- Srážení (rovnovážné) bylo povoleno korozním produktům a dalším sekundárním fázím uvedeným v Tab. 8.

Výsledky takto definovaného referenčního modelu v podobě vývoje minerálních fází jako funkce času jsou uvedeny na Obr. 97 ve dvou provedeních: na Obr. 97a je znázorněn mineralogický vývoj referenčního systému modelovaný s využitím standardní kinetické rovnice pro pevné železo podle rovnice 4.1 s tím, že koncentrace železa nemůže přesáhnout hodnotu odpovídající stavu termodynamického nasycení vůči Fe(s) (saturační index pevného železa, $S_{Fe(s)}$, nemůže být vyšší než 0), zatímco na Obr. 97b jsou výsledky modelu v případě, kdy kinetická rovnice 4.1 je uvažována bez „redukčního“ členu chemické afinity $(1 - Q/K)$ a železu je povoleno rozpouštění i pokud je vůči němu roztok přesycen (tzn. saturační index pevného železa, $S_{Fe(s)}$, může být vyšší než 0). Z porovnání obou obrázků lze usoudit, že v prvním případě v kinetické rovnici výrazně dominuje člen $(1 - Q/K)$, který rychlost reakce železa výrazně zpomaluje a k úplnému zreagování železa dojde přibližně za 10 000 dní. V druhém případě rychlost reakce železa není redukována členem $(1 - Q/K)$ v blízkosti stavu termodynamické rovnováhy Fe(s) a reakce železa proto proběhne podstatně rychleji, a to během prvních desítek dní. Po kvalitativní stránce je však vývoj korozních produktů v obou případech velice podobný: prvním korozním produktem je magnetit, který se s přibývajícím časem začne rozpouštět ve prospěch dalších korozních produktů – fylosilikátových minerálů greenalitu a chloritu (chamositu), které se do té doby v systému tvoří jen v malém množství. V prvním případě je však magnetit nahrazen greenalitem a chamositem po cca 200 dnech, zatímco v případě druhém až za cca 10 000 dní. Minoritním korozním produktem je čukanovit. Uvedený příklad ukazuje, že člen $(1 - Q/K)$ má v kinetické rovnici pro železo výrazný vliv především na dobu potřebnou pro zreagování pevného železa, nikoliv už však na povahu korozních produktů a posloupnost jejich tvorby. Další výpočty, jejichž výsledky jsou dále prezentovány v této podkapitole, byly dosaženy *bez zahrnutí* členu $(1 - Q/K)$ v kinetické rovnici železa a s tím, že železu bylo umožněno rozpouštění i ve stavu nasycení/přesycení roztoku vůči Fe(s). Zahrnutí členu $(1 - Q/K)$ do kinetické rovnice železa je námětem pro další diskuze týkající se nastavení a aplikace vyvinutého modelu pro interakce mezi železem, bentonitem a vodou, což ostatně platí i pro další modelové parametry.

Výsledky referenčního modelu na Obr. 97 také ukazují, že reakce primárních minerálů bentonitu BaM jsou v uvažovaném časovém rozsahu simulací (10 000 dní = 27,4 roku) spíše minoritními jevy: křemene (quartz) se rozpustí jen velice malé množství a CaMg-siderit se dokonce nerozpouští vůbec. Rozpouštění CaMg-montmorillonitu (Montmor(KoPr)) je významné až ze střednědobého až dlouhodobého hlediska, což je v souladu s výsledky jiných modelovacích studiích v literatuře (např. Samper et al. 2016). Rozpouštěním montmorillonitu se roztok obohacuje hliníkem a křemíkem, které mohou být dále použity pro tvorbu fylosilikátových korozních produktů chloritu (chamositu) a greenalitu.

V následujících odstavcích jsou prezentovány výsledky citlivostních analýz, tzn. jaký vliv na výsledky modelu ve srovnání s referenčním modelem mají změny ve vybraných modelových parametrech nebo předpokladech.

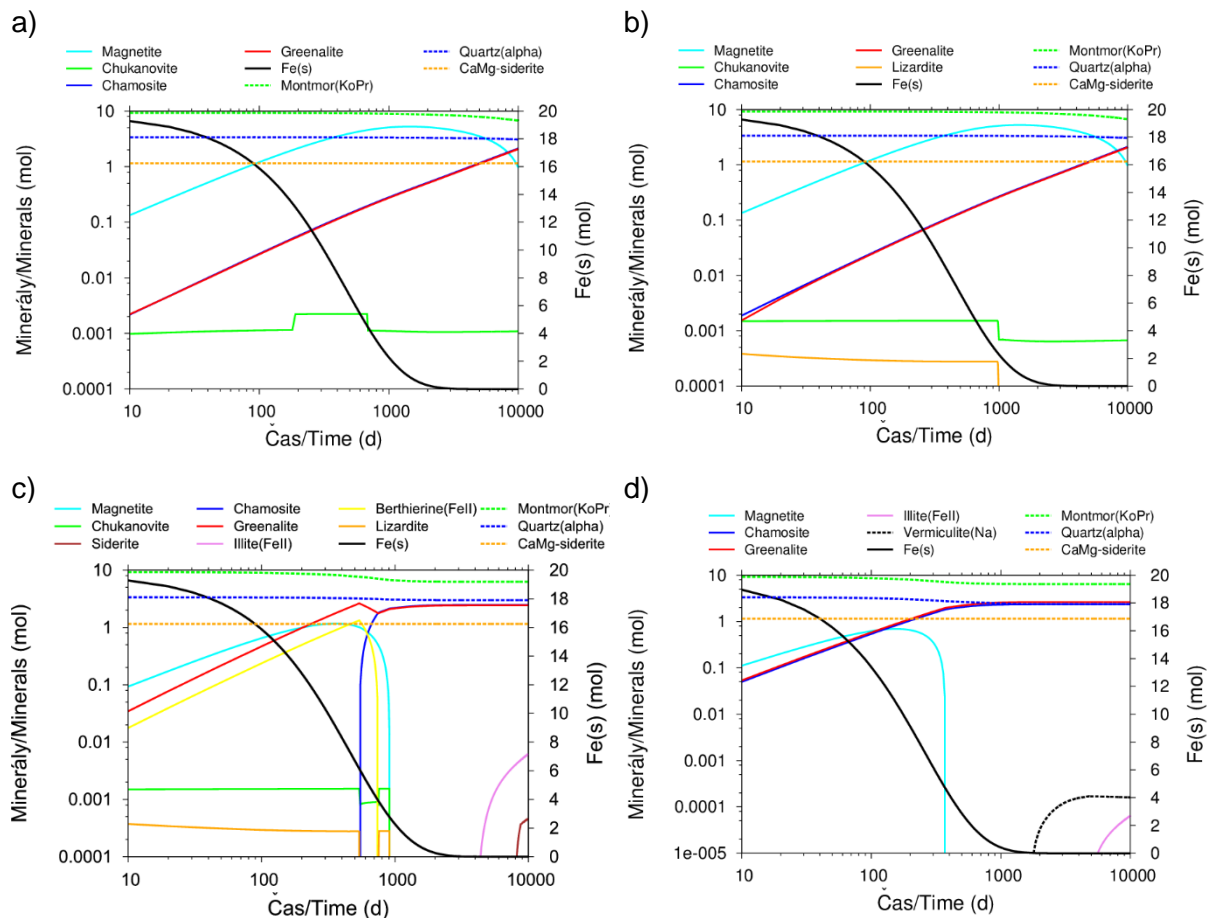
Na Obr. 98a jsou modelové výsledky v případě, kdy se v referenčním modelu sníží specifický povrch práškového železa z 10 na $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Rychlost reakce Fe se tím adekvátně zpomalí (srovnej s Obr. 97b) a železo úplně zreaguje během zhruba 2000 dní, což je zhruba 5,5 roku. Magnetit je dominantním korozním produktem takřka v celém simulovaném časovém rozsahu, tedy takřka 10 000 dní.



Obr. 97 Geochemický vývoj minerálních fází v systému železo-bentonit-voda pro referenční systém: a) kinetika železa s podmínkou $SI_{Fe(s)} < 0$ a s členem $(1 - Q/K)$ v kinetické rovnici; b) kinetika železa bez omezení v saturačním indexu $SI_{Fe(s)}$ a s členem $(1 - Q/K)$ v kinetické rovnici

Na Obr. 98b jsou modelové výsledky v případě, kdy se v referenčním modelu navíc ošetří kinetikou i srážení fylosilikátových korozních produktů chloritu (chamositu) a greenalitu. Parametry jejich kinetiky jsou uvedeny v Tab. 8. Je důležité zmínit, že parametry kinetiky těchto minerálů použité v modelování jsou platné pro kinetiku rozpouštění (Palandri a Kharaka, 2004), jelikož parametry pro kinetiku srážení takových fylosilikátových minerálů nejsou obvykle známy (Ngo et al., 2014; Wilson et al., 2015). Aplikace použitých parametrů na kinetiku srážení je tak zatížena nejistotou, avšak tento postup je i přes to v literatuře běžnou praxí. Podle Wilsona et al. (2015) je tomu tak proto, že tento postup stále umožňuje lepší vhled do probíhajících reakcí, než kdyby byly tyto fylosilikáty ošetřeny jen jako rovnovážné fáze. Srážení těchto minerálů je totiž z kinetického pohledu pomalým procesem (např. Bildstein et al., 2006; Wersin et al., 2008; Savage et al., 2010; Torres, 2011; Wilson et al., 2015).

Srovnáme-li výsledky na Obr. 98b a Obr. 98a, je patrné, že zahrnutí kinetiky pro tyto minerály nemá žádný výrazný efekt. To lze vysvětlit tím, že kinetika srážení těchto minerálů, definovaná pomocí použitých kinetických parametrů (viz Tab. 8), je za daných podmínek poměrně rychlá, a především rychlejší než rozpouštění montmorillonitu. To indikuje, že právě rozpouštění montmorillonitu je jevem, který řídí kinetiku procesu transformace montmorillonitu na jeho alterační produkty (greenalit a chamosit).



Obr. 98 Vývoj minerálních fází v systému železo-bentonit-voda při 25 °C – citlivostní studie:
 a) ve srovnání s referenčním modelem snížen specifický povrch práškového železa na $A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$;
 b) kinetikou ošetřeny také minerály greenalit a chamosit ($A_{sp,Fe}$ ponechán na hodnotě $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
 c) specifické povrchy primárních minerálů bentonitu zvýšeny na desetinásobek ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$);
 d) ve srovnání s referenčním modelem uvažována zvýšená teplota 70 °C ($A_{sp,Fe} = 0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)

V rámci citlivostní analýzy byl také jeden výpočet modelu proveden se zvýšenými hodnotami specifických povrchů primárních minerálů bentonitu BaM, tj. CaMg-montmorillonitu, křemene a CaMg-sideritu. Hodnoty jejich specifických povrchů byly zvýšeny na desetinásobek původních hodnot uvedených v Tab. 8; nové hodnoty specifických povrchů tedy byly konkrétně $A_{sp,CaMg-montmorillonite} = 85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $A_{sp,Quartz} = 2,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $A_{sp,CaMg-siderite} = 1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Např. u montmorillonitu takto zvýšená hodnota specifického povrchu koresponduje více s jeho naměřeným BET povrchem (asi $120 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ podle Gondolli et al. 2018), jakkoliv BET povrch bentonitu není relevantním měřítkem pro chemické rozpouštěcí reakce – je známo, že povrch montmorillonitu dostupný pro rozpouštěcí reakce, který reprezentují tzv. „edge sites“, je ve skutečnosti výrazně nižší a odpovídá hodnotě použité v referenčním modelu, tj. $8,50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Marty et al. 2015). Výsledky modelu s takto zvýšenými povrchy jsou zobrazeny na Obr. 98c a lze z nich formulovat následující zjištění:

- montmorillonit se díky svému zvýšenému povrchu přirozeně rozpouští rychleji než v předchozích modelových výpočtech;
- prvotním hlavním korozním produktem je opět magnetit, ovšem již po prvních stovkách dní úlohu hlavního korozního produktu zaujímá greenalit;

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

- dalším korozním produktem v tomto případě není chlorit (chamosit), ale berthierin, který se v modelu sráží rovnovážně a není tedy kinetikou omezen; berthierin je však po cca 500 dnech plně nahrazen chamositem;
- v pozdějších časech simulace (tisíce dní) se objevuje novotvořený Fe^{II}-illit, který představuje produkt illitizace montmorillonitu – tvorba Fe^{II}-illitu byla předpovězena už v rovnovážném modelování v rámci předchozí zprávy (Gondolli et al. 2018).

Poslední testovací výpočet byl zaměřen na prozkoumání vlivu teploty systému – byla zvolena zvýšená teplota 70 °C, při které byly rovněž prováděny některé experimenty. Výsledky tohoto testovacího výpočtu se zvýšenou teplotou jsou zobrazeny na Obr. 98d. Z výsledků plyne, že při teplotě 70 °C systém podstupuje velice podobný mineralogický vývoj jako v předešlých případech: hlavním korozním produktem je zprvu opět magnetit, po přibližně 100 dnech úlohu dominantních korozních produktů přebírají fylosilikáty greenalit a chamosit. Ze srovnání s výsledky na Obr. 98b je dále zjevné, že rychlost rozpouštění montmorillonitu je při teplotě 70 °C zvýšená oproti rychlosti při 25 °C – zvýšením teploty lze tedy v modelu dosáhnout stejného efektu ve smyslu zrychlení rozpouštění montmorillonitu, jako zvýšením jeho specifického povrchu (viz Obr. 98c). Rychlejší je také reakce železa. V pozdějším časovém období se v systému opět objevuje Fe^{II}-illit, což je opět v dobrém souladu s daty z literatury. Reakce montmorillonit → Fe^{II}-illit je nicméně relativně velmi pomalá (řízena rozpouštěním montmorillonitu), a tak illit identifikovaný v tomto projektu v některých experimentálních vzorcích (při laboratorní teplotě (viz Tab. 3) a 70 °C (viz Gondolli et al. 2018)) může být spíše přítomen už iniciálně v bentonitu BaM. Z rovnovážného modelování, které bylo diskutováno v předešlé zprávě (Gondolli et al. 2018), vyplynulo, že teplota má na rovnovážný stav studovaného systému jen velice malý vliv. Výsledky kinetického modelování za zvýšené teploty jsou s tímto zjištěním v souladu (srovnej Obr. 98b a Obr. 98d); ukázaly navíc pouze to, že za zvýšené teploty jsou reakce vedoucí k rovnovážnému stavu systému rychlejší.

4.2.5 Shrnutí a limity kinetického modelu

Shrnutí kinetického modelu a jeho výsledků

Kinetické modelování interakcí v systémech železo-voda a železo-bentonit-voda bylo provedeno modelem vytvořeným v rámci tohoto projektu v programu PHREEQC, verze 3, s aplikací databáze Thermoddem, verze V1.10. Vyvinutý model byl validován srovnáním s modelovými výsledky dostupnými v literatuře (de Combarieu et al. 2007).

Modelové výsledky pro systém železo-bentonit-voda obecně ukázaly, že dominantním korozním produktem je v počáteční fázi vývoje korozního systému magnetit, přičemž ten je v dalším průběhu vývoje v systému nahrazován dalšími produkty inkorporujícími železo – fylosilikátovými minerály greenalitem a chloritem (chamositem), které jsou zároveň alteračními produkty bentonitu. Zároveň v systému vzniká také menší množství čukanovitu – ten je ovšem v některých případech pouze přechodnou, metastabilní fází, která v dalším vývoji vymizí a v rovnováze se nevyskytuje. Co se týká primárních minerálů bentonitu, rozpouštění v modelu podléhá montmorillonit a křemen, zatímco CaMg-siderit se v modelu nerozpouští. V pozdějších časech simulací se v některých případech v systému začal tvořit také Fe^{II}-illit.

Pokud by se skutečný experimentální systém choval jako ten modelový, kinetický, daly by se na základě výsledků provedeného kinetického modelování očekávat jevy zevrubně popsané níže:

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

- v horizontu 1000 dní (necelé 3 roky) zreaguje většina iniciálně přítomného množství železa (tj. 19,7 mol) – tento údaj je ovšem vzhledem k nejistotě v korozní rychlosti železa, jeho kinetické rovnici a jeho specifickému povrchu nutno brát se značnou rezervou;
- prvotními korozními produkty jsou magnetit (dominantní) a čukanovit, greenalit a chlorit (minoritní);
- dlouhodobými korozními produkty jsou fylosilikáty greenalit a chlorit, oba vznikají zhruba v ekvimolárním poměru;
- v pozdějších fázích může vznikat také menší množství Fe^{II}-illitu; reakce montmorillonit → Fe^{II}-illit je ovšem velmi pomalá a bude významnější spíše z dlouhodobějšího hlediska.

Výsledky kinetického modelování jsou ve velmi dobré shodě s rovnovážnými výsledky prezentovanými v předcházející průběžné zprávě (Gondolli et al. 2018), a ukázaly reakční cesty, které k rovnovážnému stavu systému vedou. Výsledky kinetického modelu také demonstrovaly, že různou volbou modelových parametrů, jako je např. korozní rychlost Fe, podoba kinetické rovnice pro korozi Fe nebo hodnoty specifických povrchů minerálů, lze sice dospět k odlišným výsledkům z kvantitativního pohledu (především jde o rozdílné časy potřebné k určitým reakcím), z kvalitativního pohledu jsou ale změny v systému stejného charakteru, což je reprezentováno především neměnnou povahou vznikajících korozních produktů.

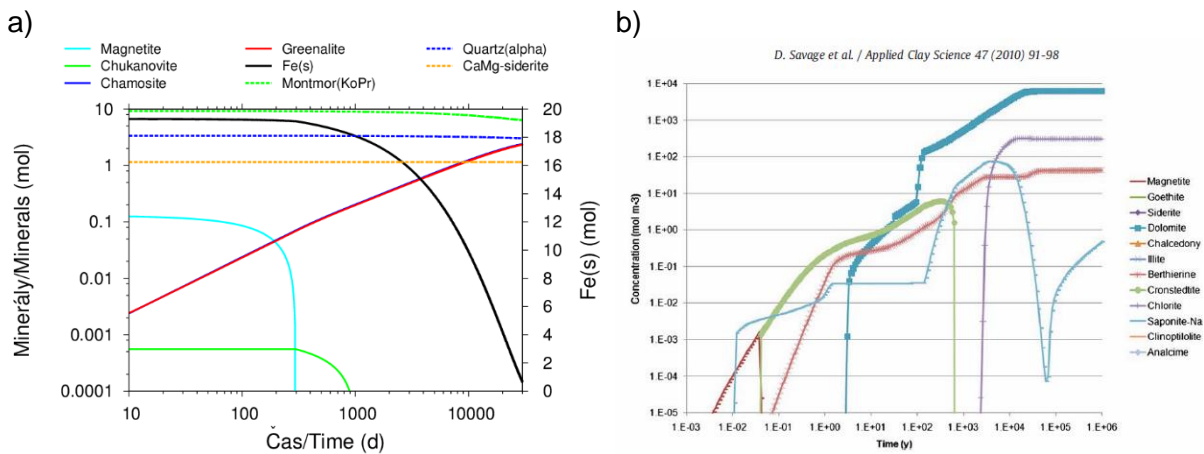
Limity modelu

Co se týká limitů vyvinutého modelu, nositeli těchto limitů jsou především modelové parametry a předpoklady, u nichž sice lze odhadnout, jakých hodnot by měly nabývat, ovšem jejich skutečné hodnoty nejsou známy. Těmito parametry a předpoklady jsou především:

- rychlost koroze práškového železa a jeho specifický reakční povrch, jakož i specifické povrchy dalších minerálních fází;
- kinetické parametry pro rozpouštění primárních fází a pro srážení sekundárních fází – pro srážení jsou použita stejná data jako pro rozpouštění, jelikož jiná relevantní data jsou obvykle nedostupná;
- model je kinetický, ale nikoli transportní – nezohledňuje efekt prostorového uspořádání systému.

I přes výše uvedené jsou výsledky vyvinutého kinetického modelu obecně v dobré principiální shodě s výsledky jiných modelovacích studií v literatuře. Na Obr. 99 je ilustrativní srovnání výsledků referenčního kinetického modelu dosažených v této práci a výsledků modelu autorů Savage et al. (2010). Ačkoliv v případě Savage et al. (2010) se jedná o výsledky reakčně-transportního modelu s jinými parametry, předpoklady a jinou termodynamickou databází, je ze srovnání patrné, že oba modely predikují podobný charakter mineralogických změn v systémech ve smyslu tvorby sekundárních fází: model od Savage et al. (2010) také předpovídá magnetit jako prvotní korozní produkt, který je později nahrazen cronstedtitem a berthierinem, což jsou Fe-obsahující fylosilikáty podobné greenalitu a chamositu, tj. korozním produktům, které model vyvinutý v rámci tohoto projektu predikuje jako dominantní v pozdějších fázích vývoje. Nejstabilnějším korozním produktem je podle Savage et al. (2010) chlorit, což také není v rozporu s naším modelem.

Pro budoucí využití vyvinutého modelu se předpokládá, že jeho modelové parametry a předpoklady budou dále diskutovány a zpřesňovány s cílem dosažení co nejlepšího popisu zájmových systémů železo-bentonit-voda.



Obr. 99 Ilustrativní srovnání a) výsledků referenčního kinetického modelu interakcí železo-bentonit-voda dosažených v této práci (odpovídá Obr. 97a) a b) modelovacích výsledků autorů Savage et al. (2010). Časový rozsah simulací (osa x) je u obou obrázků značně odlišný a jsou také použity jiné časové jednotky

4.3 Reakčně-transportní modelování

Reakčně-transportní modelování umožňuje ve srovnání s kinetickým modelováním detailnější a realističtější popis reagujícího systému železo-bentonit-voda, a to především díky tomu, že bere v úvahu nejen termodynamický a časový (kinetický), ale také prostorový vývoj reakcí v tomto komplexním systému díky zahrnutí difúzních jevů. Takto lze výpočetně studovat prostorový dosah geochemických změn (tvorba korozních/alteračních produktů) vlivem koroze železa a difúzního transportu rozpuštěných korozních produktů (především Fe^{2+} a OH^-) směrem do bentonitu. Vytvoření jednodimenzionálního (1D) reakčně-transportního geochemického modelu a jeho aplikace na zájmový systém železo-bentonit-voda představují závěrečnou a „vrcholnou“ část geochemického modelování provedeného v rámci celého projektu Korozní produkty, jak bylo navrženo ve zprávě Gondolli et al. (2016).

V rámci reakčně-transportního modelování byl nejprve vytvořen výpočetní model. Ten byl poté aplikován na zájmový systém železo-bentonit-voda. Výpočty reakčně-transportním modelem byly provedeny v několika různých provedeních: nejprve pro tzv. referenční, základní model, a dále potom pro různé varianty referenčního modelu, ve kterých byly pozměněny některé parametry referenčního modelu (např. teplota, typ pórové vody nebo zahrnutí kinetiky pro greenalit a chamosit), které měly za cíl prozkoumat vliv změn těchto parametrů nebo předpokladů na dosažené výsledky. V rámci tohoto byly také provedeny výpočty mající za cíl poskytnout dlouhodobou predikci, tj. do časových horizontů desítek, stovek či tisíců let vývoje korozního systému. Celkem byly provedeny výpočty v těchto 6 variantách:

1. Referenční model
2. Varianta A: Zahrnutí kinetiky pro greenalit a chamosit v referenčním modelu
3. Varianta B: Zvýšená teplota 70 °C v referenčním modelu
4. Varianta C: Zvýšené počáteční E_h pórové vody v referenčním modelu

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

5. Dlouhodobá predikce A: Predikce pro experimentální systém

6. Dlouhodobá predikce B: Predikce pro reálný systém HÚ

Uvedený referenční reakčně-transportní model je popsán v následující sekci (4.3.1) a jeho výsledky v sekci 4.3.2. Výsledky variantních výpočtů a dlouhodobých predikcí jsou pak prezentovány v následujících sekcích.

4.3.1 Popis vytvořeného reakčně-transportního modelu, jeho parametry a parametry studovaných systémů

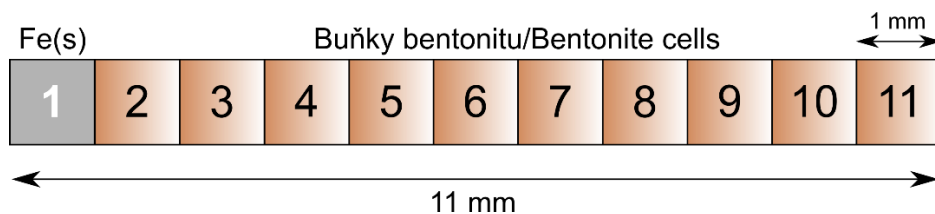
Reakčně-transportní modelování bylo v rámci tohoto projektu realizováno pomocí výpočetního modelu opět v programu PHREEQC, verze 3, který byl vytvořen jako modifikace dřívějšího kinetického modelu (viz sekce 4.2) doplněním o příkazy a parametry, které jsou nezbytné pro zahrnutí transportních (v tomto případě difúzních) jevů v jednodimenzionálním provedení (v programu PHREEQC je umožněn pouze 1D transport). Při výpočtech byla opět využita termodynamická databáze Thermoddem, verze V1.10.

Veškeré termodynamické a kinetické aspekty a parametry byly uvažovány totožné jako u kinetického modelu, který byl popsán v části 4.2.1. Stručně shrnuto, uvažována byla kineticky řízená koroze železa, kinetika rozpouštění primárních minerálů bentonitu (a v jednom z variantních výpočtů také kinetika srážení sekundárního greenalitu a chamositu), rovnovážné srážení/rozpouštění sekundárních fází a kationtová výměna na bentonitu. Navíc byl také uvažován difúzní transport složek vodné fáze, především rozpuštěných korozních produktů (Fe^{2+} , OH^-), směrem do bentonitového materiálu. Mechanismus transportu rozpuštěných složek bentonitem byl uvažován jako prostá difúze. Efektivní difúzní koeficient byl pro všechny složky uvažován stejný o hodnotě $D_e = 1,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, což je hodnota, která byla uvažovaná pro transportní modelování i v rámci projektu Geochemie (Červinka et al., 2018). D_e byl tedy v modelu stejný pro kationty i anionty, což není úplně realistické (pro kationty je D_e v kompaktovaném bentonitu obvykle zhruba o 1 řád vyšší (Wersin et al., 2008)); tento postup je v reakčně-transportním modelování ovšem běžně uvažován.

Je třeba jasně zmínit, že v programu PHREEQC není možno zohlednit tvorbu korozní vrstvy a tím ani zpomalení rychlosti reakce práškového železa vlivem zaplnění pórového prostoru korozními produkty. Jako referenční byla uvažována teplota 25 °C, v jednom z variantních výpočtů však byla uvažována teplota 70 °C, aby bylo možno sledovat vliv teploty na dosažené výsledky.

Uspořádání vzorků v laboratorních experimentech provedených v tomto projektu bylo takové, že k 1mm vrstvě práškového železa byla přilísována 10mm vrstva kompaktovaného bentonitu. Toto uspořádání bylo ve vytvořeném reakčně-transportním modelu plně zohledněno: vrstva práškového železa byla popsána jedinou transportní (difúzní) buňkou o délce 1 mm, na kterou navazuje 10 transportních buněk bentonitu, každá rovněž o délce 1 mm (dohromady tedy 10 mm bentonitu jako v experimentech). Schéma tohoto uspořádání uvažovaného ve vyvinutém reakčně-transportním modelu je ilustrováno na Obr. 100.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018



Obr. 100 Schéma uspořádání systému železo-bentonit-voda uvažované v reakčně-transportním modelu. Šedá buňka (č. 1) představuje vrstvu práškového železa (korozní buňka) a buňky 2–11 reprezentují bentonitový materiál

Buňka č. 1 na Obr. 100 obsahuje na počátku pouze práškové železo a pórovou vodu SGWUOS-ANOX-TDEM (anoxické prostředí), nikoliv bentonit. Železo tedy v modelu není v přímém kontaktu s bentonitem v jediné transportní buňce. Tento modelovací koncept se označuje jako „model s korozní buňkou“ a v literatuře je často využíván (např. Hunter et al., 2007; Wilson et al., 2015). Koncept korozní buňky lze případně v budoucnu v modelu jednoduše nahradit jiným.

V modelu byla uvažována hodnota specifického povrchu práškového železa $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; hodnota $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, která byla určena experimentálně, již v reakčně-transportním modelování použita nebyla, jelikož vedla k nerealisticky rychlému zreagování přítomného železa (zhruba v jednotkách dní, viz kinetický model na Obr. 97b). Čistě pro srovnání, v práci Torres (2011) bylo také uvažováno práškové železo, avšak jeho specifický povrch byl pouze $0,01 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ na základě granulometrie. Korozní rychlost byla zvolena na $1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$, bylo umožněno přesycení roztoku korozní buňky vůči Fe(s), a v kinetické rovnici koroze železa (rovnice 4.1) nebyl uvažován člen $(1 - Q/K)$.

V každé z transportních buněk 1–11 byl uvažován 1 l pórové vody. S přihlédnutím k uvažovanému poměru pevné ke kapalné fázi ($3,86 \text{ kg l}^{-1}$) pak v každé z bentonitových buněk (2–11) bylo přítomno 3,86 kg bentonitu. Toto množství odpovídá látkovým množstvím primárních minerálů bentonitu BaM: CaMg-montmorillonit (Montmor(KoPr)) 9,26 mol, křemen 3,37 mol a CaMg-siderit 1,15 mol. V korozní buňce (buňka č. 1 na Obr. 100) potom bylo iniciálně přítomno 11 kg (197 mol) práškového železa Fe(s), jelikož celkové množství bentonitu v systému bylo 38,6 kg a poměr bentonitu a železa v experimentálních vzorcích byl přibližně 3,5:1.

Na konci bentonitové bariéry (buňka č. 11 na Obr. 100) nebyl uvažován kontakt s jiným prostředím, např. s podzemní granitickou vodou nebo s granitickou horninou. Reakčně-transportní 1D systém byl tedy z obou koncových stran uvažován jako uzavřený.

V buňkách bentonitu byla rozpouštění primárních minerálů ošetřeno kinetikou; těmto minerálům bylo zároveň „zakázáno“ srážení. Srážení a také případné následné rozpouštění bylo naopak povoleno uvažovanému souboru sekundárních minerálů, viz Tab. 9, a to ve všech transportních buňkách, včetně té korozní.

Kód popsaného 1D reakčně-transportního modelu je k této práci přiložen formou elektronické přílohy č. 1.

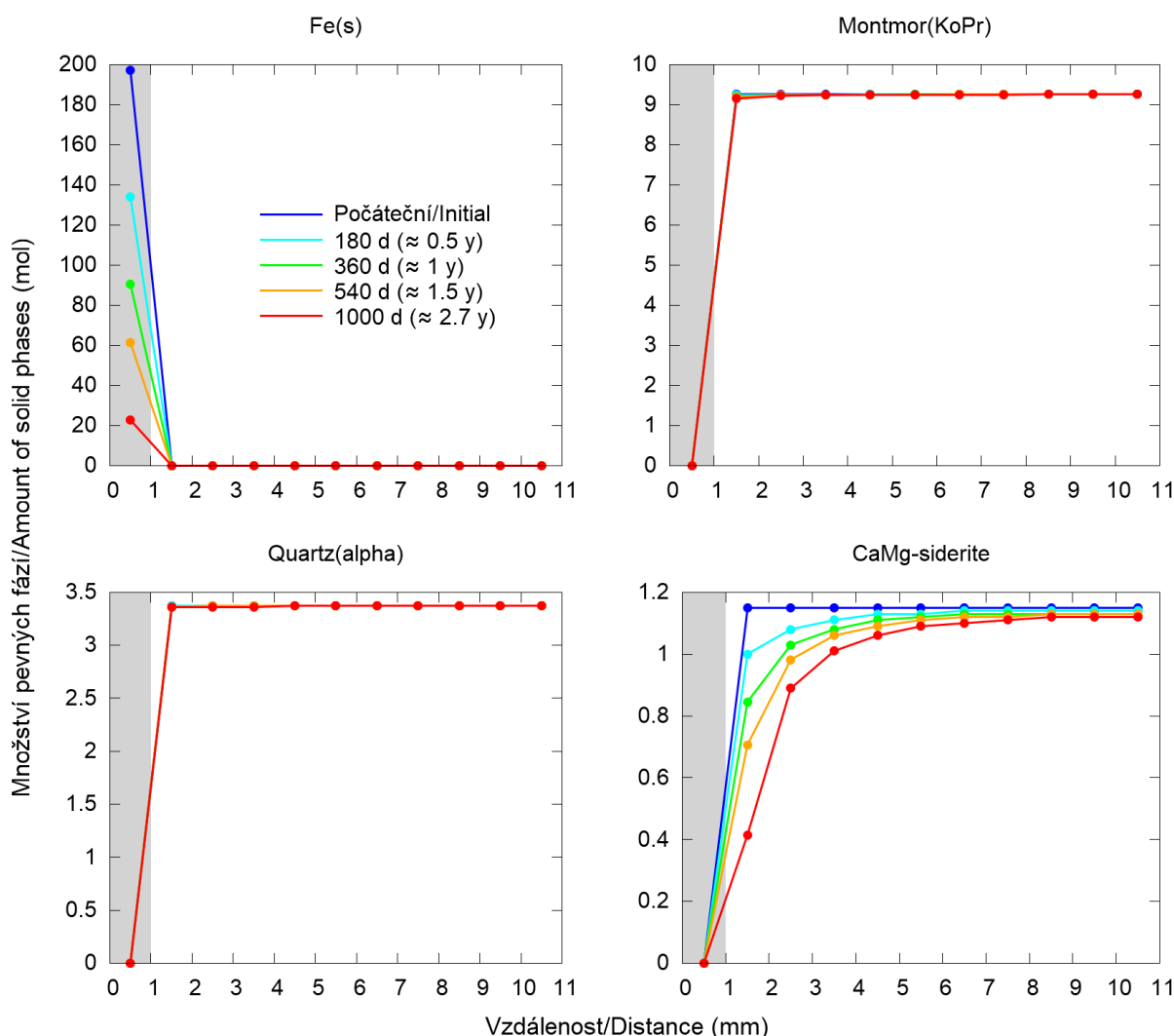
V následujících odstavcích jsou jako první představeny a diskutovány výsledky základního referenčního modelu. Poté budou probrány také výsledky jednotlivých variantních výpočtů a dlouhodobých predikcí.

4.3.2 Výsledky a diskuse referenčního modelu

Základní, referenční model byl definován tak, jak je popsáno v předchozí sekci. V kontextu provedených variantních výpočtů je důležité připomenout, že mezi základní charakteristiky referenčního modelu patří:

- teplota 25 °C;
- iniciální pórová voda anoxická SGWUOS-ANOX-TDEM (viz Tab. 7);
- kinetické ošetření pouze koroze Fe(s) a rozpouštění primárních minerálů bentonitu, zatímco srážení/rozpouštění sekundárních minerálů považováno za rovnovážné;
- povrch práškového železa 0,1 m² g⁻¹ a korozní rychlost 1 μm rok⁻¹.

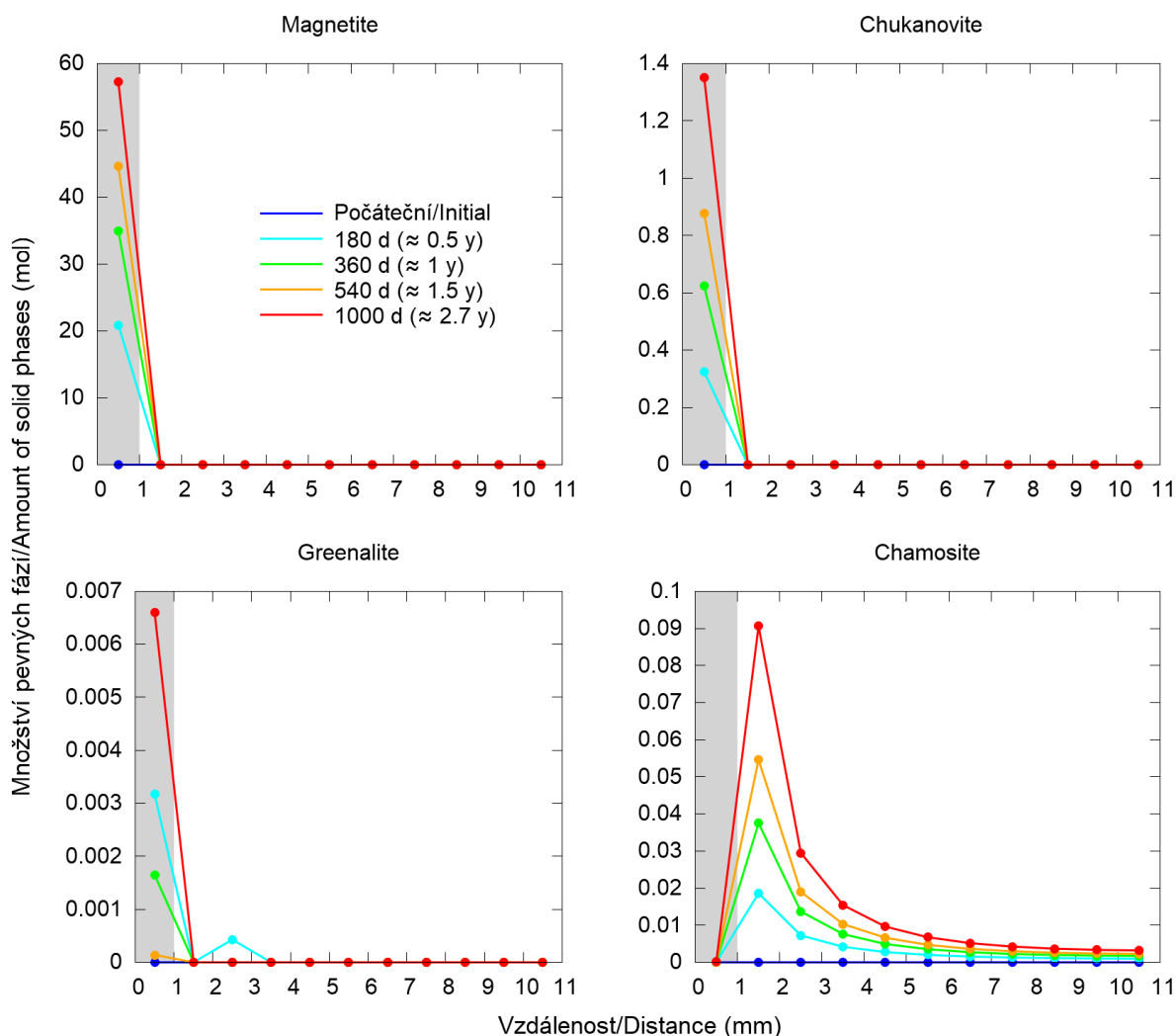
Výsledky referenčního reakčně-transportního modelu jsou uvedeny na Obr. 101 a Obr. 102 v podobě vývoje látkových množství minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace.



Obr. 101 Referenční model: Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

Na Obr. 101 je zobrazen vývoj látkového množství práškového železa v korozní buňce a také vývoje množství primárních minerálů bentonitu. Množství železa v korozní buňce po 1000 d

simulace kleslo na zhruba 10 % počátečního množství, což je v dobré shodě s předpověďmi kinetického modelu, viz např. Obr. 98a. Množství křemene se během 1000 d simulace prakticky nezměnilo, jeho rozpouštění je tedy ve studovaném časovém rozsahu 1000 d nevýznamné. V případě montmorillonitu k rozpouštění docházelo, ovšem jen ve velmi omezeném rozsahu. Rozpouštění montmorillonitu se navíc týká jen buňky bentonitu sousedící s korozní buňkou. V ní je zvýšené pH díky OH^- iontům transportovaným z korozní buňky (tyto ionty se tvoří jako jeden z produktů koroze železa). Toto zvýšené pH vede k destabilizaci montmorillonitu (Bildstein et al., 2006) a tím k jeho rozpouštění. Rozpouštění montmorillonitu je však velmi limitováno kinetikou a ve studovaném rozsahu 1000 d ($\approx 2,7$ roku) je z praktického hlediska nevýznamné. V případě CaMg-sideritu je rozpouštění podstatně významnějším jevem; po 1000 d jsou v buňce bentonitu nejbližší korozní buňky rozpuštěny asi dvě třetiny původního množství tohoto smíšeného sideritu a v dalších bentonitových buňkách CaMg-sideritu rovněž ubylo. To je zajímavé zjištění, jelikož v rovnovážném ani kinetickém modelování rozpouštění CaMg-sideritu nebylo predikováno. To může být důsledkem limitů rovnovážného a kinetického modelování, které neumožňují zohlednění prostorového měřítka reakcí, na rozdíl od modelu reakčně-transportního.



Obr. 102 Referenční model: Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

Na Obr. 102 jsou uvedeny vývoje sekundárních minerálů – korozních/alteračních produktů v referenčním modelu. Z výsledků je patrné, že magnetit, dominantní korozní produkt, se sráží jen v korozní buňce. To lze vysvětlit např. tím, že (i) pro srážení magnetitu je zapotřebí přesycení roztoku vůči magnetitu (Savage et al. 2010), což je v korozní buňce bezpečně splněno, zatímco v buňkách bentonitu tomu tak nemusí vždy být, a (ii) z korozní buňky vystupuje do bentonitových buněk roztok pórové vody právě nasycený (tj. nepřesycený) vůči magnetitu ($S_{\text{magnetit}} = 0$), jelikož je magnetit uvažován jako rovnovážná fáze. Relativně vysoké množství vysráženého magnetitu v korozní buňce indikuje, že v práškovém železe může docházet k nezanedbatelnému vyplňování volného prostoru magnetitem (snižování porozity), který má vyšší molární objem než práškové železo. Tento jev obecně v reálných systémech vede k inhibici rychlosti reakce Fe a korozním jevům obecně, nehledě na efekt pasivace železa způsobený vrstvou magnetitu vznikající na povrchu železa.

Čukanovit podle obr. 8 vzniká pouze v korozní buňce. To je v dobrém souladu s kinetickým modelováním v systému železo-voda (Obr. 95), ve kterém se čukanovit jakožto minoritní korozní produkt tvořil i v nepřítomnosti bentonitu.

Zajímavá je situace u novotvořených fylosilikátů obsahujících Fe – greenalitu a chamositu. První jmenovaný se podle Obr. 102 tvoří ve velmi malém množství pouze v korozní buňce (to je opět v dobrém souladu s kinetickým modelováním v systému železo-voda), zatímco druhý jmenovaný v korozní buňce nevzniká, vzniká ovšem v buňkách bentonitu a to tím více, čím je bentonitová buňka blíže korozní buňce. Chamosit vzniká uvnitř bentonitu zřejmě díky iontům Fe^{2+} , které jsou transportovány z korozní buňky (kde vznikají jako produkt koroze Fe(s)) a putují směrem do bentonitového materiálu. V případě greenalitu je zajímavé, že tento minerál nevzniká kontinuálně, ale zprvu (180 d) se sráží, aby se v dalším období (přes 360 až k 540 d) rozpouštěl. Následně (do 1000 d) se opět sráží ve vyšší míře. Nenulové množství greenalitu v druhé buňce bentonitu po 180 d může být pouze numerickým artefaktem ve výpočtu.

Reakčně-transportní modelování referenčního modelu po kvalitativní stránce potvrdilo predikce modelů rovnovážného i kinetického, a sice že dominantním korozním produktem je v krátkodobém hledisku (1000 d \approx 2,7 roku) magnetit, minoritními produkty jsou potom čukanovit, greenalit a chamosit. Nově se však díky reakčně-transportnímu přístupu ukázalo, že korozní produkty magnetit, čukanovit a greenalit vznikají jen v korozní buňce, zatímco chamosit se tvoří pouze v bentonitových buňkách. K principiálně podobným modelovacím výsledkům dospěli i Bildstein et al. (2006). Dále se ukázalo, že blízko rozhraní železo-bentonit dochází také k nezanedbatelnému rozpouštění primárního minerálu CaMg-sideritu.

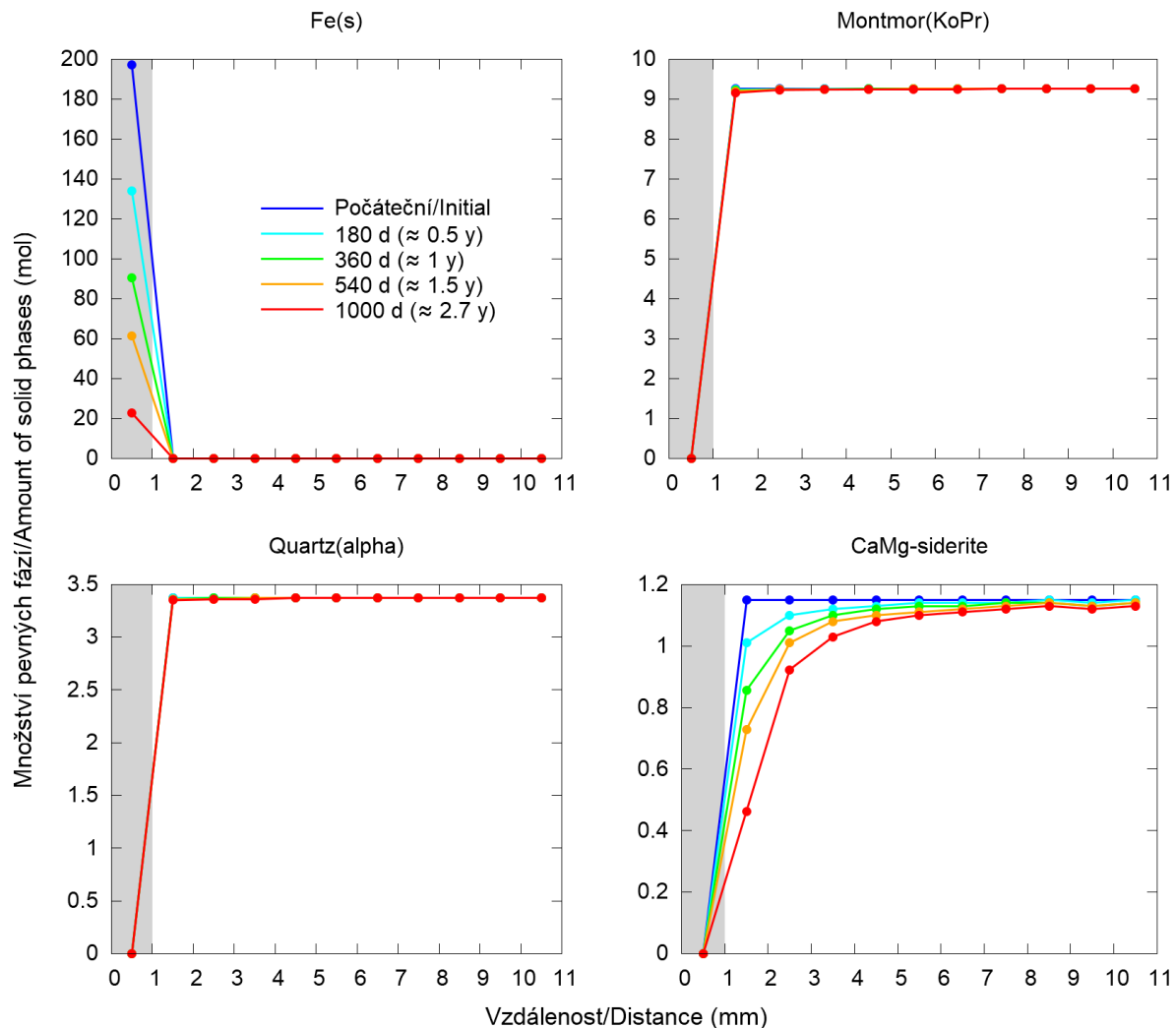
Co se týče pH vodné fáze (vývoj pH na obrázcích není zobrazen), v korozní buňce dosahuje hodnot 10–10,5 a zvýšené hodnoty pH jsou také v první buňce bentonitu (zhruba okolo pH = 9). V ostatních buňkách bentonitu dále od korozní buňky se pH ve srovnání s počáteční hodnotou v pórové vodě (pH = 8,26) mění jen velmi málo. Predikovaný vývoj pH napříč systémem je v dobrém souladu s výsledky dalších literárních modelovacích studií (např. Bildstein et al., 2006; Marty et al., 2010; Savage et al., 2010; Ngo et al., 2014).

4.3.3 Výsledky a diskuze varianty A: Zahrnutí kinetiky pro greenalit a chamosit v referenčním modelu

Tato modelová varianta se od referenčního modelu liší pouze tím, že sekundární fylosilikáty greenalit a chamosit nebyly považovány za rovnovážné fáze, ale byly ošetřeny kinetikou. Podobný variantní výpočet byl proveden i v rámci kinetického modelování, viz Obr. 98b. Považujeme za vhodné připomenout, že parametry kinetiky těchto minerálů použité

v modelování jsou platné pro kinetiku rozpouštění a jejich aplikace na kinetiku srážení je sice rozšířeným a relevantním postupem (Wilson et al., 2015), který je ovšem zatížen nejistotou, jak již bylo diskutováno v sekci 4.2.4.

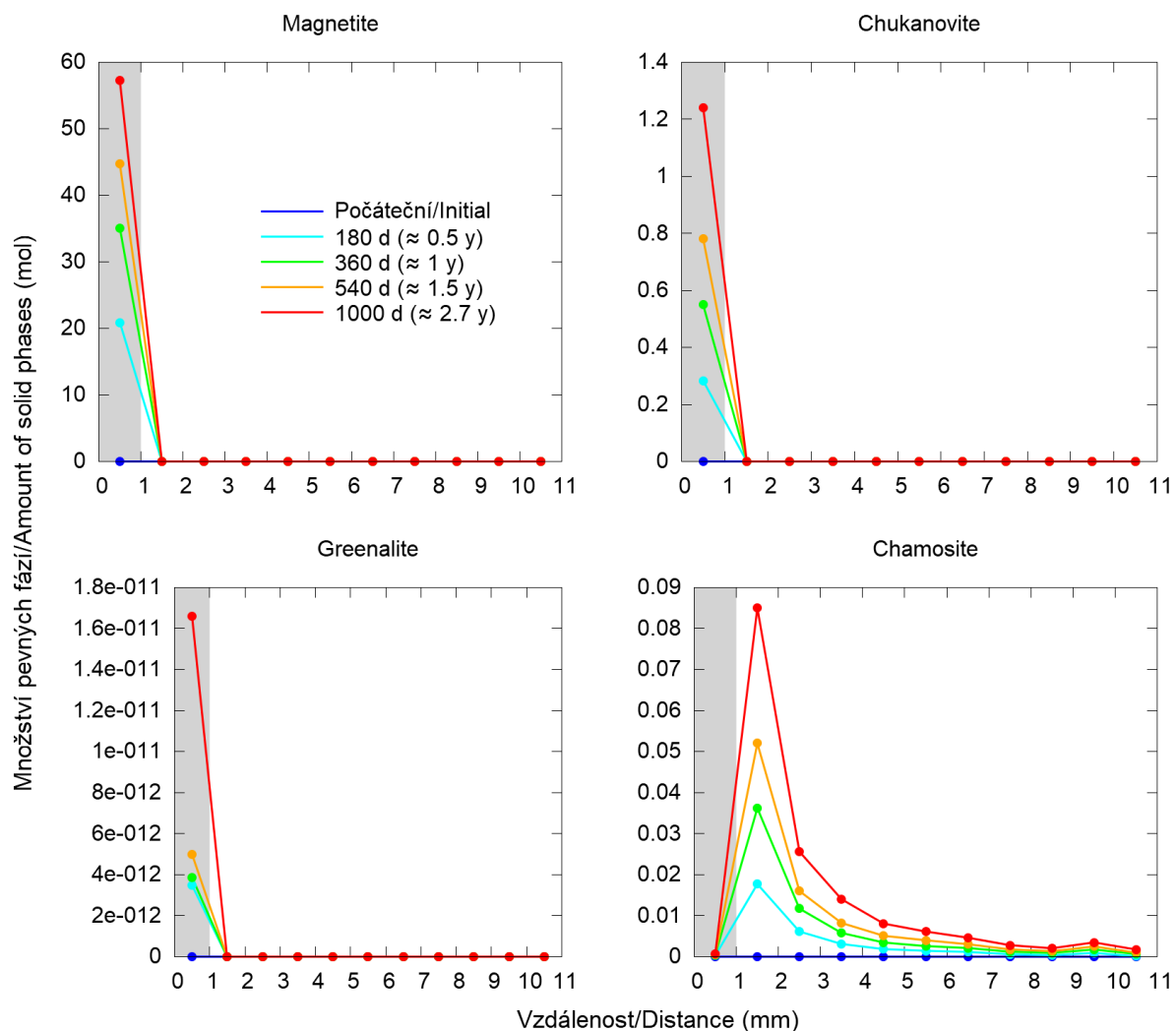
Výsledky varianty A reakčně-transportního modelu se zahrnutím kinetiky i pro greenalit a chamosit jsou uvedeny na Obr. 103 a Obr. 104 v podobě vývoje látkových množství minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace.



Obr. 103 Varianta A (zahrnutí kinetiky i pro greenalit a chamosit): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

Co se týče Fe(s) a primárních minerálů, výsledky této varianty jsou přirozeně totožné s výsledky referenčního modelu (srovnej Obr. 103 a Obr. 101). Velmi podobné jsou i výsledky pro sekundární minerály magnetit a čukanovit (srovnej Obr. 102 a Obr. 104), které jsou považovány za rovnovážné fáze. V případě greenalitu, který je v této variantě ošetřen kinetikou, jsou pak ve srovnání s referenčním modelem (Obr. 102) změny významnější: je-li greenalit ošetřen kinetikou, jeho tvorba v korozní buňce je významně zpomalená – za 1000 d simulace vzniklo velmi malé množství greenalitu, řádově 10^{-11} mol, viz Obr. 104. Na rozdíl od modelu referenčního se také greenalit tvoří kontinuálně s přibývajícím časem.

Chamosit, druhý fylosilikátový minerál ošetřený v tomto variantním modelu kinetikou, naopak kinetikou prakticky vůbec ovlivněn není, jak lze usoudit z porovnání s výsledky referenčního modelu. To lze vysvětlit tím, že jeho kinetika, definovaná použitými kinetickými parametry, je natolik rychlá, že ji lze aproximovat rovnovážným srážením chamositu, jako tomu bylo v referenčním modelu. Tento modelový výsledek je ovšem zřejmě daleko od reality, jelikož chamosit (a chlority obecně), jsou považovány za velmi zatížené pomalou kinetikou srážení a v bentonitu se za přítomnosti korodujícího železa objevují ve významnějším množství až v pozdějších fázích vývoje systému, jako jsou tisíce let a výše (Savage et al., 2010). Rychlé srážení chamositu v této variantě reakčně-transportního modelu je s největší pravděpodobností způsobeno tím, že použité kinetické parametry jsou pro popis srážení tohoto minerálu nevhodné.

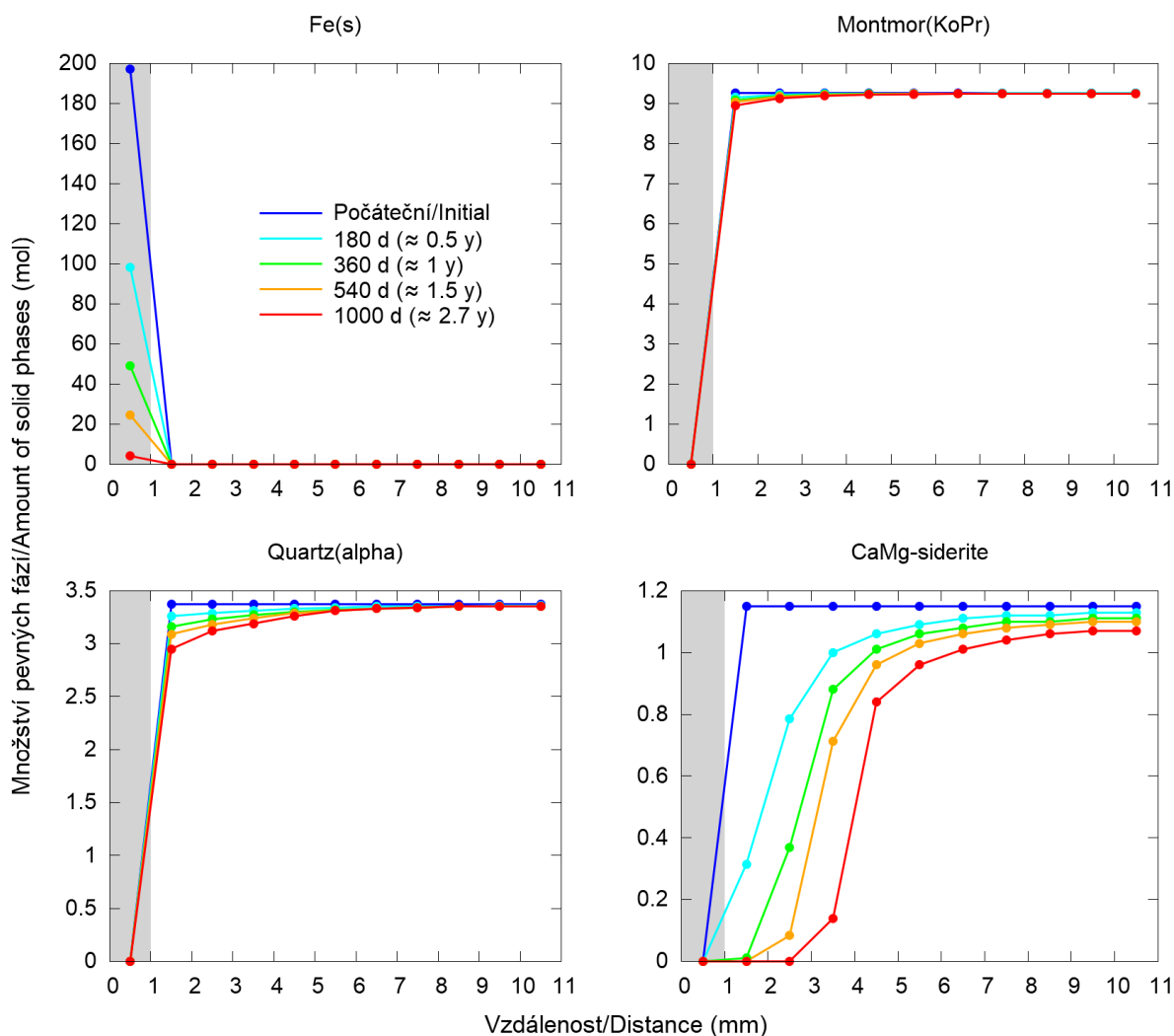


Obr. 104 Varianta A (zahrnutí kinetiky i pro greenalit a chamosit): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

4.3.4 Výsledky a diskuze varianty B: Zvýšená teplota 70 °C v referenčním modelu

Dalším faktorem, který může ovlivnit výsledky reakčně-transportního modelu, je uvažovaná teplota systému. K prošetření tohoto vlivu byl proveden výpočet s referenčním modelem, ve

kterém však byla teplota zvýšena na 70 °C. Tato teplota je jednou z těch, které byly uvažovány v provedených laboratorních experimentech (25, 40 a 70 °C).



Obr. 105 Varianta B (teplota zvýšena na 70 °C): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

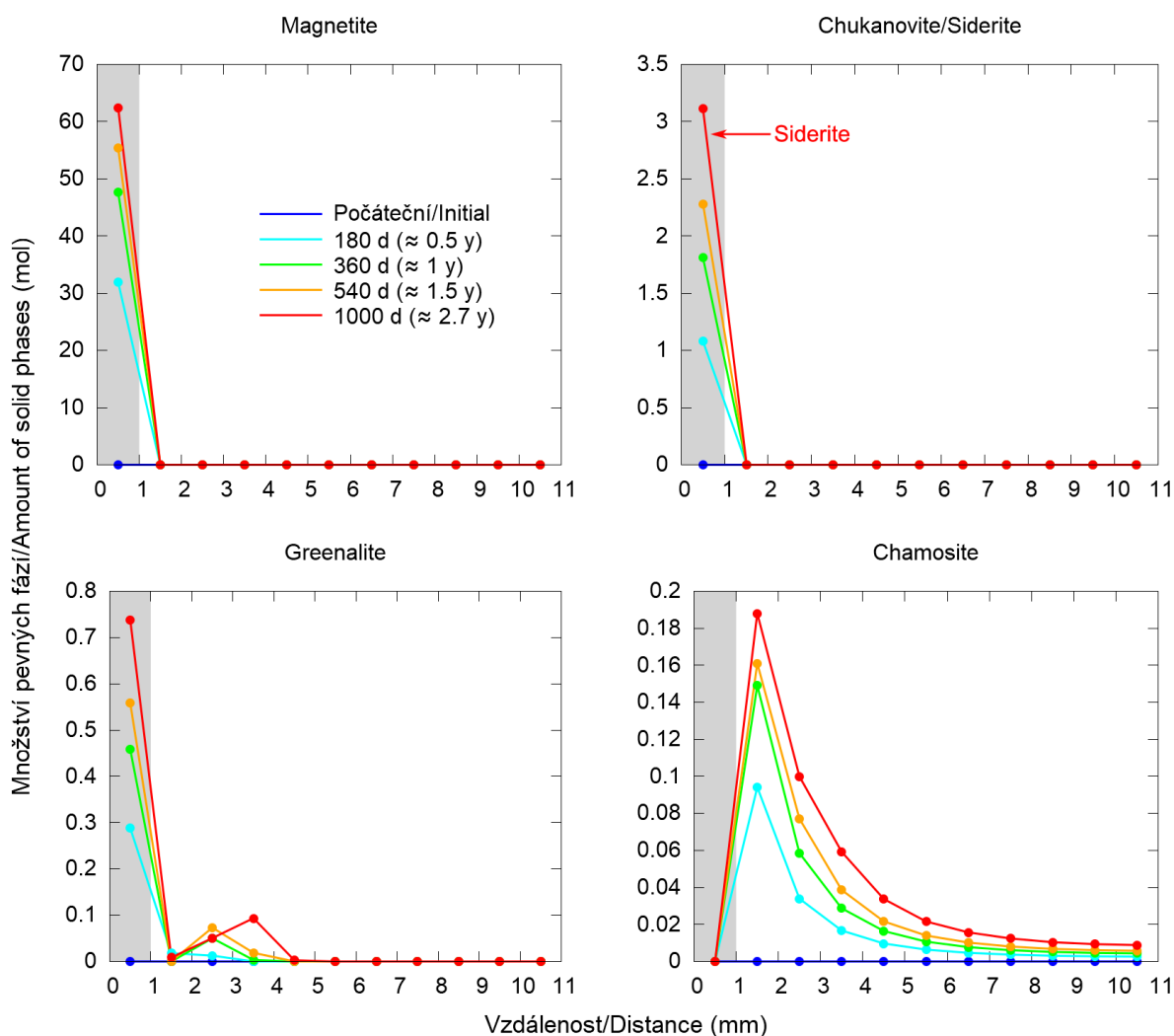
V souvislosti se zvýšenou teplotou bylo zapotřebí přepočítat difúzní koeficient D_e z hodnoty $1,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ při 25 °C na hodnotu odpovídající teplotě 70 °C pomocí vhodné odhadové metody. K tomu byl využit zjednodušený vztah (diskutovaný např. v Bildstein et al., 2006):

$$D_e(T) = D_e(298,15) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \quad 4.4$$

kde E_a je aktivační energie ($E_a = 13,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Li a Gregory, 1974)), R je univerzální plynová konstanta a T je termodynamická teplota. Pomocí této rovnice byl odhadnut difúzní koeficient při 70 °C jako $D_e = 3,75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Tato hodnota je necelým trojnásobkem hodnoty při 25 °C. Podle Millera (1982) jsou hodnoty difúzních koeficientů při 50 °C zhruba dvojnásobné ve srovnání s hodnotami při 25 °C, a při 100 °C zhruba čtyřnásobné oproti 25 °C. S uvažováním lineární interpolace by tedy difúzní koeficient při 75 °C měl být zhruba trojnásobný, s čímž je tedy hodnota odhadnutá rovnicí 4.4 pro 70 °C ($D_e = 3,75 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) ve velmi dobré shodě.

Výsledky varianty B reakčně-transportního modelu s uvažováním zvýšené teploty 70 °C jsou uvedeny na Obr. 105 a Obr. 106 v podobě vývoje látkových množství minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace.

Z výsledků je patrné, že díky zvýšené teplotě rychleji reaguje železo a rychleji se také rozpouštějí všechny primární minerály bentonitu (Obr. 105); rozpouštění montmorillonitu je však i přes to spíše okrajovým jevem v uvažovaném časovém rozsahu 1000 d. Rozpouštěním primárních minerálů jsou zasaženy během 1000 d pouze první buňky bentonitu blíže korozní buňce. CaMg-siderit podléhá výraznějšímu rozpouštění – po 360 d již z první bentonitové buňky prakticky vymizí a z té druhé vymizí po méně než 1000 d. I v dalších buňkách „hlouběji“ v bentonitu dochází k jeho nezanedbatelnému rozpouštění.



Obr. 106 Varianta B (teplota zvýšena na 70 °C): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

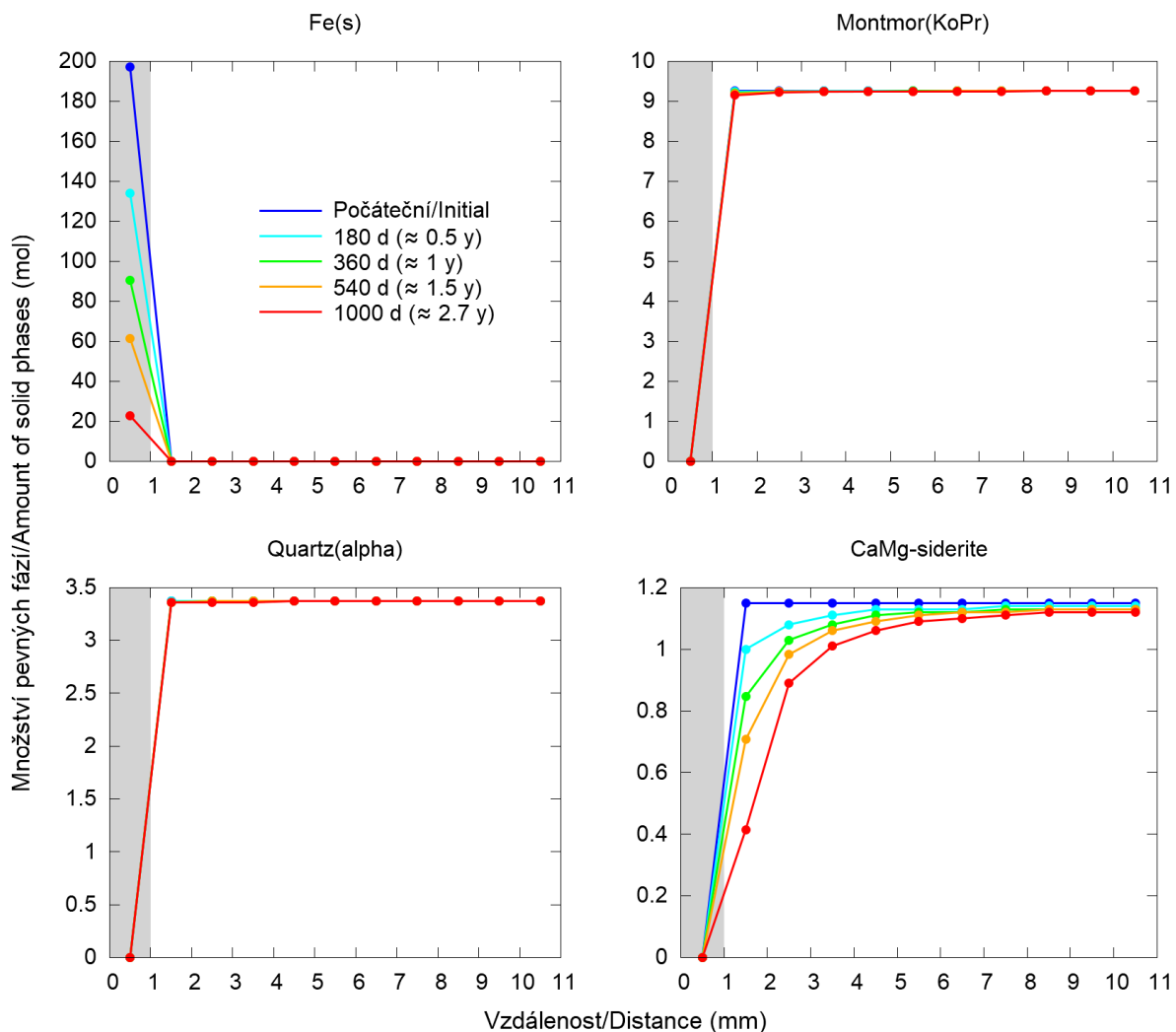
Jak lze vyčíst z Obr. 106, sekundární minerál magnetit se v modelu se zvýšenou teplotou tvoří rychleji. To platí i pro čukanovit, který je však v období mezi 540 a 1000 d transformován na siderit; tvorba sideritu namísto čukanovitu při teplotě 70 °C byla předpovězena již kinetickým modelem železo-voda, viz Obr. 95f. Greenalit se tvoří ve větší míře než v referenčním modelu, a navíc nejen v korozní buňce, ale také v bentonitových buňkách. To ukazuje, že nenulové množství greenalitu v bentonitové buňce ve referenčním modelu (Obr. 102) nebyl pouhý numerický artefakt, ale relevantní predikce srážení greenalitu uvnitř bentonitového materiálu.

Chamositu vzniká v modelu v bentonitových buňkách za zvýšené teploty rovněž větší množství.

4.3.5 Výsledky a diskuze varianty C: Zvýšené počáteční E_h pórové vody v referenčním modelu

Na přání zadavatele byl také proveden jeden variantní výpočet reakčně-transportního modelu, ve kterém měla pórová voda na počátku vyšší (kladnou) hodnotu E_h (navrhováno bylo např. $E_h = +100$ mV).

Počátečního vyššího E_h pórové vody bylo v modelu docíleno tak, že byla uvažována oxická pórová voda SGWUOS-OX-TDEM (její složení je uvedeno v Tab. 7), v níž byla koncentrace rozpuštěného kyslíku v rovnováze s atmosférickým kyslíkem, tj. $P_{O_2} = 0,21$ atm. Srážení Fe^{III} fází, např. goethitu a hematitu, bylo povoleno, ostatně těmto fázím bylo v modelu srážení umožněno vždy.

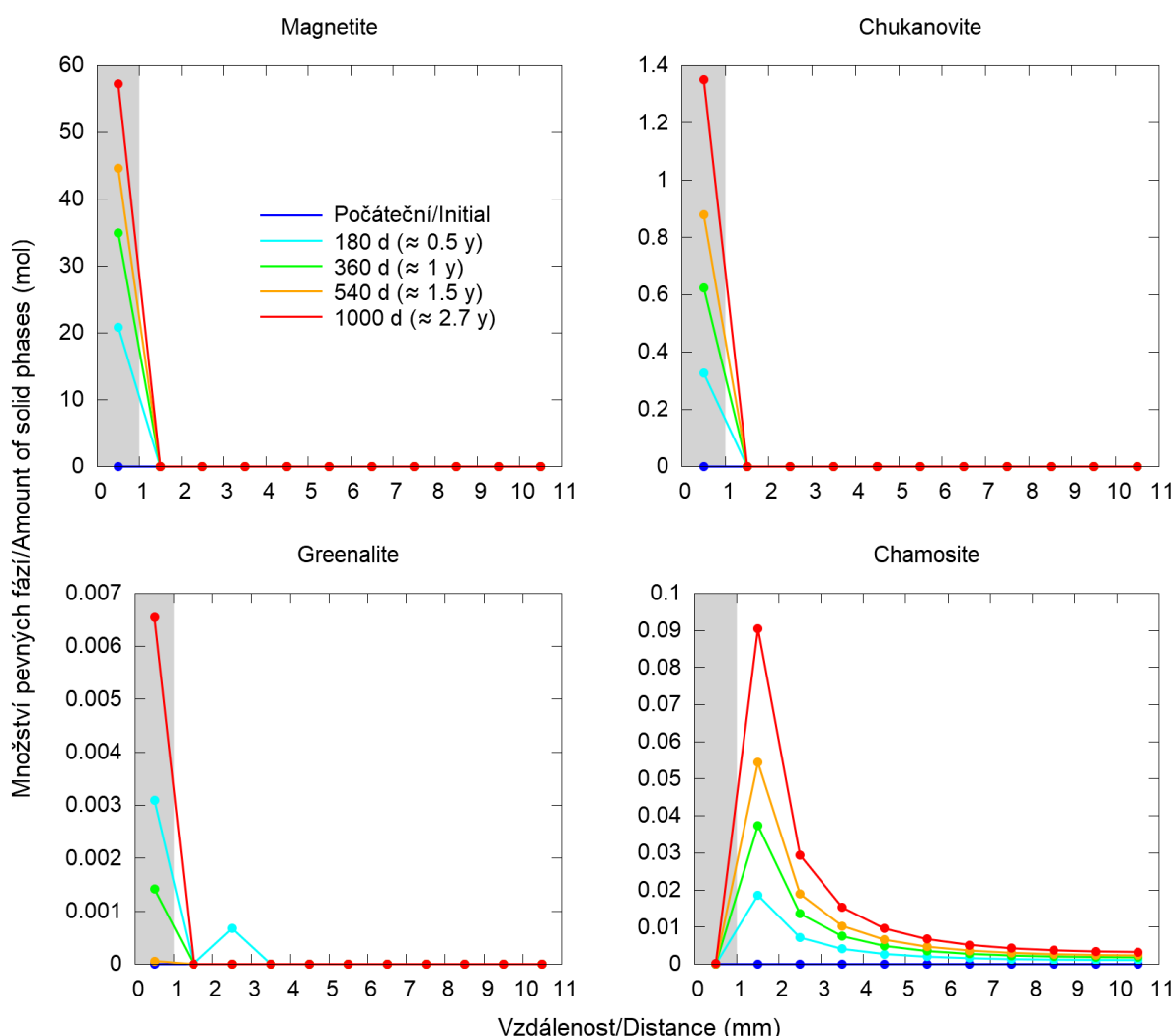


Obr. 107 Varianta C (zvýšené počáteční E_h pórové vody): Vývoj množství $Fe(s)$ a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

V provedeném reakčně-transportním modelu však bylo počáteční vyšší E_h rychle eliminováno reakcemi v systému včetně reakce koroze $Fe(s)$ a jeho hodnota tak velmi rychle klesla ke

zhruba -500 až -600 mV, což jsou obvyklé modelové hodnoty v důsledku koroze Fe(s) (např. Torres, 2011; de Combarieu et al., 2007; Marty et al., 2010). To lze vysvětlit tím, že iniciálně rozpuštěného kyslíku v pórové vodě je i přes rovnováhu s atmosférickým O₂ stále relativně malé množství, které je velmi rychle spotřebováno reakcemi v systému. Tento jev byl diskutován již u příležitosti rovnovážného modelování v předchozí průběžné zprávě (Gondoli et al., 2018). Rychlou spotřebu přítomného kyslíku reportují ve svých modelovacích pracích také Montes-H et al. (2005) a Wersin et al. (2008).

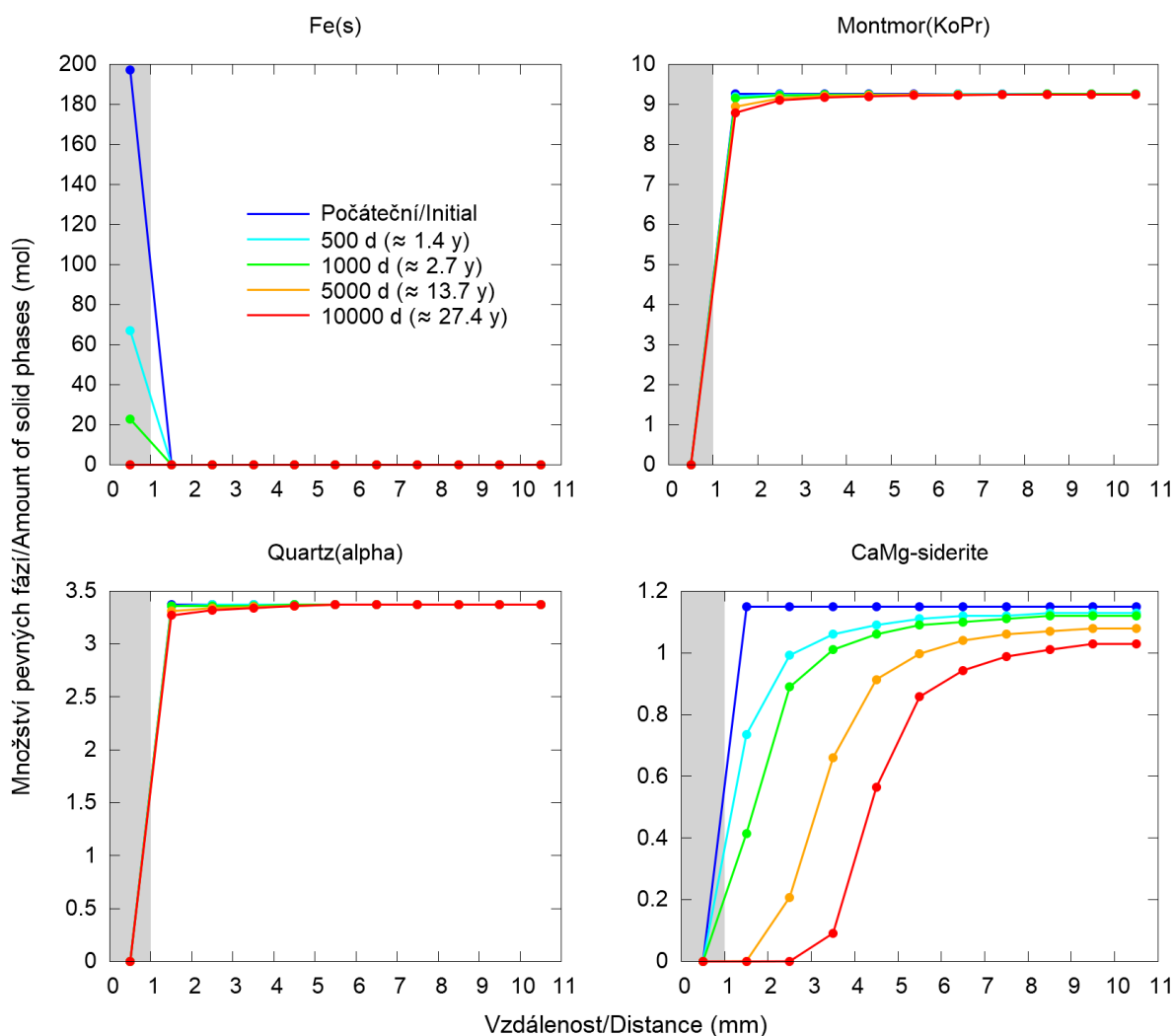
Výsledky této varianty výpočtu s počátečním vyšším E_h jsou zobrazeny na Obr. 107 a Obr. 108 a z jejich srovnání s výsledky referenčního modelu (Obr. 101 a Obr. 102) plyne, že mezi touto variantou a referenčním modelem nejsou takřka žádné rozdíly. Významnějších rozdílů by samozřejmě mohlo být dosaženo, pokud by vyšší E_h bylo v modelovém systému pevně fixováno, anebo pokud by rovnováha se vzdušným E_h byla uvažována během celé doby simulace, a nejen pro *počáteční* stav pórové vody.



Obr. 108 Varianta C (zvýšené počáteční E_h pórové vody): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

4.3.6 Výsledky a diskuze dlouhodobé predikce A: Predikce pro experimentální systém

Pro účely predikce dlouhodobého vývoje v experimentálním systému železo-bentonit-voda byl proveden výpočet s referenčním modelem, ve kterém byl simulován vývoj až do času 10 000 d, tj. cca 27,4 roku, což je desetinásobek času uvažovaného v referenčním modelu. Výsledky této dlouhodobé predikce jsou zobrazeny na Obr. 109 a Obr. 110 v podobě vývoje látkových množství minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Srovnáme-li výsledky této dlouhodobé predikce s výsledky referenčního modelu (Obr. 101 a Obr. 102), je patrné, že po čase 10 000 d dosahují procesy mineralogických změn, započaté již dříve, přirozeně většího rozsahu: zkoroduje vše z iniciálně přítomného Fe(s), montmorillonit, křemen a CaMg-siderit jsou rozpuštěné ve větší míře (CaMg-siderit po 10 000 d vymizí i z druhé bentonitové buňky).

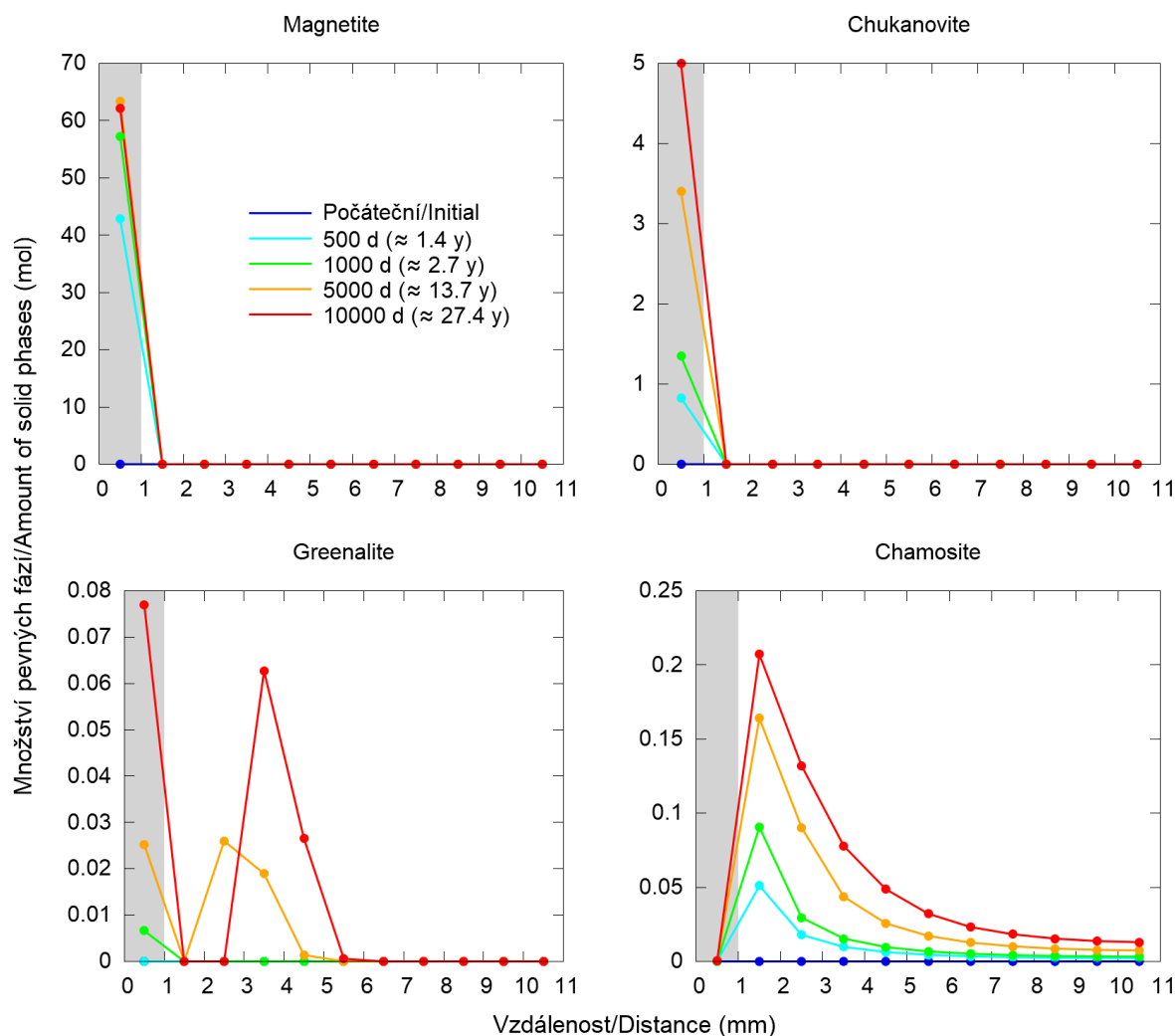


Obr. 109 Dlouhodobá predikce A (pro experimentální systém): Vývoj množství Fe(s) a primárních minerálů bentonitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

Obdobně je tomu i v případě korozních produktů (Obr. 110), kterých je v systému v čase 10 000 d více než v čase 1000 d. V případě magnetitu je vidět, že jeho množství je v čase 5000 d vyšší než v čase 10 000 d – to značí, že magnetit se po prvotním srážení začne

v dlouhodobějším horizontu rozpouštět, což již bylo předpovězeno kinetickým modelem (viz Obr. 98). Greenalit se v časech 5000 a 10 000 d objevuje i v buňkách „hlouběji“ v bentonitu, tj. ve větší vzdálenosti od korozní buňky, což značí, že v těchto částech systému je v dané době již dostatečný přebytek Fe^{2+} a $\text{SiO}_2(\text{aq})$ (Ngo et al., 2015).

Souhrnně lze říci, že v období od 1000 do 10 000 d se v systému neobjevují po kvalitativní stránce nové reakce či korozní produkty; vývoj systému jen pokračuje v trendech zaznamenaných již v referenčním modelu s rozsahem 1000 d, pouze v případě magnetitu se v dlouhodobém horizontu proces srážení překlápí do rozpouštění, což však již bylo předpovězeno kinetickým modelem.

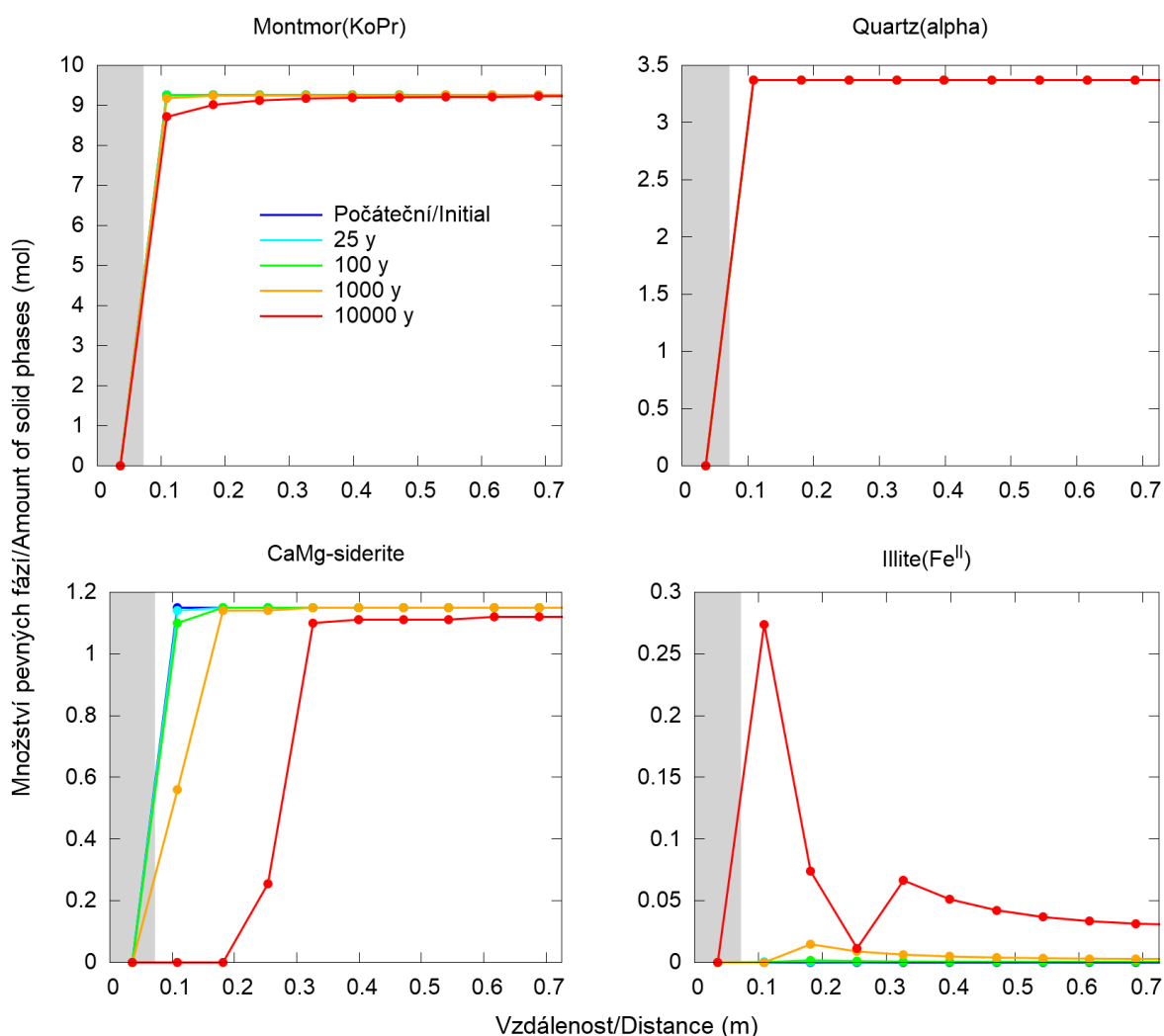


Obr. 110 Dlouhodobá predikce A (pro experimentální systém): Vývoj sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

4.3.7 Výsledky a diskuze dlouhodobé predikce B: Predikce pro reálný systém HÚ

V rámci dlouhodobé predikce chování systému železo-bentonit-voda byl také proveden takový výpočet reakčně-transportním modelem, ve kterém byl experimentální geometrický koncept nahrazen reálnými geometrickými parametry bentonitové bariéry, která se uvažuje pro použití v HÚ. Tento geometrický koncept byl již detailně popsán a využit v rámci projektu Geochemie (Červinka et al., 2018), proto jsou na tomto místě vyjmenovány jen základní charakteristiky:

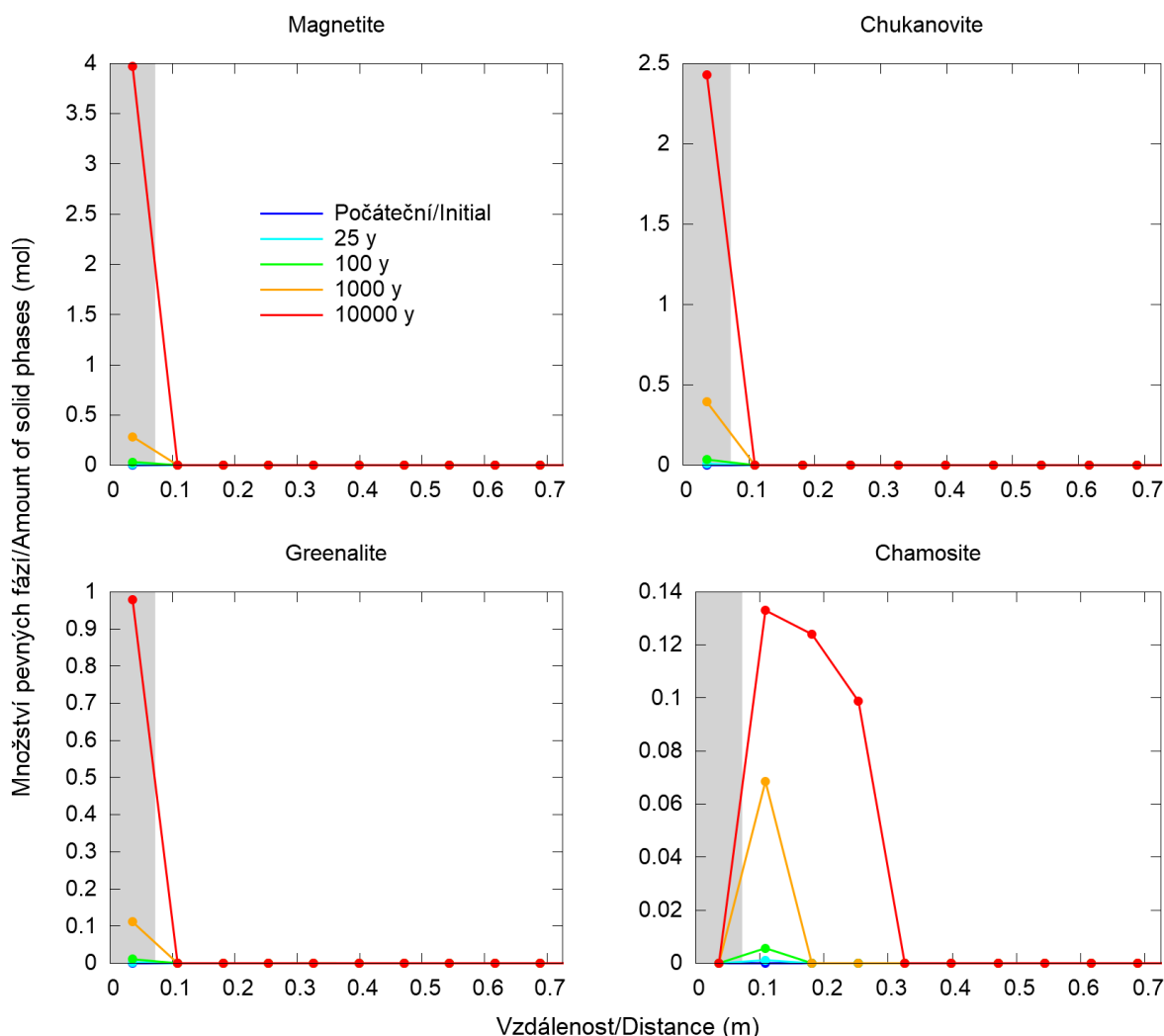
- Geometrie 1D reakčně-transportního modelu byla nastavena na základě parametrů uvažované bentonitové bariéry pro kontejner s UOS VVER 440: bentonitová bariéra o celkové tloušťce 725 mm byla rozdělena do 10 modelových transportních buněk po 72,5 mm (v každé z buněk byl uvažován 1 l pórové vody SGWUOS-ANOX-TDEM a následující množství primárních minerálů bentonitu: CaMg-montmorillonit 9,26 mol, křemen 3,37 mol a CaMg-siderit 1,15 mol).
- Před buňky reprezentující bentonitovou bariéru byla připojena korozní buňka, rovněž o délce 72,5 mm, do které bylo umístěno korodující pevné železo. Množství železa bylo 1000 mol, což zaručuje jeho dostatečný přebytek. Železo nebylo uvažováno ve formě prášku, ale jako kompaktní materiál s reakčním povrchem $1,4 \times 10^{-2} \text{ m}^2$. Rychlost koroze železa byla nastavena na standardní hodnotu $1 \text{ } \mu\text{m rok}^{-1}$.
- Všechny ostatní modelové předpoklady a parametry byly uvažovány stejné jako v referenčním modelu (sekce 4.3.1).



Obr. 111 Dlouhodobá predikce B (pro reálný systém HÚ): Vývoj množství primárních minerálů bentonitu BaM a sekundárního Fe^{II}-illitu v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

Reakčně-transportní výpočet byl v tomto případě proveden pro geochemický vývoj systému v rozsahu 10 000 let a jeho výsledky jsou zobrazeny na Obr. 111 a Obr. 112 v podobě vývoje látkových množství sledovaných minerálů v buňkách systému ve čtyřech časech od počátku.

Jak plyne z Obr. 111, křemen (quartz) se v systému nemá tendenci rozpouštět, a to ani z dlouhodobého pohledu. CaMg-siderit naopak rozpouštění podléhá – po 1000 letech je v první buňce bentonitu rozpuštěna asi polovina iniciálního množství CaMg-sideritu, po 10 000 letech je CaMg-siderit kompletně rozpouštěn v prvních dvou bentonitových buňkách. Rozpouští se rovněž montmorillonit, i když v menším rozsahu než CaMg-siderit. Na Obr. 111 je zobrazen také vývoj sekundárního minerálu Fe^{II}-illitu, který se v tomto systému v dlouhodobém časovém rozsahu tvoří v bentonitu jako významný alterační produkt montmorillonitu. Další sekundární minerály jsou zobrazeny na Obr. 112. Je patrné, že dalšími korozními/alteračními produkty jsou opět magnetit, čukanovit, greenalit a chamosit, přičemž první tři jmenované se během 10 000 let tvoří pouze v korozní buňce. Pouze chamosit vzniká v buňkách bentonitu, a to jen ve třech z nich, které jsou nejbližší korozní buňce. To značí, že ve zbylých buňkách bentonitu dále od korozní buňky je již zmíněný Fe^{II}-illit dominantním produktem minerálních transformací v dlouhodobém časovém horizontu.



Obr. 112: Dlouhodobá predikce B (pro reálný systém HÚ): Vývoj ostatních sekundárních minerálů v buňkách systému ve čtyřech různých časech od počátku simulace. Šedá oblast reprezentuje korozní buňku

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

4.3.8 Shrnutí a limity reakčně-transportního modelu

Shrnutí reakčně-transportního modelu a jeho výsledků

1D reakčně-transportní modelování interakcí v systému železo-bentonit-voda bylo provedeno modelem vytvořeným v rámci tohoto projektu v programu PHREEQC, verze 3, s aplikací databáze Thermoddem, verze V1.10.

Modelové výsledky obecně korespondují s předpověďmi kinetického modelu, a sice že dominantním korozním produktem je magnetit, jehož reakce se ovšem v dlouhodobém měřítku (tisíce dní a více) obrátí v rozpouštění ve prospěch dalších korozních/alteračních produktů: greenalitu, chamositu a ve velmi dlouhodobém měřítku také Fe^{II}-illitu. Minoritním korozním produktem v systému je také čukanovit. Reakčně-transportní modelování navíc odhalilo, že magnetit, čukanovit a greenalit se tvoří zejména v korozní buňce, jinými slovy v prostotu práškového železa, a nikoliv v bentonitu – v bentonitu se tvoří chamosit a pouze v menší míře i greenalit, přičemž tvorba greenalitu v bentonitu byla modelem předpovězena buď za zvýšené teploty (70 °C) nebo v dlouhodobém časovém horizontu (tisíce dní). Fe-bohaté fylosilikáty chamosit a greenalit lze považovat za produkty transformace montmorillonitu; na rozdíl od montmorillonitu však tyto fylosilikáty nemají tak výhodné vlastnosti z pohledu inženýrské bariéry, jako je např. bobtnací kapacita (Torres 2011). Co se týče reakcí primárních minerálů bentonitu, reakčně-transportní modelování přineslo výsledky v souladu s modelováním kinetickým, s výjimkou CaMg-sideritu, který se v reakčně-transportním modelu rozpouštěl, zatímco v kinetickém jeho rozpouštění nebylo predikováno.

Výpočty reakčně-transportního modelu byly provedeny ve vícero variantách, ve kterých byly pozměněny některé parametry nebo předpoklady definovaného referenčního modelu. Tyto výpočty ovšem ukázaly, že z kvalitativního pohledu se povaha korozních produktů v systému nemění, což bylo pozorováno i v modelování kinetickém. Mění se pouze časový rozsah reakcí, dosah prostorových změn, nebo množství jednotlivých minerálů.

Obdržené výsledky jsou principiálně v dobré shodě s výsledky jiných modelovacích studií v literatuře (např. Bildstein et al., 2006; de Combarieu et al., 2007; Samper et al., 2008; Wersin et al., 2008; Marty et al., 2010; Savage et al., 2010; Ngo et al., 2014; Wilson et al., 2015; Samper et al., 2016), které rovněž jako hlavní korozní produkt identifikovaly obvykle magnetit, jako další korozní produkt potom čukanovit nebo siderit, a jako alterační produkty bentonitu Fe-bohaté silikáty chlorit (chamosit), greenalit, cronstedtit, berthierin, saponit aj. Geochemické modely v literatuře často predikovaly Fe-bohatý saponit jako jeden z významných sekundárních minerálů (např. de Combarieu et al., 2007; Marty et al., 2010; Ngo et al., 2014; Wilson et al., 2015), ovšem v modelu vytvořeném v této práci se tento minerál netvořil, i když jeho srážení bylo povoleno, pokud by bylo termodynamicky schůdné.

Limity reakčně-transportního modelu

Co se týče limitů reakčně-transportního modelu, platí jednak většina z těch, které již byly popsány v části 4.2.5 u příležitosti kinetického modelování. Dalším limitem je také to, že vytvořený reakčně-transportní model je jednodimenzionální, a tedy nezohledňuje difúzi do a ze zbylých dvou rozměrů – vývoj systému je tak obecně nadhodnocený a rychlejší, než by byl v případě aplikace 2D nebo 3D modelu (Vencelides, 2018; Červinka et al., 2018). Modelované geochemické procesy jsou tak alespoň zřetelnější. Připomínáme, že program PHREEQC umožňuje pouze 1D transportní modelování. Popis složitějších geometrií však nebyl cílem tohoto projektu a je tím pádem navrhován pro projekt(y) budoucí.

5 Závěr

5.1 Závěrečné shrnutí experimentálních prací provedených v tomto projektu

Cílem experimentálního programu v rámci tohoto projektu bylo provést experimenty simulující stav rozhraní železo-bentonit, intenzivně dotovaného ionty produkovanými při korozi železa. Tohoto stavu bylo experimentálně dosaženo použitím práškového železa s velkým reakčním povrchem a zvýšeným poměrem železo/bentonit ve srovnání s celistvými kovovými vzorky, běžně užívanými při korozních zkouškách. Důvodem pro tento typ experimentu byla skutečnost, že korozně-interakční experimenty s bentonitem a celistvými kovovými vzorky, provedené v rámci předchozího experimentálního programu *Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku*, poskytly pouze omezené množství materiálu pro analýzy a stanovení a celkový vizuálně pozorovaný rozsah ovlivnění bentonitu byl malý. Z dostupné literatury, diskutované v rámci první průběžné zprávy (Gondolli et al. 2016), bylo zřejmé, že za různých reakčních podmínek probíhají alterace bentonitu různými mechanismy a poskytují různé produkty, a ne vždy jsou výsledky snadno reprodukovatelné a produkty snadno identifikovatelné. Proto byla většina parametrů experimentu zvolena jako pevně dané a pouze teplota a čas byly proměnné.

Parametry experimentálního systému, pevně dané:

- Množství Fe v systému (konstantní navážka pro všechny vzorky)
- Množství bentonitu v systému (konstantní navážka pro všechny vzorky)
- Poměr bentonit/Fe (3,5:1)
- Složení sytící podzemní vody (syntetická granitická podzemní voda, stejná jako v programu *Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku*)
- Tlak sytící vody (5 MPa)
- Anaerobní podmínky (experiment realizován v rukavicovém boxu v Ar atmosféře)

Parametry experimentálního systému, proměnné:

- Teplota (tři různé teploty – laboratorní, 40 °C a 70 °C)
- Čas (97, 188, 189, 340, 377 a 487 dnů)

S ohledem na plánované modelování byl experimentální systém (korozní cely) realizován tak, aby obsahoval tzv. korozní buňku (viz kap. 4.3.1 a grafická prezentace na Obr. 100), která je technicky realizována jako dvousložková (ocelový disk a práškové železo).

Výsledky analýz jednotlivých komponent poskytly následující informace o experimentálním systému:

1. V korozní buňce, reprezentující systém železo-voda (resp. železo-pórová voda bentonitu), byly prokazatelně identifikovány následující krystalické korozní produkty (KP): **magnetit** a **uhličitan železa** (dominantně **čukanovit**, ojediněle **siderit**). Magnetit byl identifikován prakticky výhradně v korozních celách při 70 °C. Čukanovit byl přítomen i v korozních celách při 40 °C. Přítomnost jiných KP nebyla jednoznačně prokázána, avšak data z Ramanovy spektroskopie ukazují též na **možnou přítomnost hematitu** v několika vzorcích (korozní cely při vyšší teplotě a po delší době interakce). Data z Ramanovy spektroskopie taktéž ukazují na **přítomnost jiných uhličitánů**, které se však nepodařilo blíže určit.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

2. Je pravděpodobné, že značná část KP nebyla krystalická, a proto je nebylo možné identifikovat rentgenovou difrakcí.
3. Značná část práškového železa, které bylo v experimentálním systému přítomno, nezreagovala. Je pravděpodobné, že s ohledem na mikroporézní strukturu částic práškového železa došlo k intenzivní reakci železa s vodou na začátku experimentu a poté, kdy došlo k vyplnění mikropórů částic železa a prostoru mezi nimi KP, došlo k výraznému zpomalení reakcí.
4. V alteračním rozhraní bentonitu, reprezentujícím systémem železo-bentonit-voda (resp. železo-bentonit-pórová voda bentonitu), které v podstatě odpovídá buňkám č. 1 a 2 transportního modelu (viz grafická prezentace na Obr. 100), nebyly identifikovány **žádné krystalické minerální fáze, které by nebyly přítomné i ve výchozím bentonitu BaM.**
5. V několika vzorcích byly identifikovány minerály, které v referenčním záznamu výchozího bentonitu nejsou přítomny – **illit, kalcit, dolomit**; avšak jejich přítomnost nelze jednoznačně spojit s procesy probíhajícími v experimentálním systému, protože se tyto minerály mohou vyskytovat i v přírodním bentonitu a jejich přítomnost či nepřítomnost ve vzorku může být dána heterogenitou bentonitu.
6. Vizualní stav bentonitu interakčního rozhraní (změna barvy) indikuje přítomnost KP či alteračních produktů bentonitu, avšak použitými metodami se je nepodařilo identifikovat.
7. U všech vzorků bentonitu z alteračního rozhraní došlo **k výraznému poklesu kationtové výměnné kapacity (CEC)** ve srovnání s výchozím bentonitem. Použitá metoda stanovení CEC však neumožňuje odlišit, zda je tento pokles způsoben alterací montmorillonitu nebo přítomností novotvořených KP či alteračních produktů s velmi nízkou CEC.
8. U všech vzorků bentonitu z alteračního rozhraní došlo ke změně zastoupení iontů hořčíku a vápníku na iontovýměnných pozicích bentonitu s teplotou – **s rostoucí teplotou klesá frakce zastoupení hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů, a naopak roste frakce zastoupení vápníku.**
9. **Frakce zastoupení železa** v mezivrstvi jílových minerálů je u všech analyzovaných vzorků bentonitu z interakčního rozhraní **velmi nízká.**

5.2 Závěrečné shrnutí modelovacích prací provedených v tomto projektu

Účelem modelování interakcí v systémech železo-bentonit-voda je přispět k porozumění probíhajících procesů a poskytnout předpovědi jejich chování v dlouhodobém měřítku. **Modelování interakcí v těchto komplexních systémech je netriviální úlohou, jejíž složitost spočívá především v relativně velkém množství látek a také fyzikálně-chemických jevů, které je třeba uvažovat v modelu (např. koroze železa, rozpouštění/srážení minerálů, reakční kinetika, kationtová výměna, difúze aj.).** Hlavním cílem modelování v tomto projektu byl vývoj prvotního, racionálně zjednodušeného, a přitom stále komplexního modelu pro simulace interakcí mezi Fe, bentonitem a vodou a jeho aplikace na konkrétní zájmový systém.

Geochemický model byl vytvářen v programu PHREEQC (verze 3) s aplikací databáze Thermocem (verze V1.10) a byl vyvíjen postupně od modelu rovnovážného přes kinetický až po model reakčně-transportní. V každém z uvedených stádií byl model úspěšně aplikován na studovaný systém železo-bentonit-voda a v některých případech také ve zjednodušeném systému železo-voda. Mimo to byl také vytvořen a využit **model pro predikci složení pórové vody bentonitu BaM**.

Při tvorbě modelů se obecně nabízí mnoho možností, které jevy v modelu zahrnout a jakým způsobem je popsat a parametrizovat, přičemž mnoho z důležitých parametrů může být zatíženo značnými nejistotami. Takovými parametry jsou např. korozní rychlost nebo kinetické parametry. Z tohoto důvodu byly v rámci výše uvedených typů modelování provedeny také výpočetní testy s cílem prozkoumat vliv těchto parametrů na modelové výsledky.

Rovnovážné modelování spočívalo v prosté ekvilibraci systému železo-bentonit-voda a nebyly v něm zahrnuty efekty kinetické ani transportní. Za anoxických podmínek byl v systému železo-bentonit-voda predikován ve většině výpočetních scénářů jako dominantní korozní produkt (KP) chamosit (chlorit) a významným se ukázal také greenalit. Za oxických podmínek byl vždy jediným KP hematit. Vliv teploty se na výsledcích příliš neprojevil.

Kinetické modelování, ve kterém bylo zahrnuto i časové měřítko procesů, ukázalo, že použití experimentálně určeného specifického povrchu práškového Fe, tj. $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, vede v modelu k nereálně vysoké rychlosti reakce železa; modelové výpočty proto byly provedeny se sníženým povrchem $0,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kinetický model pro systém železo-bentonit-voda předpověděl, že za anoxických podmínek je v počáteční fázi vývoje systému dominantním KP magnetit, jehož reakce se ovšem v dlouhodobém měřítku obrátí v rozpouštění a úlohu hlavních KP převzme další minerály inkorporující Fe: greenalit, chamosit a ve velmi dlouhodobém měřítku (stovky, tisíce let) také Fe-illit. Minoritním KP v systému je také čukanovit a za vyšší teploty ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) siderit – tyto minerály jsou zřejmě pouze dočasnými KP, které se ve stavu rovnováhy již nevyskytují. Kinetické výsledky jsou ve velmi dobré shodě s výsledky rovnovážnými a poskytly vhled do reakcí, které k rovnovážnému stavu vedou. Kinetické výsledky dále demonstrovaly, že různou volbou parametrů (např. korozní rychlost nebo specifické povrchy minerálů) lze sice dospět k odlišným kvantitativním výsledkům (např. rozdílné časy reakcí), ovšem kvalitativně jsou výsledky vždy podobné, což je reprezentováno neměnnou povahou KP.

1D reakčně-transportní modelování v systémech železo-bentonit-voda zohledňovalo navíc difúzní jevy a jeho výsledky obecně v dobré shodě navázaly na zjištění modelu kinetického. Transportní model navíc odhalil, že KP magnetit, čukanovit a greenalit se tvoří zejména přímo v prostoru práškového Fe, a nikoliv uvnitř bentonitu. Uvnitř bentonitu se tvoří chamosit a v menší míře i greenalit, přičemž tvorba greenalitu uvnitř bentonitu byla modelem předpovězena buď za vyšší teploty ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), nebo až v dlouhodobém horizontu. Byla provedena také dlouhodobá predikce pro reálný systém s UOS v rozsahu 10 000 let.

Ač jsou vytvořené modely zjednodušené, obsahují popis mnoha důležitých procesů, např. kineticky kontrolovanou korozi Fe, reakční kinetiku rozpouštění/srážení minerálů, kationtovou výměnu a difúzní transport, a poskytují výsledky, které jsou ve srovnání s jinými modely v literatuře principiálně ve velmi dobrém souladu. Výsledky je však vhodné interpretovat s dostatečnou rezervou, jelikož mnoho z modelových parametrů je zatíženo značnými nejistotami. Např. pro rychlost koroze byla použita pouze odhadnutá hodnota, jelikož pro reálný studovaný systém není známa. Nejistoty jsou rovněž v kinetických parametrech (např. pro srážení chamositu aj.) a v rámci nich zejména v reakčním povrchu minerálů.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

Modelovací cíle tohoto projektu (viz Gondolli et al. 2016), lze tedy považovat za úspěšně splněné. Vyvinutý model lze dále využívat a také rozvíjet či přepřesňovat.

5.3 Propojení experimentálních a modelovacích prací v tomto projektu

Hlavním cílem realizovaných experimentů bylo v první řadě získat dostatek korozních a alteračních produktů pro jejich určení a následné zahrnutí do vyvíjeného modelu. Také parametry experimentálního systému, zejména množství práškového železa a bentonitu (a tedy i poměr bentonit/železo) a složení bentonitu byly zvoleny jako vstupní parametry modelu. Modelování bylo primárně realizováno pro referenční teplotu 25 °C (s ohledem na dostupná termodynamická data) a vliv zvýšené teploty byl studován pouze v rámci vybraných výpočetních studií. V průběhu projektu byly poté průběžně porovnávány výsledky ukončených experimentálních sérií s aktuálními výsledky dosaženými v rámci modelování. Porovnávání byly zejména kvalitativní výstupy – konkrétní identifikované a modelové korozní/alterační produkty, neboť kvantitativní analýzy nebyly realizovány a v průběhu vývoje modelu se ukázalo, že kvantitativní změny v modelovaném systému (s parametry odpovídajícími experimentu) jsou v časech odpovídajících experimentálním (tedy v řádu desítek a stovek dnů) velmi malé.

Výsledkem rovnovážného modelování bylo zjištění, že za anoxických podmínek je v systému železo-bentonit-voda predikován ve většině výpočetních scénářů jako dominantní korozní produkt chamosit (chlorit) a významným je též greenalit. Žádný z těchto produktů však nebyl identifikován ve vzorcích z experimentu, neboť experimentální systém nelze po dobu trvání experimentu považovat za rovnovážný systém.

Prvním výsledkem následného kinetického modelování, které již zahrnuje časové měřítko, bylo zjištění, že použití experimentálně určeného specifického povrchu práškového železa vede v modelu k jeho nereálně vysoké rychlosti reakce a jeho rychlému zreagování. Výsledky experimentu však ukázaly, že značné množství železa je ve vzorcích stále přítomno jako nezreagované. Další modelové výpočty proto byly realizovány se sníženým povrchem, který do určité míry simuloval vliv korozních produktů omezujících reakční povrch (tedy stav pozorovaný v experimentu). Takto upravený kinetický model pro systém železo-bentonit-voda predikoval za anoxických podmínek magnetit jakožto dominantní korozní produkt v počáteční fázi vývoje modelovaného systému. Jakožto minoritní korozní produkty byly modelem předpovězeny čukanovit a za vyšší teploty siderit. Tyto korozní produkty byly potvrzeny ve vzorcích práškového železa z experimentu, nikoliv však v bentonitu. Další korozní/alterační produkty předpovězené modelem, např. greenalit a chamosit, však v experimentálním systému nebyly vůbec identifikovány. Příčinou může být jejich struktura s ohledem na použité analytické techniky, jejich množství pod mezí detekce ale i prostá nepřítomnost v systému, neboť modelem jsou tyto produkty v množství korespondujícím s jejich detekovatelností predikovány až ve velmi dlouhých časech vývoje systému (řádově desítky, stovky a tisíce let).

S ohledem na stav systému po ukončení experimentu byl poslední krok vývoje modelu, 1-D transportní model se zahrnutím difúze, adekvátně přizpůsoben experimentálnímu systému. Parametry použité původně pro kinetický model byly v modelu transportním doplněny geometrickým uspořádáním a rozměry jednotlivých komponent v experimentální cele. Výsledky výpočtů navázaly na kinetický model a ukázaly tak i prostorový vývoj, kdy se

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

magnetit, čukanovit a greenalit za daných podmínek tvoří zejména v práškovém železe, a nikoliv v bentonitu, kde se tvoří zejména chamosit, případně greenalit za vyšší teploty nebo až v dlouhodobém horizontu. Výsledky 1-D transportního modelu se tak ukázaly v dobré shodě se stavem pozorovaným v experimentu – prokázanými korozními produkty v práškovém železe a jejich absencí (resp. neprokázáním přítomnosti) v bentonitu.

Výsledky modelování názorně ukázaly, že krátkodobé korozní experimenty nemohou poskytnout všechny korozní/alterační produkty, jejichž vznik v systému je za daných podmínek možný. Navíc ukázaly, že mnohé z těchto produktů vznikají v systému v různém čase a ve velmi malém množství, a tak je jejich identifikace analytickými technikami problematická. Korozní produkty, které se ve vzorcích podařilo identifikovat jsou s ohledem na dobu trvání experimentu ve shodě s predikcemi modelu pro počáteční stav vývoje systému železo-bentonit-voda. Z důvodu krátké doby trvání experimentu (do 487 dnů) nebyl vyvinutý model ani jeho jednotlivé dílčí části použity přímo k modelování vývoje daných konkrétních experimentů v tomto krátkém časovém rozsahu, ale byly použity pro dlouhodobou predikci vývoje experimentálního systému v horizontu přibližně 30 let.

V neposlední řadě je třeba zmínit, že ač v modelu byly reflektovány korozní experimenty provedené v tomto projektu a jejich výsledky jen ve velmi omezené míře, tak v modelu byla využita jiná relevantní experimentální data – např. složení bentonitu a jeho kationtová výměnná kapacita.

5.4 Získané poznatky

Z provedených experimentů a modelování se jasně ukázalo, že koroze železa v prostředí bentonitu a s tím spojená tvorba korozních a alteračních produktů představuje velmi složitý proces s řadou parametrů, které nemusí být dobře známé.

Provedené experimenty potvrdily, že i relativně jednoduchý experimentální systém s řadou pevně daných parametrů se může vyvíjet jinak, než se za daných podmínek očekává. Volba práškového železa s velkým reakčním povrchem na jednu stranu umožnila urychlit reakci železa a dotaci bentonitu železem (ve srovnání s celistvými kovovými vzorky), na druhou stranu neočekávaně velký (resp. příliš velký) reakční povrch použitého práškového železa daný jeho mikroporézní strukturou vedl pravděpodobně k rychlé reakci na počátku experimentu a po zaplnění volného pórového prostoru korozními produkty došlo k výraznému zpomalení a možná i zastavení koroze v následujícím čase. K tomuto závěru vede nejen fyzický stav vzorků práškového železa v průběhu ukončování jednotlivých experimentálních sérií, ale i následné analýzy směsí práškového železa s korozními produkty, které potvrdily, že značnou část materiálu představuje kovové železo. Snímky pořízené pomocí rastrovací elektronové mikroskopie potvrdily, že pórový prostor mezi částicemi je vyplněn korozními produkty tvořícími kompaktní hmotu s malým počtem pórů o rozměrech v řadu stovek nanometrů.

Také výsledky kinetického modelování ukazují na rychlou reakci železa v řádu dní v modelovém systému, pokud je nastaven velký reakční povrch. I přes tuto skutečnost se v takto ovlivněném systému podařilo zvolenými technikami identifikovat velmi malé množství korozních produktů, avšak pouze v práškovém železe.

U bentonitu se ukázalo, že zvolené metody byly buď nedostatečné, prakticky nepoužitelné za stávajících podmínek či bylo jejich použití podmíněno komplexní znalostí systému (která

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

v daném okamžiku nebyla k dispozici) – rentgenová difrakce umožňuje identifikaci pouze krystalických fází, Ramanova spektroskopie byla negativně ovlivněna fluorescencí bentonitové matrice a Mössbauerova spektroskopie vyžaduje pro odpovídající vyhodnocení spekter řadu náročných měření.

Obecným problémem použitých technik je fakt, že v okamžiku vzorkování je obtížné odhadnout očekávané fáze v systému (zejména alterační produkty) a pro ně zvolit odpovídající analytické techniky. S tím je spojena i např. absence referenčních spekter těchto fází pro Ramanovu spektroskopii a problém volby vhodného modelu analýzy Mössbauerovského spektra. Jedním z možných řešení problému očekávaných fází v experimentálním systému je geochemické modelování, které ale, jak ukázaly různé konkrétní studie, je závislé na řadě vstupních parametrů modelu a výsledky je proto třeba interpretovat s dostatečnou rezervou, jelikož mnoho z těchto parametrů je zatíženo značnými nejistotami.

Důležitým poznatkem pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště z hlediska koroze ocelového UOS a ovlivnění bentonitové tlumicí bariéry tímto procesem a korozními produkty je potvrzení nezanedbatelného vlivu korozního procesu na bentonitovou bariéru při uvážení UOS s vnějším obalem z uhlíkové oceli a tlumicí bariéry z lokálního MgCa-bentonitu (Bentonit a Montmorillonit (BaM) resp. jeho ekvivalent). Experimentálně bylo prokázáno, že proces koroze a tvorby korozních produktů má vliv na kationtovou výměnnou kapacitu bentonitu, nicméně provedený experiment a stanovení neumožňují jednoznačně určit, zda je hlavní příčinou alterace jílových minerálů nebo přítomnost korozních/alteračních produktů s nízkou kapacitou, případně kombinace obojího. I když alterační produkty v bentonitu nebyly přímo prokázány použitými analytickými technikami, je pravděpodobné, že k alteracím došlo a tyto produkty v bentonitu vznikly. Geochemické modelování ukázalo, že za zvolených experimentálních podmínek se mohou v systému tyto produkty tvořit, i když jejich množství je zpočátku s ohledem na dobu trvání experimentu malé.

Realizovaný experiment také nepřímo potvrdil možný vývoj systému s vysokou korozní rychlostí a bohatou dotací systému ionty železa – takový systém, pokud je porézní a transport je v něm primárně řízen difúzí, může velmi rychle dospět do stádia, kdy je veškerý volný pórový prostor vyplněn korozními, případně alteračními produkty a dojde k podstatnému omezení přístupu vody k povrchu kovu a zpomalení, či dokonce zastavení další koroze. Možnost takového vývoje podobného systému byla demonstrována geochemickým modelováním v práci Wilson et al. (2015) a experiment realizovaný v rámci této práce, resp. výsledky analýz, potvrzují, že pro realističtější predikci životnosti ocelového UOS v prostředí bentonitu je třeba do modelů zahrnout i fyzikální vliv korozních/alteračních produktů v systému – především jejich vliv spočívající ve změně porozity rozhraní kov-bentonit a její vývoj v čase za podmínek HÚ (vč. transformací produktů mezi sebou, spojených se změnami objemu). Pro zahrnutí tohoto jevu v modelování by však byla zapotřebí aplikace jiného modelovacího prostředku než programu PHREEQC, např. software QPAC (Wilson et al. 2015).

Z výpočtů provedených v rámci modelování je zřejmé, že přítomnost bentonitu v korozním systému významně ovlivňuje vznik a vývoj korozních/alteračních produktů v čase, zejména pak nahrazení jednoduchých korozních produktů vznikajících na začátku (oxidy, uhličitany) složitějšími alteračními produkty (především Fe-bohaté silikáty jako je cronstedtit, greenalit, chamosit aj.).

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

5.5 Návrh dalšího výzkumu v oblasti korozních produktů a souvisejícího ovlivnění bentonitové bariéry

Experiment realizovaný v rámci této práce ukázal, že systém s velkým reakčním povrchem a intenzivní dotací ionty železa se může vyvíjet neočekávaným způsobem a pro dlouhodobé experimenty je obtížně predikovatelný a víceméně nevhodný. Navíc svým uspořádáním, zejména poměrem Fe/jíl a souvisejícím poměrem reakčních ploch, neodpovídá reálným systémům, v nichž je v kontaktu s jílem kov s omezenou reakční plochou a korozní reakce tak probíhá přímo v rámci interakčního rozhraní. Prostor, v němž probíhají reakce kovu s vodou bez účasti bentonitových částic, je u reálného systému velmi omezený ve srovnání např. s experimentálním uspořádáním s práškovým železem. S tím souvisí i množství dostupných produktů (zejména iontů železa) pro tvorbu korozních produktů a následné reakce v bentonitu.

Pro účely zhodnocení dlouhodobého vlivu koroze oceli na bentonitovou bariéru je proto třeba se zaměřit na systémy, které jsou svým uspořádáním co možná nejbližší reálnému systému – a to jak v rámci experimentů, tak i v rámci geochemického modelování. Pro účely prvotní identifikace korozních a alteračních produktů je vhodné zaměřit se na archeologické analogy z jílového prostředí, ideálně z anoxických podmínek, které odrážejí dlouhodobé procesy za nižších teplot. V tomto případě lze za vhodné považovat artefakty libovolného stáří (alespoň nad 50 let), neboť experimentálně je možné dosáhnout rozumných časů v řádu jednotek až první desítky let. Z výsledků geochemických modelování se však ukazuje, že podstatné změny v systémech železo-jíl nastávají až v dlouhodobém časovém horizontu a v laboratorních či in-situ experimentech jsou tak zaznamenány např. pouze přechodné korozní/alterační produkty nebo počátky alterací, a jejich rozsah je malý a může být pod detekčními možnostmi analytických technik. Pro studium vlivu počátečního období vývoje HÚ se zvýšenou teplotou je účelné realizovat in-situ experimenty za zvýšené teploty, a to jak za přechodných, tak plně anaerobních podmínek. Opět by se ale měly podmínky (zejména poměr Fe/jíl, který je určující pro charakter vznikajících produktů) co nejvíce blížit skutečným podmínkám očekávaným v HÚ.

V rámci geochemického modelování je vhodné se zaměřit na zpřesnění kinetického modelu, zejména jeho klíčových parametrů (např. korozní rychlost, reakční povrchy) a snížení míry nejistot jeho parametrů. U reakčně-transportního modelování je vhodné se zaměřit na vývoj v oblasti vícedimenzionálního modelu (2D a 3D) respektujícího reálné podmínky.

6 Literatura

- BILDSTEIN O., TROTIGNON L., PERRONNETT M., JULLIEN M. (2006): Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 618–625.
- BLANC P., LASSIN A., PIANTONE P., AZAROUAL M., JACQUEMET N., FABBRI A., GAUCHER E.C., (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. – *Appl. Geochem.*, 27, 2107–2116.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2015): „Projekt UOS č. 14E1054“ – Modelování pórové vody kompaktovaného bentonitu BaM. Revize 1. – Zpráva č. 14407, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2016): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. – Technická zpráva č. 41/2016, SÚRAO, Praha.
- ČERVINKA R., KLAJMON M., ZEMAN J., VENCELIDES Z. (2018): Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště – Geochemické výpočty a model reakčního transportu. – Technická zpráva číslo 271/2018, SÚRAO, Praha.
- DE COMBARIEU G., BARBOUX P., MINET Y. (2007): Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346–358.
- GONDOLLI J., DOBREV D., KAŠPAR V., KLAJMON M., STOULIL J. (2016): Chování UOS pro VJP a RAO / Korozní produkty – Věčný a časový harmonogram prací řešerše korozních a alteračních procesů na rozhraní železo-jíl. – Technická zpráva číslo 61/2016, SÚRAO, Praha.
- GONDOLLI J., DOBREV D., KLAJMON M., ČERNOUŠEK T., KOUŘIL M. (2018): Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty. 3. Průběžná zpráva. – Technická zpráva číslo 217/2018, SÚRAO, Praha.
- HUNTER F., BATE F., HEATH T., HOCH A. (2007): Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes. – SKB Technical Report TR-07-09. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- KAUFHOLD S., HASSEL A. W., SANDERS D., DOHRMAN R. (2015): Corrosion of high-level radioactive waste iron-canisters in contact with bentonite. – *Journal of Hazardous Materials*, 285, 464–473.
- KUMPULAINEN S., KIVIRANTA L., CARLSSON T., MUURINEN A., SVENSSON D., SASAMOTO H., YUI M., WERSIN P., ROSCH D. (2010): Long-term alteration of bentonite in the presence of metallic iron. – SKB report R-10-52. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- LANTENOIS S., LANSON B., MULLER F., BAUER A., JULLIEN M., PLANCON A. (2005): Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: 1. Smectite destabilization. – *Clays and Clay Minerals*, 53, 6, 597–612.
- LI Y.H., GREGORY S. (1974): Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 703–714.
- MARTY N. C. M., FRITZ B., CLÉMENT A., MICHAU N. (2010): Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. – *Applied Clay Science*, 47, 82–90.
- MARTY N. C. M., CLARET F., LASSIN A., TREMOSA J., BLANC P., MADÉ B., GIFFAUT E., COCHEPIN B., TOURNASSAT C. (2015): A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. – *Applied Geochemistry*, 55, 108–118.
- MILLER D. G. (1982): Estimation of Tracer Diffusion Coefficients of Ions in Aqueous Solution. – Report UCRL-53319, Lawrence Livermore Laboratory, USA.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

- MONTES-H G., MARTY N., FRITZ B., CLEMENT A., MICHAU N. (2005): Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. – Applied Clay Science, 30, 181–198.
- NGO V. V., DELALANDE M., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2014): Coupled transport-reaction modeling of the long-term interaction between iron, bentonite and Callovo-Oxfordian claystone in radioactive waste confinement systems. – Applied Clay Science, 101, 430–443.
- NGO V. V., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2015): Kinetic modeling of interactions between iron, clay and water: Comparison with data from batch experiments. – Applied Geochemistry, 53, 13–26.
- OSACKÝ M., ŠUCHA V., CZÍMEROVÁ A., MADEJOVÁ J. (2010): Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75 °C. – Applied Clay Science, 50, 237–244.
- OSACKÝ M., ŠUCHA V., CZÍMEROVÁ A., PENTRÁK M., MADEJOVÁ J. (2013): Reaction of smectites with iron in aerobic conditions at 75 °C. – Applied Clay Science, 72, 26–36.
- PALANDRI J. L., KHARAKA Y. K. (2004): A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. – USGS Open File Report 2004-1068.
- PARKHURST D. L., APPELO C. A. J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 str., Dostupné na <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- SAMPER J., LU CH., MONTENEGRO L. (2008): Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. – Physics and Chemistry of the Earth 33, 306–316.
- SAMPER J., NAVES A., MONTENEGRO L., MON A. (2016): Reactive transport modelling of the long-term interactions of corrosion products and compacted bentonite in a HLW repository in granite: Uncertainties and relevance for performance assessment. – Applied Geochemistry, 67, 42–51.
- SAVAGE D., WATSON C., BENBOW S., WILSON J. (2010): Modelling iron-bentonite interactions. – Applied Clay Science, 47, 91–98.
- SMART N. R., CARLSSON L., HUNTER F. M. I., KARNLAND O., PRITCHARD A. M., RANCE A. P., WERME L. O. (2006): Interactions Between Iron Corrosion Products and Bentonite. – Serco report.
- TORRES E. (2011): Geochemical processes at the C-steel/bentonite interface in a deep geological repository: Experimental approach and modeling (PhD dissertation). – Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Complutense de Madrid, 450 str.
- TORRES A., TURRERO M. J., ESCRIBANO A., MARTÍN P. L. (2014): Formation of iron oxide and oxyhydroxides under different environmental conditions. Report of the EC project Long-term Performance of Engineered Barrier Systems, Deliverable (D-Nº:D2.3-6-2). – Dostupné online: http://www.pebs-eu.de/PEBS/EN/Downloads/D2_3_6_2.pdf.
- VAN DER LEE J., DE WINDT L. (2000): CHESS - Another speciation and complexation computer code. – Technical Report no. LHM/RD/93/39, Ecole des Mines de Paris, France.
- VENCELIDES Z. (2018): osobní komunikace.
- WERSIN P., BIRGERSSON M., OLSSON S., KARNLAND O., SNELLMAN M. (2008): Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept. The Olkiluoto site as case study. – SKB report R-08-34. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

WILSON J. C., BENBOW S., SASAMOTO H., SAVAGE D., WATSON C. (2015): Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel-bentonite interface. – Applied Geochemistry, 61, 10–28.

7 Přílohy

7.1 Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou

Tab. 9 Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M) a hustoty (ρ) byly převzaty ze stránky <http://webmineral.com> Vysvětlivky k tabulce jsou uvedeny na následující straně

Název minerální fáze	Název v databázi Thermoddem	Vzorec v databázi Thermoddem	M (g mol ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)
Primární minerály bentonitu BaM				
Železo	Fe(s) ^a	Fe	55,85	7,87
CaMg-montmorillonit	Montmorillonite(MgCa)	Ca _{0,17} Mg _{0,34} Al _{1,66} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	366,21	2,69 ^e
Křemen	Quartz(alpha)	SiO ₂	60,08	2,62
Anatas	Anatase ^b	TiO ₂	79,88	3,90
CaMg-siderit	CaMg-siderite ^c	Ca _{0,1} Mg _{0,33} Fe _{0,57} CO ₃	103,86	3,55 ^d
Korozní produkty (obsahující Fe)				
Hydroxid železnatý	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂	89,86	3,40 ^g
Magnesioferit	Magnesioferrite	MgFe ₂ O ₄	199,99	4,65
Maghemit	Maghemite(disordered)	γ -Fe ₂ O ₃	159,69	4,90
Magnetit	Magnetite	Fe ₃ O ₄	231,54	5,15
Hematit	Hematite	Fe ₂ O ₃	159,69	5,30
Siderit	Siderite	FeCO ₃	115,86	3,96
Čukanovit	Chukanovite ^a	Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₂	206,88	3,60
Goethit	Goethite	FeO(OH)	88,85	3,80
Zelená rez (OH)	Greenrust(OH)	Fe ₃ O ₂ (OH) ₄	267,56	3,40 ^h
Berthierin	Berthierine(Fell)	(Fe ₂ Al)(SiAl)O ₅ (OH) ₄	341,77	3,03
Greenalit	Greenalite	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	371,74	3,00
Cronstedtit ⁱ	Cronstedtite(Th)	Fe ₃ SiAlO ₅ (OH) ₄	370,63	3,34
Saponit	Saponite(FeNa)	Na _{0,34} Mg ₂ FeAl _{0,34} Si _{3,66} O ₁₀ (OH) ₂	418,25	2,30
Chlorit	Chamosite(Daphnite)	Fe ₅ Al(AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₈	713,50	3,20
Nontronit	Nontronite(Na)	Na _{0,34} Fe _{1,67} Al _{0,67} Si _{3,66} O ₁₀ (OH) ₂	415,97	2,30
Fe ^{II} -Illit	Illite(Fell)	K _{0,85} Fe _{0,25} Al _{2,35} Si _{3,4} O ₁₀ (OH) ₂	400,02	2,75
Další sekundární minerály				
SiO ₂ (amorfní)	Amorphous_silica	SiO ₂	60,08	2,196 ^f
Dolomit	Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	184,4	2,84
Kalcit	Calcite	CaCO ₃	100,09	2,71
Sádrovec	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17	2,30
Kaolinit	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	258,16	2,60
Analcim	Analcime	Na _{0,99} Al _{0,99} Si _{2,01} O ₆ ·H ₂ O	219,93	2,30
Lizardit	Lizardite	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	277,11	2,57
Vermikulit	Vermiculite(Na)	Na _{0,86} Mg _{3,00} Si _{3,14} Al _{0,86} O ₁₀ (OH) ₂	395,83	2,50

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

- a* Nově přidaná fáze k databázi Thermoddem
- b* Převzato z databáze LLNL.DAT (Parkhurst a Appelo 2013)
- c* Nově přidaná fáze k Thermoddem, termodynamická data převzatá od fáze Siderite (Thermoddem)
- d* Hustota vypočítána z hustoty sideritu ($3,96 \text{ g cm}^{-3}$) s ohledem na substituované kationty (za předpokladu neměnné molární hustoty)
- e* Na <http://webmineral.com> je uvedena střední hustota $2,35 \text{ g cm}^{-3}$ (rozsah $2,0\text{--}2,7 \text{ g cm}^{-3}$), uvedená hustota $2,69 \text{ g cm}^{-3}$ byla nastavena tak, aby výsledná objemová hustota suchého bentonitu odpovídala experimentální hodnotě ($1,60 \text{ g cm}^{-3}$)
- f* Zdroj: HAYNES W. M. edit. (2011): CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). – CRC Press, Boca Raton, Florida, USA ISBN 1439855110
- g* Zdroj: PRADYOT, P. (2003): Handbook of Inorganic Chemicals. – McGraw-Hill, ISBN 0-07-049439-8.
- h* Hustota zelené rzi zvolena stejná jako pro $\text{Fe}(\text{OH})_2$.
- i* Podle <https://www.mindat.org>
- j* Cronstedtit je v databázi Thermoddem (verze V1.10) uvažován s chemickým vzorcem obsahujícím hliník ($\text{Fe}_3\text{SiAlO}_5(\text{OH})_4$), i když tento vzorec neodpovídá ostatním uváděným vzorcům pro tento minerál, které hliník neobsahují, viz Tab. 9 zprávy Gondolli et al. (2016). Toto může mít potenciálně vliv na výsledky modelování. Nicméně bylo rozhodnuto, že cronstedtit se pro modelování ponechá v původní formulaci obsažené v Thermoddem, tj. s hliníkem ve vzorci.

7.2 Opravy

V třetí průběžné zprávě (Gondolli et al. 2018) je v tabulce č. 9 uvedena nesprávná hodnota frakce zastoupení sodíku v mezivrstvi jílových minerálů u vzorku bentonitu z cely č. 1 (čtvrtroční série, $40 \text{ }^\circ\text{C}$), a to 0,01. Správná hodnota je 0,07.

 SÚRAO	Korozní produkty – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 329/2018

8 Elektronické přílohy

8.1 Elektronická příloha 1 – Kódy geochemických modelů v PHREEQC

- 1.1 – Model pro pórovou vodu bentonitu BaM**
- 1.2 – Rovnovážný model interakcí mezi železem, bentonitem a vodou**
- 1.3 – Kinetický model interakcí mezi železem, bentonitem a vodou**
- 1.4 – Reakčně-transportní model interakcí mezi železem, bentonitem a vodou**
- 1.5 – Termodynamická databáze Thermoddem (verze V1.10)**

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



SÚRAO

Správa úložišť radioaktivních odpadů

Dlážděná 6, 110 00 Praha 1

Tel.: 221 421 511, E-mail: info@surao.cz

www.surao.cz