

Geotechnický, bakteriologický a korozní výzkum dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry při saturaci syntetickou granitickou vodou

Závěrečná zpráva (leden 2008)

Vypracovali:

Prof. Ing. Jaroslav Pacovský, CSc.; Ing. Jiří Svoboda, Ph.D; CEG – ČVUT Praha

Doc. Dr. RNDr. Pavel Matějka; Ing. Martin Člupek; VŠCHT Praha

Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.; Doc. Ing. Martin Mandl, CSc.; RNDr. Ivo Sedláček, CSc.;
MU Brno

Geotechnický, bakteriologický a korozní výzkum dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry při saturaci syntetickou granitickou vodou

Číslo smlouvy: 2006/017/Kunc

Závěrečná zpráva

<i>Zadavatel:</i>	SPRÁVA ÚLOŽIŠŤ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ Dlážděná 6 Praha 1
<i>Zhotovitel:</i>	ČVUT v Praze Fakulta stavební CENTRUM EXPERIMENTÁLNÍ GEOTECHNIKY Thákurova 7 Praha 6
<i>Vypracovali:</i>	CEG - ČVUT Praha: Prof. Ing. Jaroslav Pacovský, CSc.; Ing. Jiří Svoboda, Ph.D VŠCHT Praha: Doc. Dr. RNDr. Pavel Matějka; Ing. Martin Člupek. MU Brno: Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.; Doc. Ing. Martin Mandl, CSc.; RNDr. Ivo Sedláček, CSc.

Praha

Leden 2008

ABSTRAKT

Průběh jednotlivých fází experimentu Mock-Up-CZ (fáze 1 - 3) poskytl relevantní informace o dlouhodobém chování těsnící bariéry na bázi bentonitu. Vzhledem k tomu, že poznatky, které původně monodisciplinárně zaměřený geotechnický experiment poskytl, předčily očekávání, bylo na základě diskuse se zahraničními odborníky a po dohodě se zadavatelem experimentu rozhodnuto o prodloužení provozování experimentu minimálně o 1 rok (tj. do konce 2005).

Nově sestavený „multidisciplinární“ tým společně do konce roku 2005 připravil projekt dismantlingu jehož součástí je i datamining z hlediska dalších vědních disciplín.

Geotechnický výzkum realizovaný během dismantlingu tedy byl pouze jednou částí tohoto multidisciplinárního projektu, na kterém se dále podíleli:

- 1) VŠCHT Praha
- 2) Přírodovědecká fakulta Karlovy university v Praze
- 3) Masarykova universita v Brně

Tito partneři pokryli práci v oblastech dalších vědních disciplín. Byl tedy proveden geotechnický, geochemický, mineralogický, korozní a bakteriologický výzkum.

Vlastní dismantling a jeho multidisciplinární vyhodnocení proběhl během r. 2006 a 2007.

Geotechnický výzkum byl zaměřen analýzu rozložení průběhu vlhkosti, teplot, objemové hmotnosti (vysušené i přirozené), propustnosti, bobtnacího tlaku, termofyzikálních vlastností a Atterbergových mezí. Výsledky podrobných měření ukazují, že z hlediska geotechnických parametrů nedošlo k negativním změnám materiálu.

V rámci výzkumu korozních vlastností byla provedena makroskopická vizuální analýza stupně koroze, Ramanova spektroskopie a mikroskopie, rentgenová difraktometrie, elektronová mikroskopie a mikroanalýza, statisticko-chemometrické a komplexní vyhodnocení naměřených dat.

V bakteriologické části byla prováděna identifikace potenciálně nebezpečných mikroorganismů. Výsledky ukázaly zejména na nepřítomnost mikroorganismů, které mají obvykle nejvýraznější negativní vliv – acidofilní bakterie oxidující železo a síru.

ABSTRACT

The development of individual phases of the MOCK-UP-CZ experiment (phases 1 - 3) provided us with highly relevant information on the long-term behaviour of bentonite-based sealing barriers. Due to the fact that information from the mono-disciplinary oriented geotechnical research was better than expected, it was decided (after extensive discussions with foreign experts and after agreement with the client) that the experiment would be extended for a minimum of one year (from the end of 2005).

The newly established “multidisciplinary” team had jointly prepared a detailed dismantling project by the end of 2005; one part of the project involved “data-mining” from the point of view of other scientific branches.

Geotechnical research during the dismantling stage would form merely one aspect of the multidisciplinary research.

The following organizations were invited to take part in the project:

- 1) Institute of Chemical Technology, Prague
- 2) Faculty of Science - Charles University, Prague
- 3) Masaryk University, Brno

These partners were responsible for research involving other scientific branches, i.e. geochemical, mineralogical, corrosion and bacteriological research.

Dismantling and the subsequent multidisciplinary evaluation were performed during 2006 and 2007.

Geotechnical research included the measurement and evaluation of water content, density (dry and bulk), permeability, swelling pressure, thermo-physical properties and Atterberg limits. The results of the analysis revealed no negative impact on the geotechnical properties of the material being tested.

Corrosion research involved macroscopic visual analysis of the degree of corrosion, Raman spectroscopy and microscopy, X-Ray diffractometry, electron microscopy and microanalysis and the subsequent statistical-chemo-metric and complex evaluation of the results.

Bacteriological research included the identification of potentially dangerous micro-organisms. The results proved the absence of those micro-organisms which might have a negative impact, i.e. iron and sulphur oxidising acidophil bacteria.

OBSAH

1. ÚVOD	5
1.1. Popis experimentu Mock-Up-CZ	5
1.1.1. Bentonitová bariéra	7
1.1.2. Topné těleso	7
1.1.3. Instrumentace bentonitové bariéry	8
1.1.4. Zavodňovací systém – sytící médium	9
1.2. Průběh experimentu	10
1.2.1. Fáze 1 – zatěžování bariéry teplem (~ 90 °C)	10
1.2.2. Fáze 2 – sycení bariéry syntetickou granitickou vodou při pokračujícím tepelném zatížení	10
1.2.3. Fáze 3 – chladnutí experimentu	11
1.2.4. Fáze 4 – dismantling	11
1.3. Časový harmonogram prací	12
2. ROZEBÍRÁNÍ EXPERIMENTU	16
2.1. Otevření experimentální nádoby	16
2.2. Rozebírání náplně experimentální nádoby	17
2.2.1. Odběry vzorků	17
2.2.2. Ochrana vzorků	18
2.3. Dokumentace postupu rozebírání experimentu	19
2.3.1. Značení vzorků	20
3. VÝSLEDKY VÝZKUMU	21
3.1. Geotechnický výzkum	21
3.1.1. Vyhodnocení průběhu vlhkosti	21
3.1.2. Vyhodnocení průběhů teplot v experimentu	30
3.1.3. Výsledky měření objemové hmotnosti	40
3.1.4. Výsledky měření propustnosti	47
3.1.5. Výsledky měření bobtnacího tlaku	48
3.1.6. Výsledky měření termofyzikálních vlastností	54
3.1.7. Výsledky měření Atterbergových mezí	57
3.2. Korozní výzkum (VŠCHT)	60
3.2.1. Úvod	60
3.2.2. Makroskopická vizuální analýza stupně koroze	64
3.2.3. Ramanova spektroskopie a mikrospektroskopie	66
3.2.4. Rentgenová difraktometrie	70
3.2.5. Elektronová mikroskopie a mikroanalýza	71
3.2.6. Statisticko-chemometrické vyhodnocení dat	72
3.2.7. Komplexní vyhodnocení naměřených dat, hledání souvislostí	75
3.3. Bakteriologický výzkum (MU Brno)	78

3.3.1. Úvod	78
3.3.2. Odběr a zpracování vzorků	79
3.3.3. Výsledky	82
4. ZÁVĚR	91
4.1. Geotechnický výzkum	91
4.2. Korozní výzkum	91
4.3. Bakteriologický výzkum	93
5. PUBLIKACE	94
6. PŘÍLOHY	95

1. ÚVOD

Průběh jednotlivých fází experimentu Mock-Up-CZ (fáze 1 - 3) poskytl relevantní informace o dlouhodobém chování těsnící bariéry na bázi bentonitové směsi (viz „Postup rozebírání a vyhodnocení experimentu Mock-Up-CZ (106 102)“). Během 3 let provozování experimentu (od 7. 5. 2002) bylo naměřeno téměř 25 mil. údajů popisujících vývoj (změny) teploty, bobtnacího tlaku, relativní vlhkosti, spotřeby saturačního media, spotřeby energie i napjatostní stav experimentální nádoby. Získaná databáze se stala kvalitním parametrickým zdrojem pro vývoj a zpřesňování (ladění) matematického THM modelu reologického chování těsnící bariéry z bentonitových lisovaných prefabrikátů při použití švédského systému vertikálního uložení kontejnerů KBS – 3V.

Dalším zdrojem informací se staly vzorky bariéry odebírané pomocí jádrového vrtání. Pravidelné odběry umožnily stanovení vlhkostních profilů a stupně nasycení bariéry během provozování experimentu. Touto možností nedisponoval žádný z obdobných zahraničních experimentů.

Zatímco provozování experimentu (i vyhodnocování jádrových odvrťů) poskytlo informace o dlouhodobém vývoji sledovaných parametrů, dismantling experimentu a jeho vyhodnocení poskytl informace o degradačních změnách vstupních parametrů, čili o dlouhodobé stabilitě použitých materiálů (reologická stálost).

Vzhledem k tomu, že informace (poznatky), které původně monodisciplinárně zaměřený geotechnický experiment poskytl, předčily očekávání, bylo na základě kontinuálně probíhající diskuse se zahraničními odborníky a po dohodě se zadavatelem experimentu rozhodnuto o prodloužení provozování experimentu minimálně o 1 rok (tj. do konce 2005).

Nově sestavený „multidisciplinární“ tým společně do konce roku 2005 připravil projekt dismantlingu jehož součástí je i datamining z hlediska dalších vědních disciplin.

Geotechnický výzkum realizovaný během dismantlingu tedy byl pouze jednou částí multidisciplinárního výzkumu, na kterém se dále podílí:

- 1) VŠCHT Praha
- 2) Přírodovědecká fakulta Karlovy university v Praze
- 3) Masarykova universita v Brně

Tito partneři pokryli výzkum zaměřený na ostatní vědní discipliny. Byl tedy proveden geochemický, mineralogický, korozní a bakteriologický výzkum.

Vlastní dismantling a jeho multidisciplinární vyhodnocení proběhl během r. 2006 a 2007.

1.1. POPIS EXPERIMENTU MOCK-UP-CZ

Experiment Mock-Up-CZ byl samostatným projektem (Mock-Up-CZ – fyzikální model multibariérového systému, 063/2002/Nach) na nějž projekt dismantlingu přímo navazuje.

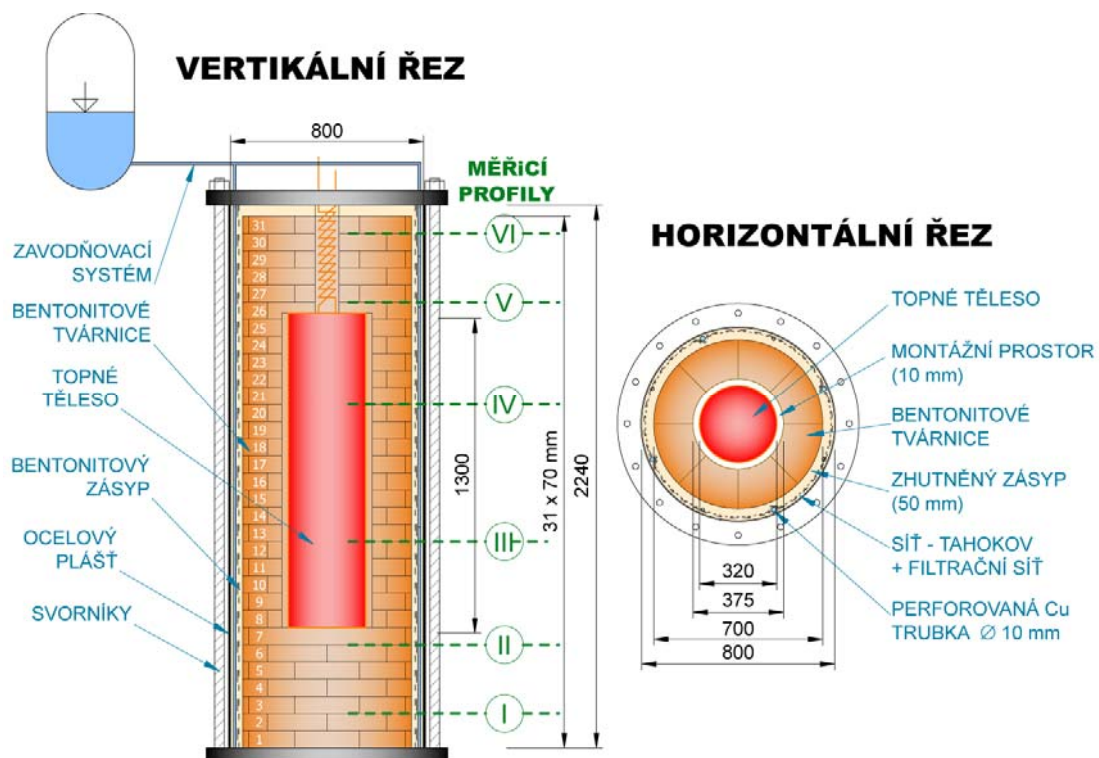
Konstrukci fyzikálního modelu Mock-Up-CZ tvořila válcová, 2,3 m vysoká, ocelová nádoba o síle stěny 7,7 mm a vnějším průměru 800 mm. Dno nádoby tvořila ocelová podstava tloušťky 50 mm, přivařená k válcovému plášti.

Většinu vnitřního prostoru vyplňovala bariéra, vystavěná z více jak 300 tvárnice z lisovaného bentonitu. Volný prostor mezi bentonitovými tvárnici a pláštěm experimentu (50 mm) byl vyplněn ručně zhutněnou práškovou směsí shodného složení, jako u bentonitových prefabrikátů.

Uvnitř náplně z bentonitových tvárnice byl instalován modelový kontejner - topné těleso s dvěma topnými spirálami ponořenými v olejovém médiu. Mezi topným tělesem a bentonitovou bariérou byla montážní spára šířky cca 10 mm. Základní schéma experimentu je uvedeno na obr. 1.

Vnější stranu bentonitové bariéry bylo možno sytit synteticky připravenou granitickou vodou pomocí zavodňovacího systému. Zavodňovací systém byl od bentonitové bariéry oddělen dvojitou filtrační sítí.

Celý experiment byl uzavřen pomocí horního ocelového víka tloušťky 50 mm, které bylo spojeno se spodní podstavou pomocí 16 svorníků o průměru 22 mm. Kontakt horního víka a ocelové nádoby byl opatřen těsněním.



obr. 1 Základní schéma experimentu Mock-Up-CZ

1.1.1. BENTONITOVÁ BARIÉRA

Materiál bentonitové bariéry byl zvolen na základě výsledků předchozího několikaletého studia materiálů na bázi bentonitu. Návrh výsledné směsi pro Mock-Up-CZ vycházel především ze snahy snížit bobtnací tlak na konstrukci experimentu pod 5 MPa při zachování těsnících vlastností bentonitu a zvýšit tepelnou vodivost bariéry (odvod tepla od kontejneru do vnějšího prostředí).

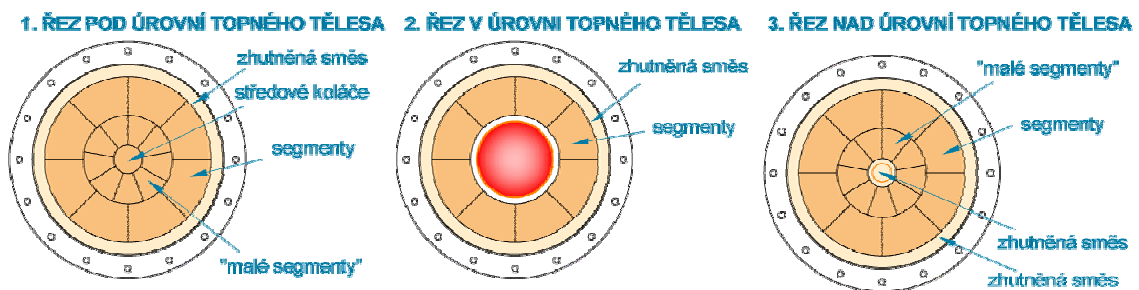
Výsledná směs, použitá v experimentu Mock-Up-CZ obsahovala:

- 85% tzv. bentonitu RMN - rokle mletá neaktivovaná (výrobce Keramost a. s.),
- 10% křemitého písku (výrobce Provodínské písky a. s.),
- 5% grafitu (výrobce Grafit Netolice a. s.).

Bentonitovou bariéru tvořilo:

- více jak 300 ks tvárnic lisovaných na vysušenou objemovou hmotnost cca 1800 kg/m³
 - 256 velkých obvodových tvárnic - tzv. segmentů
 - 98 ks malých středových segmentů (63 ks pod topným tělesem, 35 ks nad tělesem)
 - 14 středových "koláčů" (pod topným tělesem)
- ručně hutněný práškový zásyp identického složení s objemovou hmotností cca 1000 kg/m³

Přehled použitých prefabrikátů je uveden na obr. 2.



obr. 2 Použití jednotlivých typů prefabrikátů v bentonitové bariéře

1.1.2. TOPNÉ TĚLESO

Hlavním projevem kontejneru s radioaktivním odpadem v hlubinném úložišti je po dobu desítek let po uložení vyvíjení tepla. Proto bylo do modelu bentonitové bariéry zasazeno topné těleso nahrazující kontejner.

Topné těleso tvoří ocelová nádoba vyplněná topným médiem - olejem. Zdrojem tepla byly dvě topné spirály (A a B).

V topném tělese byly instalovány dva teploměry, podle nichž se řídilo zapínání a vypínání ohřevu. Jeden teploměr byl umístěn nad topnými spirálami, druhý pod jejich úrovní. Teplotu bylo možné řídit dle jednoho nebo druhého teploměru, bylo možné nastavovat rozsah hodnot teploty, při nichž se topné těleso zapne nebo vypne, a to s přesností na 1 °C. Vlastní

topidlo a jeho instalace jsou na obr. 3, obr. 4 a obr. 5. Ovládání topidla se provádělo z řídicí skříňky Zepax. Údaje z této skříňky byly přenášeny do databáze na server.

Vývody topných spirál a teploměrů nad topidlem byly zformovány do spirály, aby byl umožněn pohyb topidlu uvnitř bariéry (vlivem bobtnání) a přitom nedošlo k jejich porušení.



obr. 3 Spirály topného tělesa



obr. 4 Topné těleso před spuštěním do experimentu



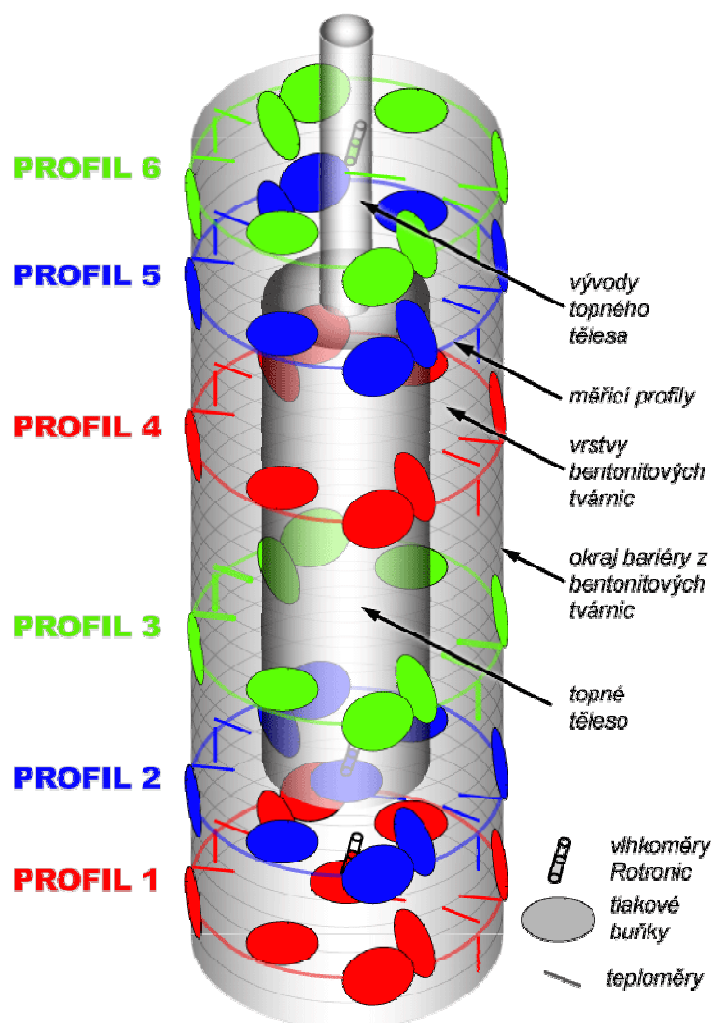
obr. 5 Spouštění topného tělesa do bentonitové bariéry

1.1.3. INSTRUMENTACE BENTONITOVÉ BARIÉRY

Působením tepla a vody dochází k přesunům vlhkosti a vývoji bobtnacího tlaku. Pro sledování těchto procesů uvnitř experimentu byla bariéra instrumentována systémem měřicích čidel. Všechna čidla byla soustředěna do šesti tzv. měřicích profilů (obr. 6). Tyto profily byly uspořádány tak, aby bylo možno sledovat rozložení měřených hodnot (bobtnacího tlaku, teploty) v bentonitové bariéře jak ve vodorovném, tak ve svislém směru.

Dva profily byly osazeny pod topným tělesem, dva v rozsahu jeho výšky a dva nad topným tělesem. Každý profil tvořilo 14 - 17 elektronických čidel (snímajících kontinuálně vývoj teploty, tlaku a vlhkosti uvnitř bariéry) a 6 vzorků pro vyhodnocení korozních účinků bentonitu (kromě profilu 1). Osazení čidel v experimentu je uvedeno na obr. 6. Na povrchu pláště experimentu a na svornících byly umístěny tenzometry pro měření deformací vlivem bobtnání bariéry.

Výstup ze všech čidel byl průběžně zaznamenáván třemi měřicími ústřednami, ukládán do databáze na serveru a on-line zveřejňován na internetových stránkách Centra experimentální geotechniky (<http://ceg.fsv.cvut.cz>).



obr. 6 Třírozměrný model experimentu s vyznačením osazených čidel

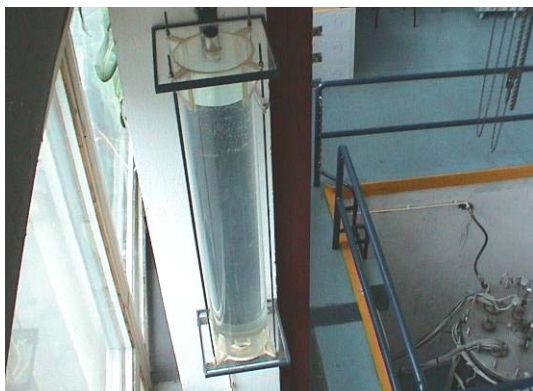
1.1.4. ZAVODŇOVACÍ SYSTÉM – SYTÍCÍ MÉDIUM

Působení podzemní vody v hlubinném úložišti nahrazoval zavodňovací systém zajišťující dlouhodobý přísun vody na vnější povrch bentonitové bariéry.

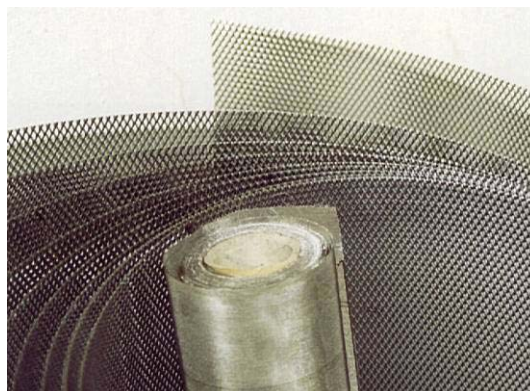
Přísun vody zajišťovaly čtyři vertikální měděné perforované trubičky \varnothing 10 mm (umístěné po 90° po obvodu bariéry), překryté dvojitou filtrační sítí (hrubá síť z tahokovu + jemná filtrační síť). Ta byla rozprostřena po vnitřní straně pláště experimentu, což umožňovalo rovnoměrné sycení bariéry vodou (obr. 8).

Řídící soustava zavodňovacího systému se sestávala z expanzní nádrže, zdroje tlaku, vody a zásobní nádrže (obr. 7), na níž se odečítal aktuální stav – spotřeba vody, kterou absorbovala bentonitová bariéra. Celý systém byl navržen tak, aby umožňoval sycení bariéry granitickou vodou tlakem až 1 MPa.

Sytícím médiem byla synteticky připravená voda odpovídající svým chemickým složením podzemní vodě v plánovaném hlubinném úložišti ČR (připravena ve spolupráci s ÚJV Řež) – v prostředí granitického horninového masivu.



obr. 7 Zásobní nádrž



obr. 8 Filtrační síť použité v experimentu

1.2. PRŮBĚH EXPERIMENTU

Experiment Mock-Up-CZ proběhl ve čtyřech základních fázích, ve kterých se přes zatěžování pouze teplotou, následné kontinuální zavodňování dospělo k plné saturaci a finální dismantling. Fáze 1-3 byly předmětem výzkumu v projektu Mock-Up-CZ (Mock-Up-CZ – fyzikální model multibariérového systému, 063/2002/Nach).

1.2.1. FÁZE 1 – ZATĚŽOVÁNÍ BARIÉRY TEPEM (~ 90 °C)

Nastavení topného tělesa bylo cca 2 týdny po spuštění optimalizováno tak, aby maximální teplota v bariéře nepřesáhla 95 °C. Tato hranice byla stanovena proto, aby bylo předejito dosažení bodu varu vody v experimentu. Referenční projekt HÚ také obecně uvažuje maximální zatěžování bentonitové bariéry teplotou do 100 °C.

1.2.2. FÁZE 2 – SYCENÍ BARIÉRY SYNTETICKOU GRANITICKOU VODOU PŘI POKRAČUJÍCÍM TEPELNÉM ZATÍŽENÍ

První jednorázový sytící krok trval 40 min. a během této doby pohltil experiment takřka 80 litrů granitické vody.

K dalším jednorázovým zavodňovacím krokům bylo přistoupeno teprve poté, kdy bylo zřejmé, že bobtnací tlak nepřestoupí pevnostní parametry experimentální nádoby Mock-Up-CZ (5 MPa). Další dva jednorázové zavodňovací kroky byly tedy provedeny o tři týdny později (přísun 63 l, resp. 23 l média).

Poté bylo přistoupeno k zahájení kontinuální saturace bentonitové bariéry. Od toho data již nebyl přívod sytícího média zastavován, s výjimkou krátkodobých uzavření v souvislosti s odběry vzorků z experimentu.

Saturací bariéry se zvýšila vlhkost samozřejmě i v okolí elektronických čidel, což ovšem vyvolalo nutnost řešit řadu problémů související s chybami měření vlivem zkratování čidel. S problémy elektronického charakteru bylo však počítáno již při výstavbě experimentu a počet měřicích čidel byl proto výrazně naddimenzován.

Elektronické chyby měření se nejvíce projeví na vlhkostních čidlech, instalovaných v experimentu. Výstupy těchto čidel nebyly věrohodné, navíc výkyvy hodnot vlhkostních čidel ovlivňovaly i další čidla na téže měřicí ústředně. Proto bylo rozhodnuto o odpojení problematických čidel typu Soiltest a Cu-Fe, po jejichž odpojení zůstala jedinými vlhkoměrnými čidly v bentonitové bariéře trojice vlhkoměrů Rotronic (měřících relativní vlhkost vzduchu).

Pro další měření vlhkosti bylo proto přikročeno k provedení prostupů pláštěm experimentu pro přímý odběr vzorků bariéry k zjištění váhové vlhkosti. Postupně bylo provedeno celkem 11 maloprofilových odběrných míst ve třech úrovních po výšce experimentu Mock-Up-CZ.

Nově vzniklé prostupy byly od dubna 2003 využívány k pravidelnému odběru vzorků pro stanovení rozložení vlhkosti v bariéře. Výsledky těchto odběrů byly výrazně přesnější a podrobnější než při použití elektronických čidel.

1.2.3. FÁZE 3 – CHLADNUTÍ EXPERIMENTU

Započetí fáze 3 bylo plánováno po ustálení všech dějů uvnitř bentonitové bariéry (tlakových, vlhkostních, teplotních). K tomu došlo v druhé polovině roku 2004. Ukončení experimentu však bylo odloženo na počátek roku 2006 tak, aby mohl být připraven multidisciplinární projekt dismantlingu.

Ve fázi 3 bylo vypnuto topidlo a bariéra postupně chladla (2.1 2006 – 30.1 2006). Veškerá měření i saturace nadále pokračovala.

1.2.4. FÁZE 4 – DISMANTLING

Rozsáhlý multidisciplinární projekt dismantlingu vznikl, v návaznosti na fázi 3, v průběhu let 2004-2006, ve spolupráci s partnery z VŠCHT v Praze, MU v Brně, PřF UK v Praze a po konzultacích s SKB, Geodevelopment AB (Švédsko) a SCK.CEN (Belgie). Vlastní rozebírání experimentu odstartovalo dne 30. 1. 2006.

1.3. ČASOVÝ HARMONOGRAM PRACÍ

Projekt dismantlingu byl časově rozvržen do šesti etap. Během první a druhé došlo k rozebrání experimentu a činnostem spojených s vyhodnocením rozebírání. Třetí až pátá etapa zahrnovala výzkum a rozbor odebraných vzorků, jenž proběhl ve 3 fázích. Poslední šestá etapa byla etapou vyhodnocovací.

Etapa	Náplň práce	Časový plán
1	Popis průběhu dismantlingu	01/06 – 03/06
	Zřízení speciální webové stránky pro sledování postupu rozebírání.	CEG
	Vlastní rozebírání experimentu, označení, vakuování a zatavení vzorků, vizuální posouzení stavu experimentu	CEG
	Vytvoření písemné dokumentace – formuláře odběrů a vzorků.	CEG
	Vytvoření fotodokumentace.	CEG
	Předání vzorků partnerům.	CEG
	Odběr vzorků pro korozní výzkum a jejich předání na VŠCHT Praha společně s tištěnými	VŠCHT
	Skenování protokolů společně se vzorky uloženými v PE sáčcích pro elektronickou archivaci protokolů, kontrolu čárových kódů a vstupního vzhledu zabalených vzorků, fotodokumentace zabalených vzorků (digitální fotografie).	VŠCHT
	Uložení zabalených vzorků v chladniče a archivace tištěných protokolů.	VŠCHT
	Postupná fotodokumentace vybalených metalických vzorků, slovní popis makroskopického vzhledu – homogenity, tloušťky, zabarvení a dalších vizuálně hodnotitelných charakteristik korozních vrstev.	VŠCHT
	Analýza vzorků optickou mikroskopií – snímání obrazů CCD kamerou a jejich elektronická archivace (pro možnost dalšího zpracování) – slovní hodnocení obrazů (mikrosnímků).	VŠCHT
	Výběr mikrobiologických metod aplikovatelných na podmínky daného materiálu.	MU
2	Zhodnocení fáze zpřístupnění náplně experimentální nádoby	03/06 – 06/06
	Dokumentace postupu rozebírání experimentu po jednotlivých dnech.	CEG
	Vytvoření elektronické databáze – zadání údajů o všech vzorcích a odběrech na webovou stránku.	CEG

	Optimalizace experimentálních podmínek pro makroanalýzu povrchu vzorků Ramanovou spektroskopií.	VŠCHT
	Proměření série několika vzorků Ramanovou spektroskopií.	VŠCHT
	Optimalizace experimentálních podmínek pro analýzu korozních vzorků Ramanovou mikrospektroskopií – získání testovací série spekter.	VŠCHT
	Kultivační pokusy pro odhad celkového počtu mezofilních heterotrofních mikroorganismů.	MU
	Úvodní experimenty průkazu aktinomycet a anaerobních bakterií redukujících sírany.	MU
	Kultivační pokusy pro průkaz přítomnosti mezofilních acidofilních sirmých bakterií oxidujících síru a železo.	MU
3	Výsledky 1. fáze geotechnických rozborů	06/06 – 11/06
	Vyhodnocení průběhů vlhkosti a teplot v experimentu.	CEG
	Sestavení vlhkostní a teplotní mapy.	CEG
	Měření objemové hmotnosti.	CEG
	Zahájení měření propustnosti.	CEG
	Zahájení měření bobtnací schopnosti.	CEG
	Zahájení měření termofyzikálních vlastností.	CEG
	Zahájení měření Atterbergových mezí.	CEG
	Výsledky 1. fáze korozního výzkumu	06/06 – 11/06
	Dokončení fotodokumentace vybalených metalických vzorků včetně popisu vizuálně vyhodnocovaných charakteristik.	VŠCHT
	Dokončení analýzy vzorků optickou mikroskopií a základního hodnocení mikrosnímku.	VŠCHT
	Pokračování v analýze vzorků Ramanovou spektroskopií.	VŠCHT
	Analýza vybraných vzorků Ramanovou mikrospektroskopií.	VŠCHT
	Analýza série vzorků rentgenovou difraktometrií.	VŠCHT
	Porovnání výsledků získaných Ramanovou spektroskopií a RTG difraktometrií.	VŠCHT
	Příprava testovací série vzorků pro elektronovou řádkovací mikroskopii a mikroanalýzu a provedení testovacích analýz.	VŠCHT
	Výsledky 1. fáze mikrobiologického výzkumu	MU
	V případě předchozích pozitivních nálezů zaměření na podrobnější analýzy na celkovou přítomnost heterotrofních mikroorganismů.	MU
	V případě nálezu aktinomycet a bakterií redukujících sírany nezávislé ověření těchto izolací.	MU
	V případě nálezu sirmých bakterií oxidujících síru a železo provedení dalších kontrolních kvalitativních testů.	MU

4	Výsledky 2. fáze geotechnických rozborů	11/06 – 06/07
	Vyhodnocení měření objemové hmotnosti.	CEG
	Sestavení mapy rozložení objemové hmotnosti.	CEG
	Pokračování měření propustnosti.	CEG
	Pokračování měření bobtnací schopnosti.	CEG
	Pokračování měření termofyzikálních vlastností.	CEG
	Pokračování měření Atterbergových mezí.	CEG
	Výsledky 2. fáze korozního výzkumu	11/06 – 06/07
	Dokončení základní série měření prováděných Ramanovou spektroskopií.	VŠCHT
	Pokračování v analýze vzorků Ramanovou mikrospektroskopií.	VŠCHT
	Pokračování v analýze vzorků rentgenovou difraktometrií.	VŠCHT
	Porovnání výsledků získaných Ramanovou spektroskopií a RTG difraktometrií.	VŠCHT
	Analýza vzorků elektronovou řádkovací mikroskopií a elektronovou mikroanalýzou.	VŠCHT
	Na základě získaných výsledků případné doplnění analýz o studium řezů vzorků a posouzení doplnění studia o další analytické metody (u vybraných vzorků).	VŠCHT
	Výsledky 2. fáze mikrobiologického výzkumu	MU
	V případě výskytu sledovaných mikroorganismů zahájení experimentů na určení odhadu kvantitativní přítomnosti vybraných sledovaných mikroorganismů.	MU
5	Výsledky 3. fáze geotechnických rozborů	06/07 – 11/07
	Dokončení měření propustnosti	CEG
	Dokončení měření bobtnací schopnosti	CEG
	Dokončení měření termofyzikálních vlastností	CEG
	Dokončení měření Atterbergových mezí	CEG
	Vytvoření mapy rozložení propustnosti a bobtnací schopnosti	CEG
	Výsledky 3. fáze korozního výzkumu	06/07 – 11/07
	Dokončení experimentálních analýz včetně případných doplňujících metod.	VŠCHT
	Zpracování výsledků z jednotlivých metod a jejich vzájemné srovnání a posouzení za využití statistických/chemometrických metod.	VŠCHT
	Vzájemné posouzení vlastností vzorků odebraných z různých částí bariéry, analýza souvislostí odběrového místa a naměřených dat.	VŠCHT
	Kontrola archivace veškerých získaných dat.	VŠCHT
	Výsledky 3. fáze mikrobiologického výzkumu	MU

	Bližší charakterizace kvantitativního výskytu vybraných skupin mikroorganismů ve studovaném materiálu.	MU
6	Závěrečná zpráva projektu	11/07 – 01/08
	Vyhodnocení výsledků geotechnických zkoušek	CEG
	Vyhodnocení geotechnických rozborů, zhodnocení vhodnosti použité směsi a její využití jako těsnícího materiálu, návrh dalších směrů výzkumu.	CEG
	Zpracování závěrečné zprávy	CEG
	Komplexní vyhodnocení experimentálních dat v širších souvislostech a formulace závěrů výzkumu.	VŠCHT
	Příprava závěrečné zprávy.	VŠCHT
	Návrhy pro další směry korozního výzkumu.	VŠCHT
	Shrnutí výsledků pro závěrečnou zprávu.	MU
	V závislosti na mikrobiologických nálezech posouzení potenciálních korozních vlastností studovaných mikroorganismů ve vztahu k jejich metabolické aktivitě.	MU

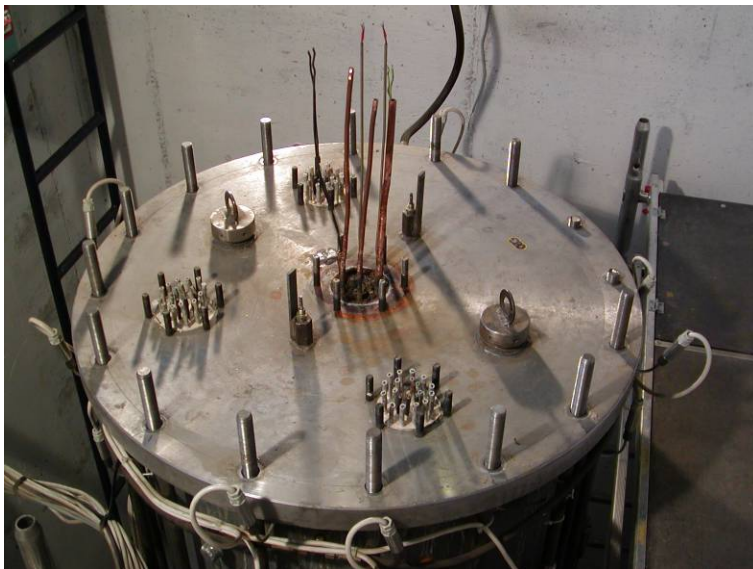
Poznámka: **CEG** Centrum experimentální geotechniky ČVUT v Praze,
 VŠCHT Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
 MU Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity v Brně.

2. ROZEBÍRÁNÍ EXPERIMENTU

2.1. OTEVŘENÍ EXPERIMENTÁLNÍ NÁDOBY

Dismantling byl zahájen **30. 1. 2006 v 8.00**. Bylo postupováno podle detailního, časově a personálně přesně organizovaného plánu tak, aby vlastní rozebírání náplně experimentální nádoby trvalo co nejkratší dobu.

- 1) Nejprve bylo v rámci třetí fáze běhu experimentu Mock-Up-CZ vypnuto topidlo (2. 1. 2006 v 13.00), ale zůstala možnost operativního obnovení ohřevu bariéry až do doby zahájení vlastního dismantlingu.
- 2) Bylo zcela odpojeno topidlo (včetně kabeláže).
- 3) Byl odpojen přívod saturačního media.
- 4) Dále byly uvolněny zátky v horním víku nádoby, kterými byla vyvedena kabeláž z experimentální nádoby k dataloggerům. Veškerá kabeláž od měřidel procházející těmito zátkami byla přerušena. Nedošlo ovšem k přerušení kabeláže od měřidel bobtnacího tlaku, vlhkoměrů Rotronic a odporových tenzometrů, jejichž kabeláž byla vyvedena válcovou stěnou experimentální nádoby.
- 5) Postupně, a to vždy proti sobě, byly uvolňovány matice obvodových svorníků. Po úplném uvolnění bylo odtrženo horní víko od válcového tělesa nádoby (*pozn. válcové těleso bylo zalepeno v kruhové drážce horního víka.*). Horní víko bylo poté pomocí jeřábu přemístěno na připravené místo v experimentální hale.



obr. 9 Uvolněné horní víko nádoby experimentu Mock-Up-CZ



obr. 10 Odnímání víka experimentu

2.2. ROZEBÍRÁNÍ NÁPLNĚ EXPERIMENTÁLNÍ NÁDOBY

Bentonitovou náplň experimentální nádoby tvořilo 31 vrstev z lisovaných segmentů. Každá vrstva byla sestavena z 8 segmentů. Původní montážní výška každého segmentu byla 70 mm. Pod dnem topidla bylo 7 plných vrstev, tzn. střed v místě „chybějícího“ topidla byl vyplněn segmenty menších rozměrů. Nad úrovní topidla bylo 5 vrstev. Střed v místě „chybějícího“ topidla byl vyskládán úlomky segmentů. Tímto středem procházela kabeláž od topidla umístěná do pružné spirály z měděných trubek, umožňující volný pohyb topidla v bentonitové bariéře. Mezi stěnou válcové nádoby (na které byl přichycen filtr na sycení bariéry vodou) a bariérou z lisovaných segmentů byl cca pětcentimetrový prostor. Ten byl při výstavbě experimentu vyplněn ručně zhutněnou bentonitovou směsí (materiál shodný s materiálem segmentů).

Po zpřístupnění vrchní vrstvy (vrstva č. 31) byl zahájen odběr vzorků dle projektu, kterému předcházela operativně zařazený odběr vzorků z vnitřní strany víka experimentu, kde ulpěla část materiálu z vrchní vrstvy (obr. 11).



obr. 11 Víko experimentu těsně po otevření

Rozebírání náplně bylo prováděno po vrstvách (31 – 1) a současně bylo prováděno vzorkování.

Demontované senzory byly opatřeny ochranným obalem. Shodně bylo zacházeno i s vyjmutými vzorky kovů.

2.2.1. ODBĚRY VZORKŮ

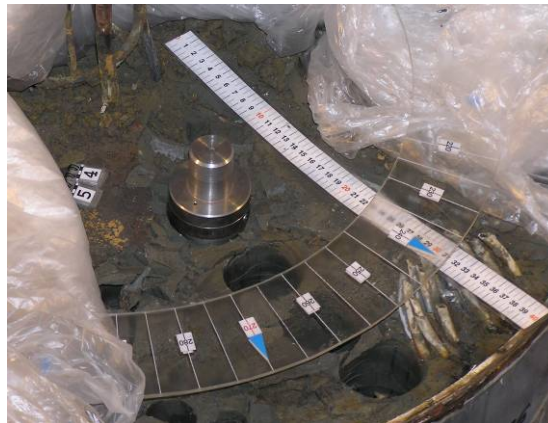
Na základě zkušeností z obdobných zahraničních experimentů byl zvolen postup odbírání vzorků pomocí dvou různých technologií:

- jádrové odběry
- liniové mechanické rozpojování.

Jádrové odběry byly orientovány vertikálně a byly prováděny na tloušťku jedné vrstvy (70 mm) a byly na základě domluvy s ostatními partnery realizovány o průměrech jader 16 mm (obr. 12) a 32 mm (obr. 13).



obr. 12 Jádrový odběr – průměr 16 mm



obr. 13 Jádrový odběr – průměr 32 mm

Mechanické rozpojování bylo prováděno speciálním širokým dlátem (obr. 14), kterým byly „vysekávány“ vzorky požadovaných tvarů. Pakliže to bylo možné, byly odebírány celé segmenty (tvárnice) – viz obr. 15.



obr. 14 Mechanické rozpojování širokým dlátem



obr. 15 Odběr celé tvárnice

2.2.2. OCHRANA VZORKŮ

Vzorky odebrané pro stanovení váhové vlhkosti byly okamžitě zváženy a vloženy do sušičky. Vzorky určené pro stanovení objemové hmotnosti ve vysušeném stavu byly zváženy a po zvážení ponořeny do parafínové lázně a následně podrobeny vlastnímu měření. Detailní popis použitých geotechnických procedur byl zpracován v dokumentu „Postup rozebírání a vyhodnocení experimentu Mock-Up-CZ (106 102)“ v kapitole 7 – „Přílohy“.

Ostatní vzorky pro geotechnické zkoušky byly vakuovány v dvojitém polyetylénovém obalu (obr. 16). Stejným způsobem byly chráněny i demontované senzory (teploměry, vlhkoměry, HTB buňky) a korozní vzorky (obr. 17). Takto zajištěné vzorky byly uloženy do skladu.



obr. 16 Odebraný vzorek v polyetylénovém obalu



obr. 17 Odebraný senzor v polyetylénovém obalu

Ochrana vzorků odebraných pro ostatní partnery byla přizpůsobena jejich specifickým požadavkům.

2.3. DOKUMENTACE POSTUPU ROZEBÍRÁNÍ EXPERIMENTU

V souladu s časovým harmonogramem vytvořilo CEG dokumentaci postupu rozebírání experimentu po jednotlivých dnech. Byly vytvořeny tzv. karty, které po jednotlivých dnech přehledně a přesně popisují postup prací dismantlingu v období od 2.1. do 17.3. 2006. Karty popisují vždy pro určitý den jaké odběry a vzorky byly získány, ze které vrstvy byl materiál odebírán, které vzorky byly předány partnerům a které zůstaly uloženy v CEG. Jsou zaznamenány také všechny důležité události jako např. odpojení kabelů, sejmutí víka, přesný čas odpojení čidel. Je zde možné najít informace o poškozených buňkách, teploměrech apod.

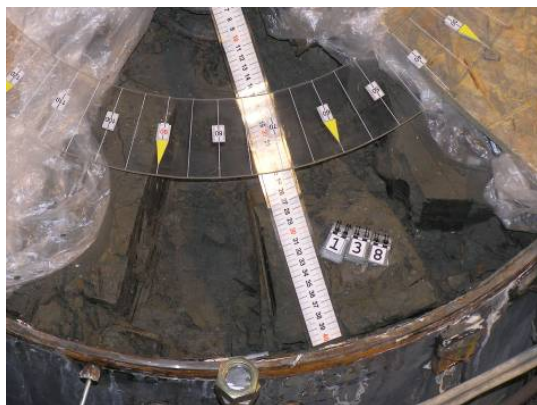
Další plánovanou prací bylo vytvoření elektronické databáze (evidence) všech odběrů a vzorků získaných během dismantlingu. Tato databáze slouží jako přehledný soubor informací o všech vzorcích a odběrech z experimentu Mock-Up-CZ.

Jako odběr je definováno každé odebrání materiálu z Mock-Up-CZ. Odběr byl buď uložen, např. celá tvárnice, nebo z odběru byl vytvořen jeden či více vzorků pro další zpracování nebo uložení. V databázi jsou definovány všechny odběry a všechny vzorky. O každém odběru a vzorku byly do databáze zadány podrobné informace. Bylo vždy zadáno: evidenční číslo odběru resp. vzorku; jeho přesná poloha; rozměry; hmotnost; místo uložení vzorku a k jakému účelu byl vzorek určen. Poloha místa odběru v experimentu byla udána hloubkou, tj. vzdáleností vzorku od horní hrany válcové nádoby experimentu; přesným změřením vzdálenosti od středu a přesným změřením úhlu (od předem nadefinované polohy 0°). Lze tedy přesně vyhledat, kde se odebraný vzorek nacházel, zda byl předán

partnerům, zpracován nebo zda a kde je uložen v CEG. Kompletní seznam odebraných vzorků je uveden v Příloze č. 1.

2.3.1. ZNAČENÍ VZORKŮ

System **A**(odběratel)-**BBB**(hloubka v cm od horní hrany)-**CC**(vzdálenost od středu v cm)-**DD**(úhel-značený jako hodiny 0-12) z projektu dismantlingu byl použit zejména v předávacích protokolech pro partnery mimo CEG. Při vlastním rozebírání byl aplikován systém sekvenčního číslování, kdy byl každý vzorek opatřen štítkem s čárovým kódem a byl k němu vystaven protokol. V protokolu jsou obsaženy veškeré údaje o vzorku týkající se rozměrů, místa odběru, jeho určení i následného umístění. Ke každému vzorku byla pořízena fotodokumentace zachycující daný vzorek a místo odběru.



obr. 18 Odběrné místo



obr. 20 Zpracovaný vzorek

V Z O R E K	Číslo vzorku			<i>Sem naleptt štítek!</i>
	Číslo odběru			<i>Sem naleptt štítek!</i>
	Rozměry			[mm x mm (x mm)]
	Hmotnost			[g]
	Stav	uložen		RRRR-MM-DD
		předán		
		zkoušen		
		po zkoušce		
	Určení	předat		<i>Označit křížkem</i>
		zkouška		
	Zkouška			
	Umístění			
	Navazující protokol			
	Organizace		CEG – ČVUT FSV CH – VŠCHT MU – Masarykova univerzita UK – Univerzita Karlova	<i>Označit organizaci určení</i>
Fotografie				
Poznámka				

obr. 19 Formulář - VZOREK

V rámci projektu dismantlingu bylo realizováno více jak 1300 odběrů, z nichž bylo získáno více jak 1400 vzorků. Stovky jich byly zpracovány přímo v CEG a další stovky byly předány k dalšímu výzkumu partnerům. Nezpracované odběry a vzorky jsou i nadále uloženy ve skladu CEG, připraveny k dalšímu eventuálnímu využití.

3. VÝSLEDKY VÝZKUMU

3.1. GEOTECHNICKÝ VÝZKUM

3.1.1. VYHODNOCENÍ PRŮBĚHU VLHKOSTI

3.1.1.1. Postup stanovení průběhu vlhkosti

Stanovení vlhkosti zemin bylo prováděno podle české technické normy ČSN EN ISO/TS 17892-1 Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemin – část 1: Stanovení vlhkosti zemin, která vstoupila v platnost 1.6. 2006.

3.1.1.2. Stanovení průběhu vlhkosti v experimentu

Vlhkost byla stanovována v průběhu rozebírání experimentu a to vždy ihned po odebrání vzorků z bariéry (obr. 21). V první fázi geotechnických zkoušek (červen až listopad 2006) bylo takto zpracováno více než 300 vzorků.

První vzorky pro stanovení vlhkosti byly odebrány prakticky z povrchu experimentu, tzn. ve vzdálenostech 5 až 40 mm od povrchu. Tyto vzorky byly odebírány z různých míst povrchové vrstvy. Nejvyšší vlhkost v povrchové vrstvě byla naměřena přímo ve středu experimentu, v hloubce 20 mm a to 59,4 %. Tímto místem procházela topná spirála od topidla a byla tam nižší hustota zásypu. Z povrchové vrstvy bylo odebráno celkem 60 vzorků. Průměrná naměřená vlhkost v povrchové vrstvě byla 37 %.

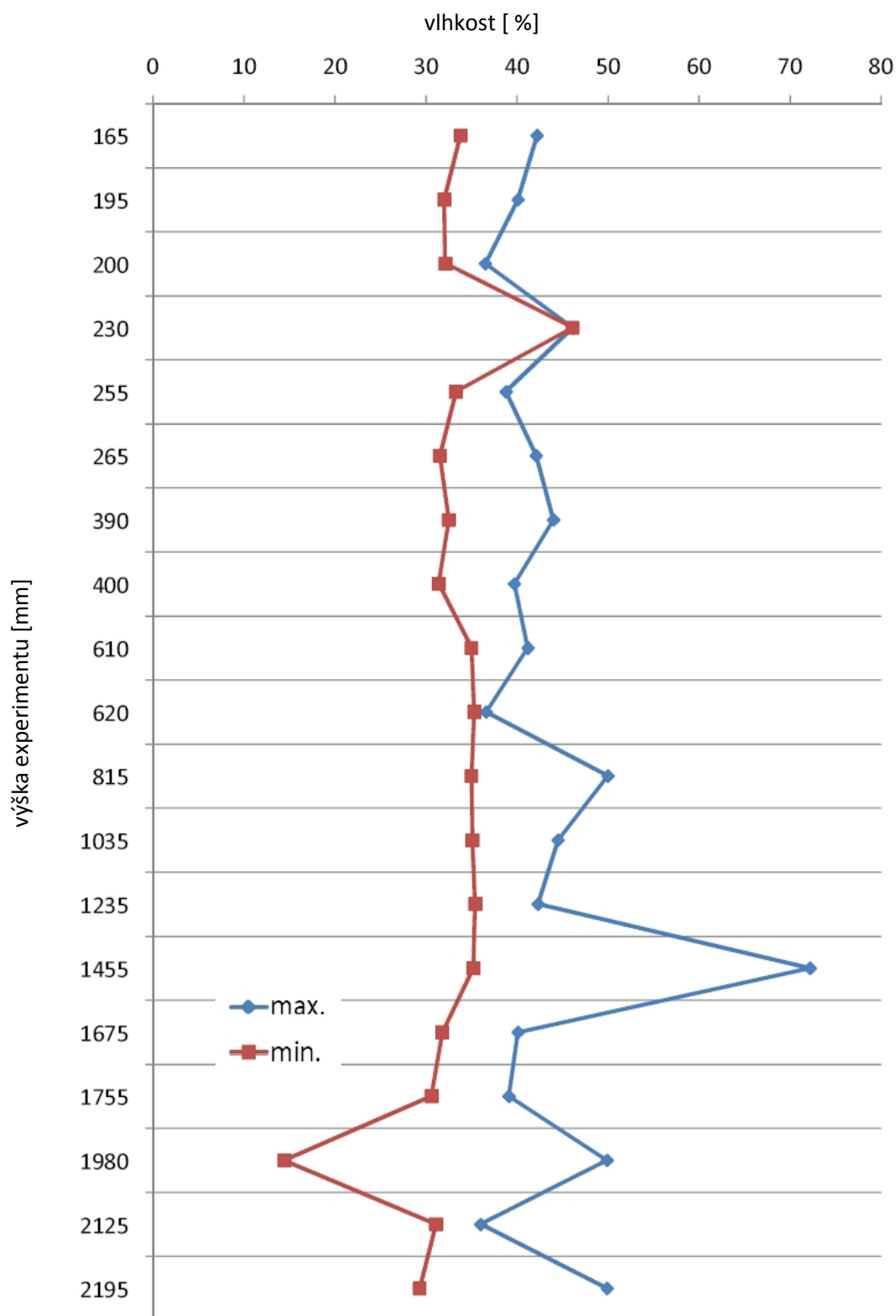
Průběh vlhkosti v dalších vrstvách (maximální a minimální hodnota vlhkosti) je uveden v tabulce (Tab. 1). Pro maximální hodnoty vlhkosti je v tabulce tučně zdůrazněn trend po výšce experimentu. Maximální vlhkost byla ve většině vrstev naměřena u vnějšího okraje experimentu, kudy byla do experimentu přiváděna voda.



obr. 21 Vzorek ke stanovení vlhkosti

Tab. 1 Maximální a minimální vlhkosti v jednotlivých vrstvách od povrchu

hloubka vrstvy [mm]	vzdálenost od středu [mm]	hodnota vlhkosti [%]
165	200	33,8
	390	42,2
195	140	32,0
	300	40,1
200	280	32,1
	280	36,5
230	-	-
	40	46,1
255	270	33,3
	40	38,8
265	90	31,5
	380	42,1
390	170	32,5
	380	44,0
400	230	31,4
	390	39,7
610	200	35,0
	380	41,2
620	220	35,3
	370	36,6
815	230	35,0
	190	50,0
1035	220	35,1
	380	44,5
1235	275	35,4
	380	42,3
1455	280	35,2
	230	72,2
1675	310	31,8
	380	40,1
1755	85	30,6
	380	39,1
1980	70	14,4
	310	49,9
2125	105	31,1
	390	36,0
2195	110	29,3
	380	49,9



obr. 22 Průběh maximálních a minimálních hodnot vlhkosti [%] po výšce experimentu

3.1.1.3. Zhodnocení výsledků průběhu vlhkosti

Vlhkost byla měřena v 19 různých vrstvách. Tabulka (Tab. 1) uvádí maximální a minimální naměřené vlhkosti pro jednotlivé vrstvy a je zde i uvedena vzdálenost od osy experimentu, ve které byla daná vlhkost naměřena. Maximální naměřená hodnota vlhkosti 72,2 % v hloubce 1455 mm od povrchu experimentu (úhel 90° a vzdálenost od středu 230 mm) se natolik liší od všech dalších naměřených hodnot, že byla pravděpodobně způsobena nahromaděním vody v místě nehomogenity v materiálu nebo byla způsobena odběrem materiálu pro stanovení vlhkosti (jádrové vrty).

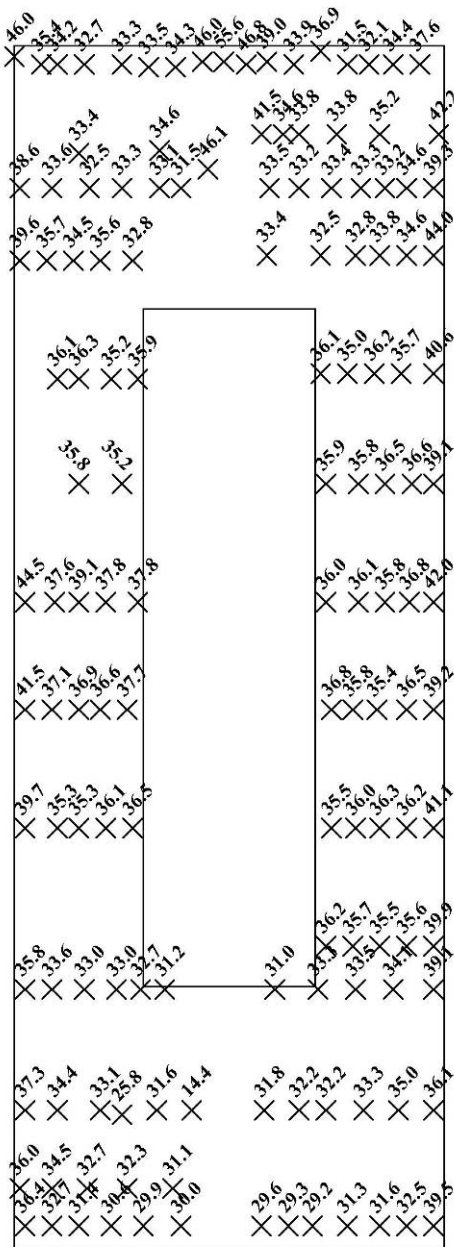
V jednotlivých hloubkách byla převážně naměřena vyšší hodnota vlhkosti v místě, které se nacházelo na okraji experimentální nádoby (nejdále od topidla). Tento trend byl patrný ve 13 vrstvách z celkového počtu 19 měřených vrstev. To je v 68 % naměřených hodnot.

V povrchové vrstvě byla naměřena větší hodnota vlhkosti (maximální hodnota 59,4 %) v porovnání s ostatními vrstvami. Bylo to způsobeno tím, že povrchová vrstva byla tvořena sypkým materiálem a ne tvárnicemi. Sypký materiál měl nižší objemovou hmotnost $\rho = 1260 \text{ kg/m}^3$ a proto i vyšší w_{sat} (vlhkost plně nasyceného materiálu).

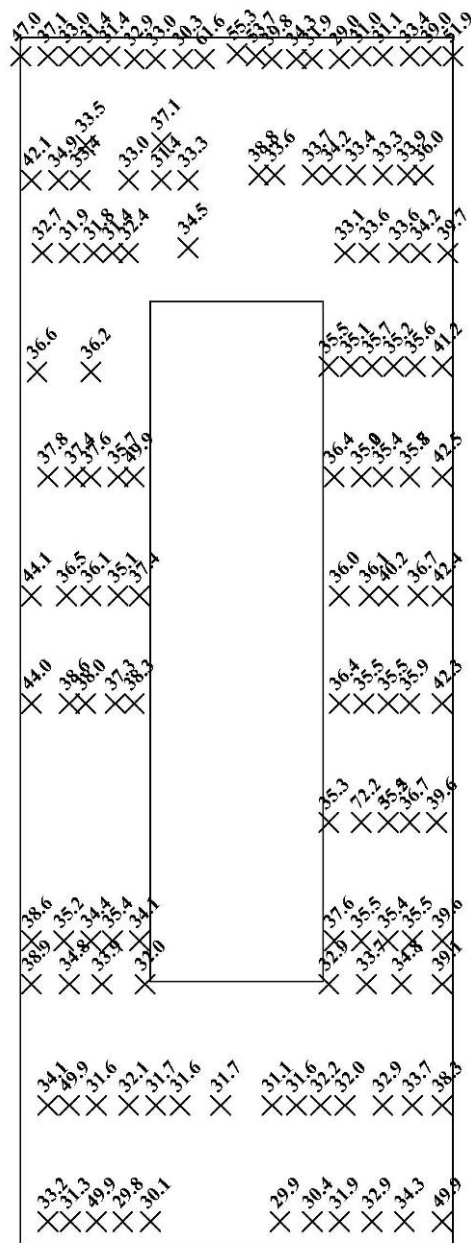
3.1.1.4. Vlhkostní mapa

Následující tabulky ukazují rozložení vlhkosti v experimentu. Na obr. 23 a obr. 24 jsou pak znázorněny průběhy vlhkostí (v %) ve zdánlivých řezech¹; na obr. 25 ve 3D zobrazení.

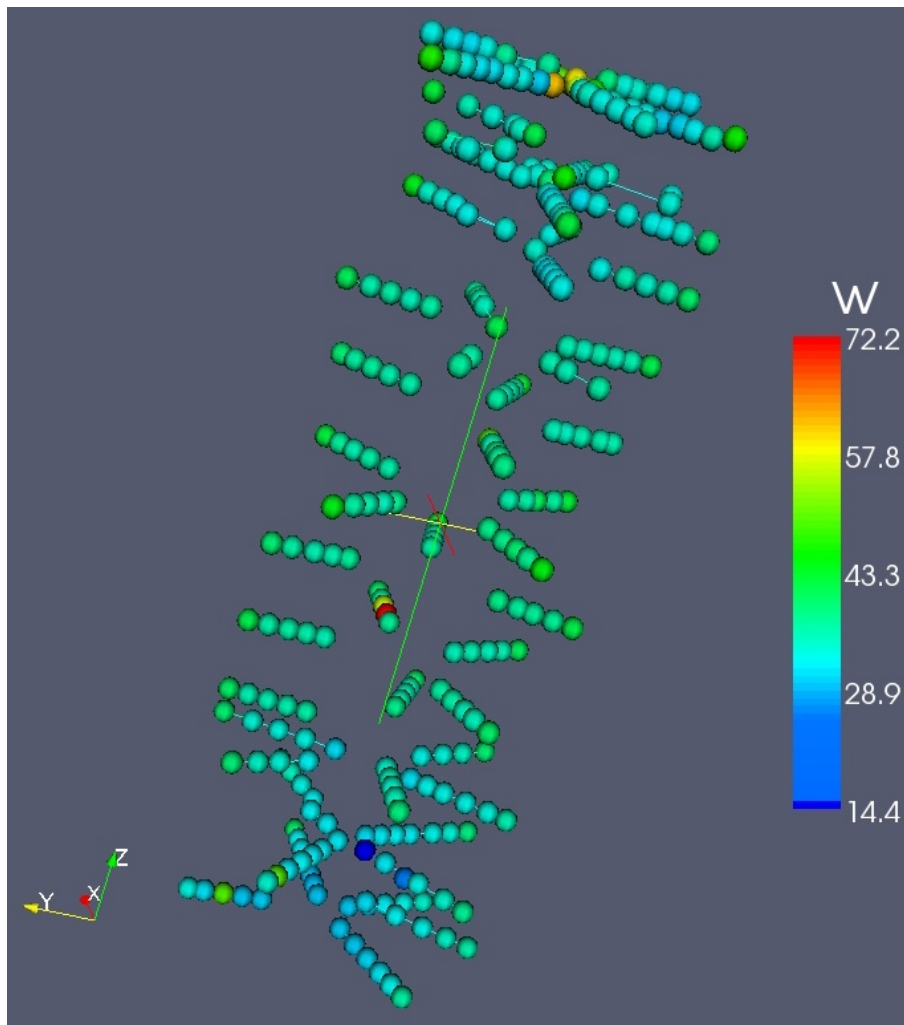
¹ Hodnoty z prostoru výseče 0-90° jsou promítnuty do jedné roviny



obr. 23 Rozložení vlhkosti [%] ve zdánlivém řezu



obr. 24 Rozložení vlhkosti [%] ve zdánlivém řezu



obr. 25 Rozložení vlhkosti w [%] ve 3D zobrazení

Tab. 2 Vlhkostní mapa

číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %	číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %
	hloubka	úhel	poloměr			hloubka	úhel	poloměr	
100004	5	0	340	33,00	100158	35	135	360	49,7
100006	5	0	290	31,7	100160	35	135	320	59,4
100008	5	0	250	31,3	100162	35	135	270	34,6
100010	5	0	215	33,2	100164	35	135	230	41,5
100012	10	0	170	36,9	100166	40	135	190	32,5
100014	10	0	170	35,9	100168	40	135	140	42
100016	5	0	70	36,7	100170	40	135	110	36,8
100019	4	180	70	39,2	100172	40	135	65	35,8
100021	5	180	110	36,5	100174	35	135	35	36,1
100023	7	180	140	35,4	100211	165	53	390	36
100025	5	180	190	35,8	100213	165	54	280	42,2
100027	4	180	230	36,8	100215	165	54	200	35,2
100029	4	180	270	33,2	100217	165	54	130	33,8
100043	35	45	40	31,3	100219	165	45	100	33,8
100045	35	45	355	49,9	100221	165	45	60	44
100047	35	45	305	29,8	100223	195	335	140	34,6
100049	35	45	260	30,1	100225	195	335	140	33,8
100051	35	45	220	41,1	100227	195	333	140	32,8
100053	35	45	175	36,2	100229	195	345	300	33,4
100055	35	45	120	36,3	100232	195	345	300	32,2
100057	30	45	70	36	100233	200	325	280	31,8
100059	30	45	40	35,5	100235	200	325	280	39,3
100061	20	45	0	39,9	100237	195	202	130	34,6
100077	35	255	40	35,6	100239	195	202	130	33,2
100079	35	255	320	35,5	100241	200	230	130	33,3
100081	35	255	270	35,7	100243	200	230	130	33,4
100083	35	255	200	36,2	100245	200	200	280	33,2
100085	35	255	130	39,1	100247	200	200	280	33,5
100087	35	255	70	34,1	100249	200	220	300	36,1
100089	30	250	10	33,5	100251	200	220	300	35
100102	35	335	400	33,3	100272	255	120	40	33,3
100103	35	335	350	31	100274	255	120	345	32,2
100105	35	335	310	40,6	100276	255	120	315	29,6
100107	35	335	270	35,7	100278	255	120	270	29,3
100109	35	335	235	36,2	100280	255	120	220	29,2
100111	40	335	190	35	100282	255	105	175	31,3
100113	40	335	150	36,1	100284	255	90	140	31,6
100115	40	335	100	39,1	100286	255	90	70	32,5
100117	40	335	60	36,6	100300	265	205	390	39,5
100119	30	335	0	36,5	100302	265	205	330	33,7
100129	20	222	400	35,8	100304	265	205	290	33,6
100131	35	222	350	35,9	100305	265	205	290	39,6
100133	35	222	305	46,8	100306	265	205	260	36,7
100135	35	222	270	37,6	100308	265	205	200	55,5
100137	40	222	225	34,4	100310	265	205	130	72,2
100139	40	222	185	32,1	100312	265	205	90	37
100141	40	222	150	31,5	100314	230	205	40	41
100143	40	222	100	32,7	100325	265	275	380	36,4
100145	30	222	50	33,9	100327	265	275	330	36,3
100156	35	135	400	39	100329	265	275	290	36

číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %	číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %
	hloubka	úhel	poloměr			hloubka	úhel	poloměr	
100331	265	275	240	35	100551	620	295	370	33,7
100333	265	275	200	0	100553	620	235	320	32,9
100335	265	275	140	34,2	100555	620	295	270	38,3
100337	265	275	90	42,3	100557	620	235	220	33,7
100349	265	60	380	35,9	100559	620	235	170	32,9
100351	265	60	330	35,5	100601	815	40	380	32
100353	265	60	290	35,5	100603	815	40	340	32,2
100355	265	60	245	36,4	100605	815	40	290	31,6
100357	265	60	190	39,6	100607	815	40	240	31,1
100359	265	60	130	35,5	100609	815	40	180	29,9
100361	265	60	75	35,4	100615	815	180	350	30,4
100382	400	120	390	35,5	100617	815	180	320	31,9
100384	400	120	340	37,6	100619	815	180	270	32,9
100386	400	120	300	38,8	100621	815	180	230	34,3
100388	400	120	245	36	100623	815	180	200	49,9
100390	400	120	200	33,9	100629	815	120	380	38,2
100397	400	205	390	33,3	100631	815	120	320	33,7
100399	400	205	340	33,4	100633	815	120	280	34,4
100401	400	205	290	39,7	100635	815	120	230	32,9
100403	400	205	240	34,2	100637	815	120	180	31,6
100405	400	205	180	33,6	100643	815	270	350	31,4
100412	390	55	380	33,6	100645	815	270	300	41,2
100414	390	55	330	33,1	100647	815	270	270	35,6
100416	390	55	280	42,5	100649	815	270	220	35,2
100418	390	55	235	35,7	100651	815	270	190	35,7
100420	390	45	170	35,8	100702	1035	45	380	35,1
100422	390	55	70	35,2	100704	1035	45	335	35,5
100429	400	270	360	36,4	100706	1035	45	290	35,7
100431	400	270	310	51,9	100708	1035	45	240	35,8
100433	400	270	265	39	100710	1035	45	180	35,4
100435	400	270	230	33,4	100716	1035	155	380	35
100437	400	270	200	31,1	100718	1035	155	335	35,2
100439	390	270	90	31	100720	1035	155	280	40,1
100495	610	91	30	29	100722	1035	155	245	31,8
100497	610	91	320	31,9	100724	1035	155	190	35,3
100499	610	91	280	34,3	100730	1035	245	380	35,9
100501	610	91	250	39,8	100732	1035	245	325	0
100503	610	91	200	53,7	100734	1035	245	280	33,4
100505	610	91	170	42,4	100736	1035	245	230	36,5
100515	610	180	380	36,7	100738	1035	245	170	34,6
100517	610	180	330	40,2	100744	1035	325	380	34,8
100519	610	180	290	36,1	100746	1035	325	315	38,6
100521	610	180	250	36	100748	1035	325	270	33,6
100523	610	180	210	40,3	100750	1035	325	220	32,5
100525	610	180	170	35,5	100752	1035	325	180	36,4
100534	610	25	380	35,2	100790	1235	105	380	32,5
100536	610	25	320	35,5	100792	1235	105	320	33,3
100538	610	25	270	35,3	100794	1235	105	280	33,1
100540	610	25	220	39,1	100796	1235	105	235	31,5
100542	610	25	170	34,8	100798	1235	105	190	46,1

číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %	číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %
	hloubka	úhel	poloměr			hloubka	úhel	poloměr	
100804	1235	205	380	39,6	101003	1675	180	380	35,3
100806	1235	205	330	35,7	101005	1675	180	310	36,1
100808	1235	205	280	34,5	101007	1675	180	270	36,5
100810	1235	205	240	35,6	101009	1675	180	230	30
100812	1235	205	190	32,8	101011	1675	180	180	29,9
100818	1235	0	380	41,5	101047	1755	155	380	30,6
100820	1235	0	330	37,1	101049	1755	155	305	31,4
100822	1235	0	275	36,9	101051	1755	155	240	32,7
100824	1235	0	230	36,6	101053	1755	155	170	36,4
100826	1235	0	190	37,7	101055	1755	20	380	55,6
100832	1235	270	380	31,2	101057	1755	20	305	34
100834	1235	270	310	32,7	101059	1755	20	235	34,2
100836	1235	270	280	33	101061	1755	20	165	32,7
100838	1235	270	225	33	101063	1755	20	85	33,3
100840	1235	270	190	33,6	101069	1755	340	380	33,1
100887	1455	90	370	35,8	101071	1755	340	310	34,7
100889	1455	90	320	36	101073	1755	340	250	32,7
100891	1455	90	280	34,5	101075	1755	340	170	31,9
100893	1455	90	230	32,7	101086	1755	210	120	31,8
100895	1455	90	180	32,3	101088	1755	210	165	31,4
100901	1455	5	380	31,1	101090	1755	210	210	32,4
100903	1455	5	330	33,6	101092	1755	210	270	34,5
100905	1455	5	280	35,8	101094	1755	210	330	37,8
100907	1455	5	235	46	101096	1755	210	380	37,4
100909	1455	5	190	35,4	101132	1980	70	380	37,6
100915	1455	245	380	32,2	101134	1980	70	315	35,7
100917	1455	245	320	30,5	101136	1980	70	250	49,9
100919	1455	245	280	30,3	101138	1980	70	180	0
100921	1455	245	230	32,8	101140	1980	55	130	38,6
100923	1455	245	180	33,5	101142	1980	55	65	38
100940	1455	155	380	34,3	101155	1980	160	380	37,3
100942	1455	155	325	46	101157	1980	160	325	38,3
100944	1455	155	280	37,3	101159	1980	160	270	38,6
100946	1455	155	225	34,4	101161	1980	160	200	35,2
100948	1455	155	170	33,1	101163	1980	160	155	34,4
100961	1675	115	380	25,8	101165	1980	160	110	35,4
100963	1675	115	325	31,6	101167	1980	160	65	34,1
100965	1675	115	280	14,4	101179	1980	225	380	42,1
100967	1675	115	230	33,5	101181	1980	225	320	34,9
100969	1675	115	180	35,8	101183	1980	225	240	33,4
100975	1675	15	380	36,1	101185	1988	225	200	0
100977	1675	15	330	35,2	101187	1980	225	135	33
100979	1675	15	280	35,9	101189	1980	225	70	31,4
100981	1675	15	230	44,5	101201	1980	310	350	33,3
100983	1675	15	180	37,6	101203	1980	310	310	36,6
100989	1675	270	380	39,1	101205	1980	310	260	36,2
100991	1675	270	320	37,8	101207	1980	310	200	34,1
100993	1675	270	270	37,8	101209	1980	310	150	49,9
100995	1675	270	230	39,7	101211	1980	310	105	31,6
100997	1675	270	180	35,3	101213	1980	310	30	32,1

číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %	číslo vzorku	souřadnice			vlhkost %
	hloubka	úhel	poloměr			hloubka	úhel	poloměr	
101213	1980	310	30	31,7	101309	2195	85	220	31,5
101259	2125	210	390	31,6	101311	2195	85	280	31,4
101261	2125	210	330	31,7	101313	2195	85	330	32,9
101263	2125	210	265	33,5	101315	2195	85	380	33
101265	2125	210	190	32,1	101323	2195	160	80	30,3
101267	2125	210	105	44,1	101325	2195	160	140	61,6
101282	2195	0	350	36,5	101327	2195	160	190	55,3
101284	2195	0	310	36,1	101329	2195	160	250	37,1
101286	2195	0	260	35,1	101331	2195	160	310	32
101288	2195	0	210	37,4	101333	2195	160	380	38,9
101290	2195	0	160	34	101341	2195	245	90	34,8
101303	2195	85	60	47	101343	2195	245	160	33,9
101305	2195	85	110	37,2	101345	2195	245	220	32
101307	2195	85	155	33	101347	2195	245	280	40,1

3.1.2. VYHODNOCENÍ PRŮBĚHŮ TEPLOT V EXPERIMENTU

3.1.2.1. Stanovení teploty v experimentu

Teplota v experimentu byla monitorována po celou dobu jeho provozu a to ve všech měřicích profilech topidle, celkem 52 teploměry.

Teploměry v rozsahu do 175°C (obr. 26) 19 ks
Teploměry v rozsahu do 300°C (obr. 26) 21 ks



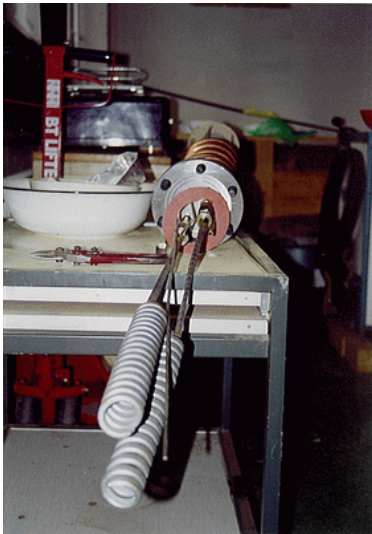
obr. 26 Teploměr

Teploměry integrované ve vlhkoměrech Soiltest (obr. 27) 10 ks



obr. 27 Vlhkoměr Soiltest s integrovaným teploměrem

V topném tělese (obr. 28 a obr. 29) uvnitř topného média (olej) byly umístěny dva teploměry Zepax, které sloužily jako řídicí pro regulaci topidla (horní a dolní řídicí teploměr).



obr. 28 Topná spirála topidla

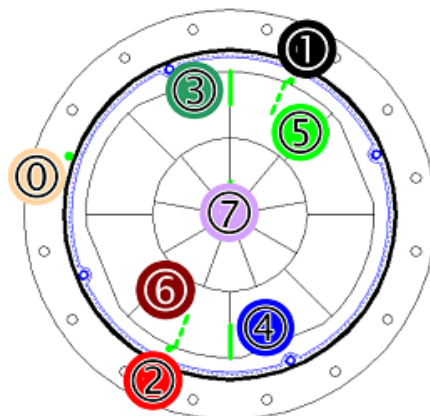


obr. 29 Topidlo

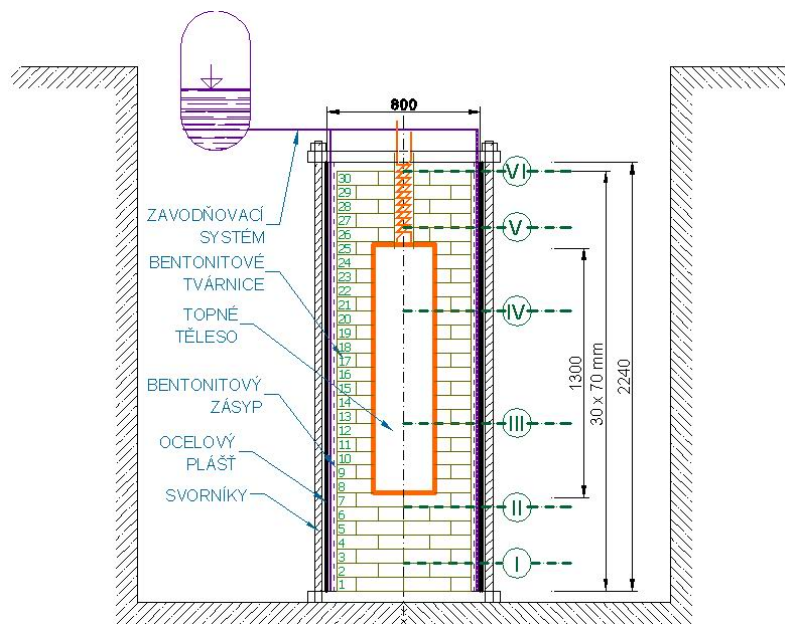
3.1.2.2. Umístění teploměrů

Pro lepší orientaci v následujících tabulkách je uveden způsob číslování teploměrů. Číslo teploměru se skládá ze dvou až tří číslic. Desítky udávají měřicí profil (viz obr. 31), ve kterém je teploměr umístěn a jednotky jeho přesnou polohu (viz obr. 30). Např. číslo teploměru končí číslicí 0 – jedná se o teploměr umístěný na plášti experimentu; končí 1 nebo 2 – teploměr je umístěn v zásypu; končí 3 nebo 4 – teploměr je umístěn mezi bloky; končí 5 nebo 6 – teploměr je mezi bloky; končí 7 – teploměr je umístěn ve středu. Například teploměr č. 12 byl v prvním měřicím profilu v zásypu, teploměr č. 60 byl v profilu VI na plášti.

Teploměr č. 78 měřil okolní teplotu v laboratoři. Teploměr č. 1030 byl umístěn na plášti v polovině výšky experimentu, teploměr č. 1060 na horním víku. (Poznámka: Teploměry č. 91 a 92 byly umístěny) v topidle, č. 91 v horní části, č. 92 v dolní části.



obr. 30 Schéma umístění teploměrů



obr. 31 Schéma měřicích profilů

3.1.2.3. Zhodnocení výsledků průběhu teploty

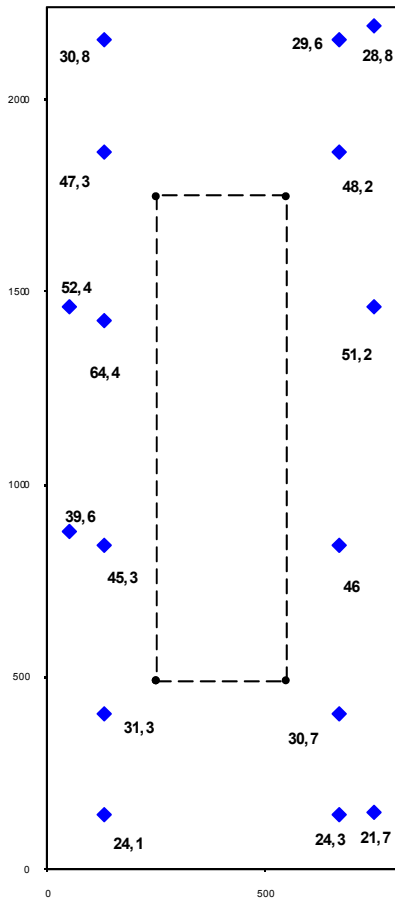
Hodnoty ze všech teploměrů byly po celou dobu měření ovlivňovány okolní teplotou v laboratoři resp. vždy příslušným ročním obdobím.

Teplota topného média se pohybovala v průběhu let 2002 až 2006 v rozsahu 80 až 94 °C (dolní teploměr) a 118 až 120 °C (horní teploměr). Z toho vyplývá, že ani okolní bentonitová bariéra nebyla v celém rozsahu zatěžována rovnoměrně.

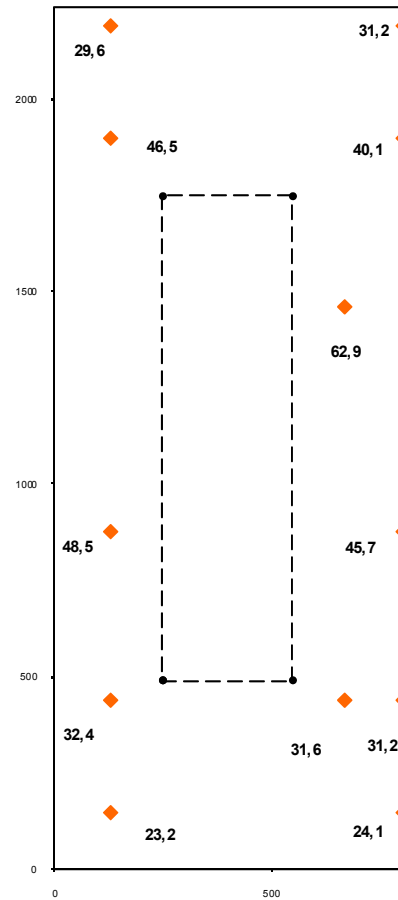
Absolutně nejvyšší teplota byla měřena po celou dobu provozu experimentu na teploměru č. 157, což je teploměr v profilu V, umístěn přímo uprostřed profilu. Rozsah naměřených teplot byl 79,4 až 96,1 °C. Důvodem bylo umístění teploměru v blízkosti horní části topidla.

Dlouhodobý trend naměřených hodnot: teplota v bentonitové bariéře se snižuje směrem od topidla. Dlouhodobě nejvyšší teplota byla měřena taktéž v profilu V (v průběhu všech sledovaných let vždy v srpnu) a nejnižší v dolní části experimentu v profilu I.

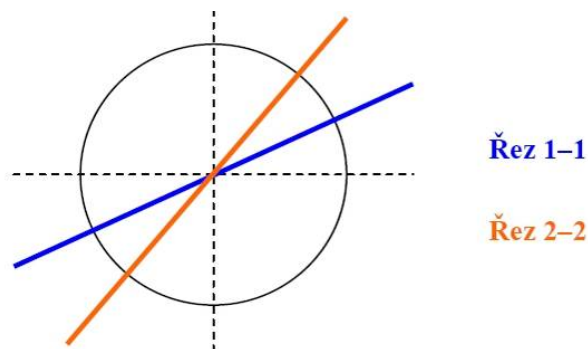
Z průběhu teplot v experimentu (viz Tab. 3) byly sestaveny následující teplotní mapy (obr. 32, obr. 33, obr. 35). Příčný řez experimentem a polohy řezů 1-1 a 2-2 jsou patrné z obr. 34. Svislý řez experimentem Mock-Up-CZ ukazuje průběh teploty dne 6. 1. 2006.



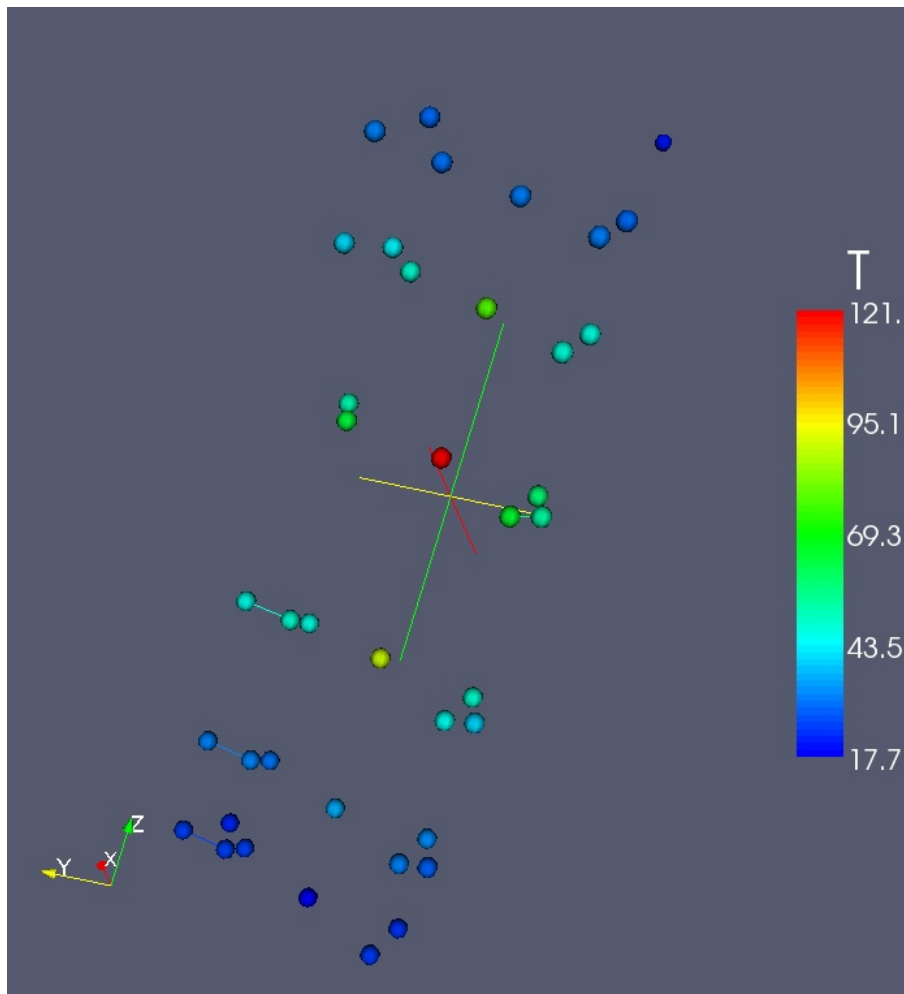
obr. 32 Průběh teploty [°C] v řezu 1-1



obr. 33 Průběh teploty [°C] v řezu 2-2

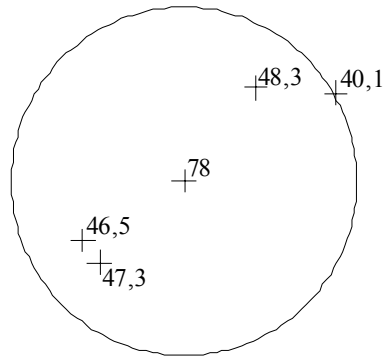


obr. 34 Příčný řez experimentem, barevně jsou znázorněny polohy svislých řezů 1-1 a 2-2

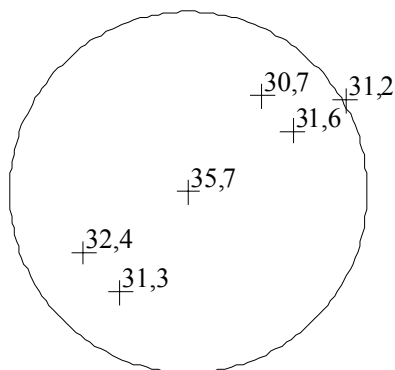


obr. 35 Teplota [°C] ve 3D zobrazení (poslední měření před vypnutím topidla)

Dále na obr. 36 a obr. 37 je uveden průběh teploty v příčném řezu v V. profilu (nachází se nejbližší k horní části topidla) a v profilu II (nachází se nejbližší spodní části topidla).



obr. 36 Průběh teploty [°C] v měřicím profilu V (dne 6. 1. 2006)



obr. 37 Průběh teploty [°C] v měřicím profilu II (dne 6. 1. 2006)

Z průběhu teplot je patrné, že naměřené teploty odpovídají teplotám měřeným v topném médiu (oleji), kde byla také měřena vyšší teplota v horní části topného media (viz teploměry č. 91 a 92 v tabulkách) a vzdálenosti od topidla.

3.1.2.4. Teplotní mapa

Následující tabulky ukazují rozložení teplot v experimentu během let 2002 až 2005

Tab. 3 Teplotní mapa

č	souřadnice DISMANTLINGU			teplota 7.2.2005	teplota 7.5.2005	teplota 7.8.2005	teplota 7.11.2005
	hloubka	úhel	poloměr				
10	2094	30	405	27,1	28,7	23,6	23,9
11	2094	52,5	350	19,1	29,1	23,5	23,8
12	2094	232,5	350	18,7	29	23,1	23,6
13	2094	30	270	18,6	30,3	24,7	24,7
14	2094	210	270	19	30,2	24,3	24,5
15	2130	52,5	270	19,1	30,1	24,5	24,5
16	2130	235,5	270	18,9	29,9	24,1	24,3
17	2124	0	0	18,9	30,8	25,3	25,1
20	1802	30	405	N/A	N/A	28,5	30,4
21	1802	52,5	350	19,2	36,4	29,5	29,4
22	1802	232,5	350	19,3	34,8	28,2	28,5
22	1802	232,5	350	19,3	34,8	28,2	28,5
23	1802	30	270	19,6	37,4	31,6	31,5
24	1802	210	270	19,3	39,5	32,6	30,8
125	1838	52,5	270	19,2	36,2	30	29,9
125	1838	52,5	270	19,2	36,2	30	29,9
126	1838	235,5	270	19,8	37,2	30,9	30,5
127	1832	0	0	19,5	49	43,2	40,5
131	1364	52,5	350	19,9	48,2	40,2	36,3
132	1364	232,5	350	19,7	49,1	39,5	36,3
132	1364	232,5	350	19,7	49,1	39,5	36,3
133	1364	30	270	20,2	58,1	50,2	43,8
133	1364	30	270	20,2	58,1	50,2	43,8
134	1364	210	270	19,8	59,2	51,9	45,9
135	1400	52,5	270	19,9	55,6	48,5	43
136	1400	235,5	270	19,7	56,9	48,5	44
141	780	52,5	350	21	62	44,2	43,3
142	780	232,5	350	21,1	62,5	50,1	45,7
143	780	30	270	21,3	74,1	62,9	52,8
144	780	210	270	20,6	74,1	64,9	55,4
145	816	52,5	270	21	81,5	67,9	52,9
146	816	235,5	270	21,6	74,3	51,8	58,5
50	342	30	405	N/A	N/A	33,8	35,6
51	342	52,5	350	21	57	43,8	39,2
52	342	232,5	350	21,2	50,6	42,6	36,1
53	342	30	270	39,9	60,3	50,7	40,6
54	342	210	270	21,5	58,8	47,2	40,7
155	378	52,5	270	21,2	63	51,2	43,4
156	378	235,5	270	20,9	61,2	51,2	41,4
157	372	0	0	20,9	96,1	87,6	84,6
60	50	30	405	26,6	33,7	27,4	29,2
61	50	52,5	350	32,4	42,3	35,7	33,1
62	50	232,5	350	21,7	43,7	36,7	33,2
63	50	30	270	21,2	37,9	30,5	33,2
64	50	210	270	21,2	37,9	30,4	28,2
65	86	52,5	270	21,3	38,5	31,3	29,1
66	86	235,5	270	30,1	38,7	31,4	29,4
167	80	0	0	21,8	40,1	32,4	30,7
78	50	120	1500	26,3	28	20,2	20,5
91	780	0	0	18,9	120	118,7	121,1
92	1364	0	0	17,9	93,7	81,3	92,5
1030	1364	30	405	27,7	37,8	34,7	38,4
1060	50	52,5	350	30,1	32,9	25,9	27,3
1063	50	30	270	21,2	37,9	30,5	27,7

č	souřadnice DISMANTLINGU			teplota 7.2.2005	teplota 7.5.2005	teplota 7.8.2005	teplota 7.11.2005
	hloubka	úhel	poloměr				
10	2094	30	405	23,2	27,9	32,4	26,2
11	2094	52,5	350	22,7	27,8	32,5	25,7
12	2094	232,5	350	22,5	27,6	32,4	24,8
13	2094	30	270	23,6	29,2	32,8	26,7
14	2094	210	270	23,6	28,9	33,6	26,8
15	2130	52,5	270	22,5	28,7	33,5	26,7
16	2130	235,5	270	23,4	28,5	31,4	26,5
17	2124	0	0	24	29	33,8	27,4
20	1802	30	405	29,9	35,2	39,3	33
21	1802	52,5	350	28,9	34,6	39,2	32,2
22	1802	232,5	350	27,9	33,5	38,2	30,1
22	1802	232,5	350	27,9	33,5	38,2	30,1
23	1802	30	270	30,5	36,1	40,4	33,9
24	1802	210	270	30	35,8	40,2	33,4
125	1838	52,5	270	30	35,7	39,8	33,1
125	1838	52,5	270	30	35,1	39,2	32,6
126	1838	235,5	270	29,9	35,6	40,2	33,2
127	1832	0	0	36,9	40,7	45	38,6
131	1364	52,5	350	36,6	43,7	47,9	41,2
132	1364	232,5	350	36,3	43,1	47,4	40,8
132	1364	232,5	350	36,3	43,1	47,4	40,8
133	1364	30	270	43,3	51,3	55,6	52
133	1364	30	270	43,3	51,3	55,6	49,5
134	1364	210	270	44,4	52,4	56,6	50,2
135	1400	52,5	270	42,2	49,9	54,2	48,1
136	1400	235,5	270	42,5	50,1	54,4	48,1
141	780	52,5	350	44,9	52,1	58,9	52,8
142	780	232,5	350	45,5	53,6	60,9	54
143	780	30	270	52,5	61,5	69,8	64,1
144	780	210	270	52,2	61,4	69,8	63,9
145	816	52,5	270	51,5	61,3	N/A	N/A
146	816	235,5	270	54,1	62,8	71,6	66,2
50	342	30	405	35,4	42,8	50,7	42,1
51	342	52,5	350	39	46,6	54	47,2
52	342	232,5	350	35	42,3	15	42
53	342	30	270	39,7	47,3	55	47,9
54	342	210	270	39,8	47,2	53	48
155	378	52,5	270	41,7	49,7	56,4	50,6
156	378	235,5	270	40,3	48	55,8	48,8
157	372	0	0	84,1	84,5	84,5	81,2
60	50	30	405	27,8	35	41	33,1
61	50	52,5	350	32,4	40,6	64,6	N/A
63	50	30	270	25,8	30,2	38,7	N/A
64	50	210	270	26,7	33,2	39,4	30,7
65	86	52,5	270	27,9	35,3	41,6	33,3
66	86	235,5	270	27,6	35,1	41,5	33,1
167	80	0	0	28	35,2	41,6	33
78	50	120	1500	19,7	26,5	31,5	22,3
91	780	0	0	120,8	120,9	120,5	120,3
92	1364	0	0	89,6	88,7	91,5	89,4
1030	1364	30	405	39,1	49	N/A	47,7
1060	50	52,5	350	26,2	33,4	39,3	31
1063	50	30	270	25,8	N/A	38,7	N/A

č	souřadnice DISMANTLINGU			teplota 7.2.2005	teplota 7.5.2005	teplota 7.8.2005	teplota 7.11.2005
	hloubka	úhel	poloměr				
10	2094	30	405	26,1	28,5	32,6	27,3
11	2094	52,5	350	25,8	28,3	32,6	27
12	2094	232,5	350	24,3	26,8	N/A	N/A
13	2094	30	270	26,9	29,3	33,9	27,8
14	2094	210	270	26,9	29,5	33,4	27,8
15	2130	52,5	270	26,7	29,4	33,8	28,3
16	2130	235,5	270	26,5	29,1	33,4	27,8
17	2124	0	0	27,3	30	34,1	28,6
20	1802	30	405	33,3	35,5	39,4	34,1
21	1802	52,5	350	32	33,7	36,4	31,6
22	1802	232,5	350	30,6	33,1	36,9	31,9
22	1802	232,5	350	30,6	33,1	36,9	31,9
23	1802	30	270	34,1	36,4	40,5	35
24	1802	210	270	33,7	36,2	40,2	34,7
125	1838	52,5	270	33,4	35,6	39,7	34,1
125	1838	52,5	270	32,8	35	39,1	33,5
126	1838	235,5	270	33,5	36	40,2	34,5
127	1832	0	0	38,7	40,1	43,9	39,1
132	1364	232,5	350	41,2	43,4	47,3	41,9
132	1364	232,5	350	41,2	43,4	47,3	41,9
133	1364	30	270	52,6	52,1	55,4	52,8
133	1364	30	270	50,1	43,4	55,4	50,4
134	1364	210	270	50,7	52,8	56,6	51,5
135	1400	52,5	270	48,1	50,1	54	49
136	1400	235,5	270	48,5	50,5	54,1	48,9
141	780	52,5	350	52,6	55,6	58	53,6
142	780	232,5	350	54,6	56,7	60,3	54,9
143	780	30	270	64,4	66,1	69,4	65,3
144	780	210	270	64,4	66	69,2	64,8
146	816	235,5	270	66,5	68,3	71	66,4
50	342	30	405	42,9	45,7	51	43,3
51	342	52,5	350	49,1	51,1	53,9	44,6
52	342	232,5	350	42,7	45,1	70,5	66,9
54	342	210	270	48,5	50,9	54,9	49
155	378	52,5	270	51,2	53,6	57,8	51,1
156	378	235,5	270	49,4	51,8	55,8	49,9
157	372	0	0	81,4	82,9	85,2	81,6
60	50	30	405	33,9	36,3	41,5	34,1
64	50	210	270	31,5	34,5	39,6	31,7
65	86	52,5	270	34,2	36,8	41,9	34
66	86	235,5	270	33,8	36,6	41,6	33,9
167	80	0	0	33,8	36,6	41,7	33,7
78	50	120	1500	22,7	25,7	31,8	23,6
91	780	0	0	119,3	120,8	120,4	119,6
92	1364	0	0	88,7	90,6	91,1	88,9
1030	1364	30	405	48,3	50,6	55,2	48,5
1060	50	52,5	350	31,9	34,6	39,7	31,7

č	souřadnice DISMANTLINGU			teplota 7.2.2005	teplota 7.5.2005	teplota 7.8.2005	teplota 7.11.2005	teplota 31.12.2005
	hloubka	úhel	poloměr					
10	2094	30	405	23,1	26,7	30,6	26,6	23,8
11	2094	52,5	350	22,6	26,7	29,9	24,2	21,4
13	2094	30	270	21,8	26,8	30,3	25,2	23,9
14	2094	210	270	23,2	27,3	31,1	25,2	23
15	2130	52,5	270	23,8	27,5	31,4	26,9	23,8
16	2130	235,5	270	23,1	27,4	31,3	27	23,7
17	2124	0	0	23,9	27,7	31,8	21,4	17,7
20	1802	30	405	30,1	33,5	37,1	33,4	30,8
21	1802	52,5	350	27,9	31,6	35,2	N/A	N/A
22	1802	232,5	350	27,6	N/A	N/A	N/A	N/A
22	1802	232,5	350	27,6	29,7	34	N/A	N/A
23	1802	30	270	30,8	34,6	38,4	34	31,2
24	1802	210	270	30,3	34,3	38,7	34,8	32,1
125	1838	52,5	270	30	33,7	37,4	33	30,2
125	1838	52,5	270	29,4	33,1	36,9	33,8	29,7
126	1838	235,5	270	30	34,1	37,8	33,8	31
127	1832	0	0	35,2	38,7	42,2	38,2	35,6
131	1364	52,5	350	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
132	1364	232,5	350	37,8	40,1	44,7	41,8	39,2
132	1364	232,5	350	37,8	40,2	44,9	42	39,4
133	1364	30	270	49,4	52,5	55,8	52	N/A
133	1364	30	270	47,1	N/A	53,3	49,5	N/A
134	1364	210	270	47,5	50,9	53,8	50,6	48,1
135	1400	52,5	270	45,5	48,6	51,9	47,9	45,7
136	1400	235,5	270	45,2	48,7	50,7	48	45
141	780	52,5	350	50,5	53,8	55,6	52,8	51
142	780	232,5	350	51,7	54,6	57,7	54,6	52,1
143	780	30	270	62,3	64,8	67,5	64,8	62,6
144	780	210	270	61,8	64,4	67,3	59,4	N/A
146	816	235,5	270	64	66,7	68,9	66,4	63,9
50	342	30	405	39,5	43,1	47,4	42,9	39,8
51	342	52,5	350	40,5	N/A	N/A	N/A	N/A
52	342	232,5	350	66,3	N/A	N/A	N/A	N/A
54	342	210	270	45,5	48,7	52,3	48,5	46
155	378	52,5	270	47,2	50,7	54,1	50,1	47,8
156	378	235,5	270	46,4	49,7	53,3	49,5	46,9
157	372	0	0	79,4	78,9	83,6	79,5	77,8
60	50	30	405	30,3	34,1	37,9	33,6	30,7
61	50	52,5	350	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
62	50	232,5	350	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
63	50	30	270	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
64	50	210	270	28,5	33	37,1	32,2	28,9
65	86	52,5	270	29,8	34	38	33,2	29,1
66	86	235,5	270	29,8	34	38,1	33,4	30,1
167	80	0	0	29,6	33,9	38	33,3	29,9
78	50	120	1500	18,4	23,6	27,7	22,9	19,5
91	780	0	0	119,5	119,9	120,6	120,8	120,3
92	1364	0	0	87,6	89,7	90,9	89,9	88,9
1030	1364	30	405	44,5	48,1	52,1	47,9	45,3
1060	50	52,5	350	27,9	32	35,9	31,3	28,1

3.1.3. VÝSLEDKY MĚŘENÍ OBJEMOVÉ HMOTNOSTI

3.1.3.1. Postup stanovení objemové hmotnosti

Stanovení objemové hmotnosti bylo prováděno podle české technické normy ČSN EN ISO/TS 17892-1 Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemin – část 2: Stanovení objemové hmotnosti jemnozrnných zemin, která vstoupila v platnost 1. 6. 2006.

3.1.3.2. Stanovení průběhu objemové hmotnosti v experimentu

Objemová hmotnost byla stanovována v průběhu rozebírání experimentu a to ihned po odebrání vzorků z bariéry. V první fázi geotechnických zkoušek (červen až listopad 2006) bylo takto zpracováno více než 300 vzorků. Ve druhé fázi byly zpracovány a vyhodnoceny výsledky těchto zkoušek.

3.1.3.3. Zhodnocení výsledků průběhu objemové hmotnosti

První vzorky pro stanovení objemové hmotnosti byly odebrány prakticky z povrchu experimentu, tzn. ve vzdálenostech 4 až 40 mm od povrchu. Tyto vzorky byly odebírány z různých míst povrchové vrstvy. Další vzorky pak byly postupně odebírány z jednotlivých vrstev. Minimální a maximální hodnoty pro každou vrstvu jsou uvedeny v tabulce (Tab. 4) a vyneseny graficky na obr. 38.

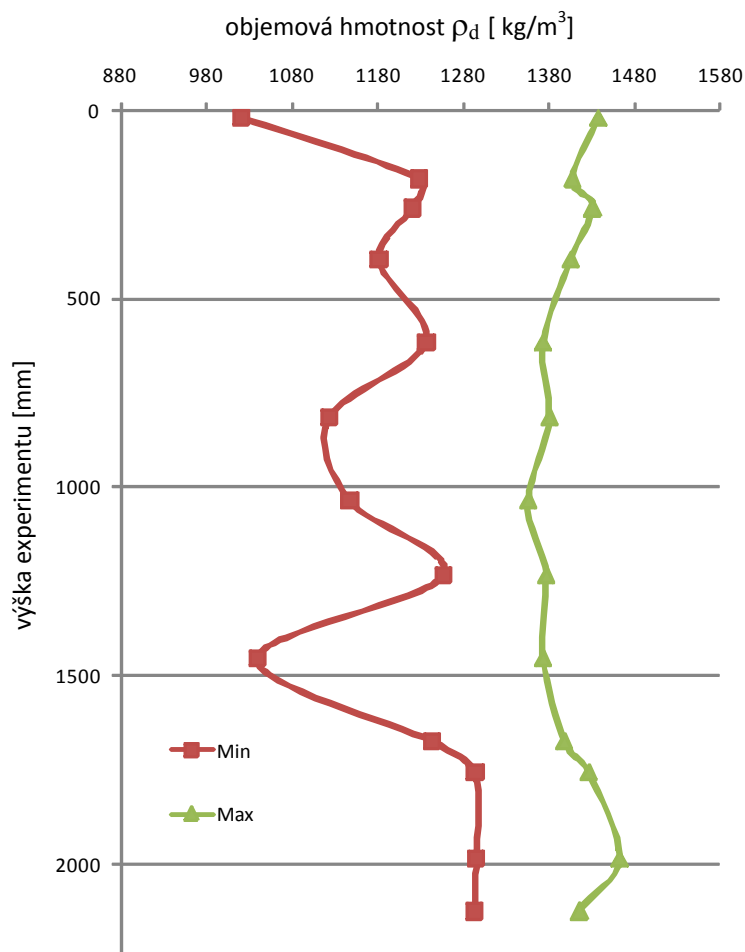
Rozložení suché objemové hmotnosti sleduje konstrukční uspořádání experimentu. Nejnižší objemová hmotnost je proto v povrchové vrstvě uprostřed experimentu, kde bylo největší množství práškového materiálu a procházel zde vývod kabeláže od topidla. Přesto však zde došlo k nárůstu objemové hmotnosti o cca $\frac{1}{4}$ oproti výchozímu stavu.

Celkově lze konstatovat, že došlo k přiblížení objemové hmotnosti zásypu a lisovaných tvárnic – minimální hodnota se zpravidla nachází v oblasti zásypu, který byl v některých místech stlačen až $\frac{1}{2}$ svého objemu, a maximální hodnota se nachází v oblasti tvárnic, které při své expanzi efektivně zásyp stlačily a zaplnily veškerý volný prostor uvnitř experimentu.

Tomuto trendu odpovídá i vyšší objemová hmotnost v dolní části experimentu, kde byl mnohem větší podíl tvárnic oproti zásypu.

Tab. 4 Minima a maxima suché objemové hmotnosti

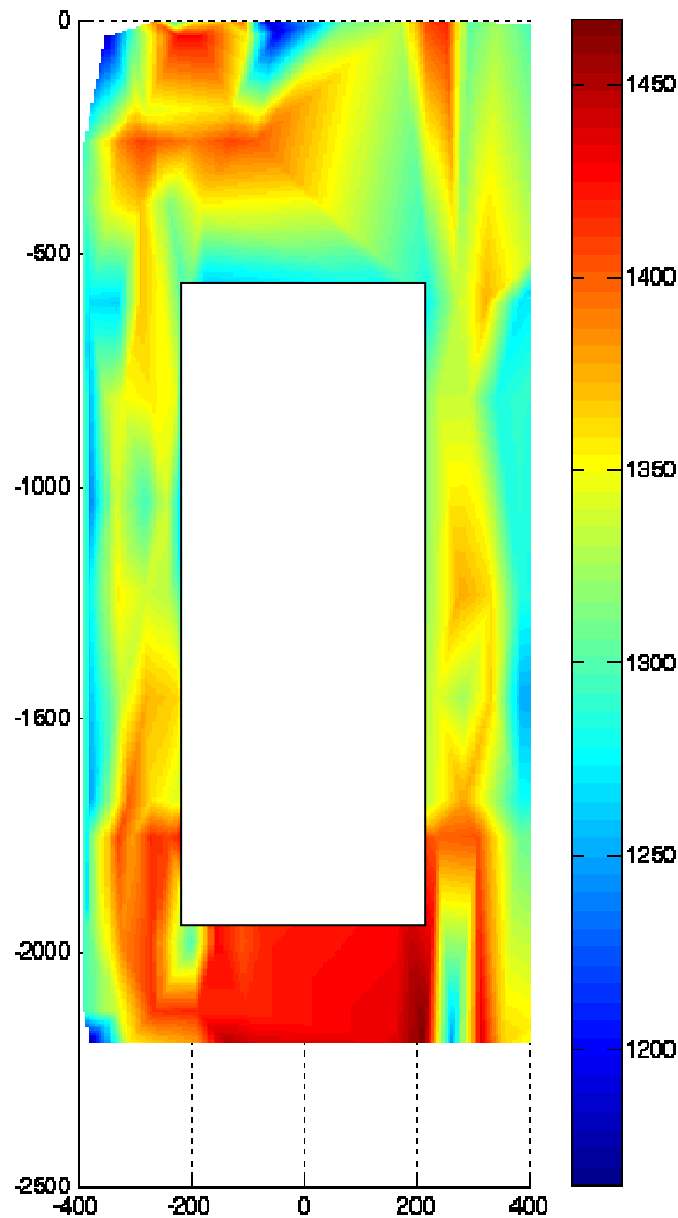
hloubka (mm)	ρ_d (kg/m ³)	
	min	max.
4-40	1021	1440
165-200	1229	1408
255-265	1221	1432
390-400	1182	1406
610-620	1237	1375
815-815	1125	1381
1035-1035	1148	1357
1235-1235	1257	1378
1455-1455	1040	1374
1675-1675	1244	1399
1755-1755	1295	1427
1980-1988	1296	1464
2125-2125	1294	1417



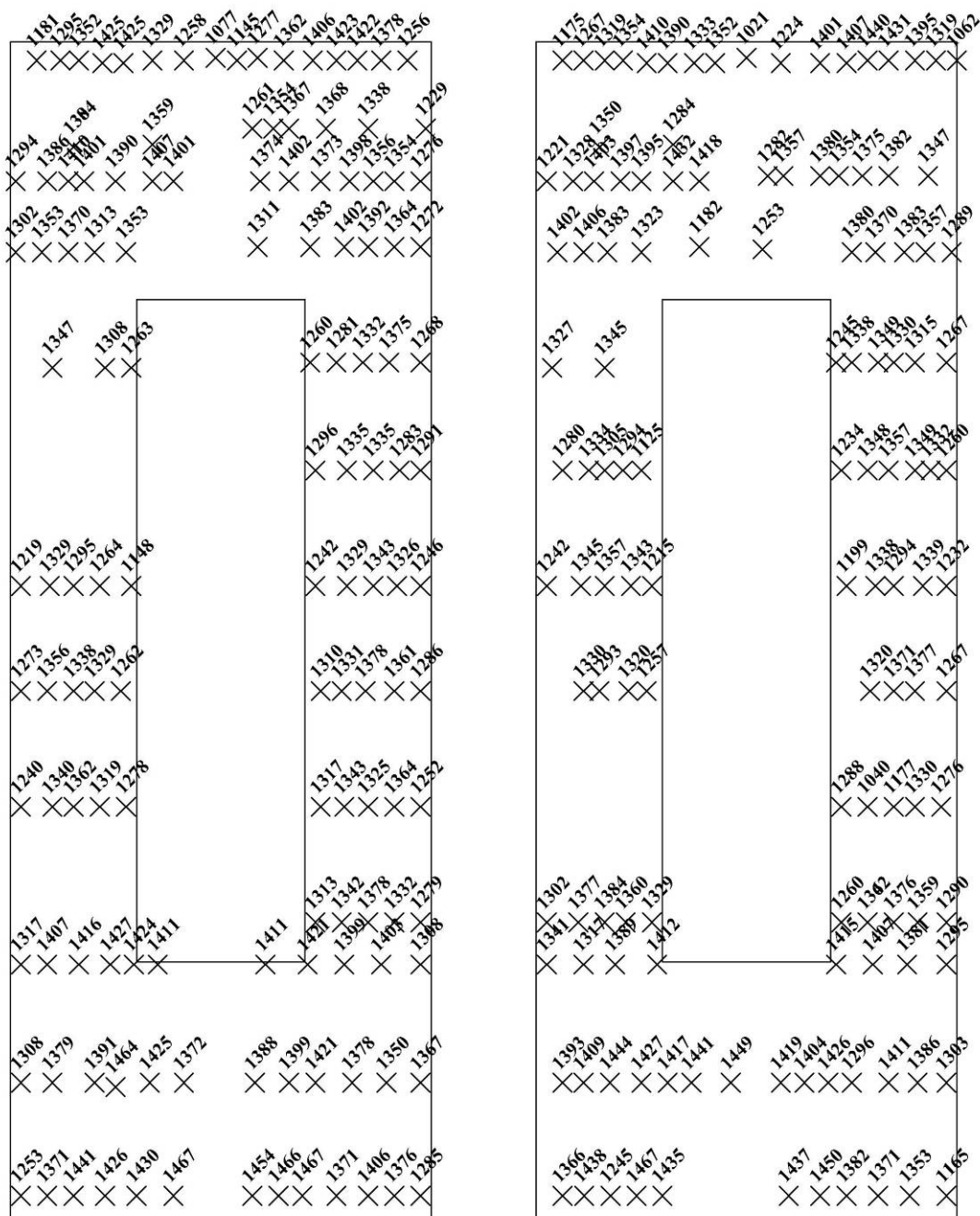
obr. 38 Průběh minim a maxim suché objemové hmotnosti ρ_d [kg/m³] po výšce experimentu

3.1.3.4. Mapa rozložení objemové hmotnosti

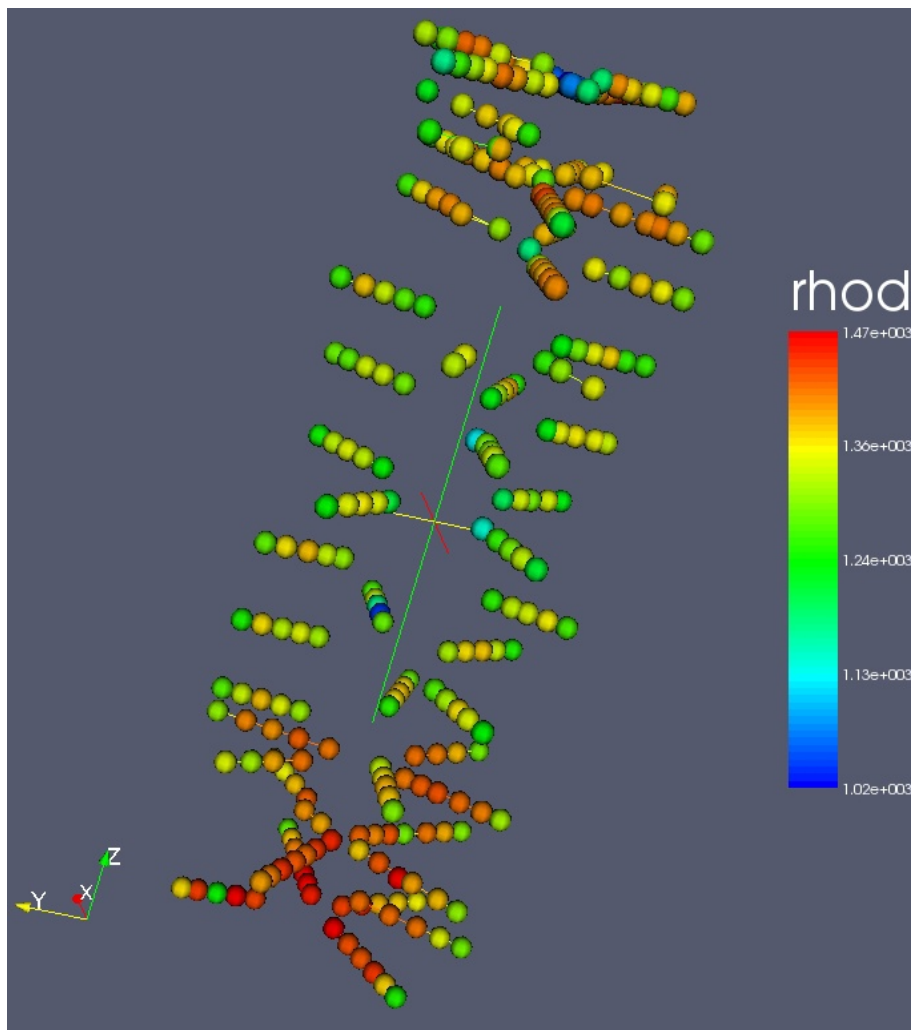
Z naměřených hodnot byla sestavena následující mapy rozložení objemové hmotnosti – viz obr. 39 až obr. 44.



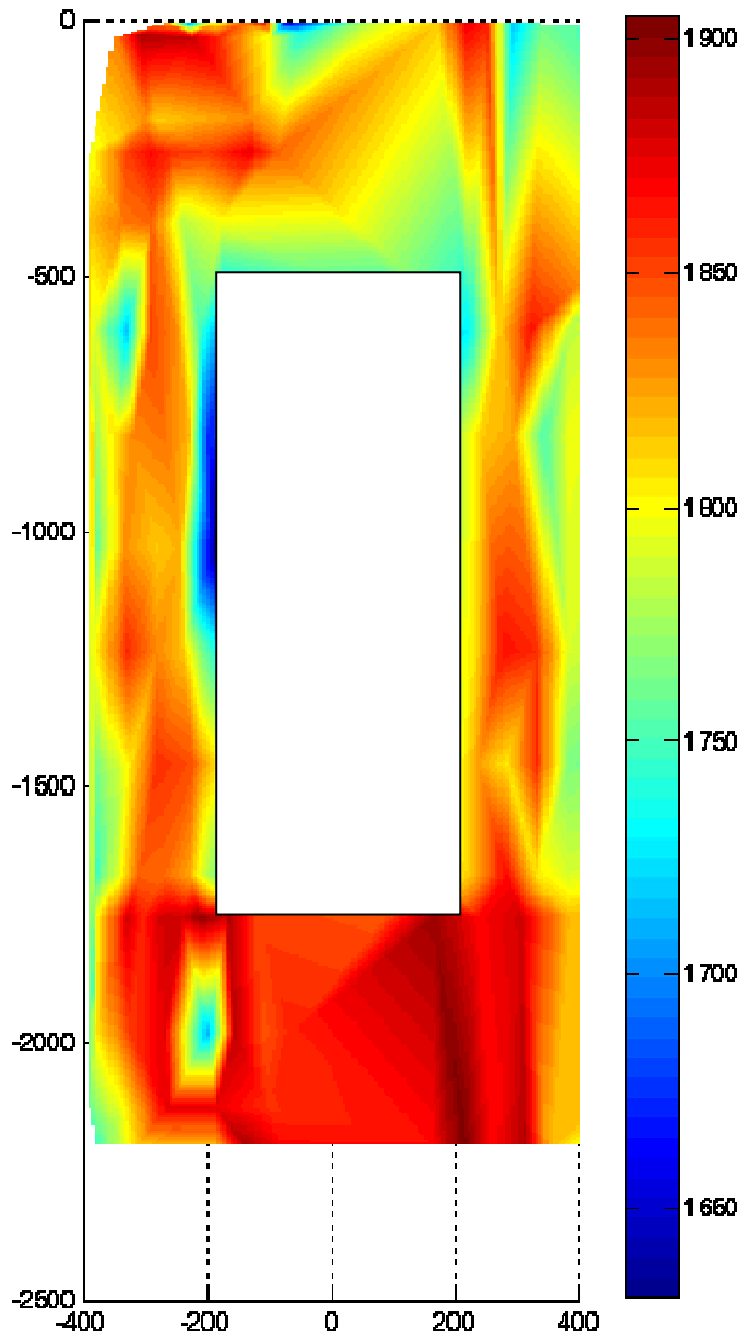
obr. 39 Objemová hmotnost vysušená ρ_d [kg/m^3]



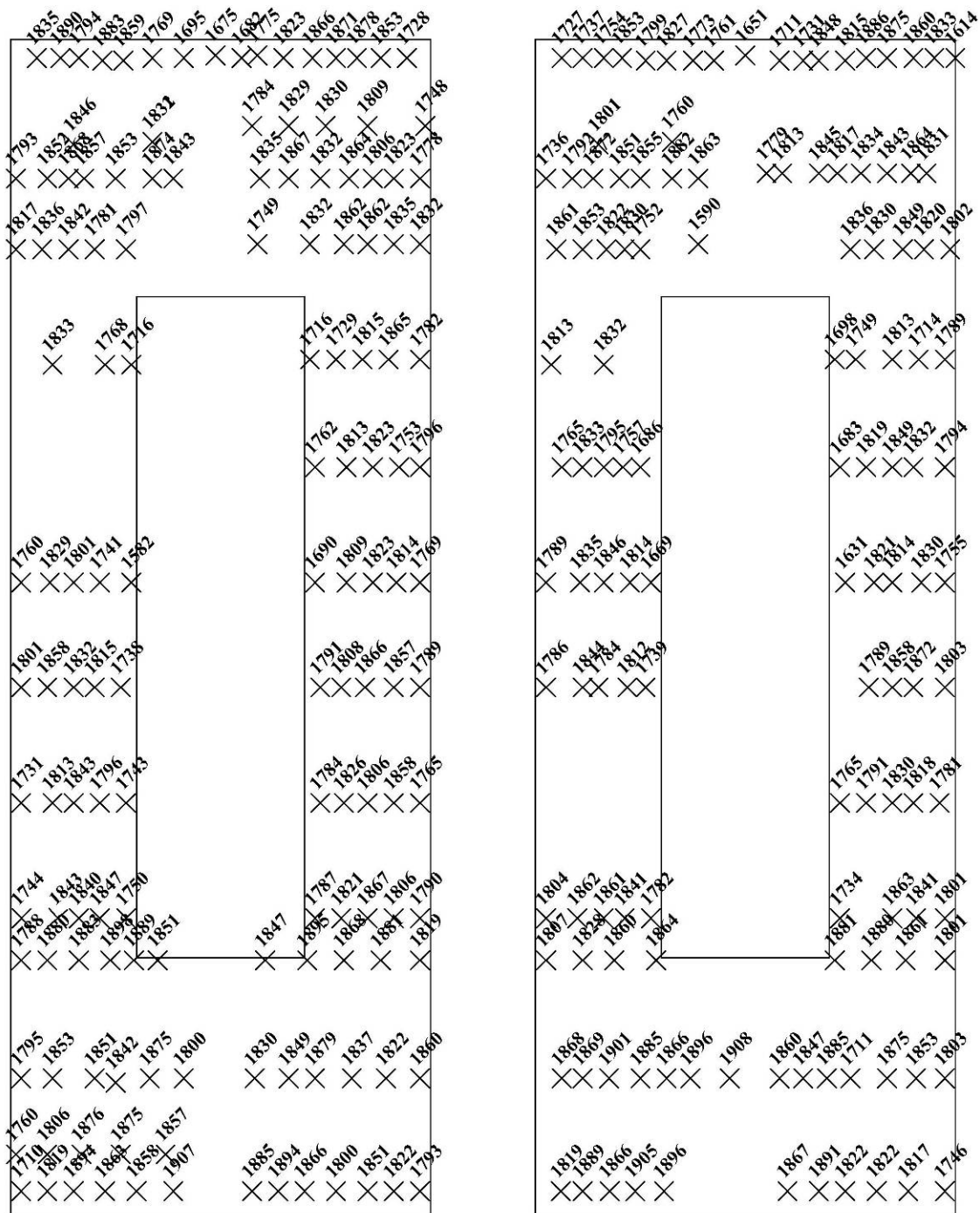
obr. 40 Objemová hmotnost vysušená ρ_d [kg/m^3] ve zdánlivých řezech



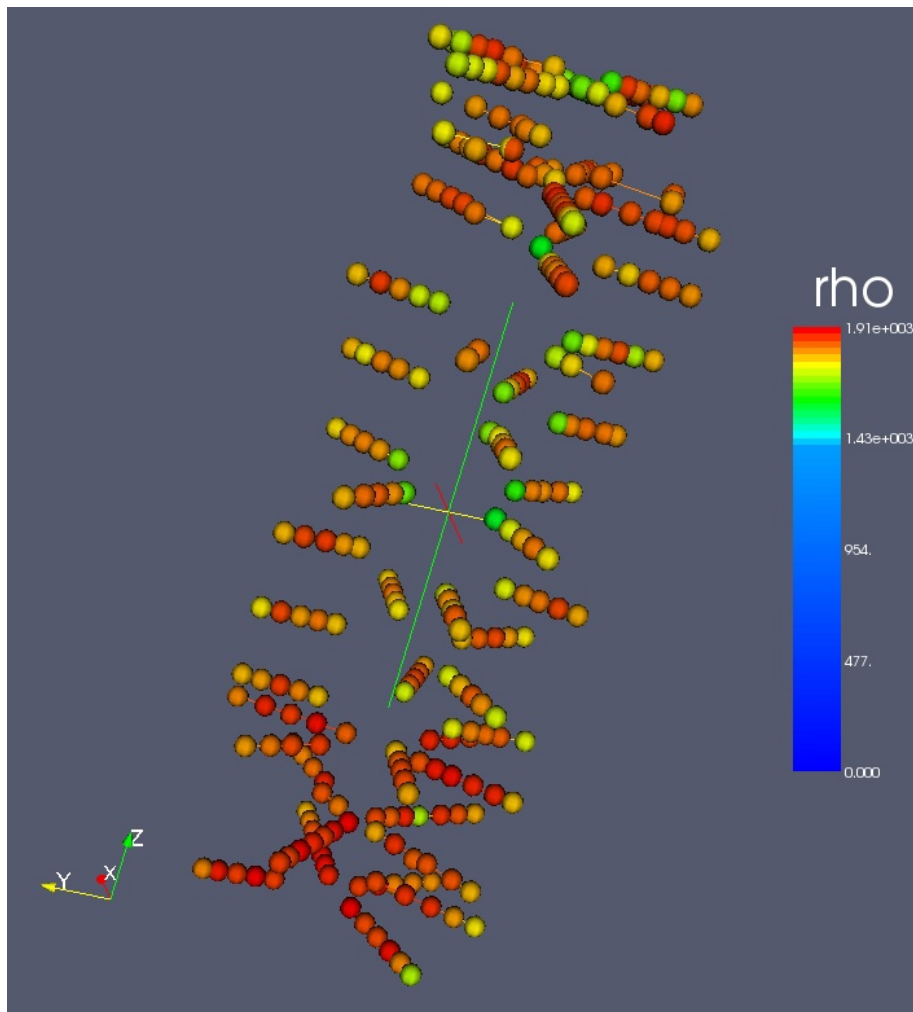
obr. 41 Objemová hmotnost vysušená ρ_d [kg/m^3] ve 3D zobrazení



obr. 42 Objemová hmotnost ρ [kg/m^3]



obr. 43 Objemová hmotnost ρ [kg/m³] ve zdánlivých řezech



obr. 44 Objemová hmotnost ρ [kg/m^3] ve 3D zobrazení

3.1.4. VÝSLEDKY MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI

V průběhu rozebírání experimentu byly odebírány vzorky pro stanovení propustnosti. Získané vzorky měly tvar válce o průměru 30 mm a výšce 70 mm, z nichž byla odebrána jeho střední část (válec o průměru 30 mm a výšce 20 mm). Takto upravený vzorek byl umístěn do propustoměru a podroben měření propustnosti (dále označované jako primární).

Na zbytku materiálu byla stanovena vlhkost, dále byl tento materiál vysušen, rozdrčen a byl z něho slisován vzorek s referenční vysušenou objemovou hmotností $\rho_d = 1600 \text{ kg}/\text{m}^3$. Na tomto vzorku byl stanoven bobtnací tlak (a propustnost).

Celkem bylo změřeno 40 odběrných míst, které mapují celou výšku experimentu.

Výsledky jednotlivých měření jsou využity pro sestavení mapy rozložení propustnosti.

Naměřené hodnoty se pohybují v řádech 10^{-13} až $10^{-12} [\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$ pro primární propustnost a v řádu 10^{-13} pro propustnost u vzorků upravených na referenční objemovou hmotnost. Vzhledem k poměrně malým rozdílům hodnot zejména u upravených vzorků (tedy

porovnatelných) je možno konstatovat, že nelze vysledovat změnu propustnosti v závislosti na teplotě uvnitř experimentu (a tedy její vliv na materiál). O něco větší variabilita u primární propustnosti je zejména spojena s rozdílnou objemovou hmotností vzorků.

3.1.5. VÝSLEDKY MĚŘENÍ BOBTNACÍHO TLAKU

Pro měření bobtnacího tlaku byly použity vzorky získané při rozebírání experimentu. Před vlastním měřením bobtnacího tlaku byl materiál přesušen a upraven na referenční suchou objemovou hmotnost 1600 kg/m^3 .

Celkem bylo změřeno 39 odběrných míst, které mapují celou výšku experimentu.

Výsledky jednotlivých měření jsou využity pro sestavení mapy rozložení bobtnacího tlaku.

Naměřené hodnoty se pohybují v rozsahu od 2,1 do 5,1 MPa. Rozložení hodnot nevykazuje spjitost s tepelným gradientem uvnitř experimentu, a tudíž neukazují ani na degradaci materiálu vlivem tepelného namáhání (min. tlak byl naměřen u vzorku, který byl ve „chladné“ spodní části experimentu a naopak střední část experimentu vykazuje poměrně vysoké tlaky).

3.1.5.1. Mapa rozložení propustnosti a bobtnacího tlaku

V rámci páté fáze byla na základě výsledků z měření propustnosti a bobtnacího tlaku vytvořena mapa rozložení propustnosti (k) a bobtnacího tlaku (σ_{sw}).

Mapy byly zpracovány ve dvou formách:

- tabulky hodnot,
- grafický výstup.

Rozložení primární propustnosti (propustnost vzorků z experimentu bez úprav) je uvedeno v tabulce (Tab. 5) a na obr. 45, obr. 47.

Rozložení propustnosti pro materiál slisovaný na referenční objemovou hmotnost ($\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$) je na obr. 46, obr. 48.

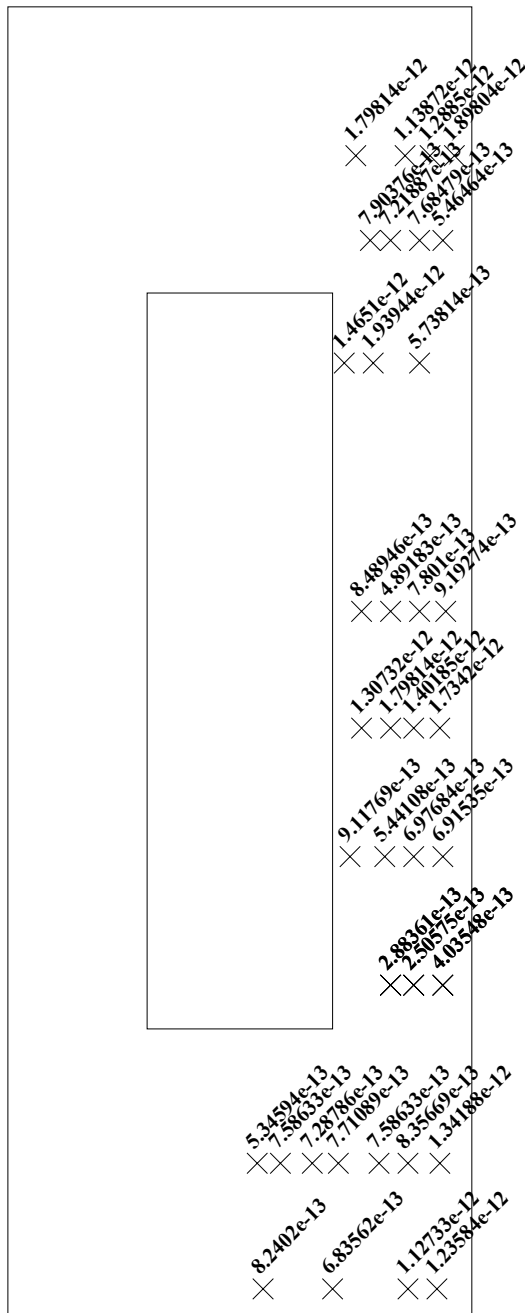
Rozložení bobtnacího tlaku materiálu slisovaný na referenční objemovou hmotnost ($\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$) je v tabulce (Tab. 6) a na obr. 49, obr. 50.

Tab. 5 Primární propustnost [$m \cdot s^{-1}$]

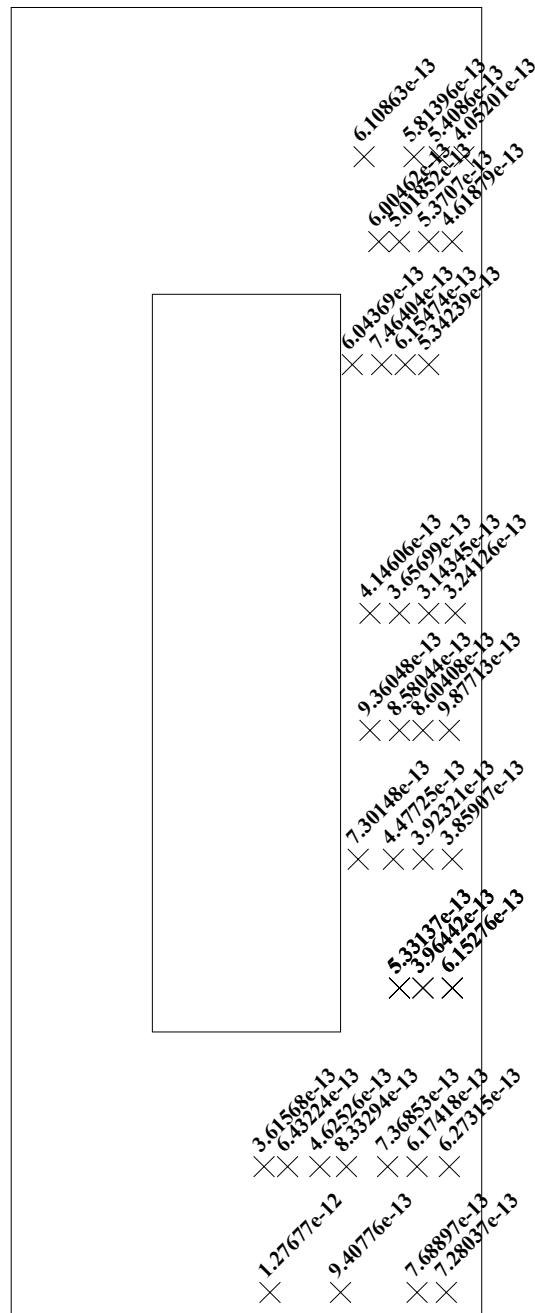
výsledku	číslo		souřadnice DISMANTLINGU			propustnost
	vzorku	odběru	hloubka	úhel	poloměr	m/s
1073	100265	216	255	120	370	1,9E-12
1074	100266	217	255	120	328	1,3E-12
1075	100267	218	255	120	285	1,1E-12
1076	100269	220	255	120	200	1,8E-12
1077	100786	732	1235	105	345	1,7E-12
1078	100787	733	1235	105	300	1,4E-12
1079	100788	734	1235	105	260	1,8E-12
1080	100789	735	1235	105	210	1,3E-12
1081	101317	1248	2195	160	340	1,2E-12
1082	101318	1249	2195	160	290	1,1E-12
1083	101320	1251	2195	160	160	6,8E-13
1084	101322	1253	2195	160	40	8,2E-13
1169	101148	1095	1980	160	345	1,3E-12
1171	101149	1096	1980	160	290	8,4E-13
1172	101150	1097	1980	160	240	7,6E-13
1173	101151	1098	1980	160	170	7,7E-13
1174	101152	1099	1980	160	125	7,3E-13
1175	101153	1100	1980	160	70	7,6E-13
1176	101154	1101	1980	160	30	5,3E-13
1177	100377	320	400	120	350	5,5E-13
1178	100379	321	400	120	310	7,7E-13
1179	100380	322	400	120	260	7,2E-13
1180	100381	323	400	120	225	7,9E-13
1401	100958	905	1675	115	300	2,5E-13
1401	100958	905	1675	115	300	2,5E-13
1402	100957	904	1675	115	350	4,0E-13
1402	100957	904	1675	115	350	4,0E-13
1403	100959	906	1675	115	260	2,9E-13
1403	100959	906	1675	115	260	2,9E-13
1429	100712	653	1035	155	355	9,2E-13
1430	100713	654	1035	155	310	7,8E-13
1431	100714	655	1035	155	260	4,9E-13
1432	100715	656	1035	155	210	8,5E-13
1433	100883	828	1455	90	350	6,9E-13
1434	100884	829	1455	90	300	7,0E-13
1435	100885	830	1455	90	250	5,4E-13
1514	100491	446	610	91	310	5,7E-13
1515	100493	448	610	91	230	1,9E-12
1516	100494	449	610	91	180	1,5E-12
1517	100886	831	1455	90	190	9,1E-13

Tab. 6 Bobtnací tlak pro referenční objemovou hmotnost $\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$

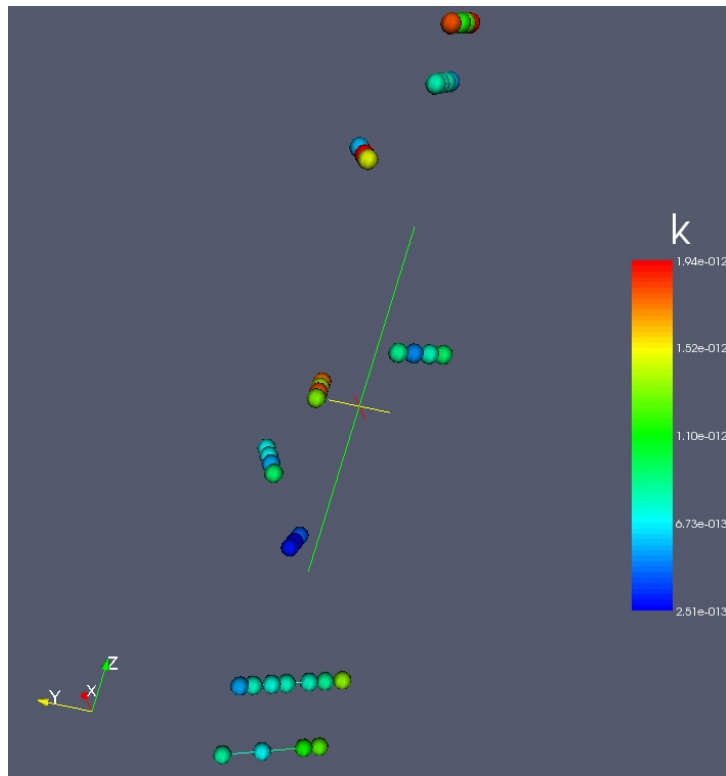
výsledku	číslo		souřadnice DISMANTLINGU			bobtnací tlak
	vzorku	odběru	hloubka	úhel	poloměr	MPa
1133	100265	216	255	120	370	4,8
1135	100267	218	255	120	285	3,5
1136	100269	220	255	120	200	3,8
1137	100786	732	1235	105	345	2,6
1138	100787	733	1235	105	300	2,7
1139	100788	734	1235	105	260	2,3
1140	100789	735	1235	105	210	2,3
1141	101317	1248	2195	160	340	2,9
1142	101318	1249	2195	160	290	2,9
1143	101320	1251	2195	160	160	2,6
1144	101322	1253	2195	160	40	2,1
1229	101148	1095	1980	160	345	2,5
1231	101149	1096	1980	160	290	2,5
1232	101150	1097	1980	160	240	2,7
1233	101151	1098	1980	160	170	2,5
1234	101152	1099	1980	160	125	2,8
1235	101153	1100	1980	160	70	2,4
1236	101154	1101	1980	160	30	3,4
1237	100377	320	400	120	350	3,1
1238	100379	321	400	120	310	2,8
1240	100381	323	400	120	225	2,5
1416	100958	905	1675	115	300	3,7
1416	100958	905	1675	115	300	3,7
1417	100957	904	1675	115	350	3,7
1417	100957	904	1675	115	350	3,7
1418	100959	906	1675	115	260	3,4
1418	100959	906	1675	115	260	3,4
1484	100712	653	1035	155	355	4,4
1485	100713	654	1035	155	310	3,8
1486	100714	655	1035	155	260	3,8
1487	100715	656	1035	155	210	4,2
1488	100883	828	1455	90	350	5,1
1489	100884	829	1455	90	300	5,1
1490	100885	830	1455	90	250	4,6
1543	100491	446	610	91	310	3,3
1544	100492	447	610	91	270	3,3
1545	100493	448	610	91	230	2,9
1546	100494	449	610	91	180	2,9
1547	100886	831	1455	90	190	2,2



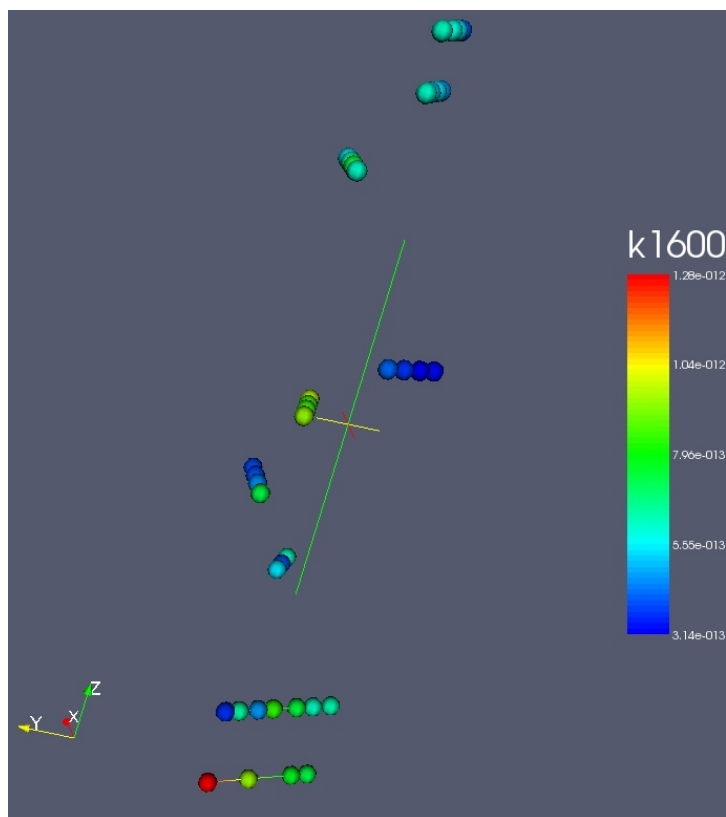
obr. 45 Primární propustnost k [m.s⁻¹] ve zdánlivém řezu



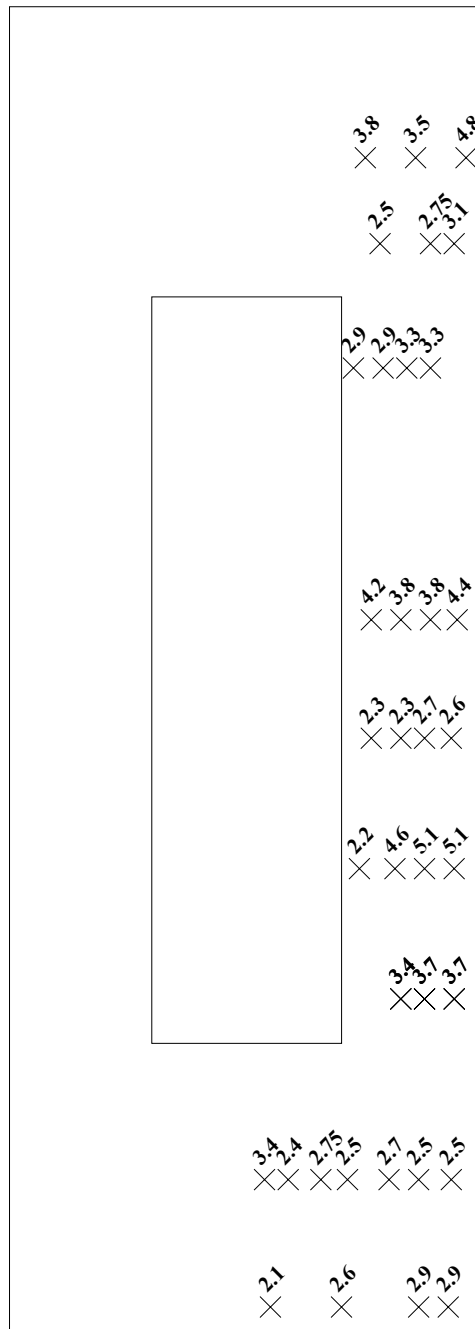
obr. 46 Propustnost k_{1600} [m.s⁻¹] pro referenční vysušenou objemovou hmotnost $\rho_d = 1600$ kg/m³ ve zdánlivém řezu



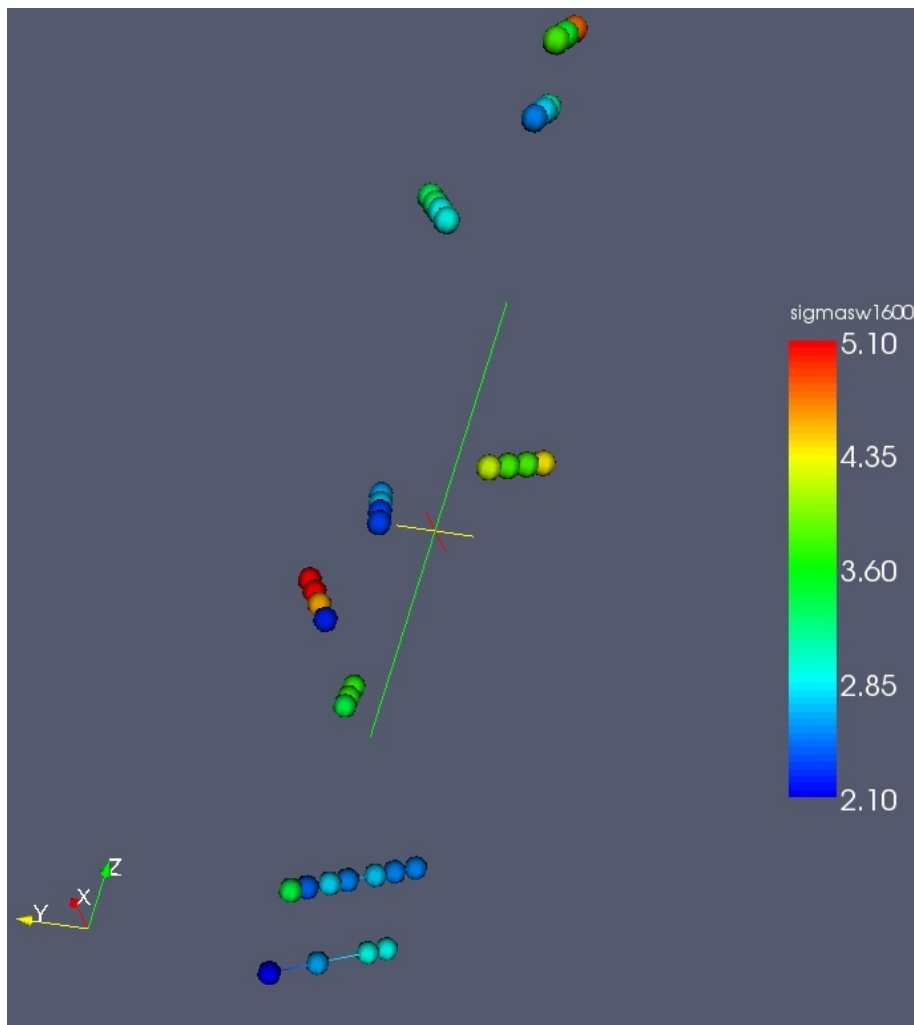
obr. 47 Primární propustnost k [$m \cdot s^{-1}$] ve 3D zobrazení



obr. 48 Propustnost k_{1600} [$m \cdot s^{-1}$] pro referenční vysušenou objemovou hmotnost $\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$ ve 3D zobrazení



obr. 49 Bobtnací schopnosti σ_{sw} [MPa] pro referenční vysušenou objemovou hmotnost $\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$ ve zdánlivém řezu



obr. 50 Bobtnací schopnosti σ_{sw} [MPa] pro referenční vysušenou objemovou hmotnost $\rho_d = 1600 \text{ kg/m}^3$ ve 3D zobrazení

3.1.6. VÝSLEDKY MĚŘENÍ TERMOFYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ

Měření termofyzikálních vlastností materiálu z experimentu Mock-Up-CZ bylo v rámci dismantlingu provedeno v období od června 2007 do listopadu 2007.

Hlavním zjišťovaným parametrem byl součinitel tepelné vodivosti λ [W/mK]. Doplňkovou hodnotou byla měrná objemová tepelná kapacita c_p [J/m³K]. Přepočtem přes objemovou hmotnost z ní lze určit měrnou tepelnou kapacitu vzorku c [J/kgK].

Veličiny popisující termofyzikální vlastnosti materiálu jsou závislé zejména na objemové hmotnosti a vlhkosti. Nutnou součástí vyhodnocení je tedy i zjištění těchto dvou parametrů.

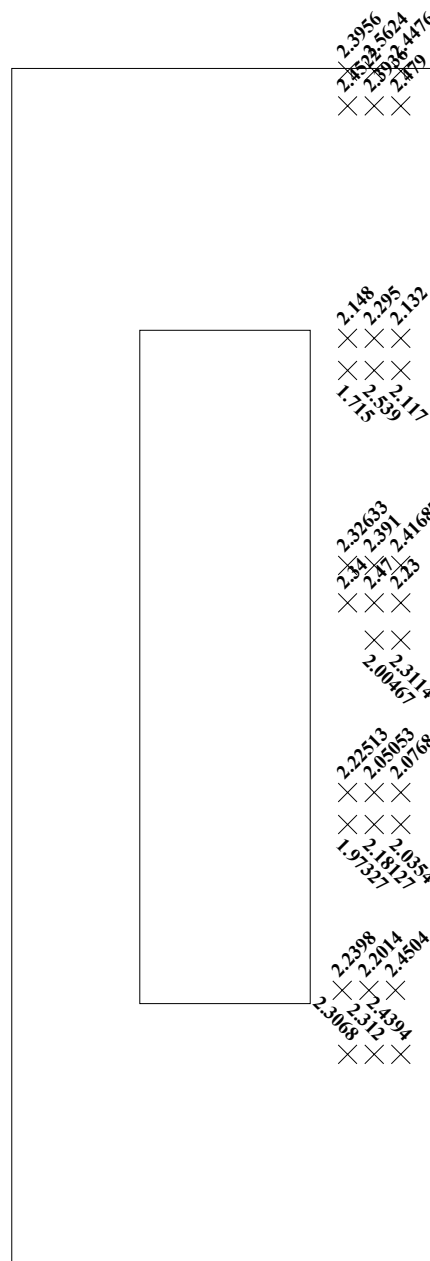
Celkem bylo provedeno přes 600 jednotlivých měření reprezentujících přes 40 různých míst v objemu experimentu.

Schémata (obr. 51 a obr. 52) uvádí rozložení hodnot tepelné vodivosti v experimentu.

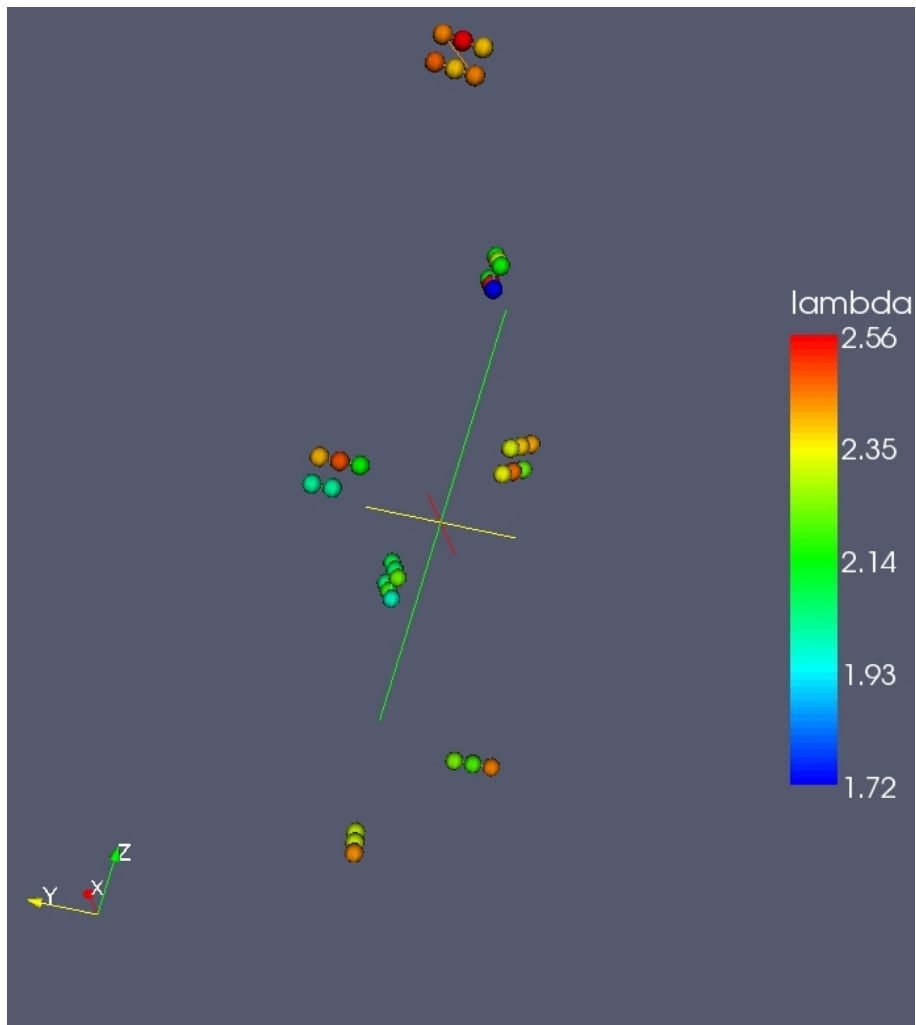
Hodnoty naměřené na vzorcích jsou v rozmezí 2-2,7 W.m⁻¹.K⁻¹, což přibližně odpovídá výsledkům matematické analýzy rozložení teplot v experimentu (výpočet vodivosti).

Výpočtem pro příslušné objemové hmotnosti a vlhkosti - extrapolací dříve získaných závislostí λ na objemové hmotnosti a vlhkosti - však dostáváme hodnoty výrazně menší (1,2 až 1,4 W.m⁻¹.K⁻¹).

Výsledky neukazují na degradaci materiálu – ve smyslu tepelných charakteristik.



obr. 51 Součinitel tepelné vodivosti λ [W/m/K] ve zdánlivém řezu



obr. 52 Součinitel tepelné vodivosti λ [W/m/K] ve 3D zobrazení

3.1.7. VÝSLEDKY MĚŘENÍ ATTERBERGOVÝCH MEZÍ

Atterbergovy meze byly stanovovány dvojitým způsobem. Jednak dle ČSN 721014 Laboratorní stanovení meze tekutosti zemin. Tato norma předepisuje Casagrandeho metodu (w_L). Dále byly Atterbergovy meze stanovovány dle nové české technické normy ČSN EN ISO/TS 17892-1 Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemin – část 12: Stanovení konzistenčních mezí.

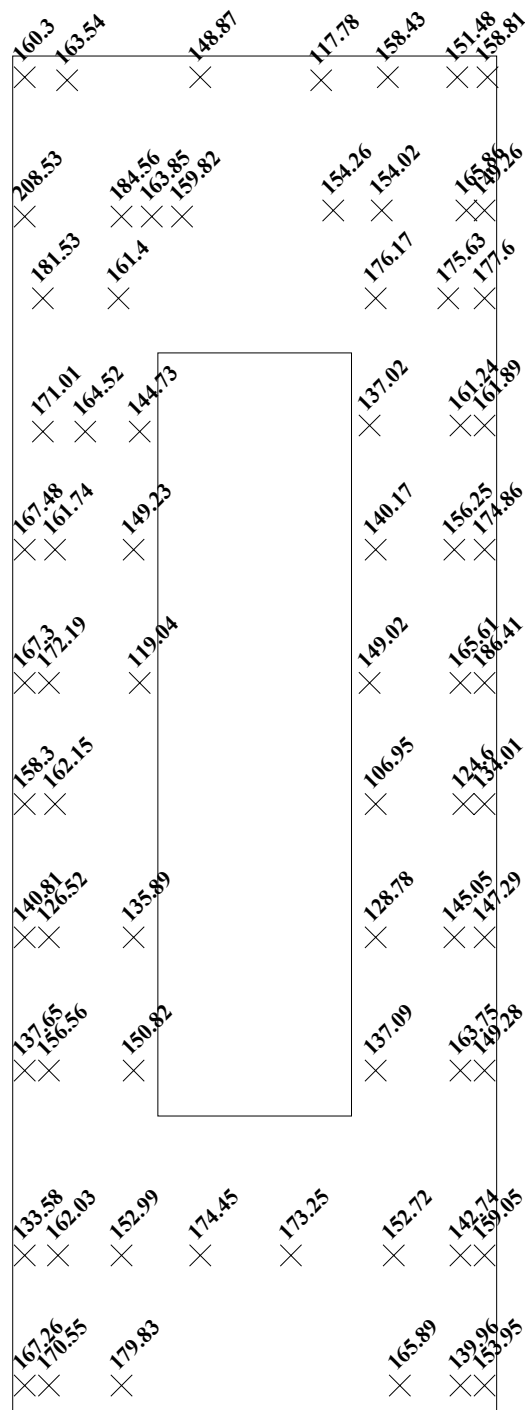
Nová norma upřednostňuje provádění zkoušky pomocí kužele (w_L -kužel). V CEG byly používány obě metody zároveň, aby byla možnost srovnání s původními hodnotami - vstupní zkoušky před zahájením experimentu Mock-Up-CZ byly provedeny Casagrandeho metodou.

Výsledky měření meze tekutosti ukazují obr. 53 až obr. 55.

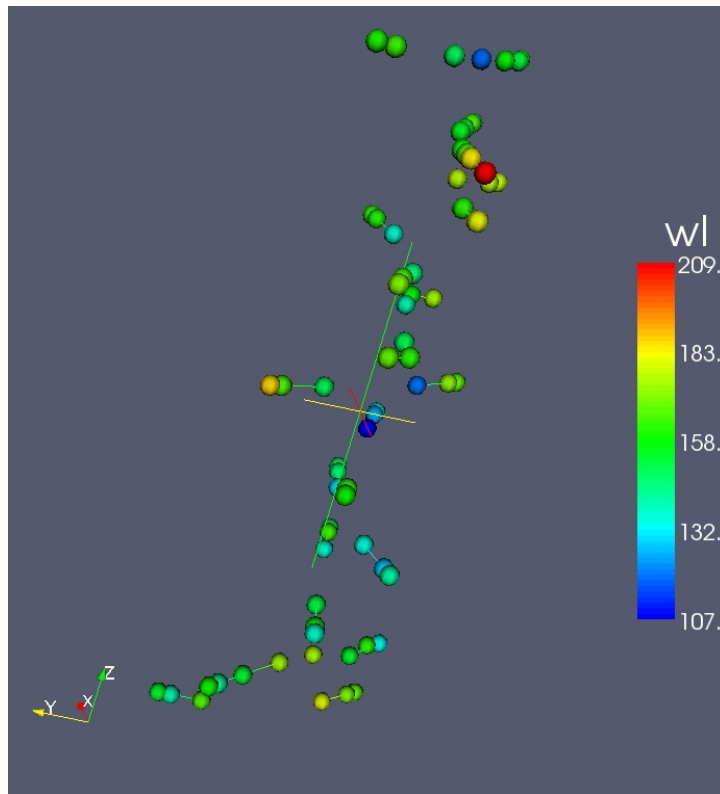
U vybraných vzorků se provádělo i kontrolní měření meze plasticity (w_p). Rozpětí hodnot této meze bylo naměřeno v rozmezí 37,2 % - 44,7 % a odpovídá hodnotám naměřeným v rámci vstupních zkoušek materiálu.

Zjištěné hodnoty meze tekutosti se ve všech případech (kromě jednoho) pohybují nad hodnotou zjištěnou pro původní materiál (nelisovaný). Většina hodnot se dokonce pohybuje výrazně nad úrovní zjištěnou pro nezatížený materiál, který byl pro porovnání slisován a znovu rozdrcen. Tento stav je způsoben strukturálním porušením při lisování a dlouhodobým stykem s vodou, kdy pravděpodobně došlo ke zvětšení specifického povrchu.

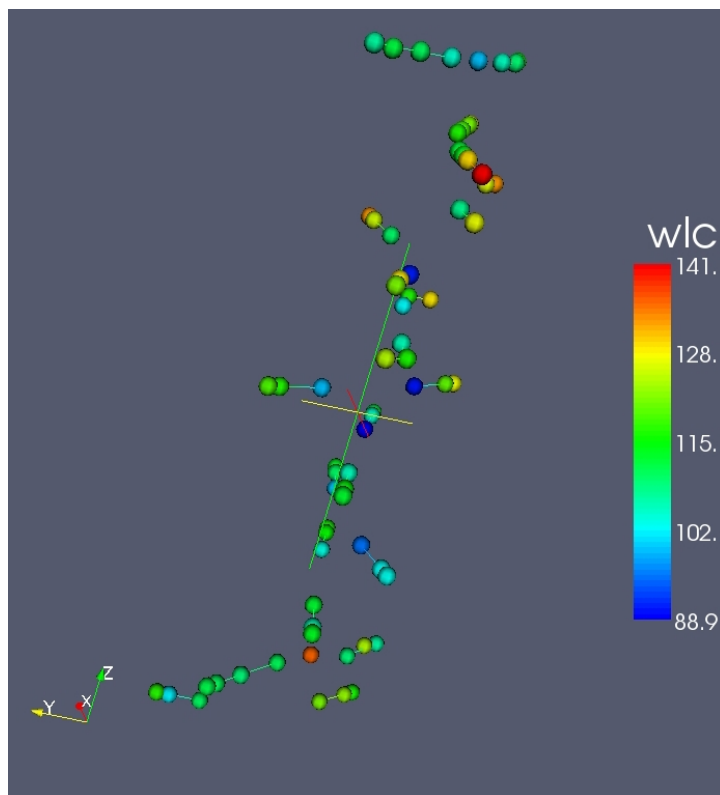
Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že nedošlo k negativním změnám v materiálu z hlediska meze tekutosti.



obr. 53 Mez tekutosti w_L [%] ve zdánlivém řezu



obr. 54 Mez tekutosti w_L [%] ve 3D zobrazení



obr. 55 Mez tekutosti $w_{L-kužel}$ [%] ve 3D zobrazení

3.2. KOROZNÍ VÝZKUM (VŠCHT)

3.2.1. ÚVOD

Tato část závěrečné zprávy shrnuje poznatky dosažené v rámci analýz korozních vzorků získaných při rozebírání experimentu Mock-Up-CZ. Jednotlivé korozní produkty byly identifikovány na základě výsledků Ramanovy spektroskopie a mikrospektroskopie v kombinaci s rentgenovou difrakční analýzou. Morfologie korozních vrstev byla sledována pomocí elektronové řádkovací mikroskopie. Prostřednictvím elektronové mikroanalýzy byly identifikovány příměsové prvky, jejichž vliv na korozní procesy byl taktéž sledován. Vzájemné vztahy různých stanovovaných vlastností i v souvislosti s celkovou mírou koroze byly testovány pomocí chemometricko/statistických metod zpracování dat.

Jedním z faktorů, který nelze zcela vyloučit, je uložení vyhořelého paliva v kontejneru se skrytým defektem vedoucím k předčasnému poškození kontejneru, tj. za dobu kratší než je projektovaná životnost kontejneru. Následkem toho může být proniknutí vody do kontejneru s vyhořelým jaderným palivem ještě v době vysoké aktivity gama a beta zářičů. Může tak být ovlivněn mechanismus koroze materiálů kontejneru i povlaku paliva. Z tohoto důvodu může dojít taktéž k rychlejší degradaci kovových materiálů, protože rychlost procesů probíhajících uvnitř kontejneru je výrazně ovlivněna korozními produkty již vysráženými na povrchu těchto materiálů. Charakter těchto produktů závisí vedle materiálu kontejneru i na složení podzemní vody a ostatních komponentách úložiště (např. bentonitu), stejně tak jako na řadě dalších faktorů (např. teplota, tlak).

Jednotlivé korozní vzorky byly v rámci modelu rozmístěny v experimentální nádobě ve známých hloubkách (od víka nádoby), úhlech a vzdálenostech od středu nádoby a tvořily je ocelové a měděné destičky víceméně pravidelných tvarů nejčastěji o rozměrech 20 x 20 mm. Vzorky byly po odebrání umístěny v PE sáčcích a skladovány v prostředí se stálou teplotou a vlhkostí (chladnička uvnitř klimatizované místnosti).

Pro účely analýzy těchto vzorků byl aplikován přístup kombinující několik analytických technik, které poskytují navzájem se doplňující informace. Navrhované metody a postupy prací při studiu koroze kovových objektů vyjmutých z bariéry a vzorků odebraných z ocelového pláště vycházejí z metodologie analýzy korozních produktů publikované D. Neff a kol. v roce 2004², integrující laserovou Ramanovu spektroskopii (LRS), rentgenovou difraktometrii (XRD), řádkovací elektronovou mikroskopii (SEM) a mikroanalýzu elektronovou mikrosondou (EPMA). Obdobná kombinace analytických metod (LRS, XRD, SEM, EPMA) dále doplněná o hmotovou spektrometrii sekundárních iontů (SIMS) byla též použita pro studium korozních vrstev a ochranných povlaků ocelí a slitin jakožto materiálů rozsáhle používaných v moderních elektrárnách.

Kombinace výše uvedených metod dává ucelenější komplexní popis korozních vrstev na jednotlivých vzorcích odebraných z různých oblastí bariéry a různých částí ocelového pláště, tak aby mohlo dojít též k vyhodnocení souvislostí průběhu koroze s předpokládaným

² Neff D, Reguer S, Bellot-Gurlet L, Dillmann P, Bertholon R. J. Raman Spectrosc. 2004; **35**: 739–745

vlivem teploty, tlaku a vlhkosti v jednotlivých částech bariéry a na různých místech ocelového pláště.

Cíle stanovené v oblasti korozního výzkumu pro vzorky z experimentu Mock-Up-CZ jsou shrnuty do následujících úkolů hodnocení korozního stavu vzorků mědi a oceli umístěných v bariéře a vzorků ocelového pláště.

- Vizuální (optické) hodnocení korozních vrstev ocelových a měděných vzorků zahrnující popis homogenity vrstev, odhad jejich tloušťky a popis zbarvení.
- Identifikace korozních produktů (oxidů, hydroxidů či oxyhydroxidů a hydroxosolí) pomocí laserové Ramanovy spektroskopie a mikrospektroskopie v kombinaci s rentgenovou difraktometrií.
- Morfologický popis korozních vrstev, jak na měděných, tak na ocelových vzorcích metodou řádkovací elektronové mikroskopie.
- Prvková mikroanalýza korozních vrstev pomocí elektronové mikroanalýzy.
- Ucelený popis sady testovaných korozních vzorků s ohledem na jejich umístění v bariéře a se zvláštním zřetelem na jejich vzdálenost od topidla.
- Zjištění vlivů určujících průběh koroze testovaných kovových materiálů.

Vzorky byly studovány jednak makroskopicky pro účely vzájemného porovnání různých vzorků a rovněž tak i mikroskopicky za účelem posouzení vnitřní homogenity dat naměřených v různých místech povrchu každého jednotlivého vzorku.

Pro každý posuzovaný materiál a použitou metodu existuje řada dostupných referentních dat různých korozních produktů. Pro ocelové vzorky byly očekávány především korozní produkty typu goethit (α -FeOOH), lepidocrocit (γ -FeOOH), magnetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3) či maghemit (γ - Fe_2O_3), případně směsné produkty s dalšími stopovými prvky. V případě měděných vzorků jsou v literatuře předpovídány korozní produkty typu antlerit ($\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$), brochantit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$), posnjakit ($\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), atacamit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$), malachit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) a další převážně chloridové, síranové či uhličitanové sloučeniny včetně směsných produktů případných stopových příměsí.

Pro makroskopickou analýzu vzorků Ramanovou spektroskopií byl použit Ramanův spektrometr s Fourierovou transformací využívající Nd/YAG laser s excitací 1064 nm (FT-IR spektrometr EQUINOX 55 s modulem FRA 106/S). Mikroskopická analýza byla provedena Ramanovým analytickým systémem LabRam (Jobin Yvon, Francie), umožňujícím konfokální Ramanovu mikrospektroskopii a mapování povrchů s využitím dvou laserů (He Ne – excitace 633 nm a vícečárový Ar^+ – excitace 488 nm a 514,5 nm).

Na projektu úzce spolupracovala rovněž Laboratoř rentgenové difraktometrie a spektrometrie Centrálních laboratoří VŠCHT (Dr. Maixner). Pro měření difrakčních spekter byl použit difraktometr Philips-Xpert PRO s monochromátorem na sekundárním svazku umožňujícím zlepšení detekčních limitů krystalických fází. Morfologie vzorků a prvkové složení stopových příměsí a adsorbátů byla studována elektronovou mikroskopií a mikroanalýzou v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy Ústavu skla a keramiky

VŠCHT Praha (Doc. Gedeon). Klíčovým přístrojem byl řádkovací elektronový mikroskop (Hitachi S-4700) s EDS a WDS analyzátory (ThermoNoran).

3.2.1.1. Detailní popis vyvinuté a používané metodiky:

Před použitím přístrojových metod bylo provedeno vizuální (optické) hodnocení korozních vrstev jak na ocelových, tak na měděných vzorcích z bariéry, stejně jako na odebraných částech (výřezech) ocelového pláště s využitím digitálního fotoaparátu (3Mpix), optické mikroskopie (objektivy se zvětšením 10x, 20x, 40x a 100x) opatřené CCD kamerou připojenou k počítači, zahrnující popis homogenity vrstev, odhad jejich tloušťky a popis zbarvení. Na základě pořízených fotografií a slovního popisu byly vzorky rozříděny dle pozorované koroze do tříd od slabě až po silně korodované.

FT-Ramanova spektroskopie (makroskopické měřítko)

Klíčovými parametry, které byly při přípravě metodiky testovány, jsou výkon laseru, fokusace excitačního paprsku a doba akumulace (resp. počet kompletních skenů). Testovány byly rovněž dvě hodnoty spektrálního rozlišení (2 cm^{-1} a 4 cm^{-1}). Rozlišení 4 cm^{-1} je pro základní sadu měření zcela dostačující a bylo proto rutinně používáno. Jelikož nebyla pozorována degradace vzorků, byl pro excitaci použit maximální výkon laseru 300 mW. Pro každý vzorek bylo měřeno vždy šest spekter pro tři různé body z každé strany kovové destičky. Průměr excitačního paprsku byl přibližně 1 mm. V naměřených spektrech byla bohužel pozorována jen velmi slabá intenzita pásů Ramanova rozptylu a z tohoto důvodu byla zvolena relativně vysoká doba akumulace odpovídající 12288 skenům (6 hodin) pro jeden jediný bod povrchu. Celková doba měření pro jeden jediný vzorek tak činí minimálně 36 hodin čistého času. Pro relativně složitou identifikaci korozních specií (nízký poměr signál/šum) byla tato metoda ve výsledné komplexní analýze zvolena jako doplňková.

Ramanova spektroskopie (mikroskopické měřítko)

Testovanými parametry pro Ramanovu mikrospektroskopii byly výkon laseru, fokusace excitačního paprsku a doba akumulace. Používané spektrální rozlišení bylo 4 cm^{-1} . Pro každý vzorek je zaznamenáváno 9 spekter pro každou stranu planárního povrchu, tj. celkem 18 spekter. K fokusaci excitačního laserového paprsku a ke sběru rozptýleného záření byl využit mikroskopický objektiv se zvětšením 40x. Při záznamu je tedy analyzována kruhová plocha o průměru cca $1\text{ }\mu\text{m}$ (na rozdíl od kruhové plochy o průměru cca 1 mm při výše uvedené „makro“-analýze), tj. existuje větší pravděpodobnost záznamu lokální mikroheterogenity v povrchové vrstvě metalického podkladu. Při použití excitačního laseru 488 nm o výkonu 20 mW je kvalita spekter vyhovující již při akumulacích řádově v jednotkách minut. Pro vyhodnocení byla proto běžně použita spektra s dobou akumulace 6 minut. Spektra byla pro chemometrické vyhodnocení exportována jako ASCII XY data.

Rentgenová difrakční analýza

Spektra rentgenové difrakce byla proměřena v rozsahu úhlů od 6 do 90 °2Th. Jako generátor byla použita Cu anoda (40 kV a 30 mA). Fixní šířka štěrby byla nastavena na 1 °2Th (detektor X'Ceerator).

Sledováno bylo vždy několik odlišných částí povrchu vzorku, a to vždy z obou stran planárních materiálů. Získat akceptovatelné difraktogramy je poměrně pracné a taktéž jejich vyhodnocení je netriviální vzhledem k překrývajícím se liniím a majoritnímu příspěvku původního metalického materiálu. Difraktogramy byly pro chemometrické vyhodnocení exportovány jako ASCII XY data.

Elektronová mikrospektroskopie

Destičky byly bez povrchové úpravy, tj. tak jak byly dodány po analýze Ramanovou spektroskopií a Rentgenovou difrakcí, vakuově napařeny uhlíkem (při tlaku menším než 10^{-3} Pa) pomocí vakuové napařovačky HBA 1 Carl Weiss, Jena na odhadovanou výslednou tloušťku uhlíkové vrstvy cca 30 nm. Uhlík byl jako vodivá vrstva vybrán záměrně s ohledem na skutečnost, že celá bentonitová bariera byla z důvodu rovnoměrného prostupu tepla sycena grafitickým uhlíkem a jeho přítomnost ve formě deponovaných částic na povrchu metalických vzorků byla tedy vysoce pravděpodobná a nebylo nutné distribuci tohoto specifického depositu studovat. Dalším pozitivem použití uhlíkové vrstvy je jeho jediný velmi úzce ohraničený pás ve spektrech, který proto neruší stanovení ostatních možných deponovaných látek.

Bezprostředně po pokovení byl povrch destiček pozorován pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu FEG-SEM Hitachi S-4700. Pro každý ze čtyř vzorků byla pořízena série fotografií se zvětšením 50x a 1000x, tak aby dokumentovaly morfologii povrchů kovových destiček na μm -ové až mm -ové škále.

Elektronová mikroanalýza

Spektra elektronové mikroanalýzy byla pořízena pomocí EDS spektrometru NORAN. Zpracování spekter a jejich převedení na koncentrace bylo provedeno pomocí komerčního softwaru, jehož základem je korekční metoda ZAF. Ze všech povrchů bylo sejmuto jednak přehledové EDS spektrum při základním zvětšení, které identifikovalo přítomné prvky. Dále byly provedeny analýzy charakteristických morfologických útvarů. Výrazným problémem však byla nedefinovaná geometrie na površích vzorků, které nebyly vždy zcela planární a současně byly ve značné míře pokryty deponovanou vrstvou ulpělého bentonitu. Z tohoto důvodu je nutné považovat výsledky analýzy za kvalitativní až semi-kvantitativní.

Výsledky:

Předkládané výsledky vycházejí z úplné analýzy 28 vzorků převzatých v rámci etap 1 (01/06 – 03/06) a 2 (03/06 – 06/06) projektu Dismantling Mock-Up-CZ. Vzorky byly analyzovány bez jakýchkoliv úprav, tak jak byly předány. Výjimku tvořily vzorky, které byly výrazně překryté ulpělou vrstvou bentonitové bariery, které byly po proměření Ramanovy spektrometrie následně proměřeny znovu po odstranění části ulpělé vrstvy. Odstranění této

vrstvy je nutným krokem pro Rentgenovou difrakční a Elektronovou analýzu, ale představuje částečné odstranění korozních produktů, které pronikají do vrstvy ulpělého bentonitu.

3.2.2. MAKROSKOPICKÁ VIZUÁLNÍ ANALÝZA STUPNĚ KOROZE

V první fázi korozního výzkumu byly všechny dodané vzorky zdokumentovány a fotografovány v makro- i mikroměřítku. Na základě získaných makroskopických a mikroskopických fotografií vybalených vzorků a jejich slovního hodnocení byl každý vzorek klasifikován dle míry koroze do jedné z pěti kategorií: W – slabá, M-W – slabá až střední, M – střední, M-S – střední až silná, S – silná.

Tato hodnocení pak byla převedena do jedné společné tabulky (Tab. 7). Z této tabulky plyne, že minimální míra koroze se týká čtyř ocelových destiček (100032, 100033, 100372, 100373) uložených ve vrstvách nad topným tělesem ve větších vzdálenostech od středu bariéry. Vzorky získané ze srovnatelné hloubky, ale blíže ke středu bariéry (100001, 100374, 100371) jsou již silně zkorodované. Vzorky z větších hloubek jsou převážně silně či středně až silně zkorodované s výjimkou měděného plech (100859), který je slabě až středně zkorodovaný; nicméně jeho poloha v bariéře odpovídá velké vzdálenosti od jejího středu (355 mm). Je patrné, že na míru koroze má vliv vertikální umístění vzorku a vzdálenost od středu bariéry, vliv úhlu není na první pohled zřejmý (v rámci dané hloubky a vzdálenosti od středu bariéry), což pravděpodobně souvisí především s teplotním profilem v bariéře během experimentu Mock-Up-CZ.

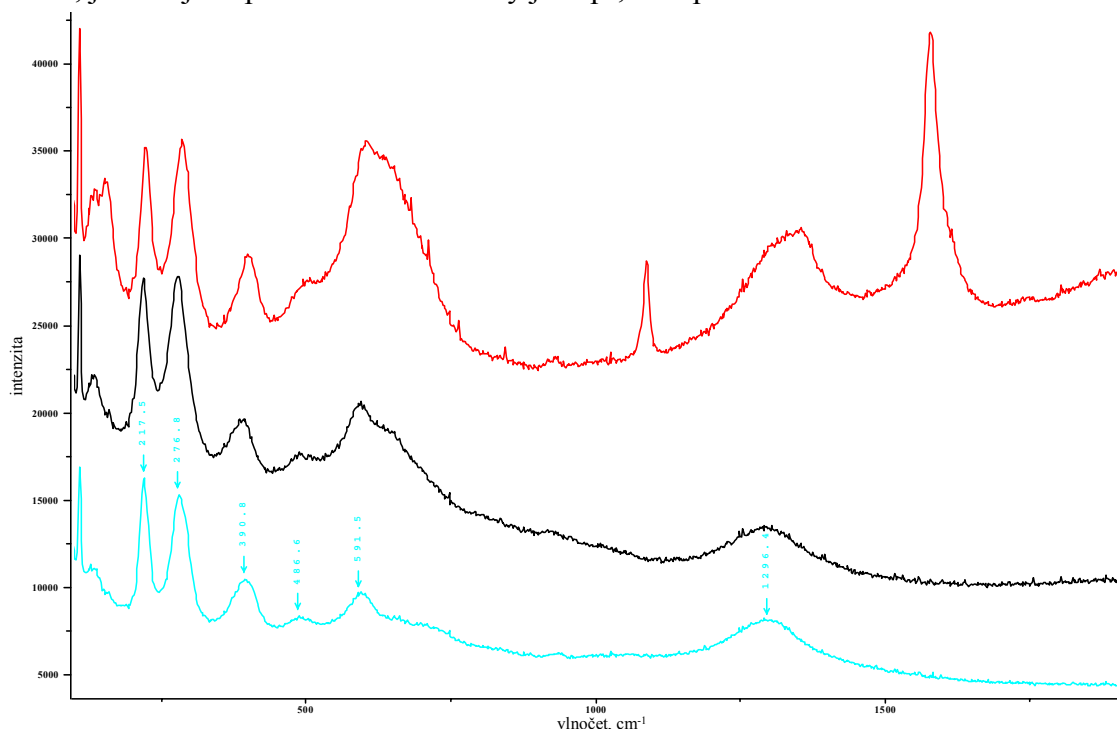
Tab. 7 Přehled vzorků a primární klasifikace stupně koroze

označení vzorku	vzorek	odběr	hloubka	od středu	úhel		makro- vizuálně koroze
CH-000-00-00	100577	525	0	0	0	ústřížek filtru – síťka	M
CH-000-00-00	101378	1306	0	0	0	trubička pro plynopropustnost - zúžené místo	S
CH-000-00-00	101379	1307	0	0	0	trubička pro plynopropustnost	S
CH-000-00-00	101380	1308	0	0	0	trubička pro plynopropustnost	S
CH-000-22-10	100093	65	2	220	328	plech Cu 64	M-S
CH-000-25-02	100032	20	6	250	64	ocelový plech Fe 61	W
CH-000-30-01	100033	21	6	300	53	ocelový plech Fe 66	W
CH-000-16-07	100031	19	7	160	225	Blok s otiskem koroze	S
CH-001-22-03	100001	1	10	220	110	ocelový plech Fe 22	S
CH-001-32-04	100002	2	10	320	135	Plech Cu vyraž. č. 63	S
CH-038-20-04	100374	311	380	200	125	ocelový plech Fe s č. 52	S
CH-038-22-11	100371	302	380	220	337	ocelový plech Fe	S
CH-038-24-03	100375	312	380	240	98	plech Cu 56	M-W
CH-038-31-05	100373	309	380	315	162	ocelový plech Fe 53	W
CH-038-34-10	100372	304	380	340	305	ocelový plech Fe 54	W
CH-120-40-09	101374	1302	1200	400	270	bloky z pláště - 5 kusů	M-S
CH-134-20-04	100858	792	1345	205	120	ocelový plech Fe	S
CH-134-23-02	100856	789	1345	230	85	ocelový plech Fe - půlka	M-S
CH-134-28-02	100854	788	1345	280	85	plech-půlka Cu	M
CH-134-35-05	100859	793	1345	355	150	Plech Cu s číslem 33	M-W
CH-135-19-10	100861	799	1355	195	300	Plech Cu s číslem 34	S
CH-135-36-10	100860	797	1355	360	325	ocelový plech Fe č. 35	S
CH-179-21-09	101102	1027	1790	210	295	plech Cu 24	M
CH-179-24-03	101100	1025	1790	245	93	plech Fe č. 21-půlka s vyvrtáním	S
CH-179-30-02	101098	1024	1790	305	85	Plech Cu 28 - vyraž. číslo 26	S-W
CH-179-34-05	101101	1026	1790	340	150	plech Cu 23 ?	S
CH-179-35-11	101103	1028	1790	350	330	ocelový plech Fe 25	S

3.2.3. RAMANOVA SPEKTROSKOPIE A MIKROSPEKTROSKOPIE

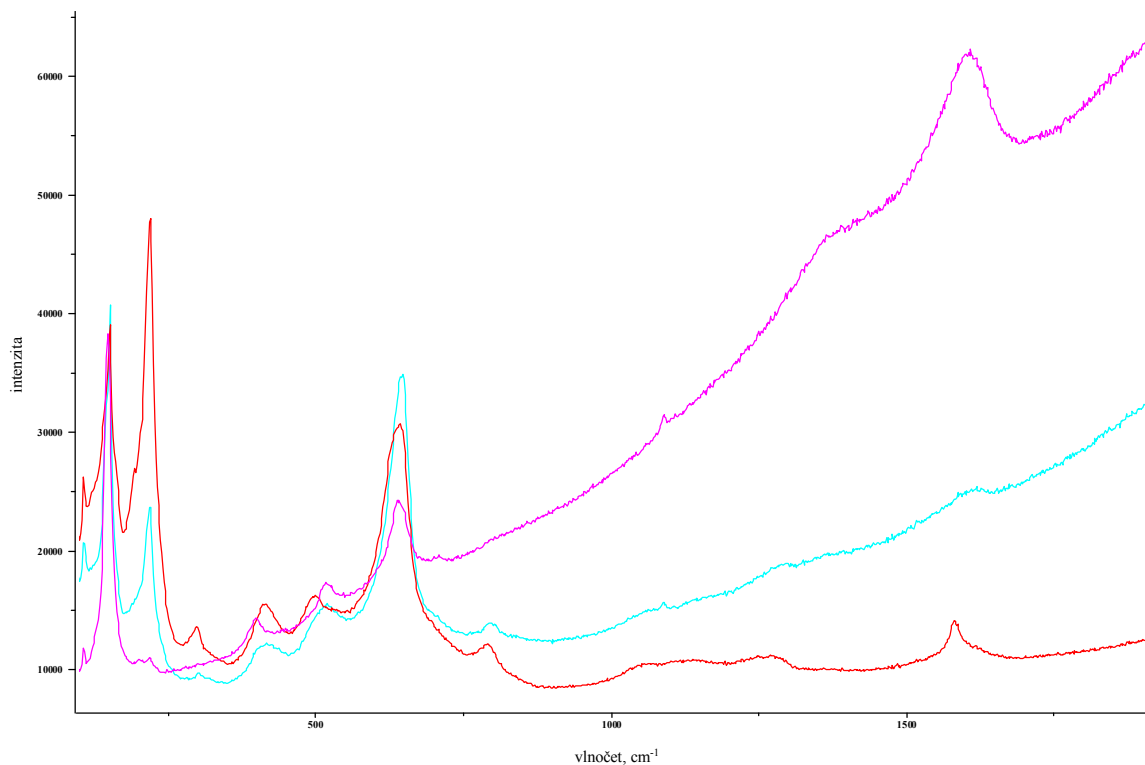
Ve spektrech jednotlivých vzorků jsou zřetelné rozdíly pro různě zvolené body povrchu (obr. 56). Jak je patrné z příloženého obrázku pro zkorodovaný ocelový vzorek, jsou tyto rozdíly dvojího typu. V prvním případě jsou v některých místech zaznamenány pásy, které se v jiných místech vůbec nevyskytují. Takto heterogenně se například objevuje pás okolo 1580 cm^{-1} (patrný v jednom ze třech uvedených příkladových spekter), odpovídající grafitickému uhlíku, tj. grafitické mikročástice jsou nerovnoměrně deponovány na metalickém povrchu. V druhém případě se místo od místa vyskytují sice tytéž pásy ale v odlišných relativních intenzitách. To se v případě zkorodovaných ocelových vzorků týká spektrální oblasti $200\text{ až }800\text{ cm}^{-1}$, kde se projevují pásy různých forem oxidů (příp. oxyhydroxidů) železa. Variabilita relativních intenzit pásů znamená, že se místo od místa mění relativní zastoupení různých oxidických forem, tj. různých produktů koroze a dále také deponovaných složek pocházejících z inženýrské bariéry.

Obdobné efekty jako pro ocelové vzorky jsou pozorovány i pro vzorky měděné (obr. 57), kde se opět vedle korozních produktů mědi projevují v různých místech povrchu vzorků různě intenzivně pásy grafitického uhlíku, v některých případech však nezanedbatelně amorfizovaného. U některých vzorků jsou totiž pásy odpovídající uhlíku jednak zřetelně rozšířené, jednak jsou patrné charakteristiky jak sp^2 , tak sp^3 uhlíku.



obr. 56 MikroRamanova spektra ze třech různých bodů ocelového vzorku 100001 (bez matematických úprav)

– výkon 20 mW , průměr ze 3 akumulací po 120 s pro každé spektrum (6 minut na spektrum)

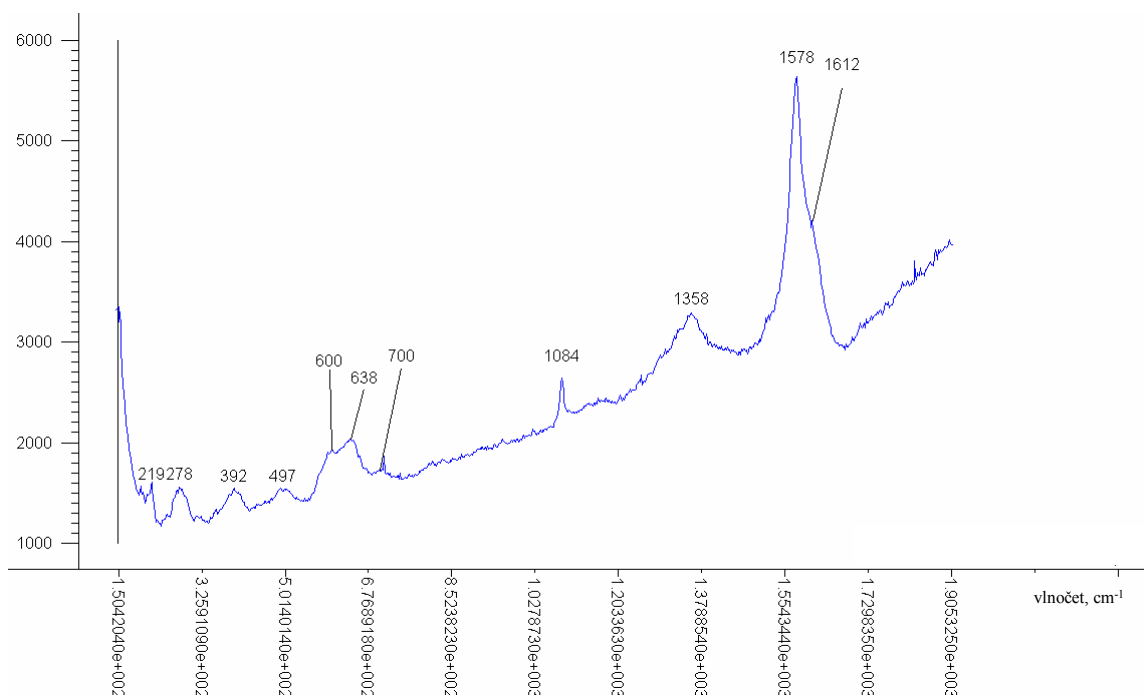


obr. 57 MikroRamanova spektra ze třech různých bodů měděného vzorku 100861 (bez matematických úprav)

– výkon 20 mW, průměr ze 3 akumulací po 70 s pro každé spektrum (3,5 minuty na spektrum)

Pro účely určení hlavních korozních produktů byla vypočtena průměrná Ramanova spektra/difraktogramy korozních vrstev pro vzorky obou zkoumaných kovových materiálů (měď a ocel). Rozborem průměrného spektra získaného pro ocelové vzorky (obr. 58) byly zjištěny vibrační pásy při vlnočtech udaných v tabulce (Tab. 8).

Rozborem spektra byl určen jako majoritní korozní produkt "Hematite" ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Kromě něj lze taktéž usuzovat na přítomnost oxohydroxo- formy železa "Goethite" a "Lepidocrocite", ale jejich zastoupení je menšinové. Většina zkoumaných vzorků obsahuje taktéž adsorbovaný "Calcite" (CaCO_3), přičemž nelze vyloučit ani směsný produkt "Calcite/Siderite". Dominantním uhlíčanem je však dle RTG analýzy "Calcite". Ve značném množství je na povrchu řady ocelových vzorků deponován grafitický uhlík.

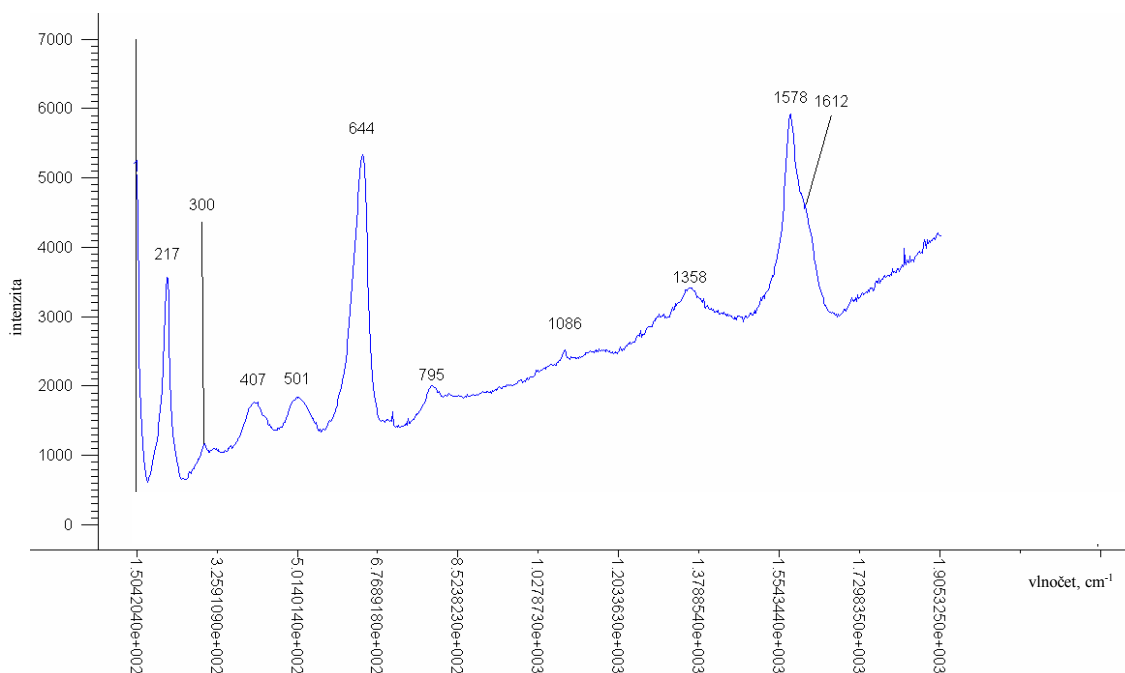


obr. 58 Průměrné spektrum Ramanova rozptylu pro ocelové vzorky

Tab. 8 Přiřazení jednotlivých vibračních pásů průměrného spektra ocelových vzorků (potvrzené, pravděpodobné, možné)

vlnocet (cm ⁻¹)	přiřazení
219	Hematite Fe₂O₃(220-225 s)
278	Hematite (287-293 s), Lepidocrocite γ-FeOOH(257), Goethite α-FeOOH(300), Calcite (~280)
392	Hematite Fe ₂ O ₃ (398), Goethite α-FeOOH(386,393 s)
497	Ilmenit FeTiO ₃ {Geikielite MgTiO ₃ } (490), Hematite Fe ₂ O ₃ (496-501)
600	Hematite Fe₂O₃(550-650{730} br/group)
638	γ-Fe ₂ O ₃ (640)
700	Maghemite (690), Chromite FeCr ₂ O ₄ (680), Ilmenit FeTiO ₃ {Geikielite MgTiO ₃ } (720), Montmorillonite (705), Goethite α-FeOOH (680 br), Calcite CaCO ₃ (704)
1084	Siderite FeCO ₃ (1084-1088), Calcite CaCO₃(1088)
1358	Graphite (1370 br) , Hematite (1300 - second order),
1578	Graphite C (1583)
1612	C, H ₂ O

Analyzováno bylo rovněž spektrum (obr. 59) získané průměrováním spekter měděných vzorků a byly učiněny následující závěry (Tab. 9):



obr. 59 Průměrné spektrum Ramanova rozptylu pro měděné vzorky

Tab. 9 Přiřazení jednotlivých vibračních pásů průměrného spektra měděných vzorků (potvrzené, pravděpodobné, možné)

vlnočet (cm ⁻¹)	přiřazení
217	Cuprite Cu₂O (218 s) , <i>Antlerite Cu₃[(OH)₄ SO₄](215 vw)</i>
300	<i>Tenorite CuO (290-300 m-s, 345 w-m)</i> , <i>Antlerite Cu₃[(OH)₄ SO₄](297 w)</i> ,
407	<i>Eriochalcite CuCl₂.2H₂O(405)</i> , <i>Antlerite (417 w)</i>
501	Cuprite Cu₂O (495) , <i>Antlerite (506 m)</i> ,
644	Cuprite Cu₂O (638) , <i>Antlerite (630 m)</i> , <i>Tenorite CuO (630 br)</i>
795	<i>Antlerite (788 w)</i> ,
1086	Calcite CaCO₃(1088)
1358	<i>Graphite (1370 br)</i>
1578	Graphite C (1583)
1612	<i>C, H₂O</i>

Jako majoritní korozní produkt mědi byl jednoznačně určen "Cuprite" (Cu₂O). Lze rovněž usuzovat na přítomnost minerálu "Tenorite" (CuO), ale v minoritním zastoupení. Vyloučit nelze ani minerál "antlerite", avšak jeho výskyt je poměrně málo pravděpodobný. Stejně jako v případě ocelových vzorků i na mědi je výrazně deponován "Calcite", ale ve zřetelně menší míře než u vzorků oceli. Výrazná je naopak opět deponice grafitického uhlíku.

3.2.4. RENTGENOVÁ DIFRAKTOMETRIE

V souladu s Ramanovou spektrometrií jsou vedle samotných korozních produktů identifikovány v difraktogramech depozity z bentonitové bariéry. Evidentní je opět výskyt grafitického uhlíku. Dále pak byla identifikována výrazná přítomnost křemene a uhličitanů (Ca, Fe, Mg, Mn). Grafitický uhlík i křemen pocházejí pravděpodobně z bentonitové bariéry, zatímco výskyt uhličitanů bude dán nejspíše působením granitické vody.

Srovnáním analýz měděných a ocelových vzorků bylo dále zjištěno, že daleko více jsou uhličitaný patrné na ocelových vzorcích v porovnání se vzorky měděnými. (Tab. 10)

Tab. 10 Identifikované specie z jednotlivých průměrných difraktogramů

označení vzorku	vzorek	odběr	specie
CH-001-32-04	100002	2	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), FeOOH (Goethite), Kaolinite, Illite
CH-000-15-08	100018	11	SiO ₂ , (Mn Fe)CO ₃ (Rhodochrosite/Siderite)
CH-000-16-07	100031	19	FeOOH (Goethite), Fe ₂ O ₃ (Hematite)
CH-000-25-02	100032	20	Fe, C, Illite
CH-000-30-01	100033	21	Fe, C, Kaolinite, Illite
CH-000-22-10	100093	65	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Cu ₂ SO ₄
CH-038-22-11	100371	302	(Ca Mg Fe)CO ₃ , MgFe ₂ O ₄ (Magnesioferrite), Fe ₂ O ₃ (Hematite), C, SiO ₂ , MnCO ₃ (Rhodochrosite)
CH-038-34-10	100372	304	Fe, C, Illite
CH-038-24-03	100375	312	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Muscovite
CH-000-00-00	100577	525	Fe, C, Illite
CH-134-28-02	100854	788	Cu, C
CH-134-23-02	100856	789	Fe, C, Fe ₂ O ₃ (Hematite), CaCO ₃ , SiO ₂ , Muscovite
CH-134-20-04	100858	792	C, (Mg Ca)CO ₃ , (Mn Ca)CO ₃ , Illite
CH-134-35-05	100859	793	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Phlogopite
CH-135-36-10	100860	797	(Mg Ca)CO ₃ , Muscovite, SiO ₂ , CaCO ₃
CH-179-30-02	101098	1024	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Kaolinite, Phlogopite
CH-179-24-03	101100	1025	Fe, C, Fe ₂ O ₃ (Hematite), MnCO ₃ (Rhodochrosite), SiO ₂ , FeCO ₃ (Siderite), Muscovite
CH-179-34-05	101101	1026	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Kaolinite, Phlogopite
CH-179-21-09	101102	1027	Cu, C, Cu ₂ O (Cuprite), Kaolinite, Illite,
CH-179-35-11	101103	1028	CaCO ₃ (Calcite), CaCO ₃ (Aragonite), SiO ₂ , Muscovite
CH-120-40-09	101374	1302	Fe ₃ O ₄ (Magnetite), Fe ₂ O ₃ (Hematite), C
CH-000-00-00	101378	1306	FeOOH (Goethite), Fe ₂ O ₃ (Hematite)
CH-000-00-00	101379	1307	FeOOH (Goethite), Fe ₂ O ₃ (Hematite), C
CH-000-00-00	101380	1308	FeOOH (Goethite), Fe ₂ O ₃ (Hematite), CaCO ₃ (Calcite)

K prezentovaným výsledkům je nutné doplnit, že jednoznačná identifikace deponovaných jílových hornin není prakticky možná, jelikož polohy difrakčních maxim jednotlivých hlinito-křemičitanových nerostů jsou prakticky shodné. Proto je většinou uváděn pouze ten nejpřesněji popisující nalezené pásy, tedy ten nejpravděpodobnější.

3.2.5. ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE A MIKROANALÝZA

Z výsledků analýzy elektronovou mikroskopií vyplývá, že většina korozních produktů vystupuje z roviny kovové destičky a prorůstá do okolního prostředí. Takto jsou většinou k metalickému povrchu pevně navázány vrstvy tvořené směsí korozních produktů a bentonitu. V některých případech byla takováto vrstva natolik silná a nerovnoměrná, že znemožňovala relevantní analýzu rentgenovou difrakční analýzou a elektronovou mikrospektroskopií a musela být mechanicky odstraněna.

Stanovené prvkové složení vzorků je shrnuto do následující tabulky (Tab. 11).

Tab. 11 Identifikované prvkové složení (kvalitativně) u jednotlivých vzorků, Tučně uvedeno obohacení neodpovídající standardnímu složení bentonitu

označení vzorku	vzorek	odběr	identifikované prvky
CH-001-32-04	100002	2	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K) *vysoce homogenní
CH-000-16-07	100031	19	<u>bentonit</u> (Si, Al, Fe , Ti, Mg, Ca, K) *vysoce nehomogenní
CH-000-25-02	100032	20	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), S, Ni, Cr
CH-000-30-01	100033	21	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), Cr, Ni
CH-000-22-10	100093	65	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), S, Cl
CH-038-22-11	100371	302	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), S, Cl
CH-038-34-10	100372	304	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), Mn
CH-038-24-03	100375	312	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), P
CH-000-00-00	100577	525	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), Na, Cr, Ni
CH-134-28-02	100854	788	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K)
CH-134-23-02	100856	789	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), Na, S, Mn, P
CH-134-20-04	100858	792	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe , Ti, Mg, Ca , K), Na, Mn
CH-134-35-05	100859	793	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), S
CH-135-36-10	100860	797	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), Mn
CH-179-24-03	101100	1025	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca , K), Na, Mn, S
CH-179-34-05	101101	1026	<u>Cu</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), P, S, Cl
CH-179-35-11	101103	1028	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), Mn, S
CH-000-00-00	101378	1306	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K), Cl
CH-000-00-00	101379	1307	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K)
CH-000-00-00	101380	1308	<u>Fe</u> , bentonit (Si, Al, Fe, Ti, Mg, Ca, K)

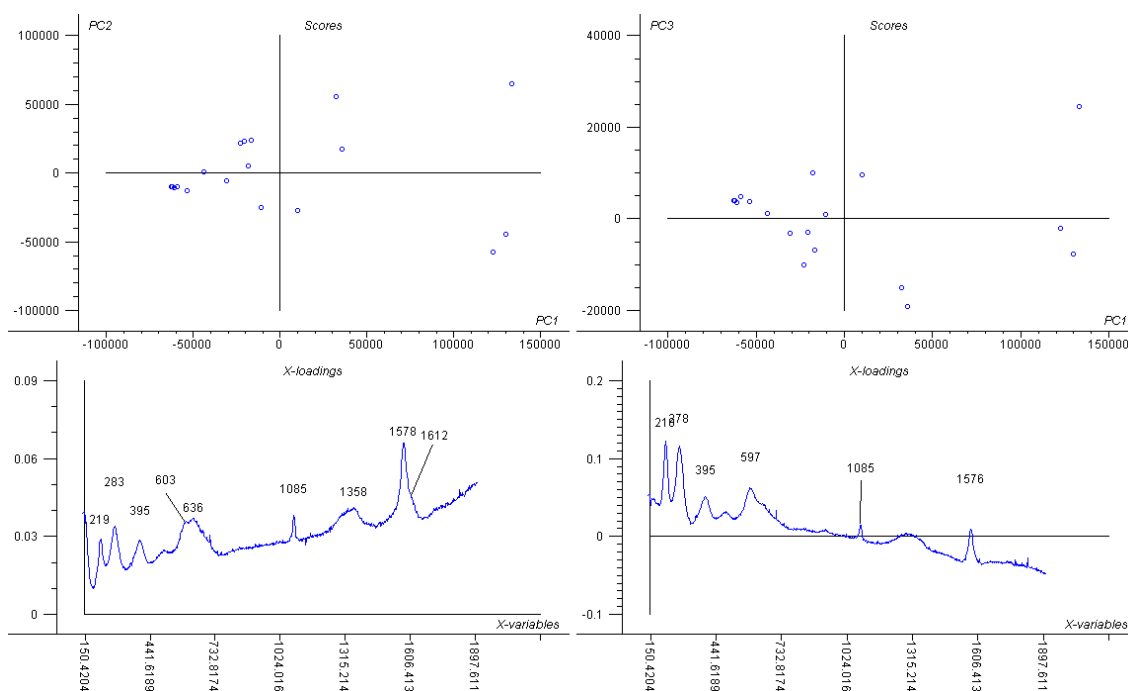
U některých vzorků je patrné evidentní obohacení především o Mg a Ca. To může být důsledek depositů z granitické vody či se může jednat o důsledek transformace složek bentonitu.

3.2.6. STATISTICKO-CHEMOMETRICKÉ VYHODNOCENÍ DAT

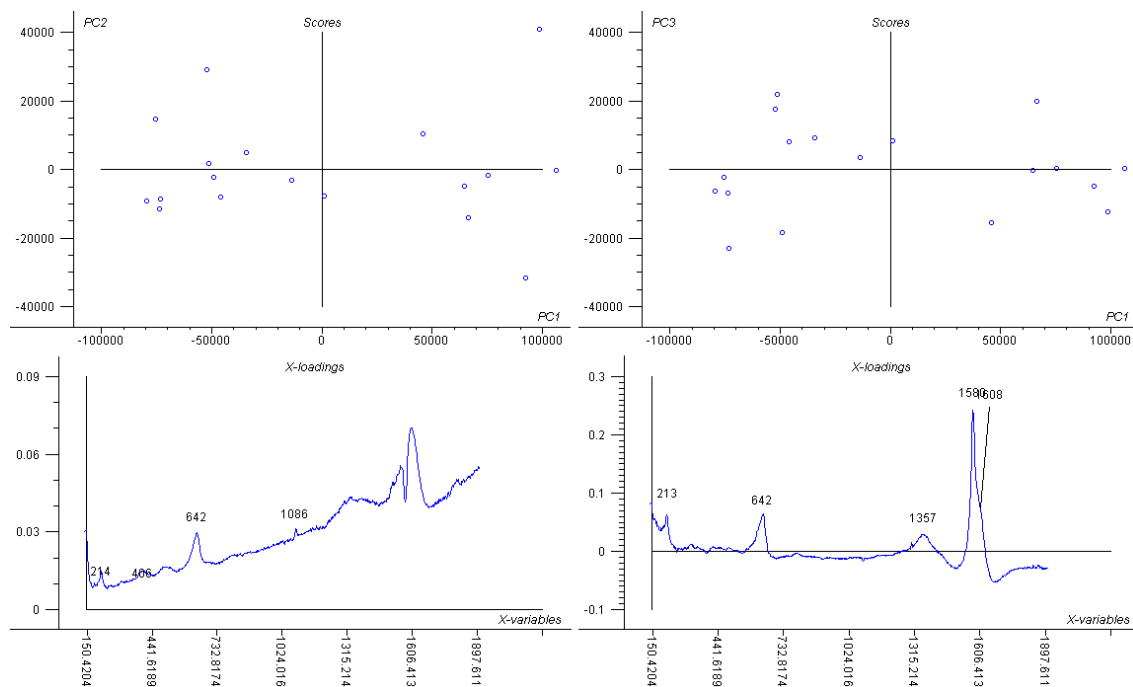
Posouzení rovnoměrnosti korozních procesů

Pro účely posouzení rovnoměrnosti korozních procesů u jednotlivých vzorků byla naměřená série Ramanových spekter pro každý jednotlivý vzorek podrobena analýze hlavních komponent. Z výsledků analýzy (obr. 60 a obr. 61) vyplývá, že data měřená pro měděné vzorky jsou vcelku rovnoměrně rozprostřena okolo středu PCA modelu pro daný analyzovaný vzorek, zatímco data měřená pro ocelové vzorky jsou rozmístěna evidentně nerovnoměrně a lze v tomto případě pozorovat jistou strukturu dat.

Tato skutečnost ukazuje na vzájemné odlišnosti spektrálních dat získaných v rámci analýzy jednotlivých ocelových vzorků, tj. na větší heterogenitu korozní vrstvy u jednotlivých vzorků oceli než u jednotlivých vzorků mědi.

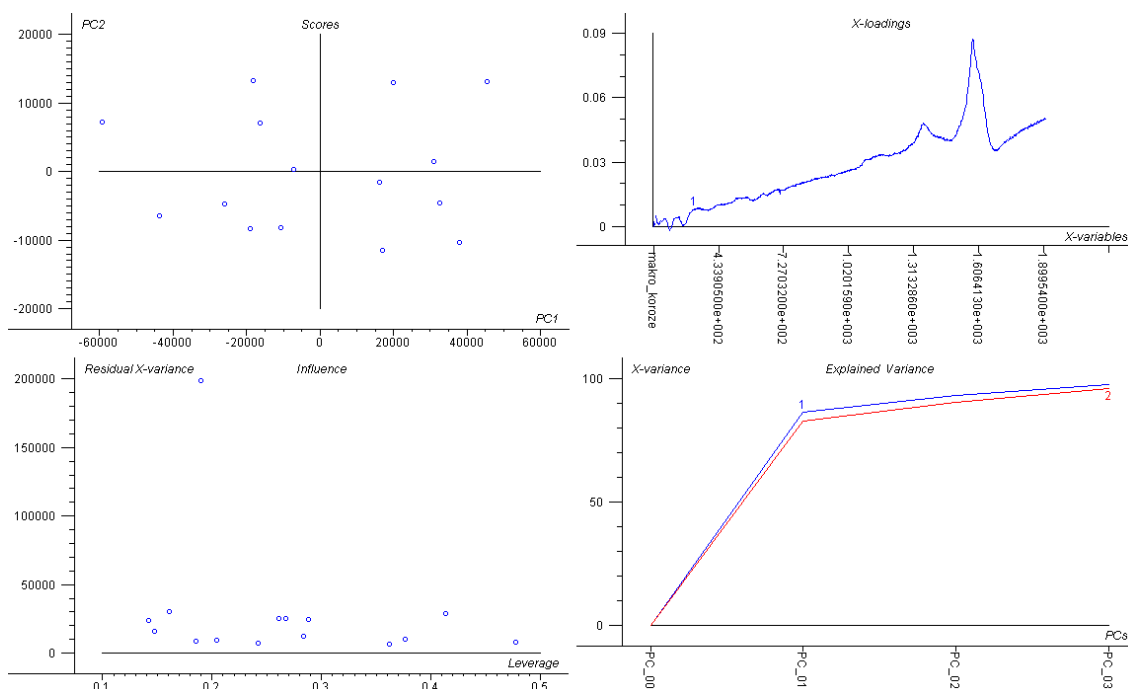


obr. 60 Výsledek analýzy hlavních komponent pro Ramanova spektra vzorku 100001 (plně korodovaná ocelová destička z vrchní části)

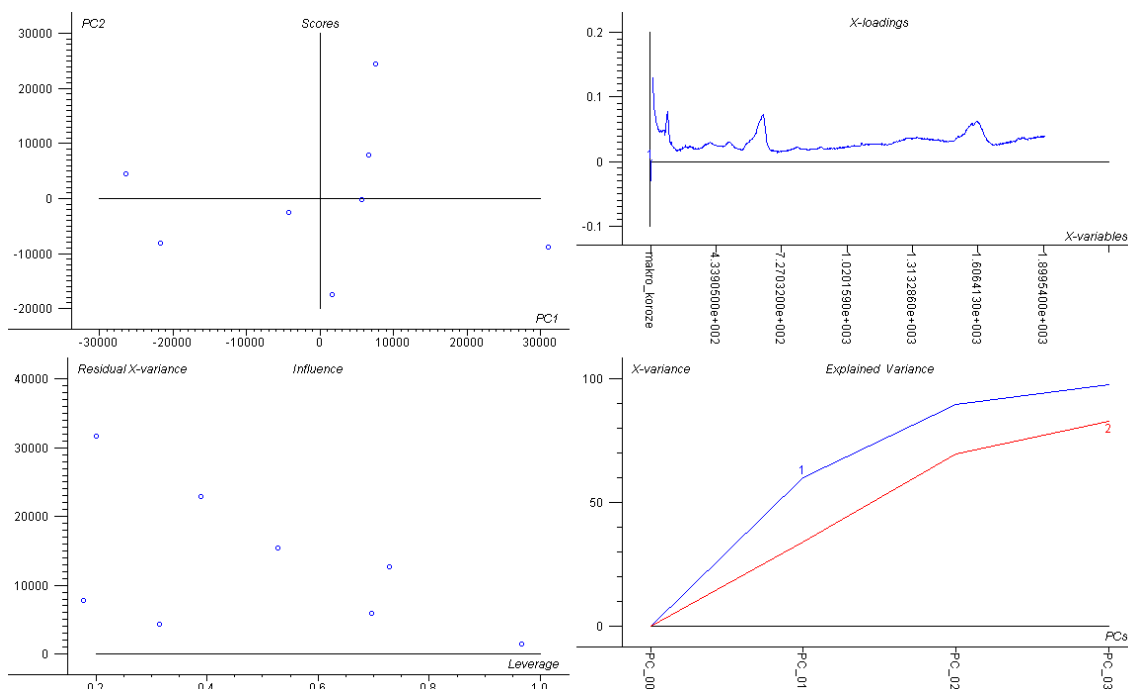


obr. 61 Výsledek analýzy hlavních komponent pro Ramanova spektra vzorku 100002 (plně korodovaná měděná destička z vrchní části)

Další chemometrická analýza byla provedena za účelem porovnání distribuce (variability) vzorků v rámci souborů měděných nebo ocelových vzorků. Pro účely této analýzy byla za základ PCA analýzy použita průměrná spektra z jednotlivých vzorků. Na obr. 62 a obr. 63 se ukazuje, že variability jednotlivých datových souborů jsou co do rovnoměrnosti distribuce v hlavních dimenzích víceméně srovnatelné (částečná nerovnoměrnost měděných vzorků je dána jejich celkovým menším počtem), avšak pro případ měděných vzorků ve zřetelně omezeném rozsahu hodnot první hlavní komponenty (viz interval -30000 až 30000 v hodnotách první hlavní komponenty pro měděné vzorky oproti rozsahu -60000 až 60000 pro ocelové vzorky).



obr. 62 Výsledek PCA analýzy souboru průměrných Ramanových spekter ocelových vzorků



obr. 63 Výsledek PCA analýzy souboru průměrných Ramanových spekter měděných vzorků

Tato skutečnost dokumentuje jednoznačně vyšší podobnost spektrálních dat získaných pro měděné vzorky, na rozdíl od vzorků ocelových. To svědčí o menších rozdílech, jak v míře koroze, tak v charakteru korozní vrstvy pro vzorky měděné než pro vzorky ocelové. Z hlediska hodnocení makrokoroze byly měděné vzorky v průměru méně korodované než vzorky ocelové, nicméně u ocelových vzorků byla pozorována širší paleta míry koroze

od prakticky nekorodovaných materiálů až k silně korozně narušeným vzorkům. Tj. i z hlediska hodnocení makrokoroze byla pozorována menší variabilita u vzorků mědi než u vzorků oceli.

Z provedených analýz se proto jeví měď jako vhodnější materiál z hlediska průběhu korozních procesů než použitá ocel. Je však třeba vzít v úvahu skutečnost, že bylo po rozebrání experimentu dodáno zřetelně menší množství měděných vzorků než ocelových, což může negativně ovlivnit relevantnost učiněných závěrů ze statisticko-chemometrické analýzy.

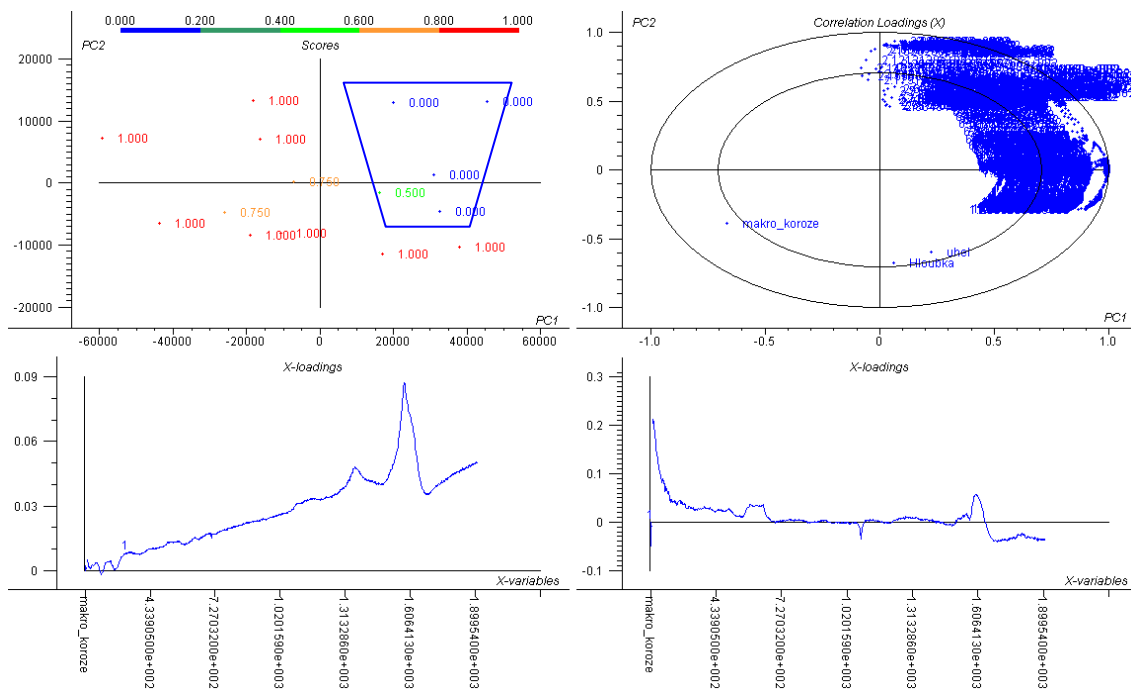
3.2.7. KOMPLEXNÍ VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT, HLEDÁNÍ SOUVISLOSTÍ

Srovnáním výsledků prvkové analýzy (z elektronové mikroskopie a mikroanalýzy) s úrovní makroskopicky hodnocené koroze můžeme pro ocelové vzorky dospět k předpokladu, že úroveň koroze do značné míry ovlivňuje množství chromu (niklu) obsaženého v oceli. U většiny slabě až středně korodovaných ocelových vzorků (3 z 5) bylo detekováno nemalé množství chromu. Naopak u silně korodovaných vzorků se přítomnost chromu(niklu) neprokázala. Bohužel však předpoklad vychází z pozitivní analýzy pouze dvou planárních vzorků a jednoho doplňkového vzorku (ocelová síťka) a nelze na něj tedy pohlížet jako na definitivní závěr a to i přes to, že byl potvrzen chemometrickou analýzou.

Vysvětlení přítomnosti, resp. nepřítomnosti, chromové příměsi v jednotlivých ocelových vzorcích nelze v rámci dismantlingu provést. K popisu tohoto jevu by bylo třeba chemicky analyzovat již původní čistou ocel před jejím umístěním do experimentu Mock-Up-CZ. Stejný problém se týká i nerovnoměrnosti ostatních legovacích příměsí. Tato mohla vzniknout chemickými vlivy v průběhu experimentu, ale stejně tak mohla být i vlastností původní použité oceli. (Původní vzorky materiálů vkládaných do experimentu Mock-Up-CZ nejsou k dispozici.)

Dalším krokem chemometrické analýzy spektrálních dat je snaha vyhledat vztah mezi spektrálními daty a polohami vzorků v bentonitové bariéře. Za účelem posouzení možných vlivů polohy na míru koroze odebraných vzorků byla sestavena datová sada obsahující pro jednotlivé vzorky kromě měřených spektrálních dat také údaje o jejich poloze v rámci bentonitové bariéry (hloubka, vzdálenost od středu a úhel). Analýza hlavních komponent potvrdila, že měřená data jsou významně v korelaci se stupněm koroze vzorků hodnoceným v makroskopickém měřítku a částečně jsou rovněž v korelaci s polohou v bariéře (obr. 64, obr. 65). Z hlediska stupně koroze v makroměřítku je však vliv polohy v bariéře pouze částečný.

Korelace spektrálních dat s významnými nespektrálními vlastnostmi je shrnuta v tabulce (Tab. 12):



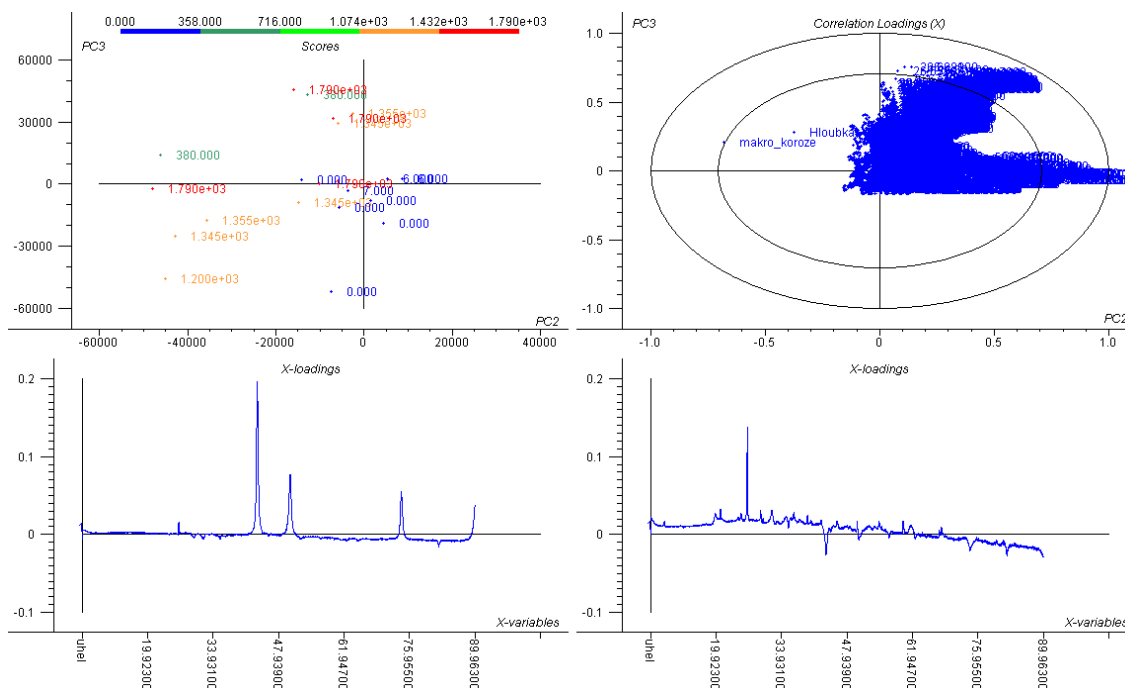
obr. 64 Výsledek PCA analýzy průměrných spekter Ramanova rozptylu pro ocelové vzorky. Vyznačen vliv stupně koroze na distribuci vzorků. (0,000 – W; 0,500 – M; 0,750 – M-S; 1,000 – S)

Tab. 12 Korelace spektrálních dat s vybranými vlastnostmi (ocelové vzorky)

korelační koeficienty-kalibrační a validační		
vlastnosti	XRD spektra	Ramanova spektra
teplota **	~*	0.67 0.55
vlhkost **	0,80 0,68	~*
makro_koroze	0.88 0.79	0.79 0.61
vzdálenost od středu	0,70 0,51	0,60 0,45
hloubka	0,68 0,41	0,68 0,45

* spektrální data nevykazují korelaci s danou nespektrální vlastností
** pouze odhad korelační závislosti vzhledem k různé vzájemné poloze vzorků a čidel

Z tabulky korelačních koeficientů je evidentní, že obě prezentované spektrální metody se vzájemně doplňují v popisu jednotlivých vlivů, a zároveň jsou ve shodě s makroskopickým hodnocením koroze. Relativně nejhorší korelace hodnot se spektrálními daty je pro hloubku uložení vzorku v bariéře, což způsobuje, že se jednotlivé zóny prolínají a předpověď vlastností je tak značně ztížena (obr. 65)



obr. 65 Výsledek PCA analýzy průměrných RTG-difrakčních spekter pro ocelové vzorky. Vyznačen vliv hloubky uložení na distribuci vzorků. (číselné hodnoty u barevně zvýrazněných bodů představují údaj o hloubce uložení vzorku)

V Ramanových spektrech na ocelových korozních vzorcích se více projevují pásy oxidických produktů koroze než pásy depozitů, z čehož zřejmě vyplývá korelace Ramanových spekter s teplotou. V datech ze RTG-difrakční analýzy se výrazně projevují depozity, především ve formě uhličitánů, které pocházejí pravděpodobně z granitické vody, a to pravděpodobně vysvětluje korelaci RTG-difraktogramů s vlhkostí.

3.3. BAKTERIOLOGICKÝ VÝZKUM (MU BRNO)

3.3.1. ÚVOD

Z hlediska dlouhodobé stability bentonitového pufru, použitého v rámci fyzikálního modelu Mock-Up-CZ, bylo třeba také posoudit možný vliv působení mikroorganismů. Z tohoto hlediska patří mezi nejvýznamnější skupiny mikroorganismů (i) acidofilní železo a síru oxidující bakterie, (ii) anaerobní bakterie redukující sírany a (iii) mezofilní heterotrofní mikroorganismy. První skupina bakterií dokáže vytvářet silně oxidační prostředí, ve kterém dochází k rychlé oxidaci všech materiálů, které jsou oxidace schopny. V přírodním prostředí jsou jejich hlavním substrátem sulfidy, v technogenním prostředí pak různé konstrukční materiály. Vedlejším produktem jejich působení je silné okyselení prostředí, které by mohlo významně měnit základní mechanismus dlouhodobé transformace bentonitového substrátu. Druhá skupina mikroorganismů je schopna redukovat sírany až na sulfán s následným vznikem sulfidů. V případě jejich přítomnosti pak může docházet ke vzniku galvanických článků s konstrukčními materiály a tak k akceleraci koroze. Relativně nejméně nebezpečnou skupinou je třetí skupina heterotrofních mikroorganismů.

V rámci 1. a 2. fáze mikrobiologického studia bentonitu z experimentu Mock-Up-CZ bylo spolehlivě prokázáno, že bentonitový substrát není osídlen ani acidofilními železo a síru oxidujícími bakteriemi, ani anaerobními sulfát redukujícími bakteriemi. Naopak bylo zjištěno druhově i početně překvapivě vysoké zastoupení mezofilních heterotrofních mikroorganismů. Proto se třetí fáze mikrobiologického výzkumu soustředila na jejich detailní druhovou charakteristiku včetně využití metod molekulární genetiky sekvencováním genu 16S rRNA a na odhad jejich možného vlivu na stabilitu bentonitového substrátu a konstrukčních materiálů.

3.3.2. ODBĚR A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ

3.3.2.1. Odběr vzorků

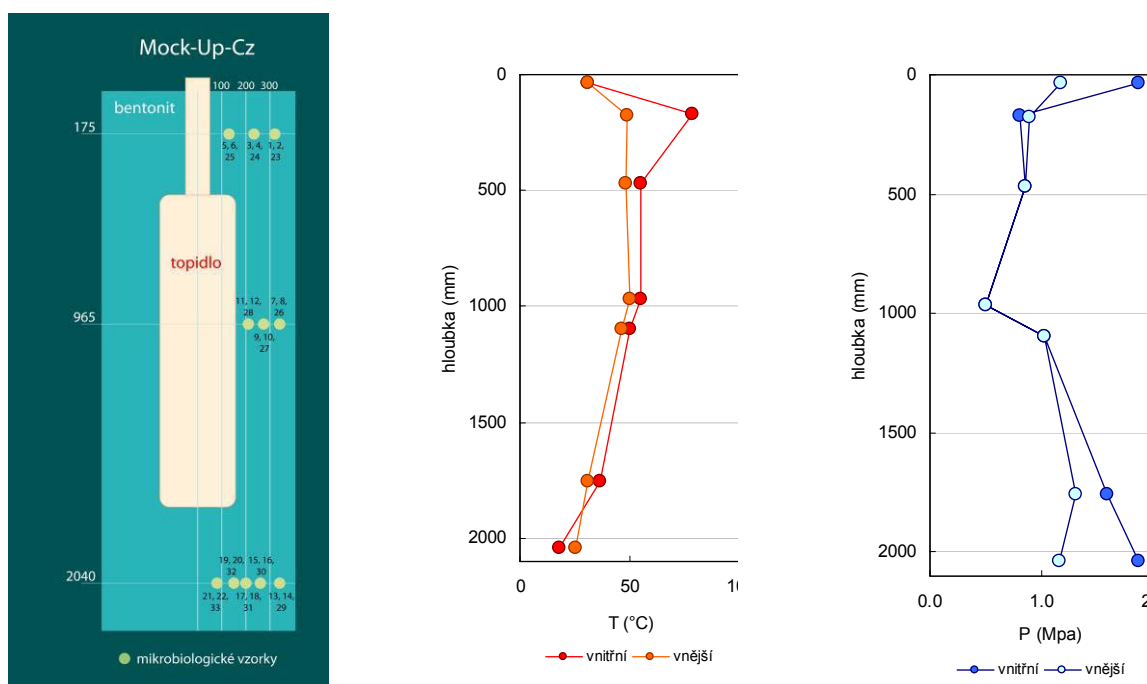
V rámci bakteriologického výzkumu byly odebrány a zahrnuty do dalšího zpracování vzorky z následujících hloubkových úrovní fyzikálního modelu Mock-Up-CZ: 35, 175, 965 a 2040 mm. Celkem se jedná o 11 odběrových míst, ze kterých bylo odebráno 33 vzorků – v každém odběrovém místě byly odebrány tři vzorky na tři sady mikrobiologických zkoušek. Bezprostředně po odhalení příslušné vrstvy modelu bylo z plánované pozice odebráno sterilní lžičkou kolem 100 g vzorku a vloženo do sterilní vzorkovnice. Vzorkovnice byly uloženy do chladničky a do dalšího zpracování uchovány při teplotě 4 °C. Přehled všech zpracovaných vzorků spolu s jejich pozicí je uveden v následující tabulce (Tab. 13).

Tab. 13 Přehled vzorků odebraných z fyzikálního modelu Mock-Up-CZ, které byly zpracovány při mikrobiologických výzkumech.

pořadí	číslo vzorku	číslo odběru	hmotnost (g)	hloubka (mm)	úhel (°)	vzdálenost od středu (mm)
1	100202	178	90	170	45	320
2	100203	178	87	170	45	320
3	100205	179	83	170	45	235
4	100206	179	66	170	45	235
5	100208	180	76	175	45	130
6	100209	180	71	175	45	130
7	100682	622	287	965	230	340
8	100683	622	287	965	230	340
9	100685	623	313	965	230	275
10	100686	623	313	965	230	275
11	100688	624	294	965	230	210
12	100689	624	294	965	230	210
13	101224	1153	100	2040	160	340
14	101225	1153	100	2040	160	340
15	101227	1154	100	2040	160	260
16	101228	1154	100	2040	160	260
17	101230	1155	100	2040	160	200
18	101231	1155	100	2040	160	200
19	101233	1156	100	2040	145	150
20	101234	1156	100	2040	145	150
21	101236	1157	100	2040	150	80
22	101237	1157	100	2040	150	80
23	100204	178	77	170	45	320
24	100207	179	75	170	45	235
25	100210	180	79	175	45	130
26	100684	622	287	965	230	340
27	100687	623	313	965	230	275
28	100690	624	294	965	230	210
29	101226	1153	100	2040	160	340
30	101229	1154	100	2040	160	260
31	101232	1155	100	2040	160	200
32	101235	1156	100	2040	145	150
33	101238	1157	100	2040	150	80

3.3.2.2. Zpracování vzorků

Vzorky lichého pořadí z řady 1–22 byly zpracovávány postupem pro identifikaci acidofilních železo a síru oxidujících bakterií a anaerobních bakterií redukujících síru, vzorky se sudým pořadím byly zpracovávány postupem vhodným pro identifikaci aktinomycet a heterotrofních organismů (vždy se jedná o stejné odběrové místo). Vzorky 23–33 byly v navazující řadě použity pro detailní charakterizaci heterotrofních mikroorganismů.



obr. 66 Pozice a pořadová čísla vzorků, které byly odebrány z fyzikálního modelu Mock-Up-CZ pro mikrobiologický výzkum (vlevo). Vertikální profil teplot a tlaků ve fyzikálním modelu pro vnitřní a vnější řadu vzorků (vpravo).

Mezofilní acidofilní bakterie oxidující síru a železo

Kultivační média

Pro kultivaci bakterií byla použita následující média:

Médium K9

3g $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_2$, 0.1g KCl, 0.5g K_2HPO_4 , 0.5g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.01g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 44.2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Počáteční pH 1,9.

Sírné médium

0.2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 3 g KH_2PO_4 , 0.5 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 0.127 g CaCl_2 , 10 g S. Počáteční pH v rozmezí 3 až 4.

Kultivace

Mezofilní acidofilní sírné bakterie oxidující železo

10 g vzorku bylo vloženo do 50 ml sterilního media K9. Kultivace probíhala na třepačce ve 100 ml baňkách při 28 °C. Byla sledována produkce Fe(III) UV absorpcí při 300 nm.

Mezofilní acidofilní sírné bakterie oxidující železo

Kultivace probíhala na třepačce ve 100 ml baňkách. Jako indikátor biooxidace síry bylo sledováno pH kombinovanou skleněnou elektrodou (Radiometer) a izotachoforeticky tvorba síranů.

Heterotrofní mikroorganismy

Pro kultivace heterotrofních mikroorganismů byl použit následující postup:

- sterilně bylo odebráno 0,1 g materiálu a homogenizováno v 1 ml fyziologického roztoku, a to ve dvou nezávislých opakováních
- z těchto suspenzí bylo provedeno standardní ředění 1:10 a připraveny ředění 10^{-1} a 10^{-3}
- z příslušného neředěného vzorku a ze dvou připravených ředění od tohoto vzorku byl proveden opakovaný výsev (200 μ l suspenze vzorku/Petriho miska) na čtyři kultivačně-izolační média (při teplotách 30 °C a 45 °C; po dobu 24 až 72 hodin)
- k primoizolaci aktinomycet a heterotrofních prokaryot byl použit Plate Count Agar (Oxoid), Nutrient Agar (Merck), BHI Agar (HiMedia), Tryptone Soya Agar (Oxoid)
- morfologicky odlišné kolonie byly odpíchnuty metodou křížového roztěru a výsledkem bylo získání „čistých“ kultur mikroorganismů (pro případné další experimenty zabezpečeny konzervací při -70 °C)
- čisté kultury byly masivně naočkovány na Blood Agar Base (Oxoid) a z takto narostlé kultury byly naočkovány fyziologické a biochemické testy použité pro jednotlivé skupiny mikroorganismů (dle SOP používaného v CCM)

3.3.3. VÝSLEDKY

3.3.3.1. Identifikace přítomnosti mikroorganismů

Mezofilní acidofilní sírné bakterií oxidujících síru a železo

Po kultivaci na specifických půdách nebyla zaznamenána žádná bakteriální oxidace Fe(II) nebo síry. Vlastní vzorky vykazují silnou tendenci k alkalizaci prostředí, což je nepříznivé zejména pro biooxidaci železa. Pro ověření předchozích výsledků byly kultivační pokusy s celou sadou vzorků opakovány s negativním výsledkem.

Protože byly opakované kultivační pokusy na všech vzorcích negativní, bylo upuštěno od detailního studia měření aktivity tohoto druhu bakterií.

Anaerobní bakterie redukující sírany a aktinomycety

V úvodních kultivačních pokusech nebyla zaznamenána žádná bakteriální aktivita, která by způsobovala redukcí přítomných síranů. Po pilotních vzorcích byly ověřeny všechny odebrané vzorky. Nebyla zaznamenána přítomnost tohoto druhu bakterií. Pro ověření předchozích výsledků byly kultivační pokusy s celou sadou vzorků opakovány s negativním výsledkem.

Negativní výsledky identifikace vedly k tomu, že bylo upuštěno od detailního měření aktivity tohoto druhu mikroorganismů.

Mezofilní heterotrofní mikroorganismy

Úvodní kultivační pokusy ukázaly vysokou aktivitu heterotrofních mikroorganismů ve všech vzorcích, přehled identifikovaných mikroorganismů je uveden v následné tabulce (Tab. 14).

Tab. 14 Souhrnné výsledky identifikace heterotrofních mikroorganismů.

číslo vzorku	číslo izolátu	význačná charakteristika	skupina/identifikace
100204	a	sporulující	streptomycéta
	b	růžovočervená	G+ kok
100207	a	sporulující	bacil
	b	sporulující	bacil
	c	sporulující	vláknitá houba (plíseň)
	d	sporulující	streptomycéta
100210	a	sporulující	bacil
	b	sporulující	bacil
100684	a	žluté	G+ tyčky
	b	sporulující	streptomycéta
100687	a	růžové	G+/- tyčky
	b	žluté	G- tyčky
	c	sporulující	streptomycéta
100690	a	růžové	G+/- tyčky
	b	nažloutlé	G- tyčky
101226	a	sporulující	bacil
	b	sporulující	bacil
	c	sporulující	bacil
	d	sporulující	bacil
101229	a	žluté	G+ tyčky
	b	sporulující	bacil
	d	růžové	G+/- tyčky
101232	a	sporulující	bacil
	b	sporulující	bacil
101238	a	žluté	G+ tyčky
	c	sporulující	bacil
101235	a	sporulující	bacil
	b	sporulující	bacil
	c	sporulující	bacil

Základní mikrobiologický rozbor 11 vzorků bentonitového pufru byl proveden na pracovišti České sbírky mikroorganismů PřF MU v roce 2006; pro vyloučení chyby při primoizolaci byl tento rozbor prováděn ve dvou nezávislých opakováních.

Pracovní postup použitý pro izolace a kultivace a tyto izolace byly cíleně zaměřeny na heterotrofní, mezofilní prokaryotní organizmy. Celkem bylo tímto způsobem ze všech vzorků izolováno 29 rozdílných kultur mikroorganismů s druhově dominantním zastoupením grampozitivních bakterií, kterých bylo celkem 20 izolátů. Gramnegativní bakterie reprezentovaly pouze 4 izoláty (ale ve velkých hodnotách CFU!) a stejný počet tvořily izoláty aktinomycét. Poslední izolát (vzorek 100205) nebyl prokaryotní organizmus, ale zástupce domény Eucarya a jednalo se o vláknitou houbu rodu *Penicillium*. Všechny významné izoláty byly zabezpečeny kryokonzervací v hlubokomrazicím boxu při -70°C pro další plánované experimenty (fenotypová identifikace, studium hydrolytických vlastností aj.).

Šest izolátů z celkového souboru 29 kmenů izolovaných v roce 2006 a 2007 se nepodařilo identifikovat (do druhu či rodu) a pro vyloučení jejich možného patogenního účinku byla u této skupiny provedena v roce 2007 podrobná klasifikace spočívající ve stanovení fenotypových vlastností i fylogenetického postavení pomocí sekvencování genu pro 16S rRNA. Vyhodnocení těchto analýz umožnilo komplexní charakteristiku biodiverzity prokaryotních mikroorganismů osídlujících bentonitový materiál.

3.3.3.2. Kvantitativní analýza aktivity heterotrofních mikroorganismů

Na základě předchozích předběžných kultivačních pokusů byl proveden detailnější mikrobiologický rozbor všech 11 odebraných vzorků. Heterotrofními mikroorganismy byly nejvíce osídleny vzorky 100683 a 100686 ze střední části fyzikálního modelu s vysokým počtem prokaryotních mikroorganismů i při ředění 10^{-3} . Naopak nejméně kolonizované byly vzorky 101228, 101237 z nejhlubších částí modelu (v počtech okolo 10 CFU při ředění 10^{-1}) a to grampozitivními sporulujícími i nesporulujícími tyčkami. Z 29 izolovaných kmenů mikroorganismů jich 20 patřilo do skupiny sporulujících (15 kmenů bacilů, 4 streptomycéty a 1 vláknitá houba [plíseň]) a jejich přežití ve vyšetřovaném materiálu je pravděpodobně způsobeno termorezistencí spór. Z identifikace a klasifikace těchto izolátů je zřejmá rozsáhlá hydrolytická aktivita řady izolátů sporulujících grampozitivních tyček; některé z nich byly prokázány ve vysokých počtech.

Zbývajících devět izolátů netvořilo spóry, avšak v sedmi případech se opět jednalo o grampozitivní organismy a pouze dva izoláty (5b, 6b) patřily do skupiny gramnegativních nefermentujících tyček. Evidentní je dominantní zastoupení grampozitivních bakterií, které tvoří téměř 9/10 izolátů získaných z bentonitového materiálu.

Izolace tak širokého spektra rozmanitých mikroorganismů, v řadě případů ve vysokých počtech, je překvapující. Z toho vyplývá, že bentonitový materiál může působit na některé

mikroorganismy ochranně/konzervačně (či dokonce umožňuje jejich růst), podle výsledků se zdá, že i u sporulujících mikroorganismů musí jít také o přežívání vegetativních buněk v tomto materiálu, tedy nejen spór. Široké zastoupení heterotrofních bakterií také ukazuje, že bentonit obsahuje dostatečné množství biodostupných zdrojů uhlíku a dusíku.

Ačkoliv se analyzovaný bentonitový pufr jevil jako „mikrobiologicky“ naprosto nevhodný substrát, tak překvapivě nebyl zjištěn žádný neosídlený vzorek bentonitu, ale naopak všechny vzorky dávaly pozitivní záchyt mikroorganismů, i když s rozdílným spektrem a hustotou. Nejvyšší počty osídlení bakteriemi vykazovaly vzorky 100687 ($2,4 \times 10^5$ CFU v 0,1 g bentonitu) a 100684 ($2,2 \times 10^5$ CFU v 0,1 g bentonitu) a u vzorku 100687 se jednalo téměř výhradně o gramnegativní bakterie. Poměrně vysoké zastoupení bakterií vykazovaly vzorky 101235 ($3,8 \times 10^3$ CFU v 0,1 g) a byly to výhradně sporulující bakterie; 100690 ($3,3 \times 10^3$ CFU v 0,1 g; opět gramnegativní bakterie); 100207 ($2,2 \times 10^3$ CFU v 0,1 g); 100204 ($1,2 \times 10^3$ CFU v 0,1 g) a 101232 ($1,0 \times 10^3$ CFU v 0,1 g). O řád nižší zastoupení mikroorganismů jsme zjistili ve vzorcích 100210 a 101226 (6×10^2 CFU v 0,1 g resp. 7×10^2 CFU v 0,1 g bentonitu). Nejméně osídleny, a to zhruba 10^2 CFU/0,1g byly vzorky 101229 a 101238.

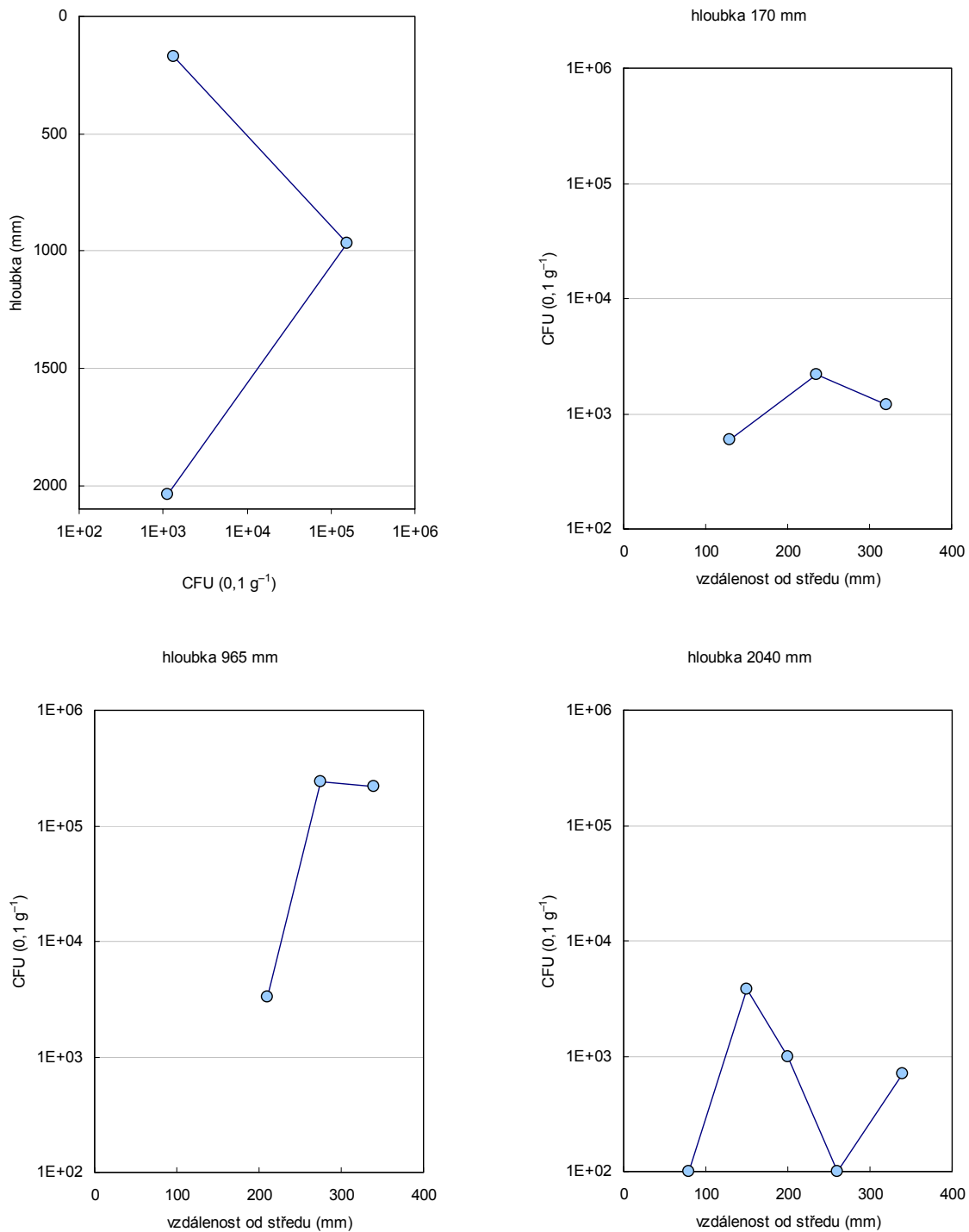
Značně nerovnoměrné osídlení bentonitového pufru mikroorganismy bylo překvapujícím zjištěním, a proto byly vybrané izoláty grampozitivních i gramnegativních bakterií testovány za účelem jejich identifikace i detailní klasifikace biochemických a fyziologických vlastností. Potvrzení fenotypové identifikace bylo u vybraných významných izolátů bakterií provedeno molekulárně genetickou metodou, a to sekvencováním genu pro 16S rRNA (realizováno formou servisní služby pracovištěm Molecular Diagnostic Center, Orihuela, Španělsko).

Výsledky měření aktivity heterotrofních mikroorganismů jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 15). Ukazuje se, že nejvyšší zastoupení heterotrofních mikroorganismů je ve střední části kontejneru se střední teplotou kolem 50 °C a nejnižším tlakem (kolem 0,5 MPa).

Tab. 15 Souhrnné výsledky identifikace heterotrofních mikroorganismů.

číslo vzorku	číslo izobátu	CFU 10 ⁻¹ na PCA	CFU 10 ⁻³ na PCA	význačná charakteristika	skupina/identifikace
100203	1a	108	-	sporulující	streptomycéta
	1b	7	-	růžovočervená	G+ kok
100206	2a	127	-	sporulující	bacil
	2b	35	-	sporulující	bacil
	2c	48	-	sporulující	vláknitá houba (plíseň)
	2d	12	-	sporulující	streptomycéta
100209	3a	26	-	sporulující	bacil
	3b	33	-	sporulující	bacil
100683	4a	-	220	žluté	G+ tyčky
	4b	2	-	sporulující	streptomycéta
100686	5a	-	218	růžové	G+/- tyčky
	5b	-	6	žluté	G- tyčky
	5c	-	15	sporulující	streptomycéta
100689	6a	320	-	růžové	G+/- tyčky
	6b	6	-	nažloutlé	G- tyčky
101225	7a	65	-	sporulující	bacil
	7b	2	-	sporulující	bacil
	7c	3	-	sporulující	bacil
	7d	1	-	sporulující	bacil
101228	8a	2	-	žluté	G+ tyčky
	8b	3	-	sporulující	bacil
	8d	4	-	růžové	G+/- tyčky
101231	9a	48	-	sporulující	bacil
	9b	50	-	sporulující	bacil
101237	10a	8	-	žluté	G+ tyčky
	10c	4	-	sporulující	bacil
101234	11a	16	-	sporulující	bacil
	11b	280	-	sporulující	bacil
	11c	82	-	sporulující	bacil

PCA – Plate Count Agar
 PDA – Potato Dextrose Agar
 CFU – colony forming units



obr. 67 Průměrný počet identifikovaných jednotek vytvářejících kolonie ve vertikálním profilu fyzikálního modelu Mock-Up-CZ (vlevo nahoře; počet jednotek na 0,1 g bentonitu). Počet jednotek tvořících kolonie v příčných profilech na třech hloubkových úrovních modelu: v hloubce 170, 956 a 2040 mm (vpravo nahoře a spodní řádek).

Příčina rozdílu dvou řádů v kvantitativním zastoupení heterotrofních mikroorganismů mezi horní a spodní částí experimentální nádoby na jedné straně a střední částí nádoby na straně druhé, není na první pohled zřejmá. Vzhledem k tomu, že se i v příčných profilech pohybuje zastoupení organismů v hodnotách kolem 10^3 CFU v 0,1 g bentonitu a vysoké zastoupení je charakteristické pouze pro dva vzorky ze střední polohy ve vnější části nádoby, je pravděpodobné, že se jedná o lokální „kontaminaci“ při získávání zdrojového materiálu v přírodním prostředí nebo při zpracování bentonitu na tvárnice.

3.3.3.3. Detailní identifikace kultivovatelných heterotrofních bakterií

Izolace a identifikace kultur mikroorganismů byla zaměřena na potvrzení či vyloučení přítomnosti patogenních mikroorganismů a na záchyt mikroorganismů s vysokou metabolickou aktivitou, která by mohla mít např. negativní korozivní účinky na obalový materiál. Vzhledem k identifikovanému spektru bakterií se u všech izolátů přesvědčivě jedná o původní mikroflóru kolonizující bentonitový pufr a vylučujeme možnost kontaminace bentonitového pufru z lidského zdroje při odebírání vzorků nebo jejich zpracování.

Identifikace a klasifikace grampozitivních heterotrofních izolátů

Grampozitivní bakterie představovaly druhově nejrozmanitější složku mikroorganismů izolovaných z bentonitu a byly přítomny ve všech 11 vzorcích, ale jejich počty ve vzorcích nedosahovaly takových hodnot, jako u gramnegativních izolátů. Nejpočetnější z této skupiny grampozitivních izolátů byly sporulující bakterie přítomné v osmi z jedenácti testovaných vzorků. Tyto sporulující bakterie byly identifikovány jako *Bacillus lautus*, *Bacillus mycoides*, *Bacillus amyloliquefaciens*, *Bacillus badius* a *Bacillus megaterium*. U všech izolátů sporulujících bakterií byla prokázána silná hydrolytická aktivita vůči řadě substrátů (např. kasein, DNA, škrob, eskulin, ONPG, tyrosin aj.); kmeny měly také výrazné proteolytické vlastnosti (hydrolyza želatiny). Jako substrát pro získání uhlíku a energie slouží těmto sporulujícím izolátům několik desítek (!) cukrů a cukerných alkoholů, což bylo testováno na komerční soupravě API 50 CH obsahující padesát cukerných zdrojů uhlíku.

Spolehlivost fenotypové identifikace reprezentativních zástupců izolovaných kultur (viz tab. III: 2b – vz. č. 100206, 3a – vz. č. 100209, 7b – vz. č. 101225) byla ověřena sekvencováním 16S rDNA a touto metodou byly také určeny dva neidentifikované izoláty (4a – vz. č. 100683, 7d – vz. č. 101225). Na základě sekvencování byl izolát 2b – vz. č. 100206 reidentifikován jako *Bacillus licheniformis* (původní identifikace jako *Bacillus amyloliquefaciens*) a izoláty 3a – vz. č. 100209 i 7b – vz. č. 101225 byly reidentifikovány jako *Paenibacillus lautus* (původně nebyl izolát 3a – vz. č. 100209 druhově identifikován; izolát 7b – vz. č. 101225 byl nesprávně identifikován jako *Bacillus badius*). Kmen *Paenibacillus lautus* s označením 3a byl deponován v CCM pod přírůstkovým číslem CCM 7497. U izolátu 4a – vz. č. 100683 bylo sekvencováním potvrzeno taxonomické zařazení do rodu *Arthrobacter*; druhý neidentifikovaný izolát označený 7d – vz. č. 101225 byl

sekvencováním zařazen jako zástupce rodu *Sporosarcina*. Je tedy zřejmé, že izoláty z bentonitu vykazovaly atypické vlastnosti znesnadňující fenotypovou identifikaci a molekulárně genetická analýza byla přínosem pro jejich správné taxonomické zařazení.

Značná diverzita izolovaných druhů grampozitivních bakterií svědčí o jejich širokém rozšíření v bentonitovém pufru. Nejpočetnější populaci grampozitivních bakterií reprezentoval nesporulující žlutě pigmentující izolát 4a – vz. č. 100683 ($2,2 \times 10^5$ CFU v 0,1 g materiálu). Ačkoliv převažující část grampozitivních izolátů tvořily bakterie produkující endospory, tak vzhledem k dosaženým počtům CFU musí být v bentonitovém pufru přítomny nejen endospory, ale i metabolicky aktivní, tedy rostoucí, vegetativní buňky.

Identifikace a klasifikace gramnegativních bakterií

Gramnegativní bakterie byly prokázány pouze ve třech vzorcích, jako výrazná dominantní složka vystupovaly ve dvou vzorcích, a to 623 (izolát 5a, 5b) a 624 (izolát 6a, 6b). V malých počtech se nacházely i u vzorku 1154 (izolát 8d). Rodová i druhová identifikace kmenů 5b a 6b byla neúspěšná a vzhledem k dosaženým počtům izolátů i nízké biochemické aktivitě bylo u těchto kultur ponecháno označení na úrovni „gramnegativní nefermentující tyčky“. Izoláty 5a, 6a a 8d reprezentovaly morfologicky odlišnou (růžový pigment) a současně nejvíce početnou populaci ve třech vzorcích, a zmíněné izoláty byly biochemicky poměrně aktivní. Na základě fenotypové biotypizace se ani tyto kmeny nepodařilo identifikovat, a proto u nich bylo provedeno sekvencování 16S rDNA, na jehož základě byly tyto izoláty spolehlivě zařazeny jako bakteriální druh *Methylobacterium adhaesivum*. Tyto izoláty *M. adhaesivum* reprezentovaly nejpočetnější izolované bakterie ze vzorků bentonitu. Obecně se metylobakterie nacházejí v prostředí, jako je půda, prach, sladká voda, jezerní sedimenty, na povrchu listů, ve vzduchu a jako kontaminanty na různých produktech.

M. adhaesivum je teprve nedávno popsána (v roce 2006) metyloτροφní bakterie z rozvodů pitné vody ve Španělsku, a to na základě pouze jednoho izolovaného kmene. Obecně to jsou gramnegativní aerobní tyčky s pozitivní ureázovou aktivitou a schopné využívat metanol jako zdroj uhlíku; naše izoláty na rozdíl od popisu druhu hydrolyzovaly škrob po 7denní kultivaci. V buňkách všech tří izolátů metylobakterií byly pozorovány vakuoly se zásobní látkou, které připomínaly tvorbu spor. Vzhledem k tomu, že byl doposud na celém světě k dispozici pouze jeden izolát z výše uvedeného popisu druhu *M. adhaesivum*, tak byl kmen z tohoto rozboru (5a = CCM 7500) patřící k druhu *M. adhaesivum* uložen v CCM pro pokrytí druhové variability, neboť CCM slouží jako veřejná servisní sbírka s mezinárodní působností.

Streptomycéty v bentonitovém pufru

Identifikace půdních streptomycét izolovaných z bentonitového pufru nebyla prováděna, neboť v ČR není žádné pracoviště, které by tuto identifikaci na úroveň druhu provedlo na odpovídající úrovni. Výskyt streptomycét ve vyšetřovaném materiálu nebyl nijak vysoký a jejich přítomnost je zřejmě dána přežíváním spor v bentonitu. Těmito sporami musel

být kontaminován již výchozí materiál a spory přežily díky jejich odolnosti k vysoké teplotě a metabolické inaktivitě spor. Vzhledem k poměrně dlouhé růstové době streptomycét, např. oproti gram pozitivním sporulujícím izolátům, nepředpokládáme jejich výrazný vliv jako biotické složky na bentonitový pufr.

4. ZÁVĚR

4.1. GEOTECHNICKÝ VÝZKUM

Výsledky geotechnického výzkumu bentonitové bariéry experimentu Mock-Up-CZ přinesly tyto poznatky:

1. Po výšce experimentu byla převážně naměřena vyšší hodnota vlhkosti v místě, které se nacházelo na okraji experimentální nádoby (nejdále od topidla). Největší hodnota vlhkosti (tj. 59,43 %) byla naměřena v povrchové vrstvě.
2. Hodnoty ze všech teploměrů byly po celou dobu měření ovlivňovány okolní teplotou v laboratoři resp. vždy příslušným ročním obdobím. Dlouhodobý trend naměřených hodnot byl takový, že se teplota v bentonitové bariéře snižuje směrem od topidla.
3. Rozložení suché objemové hmotnosti sleduje konstrukční uspořádání experimentu. Celkově lze konstatovat, že došlo k přiblížení objemové hmotnosti zásypu a lisovaných tvárnic.
4. Pro primární propustnost se naměřené hodnoty pohybují v řádech 10^{-13} až 10^{-12} a v řádu 10^{-13} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] pro propustnost u vzorků upravených na referenční objemovou hmotnost.
5. Naměřené hodnoty bobtnacího tlaku se pohybují v rozsahu od 2,1 do 5,1 MPa. Rozložení hodnot nevykazuje spojitost s tepelným gradientem uvnitř experimentu.
6. Ve smyslu tepelných charakteristik výsledky neukazují na degradaci materiálu.
7. Zjištěné hodnoty meze tekutosti se pohybují nad hodnotou zjištěnou pro původní materiál. Většina hodnot se dokonce pohybuje výrazně nad úrovní zjištěnou pro nezatížený materiál, který byl pro porovnání slisován a znovu rozdrcen.

Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že nedošlo k negativním změnám v materiálu z hlediska geotechnických vlastností. Zkoumaný materiál se tedy jeví vhodným pro použití v inženýrské bariéře hlubinného úložiště radioaktivních odpadů.

4.2. KOROZNÍ VÝZKUM

1. Bylo provedeno vizuální hodnocení stupně koroze měděných a ocelových vzorků. V číselné formě bylo toto hodnocení pozitivně korelováno, jak s výsledky Ramanovy spektrometrie, tak i RTG difraktometrie. Je zde patrná částečná vazba mezi polohou vzorku v bariéře a jeho stupněm koroze.

2. Byla provedena analýza korozních vzorků Ramanovou spektrometrií. Byly nalezeny jak produkty koroze (pro ocel – převážně Hematite, Goethite a Siderite; pro měď – Cuprite), tak i depozity z bentonitové bariéry a granitické vody. Je patrná korelace těchto dat s makroskopicky hodnoceným stupněm koroze, s teplotním profilem v bariéře a v menší míře i s polohou vzorků.
3. Byly provedeny analýza korozních vzorků RTG difraktometrií. Byly potvrzeny některé korozní produkty pozorované Ramanovou spektrometrií, ve větší míře byly pozorovány charakteristické rysy depozitů z bentonitové bariéry (uhlík – grafit, křemen, křemičitany) a granitické vody (především uhličitany). Je patrná korelace těchto dat s makroskopicky hodnoceným stupněm koroze, s vlhkostním profilem v bariéře a v menší míře i s polohou vzorků.
4. Byla provedena analýza korozních vzorků elektronovou mikroskopií s elektronovou mikroanalýzou. Výsledky ukazují, že nelze jednoduše oddělit korozní vrstvu od vrstvy depozitů. U řady vzorků se však prvkové složení odlišuje od běžného složení bentonitu. Je pozorováno obohacení povrchové vrstvy o vápník a hořčík. Zároveň se ukázalo, že jednotlivé použité ocelové vzorky se lišily svým prvkovým složením. Dva vzorky z bariéry a síťka obsahovaly vyšší množství chrómu a niklu a vykazovaly nízký stupeň koroze, zatímco u silně korodovaných vzorků nebyla prokázána přítomnost chrómu a niklu.
5. Z výzkumu korozních vzorků vyplývá, že u ocelových materiálů hraje významnou roli z hlediska míry koroze jejich prvkové složení. Aby nedocházelo k masivní korozi, jsou nutné příměsi chrómu a niklu v ocelové slitině. Měděné vzorky dle dosažených výsledků lépe odolávají prostředí bentonitové bariéry než běžné vzorky ocelové.

Na základě provedených analýz a jejich hodnocení lze dále konstatovat, že při použití bentonitu jako materiálu pro inženýrskou bariéru hlubinného úložiště je s ohledem na riziko průniku vody do bariéry třeba pečlivě volit použité kovové materiály. Pro dlouhodobé uložení považujeme za nevhodnou běžnou nelegovanou či nízkolegovanou ocel. Jako použitelný materiál do prostředí bentonitové bariéry se jeví vysoce legovaná ocel či měděné materiály. Pro definitivní potvrzení těchto výsledků by byl potřebný výzkum korozního chování většího počtu vzorků především různých typů ocelí v bentonitové bariéře.

4.3. BAKTERIOLOGICKÝ VÝZKUM

Výsledky mikrobiologického výzkumu bentonitového pufru fyzikálního modelu Mock-Up-CZ lze shrnout do následujících závěrů:

1. Opakované kultivace potvrdily nepřítomnost aktinomycet a sírany redukujících bakterií.
2. Opakované kultivace potvrdily nepřítomnost acidofilních bakterií oxidujících síru a železo.
3. V bentonitovém pufru byla zjištěna značná diverzita mikroflóry heterotrofních bakterií s rozmanitými vlastnostmi. Osídlení vzorků se pohybovalo od 10^2 po 10^5 CFU na 0,1 g testovaného bentonitu.
4. Patogenní ani oportunně patogenní bakterie nebyly ve vyšetřovaných vzorcích zjištěny.
5. Z hlediska vlivu na transformaci bentonitového pufru a korozi konstrukčních materiálů chybí mikroorganismy, které mají obvykle nejvýraznější vliv – acidofilní bakterie oxidující železo a síru.
6. Řada izolátů heterotrofních mikroorganismů je biochemicky velmi aktivních. Jejich vliv na korozi konstrukčních materiálů by neměl být významný, za vhodných podmínek by však mohly významně metabolizovat substrát.

Studovaný bentonit se z hlediska uvažovaného budoucího použití jako těsnícího nebo výplňového materiálu v budoucím hlubinném úložišti radioaktivních odpadů v ČR jeví z mikrobiologického hlediska jako vhodný. Nebyly nalezeny mikroorganismy, které jsou schopny výrazně měnit prostředí jeho acidifikací (acidofilní bakterie) a tak výrazně přispívat ke korozi konstrukčních materiálů a transformaci bentonitu. Vysoká aktivita heterotrofních organismů by za uvažovaných podmínek neměla mít na stabilitu bentonitu a konstrukčních materiálů významnější vliv.

5. PUBLIKACE

Pacovský J., Svoboda J., Vašíček R., 2007a. *Construction, performance and dismantling of the Mock-Up-CZ experiment.* In Proc. “Common Ground – 10th Australia New Zealand Conference on Geomechanics, Brisbane, 21st- 24th October 2007, ISBN 978-0-646-47974-3

Svoboda, J., Vašíček, R. 2006. *Some Results After 3 Years of Mock-Up-CZ Experiment Operation,* 2006 International High-Level Radioactive Waste Management Conference “Global Progress Towards Safe Disposal”, April 30 - May 4, 2006, Las Vegas, NV, USA. ISBN: 089448-691-8.

Svoboda, J., Vašíček, R. 2006. *Some Results After 3 Years of Mock-Up-CZ Experiment Operation.* 2006 International High-Level Radioactive Waste Management Conference “Global Progress Towards Safe Disposal”, April 30 – May 4, 2006, Las Vegas, NV, USA. ISBN: 089448-691-8.

Bauerová P., Svoboda J., Vašíček R., 2007. *Rozebírání experimentu Mock-Up-CZ.* Odpadové fórum, 16-18 April 2007, Milovy.

Pacovský J., Svoboda J., Vašíček R., 2007-3. *Dismantling of the Mock-Up-CZ Experiment.* In proc. “Clays in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement - 3rd international meeting Lille”, September 17 - 20, 2007. Lille, France.

Pacovský J., Svoboda J., Vašíček R., 2007-4. *Construction, performance and dismantling of the Mock-Up-CZ experiment.* In Proc. “Common Ground – 10th Australia New Zealand Conference on Geomechanics, Brisbane, 21st- 24th October 2007. ISBN 978-0-646-47974-3.

Svoboda J., Vašíček R., 2007. *Preliminary Geotechnical Results of the Mock-Up-CZ Experiment Dismantling.* In preprints of “Workshop on Long-term Performance of Smectitic Clays Embedding Canisters with Highly Radioactive Waste”, Geodevelopment AB, Lund, Sweden, 26-28 Nov 2007, pp. 13-19.

6. PŘÍLOHY

1. Seznam vzorků

Samostatná příloha – Kompletní seznam vzorků odebraných v rámci dismantlingu z experimentu Mock-Up-CZ.