

Průběžná zpráva číslo 217/2018

KOROZNÍ PRODUKTY

3. PRŮBĚŽNÁ ZPRÁVA

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D.
a kolektiv

ÚJV Řež, a. s.

leden 2018



Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

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

Název dílčí etapové zprávy: Korozní produkty - 3. Průběžná zpráva

Průběžná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 217/2018

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

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, Centrum výzkumu Řež, s.r.o.², VŠCHT Praha ³

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D. ¹

Autorský kolektiv: Jenny Gondolli ¹, David Dobrev ¹, Martin Klajmon ¹, Tomáš Černoušek², Milan Kouřil³





Obsah

1	Úvod	16
2	Experimentální uspořádání	18
3	Materiály použité v experimentu a vlastní realizace	20
3.1	Vstupní materiály pro experiment	20
3.2	Příprava vzorků do korozních cel a jejich zapojení	22
3.3	Demontáž cel a stav systému těsně po ukončení experimentu	24
3.3.1	Čtvrtroční série vzorků	25
3.3.2	Půlroční série vzorků	27
3.4	Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů	30
3.4.1	Čtvrtroční série vzorků	30
3.4.2	Půlroční série vzorků	31
3.5	Výsledky analýz korozních/alteračních produktů	33
3.5.1	Analýzy ocelových disků	33
3.5.2	Analýzy práškového železa/“sintru“	35
3.5.3	Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní	39
3.6	Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) bentonitu z rozhraní bentonit-práškové železo	42
3.7	Závěr	46
4	Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou	49
4.1	Rešerše literatury o modelování interakcí železa s bentonitem	49
4.2	Použitý výpočetní kód a termodynamická databáze	56
4.3	Parametry systému	56
4.3.1	Vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS uvažované v modelování	56
4.3.2	Vlastnosti bentonitu BaM uvažované v modelování	57
4.4	Modelování pórové vody bentonitu BaM	57
4.4.1	Úvod	57
4.4.2	Popis geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM vytvořeného v této práci	58
4.4.3	Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM	61
4.5	Rovnovážné modelování interakcí v systémech železo/voda a železo/voda/bentonit	65
4.5.1	Rovnovážné modelování v systému železo/voda	66
4.5.2	Termodynamické vyhodnocení roztoků z dřívějších experimentů zaměřených na interakci železa a podzemní vody	68

4.5.3	Rovnovážné modelování v systému železo/bentonit/voda.....	71
4.5.4	Shrnutí výsledků rovnovážného modelování a jejich diskuze	76
4.6	Kinetické modelování	77
4.6.1	Předběžné testovací výsledky kinetického modelování interakcí železa, bentonitu a vody	78
4.7	Závěr.....	80
5	Literatura	81
6	Přílohy.....	84
6.1	Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	84
6.2	Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	91
6.3	Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	99

Seznam obrázků:

Obr. 1 Řez korozní celou. 1-Tělo cely vyrobené z kompozitu s otvorem pro přívod kapaliny, 2-Kovové dno cely sloužící k přenosu tepla na vzorek uvnitř, 3-Frita, 4-Těsnění mezi jednotlivými díly cely, 5-Vzorek kompaktovaného bentonitu, 6-Práškové železo, 7-Ocelový disk.....	18
Obr. 2 Schéma experimentální aparatury. 1-Zdroj tlaku sytící kapaliny (tlaková láhev s argonem), 2-Rukavicový box s argonovou atmosférou, 3-Zásobník sytící kapaliny s pístem zajišťujícím přenos tlaku v systému plyn-kapalina, 4-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 70 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 5-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 40 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 6-Volně připojené korozní cely (sada pro laboratorní teplotu a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku)	19
Obr. 3 Fotografie práškového železa pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo při zvětšení 105x, vpravo detail směsi při zvětšení 297x	22
Obr. 4 Detaily vybraných částic práškového železa pořízené pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo částice při zvětšení 1020x, vpravo částice při zvětšení 1310x	22
Obr. 5 Sestavná experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu sycení korozních cel	24
Obr. 6 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku sytící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd.....	24
Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	25
Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	25
Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrované“ práškové železo	25
Obr. 10 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	25
Obr. 11 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	26
Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	26
Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa	26
Obr. 14 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 1 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	26
Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	27
Obr. 16 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo).....	27
Obr. 17 Spodní díl korozní cely č. 1 (laboratorní teplota) po oddělení od bentonitu, prakticky veškerý objem práškového železa je zachycen na podkladovém ocelovém disku	27

Obr. 18 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 4 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem.....	27
Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	28
Obr. 20 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	28
Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrované“ práškové železo	28
Obr. 22 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 3 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	28
Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	28
Obr. 24 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	28
Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	29
Obr. 26 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 11 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	29
Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	29
Obr. 28 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo).....	29
Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna nesouvislá vrstva zachyceného práškového železa.....	29
Obr. 30 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 7 (laboratorní teplota) s odpadnuvším práškovým železem.....	29
Obr. 31 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu.....	30
Obr. 32 Kompaktovaný bentonit z cely č. 4 (laboratorní teplota) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedé zbytky na okraji povrchu bentonitu představují železo inkorporované do bentonitu	30
Obr. 33 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným bentonitem	30
Obr. 34 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C)	30
Obr. 35 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí	31
Obr. 36 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí (pohled z boku)	31
Obr. 37 Kompaktovaný bentonit z cely č. 11 (40 °C) po částečném mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu. Na boku patrná reakční fronta (kontakt kompaktovaného bentonitu a stěny korozní cely)	32

Obr. 38 Kompaktovaný bentonit a „sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C). Na „sintru“ patrné výrazné tmavě zelené korozní/alterační produkty	32
Obr. 39 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C), p ůlroční série	32
Obr. 40 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C), �tvrtroční série	32
Obr. 41 P�říklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely �. 2 (70 °C)	33
Obr. 42 Detailn� porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely �. 2 (70 °C) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.rruff.info). P�s ozna�en� 1072 odpovídá uhličitanu.....	34
Obr. 43 Spektrum získané ze vzorku ocelového disku z cely �. 11 (40 °C, p ůlroční série). P�s ozna�en� 1083 a 1071 může naznačovat p�itomnost dvou různých uhličitanů	35
Obr. 44 Spektrum získané z jiného m�sta ze vzorku ocelového disku z cely �. 11 (40 °C, p ůlroční série), srovnání s referenčním spektrem magnetitu	35
Obr. 45 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr v místech bez výskytu korozních produktů	36
Obr. 46 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelov�m diskem, v místech se slabým výskytem magnetitu. Zelen� zobrazeno referenční spektrum magnetitu	37
Obr. 47 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem, v místech se slabým výskytem magnetitu a uhličitanu. Zelen� zobrazeno referenční spektrum magnetitu, modře referenční spektrum sideritu.....	37
Obr. 48 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem (A), p�t bodových m�e�n� na různých místech plochy vzorku	38
Obr. 49 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelov�m diskem (B), čtyři bodov� m�e�n� na různých místech plochy vzorku.....	38
Obr. 50 P�říklad rentgenového difrakčního záznamu práškového bentonitového vzorku, po magnetick� separaci častic, z cely �. 2 (70 °C, �tvrtroční série).....	40
Obr. 51 Rentgenov� difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetick� separaci častic, z cely �. 3 (70 °C, p ůlroční série).....	40
Obr. 52 Ramanovo spektrum bentonitu z cely č. 2, z rozhraní bentonit/“sintr“	41
Obr. 53 Grafické srovnání hodnot CEC _{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po čtvrt roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	43
Obr. 54 Grafické srovnání hodnot CEC _{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po p ůl roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	44
Obr. 55: Schematick� ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení p�rov�ch vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikovan� termodynamick� databáze	61
Obr. 56: V�sledn� složení p�rov� vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW-UOS	62
Obr. 57: Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a v�sledn� p�rov� vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermoddem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou st�e�ejn� pouze vody SGWUOS (zelen� symboly).....	64

Obr. 58: Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermodem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).....	64
Obr. 59: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů ve výsledných roztocích projektu VAV UOS. Roztoky jsou seřazeny podle doby trvání experimentu	69
Obr. 60: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ při teplotě 25 °C (vlevo) a 90 °C (vpravo).....	70
Obr. 61: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ s potlačením minerálu hematitu při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo).....	70
Obr. 62: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo). Potlačeny byly minerály Hematite, Goethite, Lepidocrocite, Maghemite(disordered), Magnesioferrite, Magnetite a Ferrihydrite.....	71
Obr. 63: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro 25 °C a anoxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a různé scénáře pro rozpouštění/srážení minerálů.....	72
Obr. 64: Výsledky rovnovážného modelování železo/bentonit BaM/voda při 25, 40 a 70 °C. Uvažovány byly anoxické podmínky a poměr bentonitu a železa 4:1. Zobrazeny jsou jen minerály, které podléhají nejvýznamnějším mineralogickým změnami.	74
Obr. 65: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro oxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a pro jeden z těchto poměrů (10:1) také různé teploty.....	76
Obr. 66: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 μm.rok ⁻¹ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v časovém horizontu 10 roků.....	79
Obr. 67: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 μm.rok ⁻¹ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní.....	79

Seznam tabulek:

Tab. 1 Složení syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu	20
Tab. 2 Elektrochemické parametry syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu (stanovené po její přípravě, před odkysličením rukavicovém boxu). Oxidačně-redukční potenciál stanoven kombinovanou (referentní elektroda Ag/AgCl) elektrodou Theta ORC 103 s Pt terčíkem 4 mm (Theta 90, Česká republika)	20
Tab. 3 Výsledky stanovení specifických povrchů práškového železa a bentonitu BaM metodou BET	21
Tab. 4 Výsledky stanovení specifického povrch práškového železa a objemu pórů metodou DFT	21
Tab. 5: Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	33
Tab. 6: Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	36
Tab. 7: Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci.....	39
Tab. 8: Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-trienem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	43
Tab. 9: Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	45
Tab. 10: Chemické složení podzemní vody SGW-UOS použité v geochemickém modelování	57
Tab. 11: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol M značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován.....	59
Tab. 12: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM	60
Tab. 13: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM	60
Tab. 14: Vypočítaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW-UOS. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi	63
Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro anoxické podmínky a tři různé teploty.....	67
Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro oxické podmínky a tři různé teploty.....	67
Tab. 17: Složení výsledných experimentálních roztoků v rámci projektu VaV UOS.	68
Tab. 18: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů. Výsledky odpovídají teplotě 25 °C.....	73

Tab. 19: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů oxických podmínek ($\log P_{O_2} = -0,68 \text{ atm}$).	75
Tab. 20: Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M), hustoty (ρ) a klasifikace byly převzaty ze stránky http://webmineral.com	99
Tab. 21: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých z uvažovaných roztoků projektu VaV UOS. Červeným písmem jsou vyznačeny saturační indexy minerálů ve stavu přesycení ($SI > 0$). Koncentrace Fe jsou uvedeny v mol.kgw^{-1}	101

Seznam textových příloh:

6.1 Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	84
6.2 Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	91
6.3 Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	99

Seznam použitých zkratek:

ANOX	Anoxické podmínky
AV	Akademie věd
BaM	Bentonit a montmorillonit (komerční produkt KERAMOST, a.s.)
BET	Metoda stanovení specifického povrchu pomocí adsorpce plynu, označení odvozeno od jmen autorů (Braunauer, Emmett, Teller)
BRGM	<i>Bureau de Recherches Géologiques et Minières</i> (Francouzská geologická služba)
CCD	<i>Charge-coupled Device</i> (elektronická součástka používaná pro snímání obrazové informace)
CEC	<i>Cation exchange capacity</i> (kationtová výměnná kapacita)
ČVUT	České vysoké učení technické
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teorie funkcionálu hustoty)
DGR	Deep geological repository
GR	<i>Green Rust</i> (zelená rez)
GR(CO ₃)	<i>Green Rust - carbonate</i> (uhličitanová zelená rez)
GR(Cl)	<i>Green Rust - sulfite</i> (siřičitanová zelená rez)
GR(SO ₃)	<i>Green Rust - chloride</i> (chloridová zelená rez)
GR(SO ₄)	<i>Green Rust - sulfate</i> (síranová zelená rez)
GWB	Program The Geochemist's Workbench
HÚ	Hlubinné úložiště
KBS-3H	Skandinávský koncept hlubinného úložiště s horizontálním způsobem ukládání
OX	Oxické podmínky
RAO	Radioaktivní odpady
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (rastrovací elektronový mikroskop)
SGW2	Označení pro typ syntetické podzemní vody použitý v rámci projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW3	Označení pro typ syntetické podzemní vody použitý v rámci projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW-UOS	Označení pro syntetickou podzemní vodu použitou v projektu „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
SKB	<i>Svensk Kärnbränslehantering AB</i> (Švédská společnost pro ukládání radioaktivních odpadů)
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TDEM	Zkratka pro databázi Thermoddem
UOS	Ukládací obalový soubor
VaV-UOS	Projekt SÚRAO „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická

Abstrakt

V rámci této třetí Průběžné zprávy je uveden podrobný popis realizace korozních experimentů, jejichž cílem je stanovit vzniklé korozní/alterační produkty v bentonitu a na rozhraní bentonit/železo za podmínek simulujících podmínky hlubinného úložiště. Prezentovány jsou výsledky analýz materiálů z korozních cel odebraných po čtvrt a po půl roce trvání experimentu. Z výsledků analýz vyplývá, že hlavními identifikovanými korozními produkty jsou magnetit a uhličitany železa (siderit, čukanovit) – tyto fáze byly detekovány jak rentgenovou difrakcí, tak Ramanovou spektroskopií. V analyzovaných vzorcích bentonitu se však doposud nepodařilo identifikovat žádné alterační produkty – v tomto případě se pro analýzy ukázala jako jediná vhodná metoda rentgenová difrakce, kterou je však možné identifikovat pouze krystalické fáze. Analýzy materiálů z korozních cel také prokázaly, že se experimenty nevyvíjí dle očekávání a v korozních systémech je stále přítomno značné množství nezreagovaného železa, což je pravděpodobně způsobeno strukturou tohoto materiálu (složitá struktura s vysokou porozitou).

Modelovací práce a jejich výsledky popsané v této průběžné zprávě zahrnovaly modelování pórové vody bentonitu BaM, rovnovážné modelování systému železo/voda a železo/bentonit/voda, a také prvotní testovací výpočty kinetického modelování systému železo/bentonit/voda. Modely jsou vyvíjeny v geochemickém programu PHREEQC, verze 3. Mimo to byla zpracována také detailnější rešerše literatury o modelování v uvedených systémech. V rámci modelování byly provedeny i analýzy citlivosti obdržených výsledků na volbě vstupních parametrů a podmínek modelu, jako je např. poměr hmotností železa a bentonitu, oxické nebo anoxické podmínky nebo teplota. Dosavadní výsledky modelování lze shrnout do závěru, že za předpokládaných anoxických podmínek v HÚ bude v dlouhodobé (rovnovážné) perspektivě dominantním korozním produktem chlorit a v některých případech i greenalit. Dalším korozním a zároveň alteračním produktem bentonitu byl předpovězen Fe^{II}-illit.

Klíčová slova

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

Abstract

In the third Progress report, following topics are presented: detail description of performed corrosion experiments aimed to prepare and later characterize corrosion/alteration products in bentonite and in the bentonite/iron interface produced under conditions simulating conditions in a deep underground repository; and results of analyses performed on materials sampled from corrosion cells taken after three and six months from the start of the experiment. Analytical results showed that main corrosion products presented are magnetite and iron carbonates (siderite, chukanovite) – these mineral phases were identified by both X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In bentonite samples no alteration products were identified so far and the X-ray diffraction was identified as the only applicable method for this type of samples, but only crystalline phases can be identified. Performed analyses also confirmed that experiment is not developing as expected and high amount of unreacted iron is still present in corrosion system, which is probably caused by complex structure (with high porosity) of used iron.

Modeling work presented in this report included the modeling of the BaM bentonite porewater, equilibrium modeling of the iron/water and iron/bentonite/water systems, and also preliminary test calculations of the kinetic model on iron/bentonite/water interaction. The models are being developed using the PHREEQC, version 3 geochemical code. Furthermore, a detailed literature review on modeling of the systems of interest was performed as well. Sensitivity analyses studying the sensitivity of the model results on input parameters and conditions (e.g., iron/bentonite weight ratio, oxic/anoxic conditions, or temperature) have been carried out as well. The results so far indicate that chlorite and (in some cases) greenalite are the dominant corrosion products at anoxic conditions expected in DGR in terms of long-term (equilibrium) predictions. Fe^{II}-illite was identified as another corrosion and alteration product present in the corrosion system.

Keywords

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

1 Úvod

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

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

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

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

Cílem této zprávy je:

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

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

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

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

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

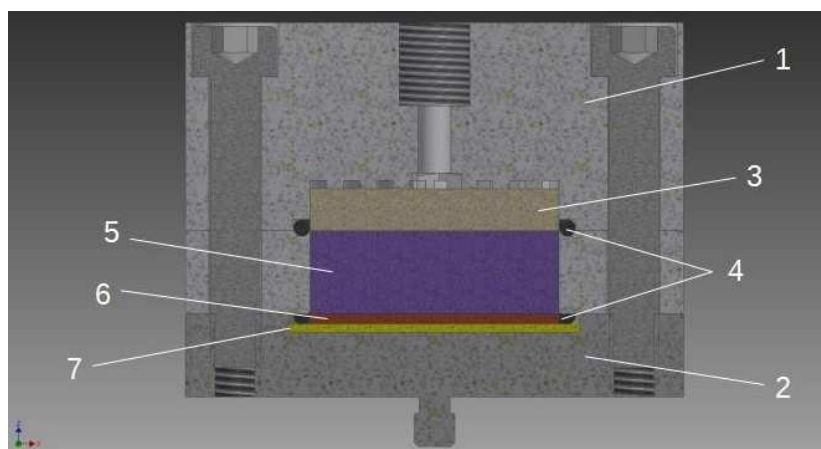
- geochemické podmínky na rozhraní (pH, Eh, teplota, přítomnost reaktivních složek, složení pórových roztoků)
- korozní rychlosti oceli a s tím souvisejícím uvolňováním iontů železa do systému
- rychlosti tvorby korozních produktů
- vznikajících korozních produktech a jejich dlouhodobé stabilitě a případné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

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

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

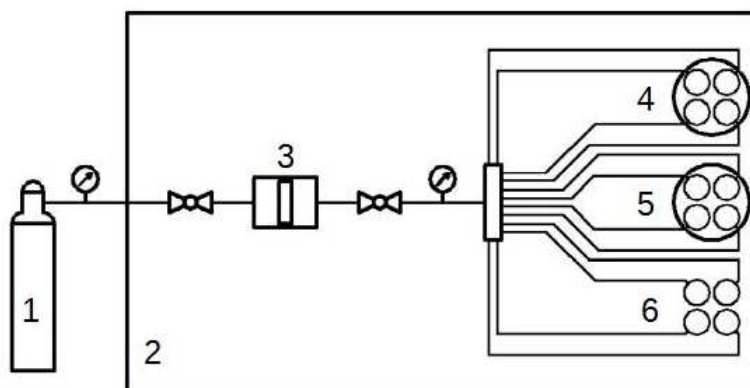
2 Experimentální uspořádání

Návrh experimentální aparatury pro provedení korozních experimentů vychází z aparatury použité v projektu VaV-UOS, v němž byly v daném experimentálním uspořádání prováděny korozní zkoušky za účelem stanovení korozní rychlosti vzorku oceli (tvaru disku o průměru 35 mm) v kontaktu s plně saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek. Aparatura použitá v rámci tohoto experimentu je koncepčně shodná (včetně ocelového disku, který musí být v cele přítomen z důvodu těsnění připojené spodní části korozní cely) a jediná odlišnost vůči zkouškám v projektu VaV-UOS spočívá v přidavku práškového železa do spodní části cely, na ocelový disk, který zde slouží jako podkladový a nosný prvek. Ilustrační řez takto sestavenou celou je zobrazen na Obr. 1.



Obr. 1 Řez korozní celou. 1-Tělo cely vyrobené z kompozitu s otvorem pro přívod kapaliny, 2-Kovové dno cely sloužící k přenosu tepla na vzorek uvnitř, 3-Frita, 4-Těsnění mezi jednotlivými díly cely, 5-Vzorek kompaktovaného bentonitu, 6-Práškové železo, 7-Ocelový disk

V průběhu experimentu je v korozní cele práškové železo v kontaktu s kompaktovaným bentonitem a celý systém je saturován syntetickou podzemní vodou z tlakového výměníku pod tlakem 5 MPa (tlak odpovídající hydrostatickému tlaku v předpokládané hloubce hlubinného úložiště -500 m). Vzhledem k tomu, že experimentální aparatura nemusí být absolutně nepropustná pro plyny, je celý korozní experiment realizován v rukavicovém boxu v argonové atmosféře. Přesto, vlastní příprava vzorků bentonitu a práškového železa, kompaktizace a finální sestavení korozních cel, je vždy realizováno v laboratoři, za normálních podmínek. Sestavené cely jsou poté přeneseny do rukavicového boxu, evakuovány a před zapojením do aparatury ponechány k odkysličení po zvolenou dobu. Schéma experimentální aparatury včetně všech zapojení je zobrazeno na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma experimentální aparatury. 1-Zdroj tlaku sytící kapaliny (tlaková láhev s argonem), 2-Rukavicový box s argonovou atmosférou, 3-Zásobník sytící kapaliny s pístem zajišťujícím přenos tlaku v systému plyn-kapalina, 4-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 70 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 5-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 40 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 6-Volně připojené korozní cely (sada pro laboratorní teplotu a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku)

Osm korozních cel je umístěno do dvou topných hnízd (každé pro čtyři korozní cely) a čtyři cely jsou ponechány volně v boxu pro aplikaci vlivu rozdílných teplot na průběh a výsledek korozně-interakčních reakcí. V prvním hnízde je teplota regulována na hodnotu 70 °C – simulace korozních procesů za zvýšené teploty (tato teplota byla též použita v experimentu VaV UOS), ve druhém hnízde je teplota regulována na hodnotu 40 °C a celách mi mo topná hnízda probíhají korozně-interakční reakce za laboratorní teploty. Tyto podmínky ve všech třech případech simulují období vývoje hlubinného úložiště, v němž bude zpočátku významný vliv zbytkového tepelného výkonu VJP uloženého v UOS na okolní prostředí a v němž již bude prostředí bentonitového těsnění v okolí UOS anaerobní a plně saturované; a období, kdy poklesne tepelný výkon VJP a bude postupně docházet k vyrovnání teploty bentonitu v těsné blízkosti UOS s teplotou okolního horninového masivu. Fázi vyrovnané teploty má v tomto případě simulovat experiment při laboratorní teplotě. Experimenty jsou realizovány tak, aby práškové železo bylo po celou dobu v kontaktu se saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek a za dané teploty. Vzhledem k omezenému prostoru v rukavicovém boxu byla připravena základní sada korozních cel pro časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku pro tři teplotní série: 70, 40 °C a laboratorní teplota a to v počtu jedna korozní cely pro každou kombinaci čas-teplota (celkem tedy 12 korozních cel). V průběhu experimentu jsou poté cely odebrané v nejkratších intervalech nahrazovány nově připravenými vzorky (je provedena replikace zvolené časové série).

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

3 Materiály použité v experimentu a vlastní realizace

3.1 Vstupní materiály pro experiment

Pro experimenty byl použit shodný typ bentonitu, který byl použit v projektu VaV-UOS, tedy komerčně vyráběný produkt „Bentonit a Montmorillonit“ (zkráceně BaM) firmy KERAMOST a.s. a to ze stejné šarže, jako pro projekt VaV-UOS. Jeho složení je popsáno ve zprávě Červinka a Gondolli (2015).

Pro sycení korozních cel byl použit roztok syntetické granitické vody, jehož složení je uvedeno ve zprávě Červinka a Gondolli (2015) a také v Tab. 1. V Tab. 2 jsou poté uvedeny stanovené elektrochemické parametry připraveného roztoku syntetické granitické vody před jejím transportem do rukavicového boxu k odkysličení a přečerpání do tlakového výměníku.

Tab. 1 Složení syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu

Složka	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
(mg.dm ⁻³)	10,4	1,8	19	7	33,6	27,7	30,4

Tab. 2 Elektrochemické parametry syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu (stanovené po její přípravě, před odkysličením rukavicovém boxu). Oxidačně-redukční potenciál stanoven kombinovanou (referentní elektroda Ag/AgCl) elektrodou Theta ORC 103 s Pt terčíkem 4 mm (Theta 90, Česká republika)

Parametr	
pH	7,9
Oxidačně-redukční potenciál (mV)	181
Elektrická vodivost (μS.cm ⁻¹)	228

Reálný vzorek oceli (který je jinak standardním vzorkem používaným v korozních zkouškách s tímto typem cely) slouží v tomto experimentu pouze jako pomocný prvek celého systému a proto pro účely experimentu byly připraveny diskové vzorky z oceli třídy 12 (konkrétně tyč z uhlíkové oceli 12050). Do korozních cel byly vzorky vloženy ve stavu, v jakém byly dodány od dodavatele, tedy pouze vysoustružené disky zbavené mastnoty v etanolu. Jejich povrch nebyl nijak upravován a před experimentem byl pouze vizuálně zkontrolován jejich stav a byly zváženy na analytických vahách.

Vzhledem k tomu, že na trhu nebyl dostupný práškový vzorek vhodné uhlíkové oceli a jeho laboratorní příprava by byla komplikovaná a nemusela by vést k homogennímu materiálu pro všechny experimenty plánované v tomto projektu, bylo rozhodnuto použít v experimentu práškové železo s definovanými parametry. Vzorky práškového železa byly připraveny z komerčně dostupného materiálu výrobce Riedel-de Haën, Německo; kód produktu 12310, šarže 51400, deklarovaná zrnitost <212 μm. Práškové železo před umístěním do korozních cel nebylo nijak upravováno.

Před přípravou vzorků bylo provedeno stanovení specifického povrchu práškového železa a bentonitu, protože velikost specifického povrchu vstupuje jakožto jeden z mnoha parametrů do souběžně vyvíjeného geochemického modelu korozního systému. Stanovení bylo provedeno metodou sorpce dusíku metodou vícebodové BET analýzy na přístroji

Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, USA), vstupní materiál byl analyzován ve stavu, v němž byl dodán (prášky bez jakékoliv úpravy, s výjimkou sušení před vlastním měřením). Výsledky stanovení pro oba materiály jsou uvedeny v Tab. 3. V případě bentonitu BaM byl rozptyl mezi jednotlivými replikacemi vzorku minimální a průměrná hodnota $123,107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ představuje reprezentativní hodnotu pro tento bentonit. Naproti tomu, u replikací práškového železa byl pozorován značný rozptyl hodnot (viz Tab. 3.) a výsledná průměrná hodnota $30,842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ nepředstavuje reprezentativní hodnotu tento materiál.

Tab. 3 Výsledky stanovení specifických povrchů práškového železa a bentonitu BaM metodou BET

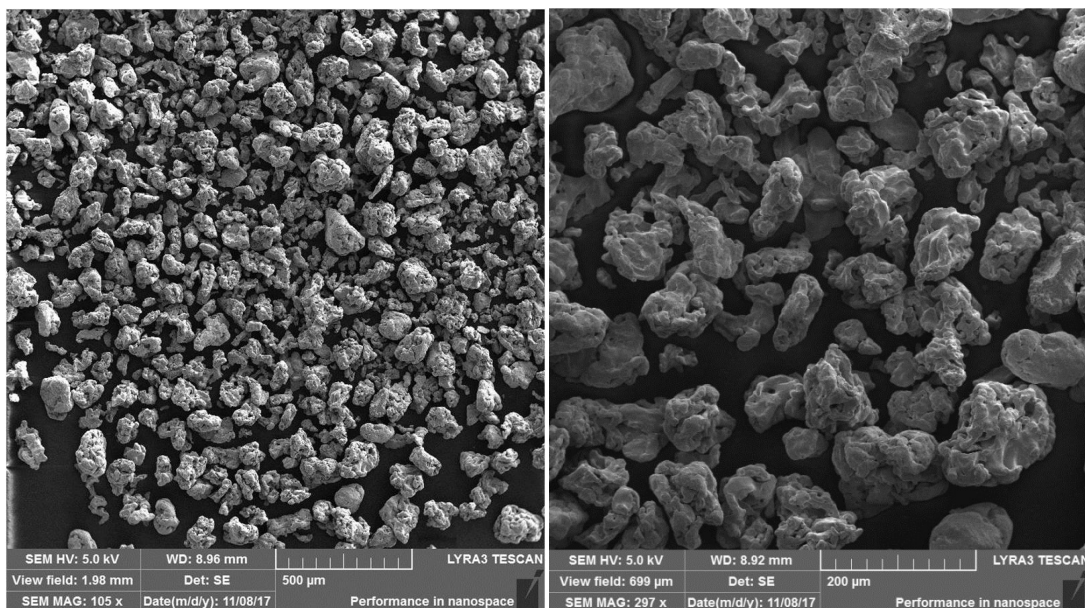
Replikace	Práškové železo $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Bentonit BaM $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$
1	18,447	125,701
2	32,010	121,702
3	42,068	121,919

Také následný modelový přepočítání na velikost sférické částice vedl k zjevně nesprávným velikostem částic v řádu jednotek nanometrů. Tento zjevný rozpor mezi zdánlivou velikostí částic (ve srovnání s deklarovanou výrobcem a vzhledem materiálu) a změřeným povrchem vedl k úvahám o komplexní porézní struktuře částic práškového železa. Proto byla BET analýza povrchu doplněna analýzou povrchu a distribuce pórů metodou DFT (Density Functional Theory) již změřených vzorků. Výsledky potvrdily přítomnost mikropórů v částicích práškového železa, což ve výsledku vede k nadhodnocení stanoveného specifického povrchu metodou BET (S_{BET}). Proto byl proveden přepočítání specifického povrchu i metodou DFT a určen objem pórů, výsledky jsou uvedeny v Tab. 4. I z těchto výsledků je patrné, že práškové železo představuje heterogenní systém s různou velikostí a strukturou částic.

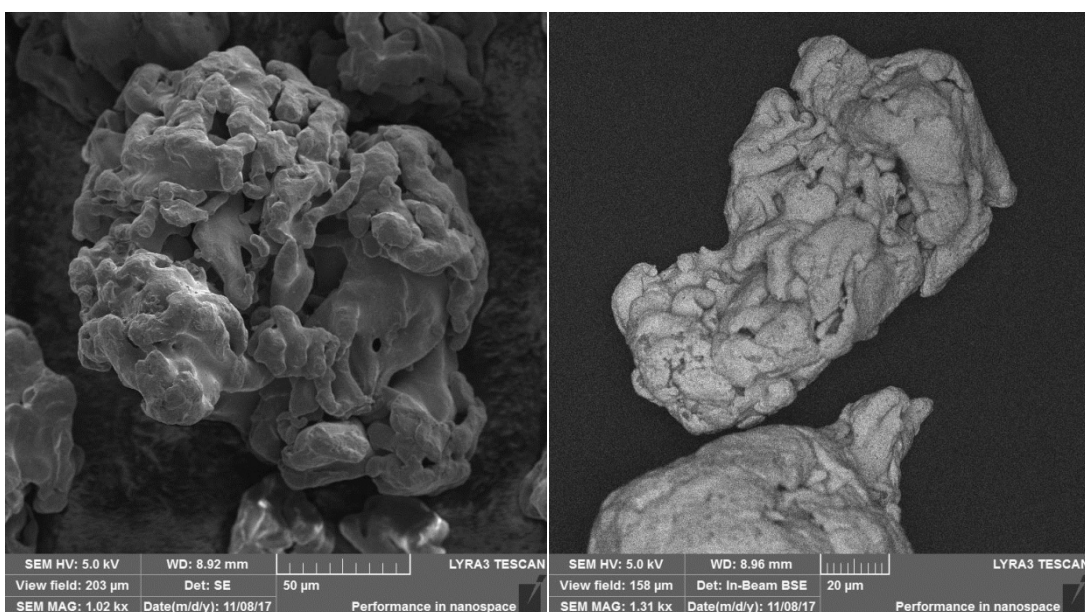
Tab. 4 Výsledky stanovení specifického povrchu práškového železa a objemu pórů metodou DFT

Replikace	$S_{\text{DFT}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{micro(DFT)}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
1	6,554	0,016
2	11,028	0,027
3	14,825	0,036

Konečné potvrzení této skutečnosti bylo prokázáno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) (LYRA3 GMU, Tescan, Česká Republika) kdy byly pořízeny fotografie práškového železa a detaily povrchu částic. Na Obr. 3 je z pořízené fotografie patrná neregulární velikost částic a jejich nesférický tvar, detail na téže obrázku vpravo dokládá jejich komplexní strukturu. Ta je poté zvýrazněna na detailech vybraných částic na Obr. 4, kdy na obrázku vlevo je patrná složitá struktura pórového prostoru. Je tak zřejmé, že pro účely geochemického modelování je v tomto případě aproximace sférickými částicemi s jedním povrchem (resp. typem povrchu) neaplikovatelná.



Obr. 3 Fotografie práškového železa pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo při zvětšení 105x, vpravo detail směsi při zvětšení 297x



Obr. 4 Detaily vybraných částic práškového železa pořízené pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo částice při zvětšení 1020x, vpravo částice při zvětšení 1310x

3.2 Příprava vzorků do korozních cel a jejich zapojení

Vzorky materiálů do korozních cel byly připravovány následujícím postupem:

1) Z výchozí dávky bentonitu BaM (šarže dodaná v lednu 2014) bylo odváženo množství bentonitu potřebné pro zaplnění středního dílu korozní cely kompaktním bentonitem o suché objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Navážka byla připravena s korekcí na přirozenou vlhkost bentonitu a očekávané ztráty materiálu vzniklé v průběhu lisování práškového bentonitu do středního dílu korozní cely.

2) Z výchozí dávky práškového železa (šarže 51400) bylo odváženo množství potřebné pro zaplnění prostoru na ocelovém disku vymezeného jeho plochou a výškou danou tloušťkou těsnícího o-kroužku. Toto množství bylo experimentálně stanoveno ještě před zahájením přípravy všech vzorků a předpokládá se, že objem tohoto prostoru je u všech korozních cel po jejich sestavení přibližně stejný.

3) Ocelové disky sloužící jako podklad pro práškové železo do spodní části korozní cely byly odmaštěny v etanolu v ultrazvukové lázni, osušeny a poté zváženy na analytických vahách.

4) Do předem sestavené korozní cely s vloženým ocelovým diskem a s instalovaným nástavcem pro lisování v hydraulickém lisu (MEGA 11-300 DM1S (Form+Test Seidner+Co GmbH, Německo)) byla nasypána navážka práškového železa, rovnoměrně rozprostřena po povrchu disku a poté byla na tuto vrstvu aplikována síla 10 kN po dobu 5 sekund s cílem vytvořit souvislou pevnější vrstvu a zabránit tak případnému smíchání železa s bentonitem při jeho lisování do cely. Do korozní cely byla následně kvantitativně převedena navážka bentonitu a byla provedena jeho kompaktizace. Po zalisování bentonitu byla na celu přišroubována horní část s fritou a vysokotlakou přípojkou pro přívod kapaliny. Takto sestavená cely byly poté označena číslem a připravena pro transport do rukavicového boxu.

5) Všechny korozní cely byly před transportem do rukavicového boxu evakuovány v přechodové komoře boxu za podtlaku přibližně 60 % v minimálně čtyřech cyklech evakuace/zaplnění Ar. Následně byly ve vlastním boxu ponechány více jak jeden měsíc k dodatečnému odkysličení před jejich zapojením k systému tlakového sycení. V případě korozních cel z replikovaných sad vzorků byla provedena evakuace cel za podtlaku přibližně 90 % v minimálně čtyřech cyklech a doba odkysličení byla minimálně 14 dní.

6) Připojení korozních cel k tlakovému sycicímu systému složenému z tlakového výměníku, rozvodných hadic a ventilů bylo provedeno až po uplynutí stanovené doby odkysličení v boxu. Počáteční série 12 cel byla připojena za atmosférického tlaku (resp. mírného přetlaku v rukavicovém boxu) na plynové větvi tlakového výměníku. Po pozvolném zvyšování tlaku (až na hodnotu 2 MPa) a kontrole těsnosti celého systému bylo poté přistoupeno k pomalému navyšování až na hodnotu 5 MPa. Za těchto podmínek bylo provedeno počáteční sycení všech cel po dobu 4 dnů a poté bylo zahájeno vytápění hnízd nastavených na 40 a 70 °C. V případě korozních cel z replikovaných sad vzorků bylo z technických důvodů prováděno připojení k systému tlakového sycení již za plného tlaku 5 MPa a instalace cel do již vyhřátých hnízd.

Na následujícím Obr. 5 je zobrazena sestavená experimentální aparatura v rukavicovém boxu s připojenými korozními celami v průběhu probíhajícího počátečního sycení (před zahájením vytápění hnízd). Na Obr. 6 je poté zobrazena aparatura za plného provozu (s řízenými teplotami a při tlaku sycicí kapaliny 5 MPa).



Obr. 5 Sestavná experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu sycení korozních cel



Obr. 6 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku sytící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd

3.3 Demontáž cel a stav systému těsně po ukončení experimentu

V čase plánovaného ukončení dané série vzorků byly vybrané korozní cely odpojeny od tlakového sycení a ty umístěné v topných hnízdech byly vyjmuty a ponechány vychladnout na laboratorní teplotu. Poté byly demontovány a v průběhu demontáže byla provedena fotodokumentace jednotlivých komponent a poté byly odděleny a do označených misek uloženy oddělené komponenty – podkladový ocelový disk, zreagované či částečně zreagované práškové železo a kompaktní bentonit. Cílem bylo jednotlivé komponenty oddělit pokud možno tak, aby bylo získáno co nejvíce materiálu neovlivněného samotným postupem demontáže. Následně byly takto získané materiály ponechány v rukavicovém boxu dokonale vyschnout, aby z nich bylo možné odebrat/připravit vzorky pro plánované analýzy.

3.3.1 Čtvrtroční série vzorků

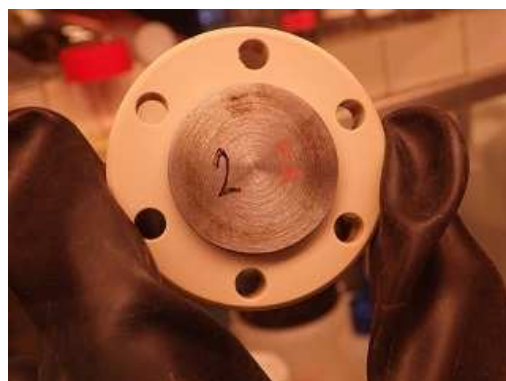
V rámci čtvrtroční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 2 (experiment při 70 °C), č. 1 (experiment při 40 °C) a č. 4 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 7 až Obr. 18) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 2 (70 °C)

Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 9 a Obr. 10) byly pozorovány tmavé skvrny v ploše „sintru“ a minimum zachyceného práškového železa na ocelovém disku. Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace „sintru“ (zda je plně saturovaný, či nikoliv). „Sintr“ nebylo možné oddělit od bloku kompaktovaného bentonitu. Na podkladovém disku nebyly pozorovány výrazné stopy korozního napadení.



Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrovaný“ práškový železo



Obr. 10 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty

Cela č. 1 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 13 a Obr. 14) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu (ve spodní části Obr. 13 je patrné tmavě zelené interakční rozhraní bentonitu, z něhož byl prášek téměř dokonale oddělen) a část na ocelovém disku. Vizualní inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá.



Obr. 11 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa



Obr. 14 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 1 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 4 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení byl bentonit téměř okamžitě oddělen od vrstvy práškového železa zachycené na podkladovém ocelovém disku a prakticky veškerý její původní objem zůstal zachycen na ocelovém disku. Vizualní inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a rychle vysychá. Po vyjmutí ocelového disku ze spodního dílu korozní cely bylo patrné, že práškové železo tvoří na disku relativně pevně zachycenou vrstvu. Část směsi také zůstala zachycena na kompaktním bentonitu a již v průběhu manipulace se vzorkem díky vysychání částečně opadávala.



Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) s kompaktným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 16 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)



Obr. 17 Spodní díl korozní cely č. 1 (laboratorní teplota) po oddělení od bentonitu, prakticky veškerý objem práškového železa je zachycen na podkladovém ocelovém disku



Obr. 18 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 4 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem

3.3.2 Půlroční série vzorků

V rámci půlroční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 3 (experiment při 70 °C), č. 11 (experiment při 40 °C) a č. 7 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 19 až Obr. 30) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. Stejně jako u vzorků z čtvrtroční série, u všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 3 (70 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek opět vytvořilo pevnou kompaktní „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 21 a Obr. 22) byly pozorovány tmavé skvrny v ploše „sintru“ a větší množství zachyceného práškového železa na ocelovém disku (oproti vzorku z čtvrtroční série). Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace sintru (zda je plně saturovaný, či nikoliv). Tmavší skvrny přítomné v ploše „sintru“ byly soustředěny k okraji ve srovnání se vzorkem z čtvrtroční série. Ani u tohoto vzorku nebylo možné sintr oddělit od bloku kompaktného bentonitu.



Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 20 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrovaný“ práškový železo



Obr. 22 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 3 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty

Cela č. 11 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 25 a Obr. 26) zůstala tenká vrstva zachycena na bentonitu a zbytek na ocelovém disku. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a vysychá pomaleji, než tomu bylo u vzorku z čtvrtroční série.



Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 24 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 26 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 11 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 7 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení došlo k samovolnému oddělení ocelového disku spolu se zachyceným práškovým železem. Prakticky většina směsi, saturované vodou, se po pádu na dno boxu oddělila od ocelového disku v podobě kompaktní vrstvy (viz Obr. 30), která začala okamžitě vysychat a rozpadat se. Část směsi také zůstala zachycena na kompaktním bentonitu a již v průběhu manipulace se vzorkem díky vysychání částečně opadávala.



Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 28 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)



Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna nesouvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 30 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 7 (laboratorní teplota) s odpadnutým práškovým železem

3.4 Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů

Pro všechny odebrané vzorky byly s ohledem na jejich předpokládaný stav naplánovány jakožto základní analýzy k charakterizaci korozních/interakčních produktů následující analytické techniky – rentgenová difrakce a Ramanova spektroskopie. Již v průběhu demontáže se však ukázalo, že korozní systém se v celách chová jinak, než bylo předpokládáno, a že značná část železa je pravděpodobně nezreagovaná. Tento závěr byl učiněn na základě vizuální inspekce, později částečně potvrzen při odběru vzorků z již vyschlých materiálů a poté prokázán analýzami.

3.4.1 Čtvrtroční série vzorků

Při vysychání vzorků v rukavicovém boxu došlo postupem času k oddělení bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 1 a 4 (40 °C a laboratorní teplota) bylo zjištěno, že nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa zůstal součástí interakčního rozhraní bentonitu – byl v podstatě pevně inkorporován do bentonitu a nebylo jej možné jednoduše mechanicky odstranit. Kvantitativně více práškového železa v bentonitu bylo pozorováno u vzorku z teploty 40 °C (srov. Obr. 31 a Obr. 32) a z plně vyschlého bentonitu se jej nepodařilo odstranit. U cely č. 2 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompaktovaného bentonitu od „sintrovaného“ prášku, který zůstal pevně zachycen ve středním dílu cely a musel být následně mechanicky vyjmut. Na jeho povrchu na okraji zůstala pevně zachycena vrstva bentonitu z alteračního rozhraní (Obr. 33).



Obr. 31 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu



Obr. 32 Kompaktovaný bentonit z cely č. 4 (laboratorní teplota) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedé zbytky na okraji povrchu bentonitu představují železo inkorporované do bentonitu



Obr. 33 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným bentonitem



Obr. 34 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C)

Z čtvrtroční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 1, 2 a 4) a dále vzorky práškového železa (celý „sintrovaný“ disk z cely č. 2 a vzorky z cel č. 1 a 4). Vzhledem k tomu, že pouze u cely č 2 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven práškový vzorek a ten taktéž předán k analýzám. Vizualně v něm nebyla patrná přítomnost částic železa a jeho tmavě zelená barva napovídala, že by bentonit mohl být nabohacen korozními/alteračními produkty. Na základě výsledků z analýz tohoto konkrétního vzorku byla poté navržena technika vzorkování rozhraní ze zbývajících dvou vzorků, u nichž je vizualně patrné, že vrstva alterovaného bentonitu je velmi tenká a pravděpodobně nestejně silná (Obr. 34). Jak je též na Obr. 34 patrné, na boku vzorku kompaktovaného bentonitu je přítomna tmavě zelená reakční fronta – toto je nejspíše dáno vlivem přítomnosti částic železa zachycených na stěnách středního dílu korozní cely v průběhu přípravy experimentu, neboť obdobná fronta byla pozorována i u ostatních vzorků (v různé intenzitě a s různým plošným rozsahem).

3.4.2 Půlroční série vzorků

Vzorky z půlroční série se při vysychání v rukavicovém boxu chovaly obdobně. U všech tří cel došlo postupem času k oddělení vyschlého bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 11 a 7 (40 °C a laboratorní teplota) bylo opětovně zjištěno, že nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa zůstal součástí interakčního rozhraní bentonitu. V případě vzorku č. 7 (laboratorní teplota) došlo k oddělení velmi tenké vrstvy korozních/alteračních produktů z bentonitu spolu s částí práškového železa (Obr. 35 a Obr. 36) z povrchu kompaktovaného bentonitu, v případě vzorku č. 11 (40 °C) zůstalo podstatné množství železa inkorporované v povrchu bentonitu (Obr. 37) a byla taktéž pozorována výrazná reakční fronta na boku kompaktovaného bentonitu, stejně jako tomu bylo u čtvrtroční série.



Obr. 35 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí



Obr. 36 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí (pohled z boku)



Obr. 37 Kompaktovaný bentonit z cely č. 11 (40 °C) po částečném mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu. Na boku patrná reakční fronta (kontakt kompaktovaného bentonitu a stěny korozní cely)

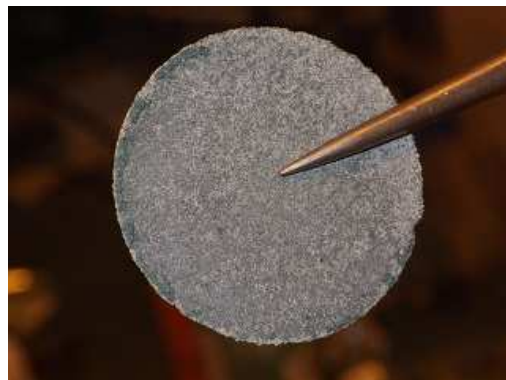


Obr. 38 Kompaktovaný bentonit a „sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C). Na „sintru“ patrné výrazné tmavě zelené korozní/alterační produkty

U cely č. 3 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompaktovaného bentonitu od „sintrovaného“ práškového železa, který se taktéž oddělil ze středního dílu korozní cely. Bylo zjištěno, že na tomto „sintru“ je pevně zachycena vrstva bentonitu z alteračního rozhraní, která je plošně mnohem většího rozsahu, než v případě vzorku z čtvrtroční série (srov. Obr. 33 a Obr. 38). Po sejmutí bentonitu zůstaly na povrchu „sintru“ výrazné tmavě zelené produkty v podobě otisku bahenních prasklin, které nebyly na vzorku ze čtvrtroční série pozorovány (srov. Obr. 39 s Obr. 40).



Obr. 39 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C), půlroční série



Obr. 40 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C), čtvrtroční série

Z půlroční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 3, 7 a 11) a dále vzorky práškového železa (odlomená část „sintru“ z cely č. 3 s významným množstvím zelených produktů a vzorky z cel č. 1 a 4). Vzhledem k tomu, že opět pouze u cely č. 3 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven vzorek a ten taktéž předán k analýzám.

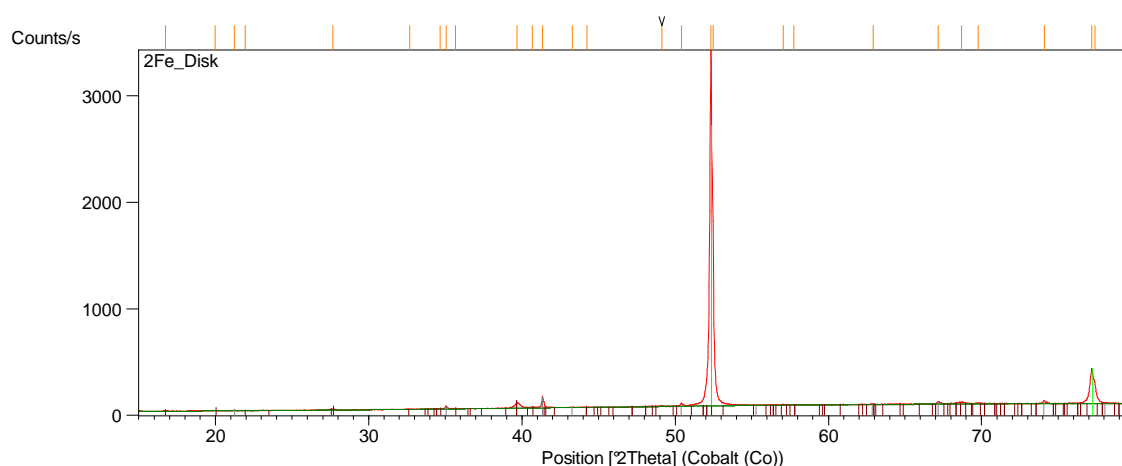
3.5 Výsledky analýz korozních/alteračních produktů

3.5.1 Analýzy ocelových disků

Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza vrstvy zachycené na povrchu ocelových disků, které v korozních celách sloužily jako nosič práškového železa. Na všech byl po demontáži, vysušení a sejmutí případné vrstvy práškového železa identifikován světle šedý povlak. V prvním kroku byly analyzovány disky v podobě, v jaké byly vyjmuty z cel, a povlak nebyl z disku sejmut. V rámci této analýzy potvrdila rentgenová difrakce pouze přítomnost krystalických fází magnetitu a čukanovitu a v některých případech byly detekovány zatím neidentifikované fáze (Tab. 5). Příklad rentgenového difrakčního záznamu vybraného vzorku (disk z cely č. 2, 70 °C) je zobrazen na Obr. 41.

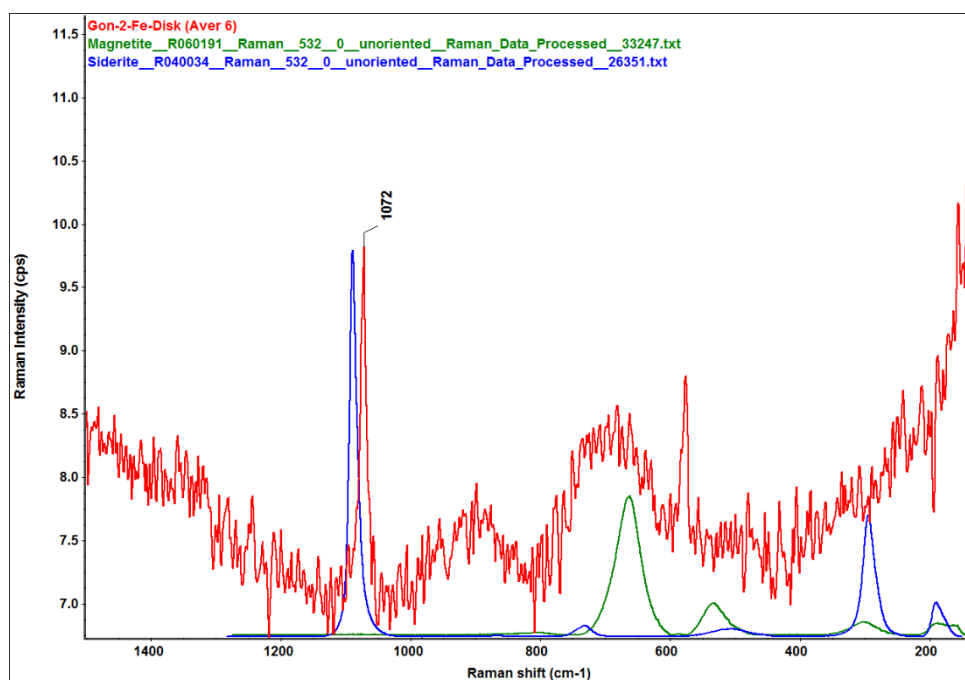
Tab. 5: Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Disk č.	Teplota	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série čtvrt roku				
4	LAB	-	-	?
1	40 °C	-	+	-
2	70 °C	+	++	-
Série půl roku				
7	LAB	-	-	?
11	40 °C	-	-	?
3	70 °C	+	-	?

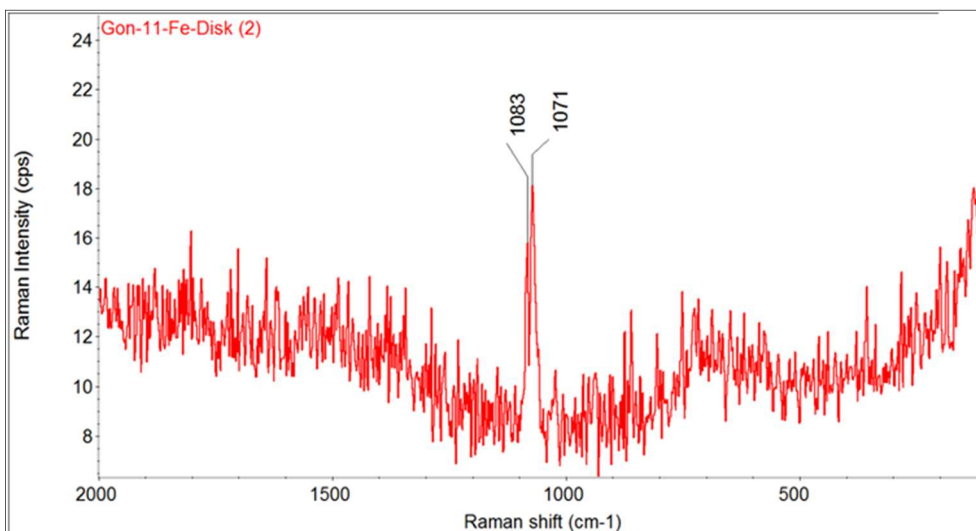


Obr. 41 Příklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely č. 2 (70 °C)

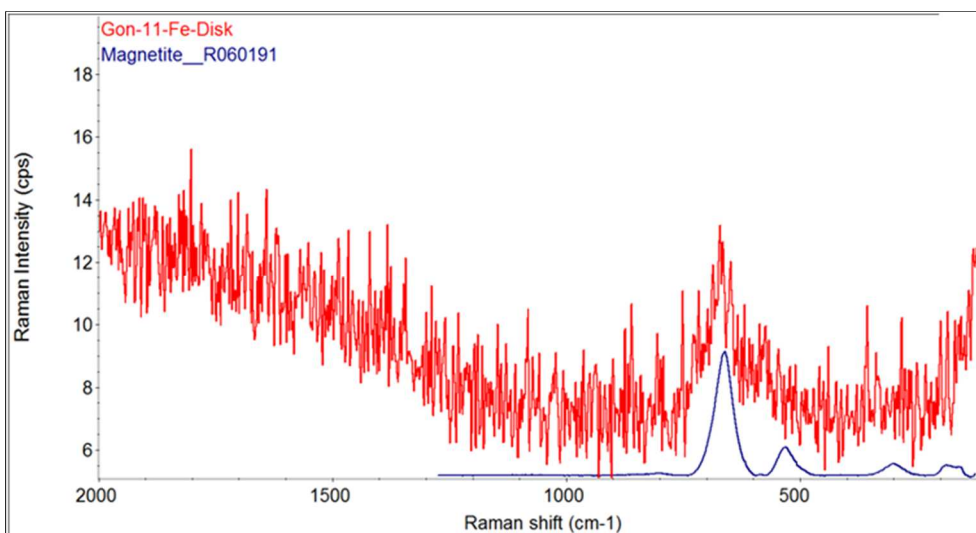
Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, výše uvedených vzorků potvrdila výsledky rentgenové difrakce prakticky u většiny vzorků. V případě ocelového disku z cely č. 2 (70 °C) byla potvrzena přítomnost uhličitanu a magnetitu (Obr. 42). Na základě posunu hlavního pásu vibrací uhličitanu k nižším vlnovým číslům lze po srovnání s referenčním spektrem sideritu a konzultaci s literárními daty v tomto případě usuzovat na přítomnost jiného karbonátu než sideritu, nejspíše čukanovitu. Problém pro přesnější identifikaci uhličitanu ovšem představuje skutečnost, že zbylé pásy jsou pod mezí detekce. Také magnetit je ve spektru přítomen nad hranicí šumu. V případě zbývajících ocelových disků ze čtvrtroční a půlroční série byly možné korozní produkty identifikovány na disku z cely č. 3 (70 °C, půlroční série) – uhličitan (nejspíše čukanovit) a na disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série) – uhličitan a magnetit (viz Obr. 43 a Obr. 44). Na zbývajících discích nebyly identifikovány Ramanovou analýzou žádné korozní produkty. Problémem všech analýz disků je zejména nehomogenní distribuce korozních produktů na povrchu oceli a také nízké intenzity signálů možných korozních produktů, které jsou často na úrovni šumu.



Obr. 42 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 2 (70 °C) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.rruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu



Obr. 43 Spektrum získané ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série). Pás označený 1083 a 1071 může naznačovat přítomnost dvou různých uhličitánů



Obr. 44 Spektrum získané z jiného místa ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série), srovnání s referenčním spektrem magnetitu

3.5.2 Analýzy práškového železa/“sintru“

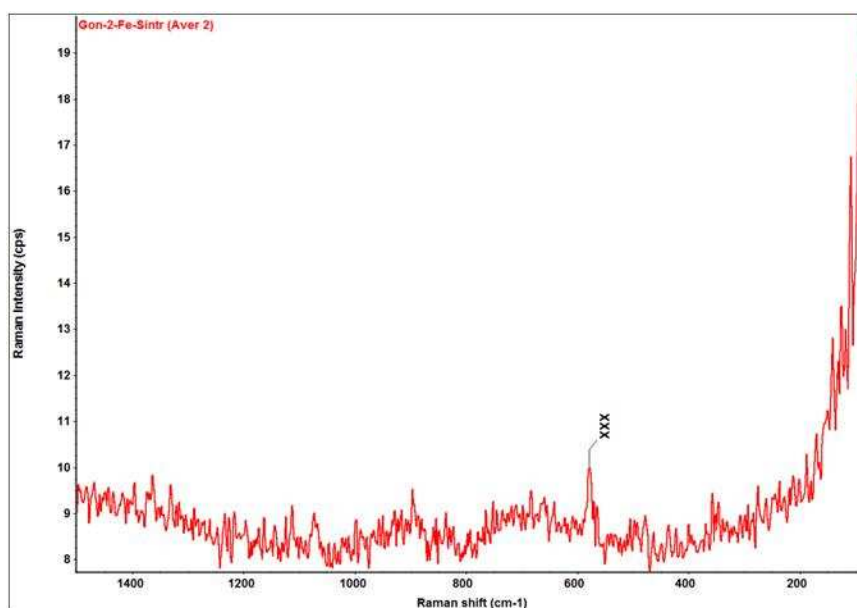
Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza práškového materiálu, případně pevného vzorku v podobě „sintru“ (pouze u vzorků z korozních cel při teplotě 70 °C). U všech práškových vzorků bylo zřejmé, že značný podíl materiálu tvoří nezreagované železo, v případě „sintru“ bylo toto též předpokládáno. Difrakční analýzy tento předpoklad potvrdily u všech analyzovaných vzorků (Tab. 11), s výjimkou vzorku z cely č. 3, který se kvůli technickým potížím doposud nepodařilo zanalyzovat.

Tab. 6: Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série čtvrt roku					
4	LAB	++	-	-	?
1	40 °C	výhradně	-	-	-
2-plocha ve styku s ocelí	70 °C	++	+	-	-
2-plocha ve styku s bentonitem	70 °C	++	-	+	-
Série půl roku					
7	LAB	výhradně	-	-	-
11	40 °C	++	-	+	-
3	70 °C	vzorek nebyl analyzován			

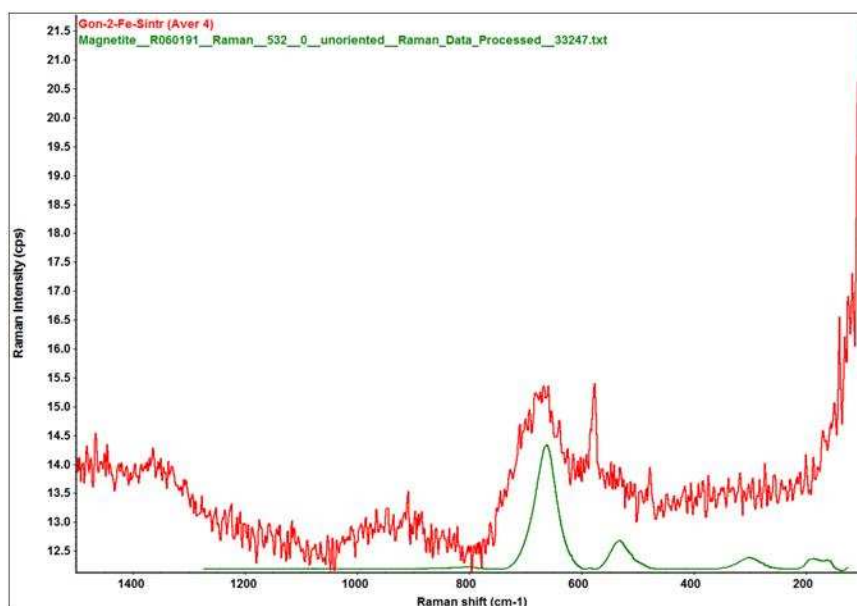
Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, výše uvedených vzorků v případě práškových vzorků z čtvrtroční série neprokázala u vzorku při laboratorní teplotě a při 40 °C přítomnost korozních produktů. V případě „sintru“ z cely č. 2 (70 °C) byly vzhledem k nehomogenní distribuci korozních produktů v ploše „sintru“ (a to po obou stranách) naměřeny tři různé druhy spekter:

- V místech, kde nebyl detekován žádný korozní produkt, byl identifikován pouze defektní signál na vlnočtu 580 cm^{-1} , který je způsoben nejspíše chybou čtení CCD detektoru (na ilustračním Obr. 45 je označen jako XXX), kdy je při nízkých intenzitách signálu pravděpodobnost vzniku chyby při čtení CCD nezanedbatelná.



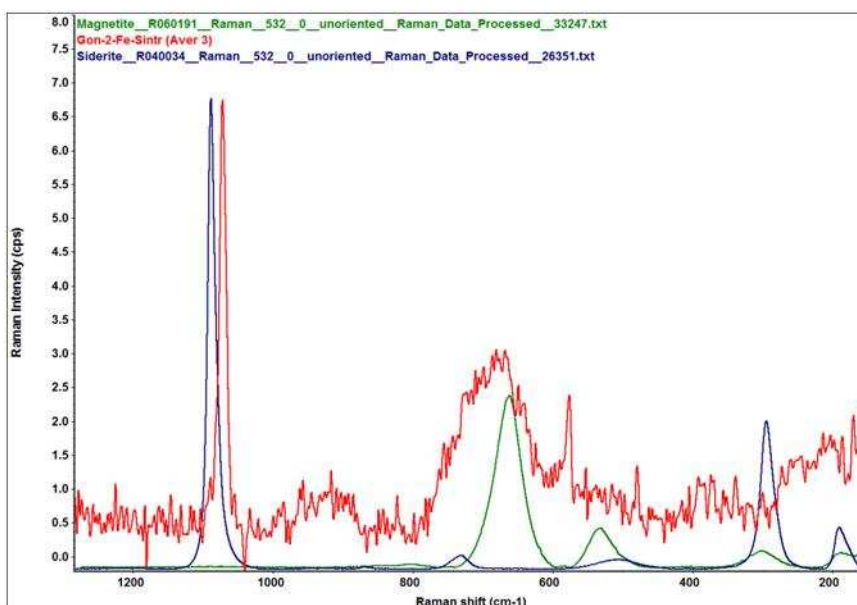
Obr. 45 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintru v místech bez výskytu korozních produktů

- Dále byla na povrchu „sintru“ změřena místa s charakteristickým signálem pro magnetit, ovšem bez přítomnosti signálu uhlíčitanů. Ilustrační obrázek takového spektra je zobrazen na Obr. 46).



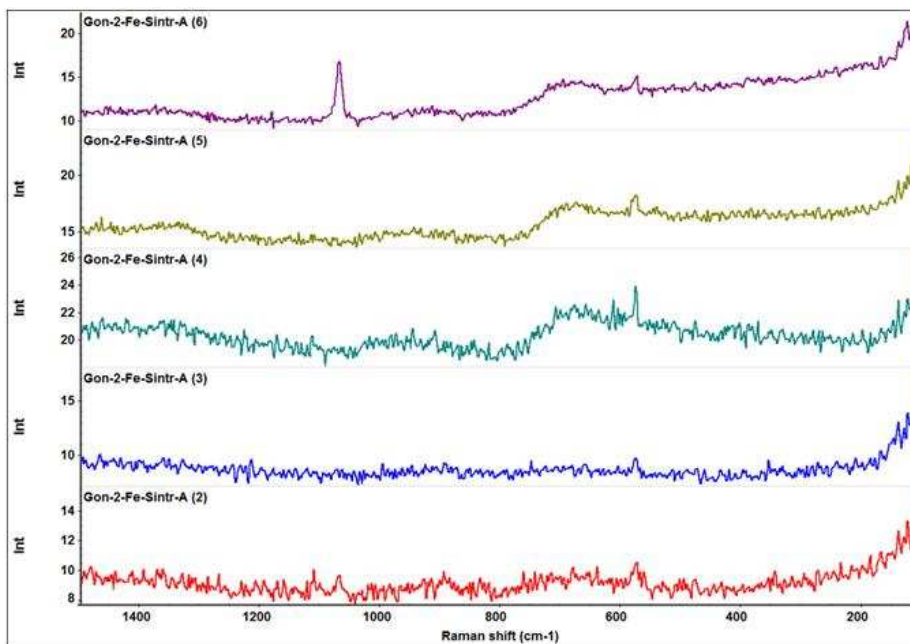
Obr. 46 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem, v místech se slabým výskytem magnetitu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu

- Nakonec byla na povrchu „sintru“ změřena místa, v nichž byla identifikována směs korozních produktů – magnetit a uhlíčitan. V případě uhlíčitanu se pravděpodobně jedná o čukanovit, neboť změřené spektrum se neshoduje s referenčním spektrem sideritu v oblasti vlnočtů pod 300 cm⁻¹ (ve změřeném spektru není přítomen vibrační pás). Ilustrační obrázek takového spektra je zobrazen na Obr. 47). Vzhledem k tomu, že ve spektru opět chybí (resp. jsou pod mezí detekce) zbylé vibrační pásy, které by identifikovaly, o který uhlíčitan se konkrétně jedná, je identifikace čukanovitu nejednoznačná a vychází pouze z konzultace s literárními daty.

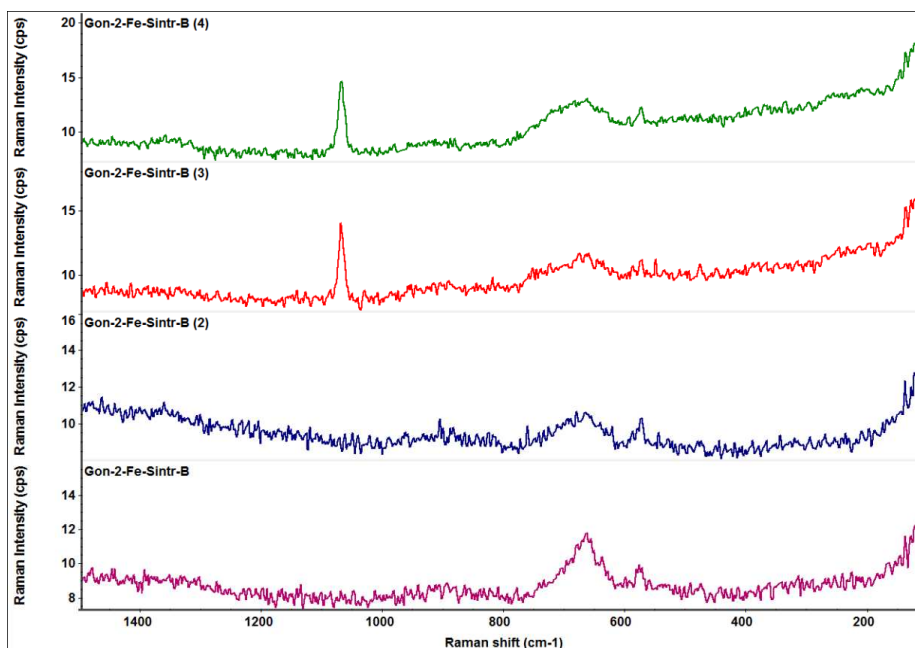


Obr. 47 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktním bentonitem, v místech se slabým výskytem magnetitu a uhlíčitanu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu, modře referenční spektrum sideritu

Pro ilustraci nehomogenity povrchu „sintru“ je na následujících dvou obrázcích (Obr. 48 a Obr. 49) prezentováno více bodových měření v ploše „sintru“. Strana v kontaktu s kompaktovaným bentonitem je na Obr. 48 označena A, strana v kontaktu s ocelovým diskem je na Obr. 49 označena B. Z pěti naměřených spekter na straně A se pásy magnetitu objevují ve třech a pravděpodobně čukanovitu v jednom, přičemž čukanovit se zde vyskytuje současně s magnetitem. Ze čtyř naměřených spekter na straně B se slabé pásy magnetitu objevují ve všech čtyřech, ve dvou se objevují též pásy pravděpodobně čukanovitu, opět spolu s magnetitem. Ve všech měřeních je však přítomnost magnetitu (jeho spektrálních pásů) téměř na úrovni spektrálního šumu.



Obr. 48 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem (A), pět bodových měření na různých místech plochy vzorku



Obr. 49 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem (B), čtyři bodová měření na různých místech plochy vzorku

V případě práškových vzorků z půlroční série neprokázala Ramanova analýza u vzorku při laboratorní teplotě přítomnost korozních produktů. „Sintr“ z cely č. 3 se kvůli technickým potížím doposud nepodařilo zanalyzovat.

3.5.3 Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní

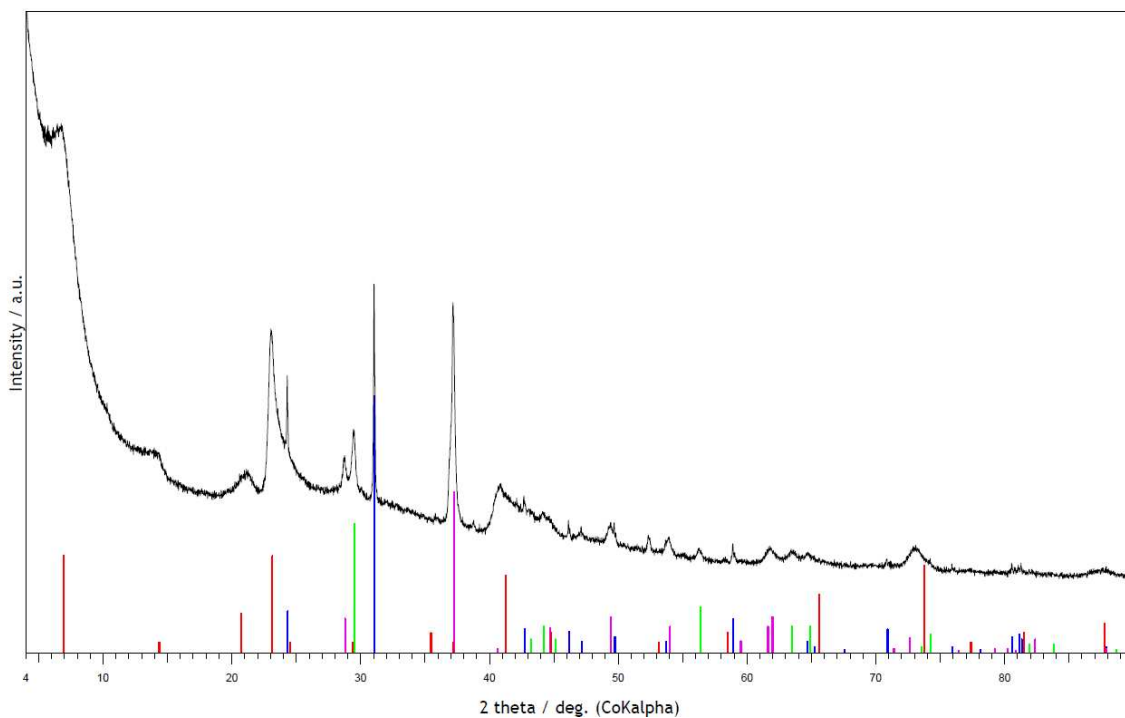
Metodou rentgenové difrakce (na přístrojích PANalytical XPertPRO MPD (PANalytical, B. V., Almelo, The Netherlands) a D8 Advance (Bruker AXS, Německo)) byla provedena analýza práškového materiálu, připraveného jednak z bentonitu zachyceného na „sintrových“ vzorcích (vzorky z cel při 70 °C, č. 2 a 3) a jednak z materiálu mechanicky sejmutého z kompaktovaného bentonitu. U všech vzorků bentonitu byla během přípravy pozorována kontaminace nezreagovanými/částečně zreagovanými částicemi železa a proto byla provedena magnetická separace částic ještě před difrakční analýzou. Pro ověření byl analyzován též jeden vzorek bez separace, kde bylo následně železo prokázáno (viz Tab. 7). U všech analyzovaných vzorků byly identifikovány zejména směsné karbonáty obsahující ve struktuře Fe, v některých vzorcích siderit, případně jiné karbonáty (kalcit, dolomit). Vzhledem k tomu, že i ve výchozím bentonitu BaM jsou přítomné karbonáty (včetně sideritu), je přisouzení vzniku identifikovaných karbonátů čistě probíhajícím procesům v experimentálním systému problematické, neboť byla provedena pouze kvalitativní analýzy (tedy stanovení přítomnosti). U vzorku bentonitu z cely č. 3 (70 °C, půlroční série) byla v difrakčním záznamu identifikována též přítomnost illitu. Vzhledem k tomu, že se jedná pouze o jeden vzorek z doposud analyzovaných, nelze v tuto chvíli určit, zda je illit výsledkem reakcí v experimentálním systému, nebo se jedná o nehomogenitu přírodního materiálu. Na Obr. 50 je uveden příklad difrakčního záznamu práškového vzorku bentonitu s předcházející magnetickou separací částic, na Obr. 51 poté difrakční záznam vzorku bentonitu z cely č. 3.

Tab. 7: Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Uhličitany, jiné fáze
Série čtvrt roku				
4 - magnet.separ.	LAB	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
1 - magnet.separ.	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
2	70 °C	+	-	Siderit
2 - magnet.separ.	70 °C	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
Série půl roku				
7 - magnet.separ.	LAB	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Kalcit
11 - magnet.separ.	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Kalcit
3 - magnet.separ.	70 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Dolomit, Illit

UJV Gondolli 2 bent
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2

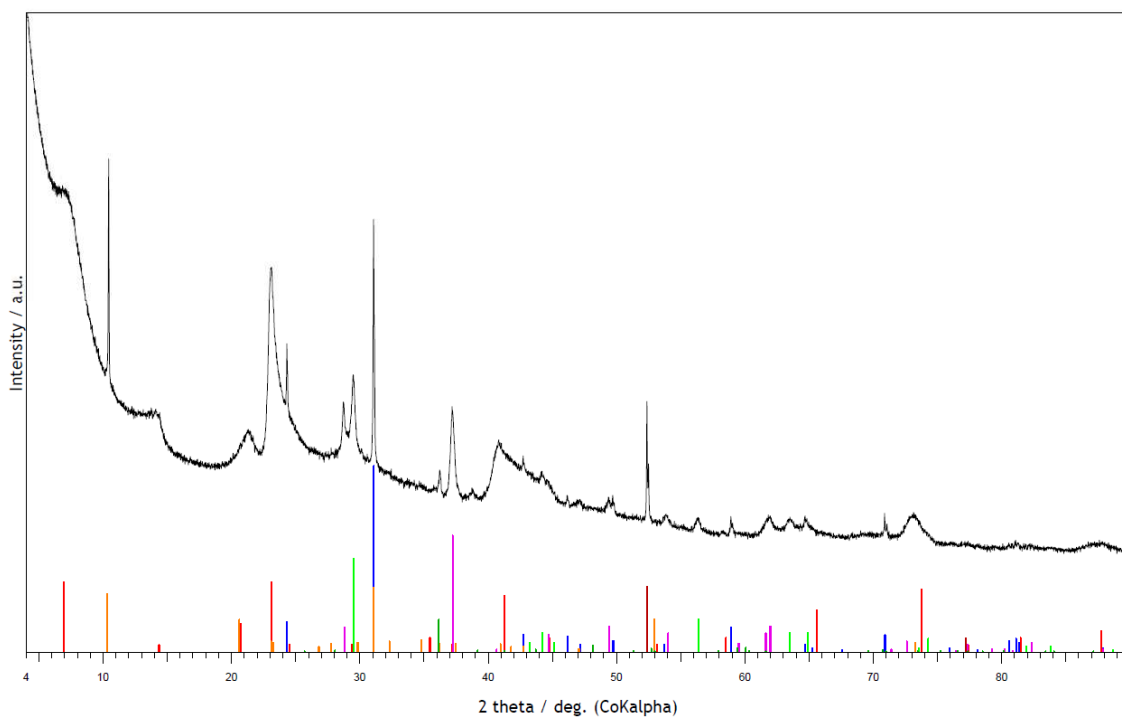
80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - $Ca_0.1Mg_0.33Fe_0.57(CO_3)$



Obr. 50 Příklad rentgenového difrakčního záznamu práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 2 (70 °C, čtvrtroční série)

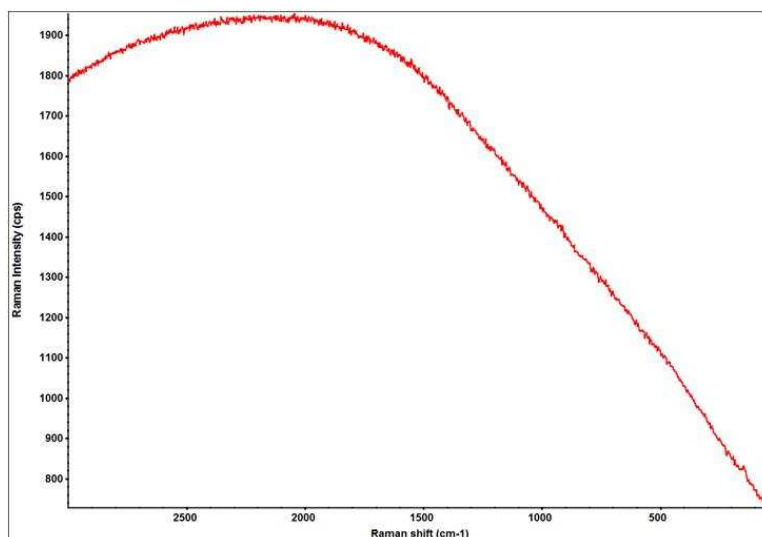
UJV Gondolli 3 bent
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2

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



Obr. 51 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 3 (70 °C, půlroční série)

Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, se u vzorků bentonitu ukázala jako nevhodná z důvodu intenzivní širokospektrální fluorescence, pozorované při měření vzorku, která znemožňuje identifikovat případné korozní produkty, jež jsou plně překryty fluorescencí vzorku. Po změření vzorku bentonitu z čtvrtroční série z cely č. 2 (70 °C), jehož záznam je zobrazen na Obr. 52, bylo provedeno ještě dodatečné měření dvou dalších vzorků bentonitu (z cely č. 7, 25 °C a z cely č. 3, 70 °C, obojí p ůlroční série) na jiném přístroji, konkrétně Ramanově mikroskopu (DXR-Raman Microscope, Thermo Fisher Scientific, USA). Ani toto měření však neposkytlo použitelné výsledky, v záznamech byly identifikovány pouze pásy příslušející skupinám CO_3^{2-} a $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, které byly taktéž identifikovány ve výchozím bentonitu. Z těchto důvodů nebyly již žádné další vzorky bentonitu metodou Ramanovy spektroskopie měřeny.



Obr. 52 Ramanovo spektrum bentonitu z cely č. 2, z rozhraní bentonit/sintr

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

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

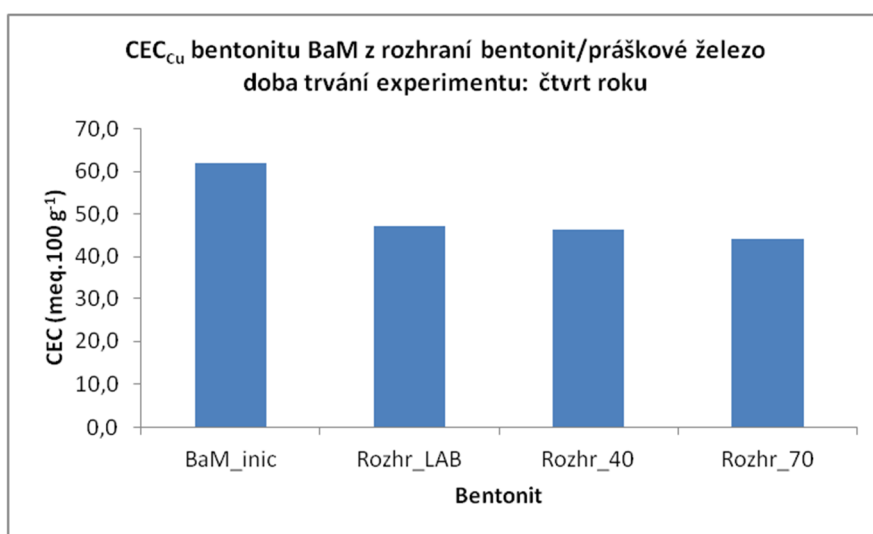
- Vzorky bentonitu z rozhraní bentonit/“sintrované“ práškové železo (cela č. 2 a 3, 70 °C) byly odebrány z vyschlé vrstvy oddělené z kompaktného bentonitu při demontáži spolu se „sintrem“, pouze v případě cely č. 3 byla k takto získanému materiálu přidána i část oddělená zasucha i z tělesa kompaktného bentonitu. Bentonit byl poté rozetřen v achátové třecí misce na jemno, přesypán do vzorkovací kyvety a pomocí zmagnetizovaného nástroje z něho byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.
- Vzorky bentonitu z rozhraní ze zbývajících čtyř cel (cela č. 1 a 11, 40 °C a č. 4 a 7, laboratorní teplota) byly z povrchu kompaktného bentonitu sejmuty v podobě tenké vrstvy pomocí skalpelu po navlhčení tohoto rozhraní. Celý postup byl proveden tak, aby sejmutá vrstva byla co nejtenčí a co nejméně zasahovala do vizuálně nealterovaného bentonitu (posuzováno na základě barevné odlišnosti). Takto sejmuté vrstvy byly poté vysušeny v boxu a jednotlivé vzorky bentonitu byly rozetřeny v achátové třecí misce na jemno, přesypány do vzorkovacích kyvet a pomocí zmagnetizovaného nástroje z nich byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.

Z takto připravených vzorků byly posléze odebrány vzorky pro mineralogickou rentgenovou difrakční analýzu a předány na specializované pracoviště. Zbylé množství bylo kvantitativně převedeno do předem zvážených centrifugačních kyvet pro vlastní stanovení CEC a po jejich těsném uzavření byly všechny zváženy na analytických vahách a vráceny do boxu. Poté byl proveden výpočet přídatku Cu-trienu a bylo provedeno vlastní stanovení CEC vycházející z certifikované metodiky „Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethyltetraminem“ (Červinka 2014, SÚJB/ONRV/15452/2014). Současně se vzorky z korozního experimentu byly analyzovány i dvě trojice vzorků referenčních materiálů – výchozího bentonitu BaM a jílového standardu SWy-2 (dodavatel The Clay Minerals Society, USA), pro něž jsou známé hodnoty CEC z předcházejících stanovení. Po separaci kapalně fází centrifugací byly z kyvet odebrány vzorky roztoků pro následná stanovení celkového železa, mědi a hlavních kationtů (Na, K, Ca, Mg). Stanovení celkového železa v roztoku následovalo okamžitě po odběru vzorků po centrifugaci (všechny operace zahrnující třepání a separaci fází již byly prováděny v normální atmosféře mimo rukavicový box). Současně se stanovením CEC bylo provedeno stanovení přirozené vlhkosti u referenčních materiálů a u jednoho reprezentativního vzorku z rozhraní (podíl připraveného práškového vzorku) bylo provedeno stanovení zbytkové vlhkosti. Ze získaných dat z analýz byly následně vypočteny hodnoty celkové CEC a určeno obsazení iontovým výměnného komplexu. V následující (Tab. 8) jsou uvedeny hodnoty CEC určené jednak z rozdílu koncentrace mědi v roztoku před a po výměně (CEC_{Cu}) a také hodnoty CEC vypočtené ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca a Mg) (CEC_{Sum}). Pro všechny vzorky

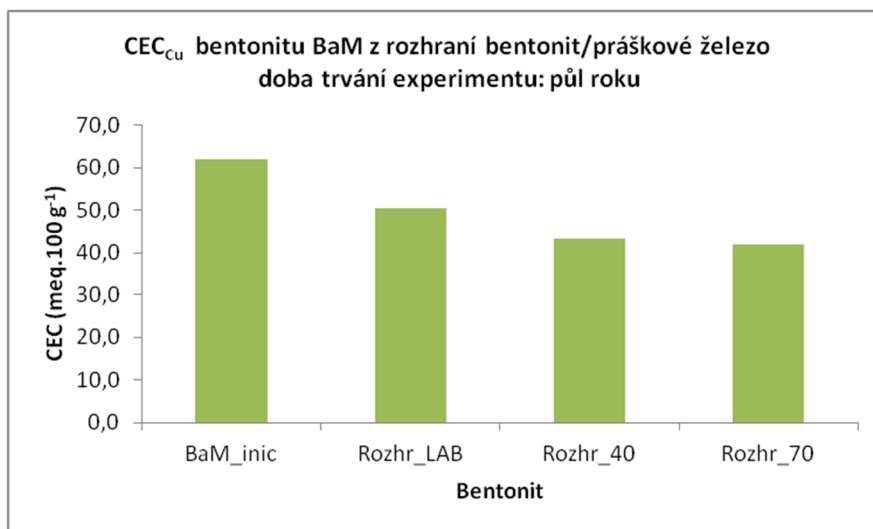
bentonitu s výjimkou referenčních (výchozí BaM a SWy-2) se jedná o hodnoty z jednoho stanovení (z důvodu omezeného množství materiálu). Na následujícím Obr. 50 a Obr. 51 jsou hodnoty CEC_{Cu} pro vzorky bentonitu BaM vyjádřeny graficky.

Tab. 8: Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-triennem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{Sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trienu (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	CEC_{Cu} [meq.100 g ⁻¹]	CEC_{Sum} [meq.100 g ⁻¹]	Pozn.
Série čtvrt roku				
4	LAB	47,1	49,6	jedno stanovení
1	40 °C	46,5	46,7	jedno stanovení
2	70 °C	44,0	45,7	jedno stanovení
Série půl roku				
7	LAB	50,6	51,7	jedno stanovení
11	40 °C	43,3	42,3	jedno stanovení
3	70 °C	42,0	41,4	jedno stanovení
Referenční vzorky				
Výchozí BaM	-	61,9	68,5	průměrné hodnoty
SWy-2	-	73,0	80,2	průměrné hodnoty



Obr. 53 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po čtvrt roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM



Obr. 54 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po půl roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM

U obou sérií (čtvrt a půl roku) došlo k poklesu CEC u vzorků z rozhraní oproti výchozímu bentonitu, v půlroční sérii je také patrný výraznější pokles CEC u obou vzorků za zvýšené teploty (ve srovnání se vzorkem při laboratorní teplotě z téže série). Tento pokles však není možné jednoznačně přisoudit pouze změně vlastností bentonitu, resp. smektitu v něm přítomnému, protože se v bentonitu z rozhraní nachází i určitý podíl korozních/alteračních produktů (které mohou mít velmi malou CEC) a nezreagovaných či částečně zreagovaných částic železa, které se nepodařilo z bentonitu odseparovat a přispívají tak do celkové hmotnosti vzorku (ač mají samy pravděpodobně velmi malou až téměř zanedbatelnou CEC). Jak je Tab. 8 patrné, u všech vzorků bentonitu z rozhraní z obou časových sérií jsou hodnoty CEC_{Cu} velmi blízké CEC_{Sum} , oproti referenčním vzorkům, kde je mezi těmito dvěma hodnotami větší rozdíl. Obecně při stanovení CEC u přírodních materiálů vychází CEC_{Sum} vyšší oproti hodnotám CEC_{Cu} , což je dáno uvolňováním iontů do roztoku z jiných zdrojů, než jsou iontovýměnné pozice jílových minerálů (např. rozpouštěním karbonátů a jiných nestabilních minerálních příměsí v bentonitu). Odlišné chování pozorované u vzorků bentonitu z rozhraní může v tomto případě souviset s korozním/alteračním procesem, který ovlivňuje stabilitu těchto minerálů.

V Tab. 9 jsou dále uvedeny frakce zastoupení majoritních kationtů v mezivrstvi jílových minerálů bentonitu BaM z experimentu a referenčních bentonitů. Zde uvedené hodnoty byly spočtené na základě chemických analýz roztoků po iontové výměně, a jak již bylo zmíněno výše, mohou být změřené koncentrace iontů v roztoku ovlivněné přítomností relativně rozpustných složek v bentonitu. Z porovnání hodnot frakcí zastoupení u výchozího bentonitu a u vzorků z experimentu je patrné, že v experimentálním systému dochází ke změnám v zastoupení vápníku a hořčíku a to zejména v závislosti na teplotě, při níž experiment probíhá. Trend nárůstu frakce zastoupení vápníku a současného poklesu frakce zastoupení hořčíku s rostoucí teplotou systému byl pozorován jak ve čtvrtroční, tak i v půlroční sérii vzorků. Větší míra zastoupení vápníku v mezivrstvi by mohla v tomto případě odrážet zvýšenou rozpustnost uhličitánů obsahujících vápník (identifikovány byly zejména směsné uhličitany Ca, Mg a Fe) přítomných ve výchozím bentonitu za zvýšené teploty a tlaku a následnou výměnu vápníku do mezivrstvi.

Frakce teoreticky vyměnitelného železa (očekávaného v podobě iontu Fe^{2+}) je u všech vzorků bentonitu BaM (z rozhraní a výchozí BaM) menší než 0,01; stanovené hodnoty vyměnitelného železa se pohybují na úrovni setin až desetiny miliekvivalentu na 100 g bentonitu (bez korekce na počáteční rezervoár ve vstupním bentonitu) a vzhledem k tomu, že nezanedbatelné množství celkového železa v roztoku bylo stanoveno i pro výchozí bentonit, je pravděpodobné, že část stanoveného železa ve vzorcích z experimentu pochází z tohoto přirozeného rezervoáru, který představují uhlíkatové minerály (siderit a železem bohaté uhličitany).

Tab. 9: Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trienu (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	Na	K	Ca	Mg
Série čtvrt roku					
4	LAB	0,06	0,11	0,27	0,56
1	40 °C	0,01	0,11	0,29	0,53
2	70 °C	0,07	0,10	0,36	0,47
Série půl roku					
7	LAB	0,07	0,11	0,26	0,56
11	40 °C	0,08	0,13	0,30	0,50
3	70 °C	0,07	0,10	0,40	0,43
Referenční vzorky					
Výchozí BaM	-	0,08	0,06	0,23	0,62
SWy-2	-	0,52	0,02	0,26	0,19

3.7 Závěr

Již v průběhu demontáže korozních cel a vzorkování materiálu k analýzám se ukázalo, že se experimentální systém nevyvíjí dle předpokladů, zejména pak při teplotě 70 °C, kdy z původní vrstvy práškového železa vznikla relativně pevná hmota podobná „sintru“. Také u ostatních vzorků bylo na první pohled patrné, že z původní navážky práškového železa zreagovala (resp. zkorodovala) jen malá část. Mezi vzorky z čtvrtroční a půlroční série nebyl patrný žádný významný rozdíl, pouze v případě vzorku z půlroční série při 40 °C byla patrná tendence práškového železa tvořit „sintrovou“ vrstvu, která se ale po vysušení rozpadla na několik celistvých částí.

Jedním z možných vysvětlení, proč se experimentální systém vyvíjí zrovna tímto způsobem, je charakter částic práškového železa. Již po provedeném stanovení specifického povrchu metodou BET bylo zkonstatováno, že práškové železo představuje heterogenní systém co do zrnitosti (tři replikace poskytly tři rozdílné hodnoty povrchu) a nelze na něj pro účely modelování aplikovat model sférických částic s jedním povrchem. Následné doplňující analýzy (stanovení povrchu metodou DFT a dokumentace povrchu na SEM) potvrdily složitou strukturu nesterjně velkých částic s proměnnou porozitou. V reálném systému (pórový roztok, přítomnost bentonitových částic) s tímto typem práškového železa tak lze očekávat, že v čase průběhu korozního experimentu bude různá část povrchu částic reagovat různě, v závislosti na přístupu vody k povrchu a tvorbě vodíku. Lze také očekávat, že v okamžiku, kdy se vnější povrch částic pokryje korozními produkty a dojde k vyplnění pórů korozními produkty a nebo bentonitovými částicemi, korozní reakce se výrazně zpomalí, případně se zastaví úplně. Tatáž situace může nastat v případě, kdy se pórový prostor částic vyplní plynem, který zamezí přístupu vody k povrchu kovu. Navíc v případě různě velkých částic mohou ty menší přednostně zreagovat a vzniklé korozní produkty mohou fungovat jako tmel spojující větší částice a bránící přístupu vody k jejich povrchu.

Analyzovány byly též podkladové ocelové disky, na kterých byla po vyjmutí z korozních cel pozorována tmavě šedá vrstva spolu s částicemi železa. Disky byly analyzovány ve stavu, v němž zůstaly po vyjmutí z korozních cel a na několika z nich byl identifikován magnetit a čukanovit, případně dosud přesně neurčené fáze. Je pravděpodobné, že tyto fáze pocházejí spíše z korozní reakce práškového železa, než z koroze oceli, ale dokud nebude provedeno sejmutí této vrstvy z povrchu disku, nelze s jistotou potvrdit, v jakém stavu je povrch disku a do jaké míry byl korozně napaden.

Pro účely charakterizace korozních produktů a alteračních produktů bentonitu byly provedeny odběry vzorků z interakčního rozhraní. U některých vzorků rozhraní, zejména těch vzniklých za nižších teplot, bylo po demontáži z korozních cel pozorováno oddělování materiálu rozhraní (pravděpodobně korozní produkty, případně jejich směs s bentonitem) spolu s částicemi železa, avšak vrstva takto se oddělující byla velmi tenká a křehká a při jakékoliv manipulaci se ihned rozpadala. Nejvýraznější byl tento stav u vzorku z cely č. 7 z půlroční série (viz Obr. 35), přesto se nepodařilo získat dostatečné množství materiálu pro analýzy. Navíc u všech vzorků bentonitu z korozních cel byla pozorována inkorporace částic železa do vrstvy bentonitu daná nejspíše kombinací vlivu přípravy vzorků (lisování bentonitu na vrstvu práškového železa) a vlivu bobtnacího tlaku po saturaci bentonitu v průběhu experimentu. U vzorku z cely č. 11 z půlroční série dokonce došlo k vytvoření souvislé tenké vrstvy práškového železa na povrchu bentonitu (viz Obr. 37), která se ani po vysušení samovolně neoddělila a musela být mechanicky sejmuta. Pro vzorkování směsi bentonitu s korozními/alteračními produkty se tato skutečnost ukázala jako zásadní problém, neboť

všechny odebrané vzorky byly „kontaminovány“ částicemi železa, a to v různém množství. Toto bylo pozorováno i v případě obou vzorků bentonitu oddělených ze „sintrované“ vrstvy vzniklé při 70 °C. Z analytických technik se jako jediná vhodná ukázala rentgenová difrakční analýza, neboť v případě Ramanovy spektroskopie nebylo možné díky výrazné fluorescenci bentonitu ze získaných záznamů identifikovat případné korozní produkty. Analýzy provedené na Ramanově mikroskopu (s použitím excitačního laseru s vlnovou délkou 532 nm) také neposkytly použitelné výsledky, v záznamech byly identifikovány pouze pásy příslušející skupinám CO_3^{2-} a $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, které byly taktéž identifikovány ve výchozím bentonitu.

V případě analýz směsi práškového železa s korozními produkty se obě výše zmíněné analytické techniky ukázaly jako použitelné. Analýzy potvrdily přítomnost železa a pouze velmi malého množství korozních produktů, které byly navíc v případě vzorků při 70 °C nehomogenně rozptýlené v ploše a objemu „sintru“. Identifikovány byly magnetit a karbonáty železa (nejspíše čukanovit), problémem je však jejich nízký obsah ve vzorcích, a to nejspíše nejen v krystalické formě, jak je patrné z výsledků Ramanovy spektroskopie. U dvou vzorků byla ze získaných dat identifikována možná přítomnost hematitu ve vzorku, ovšem tuto skutečnost je třeba brát s rezervou, neboť zmíněný hematit může vznikat v průběhu měření (transformací magnetitu za přítomnosti kyslíku společně s vyšším výkonem excitačního laseru v případě Ramanovy spektroskopie).

I přesto, že vzorky bentonitu vykazují výraznou barevnou změnu povrchu (tmavě zelená), nebyly prokázány žádné krystalické produkty alterace bentonitu a z potenciálních korozních produktů lze uvažovat pouze o karbonátech inkorporujících železo, které se však v nezanedbatelném množství vyskytují i ve výchozím bentonitu. Po mechanickém odstranění většiny železných částic z povrchu bentonitových těles bylo zjištěno, že barevně výrazně odlišná vrstva je velmi tenká a není stejně silná v celé ploše bentonitového tělesa. Na některých vzorcích byly též identifikovány reakční fronty na bocích bentonitových těles (opět odlišené od okolního bentonitu barvou), které byly pravděpodobně způsobeny přítomností stop železných částic zachycených na bocích středních dílů korozních cel při přípravě vzorů a lisování, jež později po saturaci vodou zkorodovaly a lokálně ovlivnily bentonit ve svém okolí. Vzorky bentonitu z interakčního rozhraní byly po předcházející magnetické separaci podrobeny kvalitativní rentgenové difrakční analýze za účelem identifikace případných změn ve složení krystalických složek. Ve všech případech byly v záznamech identifikovány karbonátové fáze obsahující železo, především směsné karbonáty Ca, Mg a Fe. V některých vzorcích byly identifikovány siderit, kalcit a dolomit (ten pouze ve vzorku při 70 °C z p úločnické série) a v případě vzorku při 70 °C z p úločnické série byl též identifikován illit, jehož přítomnost je mnohem výraznější, než je tomu ve výchozím bentonitu a u ostatních vzorků (kde jsou mnohdy patrné pouze nevýrazné píky). I přes předcházející magnetickou separaci byla u řady vzorků prokázána přítomnost železa v bentonitu (nejspíše nezreagované částice).

Stanovení kationtové výměnné kapacity bylo provedeno na všech vzorcích bentonitu odebraných z rozhraní bentonit/práškové železo z korozních cel obou časových sérií. Výsledky stanovení ukázaly na výrazný pokles celkové CEC (ať už v podobě CEC vypočtené z rozdílu vyměněné mědi či ze sumy vyměněných kationtů) ve srovnání s výchozím bentonitem. V obou časových sériích (čtvrt a půl roku) byl navíc pozorován pokles celkové CEC s rostoucí teplotou korozního systému, přičemž tento pokles je výraznější v půlroční sérii (viz Tab. 8). Vzhledem k vizuálnímu stavu je zřejmé, že bentonit z rozhraní je ovlivněn probíhajícím korozním procesem a vznikem korozních produktů a dochází k alteraci tohoto bentonitu. Tato alterace je na jednu stranu dána prostou přítomností korozních produktů (a bohužel též nezreagovaných či částečně zreagovaných částic železa, které se z jednotlivých

vzorků nejspíše nepodařilo úplně odstranit), které nezanedbatelně přispívají k hmotnosti vzorku (CEC se počítá na 100 g suché hmotnosti), ač samy o sobě mají velmi malou či téměř žádnou výměnnou kapacitu (ve srovnání s jílovými minerály bentonitu). Na druhou stranu v bentonitu rozhraní nejspíše dochází i k minerálním transformacím, neboť z analýzy složení roztoků po kationtové výměně se ukazuje, že dochází v obou časových sériích s rostoucí teplotou ke změně ve frakci zastoupení vápníku a hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů ve prospěch nárůstu frakce vápníku. Tato změna však byla pozorována i u vzorků z korozních cel při laboratorní teplotě ve srovnání s výchozím bentonitem (viz Tab. 9). Bohužel použité analytické techniky neposkytly jednoznačné důkazy o případných transformacích (např. přítomnost novotvořených minerálů).

4 Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou

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

V rámci dílčího projektu Korozní produkty byly práce na vývoji modelu pro interakce železo/bentonit/voda definovány tak (viz Gondolli et al. 2016), aby se od jednoduchého modelu (tj. rovnovážného) dospělo cestou postupných kroků k modelu komplexnějšímu (kinetickému, transportnímu). Předkládaná průběžná zpráva obsahuje shrnutí dosavadních modelovacích prací a jejich výsledků. Jedná se konkrétně o:

- detailnější rešerši literatury zabývající se geochemickým modelováním interakcí železo/bentonit/voda, resp. modelováním korozních produktů,
- vytvoření modelu pro pórovou vodu bentonitu BaM,
- rovnovážné modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou,
- počátek prací na kinetickém modelu interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou.

4.1 Rešerše literatury o modelování interakcí železa s bentonitem

Geochemické modelování interakcí železa s bentonitem je tématem rozvíjeným v literatuře až teprve během poslední dekády (zhruba od roku 2005). Ačkoliv Ngo et al. (2015) uvádí, že počet studií zabývajících se tímto typem modelování je v literatuře omezený, tak s přihlédnutím k nedávno publikovaným pracím (Wilson et al. 2015; Samper et al. 2016), jejich rozsahu i rozsahu prací předešlých, lze na druhou stranu konstatovat, že pro modelování korozních produktů v rámci tohoto projektu existuje dostatek zdrojů, ve kterých jsou modelovací postupy velmi dobře popsány. Následující odstavce obsahují rešerši těchto zdrojů, na jejichž základě je model interakcí železa s bentonitem v tomto projektu vyvíjen.

Montes-H et al. (2005) použili hydrochemický kód KIRMAT pro reakčně difúzní modelování dlouhodobého geochemického vývoje v systému, ve kterém byla bentonitová inženýrská bariéra (uvažován bentonit MX-80) v kontaktu na jedné straně s ocelí a na straně druhé s prostředím geologické podzemní vody. Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno pouze rozpouštění primárních minerálů; kinetika srážení nebyla uvažována a srážení bylo tedy rovnovážným procesem. Zahrnut byl také proces kationtové výměny. Simulace provedené při 100 °C predikovaly tvorbu korozních produktů magnetitu, saponitu a chloritu (příklady strukturních vzorců takových minerálů jsou uvedeny v Tab. 20).

Modelováním interakcí uhlíkové oceli s bentonitem MX-80 se zabývala práce Bildsteina et al. (2006). Ti v prostředí geochemického kódu CRUNCH vyvinuli model, který zahrnoval jednodimenzionální difúzi, chemickou rovnováhu a také kinetiku rozpouštění i srážení minerálů. Výsledky simulací vývoje v systému v horizontu 16 000 let provedených při teplotě

50 °C indukují vznik magnetitu jako hlavního korozního produktu a cronstedtitu (minerálu ze skupiny serpentínů) jako produktu alterace jílových minerálů bentonitu.

Wilson et al. (2006a) se zabývali termodynamickou stabilitou fylosilikátů bohatých na železo (např. chamosit, berthierin nebo Fe-bohaté smektity), které mohou vznikat v bentonitu reakcí montmorillonitu s rozpuštěnými korozními produkty. V rámci toho pomocí odhadových výpočetních metod určili termodynamická data těchto jílových minerálů (jmenovitě slučovací Gibbsovu energii) pomocí odhadových metod a jejich stabilitu za různých aktivit rozpuštěnců posuzovali na základě aktivitních diagramů při 25, 80 a 250 °C. Termodynamické modelování aktivitních diagramů naznačilo, že nejpravděpodobnější alteračními produkty montmorillonitu jsou Fe-bohatý saponit a berthierin, přičemž jejich relativní stabilita závisí na pH, fugacitě kyslíku a aktivitách Fe^{2+} a $\text{SiO}_2(\text{aq})$. Saponit je stabilnější než berthierin spíše za nižších hodnot fugacity kyslíku (což odpovídá podmínkám HÚ). Práce Wilsona et al. (2006a) byla podpořena také samostatně publikovanou experimentální studií těchto autorů (Wilson et al. 2006b).

De Combarieu et al. (2007) provedli experimentální a modelovací studii koroze oceli v jílovcí. K modelování použili geochemický kód CHESSE, v němž byly uvažovány pouze termodynamické a kinetické efekty; transport nebyl zahrnut. Simulacemi v rozsahu 200 dní při teplotě 90 °C byly jako korozní produkty predikovány magnetit a Fe-bohaté silikáty jako greenalit, chlorit a saponit, čímž byla dosažena shoda s výsledky experimentů provedených v rámci téže práce.

Hunter et al. (2007) se v rámci práce pro švédskou společnost SKB zabývali modelováním reakčního transportu železa do bentonitu po anaerobní korozi oceli v rámci švédského úložného konceptu KBS-3H. V modelu vyvinutém v programu PHREEQC byl zahrnut jednodimensionální (1D) reakční transport, kationtová výměna, povrchová komplexace a rovnovážné srážení/rozpuštění Fe-minerálů (uvažovány pouze $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ a magnetit). Jako vstupní parametry byly v modelu použity také výsledky a data z provedených dlouhodobých (830 dní) experimentů (např. rychlost koroze železa). Dílčími modelovacími úlohami bylo také modelování bentonitové pórové vody, fází limitujících koncentrací železa a studie sorpce železa na bentonit kationovou výměnou a povrchovou komplexací. V práci je také studována migrace plynného vodíku v bentonitu pomocí programu TOUGH. Reakčně transportní simulace v programu PHREEQC byly provedeny při teplotě 25 °C v rozsahu 830 dní a kinetické efekty byly uvažovány jen pro korozi železa. Korozí uvolněné železo se sráželo v podobě korozního produktu magnetitu a nezanedbatelné množství železa se také adsorbovalo na montmorillonit povrchovou komplexací.

Peña et al. (2008) vyvinuli v programu PHREEQC geochemický model zeslabení koroze obalu z uhlíkové oceli vlivem difúzního transportu přes vrstvu korozních produktů (především magnetitu). Model je založen na řešení jednodimensionálního difúzního transportu Fe^{2+} , $\text{H}_2(\text{g})$, H_2O a OH^- skrz vrstvu magnetitu, který limituje rychlost koroze oceli. V rámci modelového systému jsou uvažována různá prostředí (magnetitový film, bentonit aj.), což vede ke komplikovaným výpočtům např. termodynamických aktivit rozpuštěnců a látkových bilancí. Uvažováním difúze vrstvou magnetitu se ve výpočtech progresivně snižuje korozní rychlost.

Jedno a dvoudimensionální reakčně transportní simulace interakcí korozních produktů s bentonitem a vývoje pórové vody provedli Samper et al. (2008). Simulace provedené pro teplotu 25 °C v rozsahu 0,3 miliony let identifikovaly jako hlavní korozní produkt magnetit, jehož srážení významně snižuje porozitu bentonitu, a dále také v menším množství siderit.

Součástí studie byly také citlivostní analýzy na korozní rychlost, sorpční procesy a kationovou výměnu. Model Sampera et al. (2008) byl později rozšířen v práci Lu et al. (2011) tím, že do něj zahrnuli 3 typy sorpčních míst v bentonitu, kinetickou kontrolu nad korozí železa a srážením magnetitu, a také efekt přítomnosti Ni^{2+} na soutěž o sorpční místa na bentonitu. Dospěli k závěrům, že např. zahrnutí kinetiky koroze vede ke snížení její rychlosti, že zvolené schéma pro povrchové komplexační reakce má velký vliv na vodnou koncentraci železa, a že přítomnost Ni^{2+} má významný efekt na vývoj pórové vody. Hlavním korozním produktem byl opět magnetit.

Wersin et al. (2008) se ve společném projektu společností SKB a Posiva zabývali difúzně reakčním modelováním vlivu rozpuštěného železa na bentonit MX-80 v rámci úložného konceptu KBS-3H. Zvláštní pozornost autoři věnovali také povrchové sorpci železa na smektitech a kationtové výměně. Testovací výpočty interakcí byly provedeny v programu PHREEQC, nicméně posléze z důvodů špatné numerické konvergence a dlouhotrvajících výpočtů nahradili PHREEQC kódem CrunchFlow. Jako korozní produkty byly predikovány magnetit a berthierin. Původní montmorillonit byl na rozhraní železo/bentonit po 10 000 letech v simulacích kompletně rozpuštěn, na druhou stranu zóna transformací montmorillonitu v bentonitu kvůli přítomnosti rozpuštěných korozních produktů byla prostorově omezená jen na několik centimetrů od rozhraní železo/bentonit.

Kumpulainen et al. (2010) provedli v programu PHREEQC geochemické modelování difúzní ekvibrace externího roztoku NaCl s bentonitovou pórovou vodou za účelem simulace dlouhodobých experimentů provedených ve stejné práci. Rychlost koroze železa byla v modelu nastavena na experimentálně zjištěnou hodnotu. Srovnání výsledků simulací a experimentů poukázalo na důležitost zahrnutí kationtové výměny ve výpočtech.

Marty et al. (2010) se zaměřili na modelování dopadu geochemických reakcí (minerálních alterací) na transportní vlastnosti bentonitu MX-80 – porozitu a difúzi, a také na povahu novotvořených minerálů v důsledku alterace bentonitové bariéry. Využit byl výpočetní software KIRMAT, uvažována byla teplota 100 °C a časový rozsah predikce geochemického vývoje systému byl 100 000 let. Výsledky hovoří o transformaci montmorillonitu na Fe-bohatý saponit, magnetit, Fe(II)Al-chlorit a dále od rozhraní Fe/bentonit také greenalit. Za pozornost také stojí, že v simulacích autoři uvažovali 30 potenciálních sekundárních minerálů.

Savage et al. (2010) navrhli model pro interakce železa s bentonitem a simulovali korozi železa a alterace v bentonitu MX-80. V tomto modelu, vyvinutém v kódu QPAC, zahrnuli také popis nukleace, růstu krystalů a tzv. Ostwaldovo zrání, aby byl vystižen pomalý růst alteračních produktů bentonitu, především Fe-silikátů jako berthierin, cronstedtit nebo chlorit. Simulace provedli pro dva případy, a to buď s neměnnými, anebo v čase se měnícími specifickými povrchy minerálů. V prvním případě byl dominantním alteračním produktem berthierin, který byl ale v delším časovém rozsahu (10 000 let a více) nahrazován sideritem. V druhém případě byla simulacemi predikována posloupnost tvorby alteračních produktů v následujícím pořadí: magnetit, cronstedtit, berthierin a chlorit. Autoři uvádějí, že srážení sekundárních Fe-silikátů jsou procesy výrazně ovlivněné kinetickými efekty, což je v kontrastu např. s pracemi Montes-H et al. (2005) nebo Bildstein et al. (2006), ve kterých se pro tyto minerály uvažuje rovnovážné srážení (neošetřené kinetickými rovnicemi).

Herbert et al. (2011) provedli relativně jednoduché modelování interakcí železa s bentonitem MX-80 založené na rovnovážné termodynamice a transportu bez zahrnutí chemické kinetiky. Při teplotě 25 °C v simulacích zaznamenali tvorbu berthierinu a Na-saponitu.

Torres (2011) se mimo rozsáhlé experimentální činnosti věnovala také geochemickému modelování interakcí železa a bentonitu s cílem simulovat posloupnost tvorby korozních produktů a vývoje geochemických parametrů na rozhraní železo/bentonit. Simulace byly provedeny v softwaru HYTEC a zahrnut byl transport, kinetika, povrchové komplexace i kationtová výměna. Provedeny byly také citlivostní analýzy např. na rychlost koroze nebo na inhibici korozních procesů vlivem generovaného $H_2(g)$. Mimo to byly studovány i vzájemné stability korozních produktů pomocí E_h -pH diagramů. Simulace ukázaly, jak velký vliv mají kinetické efekty na povahu korozních produktů – za oxidačních podmínek lze očekávat srážení produktů koroze v pořadí $Fe(OH)_3$, lepidokrokit, goethit, hematit.

Gaudin et al. (2013) vyhodnocovali experimenty na interakci jílovce s ocelí v prostředí francouzské podzemní laboratoře Tournemire. Z experimentů mimo jiné vyplynulo, že i po 6 let trvajícím experimentu probíhala stále oxická fáze koroze podmíněná dostupností kyslíku iniciálně přítomném v pórovém prostoru jílovce, jehož reakce s ocelí vedla ke vzniku korozních produktů goethitu či lepidokrokitu. V rámci rovnovážného vsádkového modelování v programu PHREEQC tedy autoři modelovali minimální množství iniciálně přítomného kyslíku potřebné ke tvorbě goethitu. V rámci doplňujících simulací autoři zjistili, že po dosažení anoxických podmínek bude goethit přecházet na siderit, přičemž díky pufraci pH daným typem jílovce kolem hodnoty $pH = 7$ nebude vznikat magnetit.

Dlouhodobými interakcemi železa, bentonitu a jílovce se prostřednictvím reakčně transportního modelování v programu KIRMAT zabývali Ngo et al. (2014). Jejich práci lze chápat jako rozšíření dříve zmiňovaného modelu Martyho et al. (2010). Hlavním cílem bylo prošetřit vliv specifických reaktivních povrchů primárních minerálů a difúzního koeficientu na geochemický vývoj systému a srovnat reaktivitu uvažovaného bentonitu a jílovce v přítomnosti korodujícího železa. Simulace ukázaly významný rozdíl ve výsledcích, uvažovali se ve výpočtech stejná velikost částic všech primárních minerálů, anebo jsou minerálům přiřazeny odlišné velikosti zrn. Ve druhém případě jsou změny v mineralogii a porozitě na rozhraní železo/bentonit výraznější. Srovnání reaktivity bentonitu a jílovce přineslo zjištění, že změny v bentonitu jsou pouze na rozhraní železo/bentonit a v jeho blízkosti, zatímco změny v jílovcu zasahují celý objem média.

O rok později stejní autoři publikovali práci (Ngo et al. 2015), ve které se odklonili od transportních simulací a provedli kinetické modelování vsádkového experimentu (teplota $90\text{ }^\circ\text{C}$, rozsah 90 dní) na interakce železného prášku a CO_x jílovce (Callovo-Oxfordian claystone) v prostředí kódu KINDIS. Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno pouze rozpouštění primárních minerálů. V kinetických rovnicích byl vystižen také difúzní transport reaktantů na povrch minerálů, na kterém probíhá samotná povrchová chemická reakce rozpouštění. Dále byla uvažována konstantní rychlost koroze železa $10\ \mu\text{m.rok}^{-1}$. Kinetickými simulacemi byly jako hlavní korozní produkty predikovány greenalit, čukanovit a saponit, zatímco magnetit tvořen nebyl. Tvorba čukanovitu je zřejmě podmíněna vyšším parciálním tlakem CO_2 . Tyto výsledky jsou v dobré shodě s experimentem, a to i přes skutečnost, že srážení sekundárních minerálů bylo považováno za rovnovážné. Dále provedli 3 citlivostní analýzy na rychlost koroze $Fe(s)$ a rychlostní konstantu rozpouštění křemene a illitu.

Wilson et al. (2015) navrhli nové termodynamické modely pro Fe-bohaté jíly založené na odhadových metodách pro slučovací Gibbsovy energie silikátových minerálů. Tato nová termodynamická data následně aplikovali při zkoumání relativních stabilit korozních produktů pomocí aktivitních diagramů a v reakčně transportním modelování rozhraní ocel/bentonit. V rámci toho byly uvažovány tři reakčně transportní modely, které jsou zaměřené na procesy na rozhraní ocel/bentonit – model koroze oceli v přímém kontaktu s bentonitem za

konstantní, nebo difúzí limitované rychlosti, a model koroze s uvažováním tzv. korozní cely, kdy je mezi ocelí a bentonitem definovaná mezera (vyplněná pórovou vodou) a oba materiály tak nejsou v přímém kontaktu. Model korozní cely vedl v simulacích (70 °C, rozsah 100 tisíc let) ke tvorbě magnetitu a sideritu, přičemž alteračním produktem bentonitu byl berthierin. Naproti tomu předpoklad přímého kontaktu oceli s bentonitem měl a) při konstantní rychlosti koroze za následek rychlejší tvorbu Fe-bohatých silikátů přímo na rozhraní ocel/bentonit, b) při difúzí řízené rychlosti za následek kolísavou korozní rychlost a výrazně menší prostorový dosah alteračních transformací v bentonitu.

Samper et al. (2016) se zaměřili na neizotermní reakčně transportní modelování dlouhodobých interakcí korozních produktů s kompaktovaným bentonitem. Rozpuštěné železo se v simulacích sráželo v podobě magnetitu a sideritu a rovněž podléhalo kationtově výměnným a sorpčním reakcím. Srážení magnetitu navíc významně snížilo porozitu bentonitu. Prostorový dosah změn v bentonitu způsobených korozí je i po milionu let asi 7 cm od rozhraní železo/bentonit. V článku se dále studují vývoje systému pro různé případy korozní rychlosti (konstantní nebo kineticky řízená korozní rychlost). Simulace ukázaly, že čím vyšší korozní rychlost, tím větší množství magnetitu a sideritu se na rozhraní železa s bentonitem sráží, ale tím méně se korozní produkty penetrují do prostoru bentonitu. V modelování nebyly uvažovány Fe-bohaté silikáty jako např. berthierin nebo chlorit.

Shrnutí rešerše

Jak plyne z rešerše literatury zaměřené na modelování geochemického vývoje systémů železo/voda/jílová bariéra, většina prací se zabývá komplexním reakčně transportním modelováním, které zahrnuje efekty difúze, rovnovážné termodynamiky (tvorba vodných komplexů, redoxní reakce, rozpouštění/srážení minerálů), a dle konkrétního případu zahrnuje také kinetiku pro rozpouštění/srážení minerálů a sorpční procesy (kationovou výměnu na výměnných místech jílových minerálů a povrchovou komplexaci na jejich povrchu). Transportní modelování umožňuje simulovat difúzi rozpuštěných korozních produktů z rozhraní železo/bentonit dále do bentonitu a tím studovat jak časový, tak i prostorový vývoj minerálních transformací a dalších vlastností (např. porozity) v bentonitové bariéře. To je výhodné především z časového hlediska probíhajících procesů, kdy je třeba predikovat chování železa v prostředí jílové bariéry v řádu tisíců let. Naopak jen pár prací (např. de Combarieu et al. 2007; Ngo et al. 2015) je zaměřeno pouze na kinetické vsádkové modelování bez zahrnutí transportu bentonitem. V jiných reakčně transportních studiích se zase neuvažují fenomény chemické kinetiky rozpouštění/srážení minerálů (např. Hunter et al. 2007; Kumpulainen et al. 2010). Práce Wilsona et al. (2006a, 2006b, 2015) se zase zaměřují na fundamentální aspekty interakcí železa s jílovými minerály – na termodynamická data těchto minerálů, jejich stabilitu a transformace v bentonitové bariéře.

Řada modelů je spojena s experimentálními pracemi, které do modelů poskytují vstupní data. Vzhledem ke značné komplexnosti a komplikovanosti modelů, případně nedostatku potřebných dat, jsou některé z předpokladů v modelech zjednodušovány nebo jsou některé jeho prvky přímo vynechávány (např. již zmíněné zanedbání procesů kationtové výměny a povrchové komplexace). V řadě modelů jsou také uvažovány různé scénáře, v nichž jsou nastaveny konkrétní iniciální podmínky se zahrnutím definovaných předpokladů (např. geometrické uspořádání rozhraní železo/bentonit, korozní rychlost železa, pevně daný nebo v čase se vyvíjející specifický povrch minerálů) a pro tyto scénáře jsou provedeny modelové výpočty. Z výsledků vyplývá, že rozsah a povaha alterací predikovaná modely je závislá na pojetí modelu – např. Wilson et al. (2015) dospěli ve třech různých scénářích (model s

korozní celou kov-voda na rozhraní kov/jíl, model s pevně danou korozní rychlostí a model s korozní rychlostí řízenou difúzí a interakcemi minerál/roztok v bentonitu) ke třem odlišným výsledkům – a to jak s ohledem na vznikající korozní/alterační produkty, tak na dosah alterací v bentonitové bariéře. K obdobným závěrům dospěli v simulacích různých scénářů i Savage et al. (2010), Ngo et al. (2015) nebo Samper et al. (2016).

Povaha a množství korozních a alteračních produktů a dosah prostorových změn v bentonitové bariéře jsou v modelování závislé na mnoha parametrech, jako je teplota, pH, poměr hmotností železa/jíl a jíl/kapalina. Z pohledu chemické kinetiky minerálních reakcí (rozpouštění/srážení) je klíčovým parametrem také specifický reakční povrch minerálů (např. Ngo et al. 2014). Simulace provedené za různých předpokladů iniciálních podmínek v systému poskytují rozdílné výsledky ve smyslu pořadí a množství vznikajících produktů koroze železa a alteračních produktů jílových minerálů v bentonitu.

V případě modelů je vznik a vývoj minerální parageneze na rozhraní a v alterovaném jílu často odrazem pojetí celého modelu, případně jeho částí řešících konkrétní úlohy (např. přístup k transportu iontů železa do jílu z korodujícího železa v závislosti na korozní rychlosti, vyloučení vybraných jevů z modelu a podobně). Zejména v případě modelů je dobře patrné, jak je celý systém složitý a komplexní a jak výrazně může změna jednoho nebo více parametrů změnit výsledek modelování, např. minerální paragenezi. Je zřejmé, že modelování interakcí v systémech železo/bentonit/voda obsahuje mnoho nejistot a stupňů volnosti souvisejících s definicí modelového systému a volbou jeho parametrů. To se týká především:

- volby sekundárních minerálů (tj. takových, které se v systému iniciálně nevyskytují, ale je jim v simulacích povoleno srážení, je-li termodynamicky schůdné),
- rychlosti koroze Fe a kinetiky rozpouštění a srážení minerálů,
- specifických reakčních povrchů minerálů a železného prášku,
- zahrnutí sorpčních procesů,
- hmotnostních poměrů komponent systému: voda/bentonit, bentonit/železo atp.

Vybrané body z výše uvedeného seznamu a některé další parametry jsou na základě provedené literární rešerše rozebrány v následujícím textu detailněji.

Používané simulační nástroje

Konstrukce modelů je založena na přístupech konkrétních pracovišť a od toho se obvykle odvíjí také použité výpočetní kódy a software. Geochemický program PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013) byl využit např. v pracích Hunter et al. (2007), Peña et al. (2008), Wersin et al. (2008), Kumpulainen et al. (2010) a Gaudin et al. (2013). Mezi dalšími užívanými softwary jsou např. kódy KIRMAT (Gérard et al. 1998), CRUNCH (Steefel 2001) a CORE2D (Samper et al. 2009). Komerční software The Geochemist's Workbench (Bethke a Yeakel 2015) se v problematice modelování korozních jevů uplatňuje jen při tvorbu aktivních diagramů stability minerálů (např. Wilson et al. 2006a, 2006b).

Časový rozsah simulací

Co se týče rozsahu doby, pro které jsou simulace geochemického vývoje interakcí mezi železem a bentonitem prováděny, lze v zásadě rozdělit literární studie do dvou skupin. První skupina čítá ty, ve kterých bylo cílem simulovat provedené experimenty – ty pak mají časový rozsah simulací kratší, např. 90 dní (Ngo et al. 2015), 180 dní (Torres 2011), 200 dní (de Combarieu et al. 2007) nebo 8 let (Kumpulainen et al. 2010). Do druhé skupiny lze pak

zařadit ty studie, které přímo cílí na predikci dlouhodobého vývoje interakcí. Takové studie uvažují simulace v rozsahu desítek tisíc let (Montes-H et al. 2005; Bildstein et al. 2006), stovek tisíc let (Samper et al. 2008; Wersin et al. 2008; Marty et al. 2010; Lu et al. 2011; Ngo et al. 2014; Wilson et al. 2015) nebo až jednoho milionu let (Savage et al. 2010; Samper et al. 2016).

Teplota

Ve velkém počtu studií byly při simulacích nastaveny relativně vysoké teploty v rozmezí 70–100 °C (např. Montes-H et al. 2005; Marty et al. 2010; Wilson et al. 2015), které odpovídají počátečnímu vysokoteplotnímu stádiu hlubinného úložiště, kdy uložené vyhořelé jaderné palivo produkuje velké množství tepla. Jiné studie zase uvažovali „standardní“ teplotu 25 °C (např. Hunter et al. 2007; Samper et al. 2008; Savage et al. 2010), což je výhodné z pohledu termodynamických i kinetických dat, která jsou právě pro tuto teplotu známá a tabelovaná. Práce Bildsteina et al. (2006) představuje výjimku, ve které je uvažována teplota 50 °C, která dle autorů odpovídá průměrné očekávané teplotě během studovaného časového rozsahu simulací (10 tisíc let). Z uvedeného vyplývá, že relevantními teplotami pro modelování v rámci tohoto projektu jsou teploty 25 °C, při které bude model vyvíjen, a 70 °C, při které budou simulace posléze také provedeny. Teplota 40 °C, pro kterou budou některé experimenty v rámci tohoto projektu rovněž provedeny, bude v modelování uvažována zřejmě jen okrajově.

Sorpční procesy: kationtová výměna a povrchová komplexace

Podle Marty et al. (2010) jsou za vysokých teplot (100 °C) efekty kationtové výměny a povrchové komplexace převýšeny velkým rozsahem mineralogických změn a není je tak zapotřebí v modelování uvažovat. Torres (2011) naopak zmiňuje nezbytnost zahrnutí sorpčních procesů při modelování systémů s jíly a Fe-oxidy. Samper et al. (2008) sledávají protonovou povrchovou komplexaci vysoce účinnou při pufraci pH bentonitové vody. I další autoři považují zahrnutí kationtové výměny a povrchové komplexace za důležité pro úplný a správný popis reakčního systému (např. Montes-H et al. 2005; Hunter et al. 2007; Kumpulainen et al. 2010; Samper et al. 2016). V rámci modelu interakcí železa a bentonitu vyvíjeného v této práci se předpokládá zahrnutí procesů iontové výměny v mezivrstvi jílových minerálů; povrchová komplexace zřejmě pro jednoduchost nebude uvažována.

Rychlost koroze železa a kinetika rozpouštění a srážení minerálů

Řada modelů v rešeršované literatuře je založena na předpokladu konstantní korozní rychlosti v čase (vycházející z průměrné korozní rychlosti při dané teplotě) (např. de Combarieu et al. 2007; Samper et al. 2008) nebo bere v úvahu klesající korozní rychlost s uvážením kinetických rovnic rozpouštění primárních minerálů (např. Marty et al. 2010; Lu et al. 2011; Ngo et al. 2014). Obecně se uvažované korozní rychlosti pohybují v intervalu 0,1–20 $\mu\text{m.rok}^{-1}$. Některé další modely jsou založené na souboru experimentálních dat korozních rychlostí (např. Hunter et al. 2007; Wersin et al. 2008).

Kromě rozpouštění (koroze) železa je v publikovaných pracích samozřejmostí ošetřovat kinetickými rovnicemi také rozpouštění primárních minerálů bentonitu. V pohledu na popis srážení novotvořených minerálů nebo srážení primárních minerálů již napříč pracemi všeobecná shoda nepanuje. Mnoho studií (např. Montes-H et al. 2005, de Combarieu et al. 2007) předpokládají srážení jako rovnovážné procesy (předpoklad lokální rovnováhy), což znamená, že srážení není ošetřeno kinetikou, ale probíhá „okamžitě“.

Existují názory (Savage et al. 2010), že pokud kinetická data srážení minerálů nejsou známá, mělo by se srážení popisovat jako rovnovážné (jako např. v pracích Montes-H et al. 2005 nebo Bildstein et al. 2006). Podle Lichtner a Carey (2006) je však srážení např. sekundárních fylosilikátů natolik pomalým kinetickým procesem, že neznalost kinetických parametrů jejich srážení ještě neospravedlňuje ignoraci jejich kinetiky v simulacích.

Při vývoji geochemického modelu interakcí železa, bentonitu a vody v rámci tohoto projektu jsou výše popsané dílčí problematiky a informace k nim plynoucí z literární rešerše pečlivě zvažovány, a to především vzhledem k tomu, aby byl model komplexní, avšak v jistých bodech rozumně a vhodně zjednodušený. To může být výhodné z pohledu potřebného výpočetního času nebo numerické stability výpočtů.

4.2 Použitý výpočetní kód a termodynamická databáze

Pro geochemické modelování interakcí železa, bentonitu a vody a také pro další dílčí úlohy v rámci této práce je využíván geochemický program PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013). Tento volně dostupný software vyvinutý Americkou geologickou službou (USGS) je široce využíván pro různé úlohy geochemického modelování. PHREEQC dovoluje provádět rovnovážné i kinetické vsádkové modelování chemických reakcí a také modelování jednodimensionálního transportu. Pro modelování interakcí železa s bentonitem byl PHREEQC využit např. v pracích Hunter et al. (2007) nebo Peña et al. (2008). Pro některé doplňující výpočty (např. E_h -pH a jiné diagramy) byl využit komerční geochemický software The Geochemist's Workbench®, Release 10.0 (Bethke a Yeakel 2015).

Oba výše uvedené výpočetní kódy vyžadují pro svou práci zapojení databáze termodynamických dat pro vodné specie, minerály, plyny atp. V tomto projektu byla pro modelování využita termodynamická databáze Thermoddem (Blanc et al. 2012) vyvinutá Francouzskou geologickou službou (BRGM). Tato vysoce kvalitní databáze je využitelná pro programy PHREEQC i The Geochemist's Workbench, distribuovaná společně s nimi ovšem není; je však volně dostupná na adrese <http://thermoddem.brgm.fr/>. Při použití databáze Thermoddem jsou aktivní koeficienty vodných specií popsány pomocí tzv. „Lawrence Livermore National Laboratory aqueous modelu“ (Parkhurst a Appelo 2013):

$$\log \gamma_i = \frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B_\gamma \sqrt{I}} + \hat{B}I \quad 4.1.$$

kde γ_i je aktivní koeficient, z_i hodnota náboje a a_i° průměr iontu složky i , I je iontová síla a A_γ , B_γ a \hat{B} jsou Debye-Hückelovy parametry.

4.3 Parametry systému

4.3.1 Vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS uvažované v modelování

V geochemickém modelu interakcí železa a bentonitu byla uvažována jako výchozí kapalné medium podzemní voda SGW-UOS, navržená v práci Červinky a Gondolli (2015). Tato voda byla použita i pro korozní experimenty v rámci tohoto projektu. Chemické složení a parametry vody SGW-UOS jsou uvedeny v Tab. 10. Pro potřeby modelu pórové vody bentonitu BaM byly ve výchozím složení podzemní vody SGW-UOS uvažovány i minoritní složky $\text{SiO}_2(\text{aq})$, Fe a Al. Pro Fe a Al byly výchozí koncentrace na základě ujednání

v řešitelském kolektivu dílčího projektu Geochemie (Červinka et al. 2017) odhadnuty a nastaveny na $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve výpočtech byla případná nábojová nevyrovnanost dorovnána změnou koncentrace Na^+ .

Tab. 10: Chemické složení podzemní vody SGW-UOS použité v geochemickém modelování

Voda	pH	Koncentrace (mg l^{-1})										Typ	log P_{CO_2} (bar)
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\text{SiO}_2(\text{aq})$	Al^{3+}	Fe^{2+}		
SGW-UOS	7,8	10,4	1,8	19,0	7,0	33,6	27,7	30,4	10,1	0,1 ^a	0,1 ^a	Ca-Cl	-3,33

^a Koncentrace Fe a Al byly nastaveny na odhadovanou hodnotu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

4.3.2 Vlastnosti bentonitu BaM uvažované v modelování

Mineralogické složení bentonitu BaM (Bentonit a Montmorillonit), stanovené semikvantitativní rentgenovou práškovou difrakcí (Červinka a Gondolli 2015), je uvedeno v Tab. 11. V modelu pro bentonitovou pórovou vodu byla primární mineralogie bentonitu BaM doplněna také o sestavu tzv. dobře rozpustných solí (viz sekce 4.4.2 a Tab. 11). Uvažována byla porozita bentonitu 41,5 % (Červinka a Gondolli 2015), hustota suchého kompakovaného bentonitu 1600 kg.m^{-3} , což vede k poměru pevné a kapalné fáze (hmotnosti bentonitu a objemu pórové vody) $3,86 \text{ kg.l}^{-1}$. Kationtová výměnná kapacita v mezivrství jílových minerálů bentonitu BaM a její parametry jsou popsány v sekci 4.4.2.

4.4 Modelování pórové vody bentonitu BaM

4.4.1 Úvod

Znalost chemického složení bentonitové pórové vody je jedním z nejvýznamnějších vstupních údajů pro geochemické modelování korozních/alteračních produktů, jelikož se tento údaj podílí na definici počátečního stavu systému železo/bentonit/voda. Bentonitová pórová voda má odlišné složení a vlastnosti než výchozí podzemní voda, která vstupuje do pórového prostoru bentonitu. To je dáno např. rozpouštěním a srážením minerálních fází nebo efekty kationtové výměny v mezivrství jílových minerálů bentonitu, což jsou jevy, které vedou k dosažení termodynamické rovnováhy mezi pevnou (bentonit) a kapalnou (vodnou) fází.

Modelování bentonitové pórové vody je netriviální geochemickou problematikou, která byla dříve studována např. Červinkou a Hanulákovou (2013) nebo Červinkou a Gondolli (2015). Ze zahraniční literatury lze zmínit např. práce Bradburyho a Baeyense (2002), Wersina (2003), Wersina et al. (2004) nebo Curtiho (2011).

Modelování pórové vody bentonitu je obecně založeno na ekvilibraci výchozí podzemní vody s minerály obsaženými v daném typu bentonitu, přičemž v modelu je zahrnut také proces kationtové výměny v mezivrství jílových minerálů. Z geochemického pohledu je tedy složení bentonitové pórové vody ovlivněno především mineralogickým složením bentonitu, složením kapalnou fáze (okolní podzemní voda), složením plynné fáze (zejména parciální tlaky CO_2 a O_2), kompakcí bentonitu a rychlostí difúze látek rozpuštěných v podzemní vodě skrz bentonit (Červinka a Gondolli 2015). Také následující procesy by měly být při modelování pórové vody zahrnuty:

- rozpouštění příměsí bentonitu v podobě dobře rozpustných solí (např. NaCl, sádrovec nebo NaHCO₃),
- kationtová výměna mezi roztokem a jílovými minerály,
- povrchová komplexace (protonace a deprotonace povrchových hydroxylových skupin jílových minerálů),
- redoxní potenciál podle nejsilnějšího páru (např. Fe^{II}/Fe^{III}),
- dlouhodobá stabilita (rozpuštění/srážení) minerálních fází.

V rámci tohoto projektu byl sestaven rovnovážný geochemický model pórové vody bentonitu BaM v programu PHREEQC, verze 3, s využitím termodynamické databáze Thermoddem, tak jak je uvedeno v sekci 4.2. Model byl vyvinut podle vzoru, kterým byl model pórové vody navržený v práci Červinky a Gondolli (2015). Na jejich model lze pohlížet jako na modifikaci dobře zavedeného modelu autorů Bradburyho a Baeyense (2002). Vytvořeným modelem bylo v této práci vypočítáno výsledné složení bentonitové pórové vody pro případ, kdy je výchozí podzemní vodou voda SGW-UOS (viz sekce 4.3.1).

Modelování pórové vody bentonitu BaM je potřebné také v souběžně probíhajícím projektu SÚRAO „Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště (dílní projekt Geochemie)“ (Červinka et al. 2017). Aby bylo dosaženo konzistence mezi oběma projekty ve smyslu vstupních dat, aplikovaných modelů a jejich výsledků, byl geochemický model pórové vody vytvořený v rámci této práce použit také v uvedeném projektu. Z toho důvodu byly výpočty pórové vody provedeny v programu PHREEQC jak s aplikací databáze Thermoddem, tak s aplikací databáze LLNL.DAT (Parkhurst a Appelo 2013), která byla pro modelování zvolena právě v dílním projektu Geochemie (Červinka et al. 2017). Zároveň byly pórové vody vypočítány nejen s výchozí podzemní vodou SGW-UOS, ale také s vodami SGW2 a SGW3, které jsou uvažovány v dílním projektu Geochemie.

Před samotným vytvořením modelu složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí vodou SGW-UOS (a také SGW2 a SGW3) byly v rámci této práce nejprve pro ověření sestaveny dříve zmíněné modely pórové vody podle Bradburyho a Baeyense (2002) a Červinky a Gondolli (2015). Sestavené kódy modelů byly následně testovány porovnáním dosažených výsledků s výsledky uvedenými v příslušné literatuře. Výsledky této modelovací úlohy byly prezentovány ve zprávě Červinky et al. (2017), na kterou čtenáře případně odkazujeme. Následně bylo přistoupeno k modelování pórové vody bentonitu BaM jakožto jedné z vedlejších úloh (nikoliv však nevýznamné úlohy) tohoto projektu.

4.4.2 Popis geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM vytvořeného v této práci

Model chemického složení pórové vody bentonitu BaM byl v rámci této práce sestaven v programu PHREEQC, verze 3, přesně podle předlohy, kterou byl rovnovážně termodynamický model navržený v práci Červinky a Gondolli (2015). Tento model lze považovat za modifikaci modelu podle Bradburyho a Baeyense (2002) pro potřeby predikce složení pórové vody bentonitu BaM. Modifikace oproti původnímu modelu Bradburyho a Baeyense (2002) spočívají především v nezahrnutí povrchově komplexačních reakcí – protonaci a deprotonaci povrchových skupin jílových minerálů, jelikož se v modelu uvažuje otevřený systém s konstantním parciálním tlakem CO₂ a rovnováhou s kalcitem – pro takový systém pak povrchové protonace/deprotonace neřídí výsledné pH pórové vody (v systému uzavřeném je tomu naopak) (Bradbury a Baeyens 2002). V modelu jsou jinak zohledněny všechny ostatní důležité jevy: kationtová výměna, rovnováha mezi minerály a pórovou

vodou, rozpouštění dobře rozpustných solí a rovnováha s plyny (oxid uhličitý a kyslík) za atmosférických podmínek, tj. za parciálních tlaků plynů $\log P_{\text{CO}_2} = -3,50$ atm a $\log P_{\text{O}_2} = -0,68$ atm. Pro detailnější popis parametrů modelu odkazujeme čtenáře na originální literaturu (Červinka a Gondolli 2015) nebo na nedávnou zprávu Červinky et al. (2017). Některé z důležitých parametrů ovlivňujících výsledné složení bentonitové pórové vody jsou s ohledem na konkrétní studovaný systém bentonit BaM + podzemní voda SGW-UOS v následujících odstavcích rozebrány podrobněji, jelikož byly tyto parametry dále použity jako vstupní data do vyvinutého geochemického modelu.

Složení a další vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS

Podzemní voda SGW-UOS, která byla v geochemickém modelu bentonitové pórové vody použita jako výchozí kapalná fáze, byla popsána již v části 4.3.1 a její chemické složení a další parametry jsou uvedeny v Tab. 10.

Mineralogické složení bentonitu BaM a inventář dobře rozpustných solí

Mineralogické složení bentonitu BaM včetně obsahu dobře rozpustných solí je uvedeno v Tab. 11. Mineralogické složení bylo stanoveno semikvantitativní rentgenovou práškovou diffrakcí (Červinka a Gondolli 2015). V geochemickém modelu byly jako minerály v rovnováze s pórovou vodou uvažovány křemen, CaMg-siderit, dobře rozpustné soli z Tab. 11, a dále také sekundární minerály kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) a kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolinit v modelu řídí koncentraci rozpuštěného hliníku, zatímco koncentrace železa je řízena rovnováhou mezi CaMg-sideritem a goethitem. Rozpouštění či srážení primárních bentonitových minerálů anatasu a smektitu se v modelu neuvažovalo; uvažovala se však kationtová výměna na smektitu, která je popsána v následujícím odstavci.

Tab. 11: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol *M* značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován

Minerál	Chemický vzorec	<i>M</i> (g.mol ⁻¹)	Hmotnostní zlomek
Smektit	N/A	N/A	0,87770
Křemen	SiO ₂	60,08	0,05251
Anatas	TiO ₂	79,88	0,03870
CaMg-siderit	Ca _{0,1} Mg _{0,33} Fe _{0,57} CO ₃	103,86	0,03108
<i>Dobře rozpustné soli:</i>			
Mg(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	148,315	6×10 ⁻⁵
NaHCO ₃	NaHCO ₃	84,007	0,00240
Sádrovec	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17	0,00015
Halit	NaCl	58,35	3×10 ⁻⁵

Kationtová výměnná kapacita a obsazení kationtů pro bentonit BaM

Výsledky kationtové výměnné kapacity (CEC) a obsazení kationtů na výměnných místech pro bentonit BaM byly převzaty ze zprávy Červinky a Gondolli (2015) a jsou shrnuty v Tab. 12. Tyto parametry byly dále použity jako vstupní data do geochemického modelu bentonitové pórové vody. Koeficienty selektivity ($\log K$) kationtové výměnných reakcí na smektitu byly použity ty, které jsou součástí standardní databáze PHREEQC.DAT programu PHREEQC a jsou shrnuty v Tab. 12. Pro popis kationtové výměnných reakcí je zde použita tzv. Gainesova-Thomasova konvence (Gaines a Thomas 1953).

Tab. 12: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM

Kationt	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CEC
meq.100 g ⁻¹	3,9	3,4	11,7	35,7	54,7
β	0,072	0,063	0,213	0,652	1,000

Tab. 13: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM

Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM				
Hustota suchého kompaktovaného bentonitu	1600 kg.m ⁻³			
Porozita	0,415			
Poměr pevné ke kapalně fázi	3,86 kg.l ⁻¹			
Teplota	25 °C			
Minerály	Hmotn. %	Kationtově výměnné reakce		log K
Smektit	87,770	Na ⁺ + X ⁻ = NaX		0,000
Křemen	5,251	K ⁺ + X ⁻ = KX		0,700
CaMg-siderit	3,108	Ca ²⁺ + 2 X ⁻ = CaX ₂		0,800
Kalcit	-	Mg ²⁺ + 2 X ⁻ = MgX ₂		0,602
Dolomit	-			
Goethit	-			
Kaolinit	-			
Dobře rozpustné soli	mmol.kg⁻¹	Ekvivalentní frakce (β)		meq.kg⁻¹
Mg(NO ₃) ₂	0,41	NaX	0,072	39
NaHCO ₃	40,0	KX	0,063	34
Sádrovec	0,87	CaX ₂	0,213	117
Halit	0,51	MgX ₂	0,652	357
		CEC		547

Porozita kompaktovaného bentonitu a poměr pevné ke kapalné fázi

Důležitým parametrem geochemického modelu je také poměr pevné ke kapalné fázi (hmotnost bentonitu k objemu pórové vody), jelikož reprezentuje porozitu bentonitu a také množství pórové vody dostupné pro geochemické reakce (voda také může být v prostoru mezi vrstvami jílových minerálů, kde je pro geochemické reakce nedostupná). Pro geochemický model pórové vody byla v této práci zvolena porozita kompaktovaného bentonitu 41,5 %, což při uvážení hustoty suchého kompaktovaného bentonitu $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vede k poměru pevné ke kapalné fázi o hodnotě $3,86 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. V programu PHREEQC byl při výpočtech vždy volen objem vodné fáze 1 litr a z daného poměru pevné ke kapalné fázi bylo následně určeno množství bentonitu, respektive jeho minerálů, dobře rozpustných solí apod.

Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, lze nalézt v sekci 6.1. Přehledně jsou parametry modelu shrnuty výše v Tab. 13.

4.4.3 Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM

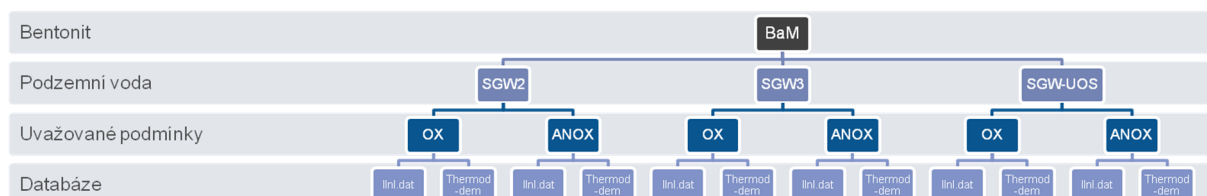
V rámci modelování bylo vypočítáno mnoho verzí chemického složení pórové vody bentonitu BaM s ohledem na uvažované podmínky, výchozí podzemní vody a použité termodynamické databáze.

Pórové vody byly vypočítány pro výchozí podzemní vody SGW-UOS (dílní projekt Korozní produkty) a SGW2 a SGW3 (dílní projekt Geochemie). Pro všechny tři výchozí podzemní vody byly vypočítány bentonitové pórové vody pro dva případy podmínek:

- oxické podmínky (rovnováha s plynnými CO_2 a O_2 za atmosférických podmínek; značeno „OX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,50 \text{ atm}$; $\log P_{\text{O}_2} = -0,68 \text{ atm}$;
- anoxické podmínky (značeno „ANOX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,33$ (SGW-UOS), $-3,00$ (SGW2) a $-3,50 \text{ atm}$ (SGW3); $P_{\text{O}_2} = 0 \text{ atm}$.

Každý z výše uvedených výpočtů byl navíc proveden jak s termodynamickou databází Thermoddem, využívanou v tomto projektu, tak také s databází LLNL.DAT, která je pro modelování používána v rámci dílního projektu Geochemie (Červinka et al. 2017). Celkově tedy bylo vygenerováno 12 různých složení pórových vod bentonitu BaM, jak je schematicky ilustrováno na Obr. 55.

Výsledným modelovaným pórovým vodám byly přiřazeny názvy (identifikátory) ve tvaru „Podzemní voda–oxické/anoxické podmínky–termodynamická databáze“. Tak například pórová voda založená na podzemní vodě SGW-UOS za anoxických podmínek vypočítaná s použitím databáze Thermoddem je označena jako „SGWUOS-ANOX-TDEM“.

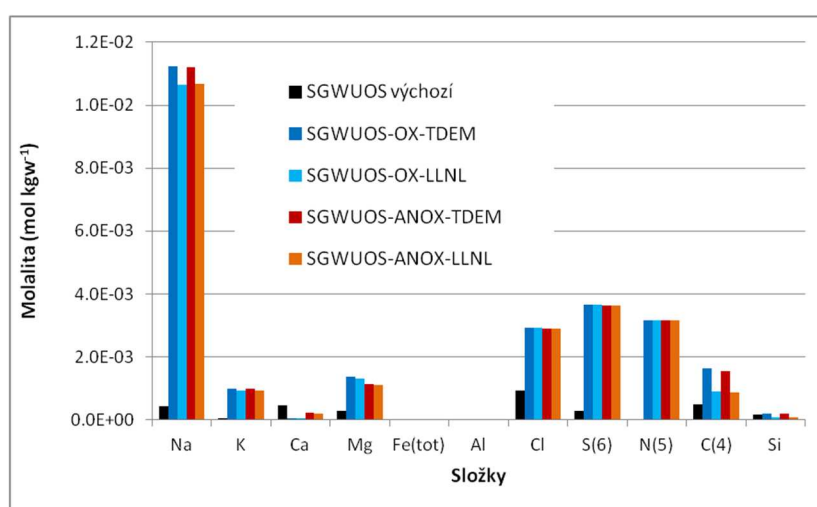


Obr. 55: Schematická ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení pórových vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikované termodynamické databáze

Výsledné bentonitové pórové vody založené na výchozí podzemní vodě SGW-UOS

Výsledná složení vypočítaných modelových pórových vod bentonitu BaM s uvažováním výchozí podzemní vody SGW-UOS pro oxické i anoxické podmínky jsou obsahem Tab. 14.¹ Koncentrace složek roztoku jsou pak pro jednotlivé podmínky a použité databáze graficky srovnány na Obr. 56.

Jak plyne z Tab. 14 a Obr. 56, vypočítané modelové pórové vody mají pH vždy vyšší než výchozí voda SGW-UOS. Rovněž koncentrace Na⁺, nebo třeba i N(5) a S(6) jsou v pórových vodách výrazně vyšší než v původní SGW-UOS. Rozdíly mezi vodami oxickými (OX) a anoxickými (ANOX) nejsou co do koncentrací složek příliš výrazné, přirozeně tedy až na hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (E_h).



Obr. 56: Výsledná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW-UOS

Na Durovově (Obr. 57) a Piperově (Obr. 58) diagramu jsou souhrnně ilustrována a porovnána složení jak pórových, tak i výchozích podzemních vod pro všechny tři uvažované podzemní vody (SGW-UOS, SGW2 i SGW3). Výsledky odpovídají výpočtům s databází Thermodem. Na základě těchto diagramů lze konstatovat, že koncentrace hlavních složek a také pH výsledných pórových vod jsou u SGW-UOS, SGW2 i SGW3 velmi podobné až takřka identické – výsledné složení pórových vod je tedy řízeno především efekty kationtové výměny a rozpouštění/srážení pevných látek, než složením výchozí podzemní vody.

Výsledné modelové pórové vody mají oproti výchozím podzemním vodám vždy vyšší koncentraci Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ a NO₃⁻. Anionty NO₃⁻ jsou důsledkem rozpouštění soli Mg(NO₃)₂ obsažené v primární mineralogii bentonitu. Zvýšené koncentrace chloridů jsou zase způsobeny rozpouštěním NaCl.

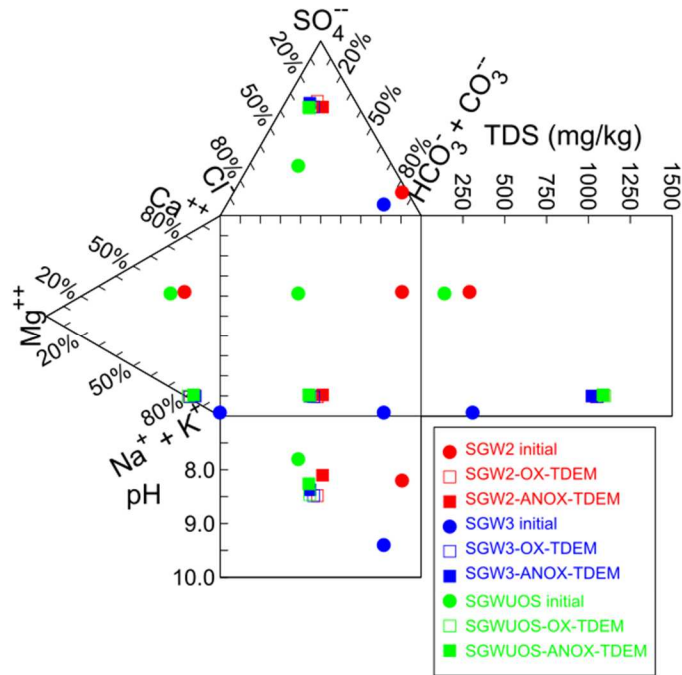
Výsledné pórové vody vypočítané pomocí geochemického modelu vytvořeného v rámci této práce byly dále použity pro následné modelování interakcí v systémech železo/bentonit/voda. Konkrétně se jedná o pórové vody s označením SGWUOS-OX-TDEM a SGWUOS-ANOX-TDEM. Složení těchto vod bylo použito jako výchozí složení kapalné

¹ Složení a další vlastnosti modelovaných pórových vod bentonitu BaM pro podzemní vody SGW2 a SGW3, uvažované v dílčím projektu Geochemie, byly uvedeny v nedávné zprávě Červinky et al. (2017).

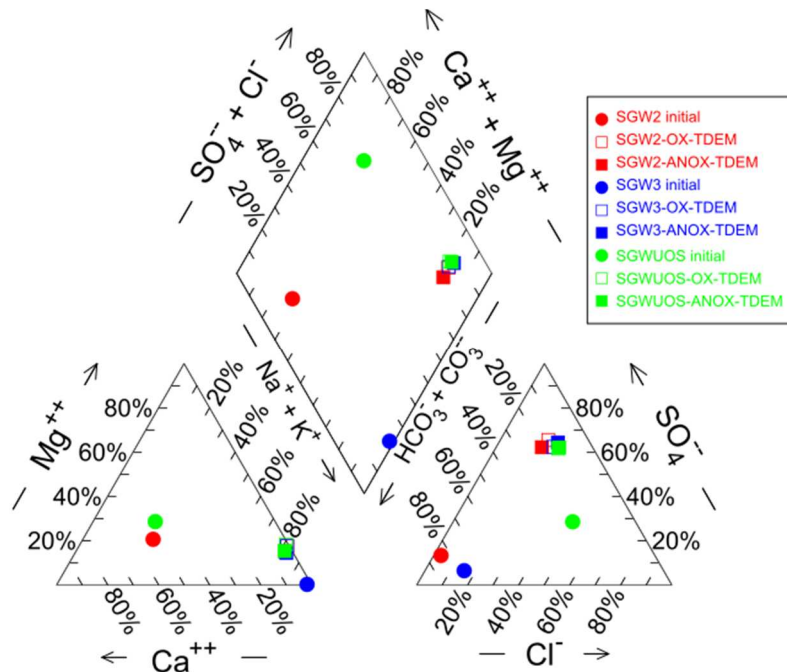
fáze systémů železo/bentonit/voda, jelikož se v modelu předpokládá, že před započítáním koroze železa je bentonit pórovou vodou saturován a je s ní v termodynamické rovnováze, tak jak je to v případě bentonitu BaM a zmíněných pórových vod.

Tab. 14: Vypočítaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW-UOS. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi

Podmínky		Oxické (OX)			Anoxické (ANOX)	
Databáze		Thermoddem	LLNL.DAT	Thermoddem	LLNL.DAT	
Identifikátor	SGW-UOS výchozí	SGWUOS-OX-TDEM	SGWUOS-OX-LLNL	SGWUOS-ANOX-TDEM	SGWUOS-ANOX-LLNL	
Poměr S/L	kg.l ⁻¹	3,86	3,86	3,86	3,86	
log P _{CO2}	atm	-3,32	-3,50	-3,50	-3,33	
log P _{O2}	atm	–	-0,68	-0,68	-66,38	
T	°C	25	25	25	25	
Iont. síla	mol.l ⁻¹	2,96E-03	1,88E-02	1,78E-02	1,86E-02	
pH		7,80	8,46	8,22	8,26	
E _h	mV	236,64	718,73	733,01	-241,56	
Koncentrace	mol.kgw ⁻¹					
Na		4,45E-04	1,12E-02	1,06E-02	1,12E-02	
K		4,60E-05	9,84E-04	9,34E-04	9,82E-04	
Ca		4,74E-04	6,81E-05	5,78E-05	2,20E-04	
Mg		2,88E-04	1,38E-03	1,33E-03	1,14E-03	
Fe _{tot}		1,79E-06	2,31E-13	3,60E-12	3,60E-07	
Al		3,71E-06	4,20E-08	6,02E-08	2,71E-08	
Cl		9,48E-04	2,93E-03	2,93E-03	2,91E-03	
S(6)		2,88E-04	3,66E-03	3,66E-03	3,64E-03	
N(5)		0,00E+00	3,18E-03	3,18E-03	3,16E-03	
C(4)		4,98E-04	1,64E-03	9,20E-04	1,54E-03	
Si		1,68E-04	1,91E-04	9,66E-05	1,88E-04	
Složení iontoměniče	mol.kgw ⁻¹					
NaX		1,50E-01	2,95E-01	2,96E-01	2,95E-01	
KX		1,31E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	
CaX ₂		2,26E-01	5,88E-02	5,86E-02	1,91E-01	
MgX ₂		6,88E-01	7,83E-01	7,83E-01	6,50E-01	



Obr. 57: Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermoddem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).



Obr. 58: Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermoddem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).

4.5 Rovnovážné modelování interakcí v systémech železo/voda a železo/voda/bentonit

V reakčním modelování bývá obvykle doporučováno, aby výpočet termodynamické rovnováhy systému předcházel všem dalším (zejména kinetickým) úvahám. Rovnovážné modelování a jeho výsledky informují o směru a schůdnosti reakčních procesů a fázových přechodů v systému. Navíc také může odhalit případné nedostatky v termodynamické databázi využitě pro modelování nebo jiné fundamentální či výpočetní problémy.

Modelování do stavu termodynamické rovnováhy, na rozdíl od modelování kinetického, nezohledňuje měřítko času. Výsledný rovnovážný stav systému odpovídá stavu, do kterého systém zrelaxuje, bude-li k tomu mít dostatek času (v geochemických procesech obvykle tisíce a více let) a budou-li udrženy uvažované podmínky (především teplota, tlak). Rovnovážný stav neinformuje o vzniku dočasných produktů, metastabilních fází apod., ale určuje výsledný stav systému, ve kterém se budou vyskytovat pouze termodynamicky nejstabilnější pevné fáze (korozní, alterační, popřípadě jiné sekundární minerály).

V rámci rovnovážného modelování v této kapitole byly studovány interakce železa s vodou a vznik následných korozních produktů (odpovídá systému železo/voda), a především interakce v systémech železo/bentonit/voda a vznik následných korozních a alteračních produktů bentonitu. Kód rovnovážného modelu sestaveného v programu PHREEQC je k této zprávě přiložen v části 6.2. Výpočetní procedura rovnovážného modelu je následující:

1. Provedení ekvibrace výchozí podzemní vody SGW-UOS s pevnými fázemi bentonitu BaM, iontoměničem, sekundárními minerály a plyny, čímž je vypočítána bentonitová pórová voda (tento postup byl popsán v části 4.4).
2. Ekvibrace pórové vody s železem, primárními minerálními fázemi bentonitu, iontoměničem a všemi potenciálními sekundárními fázemi – korozními a alteračními produkty a dalšími sekundárními minerály. Přehled všech uvažovaných pevných fází je obsahem Tab. 20. Celkem bylo uvažováno 24 potenciálních sekundárních minerálů. Tyto sekundární minerály byly vybrány především na základě rešerše literatury o modelování korozních produktů. V případě modelování systému železo/voda bez přítomnosti bentonitu byly z minerální sestavy odebrány primární minerály bentonitu BaM, tj. CaMg-montmorillonit, křemen a CaMg-siderit (hořečnatovápenatý siderit).
3. Zápis výsledků do výstupního datového souboru.

V modelu byly rovněž pro zjednodušení přijaty následující předpoklady či metodologické aspekty:

- Anatas, primární minerál bentonitu BaM, nebyl v modelu pro svou nízkou rozpustnost uvažován;
- Primárním minerálům bentonitu BaM, tj. CaMg-montmorillonitu, křemeni a CaMg-sideritu bylo dovoleno pouze rozpouštění, nikoliv srážení;
- Byly uvažovány kationtově výměnné reakce, v rámci zjednodušení modelu však nebyly zahrnuty povrchové komplexace (protonace a deprotonace). Stejný přístup byl použit v modelu pro pórovou vodu;
- Rozpouštění montmorillonitu bylo vyjádřeno rovnicí $\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = 1,66 \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$ ($\log K = 6,788$), ve které montmorillonit neobsahuje ve svém vzorci výměnné kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} (původní vzorec CaMg-montmorillonitu

v databázi Thermoddem je $\text{Ca}_{0.17}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Výsledný stechiometrický vzorec montmorillonitu pak není elektricky neutrální. Toto ošetření bylo učiněno z toho důvodu, že efekty kationové výměny na povrchu montmorillonitu jsou již popsány v kódu pomocí iontoměniče (blok EXCHANGER v programu PHREEQC, viz Parkhurst a Appelo (2013)) a jejich zahrnutí ve stechiometrii montmorillonitu a jeho reakcí by znamenalo dvojí, duplicitní popis fenoménu kationové výměny. Tento způsob popisu montmorillonitu a vyhnutí se dvojímu popisu kationově výměnných reakcí byl převzat z manuálu k programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013), přičemž hodnota rovnovážné konstanty $\log K = 6,788$ byla vyčíslena za použití předpokladu, že logaritmy termodynamické aktivity kationů Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou konstantní a číselně rovny $-4,0$ (Ca^{2+}), resp. $-3,25$ (Mg^{2+}). Tyto aktivity odpovídají rovnovážné rozpustnosti montmorillonitu při $25\text{ }^\circ\text{C}$ v pórové vodě SGWUOS-ANOX-TDEM. Takto formulovaná fáze je v dalším textu označována jako „Montmor_KoPr“;

- CaMg-sideritu byla přiřazena stejná termodynamická data ($\log K$ a její teplotní závislost) jako sideritu (FeCO_3) v databázi Thermoddem;
- Fáze $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, která v databázi Thermoddem není obsažena, byla přejata z databáze HATCHES (Bond et al. 1997, HATCHES database website).
- Rovnovážná konstanta ($\log K$) čukanovitu byla převzata z práce Leehe a Wilkina (2010), zatímco reakční entalpie, která v dostupné literatuře nebyla nalezena, byla čukanovitu přisouzena stejná jako pro malachit, což je analogický minerál. Tento předpoklad již dříve použili Ngo et al. (2015).
- Anaerobní koroze železa byla formulována pomocí rovnice $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. $\log K$ této reakce ($-15,22$) a reakční entalpie ($17,43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) byly vypočítány na základě příslušné kombinace reakcí obsažených v databázi Thermoddem.

Vyvinutý rovnovážný model bude dle schváleného návrhu modelovacích prací (Gondolli et al. 2016) sloužit jako základ pro tvorbu modelu kinetického (tj. takového, který zohledňuje i časové měřítko probíhajících reakcí).

4.5.1 Rovnovážné modelování v systému železo/voda

Rovnovážné modelování interakcí v systému železo/voda bylo provedeno na principu ekvilibrace $\text{Fe}(\text{s})$ s danou bentonitovou pórovou vodou (SGWUOS-ANOX-TDEM nebo SGWUOS-OX-TDEM) a potenciálními sekundárními minerály (korozními produkty). Počáteční množství železa v systému bylo vždy zvoleno jako $6,91\text{ mol}^2$.

Výsledky rovnovážného modelování interakcí železa s vodou pro případ anoxických podmínek (voda SGWUOS-ANOX-TDEM) pro tři různé teploty (25 , 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$) jsou obsahem Tab. 15. Při všech třech teplotách je dominantním korozním produktem $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pouze za teploty $70\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká také velmi nízké množství fylosilikátových korozních produktů chamositu a greenalitu. Při všech teplotách vzniká také menší množství sekundárního minerálu lizarditu.

² Látkové množství železa $6,91\text{ mol}$ odpovídá hmotnostnímu poměru bentonit/železo $10:1$ při množství bentonitu $3,86\text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ a 1 l vody v jeho pórovém prostoru, pokud by v systému byl bentonit přítomen.

Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro anoxické podmínky a tři různé teploty.

Pevná fáze	Změna látkového množství (mol)		
	25 °C	40 °C	70 °C
Fe(s)	-0,81	-0,78	-0,90
Chamosite(Daphnite)	0	0	3,56E-07
Fe(OH) ₂	0,813	0,776	0,904
Greenalite	0	0	4,08E-05
Calcite	0	0	1,22E-04
Dolomite	2,20E-04	1,89E-04	0
Lizardite	9,40E-05	1,44E-04	2,65E-04
pH	11,16	10,75	10,02

K prakticky totožným výsledkům jako v Tab. 15 lze dospět i ve výpočtech, při kterých je v modelu uvažována oxická pórová voda SGWUOS-OX-TDEM, avšak další plynný kyslík (O₂(g)) při ekvilibraci s železem a bentonitem již není dostupný. Obdobnost výsledků spočívá v tom, že množství kyslíku rozpuštěného v pórové vodě SGWUOS-OX-TDEM je vzhledem k množství přítomného pevného železa zanedbatelné a nepostačuje k tomu, aby geochemický vývoj systému doznal viditelných změn oproti podmínkám ryze anoxickým.

Odišné výsledky rovnovážného modelu nastávají v případě, kdy je uvažována oxická pórová voda SGWUOS-OX-TDEM a ve výpočtech je uvažována rovnováha s O₂(g). Výsledky takového oxického rovnovážného modelu pro všechny tři uvažované teploty jsou uvedeny v Tab. 16. V souladu s očekáváním je v případě oxických podmínek převažujícím a nejstabilnějším produktem koroze železa hematit, minerál obsahující trojmocné železo. Korozní produkty na bázi dvojmocného železa se v systému v rovnováze nevyskytují. V nepatrných množstvích vznikají také lizardit a vermikulit – tyto fylosilikáty ovšem neinkorporují železo a nelze je považovat za korozní produkty, viz Tab. 20. Jelikož se jedná o model rovnovážný, není mezi korozními produkty magnetit (je za daných podmínek méně stabilní než hematit).

Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro oxické podmínky a tři různé teploty.

Pevná fáze	Změna látkového množství (mol)		
	25 °C	40 °C	70 °C
Fe(s)	-6,91	-6,91	-6,91
Hematite	3,455	3,455	3,455
Lizardite	1,88E-06	8,73E-06	2,86E-05
Vermiculite(Na)	3,72E-08	1,42E-07	1,88E-06
pH	8,29	7,94	7,24

4.5.2 Termodynamické vyhodnocení roztoků z dřívějších experimentů zaměřených na interakci železa a podzemní vody

V rámci přípravných prací na modelu pro interakce železa, bentonitu a vody byly pomocí geochemického programu PHREEQC také termodynamicky prošetřeny výsledné roztoky experimentů zaměřených na interakce železo/roztok. Zmiňované experimenty byly provedeny v rámci dřívějšího projektu VaV UOS. Prošetření se týkalo především výpočtů stavu nasycení roztoků vůči potenciálním korozním produktům. Takové výpočty mohou napovědět, které z takových minerálů se v experimentech mohly tvořit jako důsledek koroze železa.

Vytipováno bylo 14 výsledných roztoků, mezi nimiž jsou zastoupeny roztoky z experimentů trvajících 3, 6 i 12 měsíců. E_h roztoků bylo po experimentech měřeno a tyto měřené hodnoty byly využity jako vstupní parametry do výpočtů (E_h roztoků je tak předem určeno a není počítáno programem PHREEQC). Stejně tak bylo využito i měřené pH a koncentrace rozpuštěnců. Koncentrace rozpuštěného železa, Fe_{tot} , byla u některých vzorků pod mezí detekce použité analytické metody. V takových případech byla koncentrace železa ve výpočtech nastavena právě na hodnotu meze detekce ($0,034 \text{ mg.l}^{-1}$). Koncentrace karbonátů nebyly po experimentech stanovovány a ve výpočtech byly nastaveny na hodnotu $55,5 \text{ mg.l}^{-1}$, což odpovídá jejich koncentraci v iniciálním roztoku. Přehled roztoků a jejich složení je uveden v Tab. 17.

Tab. 17: Složení výsledných experimentálních roztoků v rámci projektu VaV UOS.

Vzorek (doba experimentu)	Koncentrace (mg l^{-1})									pH	pe
	Na ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe _{tot}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻		
Výchozí	425	96,2	213	10,5	0	273	1173	657	55,5	7,8	6,17
FE-IZ-03 (0.25 yr)	574	146	197	12	0,034	326	1164	327	55,5	8,1	1,96
FE-IZ-05 (0.25 yr)	472	136	197	15	1,74	281	1166	377	55,5	8,0	2,40
FE-IZ-10 (0.25 yr)	542	148	166	12	0,034	304	1124	300	55,5	8,1	2,97
FE-REF-02 (0.25 yr)	657	144	197	18	2,56	387	1609	509	55,5	7,6	0,10
FE-REF-10 (0.25 yr)	1038	228	318	28	4,36	609	2570	877	55,5	7,6	-1,03
FE1-01-I0.5 (0.5 yr)	1294	212	156	19,2	0,034	597	2153	375	55,5	7,61	4,01
FE1-05-I0.5 (0.5 yr)	1621	273	282	26,1	0,034	804	2749	506	55,5	7,62	4,19
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	1134	206	283	33	3,62	592	2629	610	55,5	7,4	0,81
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	910	170	193	26,1	3,54	478	2090	431	55,5	7,25	1,37
Fe_05-03-I1 (1 yr)	919	144,6	7,4	5,7	0,034	325	1060	85,5	55,5	8,06	2,69
Fe_1-07-I1 (1 yr)	1811	272,6	37,7	21	0,034	809	2540	178	55,5	7,6	2,59
Fe_05-08-R1 (1 yr)	505	102,6	87,9	16,3	1,3	260	1170	172	55,5	7,6	0,39
Fe_1-09-R1 (1 yr)	1325	293,5	97,9	37,9	2,4	660	2930	209	55,5	7,78	0,19

Výpočty speciací roztoků a saturačních indexů minerálů byly v programu PHREEQC provedeny pro teplotu 25 °C a také 90 °C, která odpovídá teplotě experimentů. Saturační indexy³ (*SI*) vybraných relevantních minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých

³ Saturační index lze vypočítat podle vztahu $SI = \log(Q/K)$, kde *Q* je reakční kvocient (někdy také *IAP* – Ion Activity Product) a *K* rovnovážná konstanta rozpouštěcí reakce daného minerálu. Je-li $SI > 0$,

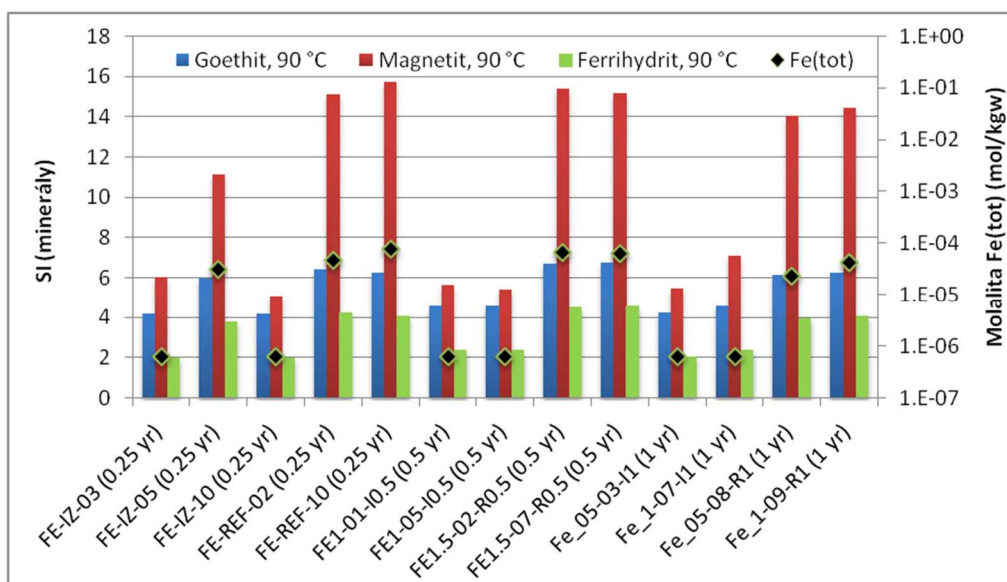
z uvažovaných roztoků (např. E_h , pH, molality Fe^{2+} , Fe^{3+}) při obou teplotách jsou obsahem Tab. 21 na str. 101.

Jak plyne z Tab. 21, minerály, vůči kterým jsou všechny studované roztoky při 25 i 90 °C podsyčeny, jsou $Fe(OH)_2$, čukanovit a až na jednu výjimku také siderit. Tyto minerály tedy podle výpočtů nemají tendenci se v roztocích srážet. V případě sideritu je kladný saturační index u vzorku FE-REF-10 (0.25 yr) při 90 °C způsoben nízkou hodnotou E_h odpovídající redukčním podmínkám a vyšší koncentrací Fe.

Takzvané zelené rzi jsou v roztocích při obou teplotách podsyčeny v případě zelených rzi chloridové (GR(Cl)), karbonátové (GR(CO₃)), siřičitanové (GR(SO₃)) a také síranové (GR(SO₄)). Hydroxidová zelená rez naopak vykazuje kladné hodnoty saturačního indexu ve všech vzorcích při 25 °C a v některých vzorcích i při 90 °C. Karbonátová a síranová zelená rez se podle výpočtů mohou srážet pouze ve vzorku FE-IZ-05 (0.25 yr) při 25 °C.

Studované roztoky jsou naopak při obou teplotách přesyceny vůči ferrihydritu, goethitu, lepidokrokritu, magnetitu, hematitu, maghemitu a magnesioferitu. Srážení uvedených minerálů (spolu s hydroxidovou zelenou rzi) je tedy v roztocích termodynamicky schůdné.

Jelikož studované roztoky odpovídají různě době trvání experimentů, mohl by být hypoteticky sledovatelný také vývoj saturačních indexů některých minerálů s ohledem na dobu interakce s kovem. Na Obr. 59 jsou pro ilustraci vykresleny saturační indexy minerálů goethitu, magnetitu a ferrihydritu a celková koncentrace železa Fe(tot) ve všech roztocích při teplotě 90 °C. Vzorky jsou na ose x seřazeny podle doby trvání experimentu (0,25, 0,5 a 1 rok) vzestupně zleva doprava. Hodnoty saturačních indexů však nepoukazují na žádný trend v jejich časovém vývoji.

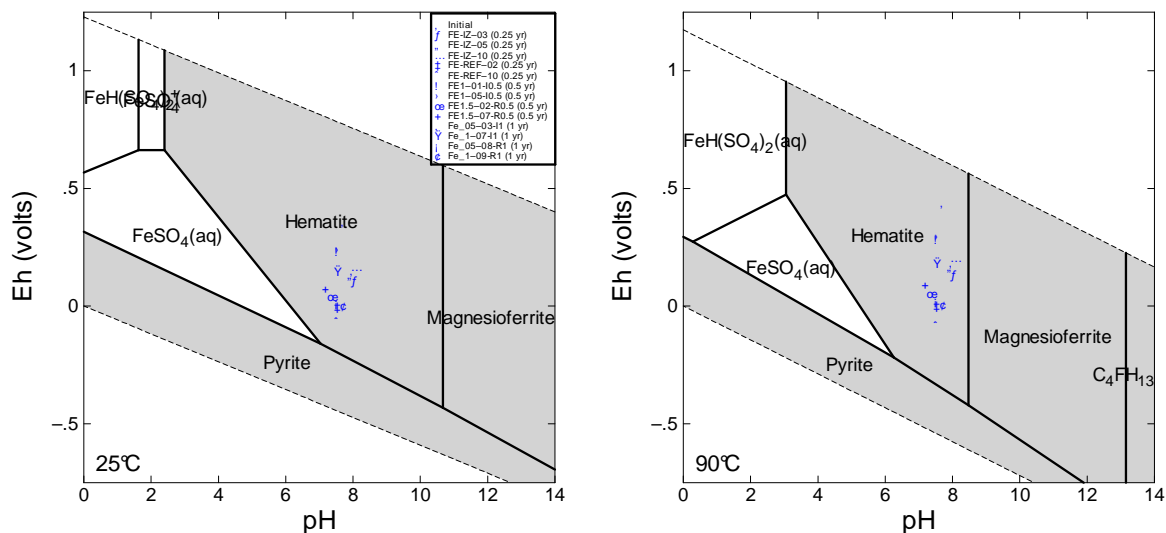


Obr. 59: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů ve výsledných roztocích projektu VAV UOS. Roztoky jsou seřazeny podle doby trvání experimentu

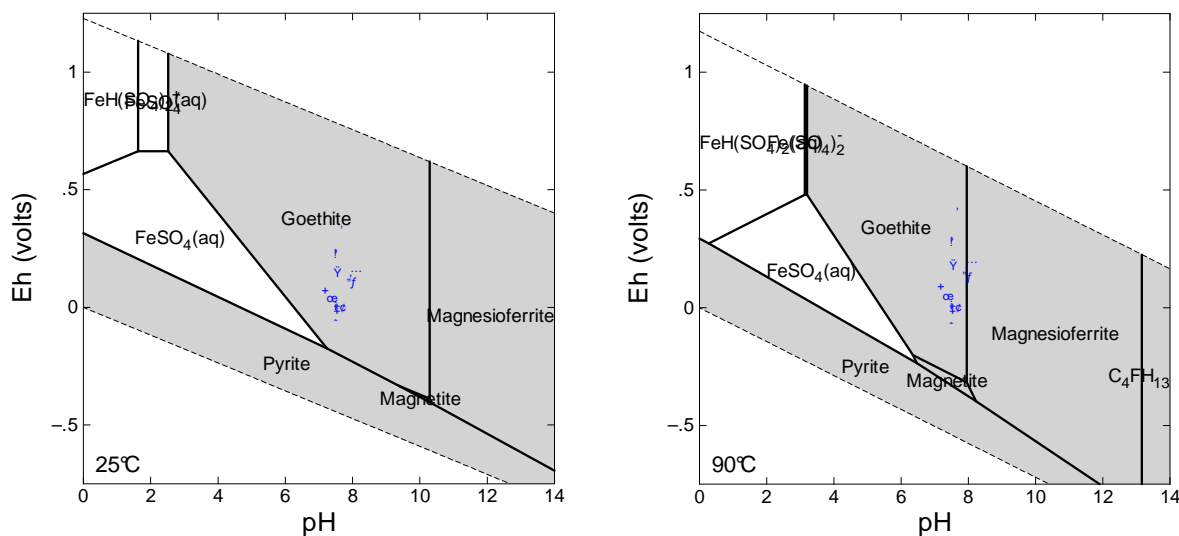
Pro účely porovnání vzájemné stability minerálů obsahujících železo byly v prostředí programu The Geochemist's Workbench (GWB) (Bethke a Yeakel 2015) s aplikací databáze Thermocdem vytvořeny E_h -pH diagramy stability. Do těchto diagramů také byly zaneseny

roztok je vůči danému minerálu přesycen (minerál má tendenci se srážet). $SI = 0$ odpovídá stavu nasycení, zatímco hodnoty $SI < 0$ značí podsyčeni roztoku (minerál se rozpouští).

body odpovídající E_h a pH studovaných roztoků. E_h -pH diagramy byly vytvořeny pro prostředí, které odpovídá složení výchozího roztoku z Tab. 17. Ze stabilitních diagramů Fe-obsahujících minerálů na Obr. 60 je patrné, že nejstabilnějším korozním produktem je ve všech roztocích minerál hematit. Srážení hematitu je však z kinetického pohledu pomalým procesem a lze tak předpokládat, že k němu v roztocích vzhledem ke kratšímu časovému rozsahu experimentů nedocházelo (anebo jen ve velmi omezeném rozsahu). Dle tzv. „Ostwald step principle“ platí, že čím je fáze méně krystalická (tj. více amorfní), tím jednodušeji se bude z kinetického pohledu srážet. Takto vzniklé metastabilní fáze posléze dle termodynamických principů vymizí ve prospěch fází stabilnějších, až nakonec systém dospěje k nejstabilnějšímu minerálu, v našem případě hematitu. Pro odhalení posloupnosti srážení jednotlivých metastabilních fází lze v programu GWB při konstrukci E_h -pH diagramů postupně potlačovat vybrané minerály. Tak například potlačení hematitu v E_h -pH diagramech odhaluje oblast stability druhé nejstabilnější fáze – goethitu, a v některých případech při 90 °C magnesioferritu, jak je ilustrováno na Obr. 61.

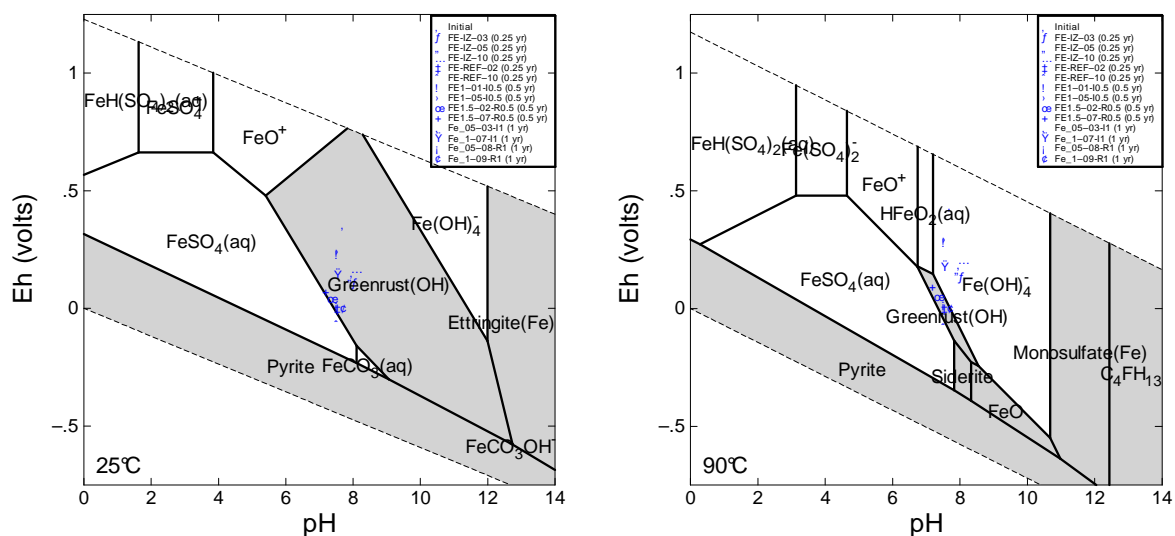


Obr. 60: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ při teplotě 25 °C (vlevo) a 90 °C (vpravo).



Obr. 61: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ s potlačením minerálu hematitu při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo).

Tímto způsobem, tj. postupným potlačováním stabilních fází, lze dospět až k nejméně stabilnímu minerálu, kterým je hydroxidová zelená rez (Greenrust(OH)), jak lze vidět na Obr. 62. Je patrné, že tato fáze je při teplotě 90 °C stabilní (má kladnou hodnotu saturačního indexu) jen v některých ze studovaných roztoků, což dobře souhlasí s výsledky výpočtů saturačních indexů v programu PHREEQC, viz Tab. 21. Zároveň je důležité poznamenat, že pro fáze zelených rzí jsou z pohledu termodynamiky známy rovnovážné konstanty ($\log K$) jen při teplotě 25 °C. Součiny rozpustnosti odpovídající 25 °C tedy byly použity i pro výpočty při 90 °C, což do výpočtů při této teplotě pochopitelně vnáší nejistotu.



Obr. 62: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo). Potlačeny byly minerály Hematite, Goethite, Lepidocrocite, Maghemite(disordered), Magnesioferrite, Magnetite a Ferrihydrite.

Na základě E_h -pH diagramů a pořadí stability jednotlivých minerálů lze dospět k obecnému odhadu následujícího pořadí pro srážení korozních produktů ve studovaných roztocích při teplotě 90 °C: Greenrust(OH) → Magnetite → Lepidocrocite → Maghemite(disordered) → Magnesioferrite → Goethite → Hematite. Toto pořadí odpovídá pořadí vzrůstající stability uvedených fází.⁴

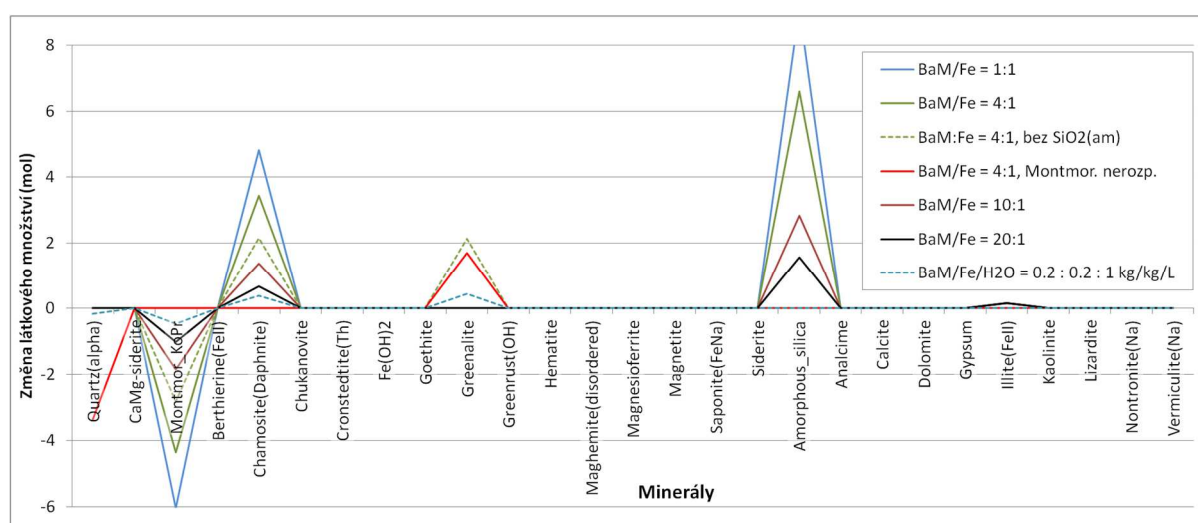
4.5.3 Rovnovážné modelování v systému železo/bentonit/voda

Rovnovážné modelování interakcí v systému železo/bentonit BaM/voda bylo provedeno na principu ekvibrace Fe(s) s minerály bentonitu BaM, iontoměničem, bentonitovou pórovou vodou a potenciálními sekundárními minerály (korozními, alteračními a jinými produkty), které se v systému mohou tvořit. Kód programu PHREEQC pro rovnovážné modelování je přiložen k této zprávě v sekci 6.2.

Jelikož při parametrizaci systému existuje mnoho způsobů, kterak volit podmínky v systému (např. poměr vstupního množství bentonitu a železa, teplota systému nebo výběr

⁴ Toto pořadí však neodpovídá detailně vzrůstajícím hodnotám saturačních indexů z Tab. 21 – je zapotřebí uvést, že pro konstrukci E_h -pH diagramů bylo nutno zvolit univerzální složení roztoku s ohledem na koncentrace rozpuštěnců i samotného rozpuštěného železa. Proto bylo zvoleno složení výchozího experimentálního roztoku a aktivita $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$, přičemž tyto parametry ne vždy korespondují s koncentracemi v jednotlivých roztocích po experimentech.

sekundárních minerálů) byly v rámci rovnovážného modelování provedeny jednoduché citlivostní analýzy k posouzení vlivu změn těchto parametrů na dosažené výsledky. Vstupní množství jednotlivých fází systému stejně tak jako látková množství železa a minerálů reprezentujících bentonit BaM jsou uvedena v Tab. 18. Stejná tabulka obsahuje i výsledné (rovnovážné) složení roztoků a iontoměniče, jakož i změny látkového množství jednotlivých minerálů pro teplotu 25 °C a anoxické podmínky. Na Obr. 63 jsou pak výsledky rovnovážného modelování graficky zobrazeny ve formě změn látkového množství jednotlivých minerálů (jedná se o rozdíl mezi výsledným rovnovážným a vstupním látkovým množstvím) způsobených interakcí železa, bentonitu BaM a vody. Uvažovány byly různé hmotnostní poměry bentonitu a železa a také dva scénáře týkající se rozpouštění a srážení minerálů, ve kterých je určitým minerálům povoleno nebo zakázáno srážení nebo rozpouštění.



Obr. 63: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro 25 °C a anoxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a různé scénáře pro rozpouštění/srážení minerálů

Z Obr. 63 je patrné, že stěžejními geochemickými pochody v systému za anoxických podmínek jsou (kromě rozpouštění pevného železa) rozpouštění montmorillonitu (na Obr. 63 označen jako „Montmor_KoPr“) za vniku amorfního SiO₂ („Amorphous_silica“), korozního produktu chloritu (chamositu) a v menším množství také Fe^{II}-illitu, což značí, že montmorillonit podléhá částečné illitizaci. To se týká případů, kdy byl hmotnostní poměr bentonitu a železa 1:1, 4:1, 10:1 a 20:1 (množství bentonitu bylo uvažováno vždy 3,86 kg, vody 1 l, měnilo se pouze množství Fe, viz Tab. 18). Čím vyšší je poměr bentonitu a železa, tím je přirozeně rozsah mineralogických změn nižší.

V modelovém scénáři, ve kterém bylo explicitně zakázáno rozpouštění montmorillonitu (scénář „4:1, Montmor. nerozp.“ na Obr. 63), není roztok dotován hliníkem, který by se jinak uvolňoval při jeho rozpouštění. Důsledkem toho není dominantním sráženým korozním produktem chamosit, ale greenalit, jelikož greenalit ve své chemické struktuře na rozdíl od chamositu hliník neobsahuje. V daném scénáři dochází k úplnému rozpuštění přítomného křemene, ale nedochází ke srážení amorfního SiO₂(am) a Fe^{II}-illitu. Dále vzniká malé množství sekundárního minerálu lizarditu, viz Tab. 18. Jelikož jsou reakce (rozpuštění) montmorillonitu co do rozsahu významné až ze středně- až dlouhodobého hlediska,

potlačení rozpouštění montmorillonitu v tomto scénáři vyhovuje lépe popisu kratších období interakce železa a bentonitu.

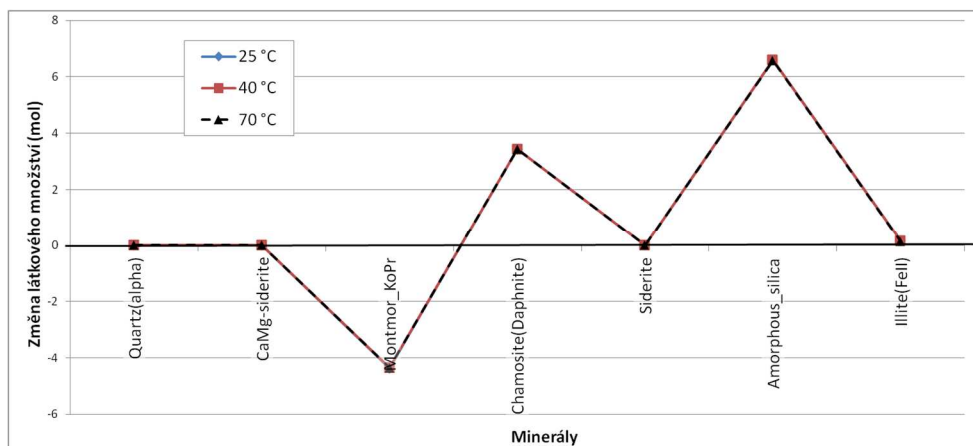
Tab. 18: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů. Výsledky odpovídají teplotě 25 °C.

Hmotnostní poměr bentonit/Fe (případně bentonit/Fe/voda):	1:1	4:1	4:1	4:1	10:1	20:1	0,2 : 0,2 : 1 kg/kg/l
Volba sekundárních minerálů			Bez SiO ₂ (am)	Montmor. nerozp.			
Vstupní složení fází a minerálů:							
<i>m</i> _{bentonite} (kg)	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	0,2
<i>V</i> _{water} (l)	1	1	1	1	1	1	1
Quartz(alpha) (mol)	3,370	3,370	3,370	0,000	3,370	3,370	0,175
CaMg-siderite (mol)	1,154	1,154	1,154	1,154	1,154	1,154	0,060
Montmor_KoPr (mol)	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	0,479
Fe(s) (mol)	69,12	17,28	17,28	17,28	6,91	3,46	3,58
Výsledné složení vodné fáze (koncentrace uvedeny v mol.kgw⁻¹):							
pH	7,38	6,62	6,68	9,54	6,58	6,59	9,69
pe	-9,8	-8,9	-9,0	-11,5	-8,5	-8,4	-11,5
Na	1,86E-02	1,43E-02	1,47E-02	9,24E-03	1,05E-02	9,81E-03	8,69E-03
K	1,92E-06	6,57E-06	1,60E-05	8,01E-04	9,64E-06	1,04E-05	7,54E-04
Ca	4,74E-04	2,87E-04	3,03E-04	1,21E-04	1,58E-04	1,37E-04	1,08E-04
Mg	2,78E-03	1,65E-03	1,75E-03	6,87E-04	8,95E-04	7,75E-04	6,11E-04
Fe ^{II}	3,72E-04	2,31E-04	2,41E-04	1,31E-06	1,26E-04	1,10E-04	1,53E-06
Fe ^{III}	3,26E-19	6,18E-19	6,28E-19	7,66E-16	1,00E-18	1,44E-18	3,09E-15
Cl	7,70E-03	5,22E-03	5,48E-03	3,43E-03	3,52E-03	3,18E-03	3,20E-03
C(4)	3,85E-04	2,24E-03	1,87E-03	1,46E-04	1,81E-03	1,91E-03	1,25E-04
Si	5,01E-06	5,82E-04	6,87E-04	1,29E-07	1,53E-03	1,77E-03	6,02E-08
Výsledné složení iontoměniče (v mol.kgw⁻¹):							
NaX	3,00E-01	2,99E-01	2,99E-01	2,99E-01	2,98E-01	2,98E-01	2,99E-01
KX	1,56E-04	6,92E-04	1,63E-03	1,30E-01	1,37E-03	1,59E-03	1,30E-01
CaX ₂	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01
MgX ₂	6,51E-01	6,51E-01	6,51E-01	6,49E-01	6,51E-01	6,51E-01	6,49E-01
FeX ₂	6,28E-02	6,28E-02	6,23E-02	9,30E-05	6,26E-02	6,25E-02	9,30E-05
Změny látkového množství minerálů (v mol):							
Quartz	0	0	0	-3,370	0	0	-1,72E-01
CaMg-siderite	0	0	0	0	0	-2,29E-04	0
Montmor_KoPr	-6,04E+00	-4,36E+00	-2,81E+00	0	-1,86E+00	-1,03E+00	-4,72E-01
Fe(s)	-2,42E+01	-1,73E+01	-1,73E+01	-5,05E+00	-6,91E+00	-3,46E+00	-3,29E+00
Chamosite	4,83E+00	3,44E+00	2,16E+00	1,29E-08	1,36E+00	6,72E-01	3,92E-01
Greenalite	0	0	2,13E+00	1,68E+00	0	0	4,42E-01
Siderite	3,70E-04	8,59E-06	2,78E-04	0	0	0	0
Amorphous_silica	9,13E+00	6,60E+00	0	0	2,82E+00	1,57E+00	0
Dolomite	0,00E+00	0,00E+00	0	7,10E-04	0	0	7,15E-04
Illite(FeII)	1,54E-01	1,53E-01	1,52E-01	0	1,53E-01	1,52E-01	0
Lizardite	0	0	0	3,82E-04	0	0	3,77E-04

V dalším rovnovážném výpočtu, ve kterém bylo explicitně zakázáno srážení sekundárního amorfního SiO_2 (scénář „4:1, bez $\text{SiO}_2(\text{am})$ “ na Obr. 63), byly hlavní korozní produkty chamosit a greenalit, a to ve srovnatelném látkovém množství. Srážel se také Fe^{II} -illit a menší množství sideritu.

Poslední testovací rovnovážný výpočet v rámci anoxických podmínek a $25\text{ }^\circ\text{C}$ byl proveden s poměry bentonitu, železa a vody $0,2 : 0,2 : 1\text{ kg/kg/l}$. Tento poměr použili v geochemickém modelu de Combarieu et al. (2007) a reprezentuje složení systému, ve kterém je výraznější přebytek vody. Z Obr. 63 je patrné, že ve scénář s takovým uspořádáním systému dochází k rozpouštění křemene i montmorillonitu, vzniká srovnatelné množství chamositu a greenalitu, a dále také stopového množství dolomitu a lizarditu.

Výše popsané výsledky se vztahují k výpočtům provedeným při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$. K prošetření vlivu teploty na rozsah a charakter mineralogických změn v korozním systému byly výpočty provedeny také při $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$, což jsou teploty uvažované i v provedených experimentech. Poměr bentonitu a železa byl nastaven fixně na 4:1 a žádné speciální scénáře ve smyslu rozpouštění/srážení minerálů nebyly studovány. Výsledky citlivostní studie na vliv teploty jsou ilustrovány na Obr. 64. Velmi překvapivě se však ukazuje, že při zvýšených teplotách 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$ jsou rovnovážné výsledky co do mineralogických změn velice podobné jako pro $25\text{ }^\circ\text{C}$.



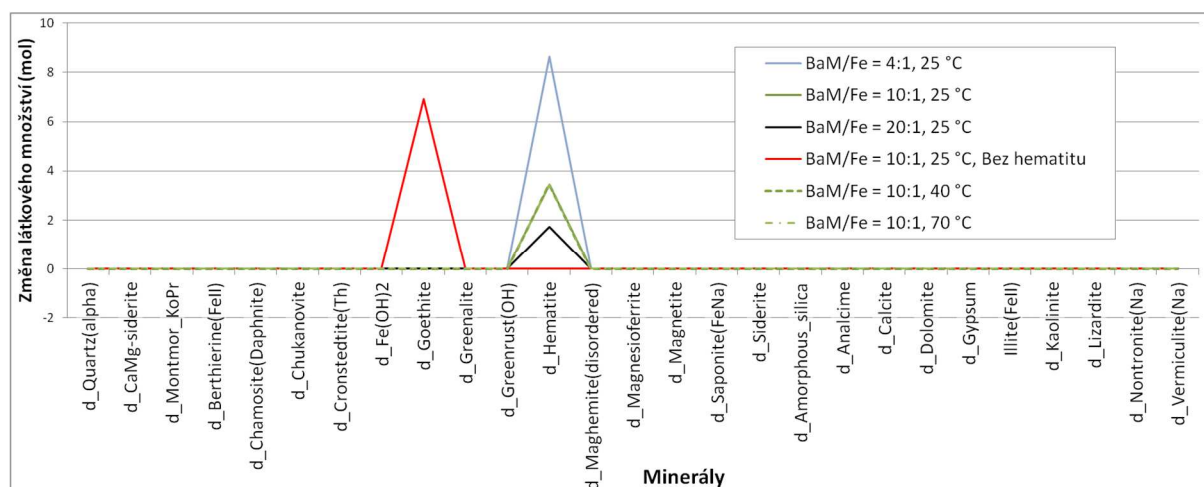
Obr. 64: Výsledky rovnovážného modelování železo/bentonit BaM/voda při 25 , 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Uvažovány byly anoxické podmínky a poměr bentonitu a železa 4:1. Zobrazeny jsou jen minerály, které podléhají nejvýznamnějším mineralogickým změnám.

Pro účely studia chování systému Fe/bentonit/voda za oxických podmínek byly rovnovážné výpočty provedeny rovněž za podmínek, kdy je vstupní vodou SGWUOS-OX-LLNL a ve výpočtech je zajištěna saturace roztoku vůči plynnému O_2 ($\log P_{\text{O}_2} = -0,68\text{ atm}$). Výsledky rovnovážných výpočtů za oxických podmínek jsou obsahem Tab. 19, graficky jsou pak mineralogické změny zachyceny na Obr. 65.

Tab. 19: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů oxických podmínek ($\log P_{O_2} = -0,68 \text{ atm}$).

Hmotnostní poměr bentonit/Fe:	4:1	10:1	20:1	10:1	10:1	10:1
Teplota (°C)	25	25	25	25	40	70
Volba sekundárních minerálů				Bez hematitu		
Vstupní množství fází a minerálů:						
$m_{\text{bentonite}}$ (kg)	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86
V_{water} (l)	1	1	1	1	1	1
Quartz(alpha) (mol)	3,370	3,370	3,370	3,370	3,370	3,370
Dolomite (mol)	0,286	0,286	0,286	0,286	0,286	0,286
Montmor_KoPr (mol)	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256
Fe(s) (mol)	17,28	6,91	3,46	6,91	6,91	6,91
Výsledné složení vodné fáze (koncentrace uvedeny v mol.kgw⁻¹):						
pH	8,10	8,10	8,10	8,08	7,72	7,05
pe	12,50	12,50	12,50	12,52	11,69	10,28
Na	1,21E-02	1,21E-02	1,21E-02	1,26E-02	1,29E-02	1,43E-02
K	1,07E-03	1,07E-03	1,07E-03	1,11E-03	1,23E-03	1,59E-03
Ca	8,09E-05	8,09E-05	8,09E-05	8,75E-05	8,16E-05	8,49E-05
Mg	1,63E-03	1,63E-03	1,63E-03	1,76E-03	1,63E-03	1,68E-03
Fe^{II}	1,53E-23	1,53E-23	1,53E-23	3,82E-23	1,34E-22	7,12E-21
Fe^{III}	7,30E-14	7,30E-14	7,30E-14	1,77E-13	1,87E-13	1,10E-12
Cl	2,93E-03	2,93E-03	2,93E-03	3,12E-03	2,93E-03	2,93E-03
C(4)	3,18E-03	3,18E-03	3,18E-03	3,12E-03	4,17E-03	6,79E-03
Si	2,09E-04	2,09E-04	2,09E-04	2,13E-04	2,79E-04	5,68E-04
Výsledné složení iontoměniče (v mol.kgw⁻¹):						
NaX	2,94E-01	2,94E-01	2,94E-01	2,95E-01	2,93E-01	2,92E-01
KX	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,29E-01
CaX₂	5,96E-02	5,96E-02	5,96E-02	5,94E-02	6,02E-02	6,16E-02
MgX₂	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,82E-01
FeX₂	1,03E-21	1,03E-21	1,03E-21	2,53E-21	1,11E-20	7,18E-19
Změny látkového množství minerálů (v mol):						
Quartz(alpha)	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-4,76E-04	-1,05E-03
Dolomite	-7,70E-04	-7,70E-04	-7,70E-04	-6,39E-04	-1,50E-03	-3,09E-03
Montmor_KoPr	-2,33E-04	-2,33E-04	-2,33E-04	-1,92E-04	-2,39E-04	-5,41E-04
Fe(s)	-1,73E+01	-6,91E+00	-3,46E+00	-6,91E+00	-6,91E+00	-6,91E+00
Goethite	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,91E+00	0,00E+00	0,00E+00
Hematite	8,64E+00	3,46E+00	1,73E+00	0,00E+00	3,46E+00	3,46E+00
Kaolinite	9,41E-05	9,41E-05	9,41E-05	7,63E-05	0,00E+00	0,00E+00
Vermiculite(Na)	2,31E-04	2,31E-04	2,31E-04	1,94E-04	4,61E-04	1,05E-03

Oproti výsledkům za anoxických podmínek jsou mineralogické změny v systému železo/bentonit/voda v rovnováze za podmínek oxických poměrně méně rozmanité. Jediným produktem koroze železa je v rovnováze hematit. Hematit je tedy nejstabilnějším Fe-minerálem za daných podmínek. Pokud se ve výpočtu explicitně zakáže srážení hematitu, je korozním produktem (a zároveň druhým nejstabilnějším Fe-minerálem) goethit. Toto pořadí stability souhlasí se sekvencí stability Fe-minerálů, která byla odvozena již v části 4.5.2. Z dalších sekundárních minerálů pak v systému vznikají v malých látkových množstvích kaolinit a vermikulit, což ale nejsou minerály obsahující železo. Díky nízkému obsahu dvojmocného železa za oxických podmínek nevznikají Fe^{II}-inkorporující korozní produkty jako chamosit, greenalit nebo Fe^{II}-illit. Rozpuštění montmorillonitu, křemene a dolomitu⁵ probíhá za oxických podmínek jen ve velmi omezeném rozsahu.



Obr. 65: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro oxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a pro jeden z těchto poměrů (10:1) také různé teploty

Co se vlivu teploty na mineralogické změny týče, je pozorován stejný jev jako v modelování za anoxických podmínek, a sice že za teplot 40 a 70 °C jsou výsledky prakticky totožné (viz Obr. 65) jako za teploty 25 °C.

4.5.4 Shrnutí výsledků rovnovážného modelování a jejich diskuze

Na základě výsledků rovnovážného geochemického modelování v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda prezentovaných v této kapitole lze učinit následující závěry:

- V systému Fe/voda je za anoxických podmínek dominantním rovnovážným (a tedy termodynamicky nejstabilnějším) korozním produktem Fe(OH)₂, zatímco za podmínek oxických (roztoky satureny O₂) je jediným korozním produktem hematit. Za anoxických podmínek při vyšší teplotě (70 °C) se v rovnováze nacházejí v malých množstvích také chamosit a greenalit.
- V systému Fe/bentonit/voda za anoxických podmínek byl ve většině výpočetních scénářů v rovnováze dominantním korozním produktem chlorit (chamosit). Dalším korozním produktem je Fe^{II}-illit. V některých scénářích (např. pokud není uvažováno

⁵ Dolomit zde hraje úlohu primárního minerálu bentonitu BaM, jelikož právě na dolomit se v modelu pórové vody (kap. 4.4) za oxických podmínek transformuje CaMg-siderit iniciálně přítomný v BaM.

rozpuštění montmorillonitu) je významným korozním produktem greenalit. Za oxických podmínek je v systému v rovnováze jediným korozním produktem hematit.

- V rovnováze byly často přítomny v malých množstvích fylosilikátové minerály lizardit nebo vermikulit.
- Vliv teploty (v rozmezí 25-70 °C) na dosažené rovnovážné výsledky se na základě citlivostní analýzy jeví jako zanedbatelný. Tomuto fenoménu ještě bude věnována pozornost v dalších fázích modelovacích prací v rámci tohoto projektu.
- Počet novotvořených fází je v rovnovážném stavu (za jakýchkoliv podmínek) relativně omezený vzhledem k tomu, že v modelu bylo potenciální srážení povoleno 24 sekundárním minerálům, viz Tab. 20.
- Presentované výsledky rovnovážného modelování jsou po kvalitativní stránce ve velmi dobré shodě s výsledky zahraničních studií. Ryze rovnovážné modelování je sice studováno jen v práci Herberta et al. (2011), ovšem o rovnovážných stavech systémů hovoří také výsledky kinetických studií, uváží-li se, že složení systémů odpovídající delší době interakce železa a bentonitu odpovídají více či méně složením rovnovážným. Zahraniční literární modelovací studie uvádějí často jako hlavní korozní produkty chlorit a greenalit, které byly určeny i v této práci. Navíc se také často jako korozní produkty v modelování vyskytují magnetit, berthierin nebo Fe-saponit, tedy minerály, které se ve zde prezentovaném modelu nesrážely. Vzhledem k termodynamické stabilitě ale není vyloučeno, že dané minerály jsou vůči rovnovážným korozním produktům metastabilní a v systémech budou vznikat „dočasně“. Toto by mělo být odhaleno v rámci modelování kinetického, které bude předmětem následující kapitoly této zprávy.
- Pokládáme za důležité připomenout, že rovnovážné modelování a jeho výsledky musejí být ve vztahu k empirickým a experimentálním pozorováním brány s dostatečnou rezervou, jelikož v rovnovážném modelu nejsou vystiženy kinetické ani transportní jevy, jakož ani např. efekty pasivace kovu.

4.6 Kinetické modelování

Kinetické modelování, na rozdíl od modelování rovnovážného, je s to popsat mineralogický a geochemický vývoj interakcí železa a bentonitu v čase. Kinetický model je v době odevzdání předkládané průběžné zprávy ve stadiu vývoje a testovacích výpočtů, a proto v této kapitole není prezentována rozsáhlejší výpočetní studie a její výsledky. Vývoj modelu kinetického probíhá v prostředí programu PHREEQC na základě modelu rovnovážného tím, že je model rozšiřován o soubor kinetických rovnic pro minerály a další nezbytné aspekty.

Pro vyjádření rychlostních rovnic rozpouštění/srážení minerálů je uvažován široce používaný Lasagův formalismus (Palandri a Kharaka 2004), který má tvar:

$$r_m = k_m A_m M_m n_m \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad 4.2.$$

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

Kladné hodnoty reakční rychlosti odpovídají rozpouštění, zatímco záporné hodnoty odpovídají srážení daného minerálu. Kinetické parametry (rychlostní konstanty) jednotlivých minerálů byly převzaty z rozsáhlé kompilace Palandriho a Kharaky (2004) nebo z práce Martyho et al. (2015).

Jedny z největších zdrojů nejistot v kinetickém modelování jsou specifické povrchy minerálů, především kvůli své obtížné kvantifikovatelnosti. Použití různých hodnot specifických povrchů pro minerály může vést k odlišným výsledkům kinetického modelování, jak ukázal např. Savage et al. (2010). Pro modelování v této práci byly pro dané minerály specifické povrchy pečlivě vybrány na základě informací a doporučení v literatuře (např. Wilson et al. 2015). Volbě specifických povrchů bude také věnována během modelování pozornost ve formě citlivostní studie. Další nejistotou v kinetickém modelování je např. rychlost koroze železa, přesněji železného prášku.

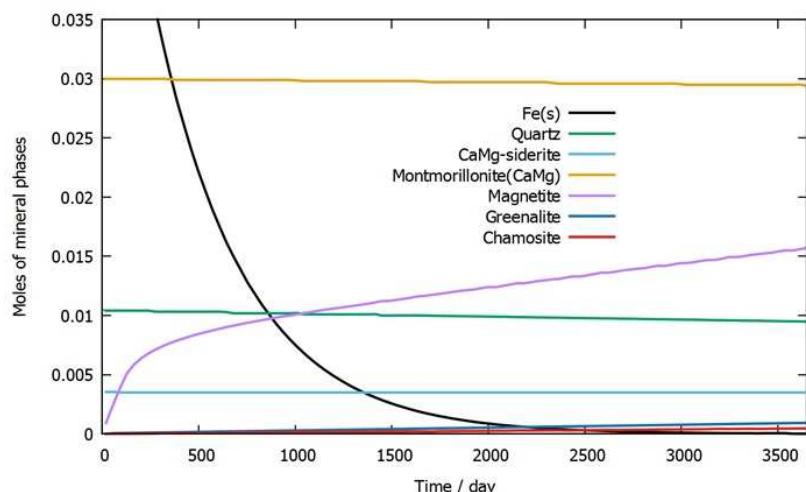
Předpokládá se, že budou provedeny také validace kinetického modelu, a to prostřednictvím reprodukce výsledků literárních studií, které byly dosaženy obdobnou výpočetní technikou (např. Ngo et al. 2015 nebo de Combarieu et al. 2007).

Prostřednictvím kinetického modelování je sledován vznik a vzájemná alterace korozních produktů železa a dalších minerálů, z nichž mnoho má statut metastabilních fází (např. magnetit), a potenciálně takto přispět k lepší představě o geochemickém vývoji uvažovaného systému jak v krátkodobém měřítku odpovídajícím délce korozních experimentů, tak v měřítku dlouhodobém ve smyslu predikce výsledků do časových horizontů nedosažitelných v rámci laboratorních experimentů.

4.6.1 Předběžné testovací výsledky kinetického modelování interakcí železa, bentonitu a vody

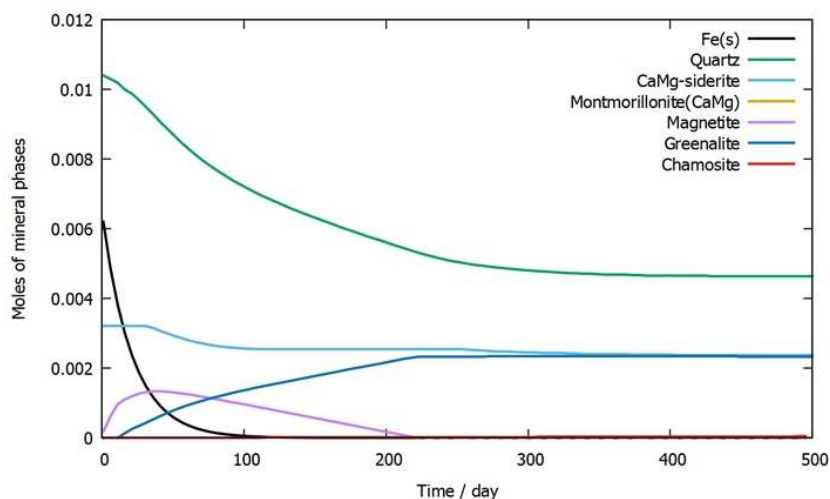
V této podkapitole jsou prezentovány předběžné testovací výpočty vyvíjeného kinetického modelu pro interakce v systému železo/bentonit/voda. Parametry systému v testovacích výpočtech nereprezentují ve všech bodech detailně zkoumaný systém práškového železa, bentonitu BaM a příslušné pórové vody; tak například v kinetickém modelu zatím nebyly zahrnuty efekty kationtové výměny a nebylo definitivně rozhodnuto, které z dostupných kinetických parametrů budou pro určité minerální fáze použity. Právě formou testovacích výpočtů se hledají argumenty pro optimální volbu konstrukce modelu a jeho parametrů.

Na Obr. 66 a Obr. 67 jsou zobrazeny vybrané výsledky z testovacích kinetických výpočtů. Obr. 66 pojednává o časovém vývoji mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v horizontu jednoho roku. Ač se jedná o pouze testovací výpočet kinetického modelu, ve kterém jsou rysy reálného uvažovaného systému načrtnuty jen zevrubně, lze sledovat korespondenci mezi výsledky rovnovážného modelování z předchozí kapitoly a předpokládanými chemickými cestami, které k němu vedou. V takto definovaném systému dojde k úplnému rozpouštění pevného železa během zhruba 2500 dní, přičemž rozpouštění křemene a montmorillonitu je spíše pozvolné. Dominantním korozním produktem je v zobrazeném časovém rozsahu magnetit, ovšem s přibývajícím časem simulace je patrný vývin dalších korozních produktů greenalitu a chamositu. Lze předpokládat, že ještě v delším časovém období simulace by dominanci převzali právě posledně jmenované minerály.



Obr. 66: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v časovém horizontu 10 roků

Na Obr. 67 je ilustrován kinetický vývoj systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek, tentokrát ale při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní. Pevné železo je vzhledem k jeho menšímu iniciálnímu množství spotřebováno podstatně dříve než v prvním případě, přičemž magnetit, zprvu jako hlavní korozní produkt, se po prvních desítkách dní simulace začne rozpouštět ve prospěch greenalitu. Na konci simulace lze opět pozorovat velmi pozvolné srážení chloritu (chamositu), který byl rovnovážným modelem identifikován jako jeden z hlavních korozních produktů.



Obr. 67: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní

Z uvedených výsledků plyne dvojitý závěr, a sice že ačkoliv se jednalo pouze o testovací výpočty, bylo dosaženo velmi dobré shody s rovnovážnými výsledky a s představami, které pochody k nim vedou, a také že různou volbou parametrů systému (např. korozní rychlost Fe, teplota nebo poměru hmotností bentonitu a Fe) lze dospět k odlišnému časovému vývoji korozních produktů, jako tomu je např. v případě magnetitu.

Kinetický model bude dále rozpracován ve smyslu zpřesnění a optimalizace použitých modelových parametrů při současném zachování robustnosti modelu. Některé modelové parametry mohou být zvoleny také na základě výsledků a poznatků ze souběžně prováděných korozních experimentů. Následně pak také bude zhodnocena shoda mezi experimentálními a modelovacími výsledky.

4.7 Závěr

V rámci modelování byla v této průběžné zprávě nejprve prezentována rozsáhlejší rešerše literárních studií týkající se dané problematiky. Provedená rešerše mimo jiné slouží k relevantnímu výběru parametrů modelu na interakce železa s bentonitem, jako je např. sestava uvažovaných sekundárních minerálů nebo hmotnosti jednotlivých komponent systému (bentonitu, železa a vody). Provedené výpočetní studie jsou v souladu s jejich průběhem definovaným v dřívější zprávě Gondolli et al. (2016): bylo realizováno rovnovážné modelování v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda, přičemž výsledky těchto modelovacích úloh jsou shrnuty v kapitole 4.5. Posléze byly započaty práce na kinetickém modelu interakcí v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda. Prvotní testovací výpočty byly prezentovány v kapitole 4.6. Mimo to byl sestaven geochemický model pro pórové vody bentonitu BaM, s jehož pomocí byly vypočítány rovnovážné bentonitové pórové vody tohoto bentonitového materiálu, a to i s přesahem do souběžně probíhajícího dílčího projektu Geochemie (viz kapitola 4.4). Zevrubně lze dosavadní modelovací výsledky shrnout tak, že za předpokládaných anoxických podmínek je v modelových výpočtech v dlouhodobé perspektivě dominantním korozním produktem chlorit (chamosit) a v některých případech i greenalit. Vezme-li se v úvahu také kinetické hledisko vývoje systémů, dominantním, avšak z termodynamického pohledu metastabilním korozním produktem byl v simulacích magnetit. Zanedbat nelze ani to, že ve výsledných složeních systémů byla předpovězena také přítomnost Fe^{II}-illitu.

Další fáze modelovacích prací bude zahrnovat dokončení kinetického modelu, jeho porovnání s výsledky literárních modelů a také s výsledky souběžně probíhajících korozních experimentů probíhajících v laboratořích ÚJV Řež. Následně bude přistoupeno k vývoji modelu transportního, který bude zohledňovat a transportní měřítko jevů probíhajících v systému železo/bentonit/voda.

5 Literatura

- AZOULAY I., RÉMAZEILLES C., REFAIT PH. (2012): Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. – *Corrosion Science*, 58, 229–236.
- BETHKE, C. M., YEAKEL, S. (2015): *The Geochemist's Workbench, Release 10.0. GWB Essentials Guide.* – Aqueous solution, LLC, Champaign, Illinois, USA.
- BILDSTEIN O., TROTIGNON L., PERRONNETT M., JULLIEN M. (2006): Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 618–625.
- BLANC, P., LASSIN, A., PIANTONE, P., AZAROUAL, M., JACQUEMET, N., FABBRI, A., GAUCHER, E.C., (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. – *Appl. Geochem.*, 27, 2107–2116.
- BOND, K. A., HEATH, T. G., TWEED, C. J. (1997): HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies. – Nirex Report NSS/R379.
- BRADBURY, M. H., BAEYENS, B. (2002): Porewater chemismy in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physicochemical characterisation and geochemici modelling. PSI report 02-10. – Paul Scherrer Institut (PSI). Switzerland.
- CURTI, E. (2011): Comparison of Bentonite Pore Water calculations carried out with conventional and novel models (AN-44-11-18). – Paul Scherrer Institut (PSI). Switzerland.
- ČERVINKA R. (2014): Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem. – Certifikovaná metodika, ÚJV Řež, a. s., SÚJB/ONRV/15452/2014, 9 str.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J. (2015): „Projekt UOS č. 14E1054“ – Modelování pórové vody kompaktovaného bentonitu BaM. Revize 1. – Zpráva č. 14407, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2016): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. Technická zpráva č. 41/2016. – SÚRAO, Praha.
- ČERVINKA, R., HANULÁKOVÁ, D. (2013): Laboratorní výzkum tlumících, výplňových a konstrukčních materiálů. Geochemické modelování – bentonitová pórová voda (Závěrečná zpráva řešení podetapy 4.2 projektu TIP FR-TI1/362). – Zpráva č. 14269, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J., KLAJMON M., TOMÁŠOVÁ, Z., RUKAVIČKOVÁ, L., ŘIHOŠEK, J., PACHEROVÁ, P., ZEMAN, J., VENCELIDES, Z. (2017): Chování horninového prostředí/Příprava geochemického modelu úložiště – Definice vstupních dat a příprava modelů (průběžná zpráva). Technická zpráva č. 125/2017. – SÚRAO, Praha.
- DE COMBARIEU, G., BARBOUX P., MINET Y. (2007): Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346–358.
- GAINES, G.L., THOMAS, H.C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamic of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714–718.
- GAUDIN A., BARTIER D., TRUCHE L., TINSEAU E., FOCT E., DYJA V., MAILLET A., BEAUFORT D. (2013): First corrosion stages in Tournemire claystone/steel interaction: In situ experiment and modelling approach. – *Applied Clay Science*, 83-84, 457–468.
- GÉRARD F., CLÉMENT A., FRITZ B. (1998): Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport systém involving heterogeneous kinetically controlled reactions. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 201–216.
- GONDOLLI J., DOBREV D., KAŠPAR V., KLAJMON M., STOULIL J. (2016): Chování UOS pro VJP a RAO / Korozní produkty – Věcný a časový harmonogram prací řešerše korozních a

- alteračních procesů na rozhraní železo-jíl. Technická zpráva číslo 61/2016. – SÚRAO, Praha.
- HATCHES database website, <http://www.hatches-database.com/>, accessed on 10 August 2016.
- HERBERT, H.-J., KASBOHM J., LAN N. T., THAO H. T. M., XIE M. (2011): Fe-Bentonite: Experiments and modelling of the interactions of bentonites with iron. – Report GRS-295. Dostupné online: https://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-295_0.pdf
- HUNTER F., BATE F., HEATH T., HOCH A. (2007): Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes. – SKB Technical Report TR-07-09. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- KUMPULAINEN S., KIVIRANTA L., CARLSSON T., MUURINEN A., SVENSSON D., SASAMOTO H., YUI M., WERSIN P., ROSCH D. (2010): Long-term alteration of bentonite in the presence of metallic iron. – SKB report R-10-52. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- LEE, T. R., WILKIN, R. T. (2010): Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability. – J. Cont. Hydrol., 116, 47–57.
- LICHTNER, P. C., CAREY, J. W. (2006): Incorporating solid solutions in reactive transport equations using a kinetic discrete-composition approach. – Geochimica and Cosmochimica Acta, 70, 1687–1699.
- LU C., SAMPER J., FRITZ B., CLEMENT A., MONTENEGRO L. (2011): Interactions of corrosion products and bentonite: An extended multicomponent reactive transport model. – Physics and Chemistry of the Earth, 36, 1661–1668.
- MARTY N. C. M., FRITZ B., CLÉMENT A., MICHAU N. (2010): Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. – Applied Clay Science, 47, 82–90.
- MARTY, N. C. M., CLARET, F., LASSIN, A., TREMOSA, J., BLANC, P., MADÉ, B., GIFFAUT, E., COCHEPIN, B., AND TOURNASSAT, C. (2015): A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. – Applied Geochemistry, 55, 108–118.
- MONTES-H, G., MARTY, N., FRITZ, B., CLEMENT, A., MICHAU, N. (2005): Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. – Applied Clay Science, 30, 181–198.
- NGO V. V., DELALANDE M., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2014): Coupled transport-reaction modeling of the long-term interaction between iron, bentonite and Callovo-Oxfordian claystone in radioactive waste confinement systems. – Applied Clay Science, 101, 430–443.
- NGO V. V., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2015): Kinetic modeling of interactions between iron, clay and water: Comparison with data from batch experiments. – Applied Geochemistry, 53, 13–26.
- PALANDRI J. L., KHARAKA Y. K. (2004): A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. – USGS Open File Report 2004–1068.
- PEÑA J., TORRES E., TURRERO M. J., ESCRIBANO A., MARTÍN P. L. (2008): Kinetic modelling of the attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers. – Corrosion Science, 50, 2197–2204.
- PARKHURST D. L., APPELO C. A. J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport,

- and inverse geochemical calculations. – U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p., dostupné na <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- SAMPER J., LU C., MONTENEGRO L. (2008): Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S306–S316.
- SAMPER J., XU T., YANG C. (2009): A sequential partly iterative approach for multicomponent reactive transport with CORE2D. – *Computers & Geosciences*, 13, 301.
- SAMPER J., NAVES A., MONTENEGRO L., MON A. (2016): Reactive transport modelling of the long-term interactions of corrosion products and compacted bentonite in a HLW repository in granite: Uncertainties and relevance for performance assessment. – *Applied Geochemistry*, 67, 42–51.
- SAVAGE D., WATSON C., BENBOW S., WILSON J. (2010): Modelling iron-bentonite interactions. – *Applied Clay Science*, 47, 91–98.
- STEEFEL, C. I. (2001): CRUNCH: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport (User's guide). – Lawrence Livermore National Lab. report UCRL-MA-143182, Livermore, California, USA.
- TORRES, E. (2011): Geochemical processes at the C-steel/bentonite interface in a deep geological repository: Experimental approach and modeling (PhD dissertation). – *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, Universidad Complutense de Madrid, p. 450.
- WERSIN P. (2003): Geochemical modelling of bentonite porewater in high-level waste repositories. – *J. Contam. Hydrol.* 61, 405–422.
- WERSIN P., CURTI E., APPELO C.A.J. (2004): Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. – *Appl. Clay Sci.* 26, 249-257.
- WERSIN P., BIRGERSSON M., OLSSON S., KARNLAND O., SNELLMAN M. (2008): Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept. The Olkiluoto site as case study. – SKB report R-08-34. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- WILSON, J., SAVAGE, D., CUADROS, J., SHIBATA, M., VALA RAGNARSDOTTIR, K. (2006a): The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 306–322.
- WILSON, J., CRESSEY, G., CRESSEY, B., CUADROS, J., VALA RAGNARSDOTTIR, K., SAVAGE, D., SHIBATA, M. (2006b): The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 323–336.
- WILSON J. C., BENBOW S., SASAMOTO H., SAVAGE D., WATSON C. (2015): Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel-bentonite interface. – *Applied Geochemistry*, 61, 10–28.

6 Přílohy

6.1 Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3

- `Bentonite_porewater.phr`

```

# -----
DATABASE C:\phreeqc\database\phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# 2017-04-20 LLNL.DAT
# -----

# -----
TITLE Model of bentonite porewater
# Project I:   Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty
# Project II:  ZL Geochemie
# User:       Martin Klajmon (ÚJV Řež, a. s.)
# Version:    1.1
# Date:      2017-08-29
# Databases:  - Thermoddem V1.10 (http://thermoddem.brgm.fr/)
#             - LLNL.DAT (distributed along with PHREEQC)
# Description: This code models chemical composition of
#             the BaM bentonite porewater.
# Bentonite model: BaM (Bentonite and Montmorillonite)
# -----

INCLUDE$ include_SOLUTION_SPECIES.phr
INCLUDE$ include_PHASES.phr
INCLUDE$ include_EXCHANGE.phr
INCLUDE$ include_SELECTEOOUTPUT.phr

# -----
CALCULATE_VALUES
  SL_ratio
  -start
    10 SAVE 3.86 # Solid/liquid ratio
  -end
# -----
    
```

```

# # -----
# SOLUTION 1 # Representative granitic groundwater SGW2.
# -temperature 25.0 # [°C]
# -pressure 1.0 # [atm]
# -density 1.0 # [kg/L], default
# -water 1.0 # [kg], default
# -pH 8.2 # Real value (SGW2)
# -redox pe # default
# # -redox Fe(+2)/Fe(+3)
# -units mg/L
# Na 16.5 charge
# K 2.1
# Ca 34.6
# Mg 8.3
# Cl 3.3
# S 21.0 as SO4
# C 168.7 as HCO3
# Si 31.2 as SiO2
# Al 0.1 # First estimate
# Fe 0.1 # First estimate
# SAVE solution 1
# # -----
# END

# # -----
# SOLUTION 2 # Representative granitic groundwater SGW3.
# -temperature 25.0 # [°C]
# -pressure 1.0 # [atm]
# -density 1.0 # [kg/L], default
# -water 1.0 # [kg], default
# -pH 9.4 # Real value (SGW3)
# -redox pe # default
# -units mg/L
# Na 89.4 charge
# K 0.7
# Ca 1.3
# Mg 0.1
# Cl 18.7
# S 10.5 as SO4
# C 163.5 as HCO3
# Si 25.1 as SiO2
    
```

```

# Al      0.1  # First estimate
# Fe      0.1  # First estimate
# SAVE solution 2
# # -----
# END

# -----
SOLUTION 3 # Representative granitic groundwater SGW-UOS.
-temperature 25.0 # [°C]
-pressure 1.0 # [atm]
-density 1.0 # [kg/L], default
-water 1.0 # [kg], default
-pH 7.8 # Real value (SGW3)
-redox pe # default
-units mg/L
Na 10.4 charge
K 1.8
Ca 19.0
Mg 7.0
Cl 33.6
S 27.7 as SO4
C 30.4 as HCO3
Si 10.1 as SiO2
Al 0.1 # First estimate
Fe 0.1 # First estimate
SAVE solution 3
# -----
END

USE solution 1 # SGW2
# USE solution 2 # SGW3
# USE solution 3 # SGW-UOS
# -----
EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primary/secondary phases, salts, gases.
## Primary minerals:
Quartz(alpha) 0.0 3.370
CaMg-siderite 0.0 1.154
## Secondary minerals:
Calcite 0.0 0.0
Dolomite 0.0 0.0
Goethite 0.0 0.0
    
```

```

## Well-soluble salts:
Halite    0.0    1.966E-03
Gypsum    0.0    3.354E-03
Mg(NO3)2  0.0    1.581E-03
Nahcolite 0.0    1.542E-01

## Equilibration of Al(3+) with an aluminosilicate:
Kaolinite 0.0    10.0

## Gases:
CO2(g)    -3.50 10.0 # SGW2: -3.00; SGW3: -3.50; SGW-UOS: -3.33
O2(g)     -0.68 10.0

# -----

# -----

EXCHANGE 1 # Cation exchange
NaX 0.150 # [mol]
KX  0.131
CaX2    0.226
MgX2    0.688

# -----

END

# -----
# ----- End of the code. -----
# -----

    • include SOLUTION_SPECIES.phr
# -----

SOLUTION_SPECIES

# Suppression of sulphate/sulphide reduction:
1.000H+ + 1.000SO4-2 = HS- + 2.000O2
    log_k -1.0E+10
    delta_h    0

# Suppression of carbonate/methane reduction:
1.000HCO3- + 1.000H+ + 1.000H2O = CH4 + 2.000O2
    log_k -1.0E+10
    delta_h    0

# Suppression of N(V) reduction:

```

$$2.0000 \text{ O}_2 + 1.0000 \text{ NH}_3 = \text{NO}_3^- + 1.0000 \text{ H}^+ + 1.0000 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{-llnl_gamma } 3.0$$

$$\text{log_k } +1.0\text{E}+10$$

```
# -----
```

```
# This script is an essential part of the PHREEQC code
```

```
# named "Bentonite_porewater.phr".
```

- **include_PHASES.phr**

```
# -----
```

```
PHASES
```

```
CaMg-siderite # Thermodynamic data for Siderite (taken from the Thermoddem
database)
```

$$\text{Ca}_0.1\text{Mg}_0.33\text{Fe}_0.57\text{CO}_3 + 1.000\text{H}^+ = 1.000\text{HCO}_3^- + 0.570\text{Fe}^{+2} + 0.100\text{Ca}^{+2} + 0.330\text{Mg}^{+2}$$

$$\text{log_k } -0.273$$

$$\text{delta_h } -27.862 \quad \text{\#kJ/mol} \quad \text{\#Calculated}$$

$$\text{-analytic } -9.0291123\text{E}+2 \quad -1.4586221\text{E}-1 \quad 4.9931005\text{E}+4 \quad 3.2756219\text{E}+2 \quad -2.8333834\text{E}+6$$

```
\#References = LogK/DGf: 04chi; DHf/DHr: Calculated; S°: 04chi; Cp: 04chi; V°: 78hel/del,85hel;
```

```
Anatase # Taken from the LLNL.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013)
```

$$\text{TiO}_2 + 2.0000 \text{ H}_2\text{O} = + 1.0000 \text{ Ti(OH)}_4$$

$$\text{log_k } -8.5586$$

$$\text{delta_H } 0.0 \quad \text{\# Not possible to calculate enthalpy of reaction (Anatase)}$$

```
Mg(NO3)2 # Taken from the PCHatches_v20.dat database
```

$$\text{Mg(NO}_3)_2 = \text{Mg}^{+2} + 2\text{NO}_3^-$$

$$\text{log_k } 15.5$$

$$\text{delta_h } 0 \text{ kcal}$$

```
\# References to the HATCHES database:
```

```
\# [1] K.A. Bond, T.G. Heath and C.J. Tweed, HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies, Nirex Report NSS/R379, 1997.
```

```
\# [2] HATCHES database website, http://www.hatches-database.com/, accessed on 10 August 2016.
```

```
Fix_pH
```

$$\text{H}^+ = \text{H}^+$$

$$\text{log_k } 0.0$$

```
Fix_pe
```

$$\text{e}^- = \text{e}^-$$

$$\text{log_k } 0.0$$

```
# -----
```

```
# This script is an essential part of the PHREEQC code
```

```
# named "Bentonite_porewater.phr".
```

- **include_EXCHANGE.phr**


```

# -----
EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X   X- # Exchange sites X- on smectite

# -----

# Cation exchange data taken from PHREEQC.DAT database (Parkhurst & Appelo
2013):

# -----
EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

-log_k  0.0

Na+ + X- = NaX

-log_k  0.0

-gamma  4.08  0.082 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

K+ + X- = KX

-log_k  0.700

-gamma  3.5   0.015 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      -4.3 # Jardine & Sparks, 1984

Ca+2 + 2X- = CaX2

-log_k  0.800

-gamma  5.0   0.165 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Mg+2 + 2X- = MgX2

-log_k  0.602

-gamma  5.5   0.2 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      7.4 # Laudelout et al., 1968

# -----

# This script is an essential part of the PHREEQC code
# named "Bentonite_porewater.phr".

```

```

• include_SELECTEOUTPUT.phr
# -----
SELECTEOUTPUT 1 Writing an output file.
  -file Bentonite_porewater_output.xls
  -reset false
  -simulation true
# -high_precision true

USER_PUNCH
  -head SL_ratio T(°C) Na K Ca Mg Fe(tot) Al Cl S(6) N(5) C(4) Si pH Eh(mV)
I log_P(CO2) log_P(O2) NaX KX CaX2 MgX2 =SOH2+ =SOH =SO-
  -start
    10 punch calc_value("SL_ratio")
    20 punch TC
    30 punch TOT("Na") TOT("K") TOT("Ca") TOT("Mg") TOT("Fe") TOT("Al")
TOT("Cl") TOT("S(6)") TOT("N(5)") TOT("C(4)") TOT("Si")
    40 punch -LA("H+")
    50 punch -LA("e-")*0.05916*1.0E+03
    60 punch MU
    70 punch SI("CO2(g)") SI("O2(g)")
    80      punch      MOL("NaX")*TOT("water")      MOL("KX")*TOT("water")
MOL("CaX2")*TOT("water") MOL("MgX2")*TOT("water")      #
MOL("NaX")*TOT("water") gives moles of an exchanger species
    90      punch      MOL("Surf_siteOH2+")*TOT("water")
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") MOL("Surf_siteO-")*TOT("water")      #
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") gives moles of a surface species
  -end
# -----

# This script is an essential part of the PHREEQC code
# named "Bentonite_porewater.phr".

```

6.2 Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3

- EQU_MODEL.phr

```

# -----
DATABASE C:\phreeqc\database\phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# -----

# -----
TITLE Iron corrosion
# Project:      Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty
# User:        Martin Klajmon (ÚJV Řež, a. s.)
# Version:     1.0
# Date:       2017-09-26
# Database:   Thermoddem V1.10 (http://thermoddem.brgm.fr/)
#             (phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat)
# Description: This code models interactions between
#             steel and bentonite (BaM).
# Bentonite model: BaM (Bentonite and Montmorillonite)
# -----

INCLUDE$ include_SOLUTION_SPECIES.phr
INCLUDE$ include_PHASES.phr
INCLUDE$ include_EXCHANGE.phr
INCLUDE$ include_SELECTEOUTPUT.phr

# %%%%%%%%% Calculation of the porewater composition %%%%%%%%%
# -----

SOLUTION 1 # Reference granitic groundwater SGW-UOS.
-temperature 75.0 # [°C]
-pressure 1.0 # [atm]
-density 1.0 # [kg/L], default
-water 1.0 # [kg], default
-pH 7.8 # Real value (SGW3)
-pe 4.0 # default
-redox pe # default
-units mg/L
Na 10.4 charge
K 1.8
Ca 19.0
    
```

```

Mg  7.0
Cl  33.6
S   27.7 as SO4
C   30.4 as HCO3
Si  10.1 as SiO2
Al  0.1 # First estimate
Fe  0.1 # First estimate
# -----

# -----
EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Bentonite BaM: Primary and secondary phases, salts
& gases.
## Primary minerals:
Quartz(alpha)  0.0  3.370
CaMg-siderite  0.0  1.154
## Secondary minerals:
Calcite  0.0  0.0
Dolomite 0.0  0.0
Goethite 0.0  0.0
## Well-soluble salts:
Halite  0.0  1.966E-03
Gypsum  0.0  3.354E-03
Mg(NO3)2 0.0  1.581E-03
Nahcolite 0.0  1.542E-01
## Equilibration of Al(3+) with an aluminosilicate:
Kaolinite 0.0  10.0
## Gases:
CO2(g)  -3.33 10.0 # SGW-UOS: log(P_CO2) = -3.33
# O2(g)  -0.68 10.0
# -----

# -----
EXCHANGE 1 # Cation exchange, initial composition of BaM
NaX 0.150 # [mol]
KX  0.131
CaX2  0.226
MgX2  0.688
# -----

SAVE solution 1
SAVE exchange 1

```

%%

END

USE solution 1 # Bentonite porewater

USE exchange 1

EQUILIBRIUM_PHASES 2 # Bentonite BaM + corrosion products

Primary minerals:

Quartz(alpha) 0.0 3.370 dissolve_only

CaMg-siderite 0.0 1.154 dissolve_only

Montmor_KoPr 0.0 9.256 dissolve_only

Iron:

Fe(s) 0.0 17.28 dissolve_only # 17.28 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 4/1

Fe(s) 0.0 6.91 dissolve_only # 6.91 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 10/1

Fe(s) 0.0 3.46 dissolve_only # 3.46 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 20/1

Fe(s) 0.0 2.30 dissolve_only # 2.30 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 30/1

Fe(s) 0.0 0.90 dissolve_only # 0.90 mol correspond
with BaM/Fe/H2O weight ratio 0.20:0.05:1 kg/kg/L

Fe-bearing secondary minerals:

Berthierine(FeII) 0.0 0.0

Chamosite(Daphnite) 0.0 0.0

Chukanovite 0.0 0.0

Cronstedtite(Th) 0.0 0.0

Fe(OH)2 0.0 0.0

Goethite 0.0 0.0

Greenalite 0.0 0.0

Greenrust(OH) 0.0 0.0

Hematite 0.0 0.0

Maghemite(disordered) 0.0 0.0

Magnesioferrite 0.0 0.0

Magnetite 0.0 0.0

Saponite(FeNa) 0.0 0.0

Siderite 0.0 0.0

Other secondary minerals:

Amorphous_silica 0.0 0.0

Analcime 0.0 0.0

Calcite 0.0 0.0



Dolomite 0.0 0.0

Gypsum 0.0 0.0

Illite(FeII) 0.0 0.0

Kaolinite 0.0 0.0

Lizardite 0.0 0.0

Nontronite(Na) 0.0 0.0

Vermiculite(Na) 0.0 0.0

Gases:

CO2(g) -3.33 10.0

O2(g) -0.68 100.0

END

----- End of the code. -----

• **include_SOLUTION_SPECIES.phr**

SOLUTION_SPECIES

Suppression of sulphate/sulphide reduction:

1.000H+ + 1.000SO4-2 = HS- + 2.000O2

log_k -1.0E+10

delta_h 0

Suppression of carbonate/methane reduction:

1.000HCO3- + 1.000H+ + 1.000H2O = CH4 + 2.000O2

log_k -1.0E+10

delta_h 0

Suppression of N(V) reduction:

2.000O2 + 1.000 NH3 = NO3- +1.000 H+ +1.000 H2O

-llnl_gamma 3.0

log_k +1.0E+10

This script is an essential part of the PHREEQC code

for modeling of corrosion products.

- **include_PHASES**

```
# -----
```

```
PHASES
```

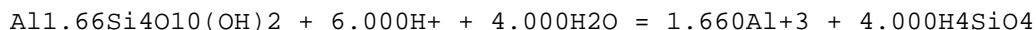
```
Fe(s) # Anaerobic corrosion of iron
```



```
log_k -15.22 # Na základě kombinace reakcí z Thermoddem. Potvrzeno
hodnotou -15.0643 v Savage et al. (2010) a kombinací v GWB.
```

```
delta_H 17.43 # [kJ/mol], na základě kombinace reakcí z Thermoddem.
```

```
Montmor_KoPr # Montmorillonite(MgCa) without Mg and Ca, charge
imbalanced molecule (-1.02)
```



```
log_k 6.788 # Assuming a(Ca++) = -4.0 = const and a(Mg++) = -
3.25 = const
```

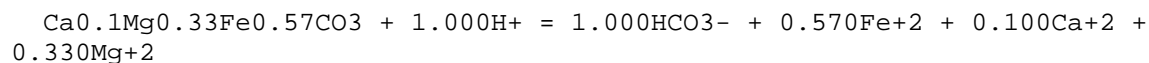
```
-no_check # Must use no_check because of unbalanced equation.
```

```
delta_h -160.061 # [kJ/mol] # Value corresponding to original
Montmorillonite(MgCa)
```

```
-analytic -1.0310343E+3 -1.6274219E-1 6.0515883E+4 3.6904632E+2 -
2.8084746E+6 # Values corresponding to original Montmorillonite(MgCa)
```

```
#References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 14bla/vie; S°: 14bla/vie;
Cp: 14bla/vie; V°: 14bla/vie;
```

```
CaMg-siderite # Thermodynamic data for Siderite (taken from the Thermoddem
database)
```



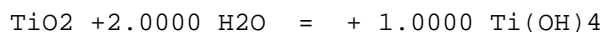
```
log_k -0.273
```

```
delta_h -27.862 #kJ/mol #Calculated
```

```
-analytic -9.0291123E+2 -1.4586221E-1 4.9931005E+4 3.2756219E+2 -
2.8333834E+6
```

```
#References = LogK/DGf: 04chi; DHf/DHr: Calculated; S°: 04chi; Cp:
04chi; V°: 78hel/del,85hel;
```

```
Anatase # Taken from LLNL.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013)
```



```
log_k -8.5586
```

```
delta_H 0.0      # Not possible to calculate enthalpy of reaction
(Anatase)
```

Chukanovite

```
Fe2(OH)2(CO3) + 3.000H+ = 1.000HCO3- + 2.000Fe+2 + 2.000H2O
```

```
log_k 11.88 # From Lee & Wilkin, J. Cont. Hydrol. 2010, 116, 47-57.
```

```
delta_h -76.073 # [kJ/mol], Malachite analogue (Malachite in
Thermoddem TDB), after Ngo et al., App. Geochem. 2015, 53, 13-26.
```

```
Mg(NO3)2 # Taken from the PCHatches_v20.dat database.
```

```
Mg(NO3)2 = Mg+2 + 2NO3-
```

```
log_k 15.5
```

```
delta_h 0 kcal
```

```
# References to the HATCHES database:
```

```
# [1] K.A. Bond, T.G. Heath and C.J. Tweed, HATCHES: A referenced
thermodynamic database for chemical equilibrium studies, Nirex Report
NSS/R379, 1997.
```

```
# [2] HATCHES database website, http://www.hatches-database.com/,
accessed on 10 August 2016.
```

Fix_pH

```
H+ = H+
```

```
log_k 0.0
```

Fix_pe

```
e- = e-
```

```
log_k 0.0
```

```
# -----
```

- **include_EXCHANGE.phr**

```
# -----
```

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

```
X X- # Exchange sites X- on smectite
```

Cation exchange data taken from the PHREEQC.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013):

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

-log_k 0.0

Na+ + X- = NaX

-log_k 0.0

-gamma 4.08 0.082

K+ + X- = KX

-log_k 0.700

-gamma 3.5 0.015

-delta_h -4.3 # Jardine & Sparks, 1984

Ca+2 + 2X- = CaX2

-log_k 0.800

-gamma 5.0 0.165

-delta_h 7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Mg+2 + 2X- = MgX2

-log_k 0.602

-gamma 5.5 0.2

-delta_h 7.4 # Laudelout et al., 1968

Fe+2 + 2X- = FeX2

-log_k 0.444

-gamma 6.0 0.0

This script is an essential part of the PHREEQC code

for modeling of corrosion products.

```

• include_SELECTEOUTPUT.phr
# -----
SELECTEOUTPUT 1 Writing an output file.

-file KoPr_equilibrium_output.xls

-reset false

-simulation true

-high_precision true

-pH; -pe; -temperature; -mu

-totals Na K Ca Mg Fe(2) Fe(3) Al Cl S(6) N(5) C(4) Si

-equilibrium_phases Quartz(alpha) CaMg-siderite Montmor_KoPr Fe(s)
Berthierine(FeII) Chamosite(Daphnite) Chukanovite Cronstedtite(Th)
Fe(OH)2 Goethite Greenalite Greenrust(OH) Hematite
Maghemite(disordered) Magnesioferrite Magnetite Saponite(FeNa) Siderite
Amorphous_silica Analcime Calcite Dolomite Gypsum Illite(FeII)
Kaolinite Lizardite Nontronite(Na) Vermiculite(Na)

USER_PUNCH

-head log_P(CO2) log_P(O2) NaX KX CaX2 MgX2 FeX2 =SOH2+ =SOH =SO-

-start

10 punch SI("CO2(g)") SI("O2(g)")

20 punch MOL("NaX")*TOT("water") MOL("KX")*TOT("water")
MOL("CaX2")*TOT("water") MOL("MgX2")*TOT("water") MOL("FeX2")*TOT("water")
# MOL("NaX")*TOT("water") gives moles of an exchanger species

30 punch MOL("Surf_siteOH2+")*TOT("water")
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") MOL("Surf_siteO-")*TOT("water") #
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") gives moles of a surface species

-end

# -----

```

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

Tab. 20: Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M), hustoty (ρ) a klasifikace byly převzaty ze stránky <http://webmineral.com>.

Název minerální fáze	Název v databázi Thermoddem	Vzorec v databázi Thermoddem	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	Klasifikace ⁱ	Skupina ⁱ
Primární minerály bentonitu BaM						
Železo	Fe(s) ^a	Fe	55.85	7.87	Prvky	Železa
CaMg-montmorillonit	Montmorillonite(MgCa)	Ca _{0.17} Mg _{0.34} Al _{1.66} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	366.21	2.69 ^e	Fylosilikáty	Smektitu
Křemen	Quartz(alpha)	SiO ₂	60.08	2.62	Oxidy	--
Anatas	Anatase ^b	TiO ₂	79.88	3.90	Oxidy	--
CaMg-siderit	CaMg-siderite ^c	Ca _{0.1} Mg _{0.33} Fe _{0.57} CO ₃	103.86	3.55 ^d	Karbonáty	Kalcitu
Korozní produkty (obsahující Fe)						
Hydroxid železnatý	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂	89.86	3.40 ^g	Hydroxidy	---
Magnesioferit	Magnesioferrite	MgFe ₂ O ₄	199.99	4.65	Oxidy	Spinelu
Maghemit	Maghemite(disordered)	γ -Fe ₂ O ₃	159.69	4.90	Oxidy	--
Magnetit	Magnetite	Fe ₃ O ₄	231.54	5.15	Oxidy	Spinelu
Hematit	Hematite	Fe ₂ O ₃	159.69	5.30	Oxidy	Hematitu
Siderit	Siderite	FeCO ₃	115.86	3.96	Karbonáty	Kalcitu
Čukanovit	Chukanovite ^a	Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₂	206.88	3.60	Karbonáty	Rosasitu
Goethit	Goethite	FeO(OH)	88.85	3.80	Oxidy	--
Zelená rez (OH)	Greenrust(OH)	Fe ₃ O ₂ (OH) ₄	267.56	3.40 ^h	N.A.	N.A.
Berthierin	Berthierine(Fell)	(Fe ₂ Al)(SiAl)O ₅ (OH) ₄	341.77	3.03	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Greenalit	Greenalite	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	371.74	3.00	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu

Cronstedtit	Cronstedtite(Th)	$\text{Fe}_3\text{SiAlO}_5(\text{OH})_4$	370.63	3.34	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Saponit	Saponite(FeNa)	$\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_2\text{FeAl}_{0.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	418.25	2.30	Fylosilikáty	Smektitu
Chlorit	Chamosite(Daphnite)	$\text{Fe}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	713.50	3.20	Fylosilikáty	Chloritů
Nontronit	Nontronite(Na)	$\text{Na}_{0.34}\text{Fe}_{1.67}\text{Al}_{0.67}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	415.97	2.30	Fylosilikáty	Smektitu
Fe ^{II} -Illit	Illite(FeII)	$\text{K}_{0.85}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	400.02	2.75	Fylosilikáty	Slíd
<i>Další sekundární minerály</i>						
SiO ₂ (amorfní)	Amorphous silica	SiO ₂	60.08	2.196 ^f	Oxidy	--
Dolomit	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	184.4	2.84	Karbonáty	Dolomitu
Kalcit	Calcite	CaCO ₃	100.09	2.71	Karbonáty	Kalcitu
Sádrovec	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	172.17	2.30	Sulfáty	Sádrovce
Kaolinit	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	258.16	2.60	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Analcim	Analcime	$\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01}\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}$	219.93	2.30	Tektosilikáty	Zeolitů
Lizardit	Lizardite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	277.11	2.57	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Vermikulit	Vermiculite(Na)	$\text{Na}_{0.86}\text{Mg}_{3.00}\text{Si}_{3.14}\text{Al}_{0.86}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	395.83	2.50	Fylosilikáty	Montmorillonitu-vermikulitu

Vysvětlivky:

- a* Nově přidaná fáze k databázi Thermoddem
- b* Převzato z databáze LLNL.DAT (Parkhurst a Appelo 2013)
- c* Nově přidaná fáze k Thermoddem, termodynamická data převzatá od fáze Siderite (Thermoddem)
- d* Hustota vypočítána z hustoty sideritu (3.96 g cm³) s ohledem na substituované kationty (za předpokladu neměnné molární hustoty)
- e* Na <http://webmineral.com> je uvedena střední hustota 2.35 g cm⁻³ (rozsah 2.0-2.7 g cm⁻³), uvedená hustota 2.69 g cm⁻³ byla nastavena tak, aby výsledná objemová hustota suchého bentonitu odpovídala experimentální hodnotě (1.60 g cm⁻³).
- f* Zdroj: Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 1439855110.
- g* Zdroj: Pradyot, P. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-049439-8.
- h* Hustota zelených rzí (např. Fougérite) zvolena stejná jako pro Fe(OH)₂.
- i* Podle <https://www.mindat.org>

Tab. 21: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých z uvažovaných roztoků projektu VaV UOS. Červeným písmem jsou vyznačeny saturační indexy minerálů ve stavu přesycení ($SI > 0$). Koncentrace Fe jsou uvedeny v mol.kg^{-1} .

Sample	Fe(OH) ₂	Ferrihydrite	Goethite	Lepidocrocite	Chukanovite	GR(Cl)	GR(CO ₃)	GR(OH)	GR(SO ₄)	Magnetite	Hematite	Magnesioferrite	Siderite	pH	E _h (V)	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe _{tot}
25 °C																		
FE-IZ-03 (0.25 yr)	-3.7	3.2	5.9	4.4	-5.6	-8.8	-7.5	4.4	-6.8	11.2	12.5	6.8	-1.8	8.10	0.116	4.90E-07	1.26E-07	6.16E-07
FE-IZ-05 (0.25 yr)	-2.2	5.1	7.7	6.2	-2.5	-2.4	2.3	9.6	3.1	16.4	16.2	10.3	-0.2	8.00	0.142	2.24E-05	8.87E-06	3.12E-05
FE-REF-02 (0.25 yr)	-2.6	2.0	4.6	3.1	-2.9	-6.2	-5.1	3.0	-3.9	9.8	10.0	3.3	-0.2	7.60	0.006	4.60E-05	1.11E-08	4.60E-05
FE-REF-10 (0.25 yr)	-2.4	1.0	3.6	2.2	-2.6	-6.5	-6.4	1.3	-5.0	8.1	8.1	1.5	-0.1	7.60	-0.061	7.85E-05	1.26E-09	7.85E-05
FE1-01-10.5 (0.5 yr)	-5.0	3.5	6.2	4.7	-7.7	-11.6	-11.5	3.7	-10.2	10.6	13.1	6.2	-2.6	7.61	0.237	2.18E-07	3.99E-07	6.17E-07
FE1-05-10.5 (0.5 yr)	-5.1	3.6	6.2	4.7	-8.0	-11.9	-12.0	3.7	-10.6	10.5	13.2	6.6	-2.8	7.62	0.248	1.66E-07	4.52E-07	6.18E-07
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	-2.9	2.2	4.8	3.3	-3.3	-6.5	-5.7	3.2	-4.1	10.0	10.4	3.4	-0.3	7.40	0.048	6.52E-05	2.77E-08	6.52E-05
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	-3.1	2.3	5.0	3.5	-3.7	-7.1	-6.2	3.2	-4.6	10.0	10.7	3.3	-0.5	7.25	0.081	6.36E-05	5.27E-08	6.37E-05
Fe_05-03-11 (1 yr)	-4.0	3.6	6.3	4.8	-6.2	-9.3	-7.8	4.9	-7.1	11.8	13.3	6.1	-2.1	8.06	0.159	3.00E-07	3.15E-07	6.16E-07
Fe_1-07-11 (1 yr)	-4.6	2.5	5.1	3.6	-6.9	-11.4	-12.1	2.0	-10.7	8.9	11.0	3.5	-2.2	7.60	0.153	5.81E-07	3.69E-08	6.18E-07
Fe_05-08-R1 (1 yr)	-2.8	2.0	4.6	3.2	-3.4	-7.1	-6.0	2.9	-4.9	9.7	10.1	3.1	-0.5	7.60	0.023	2.33E-05	1.19E-08	2.33E-05
90 °C																		
FE-IZ-03 (0.25 yr)	-5.8	2.0	4.2	3.0	-12.7	-26.9	-34.0	-7.5	-33.4	6.1	9.4	8.0	-5.7	8.10	0.116	1.85E-11	6.16E-07	6.16E-07
FE-IZ-05 (0.25 yr)	-4.3	3.8	6.0	4.8	-9.6	-20.7	-24.5	-2.5	-23.8	11.1	13.0	11.4	-4.1	8.00	0.142	7.27E-10	3.12E-05	3.12E-05
FE-REF-02 (0.25 yr)	-1.2	4.2	6.4	5.3	-3.0	-10.3	-10.7	1.5	-9.5	15.1	13.9	11.4	-0.6	7.60	0.006	4.62E-06	4.14E-05	4.60E-05
FE-REF-10 (0.25 yr)	-0.2	4.0	6.2	5.1	-1.1	-7.4	-7.2	2.1	-5.9	15.7	13.5	11.2	0.3	7.60	-0.061	4.95E-05	2.90E-05	7.85E-05
FE1-01-10.5 (0.5 yr)	-7.0	2.4	4.6	3.4	-14.5	-29.3	-37.5	-7.9	-36.2	5.6	10.2	7.6	-6.4	7.61	0.237	9.14E-12	6.17E-07	6.17E-07
FE1-05-10.5 (0.5 yr)	-7.2	2.3	4.6	3.4	-15.0	-29.8	-38.3	-8.2	-37.0	5.4	10.1	7.8	-6.6	7.62	0.248	5.97E-12	6.18E-07	6.18E-07
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	-1.4	4.5	6.7	5.5	-3.3	-10.5	-11.0	1.8	-9.5	15.4	14.4	11.6	-0.7	7.40	0.048	7.13E-06	5.81E-05	6.52E-05
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	-1.8	4.5	6.7	5.6	-3.8	-11.3	-12.0	1.6	-10.5	15.2	14.5	11.3	-0.8	7.25	0.081	5.65E-06	5.80E-05	6.37E-05
Fe_05-03-11 (1 yr)	-6.4	2.0	4.2	3.1	-13.9	-28.8	-36.5	-8.1	-35.8	5.5	9.5	6.5	-6.3	8.06	0.159	4.93E-12	6.16E-07	6.16E-07
Fe_1-07-11 (1 yr)	-5.5	2.4	4.6	3.4	-11.7	-24.9	-31.7	-6.5	-30.4	7.1	10.2	6.9	-4.9	7.60	0.153	2.76E-10	6.17E-07	6.18E-07
Fe_05-08-R1 (1 yr)	-1.7	3.9	6.2	5.0	-4.0	-12.4	-13.4	0.4	-12.3	14.0	13.3	10.6	-1.1	7.60	0.023	1.16E-06	2.22E-05	2.33E-05

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



SÚRAO

Správa úložišť radioaktivních odpadů

Dlážděná 6, 110 00 Praha 1

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

www.surao.cz

Průběžná zpráva číslo 217/2018

KOROZNÍ PRODUKTY

3. PRŮBĚŽNÁ ZPRÁVA

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D.
a kolektiv

ÚJV Řež, a. s.

leden 2018



Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

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

Název dílčí etapové zprávy: Korozní produkty - 3. Průběžná zpráva

Průběžná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 217/2018

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

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, Centrum výzkumu Řež, s.r.o.², VŠCHT Praha ³

Autoři: Mgr. Jenny Gondolli, Ph.D. ¹

Autorský kolektiv: Jenny Gondolli ¹, David Dobrev ¹, Martin Klajmon ¹, Tomáš Černoušek², Milan Kouřil³





Obsah

1	Úvod	16
2	Experimentální uspořádání	18
3	Materiály použité v experimentu a vlastní realizace	20
3.1	Vstupní materiály pro experiment	20
3.2	Příprava vzorků do korozních cel a jejich zapojení	22
3.3	Demontáž cel a stav systému těsně po ukončení experimentu	24
3.3.1	Čtvrtroční série vzorků	25
3.3.2	Půlroční série vzorků	27
3.4	Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů	30
3.4.1	Čtvrtroční série vzorků	30
3.4.2	Půlroční série vzorků	31
3.5	Výsledky analýz korozních/alteračních produktů	33
3.5.1	Analýzy ocelových disků	33
3.5.2	Analýzy práškového železa/“sintru“	35
3.5.3	Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní	39
3.6	Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) bentonitu z rozhraní bentonit-práškové železo	42
3.7	Závěr	46
4	Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou	49
4.1	Rešerše literatury o modelování interakcí železa s bentonitem	49
4.2	Použitý výpočetní kód a termodynamická databáze	56
4.3	Parametry systému	56
4.3.1	Vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS uvažované v modelování	56
4.3.2	Vlastnosti bentonitu BaM uvažované v modelování	57
4.4	Modelování pórové vody bentonitu BaM	57
4.4.1	Úvod	57
4.4.2	Popis geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM vytvořeného v této práci	58
4.4.3	Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM	61
4.5	Rovnovážné modelování interakcí v systémech železo/voda a železo/voda/bentonit	65
4.5.1	Rovnovážné modelování v systému železo/voda	66
4.5.2	Termodynamické vyhodnocení roztoků z dřívějších experimentů zaměřených na interakci železa a podzemní vody	68

4.5.3	Rovnovážné modelování v systému železo/bentonit/voda.....	71
4.5.4	Shrnutí výsledků rovnovážného modelování a jejich diskuze	76
4.6	Kinetické modelování	77
4.6.1	Předběžné testovací výsledky kinetického modelování interakcí železa, bentonitu a vody	78
4.7	Závěr.....	80
5	Literatura	81
6	Přílohy.....	84
6.1	Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	84
6.2	Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	91
6.3	Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	99

Seznam obrázků:

Obr. 1 Řez korozní celou. 1-Tělo cely vyrobené z kompozitu s otvorem pro přívod kapaliny, 2-Kovové dno cely sloužící k přenosu tepla na vzorek uvnitř, 3-Frita, 4-Těsnění mezi jednotlivými díly cely, 5-Vzorek kompaktovaného bentonitu, 6-Práškové železo, 7-Ocelový disk.....	18
Obr. 2 Schéma experimentální aparatury. 1-Zdroj tlaku sytící kapaliny (tlaková láhev s argonem), 2-Rukavicový box s argonovou atmosférou, 3-Zásobník sytící kapaliny s pístem zajišťujícím přenos tlaku v systému plyn-kapalina, 4-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 70 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 5-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 40 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 6-Volně připojené korozní cely (sada pro laboratorní teplotu a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku)	19
Obr. 3 Fotografie práškového železa pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo při zvětšení 105x, vpravo detail směsi při zvětšení 297x	22
Obr. 4 Detaily vybraných částic práškového železa pořízené pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo částice při zvětšení 1020x, vpravo částice při zvětšení 1310x	22
Obr. 5 Sestavná experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu sycení korozních cel	24
Obr. 6 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku sytící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd.....	24
Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	25
Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	25
Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrované“ práškové železo	25
Obr. 10 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	25
Obr. 11 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	26
Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	26
Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa	26
Obr. 14 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 1 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	26
Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	27
Obr. 16 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo).....	27
Obr. 17 Spodní díl korozní cely č. 1 (laboratorní teplota) po oddělení od bentonitu, prakticky veškerý objem práškového železa je zachycen na podkladovém ocelovém disku	27

Obr. 18 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 4 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem.....	27
Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	28
Obr. 20 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem.....	28
Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrované“ práškové železo	28
Obr. 22 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 3 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty	28
Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě	28
Obr. 24 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem	28
Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa	29
Obr. 26 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 11 (40 °C) se zachyceným práškovým železem.....	29
Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě.....	29
Obr. 28 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo).....	29
Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna nesouvislá vrstva zachyceného práškového železa.....	29
Obr. 30 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 7 (laboratorní teplota) s odpadnuvším práškovým železem.....	29
Obr. 31 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu.....	30
Obr. 32 Kompaktovaný bentonit z cely č. 4 (laboratorní teplota) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedé zbytky na okraji povrchu bentonitu představují železo inkorporované do bentonitu	30
Obr. 33 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným bentonitem	30
Obr. 34 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C)	30
Obr. 35 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí	31
Obr. 36 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí (pohled z boku)	31
Obr. 37 Kompaktovaný bentonit z cely č. 11 (40 °C) po částečném mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu. Na boku patrná reakční fronta (kontakt kompaktovaného bentonitu a stěny korozní cely)	32

Obr. 38 Kompaktovaný bentonit a „sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C). Na „sintru“ patrné výrazné tmavě zelené korozní/alterační produkty	32
Obr. 39 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C), p ůlroční série	32
Obr. 40 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C), čtvrtroční série	32
Obr. 41 Příklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely č. 2 (70 °C)	33
Obr. 42 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 2 (70 °C) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.rruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu.....	34
Obr. 43 Spektrum získané ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, p ůlroční série). Pás označený 1083 a 1071 může naznačovat přítomnost dvou různých uhličitanů	35
Obr. 44 Spektrum získané z jiného místa ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, p ůlroční série), srovnání s referenčním spektrem magnetitu	35
Obr. 45 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr v místech bez výskytu korozních produktů	36
Obr. 46 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem, v místech se slabým výskytem magnetitu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu	37
Obr. 47 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem, v místech se slabým výskytem magnetitu a uhličitanu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu, modře referenční spektrum sideritu.....	37
Obr. 48 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem (A), pět bodových měření na různých místech plochy vzorku	38
Obr. 49 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem (B), čtyři bodová měření na různých místech plochy vzorku.....	38
Obr. 50 Příklad rentgenového difrakčního záznamu práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 2 (70 °C, čtvrtroční série).....	40
Obr. 51 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 3 (70 °C, p ůlroční série).....	40
Obr. 52 Ramanovo spektrum bentonitu z cely č. 2, z rozhraní bentonit/“sintr“	41
Obr. 53 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po čtvrt roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	43
Obr. 54 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po půl roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM.....	44
Obr. 55: Schematická ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení pórových vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikované termodynamické databáze	61
Obr. 56: Výsledná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW-UOS	62
Obr. 57: Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermodem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).....	64

Obr. 58: Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermodem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).....	64
Obr. 59: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů ve výsledných roztocích projektu VAV UOS. Roztoky jsou seřazeny podle doby trvání experimentu	69
Obr. 60: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ při teplotě 25 °C (vlevo) a 90 °C (vpravo).....	70
Obr. 61: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ s potlačením minerálu hematitu při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo).....	70
Obr. 62: E _h -pH diagramy stability železa pro aktivitu [Fe] = 1·10 ⁻⁵ při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo). Potlačeny byly minerály Hematite, Goethite, Lepidocrocite, Maghemite(disordered), Magnesioferrite, Magnetite a Ferrihydrite.....	71
Obr. 63: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro 25 °C a anoxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a různé scénáře pro rozpouštění/srážení minerálů.....	72
Obr. 64: Výsledky rovnovážného modelování železo/bentonit BaM/voda při 25, 40 a 70 °C. Uvažovány byly anoxické podmínky a poměr bentonitu a železa 4:1. Zobrazeny jsou jen minerály, které podléhají nejvýznamnějším mineralogickým změnami.	74
Obr. 65: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro oxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a pro jeden z těchto poměrů (10:1) také různé teploty.....	76
Obr. 66: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 μm.rok ⁻¹ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v časovém horizontu 10 roků.....	79
Obr. 67: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 μm.rok ⁻¹ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní.....	79

Seznam tabulek:

Tab. 1 Složení syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu	20
Tab. 2 Elektrochemické parametry syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu (stanovené po její přípravě, před odkysličením rukavicovém boxu). Oxidačně-redukční potenciál stanoven kombinovanou (referentní elektroda Ag/AgCl) elektrodou Theta ORC 103 s Pt terčíkem 4 mm (Theta 90, Česká republika)	20
Tab. 3 Výsledky stanovení specifických povrchů práškového železa a bentonitu BaM metodou BET	21
Tab. 4 Výsledky stanovení specifického povrch práškového železa a objemu pórů metodou DFT	21
Tab. 5: Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	33
Tab. 6: Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze.....	36
Tab. 7: Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci.....	39
Tab. 8: Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-trienem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	43
Tab. 9: Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení).....	45
Tab. 10: Chemické složení podzemní vody SGW-UOS použité v geochemickém modelování	57
Tab. 11: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol M značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován.....	59
Tab. 12: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM.....	60
Tab. 13: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM	60
Tab. 14: Vypočítaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW-UOS. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi	63
Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro anoxické podmínky a tři různé teploty.....	67
Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro oxické podmínky a tři různé teploty.....	67
Tab. 17: Složení výsledných experimentálních roztoků v rámci projektu VaV UOS.	68
Tab. 18: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů. Výsledky odpovídají teplotě 25 °C.....	73

Tab. 19: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů oxických podmínek ($\log P_{O_2} = -0,68 \text{ atm}$).	75
Tab. 20: Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M), hustoty (ρ) a klasifikace byly převzaty ze stránky http://webmineral.com	99
Tab. 21: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých z uvažovaných roztoků projektu VaV UOS. Červeným písmem jsou vyznačeny saturační indexy minerálů ve stavu přesycení ($SI > 0$). Koncentrace Fe jsou uvedeny v mol.kgw^{-1}	101

Seznam textových příloh:

6.1 Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	84
6.2 Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3	91
6.3 Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou	99

Seznam použitých zkratek:

ANOX	Anoxické podmínky
AV	Akademie věd
BaM	Bentonit a montmorillonit (komerční produkt KERAMOST, a.s.)
BET	Metoda stanovení specifického povrchu pomocí adsorpce plynu, označení odvozeno od jmen autorů (Braunauer, Emmett, Teller)
BRGM	<i>Bureau de Recherches Géologiques et Minières</i> (Francouzská geologická služba)
CCD	<i>Charge-coupled Device</i> (elektronická součástka používaná pro snímání obrazové informace)
CEC	<i>Cation exchange capacity</i> (kationtová výměnná kapacita)
ČVUT	České vysoké učení technické
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (teorie funkcionálu hustoty)
DGR	Deep geological repository
GR	<i>Green Rust</i> (zelená rez)
GR(CO ₃)	<i>Green Rust - carbonate</i> (uhličitanová zelená rez)
GR(Cl)	<i>Green Rust - sulfite</i> (siřičitanová zelená rez)
GR(SO ₃)	<i>Green Rust - chloride</i> (chloridová zelená rez)
GR(SO ₄)	<i>Green Rust - sulfate</i> (síranová zelená rez)
GWB	Program The Geochemist's Workbench
HÚ	Hlubinné úložiště
KBS-3H	Skandinávský koncept hlubinného úložiště s horizontálním způsobem ukládání
OX	Oxické podmínky
RAO	Radioaktivní odpady
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (rastrovací elektronový mikroskop)
SGW2	Označení pro typ syntetické podzemní vody použitý v rámci projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW3	Označení pro typ syntetické podzemní vody použitý v rámci projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW-UOS	Označení pro syntetickou podzemní vodu použitou v projektu „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
SKB	<i>Svensk Kärnbränslehantering AB</i> (Švédská společnost pro ukládání radioaktivních odpadů)
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TDEM	Zkratka pro databázi Thermoddem
UOS	Ukládací obalový soubor
VaV-UOS	Projekt SÚRAO „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru do stádia realizace vzorku“
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická

Abstrakt

V rámci této třetí Průběžné zprávy je uveden podrobný popis realizace korozních experimentů, jejichž cílem je stanovit vzniklé korozní/alterační produkty v bentonitu a na rozhraní bentonit/železo za podmínek simulujících podmínky hlubinného úložiště. Prezentovány jsou výsledky analýz materiálů z korozních cel odebraných po čtvrt a po půl roce trvání experimentu. Z výsledků analýz vyplývá, že hlavními identifikovanými korozními produkty jsou magnetit a uhličitany železa (siderit, čukanovit) – tyto fáze byly detekovány jak rentgenovou difrakcí, tak Ramanovou spektroskopií. V analyzovaných vzorcích bentonitu se však doposud nepodařilo identifikovat žádné alterační produkty – v tomto případě se pro analýzy ukázala jako jediná vhodná metoda rentgenová difrakce, kterou je však možné identifikovat pouze krystalické fáze. Analýzy materiálů z korozních cel také prokázaly, že se experimenty nevyvíjí dle očekávání a v korozních systémech je stále přítomno značné množství nezreagovaného železa, což je pravděpodobně způsobeno strukturou tohoto materiálu (složitá struktura s vysokou porozitou).

Modelovací práce a jejich výsledky popsané v této průběžné zprávě zahrnovaly modelování pórové vody bentonitu BaM, rovnovážné modelování systému železo/voda a železo/bentonit/voda, a také prvotní testovací výpočty kinetického modelování systému železo/bentonit/voda. Modely jsou vyvíjeny v geochemickém programu PHREEQC, verze 3. Mimo to byla zpracována také detailnější rešerše literatury o modelování v uvedených systémech. V rámci modelování byly provedeny i analýzy citlivosti obdržených výsledků na volbě vstupních parametrů a podmínek modelu, jako je např. poměr hmotností železa a bentonitu, oxické nebo anoxické podmínky nebo teplota. Dosavadní výsledky modelování lze shrnout do závěru, že za předpokládaných anoxických podmínek v HÚ bude v dlouhodobé (rovnovážné) perspektivě dominantním korozním produktem chlorit a v některých případech i greenalit. Dalším korozním a zároveň alteračním produktem bentonitu byl předpovězen Fe^{II}-illit.

Klíčová slova

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

Abstract

In the third Progress report, following topics are presented: detail description of performed corrosion experiments aimed to prepare and later characterize corrosion/alteration products in bentonite and in the bentonite/iron interface produced under conditions simulating conditions in a deep underground repository; and results of analyses performed on materials sampled from corrosion cells taken after three and six months from the start of the experiment. Analytical results showed that main corrosion products presented are magnetite and iron carbonates (siderite, chukanovite) – these mineral phases were identified by both X-ray diffraction and Raman spectroscopy. In bentonite samples no alteration products were identified so far and the X-ray diffraction was identified as the only applicable method for this type of samples, but only crystalline phases can be identified. Performed analyses also confirmed that experiment is not developing as expected and high amount of unreacted iron is still present in corrosion system, which is probably caused by complex structure (with high porosity) of used iron.

Modeling work presented in this report included the modeling of the BaM bentonite porewater, equilibrium modeling of the iron/water and iron/bentonite/water systems, and also preliminary test calculations of the kinetic model on iron/bentonite/water interaction. The models are being developed using the PHREEQC, version 3 geochemical code. Furthermore, a detailed literature review on modeling of the systems of interest was performed as well. Sensitivity analyses studying the sensitivity of the model results on input parameters and conditions (e.g., iron/bentonite weight ratio, oxic/anoxic conditions, or temperature) have been carried out as well. The results so far indicate that chlorite and (in some cases) greenalite are the dominant corrosion products at anoxic conditions expected in DGR in terms of long-term (equilibrium) predictions. Fe^{II}-illite was identified as another corrosion and alteration product present in the corrosion system.

Keywords

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

1 Úvod

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

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

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

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

Cílem této zprávy je:

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

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

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

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

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

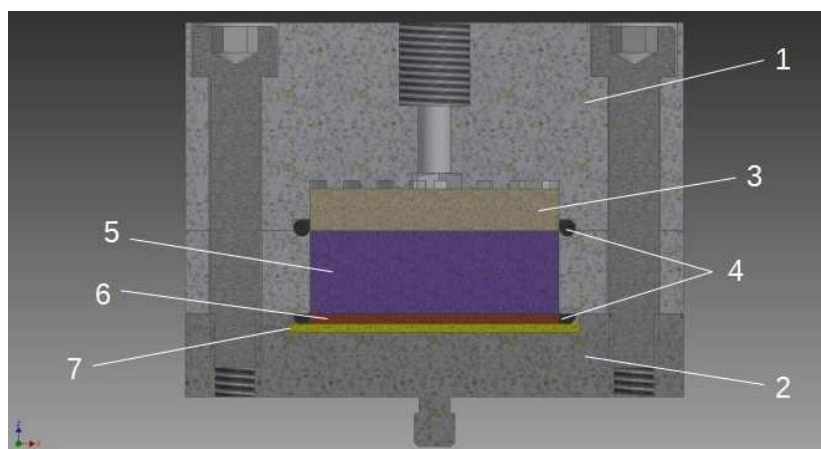
- geochemické podmínky na rozhraní (pH, Eh, teplota, přítomnost reaktivních složek, složení pórových roztoků)
- korozní rychlosti oceli a s tím souvisejícím uvolňováním iontů železa do systému
- rychlosti tvorby korozních produktů
- vznikajících korozních produktech a jejich dlouhodobé stabilitě a případné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

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

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

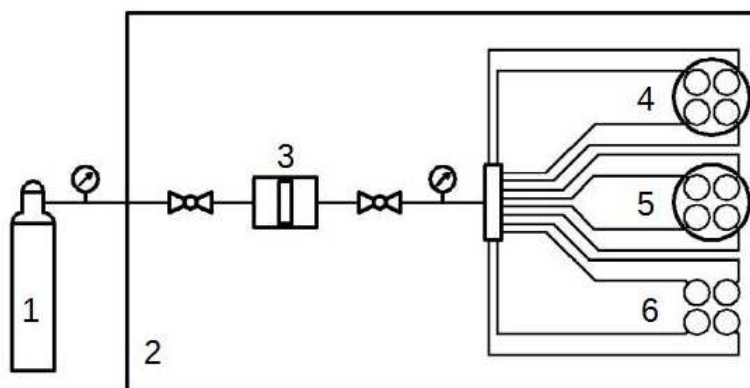
2 Experimentální uspořádání

Návrh experimentální aparatury pro provedení korozních experimentů vychází z aparatury použité v projektu VaV-UOS, v němž byly v daném experimentálním uspořádání prováděny korozní zkoušky za účelem stanovení korozní rychlosti vzorku oceli (tvaru disku o průměru 35 mm) v kontaktu s plně saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek. Aparatura použitá v rámci tohoto experimentu je koncepčně shodná (včetně ocelového disku, který musí být v cele přítomen z důvodu těsnění připojené spodní části korozní cely) a jediná odlišnost vůči zkouškám v projektu VaV-UOS spočívá v přidavku práškového železa do spodní části cely, na ocelový disk, který zde slouží jako podkladový a nosný prvek. Ilustrační řez takto sestavenou celou je zobrazen na Obr. 1.



Obr. 1 Řez korozní celou. 1-Tělo cely vyrobené z kompozitu s otvorem pro přívod kapaliny, 2-Kovové dno cely sloužící k přenosu tepla na vzorek uvnitř, 3-Frita, 4-Těsnění mezi jednotlivými díly cely, 5-Vzorek kompaktovaného bentonitu, 6-Práškové železo, 7-Ocelový disk

V průběhu experimentu je v korozní cele práškové železo v kontaktu s kompaktovaným bentonitem a celý systém je saturován syntetickou podzemní vodou z tlakového výměníku pod tlakem 5 MPa (tlak odpovídající hydrostatickému tlaku v předpokládané hloubce hlubinného úložiště -500 m). Vzhledem k tomu, že experimentální aparatura nemusí být absolutně nepropustná pro plyny, je celý korozní experiment realizován v rukavicovém boxu v argonové atmosféře. Přesto, vlastní příprava vzorků bentonitu a práškového železa, kompaktizace a finální sestavení korozních cel, je vždy realizováno v laboratoři, za normálních podmínek. Sestavené cely jsou poté přeneseny do rukavicového boxu, evakuovány a před zapojením do aparatury ponechány k odkysličení po zvolenou dobu. Schéma experimentální aparatury včetně všech zapojení je zobrazeno na Obr. 2.



Obr. 2 Schéma experimentální aparatury. 1-Zdroj tlaku sytící kapaliny (tlaková láhev s argonem), 2-Rukavicový box s argonovou atmosférou, 3-Zásobník sytící kapaliny s pístem zajišťujícím přenos tlaku v systému plyn-kapalina, 4-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 70 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 5-Topné hnízdo pro 4 korozní cely (sada pro teplotu 40 °C a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku), 6-Volně připojené korozní cely (sada pro laboratorní teplotu a časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku)

Osm korozních cel je umístěno do dvou topných hnízd (každé pro čtyři korozní cely) a čtyři cely jsou ponechány volně v boxu pro aplikaci vlivu rozdílných teplot na průběh a výsledek korozně-interakčních reakcí. V prvním hnízde je teplota regulována na hodnotu 70 °C – simulace korozních procesů za zvýšené teploty (tato teplota byla též použita v experimentu VaV UOS), ve druhém hnízde je teplota regulována na hodnotu 40 °C a celách mi mo topná hnízda probíhají korozně-interakční reakce za laboratorní teploty. Tyto podmínky ve všech třech případech simulují období vývoje hlubinného úložiště, v němž bude zpočátku významný vliv zbytkového tepelného výkonu VJP uloženého v UOS na okolní prostředí a v němž již bude prostředí bentonitového těsnění v okolí UOS anaerobní a plně saturované; a období, kdy poklesne tepelný výkon VJP a bude postupně docházet k vyrovnání teploty bentonitu v těsné blízkosti UOS s teplotou okolního horninového masivu. Fázi vyrovnané teploty má v tomto případě simulovat experiment při laboratorní teplotě. Experimenty jsou realizovány tak, aby práškové železo bylo po celou dobu v kontaktu se saturovaným kompaktovaným bentonitem za anaerobních podmínek a za dané teploty. Vzhledem k omezenému prostoru v rukavicovém boxu byla připravena základní sada korozních cel pro časové intervaly 0,25; 0,5; 1 a 1,5 roku pro tři teplotní série: 70, 40 °C a laboratorní teplota a to v počtu jedna korozní cely pro každou kombinaci čas-teplota (celkem tedy 12 korozních cel). V průběhu experimentu jsou poté cely odebrané v nejkratších intervalech nahrazovány nově připravenými vzorky (je provedena replikace zvolené časové série).

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

3 Materiály použité v experimentu a vlastní realizace

3.1 Vstupní materiály pro experiment

Pro experimenty byl použit shodný typ bentonitu, který byl použit v projektu VaV-UOS, tedy komerčně vyráběný produkt „Bentonit a Montmorillonit“ (zkráceně BaM) firmy KERAMOST a.s. a to ze stejné šarže, jako pro projekt VaV-UOS. Jeho složení je popsáno ve zprávě Červinka a Gondolli (2015).

Pro sycení korozních cel byl použit roztok syntetické granitické vody, jehož složení je uvedeno ve zprávě Červinka a Gondolli (2015) a také v Tab. 1. V Tab. 2 jsou poté uvedeny stanovené elektrochemické parametry připraveného roztoku syntetické granitické vody před jejím transportem do rukavicového boxu k odkysličení a přečerpání do tlakového výměníku.

Tab. 1 Složení syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu

Složka	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
(mg.dm ⁻³)	10,4	1,8	19	7	33,6	27,7	30,4

Tab. 2 Elektrochemické parametry syntetické podzemní vody použité pro sycení bentonitu (stanovené po její přípravě, před odkysličením rukavicovém boxu). Oxidačně-redukční potenciál stanoven kombinovanou (referentní elektroda Ag/AgCl) elektrodou Theta ORC 103 s Pt terčíkem 4 mm (Theta 90, Česká republika)

Parametr	
pH	7,9
Oxidačně-redukční potenciál (mV)	181
Elektrická vodivost (μS.cm ⁻¹)	228

Reálný vzorek oceli (který je jinak standardním vzorkem používaným v korozních zkouškách s tímto typem cely) slouží v tomto experimentu pouze jako pomocný prvek celého systému a proto pro účely experimentu byly připraveny diskové vzorky z oceli třídy 12 (konkrétně tyč z uhlíkové oceli 12050). Do korozních cel byly vzorky vloženy ve stavu, v jakém byly dodány od dodavatele, tedy pouze vysoustružené disky zbavené mastnoty v etanolu. Jejich povrch nebyl nijak upravován a před experimentem byl pouze vizuálně zkontrolován jejich stav a byly zváženy na analytických vahách.

Vzhledem k tomu, že na trhu nebyl dostupný práškový vzorek vhodné uhlíkové oceli a jeho laboratorní příprava by byla komplikovaná a nemusela by vést k homogennímu materiálu pro všechny experimenty plánované v tomto projektu, bylo rozhodnuto použít v experimentu práškové železo s definovanými parametry. Vzorky práškového železa byly připraveny z komerčně dostupného materiálu výrobce Riedel-de Haën, Německo; kód produktu 12310, šarže 51400, deklarovaná zrnitost <212 μm. Práškové železo před umístěním do korozních cel nebylo nijak upravováno.

Před přípravou vzorků bylo provedeno stanovení specifického povrchu práškového železa a bentonitu, protože velikost specifického povrchu vstupuje jakožto jeden z mnoha parametrů do souběžně vyvíjeného geochemického modelu korozního systému. Stanovení bylo provedeno metodou sorpce dusíku metodou vícebodové BET analýzy na přístroji

Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, USA), vstupní materiál byl analyzován ve stavu, v němž byl dodán (prášky bez jakékoliv úpravy, s výjimkou sušení před vlastním měřením). Výsledky stanovení pro oba materiály jsou uvedeny v Tab. 3. V případě bentonitu BaM byl rozptyl mezi jednotlivými replikacemi vzorku minimální a průměrná hodnota $123,107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ představuje reprezentativní hodnotu pro tento bentonit. Naproti tomu, u replikací práškového železa byl pozorován značný rozptyl hodnot (viz Tab. 3.) a výsledná průměrná hodnota $30,842 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ nepředstavuje reprezentativní hodnotu tento materiál.

Tab. 3 Výsledky stanovení specifických povrchů práškového železa a bentonitu BaM metodou BET

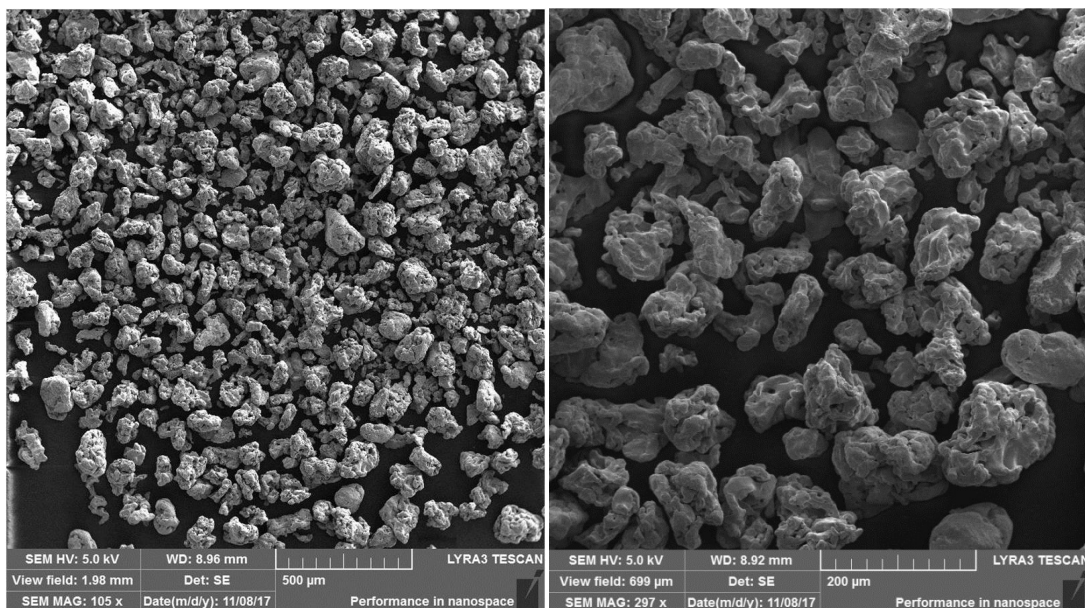
Replikace	Práškové železo $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	Bentonit BaM $S_{\text{BET}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$
1	18,447	125,701
2	32,010	121,702
3	42,068	121,919

Také následný modelový přepočítání na velikost sférické částice vedl k zjevně nesprávným velikostem částic v řádu jednotek nanometrů. Tento zjevný rozpor mezi zdánlivou velikostí částic (ve srovnání s deklarovanou výrobcem a vzhledem materiálu) a změřeným povrchem vedl k úvahám o komplexní porézní struktuře částic práškového železa. Proto byla BET analýza povrchu doplněna analýzou povrchu a distribuce pórů metodou DFT (Density Functional Theory) již změřených vzorků. Výsledky potvrdily přítomnost mikropórů v částicích práškového železa, což ve výsledku vede k nadhodnocení stanoveného specifického povrchu metodou BET (S_{BET}). Proto byl proveden přepočítání specifického povrchu i metodou DFT a určen objem pórů, výsledky jsou uvedeny v Tab. 4. I z těchto výsledků je patrné, že práškové železo představuje heterogenní systém s různou velikostí a strukturou částic.

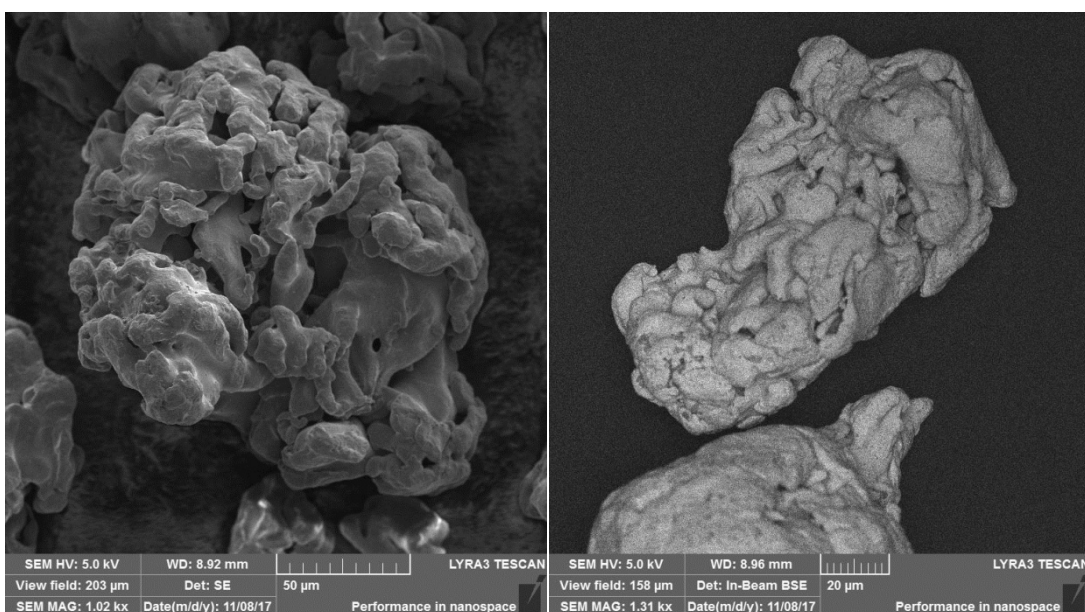
Tab. 4 Výsledky stanovení specifického povrchu práškového železa a objemu pórů metodou DFT

Replikace	$S_{\text{DFT}} [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]$	$V_{\text{micro(DFT)}} [\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$
1	6,554	0,016
2	11,028	0,027
3	14,825	0,036

Konečné potvrzení této skutečnosti bylo prokázáno pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) (LYRA3 GMU, Tescan, Česká Republika) kdy byly pořízeny fotografie práškového železa a detaily povrchu částic. Na Obr. 3 je z pořízené fotografie patrná neregulární velikost částic a jejich nesférický tvar, detail na téže obrázku vpravo dokládá jejich komplexní strukturu. Ta je poté zvýrazněna na detailech vybraných částic na Obr. 4, kdy na obrázku vlevo je patrná složitá struktura pórového prostoru. Je tak zřejmé, že pro účely geochemického modelování je v tomto případě aproximace sférickými částicemi s jedním povrchem (resp. typem povrchu) neaplikovatelná.



Obr. 3 Fotografie práškového železa pořízená pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo při zvětšení 105x, vpravo detail směsi při zvětšení 297x



Obr. 4 Detaily vybraných částic práškového železa pořízené pomocí rastrovací elektronové mikroskopie. Vlevo částice při zvětšení 1020x, vpravo částice při zvětšení 1310x

3.2 Příprava vzorků do korozních cel a jejich zapojení

Vzorky materiálů do korozních cel byly připravovány následujícím postupem:

1) Z výchozí dávky bentonitu BaM (šarže dodaná v lednu 2014) bylo odváženo množství bentonitu potřebné pro zaplnění středního dílu korozní cely kompaktním bentonitem o suché objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Navážka byla připravena s korekcí na přirozenou vlhkost bentonitu a očekávané ztráty materiálu vzniklé v průběhu lisování práškového bentonitu do středního dílu korozní cely.

2) Z výchozí dávky práškového železa (šarže 51400) bylo odváženo množství potřebné pro zaplnění prostoru na ocelovém disku vymezeného jeho plochou a výškou danou tloušťkou těsnícího o-kroužku. Toto množství bylo experimentálně stanoveno ještě před zahájením přípravy všech vzorků a předpokládá se, že objem tohoto prostoru je u všech korozních cel po jejich sestavení přibližně stejný.

3) Ocelové disky sloužící jako podklad pro práškové železo do spodní části korozní cely byly odmaštěny v etanolu v ultrazvukové lázni, osušeny a poté zváženy na analytických vahách.

4) Do předem sestavené korozní cely s vloženým ocelovým diskem a s instalovaným nástavcem pro lisování v hydraulickém lisu (MEGA 11-300 DM1S (Form+Test Seidner+Co GmbH, Německo)) byla nasypána navážka práškového železa, rovnoměrně rozprostřena po povrchu disku a poté byla na tuto vrstvu aplikována síla 10 kN po dobu 5 sekund s cílem vytvořit souvislou pevnější vrstvu a zabránit tak případnému smíchání železa s bentonitem při jeho lisování do cely. Do korozní cely byla následně kvantitativně převedena navážka bentonitu a byla provedena jeho kompaktizace. Po zalisování bentonitu byla na celu přišroubována horní část s fritou a vysokotlakou přípojkou pro přívod kapaliny. Takto sestavená cely byly poté označena číslem a připravena pro transport do rukavicového boxu.

5) Všechny korozní cely byly před transportem do rukavicového boxu evakuovány v přechodové komoře boxu za podtlaku přibližně 60 % v minimálně čtyřech cyklech evakuace/zaplnění Ar. Následně byly ve vlastním boxu ponechány více jak jeden měsíc k dodatečnému odkysličení před jejich zapojením k systému tlakového sycení. V případě korozních cel z replikovaných sad vzorků byla provedena evakuace cel za podtlaku přibližně 90 % v minimálně čtyřech cyklech a doba odkysličení byla minimálně 14 dní.

6) Připojení korozních cel k tlakovému sytíci systému složenému z tlakového výměníku, rozvodných hadic a ventilů bylo provedeno až po uplynutí stanovené doby odkysličení v boxu. Počáteční série 12 cel byla připojena za atmosférického tlaku (resp. mírného přetlaku v rukavicovém boxu) na plynové větvi tlakového výměníku. Po pozvolném zvyšování tlaku (až na hodnotu 2 MPa) a kontrole těsnosti celého systému bylo poté přistoupeno k pomalému navyšování až na hodnotu 5 MPa. Za těchto podmínek bylo provedeno počáteční sycení všech cel po dobu 4 dnů a poté bylo zahájeno vytápění hnízd nastavených na 40 a 70 °C. V případě korozních cel z replikovaných sad vzorků bylo z technických důvodů prováděno připojení k systému tlakového sycení již za plného tlaku 5 MPa a instalace cel do již vyhřátých hnízd.

Na následujícím Obr. 5 je zobrazena sestavená experimentální aparatura v rukavicovém boxu s připojenými korozními celami v průběhu probíhajícího počátečního sycení (před zahájením vytápění hnízd). Na Obr. 6 je poté zobrazena aparatura za plného provozu (s řízenými teplotami a při tlaku sytící kapaliny 5 MPa).



Obr. 5 Sestavná experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu sycení korozních cel



Obr. 6 Experimentální aparatura v rukavicovém boxu v průběhu experimentu za plného tlaku sytící kapaliny (5 MPa) a s vytápěním hnízd

3.3 Demontáž cel a stav systému těsně po ukončení experimentu

V čase plánovaného ukončení dané série vzorků byly vybrané korozní cely odpojeny od tlakového sycení a ty umístěné v topných hnízdech byly vyjmuty a ponechány vychladnout na laboratorní teplotu. Poté byly demontovány a v průběhu demontáže byla provedena fotodokumentace jednotlivých komponent a poté byly odděleny a do označených misek uloženy oddělené komponenty – podkladový ocelový disk, zreagované či částečně zreagované práškové železo a kompaktní bentonit. Cílem bylo jednotlivé komponenty oddělit pokud možno tak, aby bylo získáno co nejvíce materiálu neovlivněného samotným postupem demontáže. Následně byly takto získané materiály ponechány v rukavicovém boxu dokonale vyschnout, aby z nich bylo možné odebrat/připravit vzorky pro plánované analýzy.

3.3.1 Čtvrtroční série vzorků

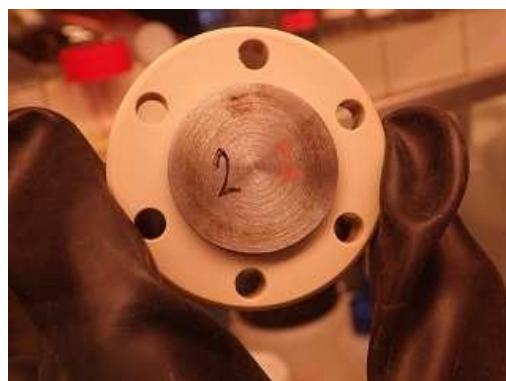
V rámci čtvrtroční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 2 (experiment při 70 °C), č. 1 (experiment při 40 °C) a č. 4 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 7 až Obr. 18) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. U všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 2 (70 °C)

Na straně ohřevu vzorku byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo pevnou „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 9 a Obr. 10) byly pozorovány tmavé skvrny v ploše „sintru“ a minimum zachyceného práškového železa na ocelovém disku. Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace „sintru“ (zda je plně saturovaný, či nikoliv). „Sintru“ nebylo možné oddělit od bloku kompaktovaného bentonitu. Na podkladovém disku nebyly pozorovány výrazné stopy korozního napadení.



Obr. 7 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 8 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 9 Střední díl korozní cely č. 2 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrovaný“ práškový želez



Obr. 10 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty

Cela č. 1 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 13 a Obr. 14) došlo k rozdělení vrstvy práškového železa – část zůstala zachycena na bentonitu (ve spodní části Obr. 13 je patrné tmavě zelené interakční rozhraní bentonitu, z něhož byl prášek téměř dokonale oddělen) a část na ocelovém disku. Vizualní inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a poměrně rychle vysychá.



Obr. 11 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 12 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



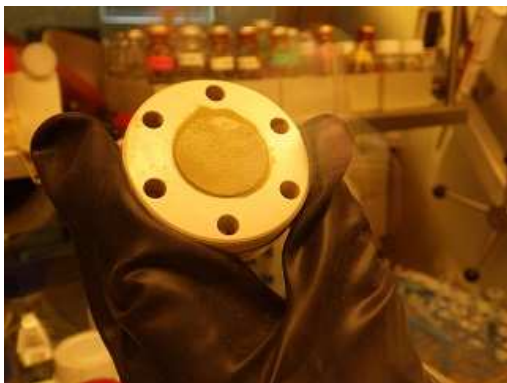
Obr. 13 Střední díl korozní cely č. 1 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna část zachyceného práškového železa



Obr. 14 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 1 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 4 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení byl bentonit téměř okamžitě oddělen od vrstvy práškového železa zachycené na podkladovém ocelovém disku a prakticky veškerý její původní objem zůstal zachycen na ocelovém disku. Vizualní inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a rychle vysychá. Po vyjmutí ocelového disku ze spodního dílu korozní cely bylo patrné, že práškové železo tvoří na disku relativně pevně zachycenou vrstvu. Část směsi také zůstala zachycena na kompaktním bentonitu a již v průběhu manipulace se vzorkem díky vysychání částečně opadávala.



Obr. 15 Střední díl korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) s kompaktovaným bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 16 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 4 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)



Obr. 17 Spodní díl korozní cely č. 1 (laboratorní teplota) po oddělení od bentonitu, prakticky veškerý objem práškového železa je zachycen na podkladovém ocelovém disku



Obr. 18 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 4 (laboratorní teplota) se zachyceným práškovým železem

3.3.2 Půlroční série vzorků

V rámci půlroční série vzorků byly odebrány a vzorkovány následující cely: č. 3 (experiment při 70 °C), č. 11 (experiment při 40 °C) a č. 7 (experiment při laboratorní teplotě). Na následujících obrázcích (Obr. 19 až Obr. 30) je dokumentován stav jednotlivých cel v průběhu demontáže. Stejně jako u vzorků z čtvrtroční série, u všech tří cel bylo pozorováno částečné vybobtnání bentonitu směrem k fritě umístěné v horním dílu korozní cely, bentonit byl saturován v celé ploše a pravděpodobně i celý blok kompaktovaného bentonitu byl saturován (nebylo možné jej vyjmout z plastového středního dílu).

Cela č. 3 (70 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek opět vytvořilo pevnou kompaktní „sintrovanou“ vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 21 a Obr. 22) byly pozorovány tmavé skvrny v ploše „sintru“ a větší množství zachyceného práškového železa na ocelovém disku (oproti vzorku z čtvrtroční série). Po vizuální inspekci bylo zkonstatováno, že nelze určit míru saturace sintru (zda je plně saturovaný, či nikoliv). Tmavší skvrny přítomné v ploše „sintru“ byly soustředěny k okraji ve srovnání se vzorkem z čtvrtroční série. Ani u tohoto vzorku nebylo možné sintr oddělit od bloku kompaktovaného bentonitu.



Obr. 19 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 20 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s pevně zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 21 Střední díl korozní cely č. 3 (70 °C) s po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomen pevně zachycený „sintrovaný“ práškové železo



Obr. 22 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 3 (70 °C) se zachyceným práškovým železem a korozními produkty

Cela č. 11 (40 °C)

Na straně ohřevu byl k bentonitu relativně pevně zachycen podkladový ocelový disk a to prostřednictvím práškového železa, které za daných podmínek vytvořilo kompaktní vrstvu (směs železa a korozních produktů). Po mechanickém oddělení ocelového disku (viz Obr. 25 a Obr. 26) zůstala tenká vrstva zachycena na bentonitu a zbytek na ocelovém disku. Vizuální inspekce ukázala, že hmota směsi je plně saturovaná vodou a vysychá pomaleji, než tomu bylo u vzorku z čtvrtroční série.



Obr. 23 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 24 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) se zachyceným podkladovým ocelovým diskem



Obr. 25 Střední díl korozní cely č. 11 (40 °C) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna souvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 26 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 11 (40 °C) se zachyceným práškovým železem

Cela č. 7 (laboratorní teplota)

Na straně opačné k sycení došlo k samovolnému oddělení ocelového disku spolu se zachyceným práškovým železem. Prakticky většina směsi, saturované vodou, se po pádu na dno boxu oddělila od ocelového disku v podobě kompaktní vrstvy (viz Obr. 30), která začala okamžitě vysychat a rozpadat se. Část směsi také zůstala zachycena na kompaktním bentonitu a již v průběhu manipulace se vzorkem díky vysychání částečně opadávala.



Obr. 27 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) s kompaktním bentonitem, strana směrem k fritě



Obr. 28 Střední díl (vpravo) korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) v okamžiku oddělení spodní části korozní cely (vlevo)



Obr. 29 Střední díl korozní cely č. 7 (laboratorní teplota) po oddělení ocelového podkladového disku, na bentonitu přítomna nesouvislá vrstva zachyceného práškového železa



Obr. 30 Detail ocelového podkladového disku z cely č. 7 (laboratorní teplota) s odpadnutým práškovým železem

3.4 Odběr vzorků k analýzám korozních/alteračních produktů

Pro všechny odebrané vzorky byly s ohledem na jejich předpokládaný stav naplánovány jakožto základní analýzy k charakterizaci korozních/interakčních produktů následující analytické techniky – rentgenová difrakce a Ramanova spektroskopie. Již v průběhu demontáže se však ukázalo, že korozní systém se v celách chová jinak, než bylo předpokládáno, a že značná část železa je pravděpodobně nezreagovaná. Tento závěr byl učiněn na základě vizuální inspekce, později částečně potvrzen při odběru vzorků z již vyschlých materiálů a poté prokázán analýzami.

3.4.1 Čtvrtroční série vzorků

Při vysychání vzorků v rukavicovém boxu došlo postupem času k oddělení bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 1 a 4 (40 °C a laboratorní teplota) bylo zjištěno, že nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa zůstal součástí interakčního rozhraní bentonitu – byl v podstatě pevně inkorporován do bentonitu a nebylo jej možné jednoduše mechanicky odstranit. Kvantitativně více práškového železa v bentonitu bylo pozorováno u vzorku z teploty 40 °C (srov. Obr. 31 a Obr. 32) a z plně vyschlého bentonitu se jej nepodařilo odstranit. U cely č. 2 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompakovaného bentonitu od „sintrovaného“ prášku, který zůstal pevně zachycen ve středním dílu cely a musel být následně mechanicky vyjmut. Na jeho povrchu na okraji zůstala pevně zachycena vrstva bentonitu z alteračního rozhraní (Obr. 33).



Obr. 31 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu



Obr. 32 Kompaktovaný bentonit z cely č. 4 (laboratorní teplota) po mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedé zbytky na okraji povrchu bentonitu představují železo inkorporované do bentonitu



Obr. 33 „Sintované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C) se zachyceným bentonitem



Obr. 34 Kompaktovaný bentonit z cely č. 1 (40 °C)

Z čtvrtroční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 1, 2 a 4) a dále vzorky práškového železa (celý „sintrovaný“ disk z cely č. 2 a vzorky z cel č. 1 a 4). Vzhledem k tomu, že pouze u cely č 2 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven práškový vzorek a ten taktéž předán k analýzám. Vizualně v něm nebyla patrná přítomnost částic železa a jeho tmavě zelená barva napovídala, že by bentonit mohl být nabohacen korozními/alteračními produkty. Na základě výsledků z analýz tohoto konkrétního vzorku byla poté navržena technika vzorkování rozhraní ze zbývajících dvou vzorků, u nichž je vizualně patrné, že vrstva alterovaného bentonitu je velmi tenká a pravděpodobně nestejně silná (Obr. 34). Jak je též na Obr. 34 patrné, na boku vzorku kompaktovaného bentonitu je přítomna tmavě zelená reakční fronta – toto je nejspíše dáno vlivem přítomnosti částic železa zachycených na stěnách středního dílu korozní cely v průběhu přípravy experimentu, neboť obdobná fronta byla pozorována i u ostatních vzorků (v různé intenzitě a s různým plošným rozsahem).

3.4.2 Půlroční série vzorků

Vzorky z půlroční série se při vysychání v rukavicovém boxu chovaly obdobně. U všech tří cel došlo postupem času k oddělení vyschlého bentonitového bloku ze středního dílu korozní cely. U cel č. 11 a 7 (40 °C a laboratorní teplota) bylo opětovně zjištěno, že nezanedbatelný podíl nezreagovaného/částečně zreagovaného práškového železa zůstal součástí interakčního rozhraní bentonitu. V případě vzorku č. 7 (laboratorní teplota) došlo k oddělení velmi tenké vrstvy korozních/alteračních produktů z bentonitu spolu s částí práškového železa (Obr. 35 a Obr. 36) z povrchu kompaktovaného bentonitu, v případě vzorku č. 11 (40 °C) zůstalo podstatné množství železa inkorporované v povrchu bentonitu (Obr. 37) a byla taktéž pozorována výrazná reakční fronta na boku kompaktovaného bentonitu, stejně jako tomu bylo u čtvrtroční série.



Obr. 35 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí



Obr. 36 Kompaktovaný bentonit z cely č. 7 (laboratorní teplota) po vyschnutí (pohled z boku)



Obr. 37 Kompaktovaný bentonit z cely č. 11 (40 °C) po částečném mechanickém odstranění zachyceného práškového železa. Tmavě šedá vrstva na povrchu bentonitu představuje zbytky železa inkorporované do bentonitu. Na boku patrná reakční fronta (kontakt kompaktovaného bentonitu a stěny korozní cely)

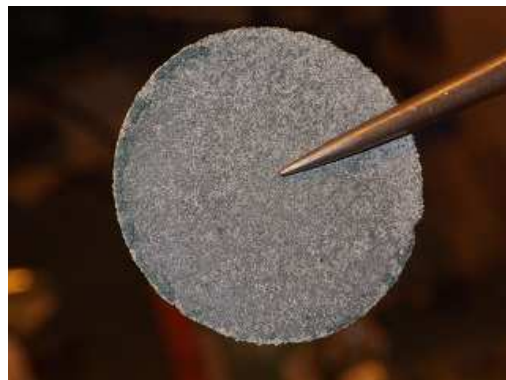


Obr. 38 Kompaktovaný bentonit a „sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C). Na „sintru“ patrné výrazné tmavě zelené korozní/alterační produkty

U cely č. 3 (70 °C) došlo při vysychání k oddělení bloku kompaktovaného bentonitu od „sintrovaného“ práškového železa, který se taktéž oddělil ze středního dílu korozní cely. Bylo zjištěno, že na tomto „sintru“ je pevně zachycena vrstva bentonitu z alteračního rozhraní, která je plošně mnohem většího rozsahu, než v případě vzorku z čtvrtroční série (srov. Obr. 33 a Obr. 38). Po sejmutí bentonitu zůstaly na povrchu „sintru“ výrazné tmavě zelené produkty v podobě otisku bahenních prasklin, které nebyly na vzorku ze čtvrtroční série pozorovány (srov. Obr. 39 s Obr. 40).



Obr. 39 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 3 (70 °C), půlroční série



Obr. 40 „Sintrované“ práškové železo z cely č. 2 (70 °C), čtvrtroční série

Z půlroční série byly k analýzám předány všechny tři ocelové disky (z cel č. 3, 7 a 11) a dále vzorky práškového železa (odlomená část „sintru“ z cely č. 3 s významným množstvím zelených produktů a vzorky z cel č. 1 a 4). Vzhledem k tomu, že opět pouze u cely č. 3 (70 °C) došlo k oddělení bentonitu z rozhraní spolu se „sintrem“, byl z tohoto materiálu připraven vzorek a ten taktéž předán k analýzám.

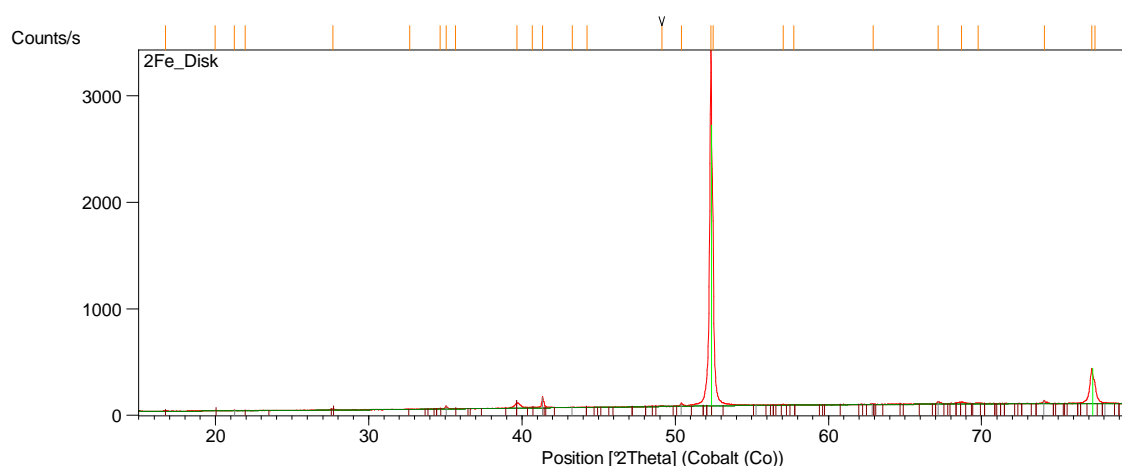
3.5 Výsledky analýz korozních/alteračních produktů

3.5.1 Analýzy ocelových disků

Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza vrstvy zachycené na povrchu ocelových disků, které v korozních celách sloužily jako nosič práškového železa. Na všech byl po demontáži, vysušení a sejmutí případné vrstvy práškového železa identifikován světle šedý povlak. V prvním kroku byly analyzovány disky v podobě, v jaké byly vyjmuty z cel, a povlak nebyl z disku sejmut. V rámci této analýzy potvrdila rentgenová difrakce pouze přítomnost krystalických fází magnetitu a čukanovitu a v některých případech byly detekovány zatím neidentifikované fáze (Tab. 5). Příklad rentgenového difrakčního záznamu vybraného vzorku (disk z cely č. 2, 70 °C) je zobrazen na Obr. 41.

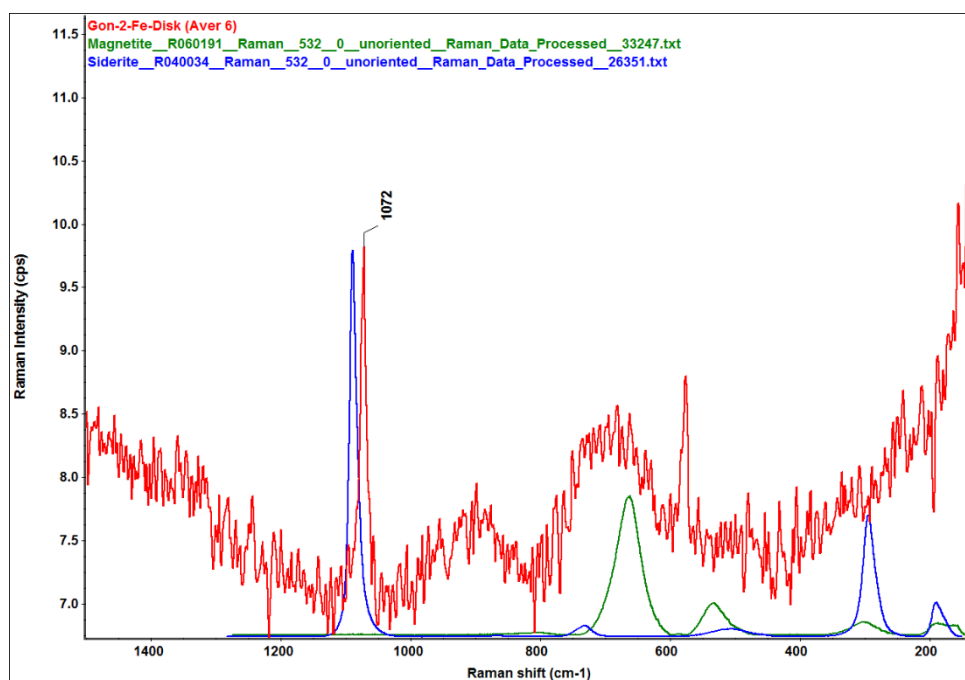
Tab. 5: Krystalické fáze identifikované na ocelových discích metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Disk č.	Teplota	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série čtvrt roku				
4	LAB	-	-	?
1	40 °C	-	+	-
2	70 °C	+	++	-
Série půl roku				
7	LAB	-	-	?
11	40 °C	-	-	?
3	70 °C	+	-	?

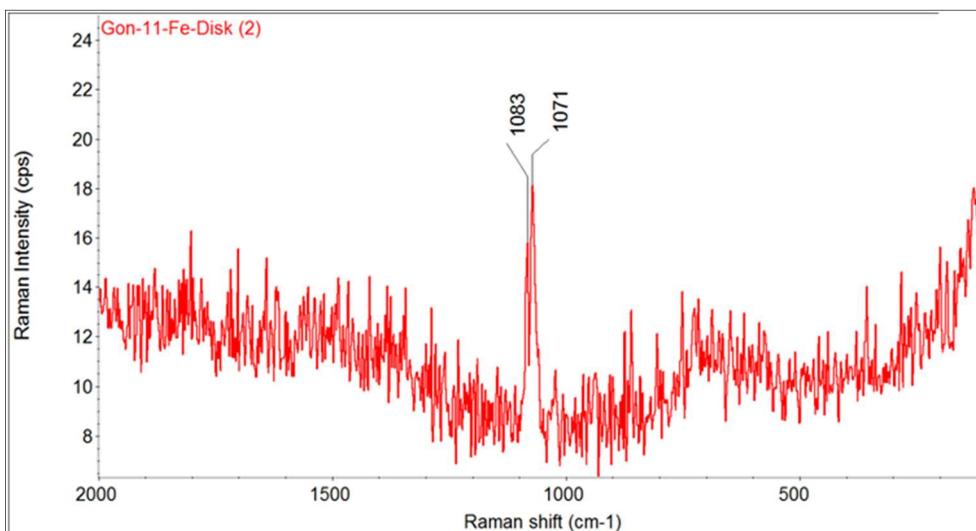


Obr. 41 Příklad rentgenového difrakčního záznamu ocelového disku z cely č. 2 (70 °C)

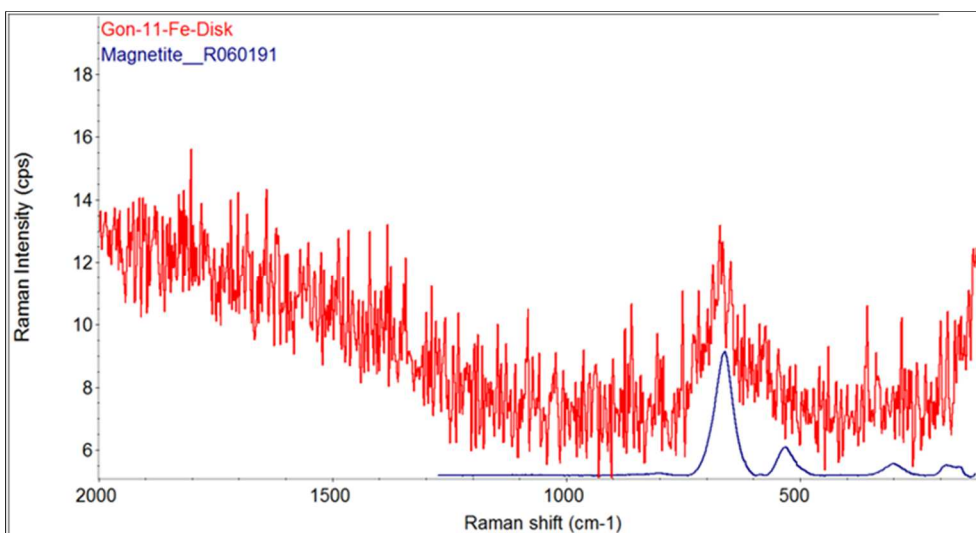
Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, výše uvedených vzorků potvrdila výsledky rentgenové difrakce prakticky u většiny vzorků. V případě ocelového disku z cely č. 2 (70 °C) byla potvrzena přítomnost uhličitanu a magnetitu (Obr. 42). Na základě posunu hlavního pásu vibrací uhličitanu k nižším vlnovým číslům lze po srovnání s referenčním spektrem sideritu a konzultaci s literárními daty v tomto případě usuzovat na přítomnost jiného karbonátu než sideritu, nejspíše čukanovitu. Problém pro přesnější identifikaci uhličitanu ovšem představuje skutečnost, že zbylé pásy jsou pod mezí detekce. Také magnetit je ve spektru přítomen nad hranicí šumu. V případě zbývajících ocelových disků ze čtvrtroční a půlroční série byly možné korozní produkty identifikovány na disku z cely č. 3 (70 °C, půlroční série) – uhličitan (nejspíše čukanovit) a na disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série) – uhličitan a magnetit (viz Obr. 43 a Obr. 44). Na zbývajících discích nebyly identifikovány Ramanovou analýzou žádné korozní produkty. Problémem všech analýz disků je zejména nehomogenní distribuce korozních produktů na povrchu oceli a také nízké intenzity signálů možných korozních produktů, které jsou často na úrovni šumu.



Obr. 42 Detailní porovnání spektra získaného ze vzorku ocelového disku z cely č. 2 (70 °C) s referenčními spektry vybraných potenciálních korozních produktů z databáze RRUFF (www.rruff.info). Pás označený 1072 odpovídá uhličitanu



Obr. 43 Spektrum získané ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série). Pás označený 1083 a 1071 může naznačovat přítomnost dvou různých uhličitánů



Obr. 44 Spektrum získané z jiného místa ze vzorku ocelového disku z cely č. 11 (40 °C, půlroční série), srovnání s referenčním spektrem magnetitu

3.5.2 Analýzy práškového železa/“sintru“

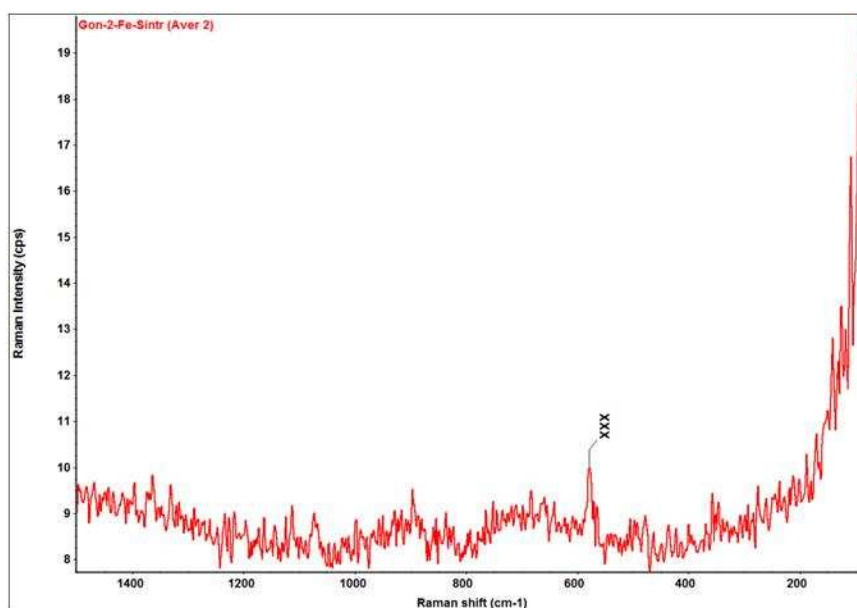
Metodou rentgenové difrakce (na přístroji D8 Advance, Bruker AXS, Německo) byla provedena analýza práškového materiálu, případně pevného vzorku v podobě „sintru“ (pouze u vzorků z korozních cel při teplotě 70 °C). U všech práškových vzorků bylo zřejmé, že značný podíl materiálu tvoří nezreagované železo, v případě „sintru“ bylo toto též předpokládáno. Difrakční analýzy tento předpoklad potvrdily u všech analyzovaných vzorků (Tab. 11), s výjimkou vzorku z cely č. 3, který se kvůli technickým potížím doposud nepodařilo zanalyzovat.

Tab. 6: Krystalické fáze identifikované ve vzorcích práškového železa metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci, ++ znamená, že daná fáze převažuje (semikvantitativní určení), ? znamená, že byly detekovány zatím neidentifikované fáze

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Čukanovit	Jiné fáze
Série čtvrt roku					
4	LAB	++	-	-	?
1	40 °C	výhradně	-	-	-
2-plocha ve styku s ocelí	70 °C	++	+	-	-
2-plocha ve styku s bentonitem	70 °C	++	-	+	-
Série půl roku					
7	LAB	výhradně	-	-	-
11	40 °C	++	-	+	-
3	70 °C	vzorek nebyl analyzován			

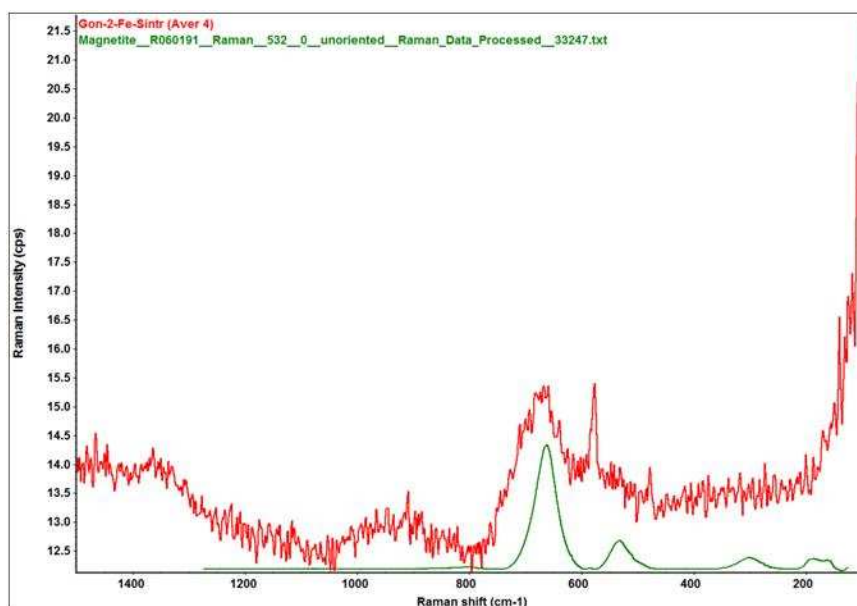
Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, výše uvedených vzorků v případě práškových vzorků z čtvrtroční série neprokázala u vzorku při laboratorní teplotě a při 40 °C přítomnost korozních produktů. V případě „sintru“ z cely č. 2 (70 °C) byly vzhledem k nehomogenní distribuci korozních produktů v ploše „sintru“ (a to po obou stranách) naměřeny tři různé druhy spekter:

- V místech, kde nebyl detekován žádný korozní produkt, byl identifikován pouze defektní signál na vlnočtu 580 cm^{-1} , který je způsoben nejspíše chybou čtení CCD detektoru (na ilustračním Obr. 45 je označen jako XXX), kdy je při nízkých intenzitách signálu pravděpodobnost vzniku chyby při čtení CCD nezanedbatelná.



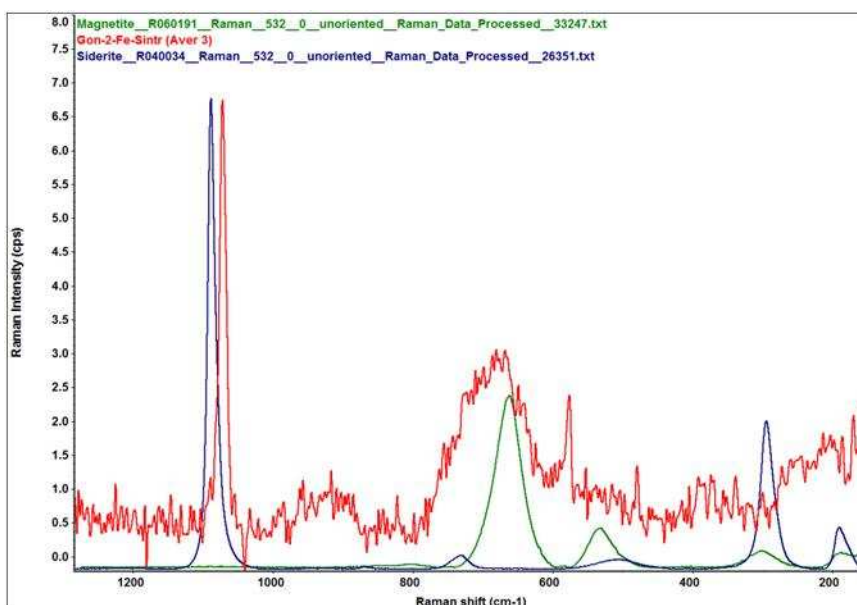
Obr. 45 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintru v místech bez výskytu korozních produktů

- Dále byla na povrchu „sintru“ změřena místa s charakteristickým signálem pro magnetit, ovšem bez přítomnosti signálu uhlíčitanů. Ilustrační obrázek takového spektra je zobrazen na Obr. 46).



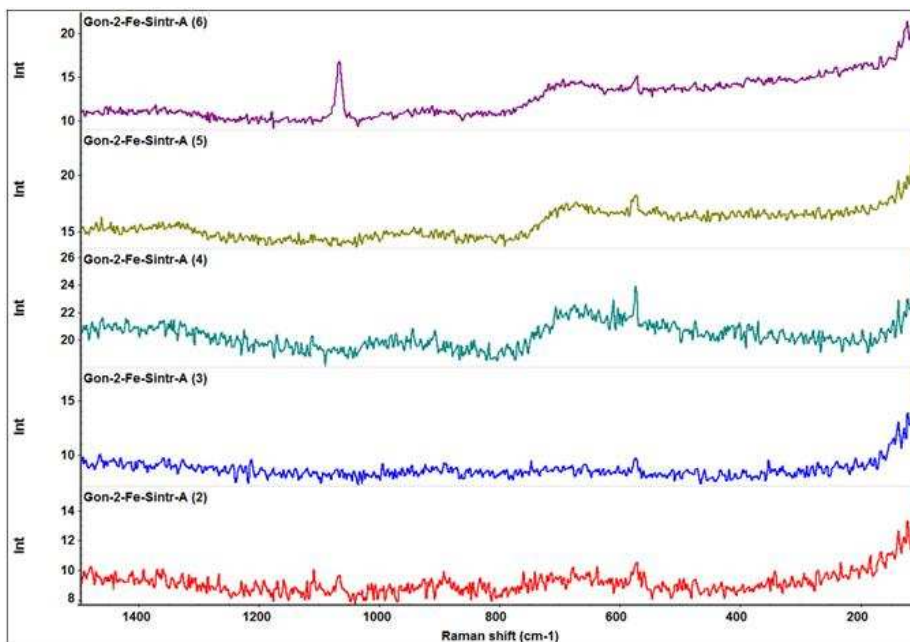
Obr. 46 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem, v místech se slabým výskytem magnetitu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu

- Nakonec byla na povrchu „sintru“ změřena místa, v nichž byla identifikována směs korozních produktů – magnetit a uhlíčitan. V případě uhlíčitanu se pravděpodobně jedná o čukanovit, neboť změřené spektrum se neshoduje s referenčním spektrem sideritu v oblasti vlnočtů pod 300 cm^{-1} (ve změřeném spektru není přítomen vibrační pás). Ilustrační obrázek takového spektra je zobrazen na Obr. 47). Vzhledem k tomu, že ve spektru opět chybí (resp. jsou pod mezí detekce) zbylé vibrační pásy, které by identifikovaly, o který uhlíčitan se konkrétně jedná, je identifikace čukanovitu nejednoznačná a vychází pouze z konzultace s literárními daty.

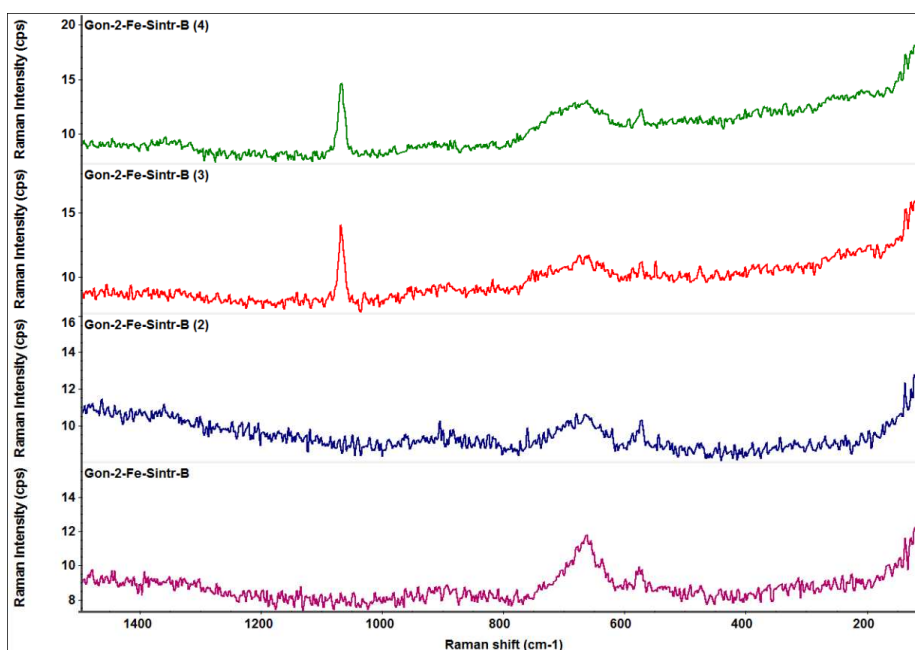


Obr. 47 Ramanovo spektrum „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktním bentonitem, v místech se slabým výskytem magnetitu a uhlíčitanu. Zeleně zobrazeno referenční spektrum magnetitu, modře referenční spektrum sideritu

Pro ilustraci nehomogenity povrchu „sintru“ je na následujících dvou obrázcích (Obr. 48 a Obr. 49) prezentováno více bodových měření v ploše „sintru“. Strana v kontaktu s kompaktovaným bentonitem je na Obr. 48 označena A, strana v kontaktu s ocelovým diskem je na Obr. 49 označena B. Z pěti naměřených spekter na straně A se pásy magnetitu objevují ve třech a pravděpodobně čukanovitu v jednom, přičemž čukanovit se zde vyskytuje současně s magnetitem. Ze čtyř naměřených spekter na straně B se slabé pásy magnetitu objevují ve všech čtyřech, ve dvou se objevují též pásy pravděpodobně čukanovitu, opět spolu s magnetitem. Ve všech měřeních je však přítomnost magnetitu (jeho spektrálních pásů) téměř na úrovni spektrálního šumu.



Obr. 48 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s kompaktovaným bentonitem (A), pět bodových měření na různých místech plochy vzorku



Obr. 49 Ramanova spektra „sintrového“ vzorku 2-Fe-Sintr, strana na kontaktu s ocelovým diskem (B), čtyři bodová měření na různých místech plochy vzorku

V případě práškových vzorků z půlroční série neprokázala Ramanova analýza u vzorku při laboratorní teplotě přítomnost korozních produktů. „Sintr“ z cely č. 3 se kvůli technickým potížím doposud nepodařilo zanalyzovat.

3.5.3 Analýzy bentonitu z interakčního rozhraní

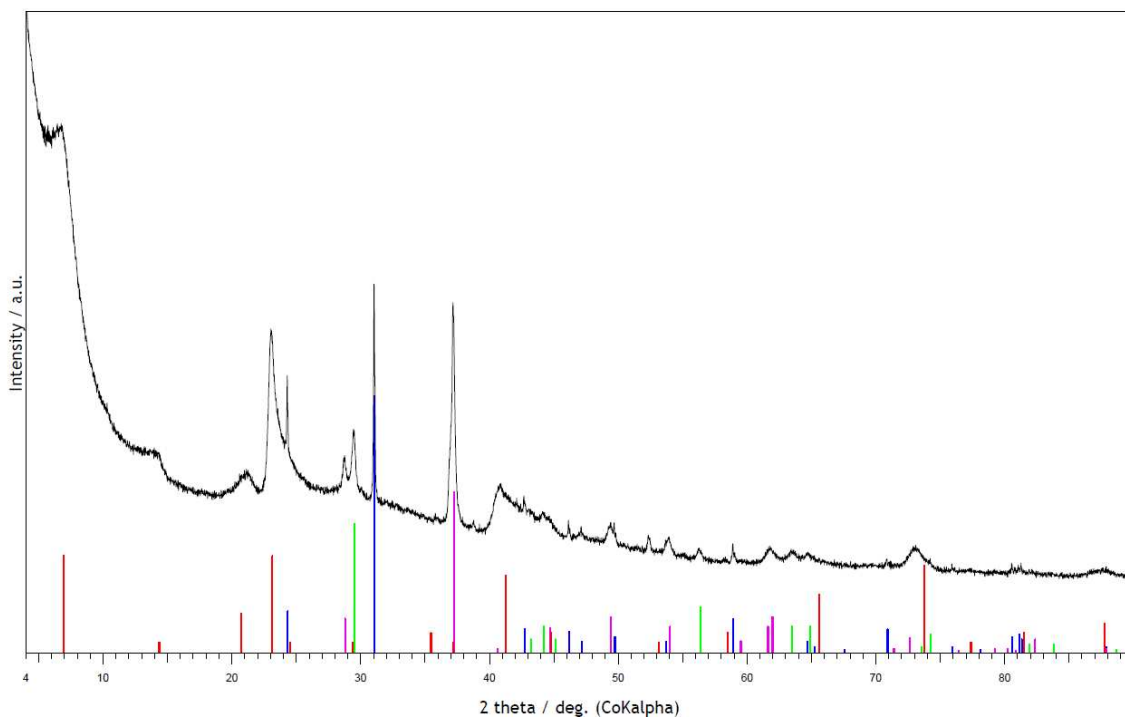
Metodou rentgenové difrakce (na přístrojích PANalytical XPertPRO MPD (PANalytical, B. V., Almelo, The Netherlands) a D8 Advance (Bruker AXS, Německo)) byla provedena analýza práškového materiálu, připraveného jednak z bentonitu zachyceného na „sintrových“ vzorcích (vzorky z cel při 70 °C, č. 2 a 3) a jednak z materiálu mechanicky sejmutého z kompaktovaného bentonitu. U všech vzorků bentonitu byla během přípravy pozorována kontaminace nezreagovanými/částečně zreagovanými částicemi železa a proto byla provedena magnetická separace částic ještě před difrakční analýzou. Pro ověření byl analyzován též jeden vzorek bez separace, kde bylo následně železo prokázáno (viz Tab. 7). U všech analyzovaných vzorků byly identifikovány zejména směsné karbonáty obsahující ve struktuře Fe, v některých vzorcích siderit, případně jiné karbonáty (kalcit, dolomit). Vzhledem k tomu, že i ve výchozím bentonitu BaM jsou přítomné karbonáty (včetně sideritu), je přisouzení vzniku identifikovaných karbonátů čistě probíhajícím procesům v experimentálním systému problematické, neboť byla provedena pouze kvalitativní analýzy (tedy stanovení přítomnosti). U vzorku bentonitu z cely č. 3 (70 °C, půlroční série) byla v difrakčním záznamu identifikována též přítomnost illitu. Vzhledem k tomu, že se jedná pouze o jeden vzorek z doposud analyzovaných, nelze v tuto chvíli určit, zda je illit výsledkem reakcí v experimentálním systému, nebo se jedná o nehomogenitu přírodního materiálu. Na Obr. 50 je uveden příklad difrakčního záznamu práškového vzorku bentonitu s předcházející magnetickou separací částic, na Obr. 51 poté difrakční záznam vzorku bentonitu z cely č. 3.

Tab. 7: Krystalické fáze korozních/alteračních produktů identifikované ve vzorcích bentonitu metodou rentgenové difrakce. + znamená pozitivní detekci

Vzorek z cely č.	Teplota	Železo	Magnetit	Uhličitany, jiné fáze
Série čtvrt roku				
4 - magnet.separ.	LAB	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
1 - magnet.separ.	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe
2	70 °C	+	-	Siderit
2 - magnet.separ.	70 °C	-	-	Směsný Ca,Mg,Fe
Série půl roku				
7 - magnet.separ.	LAB	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Kalcit
11 - magnet.separ.	40 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Kalcit
3 - magnet.separ.	70 °C	+	-	Směsný Ca,Mg,Fe Dolomit, Illit

UJV Gondolli 2 bent
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2

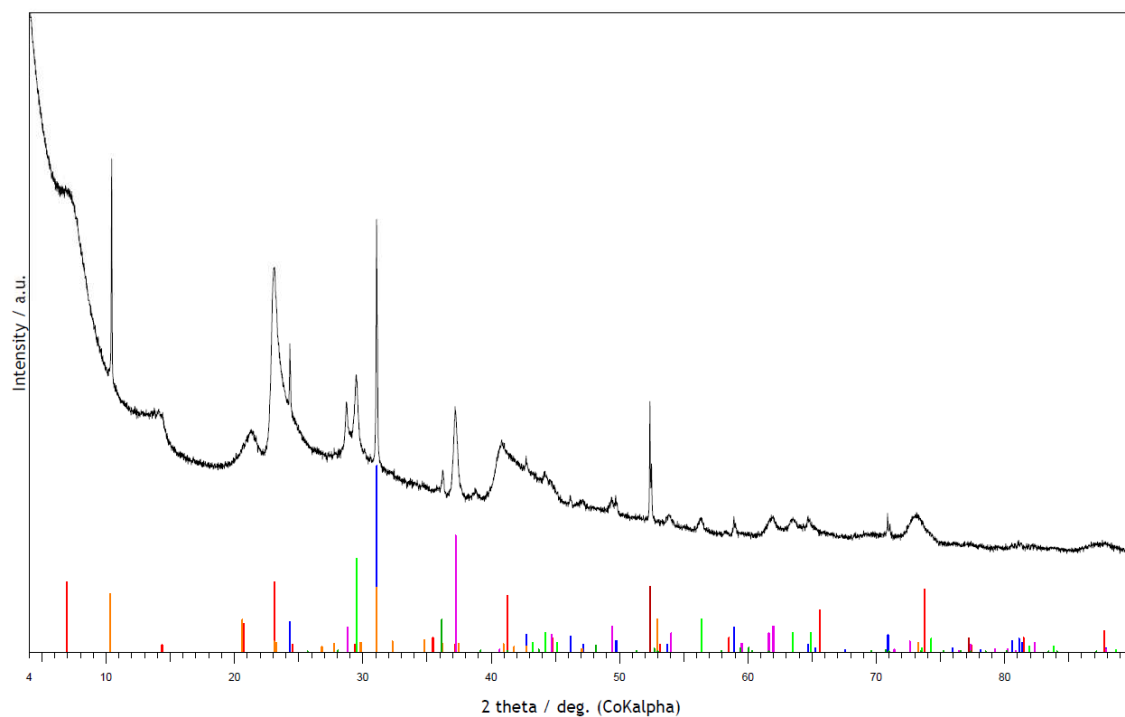
80-0502 (C) - Calcium Magnesium Iron Carbonate - $Ca_0.1Mg_0.33Fe_0.57(CO_3)$



Obr. 50 Příklad rentgenového difrakčního záznamu práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 2 (70 °C, čtvrtroční série)

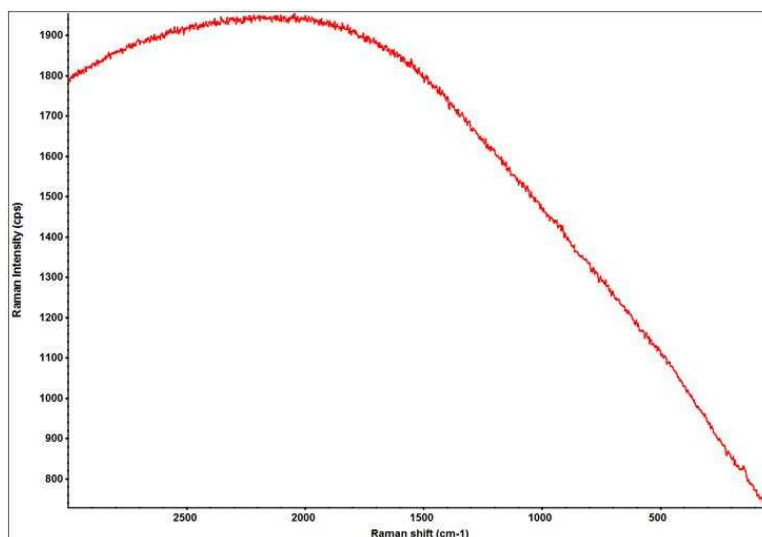
UJV Gondolli 3 bent
 03-0014 (D) - Montmorillonite - $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot xH_2O$
 46-1045 (*) - Quartz, syn - SiO_2
 21-1272 (*) - Anatase, syn - TiO_2

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



Obr. 51 Rentgenový difrakční záznam práškového bentonitového vzorku, po magnetické separaci částic, z cely č. 3 (70 °C, půlroční série)

Ramanova analýza, provedená na disperzním Ramanově spektrometru s excitační vlnovou délkou 532 nm, se u vzorků bentonitu ukázala jako nevhodná z důvodu intenzivní širokospektrální fluorescence, pozorované při měření vzorku, která znemožňuje identifikovat případné korozní produkty, jež jsou plně překryty fluorescencí vzorku. Po změření vzorku bentonitu z čtvrtroční série z cely č. 2 (70 °C), jehož záznam je zobrazen na Obr. 52, bylo provedeno ještě dodatečné měření dvou dalších vzorků bentonitu (z cely č. 7, 25 °C a z cely č. 3, 70 °C, obojí p ůlroční série) na jiném přístroji, konkrétně Ramanově mikroskopu (DXR-Raman Microscope, Thermo Fisher Scientific, USA). Ani toto měření však neposkytlo použitelné výsledky, v záznamech byly identifikovány pouze pásy příslušející skupinám CO_3^{2-} a $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, které byly taktéž identifikovány ve výchozím bentonitu. Z těchto důvodů nebyly již žádné další vzorky bentonitu metodou Ramanovy spektroskopie měřeny.



Obr. 52 Ramanovo spektrum bentonitu z cely č. 2, z rozhraní bentonit/sintr

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

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

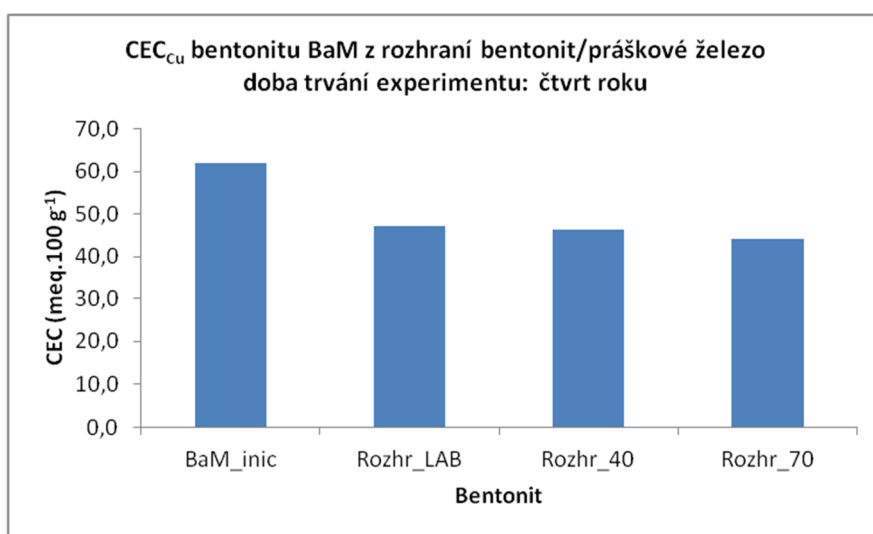
- Vzorky bentonitu z rozhraní bentonit/“sintrované“ práškové železo (cela č. 2 a 3, 70 °C) byly odebrány z vyschlé vrstvy oddělené z kompaktného bentonitu při demontáži spolu se „sintrem“, pouze v případě cely č. 3 byla k takto získanému materiálu přidána i část oddělená zasucha i z tělesa kompaktného bentonitu. Bentonit byl poté rozetřen v achátové třecí misce na jemno, přesypán do vzorkovací kyvety a pomocí zmagnetizovaného nástroje z něho byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.
- Vzorky bentonitu z rozhraní ze zbývajících čtyř cel (cela č. 1 a 11, 40 °C a č. 4 a 7, laboratorní teplota) byly z povrchu kompaktného bentonitu sejmuty v podobě tenké vrstvy pomocí skalpelu po navlhčení tohoto rozhraní. Celý postup byl proveden tak, aby sejmutá vrstva byla co nejtenčí a co nejméně zasahovala do vizuálně nealterovaného bentonitu (posuzováno na základě barevné odlišnosti). Takto sejmuté vrstvy byly poté vysušeny v boxu a jednotlivé vzorky bentonitu byly rozetřeny v achátové třecí misce na jemno, přesypány do vzorkovacích kyvet a pomocí zmagnetizovaného nástroje z nich byla oddělena kvantitativně většina magnetických částic.

Z takto připravených vzorků byly posléze odebrány vzorky pro mineralogickou rentgenovou difrakční analýzu a předány na specializované pracoviště. Zbylé množství bylo kvantitativně převedeno do předem zvážených centrifugačních kyvet pro vlastní stanovení CEC a po jejich těsném uzavření byly všechny zváženy na analytických vahách a vráceny do boxu. Poté byl proveden výpočet přídatku Cu-trienu a bylo provedeno vlastní stanovení CEC vycházející z certifikované metodiky „Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethyltetraminem“ (Červinka 2014, SÚJB/ONRV/15452/2014). Současně se vzorky z korozního experimentu byly analyzovány i dvě trojice vzorků referenčních materiálů – výchozího bentonitu BaM a jílového standardu SWy-2 (dodavatel The Clay Minerals Society, USA), pro něž jsou známé hodnoty CEC z předcházejících stanovení. Po separaci kapalně fází centrifugací byly z kyvet odebrány vzorky roztoků pro následná stanovení celkového železa, mědi a hlavních kationtů (Na, K, Ca, Mg). Stanovení celkového železa v roztoku následovalo okamžitě po odběru vzorků po centrifugaci (všechny operace zahrnující třepání a separaci fází již byly prováděny v normální atmosféře mimo rukavicový box). Současně se stanovením CEC bylo provedeno stanovení přirozené vlhkosti u referenčních materiálů a u jednoho reprezentativního vzorku z rozhraní (podíl připraveného práškového vzorku) bylo provedeno stanovení zbytkové vlhkosti. Ze získaných dat z analýz byly následně vypočteny hodnoty celkové CEC a určeno obsazení iontovým výměnného komplexu. V následující (Tab. 8) jsou uvedeny hodnoty CEC určené jednak z rozdílu koncentrace mědi v roztoku před a po výměně (CEC_{Cu}) a také hodnoty CEC vypočtené ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca a Mg) (CEC_{Sum}). Pro všechny vzorky

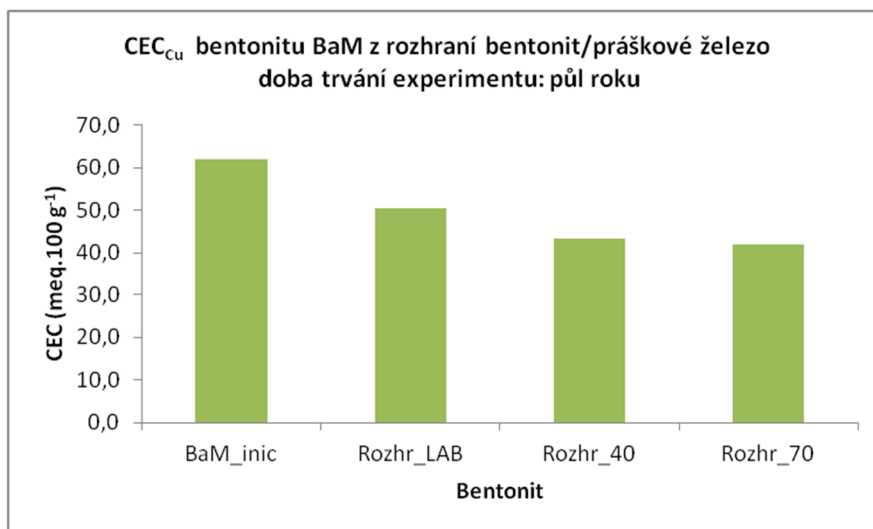
bentonitu s výjimkou referenčních (výchozí BaM a SWy-2) se jedná o hodnoty z jednoho stanovení (z důvodu omezeného množství materiálu). Na následujícím Obr. 50 a Obr. 51 jsou hodnoty CEC_{Cu} pro vzorky bentonitu BaM vyjádřeny graficky.

Tab. 8: Hodnoty kationtové výměnné kapacity vzorků bentonitu z rozhraní bentonit/práškové železo stanovené metodou s Cu-triennem, hodnoty CEC_{Cu} vypočteny z rozdílu koncentrace mědi, hodnoty CEC_{Sum} vypočteny ze sumy vyměněných majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg). Všechny hodnoty CEC korigované na přirozenou/zbytkovou vlhkost bentonitu a slepý vzorek Cu-trienu (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	CEC_{Cu} [meq.100 g ⁻¹]	CEC_{Sum} [meq.100 g ⁻¹]	Pozn.
Série čtvrt roku				
4	LAB	47,1	49,6	jedno stanovení
1	40 °C	46,5	46,7	jedno stanovení
2	70 °C	44,0	45,7	jedno stanovení
Série půl roku				
7	LAB	50,6	51,7	jedno stanovení
11	40 °C	43,3	42,3	jedno stanovení
3	70 °C	42,0	41,4	jedno stanovení
Referenční vzorky				
Výchozí BaM	-	61,9	68,5	průměrné hodnoty
SWy-2	-	73,0	80,2	průměrné hodnoty



Obr. 53 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po čtvrt roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM



Obr. 54 Grafické srovnání hodnot CEC_{Cu} vzorků bentonitu BaM z rozhraní po půl roce trvání experimentu a výchozího bentonitu BaM

U obou sérií (čtvrt a půl roku) došlo k poklesu CEC u vzorků z rozhraní oproti výchozímu bentonitu, v půlroční sérii je také patrný výraznější pokles CEC u obou vzorků za zvýšené teploty (ve srovnání se vzorkem při laboratorní teplotě z téže série). Tento pokles však není možné jednoznačně přisoudit pouze změně vlastností bentonitu, resp. smektitu v něm přítomnému, protože se v bentonitu z rozhraní nachází i určitý podíl korozních/alteračních produktů (které mohou mít velmi malou CEC) a nezreagovaných či částečně zreagovaných částic železa, které se nepodařilo z bentonitu odseparovat a přispívají tak do celkové hmotnosti vzorku (ač mají samy pravděpodobně velmi malou až téměř zanedbatelnou CEC). Jak je Tab. 8 patrné, u všech vzorků bentonitu z rozhraní z obou časových sérií jsou hodnoty CEC_{Cu} velmi blízké CEC_{Sum} , oproti referenčním vzorkům, kde je mezi těmito dvěma hodnotami větší rozdíl. Obecně při stanovení CEC u přírodních materiálů vychází CEC_{Sum} vyšší oproti hodnotám CEC_{Cu} , což je dáno uvolňováním iontů do roztoku z jiných zdrojů, než jsou iontovýměnné pozice jílových minerálů (např. rozpouštěním karbonátů a jiných nestabilních minerálních příměsí v bentonitu). Odlišné chování pozorované u vzorků bentonitu z rozhraní může v tomto případě souviset s korozním/alteračním procesem, který ovlivňuje stabilitu těchto minerálů.

V Tab. 9 jsou dále uvedeny frakce zastoupení majoritních kationtů v mezivrství jílových minerálů bentonitu BaM z experimentu a referenčních bentonitů. Zde uvedené hodnoty byly spočtené na základě chemických analýz roztoků po iontové výměně, a jak již bylo zmíněno výše, mohou být změřené koncentrace iontů v roztoku ovlivněné přítomností relativně rozpustných složek v bentonitu. Z porovnání hodnot frakcí zastoupení u výchozího bentonitu a u vzorků z experimentu je patrné, že v experimentálním systému dochází ke změnám v zastoupení vápníku a hořčíku a to zejména v závislosti na teplotě, při níž experiment probíhá. Trend nárůstu frakce zastoupení vápníku a současného poklesu frakce zastoupení hořčíku s rostoucí teplotou systému byl pozorován jak ve čtvrtroční, tak i v půlroční sérii vzorků. Větší míra zastoupení vápníku v mezivrství by mohla v tomto případě odrážet zvýšenou rozpustnost uhličitánů obsahujících vápník (identifikovány byly zejména směsné uhličitany Ca, Mg a Fe) přítomných ve výchozím bentonitu za zvýšené teploty a tlaku a následnou výměnu vápníku do mezivrství.

Frakce teoreticky vyměnitelného železa (očekávaného v podobě iontu Fe^{2+}) je u všech vzorků bentonitu BaM (z rozhraní a výchozí BaM) menší než 0,01; stanovené hodnoty vyměnitelného železa se pohybují na úrovni setin až desetiny miliekvivalentu na 100 g bentonitu (bez korekce na počáteční rezervoár ve vstupním bentonitu) a vzhledem k tomu, že nezanedbatelné množství celkového železa v roztoku bylo stanoveno i pro výchozí bentonit, je pravděpodobné, že část stanoveného železa ve vzorcích z experimentu pochází z tohoto přirozeného rezervoáru, který představují uhlíkatové minerály (siderit a železem bohaté uhličitany).

Tab. 9: Frakce zastoupení majoritních iontů (Na, K, Ca, Mg) v mezivrstvi jílových minerálů bentonitů. Hodnoty korigované na slepý vzorek Cu-trieny (chemické složení)

Vzorek bentonitu z cely č.	Teplota experimentu	Na	K	Ca	Mg
Série čtvrt roku					
4	LAB	0,06	0,11	0,27	0,56
1	40 °C	0,01	0,11	0,29	0,53
2	70 °C	0,07	0,10	0,36	0,47
Série půl roku					
7	LAB	0,07	0,11	0,26	0,56
11	40 °C	0,08	0,13	0,30	0,50
3	70 °C	0,07	0,10	0,40	0,43
Referenční vzorky					
Výchozí BaM	-	0,08	0,06	0,23	0,62
SWy-2	-	0,52	0,02	0,26	0,19

3.7 Závěr

Již v průběhu demontáže korozních cel a vzorkování materiálu k analýzám se ukázalo, že se experimentální systém nevyvíjí dle předpokladů, zejména pak při teplotě 70 °C, kdy z původní vrstvy práškového železa vznikla relativně pevná hmota podobná „sintru“. Také u ostatních vzorků bylo na první pohled patrné, že z původní navážky práškového železa zreagovala (resp. zkorodovala) jen malá část. Mezi vzorky z čtvrtroční a půlroční série nebyl patrný žádný významný rozdíl, pouze v případě vzorku z půlroční série při 40 °C byla patrná tendence práškového železa tvořit „sintrovou“ vrstvu, která se ale po vysušení rozpadla na několik celistvých částí.

Jedním z možných vysvětlení, proč se experimentální systém vyvíjí zrovna tímto způsobem, je charakter částic práškového železa. Již po provedeném stanovení specifického povrchu metodou BET bylo zkonstatováno, že práškové železo představuje heterogenní systém co do zrnitosti (tři replikace poskytly tři rozdílné hodnoty povrchu) a nelze na něj pro účely modelování aplikovat model sférických částic s jedním povrchem. Následné doplňující analýzy (stanovení povrchu metodou DFT a dokumentace povrchu na SEM) potvrdily složitou strukturu nesterjně velkých částic s proměnnou porozitou. V reálném systému (pórový roztok, přítomnost bentonitových částic) s tímto typem práškového železa tak lze očekávat, že v čase průběhu korozního experimentu bude různá část povrchu částic reagovat různě, v závislosti na přístupu vody k povrchu a tvorbě vodíku. Lze také očekávat, že v okamžiku, kdy se vnější povrch částic pokryje korozními produkty a dojde k vyplnění pórů korozními produkty a nebo bentonitovými částicemi, korozní reakce se výrazně zpomalí, případně se zastaví úplně. Tatáž situace může nastat v případě, kdy se pórový prostor částic vyplní plynem, který zamezí přístupu vody k povrchu kovu. Navíc v případě různě velkých částic mohou ty menší přednostně zreagovat a vzniklé korozní produkty mohou fungovat jako tmel spojující větší částice a bránící přístupu vody k jejich povrchu.

Analyzovány byly též podkladové ocelové disky, na kterých byla po vyjmutí z korozních cel pozorována tmavě šedá vrstva spolu s částicemi železa. Disky byly analyzovány ve stavu, v němž zůstaly po vyjmutí z korozních cel a na několika z nich byl identifikován magnetit a čukanovit, případně dosud přesně neurčené fáze. Je pravděpodobné, že tyto fáze pocházejí spíše z korozní reakce práškového železa, než z koroze oceli, ale dokud nebude provedeno sejmutí této vrstvy z povrchu disku, nelze s jistotou potvrdit, v jakém stavu je povrch disku a do jaké míry byl korozně napaden.

Pro účely charakterizace korozních produktů a alteračních produktů bentonitu byly provedeny odběry vzorků z interakčního rozhraní. U některých vzorků rozhraní, zejména těch vzniklých za nižších teplot, bylo po demontáži z korozních cel pozorováno oddělování materiálu rozhraní (pravděpodobně korozní produkty, případně jejich směs s bentonitem) spolu s částicemi železa, avšak vrstva takto se oddělující byla velmi tenká a křehká a při jakékoliv manipulaci se ihned rozpadala. Nejvýraznější byl tento stav u vzorku z cely č. 7 z půlroční série (viz Obr. 35), přesto se nepodařilo získat dostatečné množství materiálu pro analýzy. Navíc u všech vzorků bentonitu z korozních cel byla pozorována inkorporace částic železa do vrstvy bentonitu daná nejspíše kombinací vlivu přípravy vzorků (lisování bentonitu na vrstvu práškového železa) a vlivu bobtnacího tlaku po saturaci bentonitu v průběhu experimentu. U vzorku z cely č. 11 z půlroční série dokonce došlo k vytvoření souvislé tenké vrstvy práškového železa na povrchu bentonitu (viz Obr. 37), která se ani po vysušení samovolně neoddělila a musela být mechanicky sejmuta. Pro vzorkování směsi bentonitu s korozními/alteračními produkty se tato skutečnost ukázala jako zásadní problém, neboť

všechny odebrané vzorky byly „kontaminovány“ částicemi železa, a to v různém množství. Toto bylo pozorováno i v případě obou vzorků bentonitu oddělených ze „sintrované“ vrstvy vzniklé při 70 °C. Z analytických technik se jako jediná vhodná ukázala rentgenová difrakční analýza, neboť v případě Ramanovy spektroskopie nebylo možné díky výrazné fluorescenci bentonitu ze získaných záznamů identifikovat případné korozní produkty. Analýzy provedené na Ramanově mikroskopu (s použitím excitačního laseru s vlnovou délkou 532 nm) také neposkytly použitelné výsledky, v záznamech byly identifikovány pouze pásy příslušející skupinám CO_3^{2-} a $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, které byly taktéž identifikovány ve výchozím bentonitu.

V případě analýz směsi práškového železa s korozními produkty se obě výše zmíněné analytické techniky ukázaly jako použitelné. Analýzy potvrdily přítomnost železa a pouze velmi malého množství korozních produktů, které byly navíc v případě vzorků při 70 °C nehomogenně rozptýlené v ploše a objemu „sintru“. Identifikovány byly magnetit a karbonáty železa (nejspíše čukanovit), problémem je však jejich nízký obsah ve vzorcích, a to nejspíše nejen v krystalické formě, jak je patrné z výsledků Ramanovy spektroskopie. U dvou vzorků byla ze získaných dat identifikována možná přítomnost hematitu ve vzorku, ovšem tuto skutečnost je třeba brát s rezervou, neboť zmíněný hematit může vznikat v průběhu měření (transformací magnetitu za přítomnosti kyslíku společně s vyšším výkonem excitačního laseru v případě Ramanovy spektroskopie).

I přesto, že vzorky bentonitu vykazují výraznou barevnou změnu povrchu (tmavě zelená), nebyly prokázány žádné krystalické produkty alterace bentonitu a z potenciálních korozních produktů lze uvažovat pouze o karbonátech inkorporujících železo, které se však v nezanedbatelném množství vyskytují i ve výchozím bentonitu. Po mechanickém odstranění většiny železných částic z povrchu bentonitových těles bylo zjištěno, že barevně výrazně odlišná vrstva je velmi tenká a není stejně silná v celé ploše bentonitového tělesa. Na některých vzorcích byly též identifikovány reakční fronty na bocích bentonitových těles (opět odlišené od okolního bentonitu barvou), které byly pravděpodobně způsobeny přítomností stop železných částic zachycených na bocích středních dílů korozních cel při přípravě vzorů a lisování, jež později po saturaci vodou zkorodovaly a lokálně ovlivnily bentonit ve svém okolí. Vzorky bentonitu z interakčního rozhraní byly po předcházející magnetické separaci podrobeny kvalitativní rentgenové difrakční analýze za účelem identifikace případných změn ve složení krystalických složek. Ve všech případech byly v záznamech identifikovány karbonátové fáze obsahující železo, především směsné karbonáty Ca, Mg a Fe. V některých vzorcích byly identifikovány siderit, kalcit a dolomit (ten pouze ve vzorku při 70 °C z p úločnické série) a v případě vzorku při 70 °C z p úločnické série byl též identifikován illit, jehož přítomnost je mnohem výraznější, než je tomu ve výchozím bentonitu a u ostatních vzorků (kde jsou mnohdy patrné pouze nevýrazné píky). I přes předcházející magnetickou separaci byla u řady vzorků prokázána přítomnost železa v bentonitu (nejspíše nezreagované částice).

Stanovení kationtové výměnné kapacity bylo provedeno na všech vzorcích bentonitu odebraných z rozhraní bentonit/práškové železo z korozních cel obou časových sérií. Výsledky stanovení ukázaly na výrazný pokles celkové CEC (ať už v podobě CEC vypočtené z rozdílu vyměněné mědi či ze sumy vyměněných kationtů) ve srovnání s výchozím bentonitem. V obou časových sériích (čtvrt a půl roku) byl navíc pozorován pokles celkové CEC s rostoucí teplotou korozního systému, přičemž tento pokles je výraznější v půlroční sérii (viz Tab. 8). Vzhledem k vizuálnímu stavu je zřejmé, že bentonit z rozhraní je ovlivněn probíhajícím korozním procesem a vznikem korozních produktů a dochází k alteraci tohoto bentonitu. Tato alterace je na jednu stranu dána prostou přítomností korozních produktů (a bohužel též nezreagovaných či částečně zreagovaných částic železa, které se z jednotlivých

vzorků nejspíše nepodařilo úplně odstranit), které nezanedbatelně přispívají k hmotnosti vzorku (CEC se počítá na 100 g suché hmotnosti), ač samy o sobě mají velmi malou či téměř žádnou výměnnou kapacitu (ve srovnání s jílovými minerály bentonitu). Na druhou stranu v bentonitu rozhraní nejspíše dochází i k minerálním transformacím, neboť z analýzy složení roztoků po kationtové výměně se ukazuje, že dochází v obou časových sériích s rostoucí teplotou ke změně ve frakci zastoupení vápníku a hořčíku v mezivrstvi jílových minerálů ve prospěch nárůstu frakce vápníku. Tato změna však byla pozorována i u vzorků z korozních cel při laboratorní teplotě ve srovnání s výchozím bentonitem (viz Tab. 9). Bohužel použité analytické techniky neposkytly jednoznačné důkazy o případných transformacích (např. přítomnost novotvořených minerálů).

4 Geochemické modelování interakcí mezi železem, bentonitem a vodou

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

V rámci dílčího projektu Korozní produkty byly práce na vývoji modelu pro interakce železo/bentonit/voda definovány tak (viz Gondolli et al. 2016), aby se od jednoduchého modelu (tj. rovnovážného) dospělo cestou postupných kroků k modelu komplexnějšímu (kinetickému, transportnímu). Předkládaná průběžná zpráva obsahuje shrnutí dosavadních modelovacích prací a jejich výsledků. Jedná se konkrétně o:

- detailnější rešerši literatury zabývající se geochemickým modelováním interakcí železo/bentonit/voda, resp. modelováním korozních produktů,
- vytvoření modelu pro pórovou vodu bentonitu BaM,
- rovnovážné modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou,
- počátek prací na kinetickém modelu interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou.

4.1 Rešerše literatury o modelování interakcí železa s bentonitem

Geochemické modelování interakcí železa s bentonitem je tématem rozvíjeným v literatuře až teprve během poslední dekády (zhruba od roku 2005). Ačkoliv Ngo et al. (2015) uvádí, že počet studií zabývajících se tímto typem modelování je v literatuře omezený, tak s přihlédnutím k nedávno publikovaným pracím (Wilson et al. 2015; Samper et al. 2016), jejich rozsahu i rozsahu prací předešlých, lze na druhou stranu konstatovat, že pro modelování korozních produktů v rámci tohoto projektu existuje dostatek zdrojů, ve kterých jsou modelovací postupy velmi dobře popsány. Následující odstavce obsahují rešerši těchto zdrojů, na jejichž základě je model interakcí železa s bentonitem v tomto projektu vyvíjen.

Montes-H et al. (2005) použili hydrochemický kód KIRMAT pro reakčně difúzní modelování dlouhodobého geochemického vývoje v systému, ve kterém byla bentonitová inženýrská bariéra (uvažován bentonit MX-80) v kontaktu na jedné straně s ocelí a na straně druhé s prostředím geologické podzemní vody. Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno pouze rozpouštění primárních minerálů; kinetika srážení nebyla uvažována a srážení bylo tedy rovnovážným procesem. Zahrnut byl také proces kationtové výměny. Simulace provedené při 100 °C predikovaly tvorbu korozních produktů magnetitu, saponitu a chloritu (příklady strukturních vzorců takových minerálů jsou uvedeny v Tab. 20).

Modelováním interakcí uhlíkové oceli s bentonitem MX-80 se zabývala práce Bildsteina et al. (2006). Ti v prostředí geochemického kódu CRUNCH vyvinuli model, který zahrnoval jednodimenzionální difúzi, chemickou rovnováhu a také kinetiku rozpouštění i srážení minerálů. Výsledky simulací vývoje v systému v horizontu 16 000 let provedených při teplotě

50 °C indukují vznik magnetitu jako hlavního korozního produktu a cronstedtitu (minerálu ze skupiny serpentínů) jako produktu alterace jílových minerálů bentonitu.

Wilson et al. (2006a) se zabývali termodynamickou stabilitou fylosilikátů bohatých na železo (např. chamosit, berthierin nebo Fe-bohaté smektity), které mohou vznikat v bentonitu reakcí montmorillonitu s rozpuštěnými korozními produkty. V rámci toho pomocí odhadových výpočetních metod určili termodynamická data těchto jílových minerálů (jmenovitě slučovací Gibbsovu energii) pomocí odhadových metod a jejich stabilitu za různých aktivit rozpuštěnců posuzovali na základě aktivitních diagramů při 25, 80 a 250 °C. Termodynamické modelování aktivitních diagramů naznačilo, že nejpravděpodobnější alteračními produkty montmorillonitu jsou Fe-bohatý saponit a berthierin, přičemž jejich relativní stabilita závisí na pH, fugacitě kyslíku a aktivitách Fe^{2+} a $\text{SiO}_2(\text{aq})$. Saponit je stabilnější než berthierin spíše za nižších hodnot fugacity kyslíku (což odpovídá podmínkám HÚ). Práce Wilsona et al. (2006a) byla podpořena také samostatně publikovanou experimentální studií těchto autorů (Wilson et al. 2006b).

De Combarieu et al. (2007) provedli experimentální a modelovací studii koroze oceli v jílovcí. K modelování použili geochemický kód CHESSE, v němž byly uvažovány pouze termodynamické a kinetické efekty; transport nebyl zahrnut. Simulacemi v rozsahu 200 dní při teplotě 90 °C byly jako korozní produkty predikovány magnetit a Fe-bohaté silikáty jako greenalit, chlorit a saponit, čímž byla dosažena shoda s výsledky experimentů provedených v rámci téže práce.

Hunter et al. (2007) se v rámci práce pro švédskou společnost SKB zabývali modelováním reakčního transportu železa do bentonitu po anaerobní korozi oceli v rámci švédského úložného konceptu KBS-3H. V modelu vyvinutém v programu PHREEQC byl zahrnut jednodimensionální (1D) reakční transport, kationtová výměna, povrchová komplexace a rovnovážné srážení/rozpuštění Fe-minerálů (uvažovány pouze $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ a magnetit). Jako vstupní parametry byly v modelu použity také výsledky a data z provedených dlouhodobých (830 dní) experimentů (např. rychlost koroze železa). Dílčími modelovacími úlohami bylo také modelování bentonitové pórové vody, fází limitujících koncentraci železa a studie sorpce železa na bentonit kationovou výměnou a povrchovou komplexací. V práci je také studována migrace plynného vodíku v bentonitu pomocí programu TOUGH. Reakčně transportní simulace v programu PHREEQC byly provedeny při teplotě 25 °C v rozsahu 830 dní a kinetické efekty byly uvažovány jen pro korozi železa. Korozí uvolněné železo se sráželo v podobě korozního produktu magnetitu a nezanedbatelné množství železa se také adsorbovalo na montmorillonit povrchovou komplexací.

Peña et al. (2008) vyvinuli v programu PHREEQC geochemický model zeslabení koroze obalu z uhlíkové oceli vlivem difúzního transportu přes vrstvu korozních produktů (především magnetitu). Model je založen na řešení jednodimensionálního difúzního transportu Fe^{2+} , $\text{H}_2(\text{g})$, H_2O a OH^- skrz vrstvu magnetitu, který limituje rychlost koroze oceli. V rámci modelového systému jsou uvažována různá prostředí (magnetitový film, bentonit aj.), což vede ke komplikovaným výpočtům např. termodynamických aktivit rozpuštěnců a látkových bilancí. Uvažováním difúze vrstvou magnetitu se ve výpočtech progresivně snižuje korozní rychlost.

Jedno a dvoudimensionální reakčně transportní simulace interakcí korozních produktů s bentonitem a vývoje pórové vody provedli Samper et al. (2008). Simulace provedené pro teplotu 25 °C v rozsahu 0,3 miliony let identifikovaly jako hlavní korozní produkt magnetit, jehož srážení významně snižuje porozitu bentonitu, a dále také v menším množství siderit.

Součástí studie byly také citlivostní analýzy na korozní rychlost, sorpční procesy a kationovou výměnu. Model Sampera et al. (2008) byl později rozšířen v práci Lu et al. (2011) tím, že do něj zahrnuli 3 typy sorpčních míst v bentonitu, kinetickou kontrolu nad korozí železa a srážením magnetitu, a také efekt přítomnosti Ni^{2+} na soutěž o sorpční místa na bentonitu. Dospěli k závěrům, že např. zahrnutí kinetiky koroze vede ke snížení její rychlosti, že zvolené schéma pro povrchové komplexační reakce má velký vliv na vodnou koncentraci železa, a že přítomnost Ni^{2+} má významný efekt na vývoj pórové vody. Hlavním korozním produktem byl opět magnetit.

Wersin et al. (2008) se ve společném projektu společností SKB a Posiva zabývali difúzně reakčním modelováním vlivu rozpuštěného železa na bentonit MX-80 v rámci úložného konceptu KBS-3H. Zvláštní pozornost autoři věnovali také povrchové sorpci železa na smektitech a kationtové výměně. Testovací výpočty interakcí byly provedeny v programu PHREEQC, nicméně posléze z důvodů špatné numerické konvergence a dlouhotrvajících výpočtů nahradili PHREEQC kódem CrunchFlow. Jako korozní produkty byly predikovány magnetit a berthierin. Původní montmorillonit byl na rozhraní železo/bentonit po 10 000 letech v simulacích kompletně rozpuštěn, na druhou stranu zóna transformací montmorillonitu v bentonitu kvůli přítomnosti rozpuštěných korozních produktů byla prostorově omezená jen na několik centimetrů od rozhraní železo/bentonit.

Kumpulainen et al. (2010) provedli v programu PHREEQC geochemické modelování difúzní ekvibrace externího roztoku NaCl s bentonitovou pórovou vodou za účelem simulace dlouhodobých experimentů provedených ve stejné práci. Rychlost koroze železa byla v modelu nastavena na experimentálně zjištěnou hodnotu. Srovnání výsledků simulací a experimentů poukázalo na důležitost zahrnutí kationtové výměny ve výpočtech.

Marty et al. (2010) se zaměřili na modelování dopadu geochemických reakcí (minerálních alterací) na transportní vlastnosti bentonitu MX-80 – porozitu a difúzi, a také na povahu novotvořených minerálů v důsledku alterace bentonitové bariéry. Využit byl výpočetní software KIRMAT, uvažována byla teplota 100 °C a časový rozsah predikce geochemického vývoje systému byl 100 000 let. Výsledky hovoří o transformaci montmorillonitu na Fe-bohatý saponit, magnetit, Fe(II)Al-chlorit a dále od rozhraní Fe/bentonit také greenalit. Za pozornost také stojí, že v simulacích autoři uvažovali 30 potenciálních sekundárních minerálů.

Savage et al. (2010) navrhli model pro interakce železa s bentonitem a simulovali korozi železa a alterace v bentonitu MX-80. V tomto modelu, vyvinutém v kódu QPAC, zahrnuli také popis nukleace, růstu krystalů a tzv. Ostwaldovo zrání, aby byl vystižen pomalý růst alteračních produktů bentonitu, především Fe-silikátů jako berthierin, cronstedtit nebo chlorit. Simulace provedli pro dva případy, a to buď s neměnnými, anebo v čase se měnícími specifickými povrchy minerálů. V prvním případě byl dominantním alteračním produktem berthierin, který byl ale v delším časovém rozsahu (10 000 let a více) nahrazován sideritem. V druhém případě byla simulacemi predikována posloupnost tvorby alteračních produktů v následujícím pořadí: magnetit, cronstedtit, berthierin a chlorit. Autoři uvádějí, že srážení sekundárních Fe-silikátů jsou procesy výrazně ovlivněné kinetickými efekty, což je v kontrastu např. s pracemi Montes-H et al. (2005) nebo Bildstein et al. (2006), ve kterých se pro tyto minerály uvažuje rovnovážné srážení (neošetřené kinetickými rovnicemi).

Herbert et al. (2011) provedli relativně jednoduché modelování interakcí železa s bentonitem MX-80 založené na rovnovážné termodynamice a transportu bez zahrnutí chemické kinetiky. Při teplotě 25 °C v simulacích zaznamenali tvorbu berthierinu a Na-saponitu.

Torres (2011) se mimo rozsáhlé experimentální činnosti věnovala také geochemickému modelování interakcí železa a bentonitu s cílem simulovat posloupnost tvorby korozních produktů a vývoje geochemických parametrů na rozhraní železo/bentonit. Simulace byly provedeny v softwaru HYTEC a zahrnut byl transport, kinetika, povrchové komplexace i kationtová výměna. Provedeny byly také citlivostní analýzy např. na rychlost koroze nebo na inhibici korozních procesů vlivem generovaného $H_2(g)$. Mimo to byly studovány i vzájemné stability korozních produktů pomocí E_h -pH diagramů. Simulace ukázaly, jak velký vliv mají kinetické efekty na povahu korozních produktů – za oxidačních podmínek lze očekávat srážení produktů koroze v pořadí $Fe(OH)_3$, lepidokrokit, goethit, hematit.

Gaudin et al. (2013) vyhodnocovali experimenty na interakci jílovce s ocelí v prostředí francouzské podzemní laboratoře Tournemire. Z experimentů mimo jiné vyplynulo, že i po 6 let trvajícím experimentu probíhala stále oxická fáze koroze podmíněná dostupností kyslíku iniciálně přítomném v pórovém prostoru jílovce, jehož reakce s ocelí vedla ke vzniku korozních produktů goethitu či lepidokrokitu. V rámci rovnovážného vsádkového modelování v programu PHREEQC tedy autoři modelovali minimální množství iniciálně přítomného kyslíku potřebné ke tvorbě goethitu. V rámci doplňujících simulací autoři zjistili, že po dosažení anoxických podmínek bude goethit přecházet na siderit, přičemž díky pufraci pH daným typem jílovce kolem hodnoty $pH = 7$ nebude vznikat magnetit.

Dlouhodobými interakcemi železa, bentonitu a jílovce se prostřednictvím reakčně transportního modelování v programu KIRMAT zabývali Ngo et al. (2014). Jejich práci lze chápat jako rozšíření dříve zmiňovaného modelu Martyho et al. (2010). Hlavním cílem bylo prošetřit vliv specifických reaktivních povrchů primárních minerálů a difúzního koeficientu na geochemický vývoj systému a srovnat reaktivitu uvažovaného bentonitu a jílovce v přítomnosti korodujícího železa. Simulace ukázaly významný rozdíl ve výsledcích, uvažovali se ve výpočtech stejná velikost částic všech primárních minerálů, anebo jsou minerálům přiřazeny odlišné velikosti zrn. Ve druhém případě jsou změny v mineralogii a porozitě na rozhraní železo/bentonit výraznější. Srovnání reaktivity bentonitu a jílovce přineslo zjištění, že změny v bentonitu jsou pouze na rozhraní železo/bentonit a v jeho blízkosti, zatímco změny v jílovcu zasahují celý objem média.

O rok později stejní autoři publikovali práci (Ngo et al. 2015), ve které se odklonili od transportních simulací a provedli kinetické modelování vsádkového experimentu (teplota $90\text{ }^\circ\text{C}$, rozsah 90 dní) na interakce železného prášku a CO_x jílovce (Callovo-Oxfordian claystone) v prostředí kódu KINDIS. Kinetickými rovnicemi bylo ošetřeno pouze rozpouštění primárních minerálů. V kinetických rovnicích byl vystižen také difúzní transport reaktantů na povrch minerálů, na kterém probíhá samotná povrchová chemická reakce rozpouštění. Dále byla uvažována konstantní rychlost koroze železa $10\ \mu\text{m.rok}^{-1}$. Kinetickými simulacemi byly jako hlavní korozní produkty predikovány greenalit, čukanovit a saponit, zatímco magnetit tvořen nebyl. Tvorba čukanovitu je zřejmě podmíněna vyšším parciálním tlakem CO_2 . Tyto výsledky jsou v dobré shodě s experimentem, a to i přes skutečnost, že srážení sekundárních minerálů bylo považováno za rovnovážné. Dále provedli 3 citlivostní analýzy na rychlost koroze $Fe(s)$ a rychlostní konstantu rozpouštění křemene a illitu.

Wilson et al. (2015) navrhli nové termodynamické modely pro Fe-bohaté jíly založené na odhadových metodách pro slučovací Gibbsovy energie silikátových minerálů. Tato nová termodynamická data následně aplikovali při zkoumání relativních stabilit korozních produktů pomocí aktivitních diagramů a v reakčně transportním modelování rozhraní ocel/bentonit. V rámci toho byly uvažovány tři reakčně transportní modely, které jsou zaměřené na procesy na rozhraní ocel/bentonit – model koroze oceli v přímém kontaktu s bentonitem za

konstantní, nebo difúzí limitované rychlosti, a model koroze s uvažováním tzv. korozní cely, kdy je mezi ocelí a bentonitem definovaná mezera (vyplněná pórovou vodou) a oba materiály tak nejsou v přímém kontaktu. Model korozní cely vedl v simulacích (70 °C, rozsah 100 tisíc let) ke tvorbě magnetitu a sideritu, přičemž alteračním produktem bentonitu byl berthierin. Naproti tomu předpoklad přímého kontaktu oceli s bentonitem měl a) při konstantní rychlosti koroze za následek rychlejší tvorbu Fe-bohatých silikátů přímo na rozhraní ocel/bentonit, b) při difúzí řízené rychlosti za následek kolísavou korozní rychlost a výrazně menší prostorový dosah alteračních transformací v bentonitu.

Samper et al. (2016) se zaměřili na neizotermní reakčně transportní modelování dlouhodobých interakcí korozních produktů s kompaktovaným bentonitem. Rozpuštěné železo se v simulacích sráželo v podobě magnetitu a sideritu a rovněž podléhalo kationtově výměnným a sorpčním reakcím. Srážení magnetitu navíc významně snížilo porozitu bentonitu. Prostorový dosah změn v bentonitu způsobených korozí je i po milionu let asi 7 cm od rozhraní železo/bentonit. V článku se dále studují vývoje systému pro různé případy korozní rychlosti (konstantní nebo kineticky řízená korozní rychlost). Simulace ukázaly, že čím vyšší korozní rychlost, tím větší množství magnetitu a sideritu se na rozhraní železa s bentonitem sráží, ale tím méně se korozní produkty penetrují do prostoru bentonitu. V modelování nebyly uvažovány Fe-bohaté silikáty jako např. berthierin nebo chlorit.

Shrnutí rešerše

Jak plyne z rešerše literatury zaměřené na modelování geochemického vývoje systémů železo/voda/jílová bariéra, většina prací se zabývá komplexním reakčně transportním modelováním, které zahrnuje efekty difúze, rovnovážné termodynamiky (tvorba vodných komplexů, redoxní reakce, rozpouštění/srážení minerálů), a dle konkrétního případu zahrnuje také kinetiku pro rozpouštění/srážení minerálů a sorpční procesy (kationovou výměnu na výměnných místech jílových minerálů a povrchovou komplexaci na jejich povrchu). Transportní modelování umožňuje simulovat difúzi rozpuštěných korozních produktů z rozhraní železo/bentonit dále do bentonitu a tím studovat jak časový, tak i prostorový vývoj minerálních transformací a dalších vlastností (např. porozity) v bentonitové bariéře. To je výhodné především z časového hlediska probíhajících procesů, kdy je třeba predikovat chování železa v prostředí jílové bariéry v řádu tisíců let. Naopak jen pár prací (např. de Combarieu et al. 2007; Ngo et al. 2015) je zaměřeno pouze na kinetické vsádkové modelování bez zahrnutí transportu bentonitem. V jiných reakčně transportních studiích se zase neuvažují fenomény chemické kinetiky rozpouštění/srážení minerálů (např. Hunter et al. 2007; Kumpulainen et al. 2010). Práce Wilsona et al. (2006a, 2006b, 2015) se zase zaměřují na fundamentální aspekty interakcí železa s jílovými minerály – na termodynamická data těchto minerálů, jejich stabilitu a transformace v bentonitové bariéře.

Řada modelů je spojena s experimentálními pracemi, které do modelů poskytují vstupní data. Vzhledem ke značné komplexnosti a komplikovanosti modelů, případně nedostatku potřebných dat, jsou některé z předpokladů v modelech zjednodušovány nebo jsou některé jeho prvky přímo vynechávány (např. již zmíněné zanedbání procesů kationtové výměny a povrchové komplexace). V řadě modelů jsou také uvažovány různé scénáře, v nichž jsou nastaveny konkrétní iniciální podmínky se zahrnutím definovaných předpokladů (např. geometrické uspořádání rozhraní železo/bentonit, korozní rychlost železa, pevně daný nebo v čase se vyvíjející specifický povrch minerálů) a pro tyto scénáře jsou provedeny modelové výpočty. Z výsledků vyplývá, že rozsah a povaha alterací predikovaná modely je závislá na pojetí modelu – např. Wilson et al. (2015) dospěli ve třech různých scénářích (model s

korozní celou kov-voda na rozhraní kov/jíl, model s pevně danou korozní rychlostí a model s korozní rychlostí řízenou difúzí a interakcemi minerál/roztok v bentonitu) ke třem odlišným výsledkům – a to jak s ohledem na vznikající korozní/alterační produkty, tak na dosah alterací v bentonitové bariéře. K obdobným závěrům dospěli v simulacích různých scénářů i Savage et al. (2010), Ngo et al. (2015) nebo Samper et al. (2016).

Povaha a množství korozních a alteračních produktů a dosah prostorových změn v bentonitové bariéře jsou v modelování závislé na mnoha parametrech, jako je teplota, pH, poměr hmotností železa/jíl a jíl/kapalina. Z pohledu chemické kinetiky minerálních reakcí (rozpouštění/srážení) je klíčovým parametrem také specifický reakční povrch minerálů (např. Ngo et al. 2014). Simulace provedené za různých předpokladů iniciálních podmínek v systému poskytují rozdílné výsledky ve smyslu pořadí a množství vznikajících produktů koroze železa a alteračních produktů jílových minerálů v bentonitu.

V případě modelů je vznik a vývoj minerální parageneze na rozhraní a v alterovaném jílu často odrazem pojetí celého modelu, případně jeho částí řešících konkrétní úlohy (např. přístup k transportu iontů železa do jílu z korodujícího železa v závislosti na korozní rychlosti, vyloučení vybraných jevů z modelu a podobně). Zejména v případě modelů je dobře patrné, jak je celý systém složitý a komplexní a jak výrazně může změna jednoho nebo více parametrů změnit výsledek modelování, např. minerální paragenezi. Je zřejmé, že modelování interakcí v systémech železo/bentonit/voda obsahuje mnoho nejistot a stupňů volnosti souvisejících s definicí modelového systému a volbou jeho parametrů. To se týká především:

- volby sekundárních minerálů (tj. takových, které se v systému iniciálně nevyskytují, ale je jim v simulacích povoleno srážení, je-li termodynamicky schůdné),
- rychlosti koroze Fe a kinetiky rozpouštění a srážení minerálů,
- specifických reakčních povrchů minerálů a železného prášku,
- zahrnutí sorpčních procesů,
- hmotnostních poměrů komponent systému: voda/bentonit, bentonit/železo atp.

Vybrané body z výše uvedeného seznamu a některé další parametry jsou na základě provedené literární rešerše rozebrány v následujícím textu detailněji.

Používané simulační nástroje

Konstrukce modelů je založena na přístupech konkrétních pracovišť a od toho se obvykle odvíjí také použité výpočetní kódy a software. Geochemický program PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013) byl využit např. v pracích Hunter et al. (2007), Peña et al. (2008), Wersin et al. (2008), Kumpulainen et al. (2010) a Gaudin et al. (2013). Mezi dalšími užívanými softwary jsou např. kódy KIRMAT (Gérard et al. 1998), CRUNCH (Steefel 2001) a CORE2D (Samper et al. 2009). Komerční software The Geochemist's Workbench (Bethke a Yeakel 2015) se v problematice modelování korozních jevů uplatňuje jen při tvorbu aktivních diagramů stability minerálů (např. Wilson et al. 2006a, 2006b).

Časový rozsah simulací

Co se týče rozsahu doby, pro které jsou simulace geochemického vývoje interakcí mezi železem a bentonitem prováděny, lze v zásadě rozdělit literární studie do dvou skupin. První skupina čítá ty, ve kterých bylo cílem simulovat provedené experimenty – ty pak mají časový rozsah simulací kratší, např. 90 dní (Ngo et al. 2015), 180 dní (Torres 2011), 200 dní (de Combarieu et al. 2007) nebo 8 let (Kumpulainen et al. 2010). Do druhé skupiny lze pak

zařadit ty studie, které přímo cílí na predikci dlouhodobého vývoje interakcí. Takové studie uvažují simulace v rozsahu desítek tisíc let (Montes-H et al. 2005; Bildstein et al. 2006), stovek tisíc let (Samper et al. 2008; Wersin et al. 2008; Marty et al. 2010; Lu et al. 2011; Ngo et al. 2014; Wilson et al. 2015) nebo až jednoho milionu let (Savage et al. 2010; Samper et al. 2016).

Teplota

Ve velkém počtu studií byly při simulacích nastaveny relativně vysoké teploty v rozmezí 70–100 °C (např. Montes-H et al. 2005; Marty et al. 2010; Wilson et al. 2015), které odpovídají počátečnímu vysokoteplotnímu stádiu hlubinného úložiště, kdy uložené vyhořelé jaderné palivo produkuje velké množství tepla. Jiné studie zase uvažovali „standardní“ teplotu 25 °C (např. Hunter et al. 2007; Samper et al. 2008; Savage et al. 2010), což je výhodné z pohledu termodynamických i kinetických dat, která jsou právě pro tuto teplotu známá a tabelovaná. Práce Bildsteina et al. (2006) představuje výjimku, ve které je uvažována teplota 50 °C, která dle autorů odpovídá průměrné očekávané teplotě během studovaného časového rozsahu simulací (10 tisíc let). Z uvedeného vyplývá, že relevantními teplotami pro modelování v rámci tohoto projektu jsou teploty 25 °C, při které bude model vyvíjen, a 70 °C, při které budou simulace posléze také provedeny. Teplota 40 °C, pro kterou budou některé experimenty v rámci tohoto projektu rovněž provedeny, bude v modelování uvažována zřejmě jen okrajově.

Sorpční procesy: kationtová výměna a povrchová komplexace

Podle Marty et al. (2010) jsou za vysokých teplot (100 °C) efekty kationtové výměny a povrchové komplexace převýšeny velkým rozsahem mineralogických změn a není je tak zapotřebí v modelování uvažovat. Torres (2011) naopak zmiňuje nezbytnost zahrnutí sorpčních procesů při modelování systémů s jíly a Fe-oxidy. Samper et al. (2008) sledávají protonovou povrchovou komplexaci vysoce účinnou při pufraci pH bentonitové vody. I další autoři považují zahrnutí kationtové výměny a povrchové komplexace za důležité pro úplný a správný popis reakčního systému (např. Montes-H et al. 2005; Hunter et al. 2007; Kumpulainen et al. 2010; Samper et al. 2016). V rámci modelu interakcí železa a bentonitu vyvíjeného v této práci se předpokládá zahrnutí procesů iontové výměny v mezivrstvi jílových minerálů; povrchová komplexace zřejmě pro jednoduchost nebude uvažována.

Rychlost koroze železa a kinetika rozpouštění a srážení minerálů

Řada modelů v rešeršované literatuře je založena na předpokladu konstantní korozní rychlosti v čase (vycházející z průměrné korozní rychlosti při dané teplotě) (např. de Combarieu et al. 2007; Samper et al. 2008) nebo bere v úvahu klesající korozní rychlost s uvážením kinetických rovnic rozpouštění primárních minerálů (např. Marty et al. 2010; Lu et al. 2011; Ngo et al. 2014). Obecně se uvažované korozní rychlosti pohybují v intervalu 0,1–20 $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$. Některé další modely jsou založené na souboru experimentálních dat korozních rychlostí (např. Hunter et al. 2007; Wersin et al. 2008).

Kromě rozpouštění (koroze) železa je v publikovaných pracích samozřejmostí ošetřovat kinetickými rovnicemi také rozpouštění primárních minerálů bentonitu. V pohledu na popis srážení novotvořených minerálů nebo srážení primárních minerálů již napříč pracemi všeobecná shoda nepanuje. Mnoho studií (např. Montes-H et al. 2005, de Combarieu et al. 2007) předpokládají srážení jako rovnovážné procesy (předpoklad lokální rovnováhy), což znamená, že srážení není ošetřeno kinetikou, ale probíhá „okamžitě“.

Existují názory (Savage et al. 2010), že pokud kinetická data srážení minerálů nejsou známá, mělo by se srážení popisovat jako rovnovážné (jako např. v pracích Montes-H et al. 2005 nebo Bildstein et al. 2006). Podle Lichtner a Carey (2006) je však srážení např. sekundárních fylosilikátů natolik pomalým kinetickým procesem, že neznalost kinetických parametrů jejich srážení ještě neospravedlňuje ignoraci jejich kinetiky v simulacích.

Při vývoji geochemického modelu interakcí železa, bentonitu a vody v rámci tohoto projektu jsou výše popsané dílčí problematiky a informace k nim plynoucí z literární rešerše pečlivě zvažovány, a to především vzhledem k tomu, aby byl model komplexní, avšak v jistých bodech rozumně a vhodně zjednodušený. To může být výhodné z pohledu potřebného výpočetního času nebo numerické stability výpočtů.

4.2 Použitý výpočetní kód a termodynamická databáze

Pro geochemické modelování interakcí železa, bentonitu a vody a také pro další dílčí úlohy v rámci této práce je využíván geochemický program PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013). Tento volně dostupný software vyvinutý Americkou geologickou službou (USGS) je široce využíván pro různé úlohy geochemického modelování. PHREEQC dovoluje provádět rovnovážné i kinetické vsádkové modelování chemických reakcí a také modelování jednodimensionálního transportu. Pro modelování interakcí železa s bentonitem byl PHREEQC využit např. v pracích Hunter et al. (2007) nebo Peña et al. (2008). Pro některé doplňující výpočty (např. E_h -pH a jiné diagramy) byl využit komerční geochemický software The Geochemist's Workbench®, Release 10.0 (Bethke a Yeakel 2015).

Oba výše uvedené výpočetní kódy vyžadují pro svou práci zapojení databáze termodynamických dat pro vodné specie, minerály, plyny atp. V tomto projektu byla pro modelování využita termodynamická databáze Thermoddem (Blanc et al. 2012) vyvinutá Francouzskou geologickou službou (BRGM). Tato vysoce kvalitní databáze je využitelná pro programy PHREEQC i The Geochemist's Workbench, distribuovaná společně s nimi ovšem není; je však volně dostupná na adrese <http://thermoddem.brgm.fr/>. Při použití databáze Thermoddem jsou aktivní koeficienty vodných specií popsány pomocí tzv. „Lawrence Livermore National Laboratory aqueous modelu“ (Parkhurst a Appelo 2013):

$$\log \gamma_i = \frac{A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B_\gamma \sqrt{I}} + \hat{B}I \quad 4.1.$$

kde γ_i je aktivní koeficient, z_i hodnota náboje a a_i° průměr iontu složky i , I je iontová síla a A_γ , B_γ a \hat{B} jsou Debye-Hückelovy parametry.

4.3 Parametry systému

4.3.1 Vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS uvažované v modelování

V geochemickém modelu interakcí železa a bentonitu byla uvažována jako výchozí kapalné medium podzemní voda SGW-UOS, navržená v práci Červinky a Gondolli (2015). Tato voda byla použita i pro korozní experimenty v rámci tohoto projektu. Chemické složení a parametry vody SGW-UOS jsou uvedeny v Tab. 10. Pro potřeby modelu pórové vody bentonitu BaM byly ve výchozím složení podzemní vody SGW-UOS uvažovány i minoritní složky $\text{SiO}_2(\text{aq})$, Fe a Al. Pro Fe a Al byly výchozí koncentrace na základě ujednání

v řešitelském kolektivu dílčího projektu Geochemie (Červinka et al. 2017) odhadnuty a nastaveny na $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$. Ve výpočtech byla případná nábojová nevyrovnanost dorovnána změnou koncentrace Na^+ .

Tab. 10: Chemické složení podzemní vody SGW-UOS použité v geochemickém modelování

Voda	pH	Koncentrace (mg l^{-1})										Typ	log P_{CO_2} (bar)
		Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	$\text{SiO}_2(\text{aq})$	Al^{3+}	Fe^{2+}		
SGW-UOS	7,8	10,4	1,8	19,0	7,0	33,6	27,7	30,4	10,1	0,1 ^a	0,1 ^a	Ca-Cl	-3,33

^a Koncentrace Fe a Al byly nastaveny na odhadovanou hodnotu $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$.

4.3.2 Vlastnosti bentonitu BaM uvažované v modelování

Mineralogické složení bentonitu BaM (Bentonit a Montmorillonit), stanovené semikvantitativní rentgenovou práškovou difrakcí (Červinka a Gondolli 2015), je uvedeno v Tab. 11. V modelu pro bentonitovou pórovou vodu byla primární mineralogie bentonitu BaM doplněna také o sestavu tzv. dobře rozpustných solí (viz sekce 4.4.2 a Tab. 11). Uvažována byla porozita bentonitu 41,5 % (Červinka a Gondolli 2015), hustota suchého kompakovaného bentonitu 1600 kg.m^{-3} , což vede k poměru pevné a kapalné fáze (hmotnosti bentonitu a objemu pórové vody) $3,86 \text{ kg.l}^{-1}$. Kationtová výměnná kapacita v mezivrství jílových minerálů bentonitu BaM a její parametry jsou popsány v sekci 4.4.2.

4.4 Modelování pórové vody bentonitu BaM

4.4.1 Úvod

Znalost chemického složení bentonitové pórové vody je jedním z nejvýznamnějších vstupních údajů pro geochemické modelování korozních/alteračních produktů, jelikož se tento údaj podílí na definici počátečního stavu systému železo/bentonit/voda. Bentonitová pórová voda má odlišné složení a vlastnosti než výchozí podzemní voda, která vstupuje do pórového prostoru bentonitu. To je dáno např. rozpouštěním a srážením minerálních fází nebo efekty kationtové výměny v mezivrství jílových minerálů bentonitu, což jsou jevy, které vedou k dosažení termodynamické rovnováhy mezi pevnou (bentonit) a kapalnou (vodnou) fází.

Modelování bentonitové pórové vody je netriviální geochemickou problematikou, která byla dříve studována např. Červinkou a Hanulákovou (2013) nebo Červinkou a Gondolli (2015). Ze zahraniční literatury lze zmínit např. práce Bradburyho a Baeyense (2002), Wersina (2003), Wersina et al. (2004) nebo Curtiho (2011).

Modelování pórové vody bentonitu je obecně založeno na ekvilibraci výchozí podzemní vody s minerály obsaženými v daném typu bentonitu, přičemž v modelu je zahrnut také proces kationtové výměny v mezivrství jílových minerálů. Z geochemického pohledu je tedy složení bentonitové pórové vody ovlivněno především mineralogickým složením bentonitu, složením kapalnou fáze (okolní podzemní voda), složením plynné fáze (zejména parciální tlaky CO_2 a O_2), kompakcí bentonitu a rychlostí difúze látek rozpuštěných v podzemní vodě skrz bentonit (Červinka a Gondolli 2015). Také následující procesy by měly být při modelování pórové vody zahrnuty:

- rozpouštění příměsí bentonitu v podobě dobře rozpustných solí (např. NaCl, sádrovec nebo NaHCO₃),
- kationtová výměna mezi roztokem a jílovými minerály,
- povrchová komplexace (protonace a deprotonace povrchových hydroxylových skupin jílových minerálů),
- redoxní potenciál podle nejsilnějšího páru (např. Fe^{II}/Fe^{III}),
- dlouhodobá stabilita (rozpuštění/srážení) minerálních fází.

V rámci tohoto projektu byl sestaven rovnovážný geochemický model pórové vody bentonitu BaM v programu PHREEQC, verze 3, s využitím termodynamické databáze Thermoddem, tak jak je uvedeno v sekci 4.2. Model byl vyvinut podle vzoru, kterým byl model pórové vody navržený v práci Červinky a Gondolli (2015). Na jejich model lze pohlížet jako na modifikaci dobře zavedeného modelu autorů Bradburyho a Baeyense (2002). Vytvořeným modelem bylo v této práci vypočítáno výsledné složení bentonitové pórové vody pro případ, kdy je výchozí podzemní vodou voda SGW-UOS (viz sekce 4.3.1).

Modelování pórové vody bentonitu BaM je potřebné také v souběžně probíhajícím projektu SÚRAO „Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště (dílní projekt Geochemie)“ (Červinka et al. 2017). Aby bylo dosaženo konzistence mezi oběma projekty ve smyslu vstupních dat, aplikovaných modelů a jejich výsledků, byl geochemický model pórové vody vytvořený v rámci této práce použit také v uvedeném projektu. Z toho důvodu byly výpočty pórové vody provedeny v programu PHREEQC jak s aplikací databáze Thermoddem, tak s aplikací databáze LLNL.DAT (Parkhurst a Appelo 2013), která byla pro modelování zvolena právě v dílním projektu Geochemie (Červinka et al. 2017). Zároveň byly pórové vody vypočítány nejen s výchozí podzemní vodou SGW-UOS, ale také s vodami SGW2 a SGW3, které jsou uvažovány v dílním projektu Geochemie.

Před samotným vytvořením modelu složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí vodou SGW-UOS (a také SGW2 a SGW3) byly v rámci této práce nejprve pro ověření sestaveny dříve zmíněné modely pórové vody podle Bradburyho a Baeyense (2002) a Červinky a Gondolli (2015). Sestavené kódy modelů byly následně testovány porovnáním dosažených výsledků s výsledky uvedenými v příslušné literatuře. Výsledky této modelovací úlohy byly prezentovány ve zprávě Červinky et al. (2017), na kterou čtenáře případně odkazujeme. Následně bylo přistoupeno k modelování pórové vody bentonitu BaM jakožto jedné z vedlejších úloh (nikoliv však nevýznamné úlohy) tohoto projektu.

4.4.2 Popis geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM vytvořeného v této práci

Model chemického složení pórové vody bentonitu BaM byl v rámci této práce sestaven v programu PHREEQC, verze 3, přesně podle předlohy, kterou byl rovnovážně termodynamický model navržený v práci Červinky a Gondolli (2015). Tento model lze považovat za modifikaci modelu podle Bradburyho a Baeyense (2002) pro potřeby predikce složení pórové vody bentonitu BaM. Modifikace oproti původnímu modelu Bradburyho a Baeyense (2002) spočívají především v nezahrnutí povrchově komplexačních reakcí – protonaci a deprotonaci povrchových skupin jílových minerálů, jelikož se v modelu uvažuje otevřený systém s konstantním parciálním tlakem CO₂ a rovnováhou s kalcitem – pro takový systém pak povrchové protonace/deprotonace neřídí výsledné pH pórové vody (v systému uzavřeném je tomu naopak) (Bradbury a Baeyens 2002). V modelu jsou jinak zohledněny všechny ostatní důležité jevy: kationtová výměna, rovnováha mezi minerály a pórovou

vodou, rozpouštění dobře rozpustných solí a rovnováha s plyny (oxid uhličitý a kyslík) za atmosférických podmínek, tj. za parciálních tlaků plynů $\log P_{\text{CO}_2} = -3,50$ atm a $\log P_{\text{O}_2} = -0,68$ atm. Pro detailnější popis parametrů modelu odkazujeme čtenáře na originální literaturu (Červinka a Gondolli 2015) nebo na nedávnou zprávu Červinky et al. (2017). Některé z důležitých parametrů ovlivňujících výsledné složení bentonitové pórové vody jsou s ohledem na konkrétní studovaný systém bentonit BaM + podzemní voda SGW-UOS v následujících odstavcích rozebrány podrobněji, jelikož byly tyto parametry dále použity jako vstupní data do vyvinutého geochemického modelu.

Složení a další vlastnosti výchozí podzemní vody SGW-UOS

Podzemní voda SGW-UOS, která byla v geochemickém modelu bentonitové pórové vody použita jako výchozí kapalná fáze, byla popsána již v části 4.3.1 a její chemické složení a další parametry jsou uvedeny v Tab. 10.

Mineralogické složení bentonitu BaM a inventář dobře rozpustných solí

Mineralogické složení bentonitu BaM včetně obsahu dobře rozpustných solí je uvedeno v Tab. 11. Mineralogické složení bylo stanoveno semikvantitativní rentgenovou práškovou diffrakcí (Červinka a Gondolli 2015). V geochemickém modelu byly jako minerály v rovnováze s pórovou vodou uvažovány křemen, CaMg-siderit, dobře rozpustné soli z Tab. 11, a dále také sekundární minerály kalcit (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) a kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Kaolinit v modelu řídí koncentraci rozpuštěného hliníku, zatímco koncentrace železa je řízena rovnováhou mezi CaMg-sideritem a goethitem. Rozpouštění či srážení primárních bentonitových minerálů anatasu a smektitu se v modelu neuvažovalo; uvažovala se však kationtová výměna na smektitu, která je popsána v následujícím odstavci.

Tab. 11: Mineralogické složení bentonitu BaM a obsah dobře rozpustných solí (přejato z Červinka a Gondolli (2015)). Symbol *M* značí molární hmotnost. Přesný chemický vzorec smektitu nebyl specifikován

Minerál	Chemický vzorec	<i>M</i> (g.mol ⁻¹)	Hmotnostní zlomek
Smektit	N/A	N/A	0,87770
Křemen	SiO ₂	60,08	0,05251
Anatas	TiO ₂	79,88	0,03870
CaMg-siderit	Ca _{0,1} Mg _{0,33} Fe _{0,57} CO ₃	103,86	0,03108
<i>Dobře rozpustné soli:</i>			
Mg(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	148,315	6×10 ⁻⁵
NaHCO ₃	NaHCO ₃	84,007	0,00240
Sádrovec	CaSO ₄ ·2H ₂ O	172,17	0,00015
Halit	NaCl	58,35	3×10 ⁻⁵

Kationtová výměnná kapacita a obsazení kationtů pro bentonit BaM

Výsledky kationtové výměnné kapacity (CEC) a obsazení kationtů na výměnných místech pro bentonit BaM byly převzaty ze zprávy Červinky a Gondolli (2015) a jsou shrnuty v Tab. 12. Tyto parametry byly dále použity jako vstupní data do geochemického modelu bentonitové pórové vody. Koeficienty selektivity ($\log K$) kationtové výměnných reakcí na smektitu byly použity ty, které jsou součástí standardní databáze PHREEQC.DAT programu PHREEQC a jsou shrnuty v Tab. 12. Pro popis kationtové výměnných reakcí je zde použita tzv. Gainesova-Thomasova konvence (Gaines a Thomas 1953).

Tab. 12: Kationtová výměnná kapacita (CEC), obsazení kationtů a ekvivalentní frakce (β) pro bentonit BaM

Kationt	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CEC
meq.100 g ⁻¹	3,9	3,4	11,7	35,7	54,7
β	0,072	0,063	0,213	0,652	1,000

Tab. 13: Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM

Parametry geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM				
Hustota suchého kompakovaného bentonitu	1600 kg.m ⁻³			
Porozita	0,415			
Poměr pevné ke kapalně fázi	3,86 kg.l ⁻¹			
Teplota	25 °C			
Minerály	Hmotn. %	Kationtové výměnné reakce		log K
Smektit	87,770	Na ⁺ + X ⁻ = NaX		0,000
Křemen	5,251	K ⁺ + X ⁻ = KX		0,700
CaMg-siderit	3,108	Ca ²⁺ + 2 X ⁻ = CaX ₂		0,800
Kalcit	-	Mg ²⁺ + 2 X ⁻ = MgX ₂		0,602
Dolomit	-			
Goethit	-			
Kaolinit	-			
Dobře rozpustné soli	mmol.kg⁻¹	Ekvivalentní frakce (β)		meq.kg⁻¹
Mg(NO ₃) ₂	0,41	NaX	0,072	39
NaHCO ₃	40,0	KX	0,063	34
Sádrovec	0,87	CaX ₂	0,213	117
Halit	0,51	MgX ₂	0,652	357
		CEC		547

Porozita kompaktovaného bentonitu a poměr pevné ke kapalné fázi

Důležitým parametrem geochemického modelu je také poměr pevné ke kapalné fázi (hmotnost bentonitu k objemu pórové vody), jelikož reprezentuje porozitu bentonitu a také množství pórové vody dostupné pro geochemické reakce (voda také může být v prostoru mezi vrstvami jílových minerálů, kde je pro geochemické reakce nedostupná). Pro geochemický model pórové vody byla v této práci zvolena porozita kompaktovaného bentonitu 41,5 %, což při uvážení hustoty suchého kompaktovaného bentonitu $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ vede k poměru pevné ke kapalné fázi o hodnotě $3,86 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$. V programu PHREEQC byl při výpočtech vždy volen objem vodné fáze 1 litr a z daného poměru pevné ke kapalné fázi bylo následně určeno množství bentonitu, respektive jeho minerálů, dobře rozpustných solí apod.

Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, lze nalézt v sekci 6.1. Přehledně jsou parametry modelu shrnuty výše v Tab. 13.

4.4.3 Výsledky modelování složení pórové vody bentonitu BaM

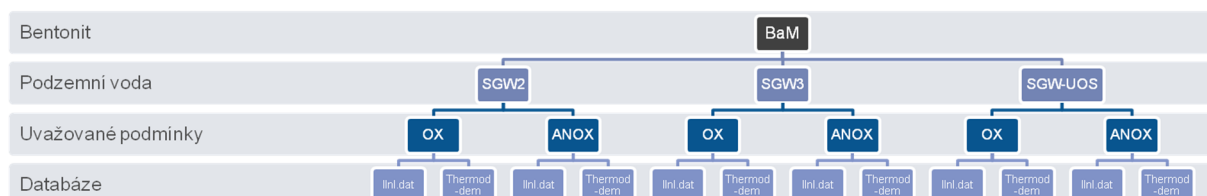
V rámci modelování bylo vypočítáno mnoho verzí chemického složení pórové vody bentonitu BaM s ohledem na uvažované podmínky, výchozí podzemní vody a použité termodynamické databáze.

Pórové vody byly vypočítány pro výchozí podzemní vody SGW-UOS (dílní projekt Korozní produkty) a SGW2 a SGW3 (dílní projekt Geochemie). Pro všechny tři výchozí podzemní vody byly vypočítány bentonitové pórové vody pro dva případy podmínek:

- oxické podmínky (rovnováha s plynnými CO_2 a O_2 za atmosférických podmínek; značeno „OX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,50 \text{ atm}$; $\log P_{\text{O}_2} = -0,68 \text{ atm}$;
- anoxické podmínky (značeno „ANOX“): $\log P_{\text{CO}_2} = -3,33$ (SGW-UOS), $-3,00$ (SGW2) a $-3,50 \text{ atm}$ (SGW3); $P_{\text{O}_2} = 0 \text{ atm}$.

Každý z výše uvedených výpočtů byl navíc proveden jak s termodynamickou databází Thermoddem, využívanou v tomto projektu, tak také s databází LLNL.DAT, která je pro modelování používána v rámci dílního projektu Geochemie (Červinka et al. 2017). Celkově tedy bylo vygenerováno 12 různých složení pórových vod bentonitu BaM, jak je schematicky ilustrováno na Obr. 55.

Výsledným modelovaným pórovým vodám byly přiřazeny názvy (identifikátory) ve tvaru „Podzemní voda–oxické/anoxické podmínky–termodynamická databáze“. Tak například pórová voda založená na podzemní vodě SGW-UOS za anoxických podmínek vypočítaná s použitím databáze Thermoddem je označena jako „SGWUOS-ANOX-TDEM“.

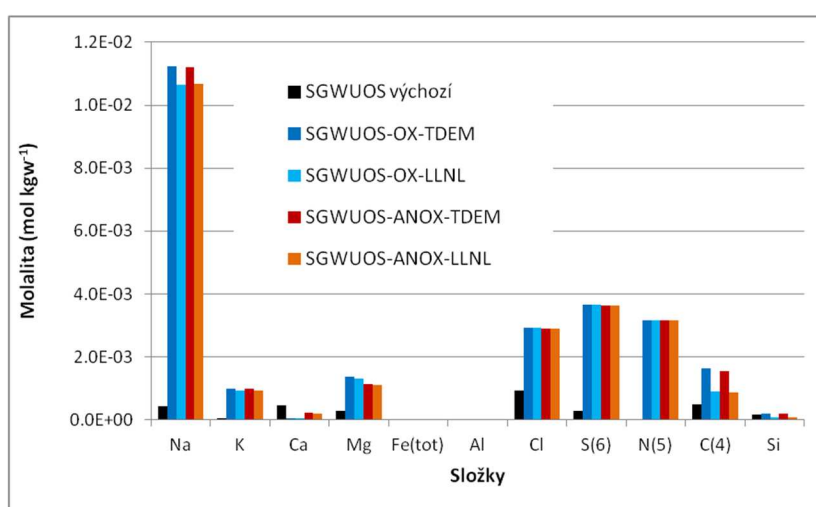


Obr. 55: Schematická ilustrace jednotlivých verzí predikovaných složení pórových vod s ohledem na výchozí podzemní vody, uvažované podmínky a aplikované termodynamické databáze

Výsledné bentonitové pórové vody založené na výchozí podzemní vodě SGW-UOS

Výsledná složení vypočítaných modelových pórových vod bentonitu BaM s uvažováním výchozí podzemní vody SGW-UOS pro oxické i anoxické podmínky jsou obsahem Tab. 14.¹ Koncentrace složek roztoku jsou pak pro jednotlivé podmínky a použité databáze graficky srovnány na Obr. 56.

Jak plyne z Tab. 14 a Obr. 56, vypočítané modelové pórové vody mají pH vždy vyšší než výchozí voda SGW-UOS. Rovněž koncentrace Na⁺, nebo třeba i N(5) a S(6) jsou v pórových vodách výrazně vyšší než v původní SGW-UOS. Rozdíly mezi vodami oxickými (OX) a anoxickými (ANOX) nejsou co do koncentrací složek příliš výrazné, přirozeně tedy až na hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (E_h).



Obr. 56: Výsledná složení pórové vody bentonitu BaM s výchozí podzemní vodou SGW-UOS

Na Durovově (Obr. 57) a Piperově (Obr. 58) diagramu jsou souhrnně ilustrována a porovnána složení jak pórových, tak i výchozích podzemních vod pro všechny tři uvažované podzemní vody (SGW-UOS, SGW2 i SGW3). Výsledky odpovídají výpočtům s databází Thermodem. Na základě těchto diagramů lze konstatovat, že koncentrace hlavních složek a také pH výsledných pórových vod jsou u SGW-UOS, SGW2 i SGW3 velmi podobné až takřka identické – výsledné složení pórových vod je tedy řízeno především efekty kationtové výměny a rozpouštění/srážení pevných látek, než složením výchozí podzemní vody.

Výsledné modelové pórové vody mají oproti výchozím podzemním vodám vždy vyšší koncentraci Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ a NO₃⁻. Anionty NO₃⁻ jsou důsledkem rozpouštění soli Mg(NO₃)₂ obsažené v primární mineralogii bentonitu. Zvýšené koncentrace chloridů jsou zase způsobeny rozpouštěním NaCl.

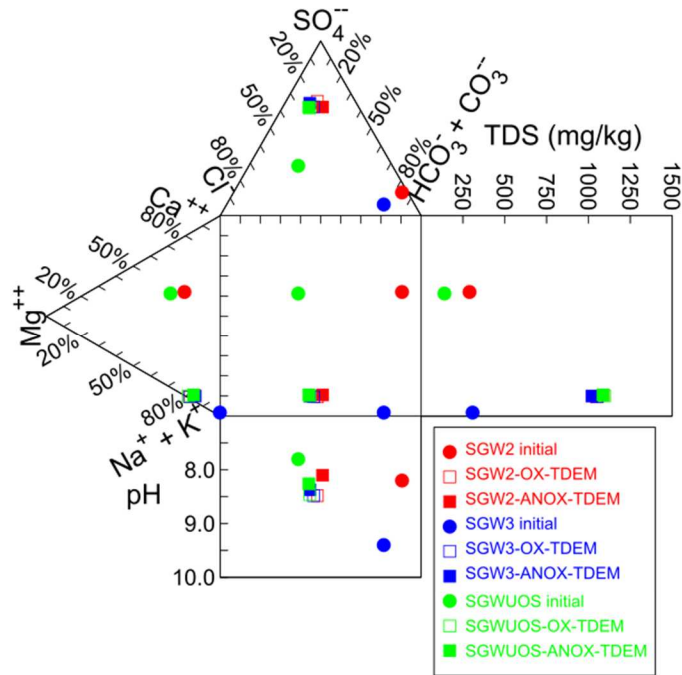
Výsledné pórové vody vypočítané pomocí geochemického modelu vytvořeného v rámci této práce byly dále použity pro následné modelování interakcí v systémech železo/bentonit/voda. Konkrétně se jedná o pórové vody s označením SGWUOS-OX-TDEM a SGWUOS-ANOX-TDEM. Složení těchto vod bylo použito jako výchozí složení kapalné

¹ Složení a další vlastnosti modelovaných pórových vod bentonitu BaM pro podzemní vody SGW2 a SGW3, uvažované v dílčím projektu Geochemie, byly uvedeny v nedávné zprávě Červinky et al. (2017).

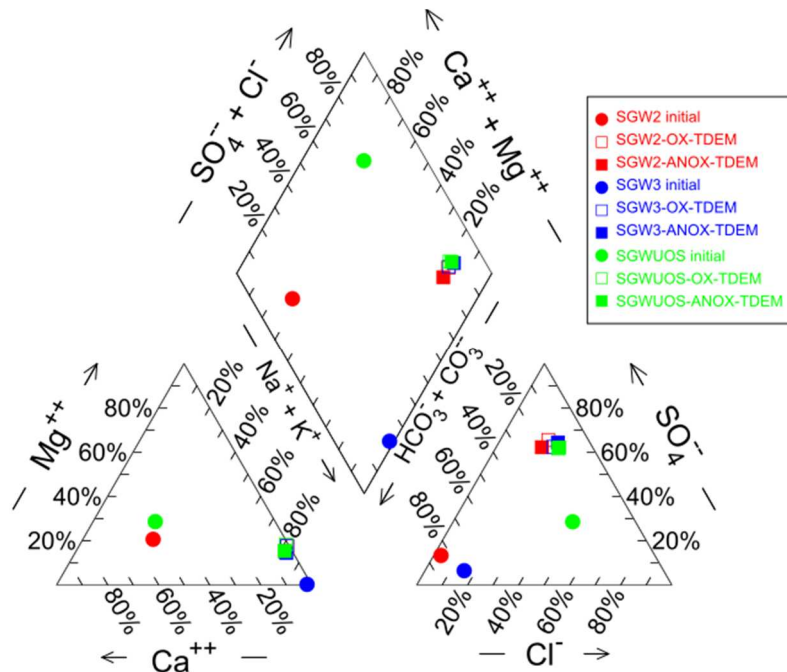
fáze systémů železo/bentonit/voda, jelikož se v modelu předpokládá, že před započítáním koroze železa je bentonit pórovou vodou saturován a je s ní v termodynamické rovnováze, tak jak je to v případě bentonitu BaM a zmíněných pórových vod.

Tab. 14: Vypočítaná chemická složení pórové vody bentonitu BaM a složení iontoměniče pro výchozí podzemní vodu SGW-UOS. „Poměr S/L“ značí poměr pevné ke kapalné fázi

Podmínky		Oxické (OX)			Anoxické (ANOX)	
Databáze		Thermoddem	LLNL.DAT	Thermoddem	LLNL.DAT	
Identifikátor	SGW-UOS výchozí	SGWUOS-OX-TDEM	SGWUOS-OX-LLNL	SGWUOS-ANOX-TDEM	SGWUOS-ANOX-LLNL	
Poměr S/L	kg.l ⁻¹	3,86	3,86	3,86	3,86	
log P _{CO2}	atm	-3,32	-3,50	-3,50	-3,33	
log P _{O2}	atm	–	-0,68	-0,68	-66,38	
T	°C	25	25	25	25	
Iont. síla	mol.l ⁻¹	2,96E-03	1,88E-02	1,78E-02	1,86E-02	
pH		7,80	8,46	8,22	8,26	
E _h	mV	236,64	718,73	733,01	-241,56	
Koncentrace	mol.kgw ⁻¹					
Na		4,45E-04	1,12E-02	1,06E-02	1,12E-02	
K		4,60E-05	9,84E-04	9,34E-04	9,82E-04	
Ca		4,74E-04	6,81E-05	5,78E-05	2,20E-04	
Mg		2,88E-04	1,38E-03	1,33E-03	1,14E-03	
Fe _{tot}		1,79E-06	2,31E-13	3,60E-12	3,60E-07	
Al		3,71E-06	4,20E-08	6,02E-08	2,71E-08	
Cl		9,48E-04	2,93E-03	2,93E-03	2,91E-03	
S(6)		2,88E-04	3,66E-03	3,66E-03	3,64E-03	
N(5)		0,00E+00	3,18E-03	3,18E-03	3,16E-03	
C(4)		4,98E-04	1,64E-03	9,20E-04	1,54E-03	
Si		1,68E-04	1,91E-04	9,66E-05	1,88E-04	
Složení iontoměniče	mol.kgw ⁻¹					
NaX		1,50E-01	2,95E-01	2,96E-01	2,95E-01	
KX		1,31E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	
CaX ₂		2,26E-01	5,88E-02	5,86E-02	1,91E-01	
MgX ₂		6,88E-01	7,83E-01	7,83E-01	6,50E-01	



Obr. 57: Durovův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermoddem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).



Obr. 58: Piperův diagram srovnávající výchozí podzemní a výsledné pórové vody. Výsledky odpovídají aplikaci databáze Thermoddem (zkratka TDEM). Pro účely této práce jsou stěžejní pouze vody SGWUOS (zelené symboly).

4.5 Rovnovážné modelování interakcí v systémech železo/voda a železo/voda/bentonit

V reakčním modelování bývá obvykle doporučováno, aby výpočet termodynamické rovnováhy systému předcházel všem dalším (zejména kinetickým) úvahám. Rovnovážné modelování a jeho výsledky informují o směru a schůdnosti reakčních procesů a fázových přechodů v systému. Navíc také může odhalit případné nedostatky v termodynamické databázi využitě pro modelování nebo jiné fundamentální či výpočetní problémy.

Modelování do stavu termodynamické rovnováhy, na rozdíl od modelování kinetického, nezohledňuje měřítko času. Výsledný rovnovážný stav systému odpovídá stavu, do kterého systém zrelaxuje, bude-li k tomu mít dostatek času (v geochemických procesech obvykle tisíce a více let) a budou-li udrženy uvažované podmínky (především teplota, tlak). Rovnovážný stav neinformuje o vzniku dočasných produktů, metastabilních fází apod., ale určuje výsledný stav systému, ve kterém se budou vyskytovat pouze termodynamicky nejstabilnější pevné fáze (korozní, alterační, popřípadě jiné sekundární minerály).

V rámci rovnovážného modelování v této kapitole byly studovány interakce železa s vodou a vznik následných korozních produktů (odpovídá systému železo/voda), a především interakce v systémech železo/bentonit/voda a vznik následných korozních a alteračních produktů bentonitu. Kód rovnovážného modelu sestaveného v programu PHREEQC je k této zprávě přiložen v části 6.2. Výpočetní procedura rovnovážného modelu je následující:

1. Provedení ekvibrace výchozí podzemní vody SGW-UOS s pevnými fázemi bentonitu BaM, iontoměničem, sekundárními minerály a plyny, čímž je vypočítána bentonitová pórová voda (tento postup byl popsán v části 4.4).
2. Ekvibrace pórové vody s železem, primárními minerálními fázemi bentonitu, iontoměničem a všemi potenciálními sekundárními fázemi – korozními a alteračními produkty a dalšími sekundárními minerály. Přehled všech uvažovaných pevných fází je obsahem Tab. 20. Celkem bylo uvažováno 24 potenciálních sekundárních minerálů. Tyto sekundární minerály byly vybrány především na základě rešerše literatury o modelování korozních produktů. V případě modelování systému železo/voda bez přítomnosti bentonitu byly z minerální sestavy odebrány primární minerály bentonitu BaM, tj. CaMg-montmorillonit, křemen a CaMg-siderit (hořečnatovápenatý siderit).
3. Zápis výsledků do výstupního datového souboru.

V modelu byly rovněž pro zjednodušení přijaty následující předpoklady či metodologické aspekty:

- Anatas, primární minerál bentonitu BaM, nebyl v modelu pro svou nízkou rozpustnost uvažován;
- Primárním minerálům bentonitu BaM, tj. CaMg-montmorillonitu, křemeni a CaMg-sideritu bylo dovoleno pouze rozpouštění, nikoliv srážení;
- Byly uvažovány kationtově výměnné reakce, v rámci zjednodušení modelu však nebyly zahrnuty povrchové komplexace (protonace a deprotonace). Stejný přístup byl použit v modelu pro pórovou vodu;
- Rozpouštění montmorillonitu bylo vyjádřeno rovnicí $\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} = 1,66 \text{Al}^{3+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$ ($\log K = 6,788$), ve které montmorillonit neobsahuje ve svém vzorci výměnné kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} (původní vzorec CaMg-montmorillonitu

v databázi Thermoddem je $\text{Ca}_{0.17}\text{Mg}_{0.34}\text{Al}_{1.66}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Výsledný stechiometrický vzorec montmorillonitu pak není elektricky neutrální. Toto ošetření bylo učiněno z toho důvodu, že efekty kationové výměny na povrchu montmorillonitu jsou již popsány v kódu pomocí iontoměniče (blok EXCHANGER v programu PHREEQC, viz Parkhurst a Appelo (2013)) a jejich zahrnutí ve stechiometrii montmorillonitu a jeho reakcí by znamenalo dvojí, duplicitní popis fenoménu kationové výměny. Tento způsob popisu montmorillonitu a vyhnutí se dvojitěmu popisu kationově výměnných reakcí byl převzat z manuálu k programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo 2013), přičemž hodnota rovnovážné konstanty $\log K = 6,788$ byla vyčíslena za použití předpokladu, že logaritmy termodynamické aktivity kationů Ca^{2+} a Mg^{2+} jsou konstantní a číselně rovny $-4,0$ (Ca^{2+}), resp. $-3,25$ (Mg^{2+}). Tyto aktivity odpovídají rovnovážné rozpustnosti montmorillonitu při 25 °C v pórové vodě SGWUOS-ANOX-TDEM. Takto formulovaná fáze je v dalším textu označována jako „Montmor_KoPr“;

- CaMg-sideritu byla přiřazena stejná termodynamická data ($\log K$ a její teplotní závislost) jako sideritu (FeCO_3) v databázi Thermoddem;
- Fáze $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, která v databázi Thermoddem není obsažena, byla přejata z databáze HATCHES (Bond et al. 1997, HATCHES database website).
- Rovnovážná konstanta ($\log K$) čukanovitu byla převzata z práce Leehe a Wilkina (2010), zatímco reakční entalpie, která v dostupné literatuře nebyla nalezena, byla čukanovitu přisouzena stejná jako pro malachit, což je analogický minerál. Tento předpoklad již dříve použili Ngo et al. (2015).
- Anaerobní koroze železa byla formulována pomocí rovnice $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$. $\log K$ této reakce ($-15,22$) a reakční entalpie ($17,43\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) byly vypočítány na základě příslušné kombinace reakcí obsažených v databázi Thermoddem.

Vyvinutý rovnovážný model bude dle schváleného návrhu modelovacích prací (Gondolli et al. 2016) sloužit jako základ pro tvorbu modelu kinetického (tj. takového, který zohledňuje i časové měřítko probíhajících reakcí).

4.5.1 Rovnovážné modelování v systému železo/voda

Rovnovážné modelování interakcí v systému železo/voda bylo provedeno na principu ekvilibrace $\text{Fe}(\text{s})$ s danou bentonitovou pórovou vodou (SGWUOS-ANOX-TDEM nebo SGWUOS-OX-TDEM) a potenciálními sekundárními minerály (korozními produkty). Počáteční množství železa v systému bylo vždy zvoleno jako $6,91\text{ mol}^2$.

Výsledky rovnovážného modelování interakcí železa s vodou pro případ anoxických podmínek (voda SGWUOS-ANOX-TDEM) pro tři různé teploty (25 , 40 a 70 °C) jsou obsahem Tab. 15. Při všech třech teplotách je dominantním korozním produktem $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Pouze za teploty 70 °C vzniká také velmi nízké množství fylosilikátových korozních produktů chamositu a greenalitu. Při všech teplotách vzniká také menší množství sekundárního minerálu lizarditu.

² Látkové množství železa $6,91\text{ mol}$ odpovídá hmotnostnímu poměru bentonit/železo 10:1 při množství bentonitu $3,86\text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$ a 1 l vody v jeho pórovém prostoru, pokud by v systému byl bentonit přítomen.

Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro anoxické podmínky a tři různé teploty.

Pevná fáze	Změna látkového množství (mol)		
	25 °C	40 °C	70 °C
Fe(s)	-0,81	-0,78	-0,90
Chamosite(Daphnite)	0	0	3,56E-07
Fe(OH) ₂	0,813	0,776	0,904
Greenalite	0	0	4,08E-05
Calcite	0	0	1,22E-04
Dolomite	2,20E-04	1,89E-04	0
Lizardite	9,40E-05	1,44E-04	2,65E-04
pH	11,16	10,75	10,02

K prakticky totožným výsledkům jako v Tab. 15 lze dospět i ve výpočtech, při kterých je v modelu uvažována oxická pórová voda SGWUOS-OX-TDEM, avšak další plynný kyslík (O₂(g)) při ekvilibraci s železem a bentonitem již není dostupný. Obdobnost výsledků spočívá v tom, že množství kyslíku rozpuštěného v pórové vodě SGWUOS-OX-TDEM je vzhledem k množství přítomného pevného železa zanedbatelné a nepostačuje k tomu, aby geochemický vývoj systému doznal viditelných změn oproti podmínkám ryze anoxickým.

Odišné výsledky rovnovážného modelu nastávají v případě, kdy je uvažována oxická pórová voda SGWUOS-OX-TDEM a ve výpočtech je uvažována rovnováha s O₂(g). Výsledky takového oxického rovnovážného modelu pro všechny tři uvažované teploty jsou uvedeny v Tab. 16. V souladu s očekáváním je v případě oxických podmínek převažujícím a nejstabilnějším produktem koroze železa hematit, minerál obsahující trojmocné železo. Korozní produkty na bázi dvojmocného železa se v systému v rovnováze nevyskytují. V nepatrných množstvích vznikají také lizardit a vermikulit – tyto fylosilikáty ovšem neinkorporují železo a nelze je považovat za korozní produkty, viz Tab. 20. Jelikož se jedná o model rovnovážný, není mezi korozními produkty magnetit (je za daných podmínek méně stabilní než hematit).

Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování systému železo/voda ve smyslu rovnovážných množství pevných fází pro oxické podmínky a tři různé teploty.

Pevná fáze	Změna látkového množství (mol)		
	25 °C	40 °C	70 °C
Fe(s)	-6,91	-6,91	-6,91
Hematite	3,455	3,455	3,455
Lizardite	1,88E-06	8,73E-06	2,86E-05
Vermiculite(Na)	3,72E-08	1,42E-07	1,88E-06
pH	8,29	7,94	7,24

4.5.2 Termodynamické vyhodnocení roztoků z dřívějších experimentů zaměřených na interakci železa a podzemní vody

V rámci přípravných prací na modelu pro interakce železa, bentonitu a vody byly pomocí geochemického programu PHREEQC také termodynamicky prošetřeny výsledné roztoky experimentů zaměřených na interakce železo/roztok. Zmiňované experimenty byly provedeny v rámci dřívějšího projektu VaV UOS. Prošetření se týkalo především výpočtů stavu nasycení roztoků vůči potenciálním korozním produktům. Takové výpočty mohou napovědět, které z takových minerálů se v experimentech mohly tvořit jako důsledek koroze železa.

Vytipováno bylo 14 výsledných roztoků, mezi nimiž jsou zastoupeny roztoky z experimentů trvajících 3, 6 i 12 měsíců. E_h roztoků bylo po experimentech měřeno a tyto měřené hodnoty byly využity jako vstupní parametry do výpočtů (E_h roztoků je tak předem určeno a není počítáno programem PHREEQC). Stejně tak bylo využito i měřené pH a koncentrace rozpuštěnců. Koncentrace rozpuštěného železa, Fe_{tot} , byla u některých vzorků pod mezí detekce použité analytické metody. V takových případech byla koncentrace železa ve výpočtech nastavena právě na hodnotu meze detekce ($0,034 \text{ mg.l}^{-1}$). Koncentrace karbonátů nebyly po experimentech stanovovány a ve výpočtech byly nastaveny na hodnotu $55,5 \text{ mg.l}^{-1}$, což odpovídá jejich koncentraci v iniciálním roztoku. Přehled roztoků a jejich složení je uveden v Tab. 17.

Tab. 17: Složení výsledných experimentálních roztoků v rámci projektu VaV UOS.

Vzorek (doba experimentu)	Koncentrace (mg l^{-1})									pH	pe
	Na ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Fe _{tot}	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻		
Výchozí	425	96,2	213	10,5	0	273	1173	657	55,5	7,8	6,17
FE-IZ-03 (0.25 yr)	574	146	197	12	0,034	326	1164	327	55,5	8,1	1,96
FE-IZ-05 (0.25 yr)	472	136	197	15	1,74	281	1166	377	55,5	8,0	2,40
FE-IZ-10 (0.25 yr)	542	148	166	12	0,034	304	1124	300	55,5	8,1	2,97
FE-REF-02 (0.25 yr)	657	144	197	18	2,56	387	1609	509	55,5	7,6	0,10
FE-REF-10 (0.25 yr)	1038	228	318	28	4,36	609	2570	877	55,5	7,6	-1,03
FE1-01-I0.5 (0.5 yr)	1294	212	156	19,2	0,034	597	2153	375	55,5	7,61	4,01
FE1-05-I0.5 (0.5 yr)	1621	273	282	26,1	0,034	804	2749	506	55,5	7,62	4,19
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	1134	206	283	33	3,62	592	2629	610	55,5	7,4	0,81
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	910	170	193	26,1	3,54	478	2090	431	55,5	7,25	1,37
Fe_05-03-I1 (1 yr)	919	144,6	7,4	5,7	0,034	325	1060	85,5	55,5	8,06	2,69
Fe_1-07-I1 (1 yr)	1811	272,6	37,7	21	0,034	809	2540	178	55,5	7,6	2,59
Fe_05-08-R1 (1 yr)	505	102,6	87,9	16,3	1,3	260	1170	172	55,5	7,6	0,39
Fe_1-09-R1 (1 yr)	1325	293,5	97,9	37,9	2,4	660	2930	209	55,5	7,78	0,19

Výpočty speciací roztoků a saturačních indexů minerálů byly v programu PHREEQC provedeny pro teplotu 25 °C a také 90 °C, která odpovídá teplotě experimentů. Saturační indexy³ (*SI*) vybraných relevantních minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých

³ Saturační index lze vypočítat podle vztahu $SI = \log(Q/K)$, kde *Q* je reakční kvocient (někdy také *IAP* – Ion Activity Product) a *K* rovnovážná konstanta rozpouštěcí reakce daného minerálu. Je-li $SI > 0$,

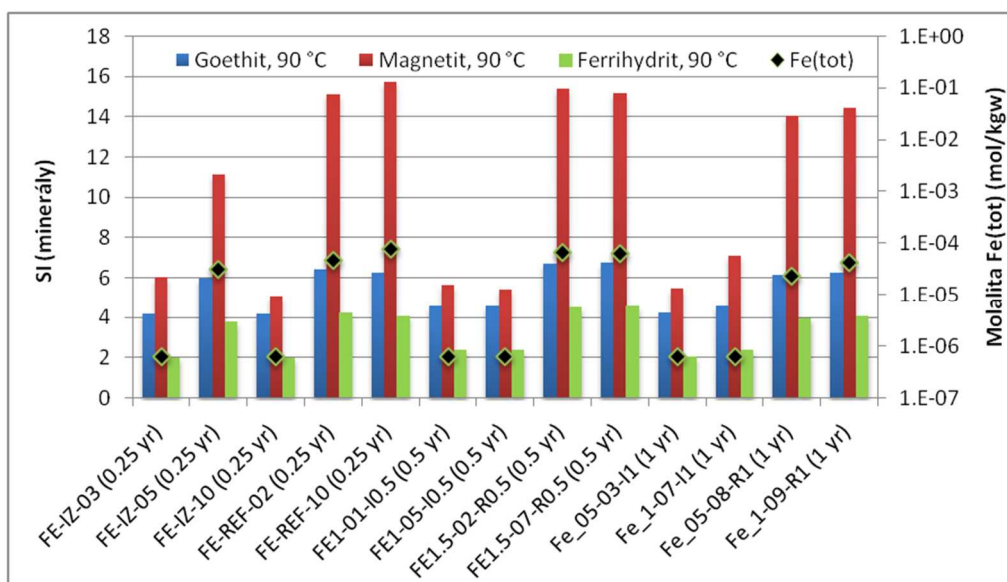
z uvažovaných roztoků (např. E_h , pH, molality Fe^{2+} , Fe^{3+}) při obou teplotách jsou obsahem Tab. 21 na str. 101.

Jak plyne z Tab. 21, minerály, vůči kterým jsou všechny studované roztoky při 25 i 90 °C podsyčeny, jsou $Fe(OH)_2$, čukanovit a až na jednu výjimku také siderit. Tyto minerály tedy podle výpočtů nemají tendenci se v roztocích srážet. V případě sideritu je kladný saturační index u vzorku FE-REF-10 (0.25 yr) při 90 °C způsoben nízkou hodnotou E_h odpovídající redukčním podmínkám a vyšší koncentrací Fe.

Takzvané zelené rzi jsou v roztocích při obou teplotách podsyčeny v případě zelených rzi chloridové (GR(Cl)), karbonátové (GR(CO₃)), siřičitanové (GR(SO₃)) a také síranové (GR(SO₄)). Hydroxidová zelená rez naopak vykazuje kladné hodnoty saturačního indexu ve všech vzorcích při 25 °C a v některých vzorcích i při 90 °C. Karbonátová a síranová zelená rez se podle výpočtů mohou srážet pouze ve vzorku FE-IZ-05 (0.25 yr) při 25 °C.

Studované roztoky jsou naopak při obou teplotách přesycené vůči ferrihydritu, goethitu, lepidokrokitu, magnetitu, hematitu, maghemitu a magnesioferitu. Srážení uvedených minerálů (spolu s hydroxidovou zelenou rzi) je tedy v roztocích termodynamicky schůdné.

Jelikož studované roztoky odpovídají různě době trvání experimentů, mohl by být hypoteticky sledovatelný také vývoj saturačních indexů některých minerálů s ohledem na dobu interakce s kovem. Na Obr. 59 jsou pro ilustraci vykresleny saturační indexy minerálů goethitu, magnetitu a ferrihydritu a celková koncentrace železa Fe(tot) ve všech roztocích při teplotě 90 °C. Vzorky jsou na ose x seřazeny podle doby trvání experimentu (0,25, 0,5 a 1 rok) vzestupně zleva doprava. Hodnoty saturačních indexů však nepoukazují na žádný trend v jejich časovém vývoji.

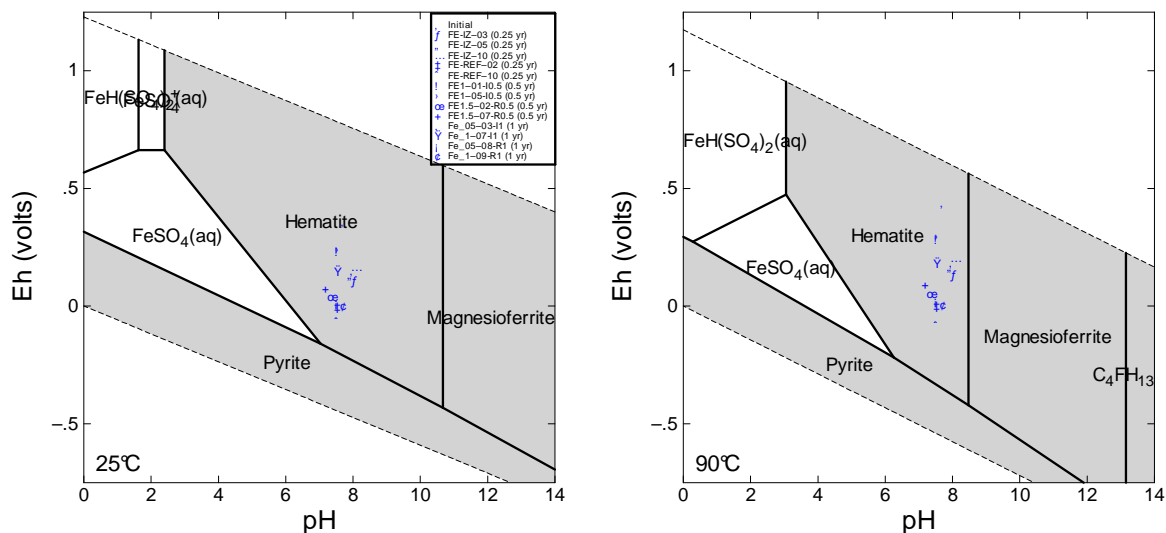


Obr. 59: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů ve výsledných roztocích projektu VAV UOS. Roztoky jsou seřazeny podle doby trvání experimentu

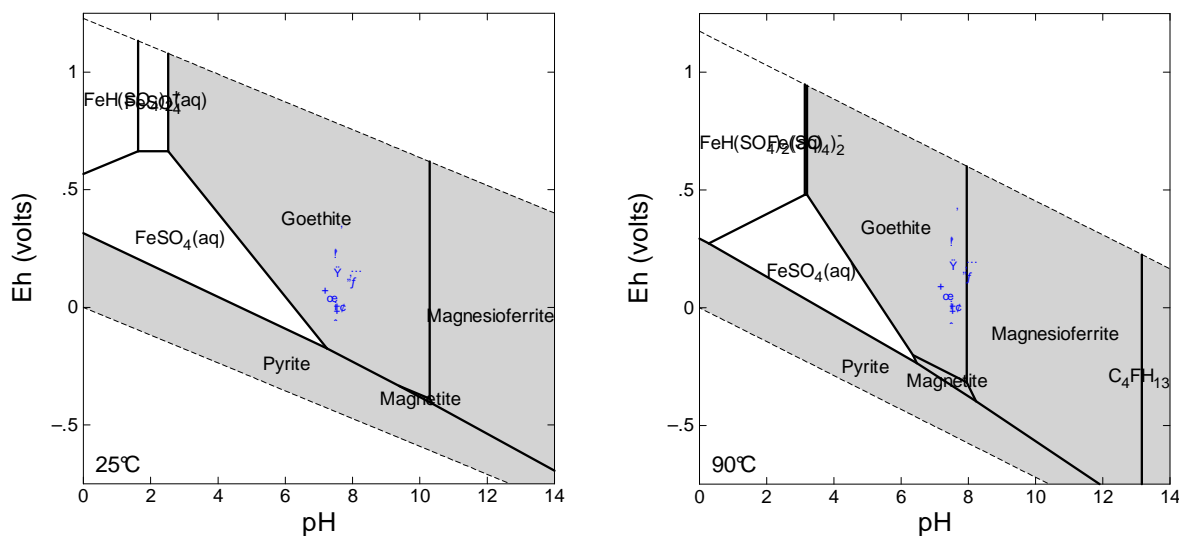
Pro účely porovnání vzájemné stability minerálů obsahujících železo byly v prostředí programu The Geochemist's Workbench (GWB) (Bethke a Yeakel 2015) s aplikací databáze Thermocdem vytvořeny E_h -pH diagramy stability. Do těchto diagramů také byly zaneseny

roztok je vůči danému minerálu přesycen (minerál má tendenci se srážet). $SI = 0$ odpovídá stavu nasycení, zatímco hodnoty $SI < 0$ značí podsyčeni roztoku (minerál se rozpouští).

body odpovídající E_h a pH studovaných roztoků. E_h -pH diagramy byly vytvořeny pro prostředí, které odpovídá složení výchozího roztoku z Tab. 17. Ze stabilitních diagramů Fe-obsahujících minerálů na Obr. 60 je patrné, že nejstabilnějším korozním produktem je ve všech roztocích minerál hematit. Srážení hematitu je však z kinetického pohledu pomalým procesem a lze tak předpokládat, že k němu v roztocích vzhledem ke kratšímu časovému rozsahu experimentů nedocházelo (anebo jen ve velmi omezeném rozsahu). Dle tzv. „Ostwald step principle“ platí, že čím je fáze méně krystalická (tj. více amorfní), tím jednodušeji se bude z kinetického pohledu srážet. Takto vzniklé metastabilní fáze posléze dle termodynamických principů vymizí ve prospěch fází stabilnějších, až nakonec systém dospěje k nejstabilnějšímu minerálu, v našem případě hematitu. Pro odhalení posloupnosti srážení jednotlivých metastabilních fází lze v programu GWB při konstrukci E_h -pH diagramů postupně potlačovat vybrané minerály. Tak například potlačení hematitu v E_h -pH diagramech odhaluje oblast stability druhé nejstabilnější fáze – goethitu, a v některých případech při 90 °C magnesioferritu, jak je ilustrováno na Obr. 61.

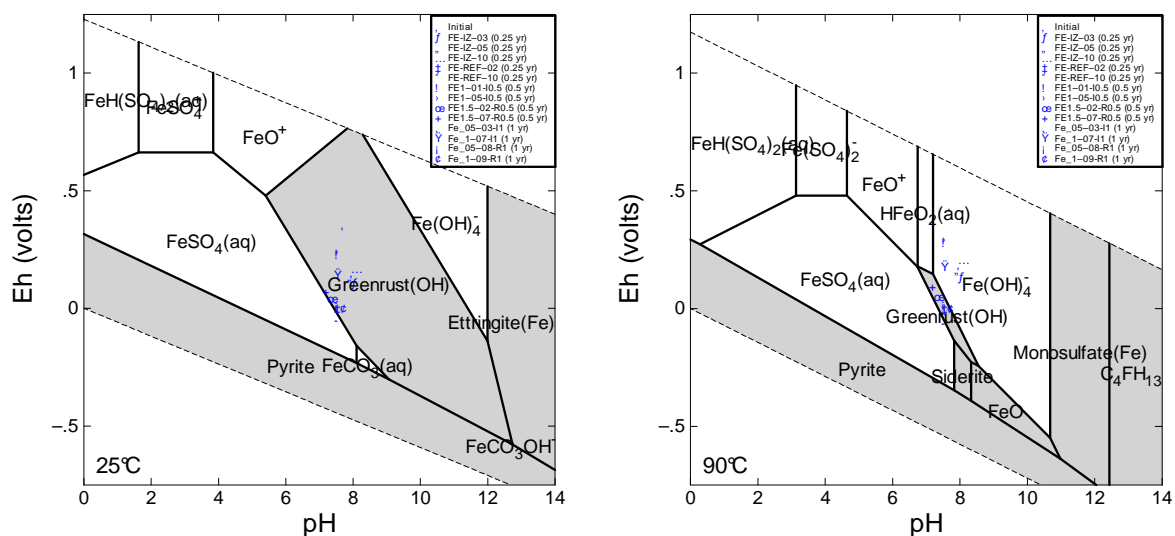


Obr. 60: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ při teplotě 25 °C (vlevo) a 90 °C (vpravo).



Obr. 61: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ s potlačením minerálu hematitu při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo).

Tímto způsobem, tj. postupným potlačováním stabilních fází, lze dospět až k nejméně stabilnímu minerálu, kterým je hydroxidová zelená rez (Greenrust(OH)), jak lze vidět na Obr. 62. Je patrné, že tato fáze je při teplotě 90 °C stabilní (má kladnou hodnotu saturačního indexu) jen v některých ze studovaných roztoků, což dobře souhlasí s výsledky výpočtů saturačních indexů v programu PHREEQC, viz Tab. 21. Zároveň je důležité poznamenat, že pro fáze zelených rzí jsou z pohledu termodynamiky známy rovnovážné konstanty ($\log K$) jen při teplotě 25 °C. Součiny rozpustnosti odpovídající 25 °C tedy byly použity i pro výpočty při 90 °C, což do výpočtů při této teplotě pochopitelně vnáší nejistotu.



Obr. 62: E_h -pH diagramy stability železa pro aktivitu $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$ při teplotě 25 °C (vlevo) 90 °C (vpravo). Potlačeny byly minerály Hematite, Goethite, Lepidocrocite, Maghemite(disordered), Magnesioferrite, Magnetite a Ferrihydrite.

Na základě E_h -pH diagramů a pořadí stability jednotlivých minerálů lze dospět k obecnému odhadu následujícího pořadí pro srážení korozních produktů ve studovaných roztocích při teplotě 90 °C: Greenrust(OH) → Magnetite → Lepidocrocite → Maghemite(disordered) → Magnesioferrite → Goethite → Hematite. Toto pořadí odpovídá pořadí vzrůstající stability uvedených fází.⁴

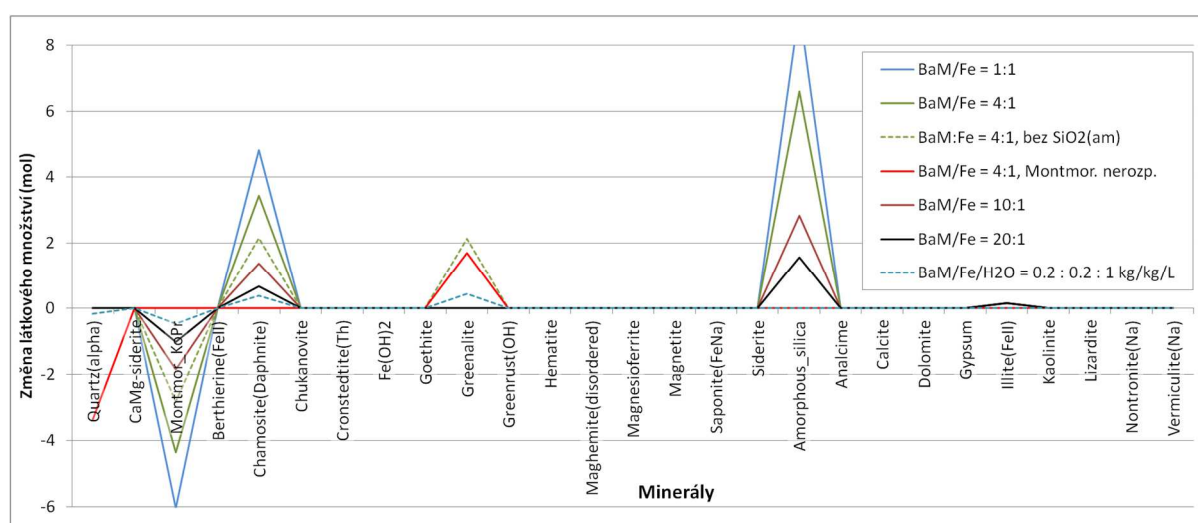
4.5.3 Rovnovážné modelování v systému železo/bentonit/voda

Rovnovážné modelování interakcí v systému železo/bentonit BaM/voda bylo provedeno na principu ekvibrace Fe(s) s minerály bentonitu BaM, iontoměničem, bentonitovou pórovou vodou a potenciálními sekundárními minerály (korozními, alteračními a jinými produkty), které se v systému mohou tvořit. Kód programu PHREEQC pro rovnovážné modelování je přiložen k této zprávě v sekci 6.2.

Jelikož při parametrizaci systému existuje mnoho způsobů, kterak volit podmínky v systému (např. poměr vstupního množství bentonitu a železa, teplota systému nebo výběr

⁴ Toto pořadí však neodpovídá detailně vzrůstajícím hodnotám saturačních indexů z Tab. 21 – je zapotřebí uvést, že pro konstrukci E_h -pH diagramů bylo nutno zvolit univerzální složení roztoku s ohledem na koncentrace rozpuštěnců i samotného rozpuštěného železa. Proto bylo zvoleno složení výchozího experimentálního roztoku a aktivita $[Fe] = 1 \cdot 10^{-5}$, přičemž tyto parametry ne vždy korespondují s koncentracemi v jednotlivých roztocích po experimentech.

sekundárních minerálů) byly v rámci rovnovážného modelování provedeny jednoduché citlivostní analýzy k posouzení vlivu změn těchto parametrů na dosažené výsledky. Vstupní množství jednotlivých fází systému stejně tak jako látková množství železa a minerálů reprezentujících bentonit BaM jsou uvedena v Tab. 18. Stejná tabulka obsahuje i výsledné (rovnovážné) složení roztoků a iontoměniče, jakož i změny látkového množství jednotlivých minerálů pro teplotu 25 °C a anoxické podmínky. Na Obr. 63 jsou pak výsledky rovnovážného modelování graficky zobrazeny ve formě změn látkového množství jednotlivých minerálů (jedná se o rozdíl mezi výsledným rovnovážným a vstupním látkovým množstvím) způsobených interakcí železa, bentonitu BaM a vody. Uvažovány byly různé hmotnostní poměry bentonitu a železa a také dva scénáře týkající se rozpouštění a srážení minerálů, ve kterých je určitým minerálům povoleno nebo zakázáno srážení nebo rozpouštění.



Obr. 63: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro 25 °C a anoxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a různé scénáře pro rozpouštění/srážení minerálů

Z Obr. 63 je patrné, že stěžejními geochemickými pochody v systému za anoxických podmínek jsou (kromě rozpouštění pevného železa) rozpouštění montmorillonitu (na Obr. 63 označen jako „Montmor_KoPr“) za vniku amorfního SiO_2 („Amorphous_silica“), korozního produktu chloritu (chamositu) a v menším množství také Fe^{II} -illitu, což značí, že montmorillonit podléhá částečné illitizaci. To se týká případů, kdy byl hmotnostní poměr bentonitu a železa 1:1, 4:1, 10:1 a 20:1 (množství bentonitu bylo uvažováno vždy 3,86 kg, vody 1 l, měnilo se pouze množství Fe, viz Tab. 18). Čím vyšší je poměr bentonitu a železa, tím je přirozeně rozsah mineralogických změn nižší.

V modelovém scénáři, ve kterém bylo explicitně zakázáno rozpouštění montmorillonitu (scénář „4:1, Montmor. nerozp.“ na Obr. 63), není roztok dotován hliníkem, který by se jinak uvolňoval při jeho rozpouštění. Důsledkem toho není dominantním sráženým korozním produktem chamosit, ale greenalit, jelikož greenalit ve své chemické struktuře na rozdíl od chamositu hliník neobsahuje. V daném scénáři dochází k úplnému rozpuštění přítomného křemene, ale nedochází ke srážení amorfního $\text{SiO}_2(\text{am})$ a Fe^{II} -illitu. Dále vzniká malé množství sekundárního minerálu lizarditu, viz Tab. 18. Jelikož jsou reakce (rozpuštění) montmorillonitu co do rozsahu významné až ze středně- až dlouhodobého hlediska,

potlačení rozpouštění montmorillonitu v tomto scénáři vyhovuje lépe popisu kratších období interakce železa a bentonitu.

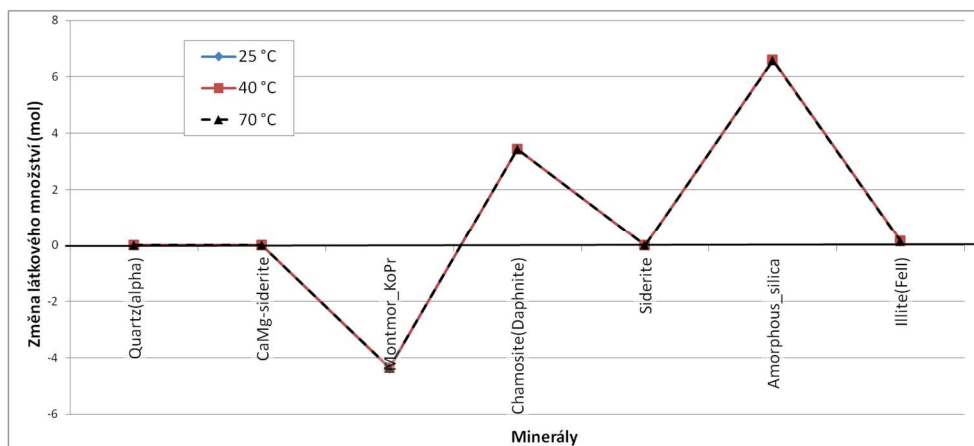
Tab. 18: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů. Výsledky odpovídají teplotě 25 °C.

Hmotnostní poměr bentonit/Fe (případně bentonit/Fe/voda):	1:1	4:1	4:1	4:1	10:1	20:1	0,2 : 0,2 : 1 kg/kg/l
Volba sekundárních minerálů			Bez SiO ₂ (am)	Montmor. nerozp.			
Vstupní složení fází a minerálů:							
$m_{\text{bentonite}}$ (kg)	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	0,2
V_{water} (l)	1	1	1	1	1	1	1
Quartz(alpha) (mol)	3,370	3,370	3,370	0,000	3,370	3,370	0,175
CaMg-siderite (mol)	1,154	1,154	1,154	1,154	1,154	1,154	0,060
Montmor_KoPr (mol)	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	0,479
Fe(s) (mol)	69,12	17,28	17,28	17,28	6,91	3,46	3,58
Výsledné složení vodné fáze (koncentrace uvedeny v mol.kgw⁻¹):							
pH	7,38	6,62	6,68	9,54	6,58	6,59	9,69
pe	-9,8	-8,9	-9,0	-11,5	-8,5	-8,4	-11,5
Na	1,86E-02	1,43E-02	1,47E-02	9,24E-03	1,05E-02	9,81E-03	8,69E-03
K	1,92E-06	6,57E-06	1,60E-05	8,01E-04	9,64E-06	1,04E-05	7,54E-04
Ca	4,74E-04	2,87E-04	3,03E-04	1,21E-04	1,58E-04	1,37E-04	1,08E-04
Mg	2,78E-03	1,65E-03	1,75E-03	6,87E-04	8,95E-04	7,75E-04	6,11E-04
Fe ^{II}	3,72E-04	2,31E-04	2,41E-04	1,31E-06	1,26E-04	1,10E-04	1,53E-06
Fe ^{III}	3,26E-19	6,18E-19	6,28E-19	7,66E-16	1,00E-18	1,44E-18	3,09E-15
Cl	7,70E-03	5,22E-03	5,48E-03	3,43E-03	3,52E-03	3,18E-03	3,20E-03
C(4)	3,85E-04	2,24E-03	1,87E-03	1,46E-04	1,81E-03	1,91E-03	1,25E-04
Si	5,01E-06	5,82E-04	6,87E-04	1,29E-07	1,53E-03	1,77E-03	6,02E-08
Výsledné složení iontoměniče (v mol.kgw⁻¹):							
NaX	3,00E-01	2,99E-01	2,99E-01	2,99E-01	2,98E-01	2,98E-01	2,99E-01
KX	1,56E-04	6,92E-04	1,63E-03	1,30E-01	1,37E-03	1,59E-03	1,30E-01
CaX ₂	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01	1,91E-01
MgX ₂	6,51E-01	6,51E-01	6,51E-01	6,49E-01	6,51E-01	6,51E-01	6,49E-01
FeX ₂	6,28E-02	6,28E-02	6,23E-02	9,30E-05	6,26E-02	6,25E-02	9,30E-05
Změny látkového množství minerálů (v mol):							
Quartz	0	0	0	-3,370	0	0	-1,72E-01
CaMg-siderite	0	0	0	0	0	-2,29E-04	0
Montmor_KoPr	-6,04E+00	-4,36E+00	-2,81E+00	0	-1,86E+00	-1,03E+00	-4,72E-01
Fe(s)	-2,42E+01	-1,73E+01	-1,73E+01	-5,05E+00	-6,91E+00	-3,46E+00	-3,29E+00
Chamosite	4,83E+00	3,44E+00	2,16E+00	1,29E-08	1,36E+00	6,72E-01	3,92E-01
Greenalite	0	0	2,13E+00	1,68E+00	0	0	4,42E-01
Siderite	3,70E-04	8,59E-06	2,78E-04	0	0	0	0
Amorphous_silica	9,13E+00	6,60E+00	0	0	2,82E+00	1,57E+00	0
Dolomite	0,00E+00	0,00E+00	0	7,10E-04	0	0	7,15E-04
Illite(FeII)	1,54E-01	1,53E-01	1,52E-01	0	1,53E-01	1,52E-01	0
Lizardite	0	0	0	3,82E-04	0	0	3,77E-04

V dalším rovnovážném výpočtu, ve kterém bylo explicitně zakázáno srážení sekundárního amorfního SiO_2 (scénář „4:1, bez $\text{SiO}_2(\text{am})$ “ na Obr. 63), byly hlavní korozní produkty chamosit a greenalit, a to ve srovnatelném látkovém množství. Srážel se také Fe^{II} -illit a menší množství sideritu.

Poslední testovací rovnovážný výpočet v rámci anoxických podmínek a $25\text{ }^\circ\text{C}$ byl proveden s poměry bentonitu, železa a vody $0,2 : 0,2 : 1\text{ kg/kg/l}$. Tento poměr použili v geochemickém modelu de Combarieu et al. (2007) a reprezentuje složení systému, ve kterém je výraznější přebytek vody. Z Obr. 63 je patrné, že ve scénář s takovým uspořádáním systému dochází k rozpouštění křemene i montmorillonitu, vzniká srovnatelné množství chamositu a greenalitu, a dále také stopového množství dolomitu a lizarditu.

Výše popsané výsledky se vztahují k výpočtům provedeným při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$. K prošetření vlivu teploty na rozsah a charakter mineralogických změn v korozním systému byly výpočty provedeny také při $40\text{ }^\circ\text{C}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$, což jsou teploty uvažované i v provedených experimentech. Poměr bentonitu a železa byl nastaven fixně na 4:1 a žádné speciální scénáře ve smyslu rozpouštění/srážení minerálů nebyly studovány. Výsledky citlivostní studie na vliv teploty jsou ilustrovány na Obr. 64. Velmi překvapivě se však ukazuje, že při zvýšených teplotách 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$ jsou rovnovážné výsledky co do mineralogických změn velice podobné jako pro $25\text{ }^\circ\text{C}$.



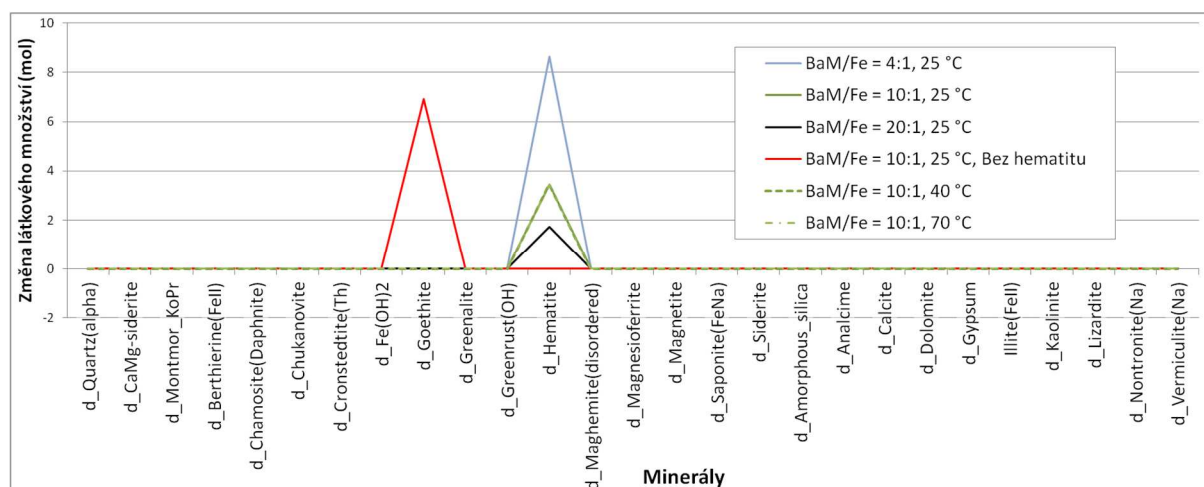
Obr. 64: Výsledky rovnovážného modelování železo/bentonit BaM/voda při 25 , 40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Uvažovány byly anoxické podmínky a poměr bentonitu a železa 4:1. Zobrazeny jsou jen minerály, které podléhají nejvýznamnějším mineralogickým změnám.

Pro účely studia chování systému Fe/bentonit/voda za oxických podmínek byly rovnovážné výpočty provedeny rovněž za podmínek, kdy je vstupní vodou SGWUOS-OX-LLNL a ve výpočtech je zajištěna saturace roztoku vůči plynnému O_2 ($\log P_{\text{O}_2} = -0,68\text{ atm}$). Výsledky rovnovážných výpočtů za oxických podmínek jsou obsahem Tab. 19, graficky jsou pak mineralogické změny zachyceny na Obr. 65.

Tab. 19: Vstupní množství fází a minerálů v systému, výsledné rovnovážné složení roztoků, iontoměniče a výsledná látková množství minerálů oxických podmínek ($\log P_{O_2} = -0,68 \text{ atm}$).

Hmotnostní poměr bentonit/Fe:	4:1	10:1	20:1	10:1	10:1	10:1
Teplota (°C)	25	25	25	25	40	70
Volba sekundárních minerálů				Bez hematitu		
Vstupní množství fází a minerálů:						
$m_{\text{bentonite}}$ (kg)	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86	3,86
V_{water} (l)	1	1	1	1	1	1
Quartz(alpha) (mol)	3,370	3,370	3,370	3,370	3,370	3,370
Dolomite (mol)	0,286	0,286	0,286	0,286	0,286	0,286
Montmor_KoPr (mol)	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256	9,256
Fe(s) (mol)	17,28	6,91	3,46	6,91	6,91	6,91
Výsledné složení vodné fáze (koncentrace uvedeny v mol.kgw⁻¹):						
pH	8,10	8,10	8,10	8,08	7,72	7,05
pe	12,50	12,50	12,50	12,52	11,69	10,28
Na	1,21E-02	1,21E-02	1,21E-02	1,26E-02	1,29E-02	1,43E-02
K	1,07E-03	1,07E-03	1,07E-03	1,11E-03	1,23E-03	1,59E-03
Ca	8,09E-05	8,09E-05	8,09E-05	8,75E-05	8,16E-05	8,49E-05
Mg	1,63E-03	1,63E-03	1,63E-03	1,76E-03	1,63E-03	1,68E-03
Fe^{II}	1,53E-23	1,53E-23	1,53E-23	3,82E-23	1,34E-22	7,12E-21
Fe^{III}	7,30E-14	7,30E-14	7,30E-14	1,77E-13	1,87E-13	1,10E-12
Cl	2,93E-03	2,93E-03	2,93E-03	3,12E-03	2,93E-03	2,93E-03
C(4)	3,18E-03	3,18E-03	3,18E-03	3,12E-03	4,17E-03	6,79E-03
Si	2,09E-04	2,09E-04	2,09E-04	2,13E-04	2,79E-04	5,68E-04
Výsledné složení iontoměniče (v mol.kgw⁻¹):						
NaX	2,94E-01	2,94E-01	2,94E-01	2,95E-01	2,93E-01	2,92E-01
KX	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,30E-01	1,29E-01
CaX₂	5,96E-02	5,96E-02	5,96E-02	5,94E-02	6,02E-02	6,16E-02
MgX₂	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,83E-01	7,82E-01
FeX₂	1,03E-21	1,03E-21	1,03E-21	2,53E-21	1,11E-20	7,18E-19
Změny látkového množství minerálů (v mol):						
Quartz(alpha)	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	-4,76E-04	-1,05E-03
Dolomite	-7,70E-04	-7,70E-04	-7,70E-04	-6,39E-04	-1,50E-03	-3,09E-03
Montmor_KoPr	-2,33E-04	-2,33E-04	-2,33E-04	-1,92E-04	-2,39E-04	-5,41E-04
Fe(s)	-1,73E+01	-6,91E+00	-3,46E+00	-6,91E+00	-6,91E+00	-6,91E+00
Goethite	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,91E+00	0,00E+00	0,00E+00
Hematite	8,64E+00	3,46E+00	1,73E+00	0,00E+00	3,46E+00	3,46E+00
Kaolinite	9,41E-05	9,41E-05	9,41E-05	7,63E-05	0,00E+00	0,00E+00
Vermiculite(Na)	2,31E-04	2,31E-04	2,31E-04	1,94E-04	4,61E-04	1,05E-03

Oproti výsledkům za anoxických podmínek jsou mineralogické změny v systému železo/bentonit/voda v rovnováze za podmínek oxických poměrně méně rozmanité. Jediným produktem koroze železa je v rovnováze hematit. Hematit je tedy nejstabilnějším Fe-minerálem za daných podmínek. Pokud se ve výpočtu explicitně zakáže srážení hematitu, je korozním produktem (a zároveň druhým nejstabilnějším Fe-minerálem) goethit. Toto pořadí stability souhlasí se sekvencí stability Fe-minerálů, která byla odvozena již v části 4.5.2. Z dalších sekundárních minerálů pak v systému vznikají v malých látkových množstvích kaolinit a vermikulit, což ale nejsou minerály obsahující železo. Díky nízkému obsahu dvojmocného železa za oxických podmínek nevznikají Fe^{II}-inkorporující korozní produkty jako chamosit, greenalit nebo Fe^{II}-illit. Rozpuštění montmorillonitu, křemene a dolomitu⁵ probíhá za oxických podmínek jen ve velmi omezeném rozsahu.



Obr. 65: Výsledky rovnovážného modelování v systému železo/bentonit BaM/voda pro oxické podmínky. Uvažovány byly různé poměry hmotností bentonitu a železa a pro jeden z těchto poměrů (10:1) také různé teploty

Co se vlivu teploty na mineralogické změny týče, je pozorován stejný jev jako v modelování za anoxických podmínek, a sice že za teplot 40 a 70 °C jsou výsledky prakticky totožné (viz Obr. 65) jako za teploty 25 °C.

4.5.4 Shrnutí výsledků rovnovážného modelování a jejich diskuze

Na základě výsledků rovnovážného geochemického modelování v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda prezentovaných v této kapitole lze učinit následující závěry:

- V systému Fe/voda je za anoxických podmínek dominantním rovnovážným (a tedy termodynamicky nejstabilnějším) korozním produktem Fe(OH)₂, zatímco za podmínek oxických (roztoky satureny O₂) je jediným korozním produktem hematit. Za anoxických podmínek při vyšší teplotě (70 °C) se v rovnováze nacházejí v malých množstvích také chamosit a greenalit.
- V systému Fe/bentonit/voda za anoxických podmínek byl ve většině výpočetních scénářů v rovnováze dominantním korozním produktem chlorit (chamosit). Dalším korozním produktem je Fe^{II}-illit. V některých scénářích (např. pokud není uvažováno

⁵ Dolomit zde hraje úlohu primárního minerálu bentonitu BaM, jelikož právě na dolomit se v modelu pórové vody (kap. 4.4) za oxických podmínek transformuje CaMg-siderit iniciálně přítomný v BaM.

rozpuštění montmorillonitu) je významným korozním produktem greenalit. Za oxických podmínek je v systému v rovnováze jediným korozním produktem hematit.

- V rovnováze byly často přítomny v malých množstvích fylosilikátové minerály lizardit nebo vermikulit.
- Vliv teploty (v rozmezí 25-70 °C) na dosažené rovnovážné výsledky se na základě citlivostní analýzy jeví jako zanedbatelný. Tomuto fenoménu ještě bude věnována pozornost v dalších fázích modelovacích prací v rámci tohoto projektu.
- Počet novotvořených fází je v rovnovážném stavu (za jakýchkoliv podmínek) relativně omezený vzhledem k tomu, že v modelu bylo potenciální srážení povoleno 24 sekundárním minerálům, viz Tab. 20.
- Presentované výsledky rovnovážného modelování jsou po kvalitativní stránce ve velmi dobré shodě s výsledky zahraničních studií. Ryze rovnovážné modelování je sice studováno jen v práci Herberta et al. (2011), ovšem o rovnovážných stavech systémů hovoří také výsledky kinetických studií, uváží-li se, že složení systémů odpovídající delší době interakce železa a bentonitu odpovídají více či méně složením rovnovážným. Zahraniční literární modelovací studie uvádějí často jako hlavní korozní produkty chlorit a greenalit, které byly určeny i v této práci. Navíc se také často jako korozní produkty v modelování vyskytují magnetit, berthierin nebo Fe-saponit, tedy minerály, které se ve zde prezentovaném modelu nesrážely. Vzhledem k termodynamické stabilitě ale není vyloučeno, že dané minerály jsou vůči rovnovážným korozním produktům metastabilní a v systémech budou vznikat „dočasně“. Toto by mělo být odhaleno v rámci modelování kinetického, které bude předmětem následující kapitoly této zprávy.
- Pokládáme za důležité připomenout, že rovnovážné modelování a jeho výsledky musejí být ve vztahu k empirickým a experimentálním pozorováním brány s dostatečnou rezervou, jelikož v rovnovážném modelu nejsou vystiženy kinetické ani transportní jevy, jakož ani např. efekty pasivace kovu.

4.6 Kinetické modelování

Kinetické modelování, na rozdíl od modelování rovnovážného, je s to popsat mineralogický a geochemický vývoj interakcí železa a bentonitu v čase. Kinetický model je v době odevzdání předkládané průběžné zprávy ve stadiu vývoje a testovacích výpočtů, a proto v této kapitole není prezentována rozsáhlejší výpočetní studie a její výsledky. Vývoj modelu kinetického probíhá v prostředí programu PHREEQC na základě modelu rovnovážného tím, že je model rozšiřován o soubor kinetických rovnic pro minerály a další nezbytné aspekty.

Pro vyjádření rychlostních rovnic rozpouštění/srážení minerálů je uvažován široce používaný Lasagův formalismus (Palandri a Kharaka 2004), který má tvar:

$$r_m = k_m A_m M_m n_m \left(1 - \frac{Q_m}{K_m}\right) \quad 4.2.$$

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

Kladné hodnoty reakční rychlosti odpovídají rozpouštění, zatímco záporné hodnoty odpovídají srážení daného minerálu. Kinetické parametry (rychlostní konstanty) jednotlivých minerálů byly převzaty z rozsáhlé kompilace Palandriho a Kharaky (2004) nebo z práce Martyho et al. (2015).

Jedny z největších zdrojů nejistot v kinetickém modelování jsou specifické povrchy minerálů, především kvůli své obtížné kvantifikovatelnosti. Použití různých hodnot specifických povrchů pro minerály může vést k odlišným výsledkům kinetického modelování, jak ukázal např. Savage et al. (2010). Pro modelování v této práci byly pro dané minerály specifické povrchy pečlivě vybrány na základě informací a doporučení v literatuře (např. Wilson et al. 2015). Volbě specifických povrchů bude také věnována během modelování pozornost ve formě citlivostní studie. Další nejistotou v kinetickém modelování je např. rychlost koroze železa, přesněji železného prášku.

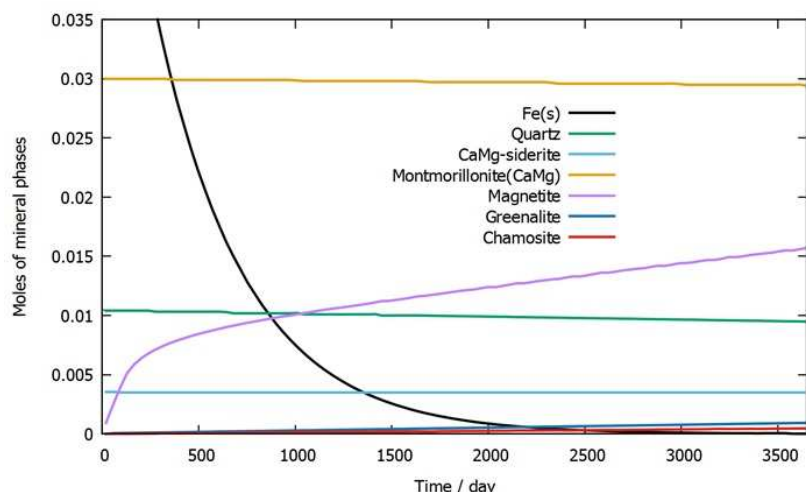
Předpokládá se, že budou provedeny také validace kinetického modelu, a to prostřednictvím reprodukce výsledků literárních studií, které byly dosaženy obdobnou výpočetní technikou (např. Ngo et al. 2015 nebo de Combarieu et al. 2007).

Prostřednictvím kinetického modelování je sledován vznik a vzájemná alterace korozních produktů železa a dalších minerálů, z nichž mnoho má statut metastabilních fází (např. magnetit), a potenciálně takto přispět k lepší představě o geochemickém vývoji uvažovaného systému jak v krátkodobém měřítku odpovídajícím délce korozních experimentů, tak v měřítku dlouhodobém ve smyslu predikce výsledků do časových horizontů nedosažitelných v rámci laboratorních experimentů.

4.6.1 Předběžné testovací výsledky kinetického modelování interakcí železa, bentonitu a vody

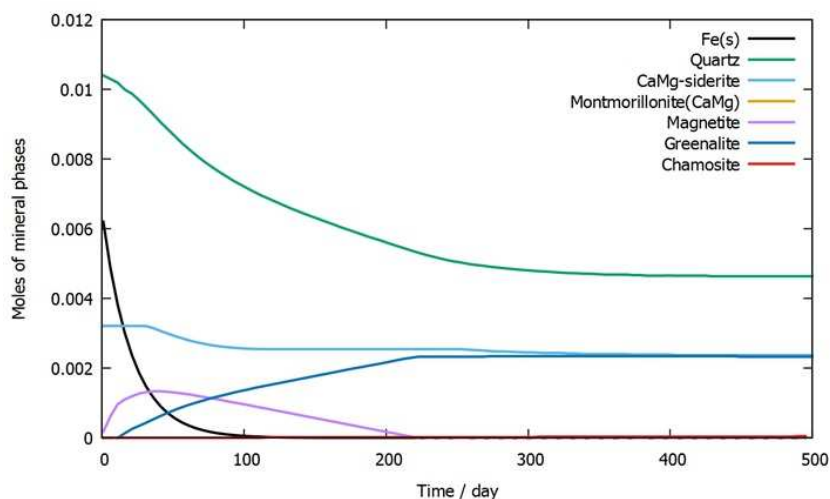
V této podkapitole jsou prezentovány předběžné testovací výpočty vyvíjeného kinetického modelu pro interakce v systému železo/bentonit/voda. Parametry systému v testovacích výpočtech nereprezentují ve všech bodech detailně zkoumaný systém práškového železa, bentonitu BaM a příslušné pórové vody; tak například v kinetickém modelu zatím nebyly zahrnuty efekty kationtové výměny a nebylo definitivně rozhodnuto, které z dostupných kinetických parametrů budou pro určité minerální fáze použity. Právě formou testovacích výpočtů se hledají argumenty pro optimální volbu konstrukce modelu a jeho parametrů.

Na Obr. 66 a Obr. 67 jsou zobrazeny vybrané výsledky z testovacích kinetických výpočtů. Obr. 66 pojednává o časovém vývoji mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 $\mu\text{m}\cdot\text{rok}^{-1}$ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v horizontu jednoho roku. Ač se jedná o pouze testovací výpočet kinetického modelu, ve kterém jsou rysy reálného uvažovaného systému načrtnuty jen zevrubně, lze sledovat korespondenci mezi výsledky rovnovážného modelování z předchozí kapitoly a předpokládanými chemickými cestami, které k němu vedou. V takto definovaném systému dojde k úplnému rozpouštění pevného železa během zhruba 2500 dní, přičemž rozpouštění křemene a montmorillonitu je spíše pozvolné. Dominantním korozním produktem je v zobrazeném časovém rozsahu magnetit, ovšem s přibývajícím časem simulace je patrný vývin dalších korozních produktů greenalitu a chamositu. Lze předpokládat, že ještě v delším časovém období simulace by dominanci převzali právě posledně jmenované minerály.



Obr. 66: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 25 °C, korozní rychlosti železa 10 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostnímu poměru bentonit/Fe 4:1 v časovém horizontu 10 roků

Na Obr. 67 je ilustrován kinetický vývoj systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek, tentokrát ale při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní. Pevné železo je vzhledem k jeho menšímu iniciálnímu množství spotřebováno podstatně dříve než v prvním případě, přičemž magnetit, zprvu jako hlavní korozní produkt, se po prvních desítkách dní simulace začne rozpouštět ve prospěch greenalitu. Na konci simulace lze opět pozorovat velmi pozvolné srážení chloritu (chamositu), který byl rovnovážným modelem identifikován jako jeden z hlavních korozních produktů.



Obr. 67: Výsledky testovacích výpočtů kinetického vývoje mineralogie v obecném systému železo/bentonit/voda za anoxických podmínek při 90 °C, korozní rychlosti Fe 1 $\mu\text{m.rok}^{-1}$ a hmotnostním poměru bentonit/Fe 30:1 v časovém horizontu 500 dní

Z uvedených výsledků plyne dvojnásobný závěr, a sice že ačkoliv se jednalo pouze o testovací výpočty, bylo dosaženo velmi dobré shody s rovnovážnými výsledky a s představami, které pochody k nim vedou, a také že různou volbou parametrů systému (např. korozní rychlost Fe, teplota nebo poměru hmotností bentonitu a Fe) lze dospět k odlišnému časovému vývoji korozních produktů, jako tomu je např. v případě magnetitu.

Kinetický model bude dále rozpracován ve smyslu zpřesnění a optimalizace použitých modelových parametrů při současném zachování robustnosti modelu. Některé modelové parametry mohou být zvoleny také na základě výsledků a poznatků ze souběžně prováděných korozních experimentů. Následně pak také bude zhodnocena shoda mezi experimentálními a modelovacími výsledky.

4.7 Závěr

V rámci modelování byla v této průběžné zprávě nejprve prezentována rozsáhlejší rešerše literárních studií týkající se dané problematiky. Provedená rešerše mimo jiné slouží k relevantnímu výběru parametrů modelu na interakce železa s bentonitem, jako je např. sestava uvažovaných sekundárních minerálů nebo hmotnosti jednotlivých komponent systému (bentonitu, železa a vody). Provedené výpočetní studie jsou v souladu s jejich průběhem definovaným v dřívější zprávě Gondolli et al. (2016): bylo realizováno rovnovážné modelování v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda, přičemž výsledky těchto modelovacích úloh jsou shrnuty v kapitole 4.5. Posléze byly započaty práce na kinetickém modelu interakcí v systémech železo/voda a železo/bentonit/voda. Prvotní testovací výpočty byly prezentovány v kapitole 4.6. Mimo to byl sestaven geochemický model pro pórové vody bentonitu BaM, s jehož pomocí byly vypočítány rovnovážné bentonitové pórové vody tohoto bentonitového materiálu, a to i s přesahem do souběžně probíhajícího dílčího projektu Geochemie (viz kapitola 4.4). Zevrubně lze dosavadní modelovací výsledky shrnout tak, že za předpokládaných anoxických podmínek je v modelových výpočtech v dlouhodobé perspektivě dominantním korozním produktem chlorit (chamosit) a v některých případech i greenalit. Vezme-li se v úvahu také kinetické hledisko vývoje systémů, dominantním, avšak z termodynamického pohledu metastabilním korozním produktem byl v simulacích magnetit. Zanedbat nelze ani to, že ve výsledných složeních systémů byla předpovězena také přítomnost Fe^{II}-illitu.

Další fáze modelovacích prací bude zahrnovat dokončení kinetického modelu, jeho porovnání s výsledky literárních modelů a také s výsledky souběžně probíhajících korozních experimentů probíhajících v laboratořích ÚJV Řež. Následně bude přistoupeno k vývoji modelu transportního, který bude zohledňovat a transportní měřítko jevů probíhajících v systému železo/bentonit/voda.

5 Literatura

- AZOULAY I., RÉMAZEILLES C., REFAIT PH. (2012): Determination of standard Gibbs free energy of formation of chukanovite and Pourbaix diagrams of iron in carbonated media. – *Corrosion Science*, 58, 229–236.
- BETHKE, C. M., YEAKEL, S. (2015): *The Geochemist's Workbench, Release 10.0. GWB Essentials Guide.* – Aqueous solution, LLC, Champaign, Illinois, USA.
- BILDSTEIN O., TROTIGNON L., PERRONNETT M., JULLIEN M. (2006): Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 31, 618–625.
- BLANC, P., LASSIN, A., PIANTONE, P., AZAROUAL, M., JACQUEMET, N., FABBRI, A., GAUCHER, E.C., (2012): Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. – *Appl. Geochem.*, 27, 2107–2116.
- BOND, K. A., HEATH, T. G., TWEED, C. J. (1997): HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies. – Nirex Report NSS/R379.
- BRADBURY, M. H., BAEYENS, B. (2002): Porewater chemismy in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physicochemical characterisation and geochemici modelling. PSI report 02-10. – Paul Scherrer Institut (PSI). Switzerland.
- CURTI, E. (2011): Comparison of Bentonite Pore Water calculations carried out with conventional and novel models (AN-44-11-18). – Paul Scherrer Institut (PSI). Switzerland.
- ČERVINKA R. (2014): Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem. – Certifikovaná metodika, ÚJV Řež, a. s., SÚJB/ONRV/15452/2014, 9 str.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J. (2015): „Projekt UOS č. 14E1054“ – Modelování pórové vody kompaktovaného bentonitu BaM. Revize 1. – Zpráva č. 14407, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2016): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. Technická zpráva č. 41/2016. – SÚRAO, Praha.
- ČERVINKA, R., HANULÁKOVÁ, D. (2013): Laboratorní výzkum tlumících, výplňových a konstrukčních materiálů. Geochemické modelování – bentonitová pórová voda (Závěrečná zpráva řešení podetapy 4.2 projektu TIP FR-TI1/362). – Zpráva č. 14269, ÚJV Řež, a. s., Řež.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J., KLAJMON M., TOMÁŠOVÁ, Z., RUKAVIČKOVÁ, L., ŘIHOŠEK, J., PACHEROVÁ, P., ZEMAN, J., VENCELIDES, Z. (2017): Chování horninového prostředí/Příprava geochemického modelu úložiště – Definice vstupních dat a příprava modelů (průběžná zpráva). Technická zpráva č. 125/2017. – SÚRAO, Praha.
- DE COMBARIEU, G., BARBOUX P., MINET Y. (2007): Iron corrosion in Callovo-Oxfordian argillite: From experiments to thermodynamic/kinetic modelling. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 32, 346–358.
- GAINES, G.L., THOMAS, H.C. (1953): Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamic of exchange adsorption. *J. Chem. Phys.* 21, 714–718.
- GAUDIN A., BARTIER D., TRUCHTE L., TINSEAU E., FOCT E., DYJA V., MAILLET A., BEAUFORT D. (2013): First corrosion stages in Tournemire claystone/steel interaction: In situ experiment and modelling approach. – *Applied Clay Science*, 83-84, 457–468.
- GÉRARD F., CLÉMENT A., FRITZ B. (1998): Numerical validation of a Eulerian hydrochemical code using a 1D multisolute mass transport systém involving heterogeneous kinetically controlled reactions. – *Journal of Contaminant Hydrology*, 30, 201–216.
- GONDOLLI J., DOBREV D., KAŠPAR V., KLAJMON M., STOULIL J. (2016): Chování UOS pro VJP a RAO / Korozní produkty – Věcný a časový harmonogram prací řešerše korozních a

- alteračních procesů na rozhraní železo-jíl. Technická zpráva číslo 61/2016. – SÚRAO, Praha.
- HATCHES database website, <http://www.hatches-database.com/>, accessed on 10 August 2016.
- HERBERT, H.-J., KASBOHM J., LAN N. T., THAO H. T. M., XIE M. (2011): Fe-Bentonite: Experiments and modelling of the interactions of bentonites with iron. – Report GRS-295. Dostupné online: https://www.grs.de/sites/default/files/pdf/GRS-295_0.pdf
- HUNTER F., BATE F., HEATH T., HOCH A. (2007): Geochemical investigation of iron transport into bentonite as steel corrodes. – SKB Technical Report TR-07-09. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- KUMPULAINEN S., KIVIRANTA L., CARLSSON T., MUURINEN A., SVENSSON D., SASAMOTO H., YUI M., WERSIN P., ROSCH D. (2010): Long-term alteration of bentonite in the presence of metallic iron. – SKB report R-10-52. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- LEE, T. R., WILKIN, R. T. (2010): Iron hydroxy carbonate formation in zerovalent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability. – J. Cont. Hydrol., 116, 47–57.
- LICHTNER, P. C., CAREY, J. W. (2006): Incorporating solid solutions in reactive transport equations using a kinetic discrete-composition approach. – Geochimica and Cosmochimica Acta, 70, 1687–1699.
- LU C., SAMPER J., FRITZ B., CLEMENT A., MONTENEGRO L. (2011): Interactions of corrosion products and bentonite: An extended multicomponent reactive transport model. – Physics and Chemistry of the Earth, 36, 1661–1668.
- MARTY N. C. M., FRITZ B., CLÉMENT A., MICHAU N. (2010): Modelling the long term alteration of the engineered bentonite barrier in an underground radioactive waste repository. – Applied Clay Science, 47, 82–90.
- MARTY, N. C. M., CLARET, F., LASSIN, A., TREMOSA, J., BLANC, P., MADÉ, B., GIFFAUT, E., COCHEPIN, B., AND TOURNASSAT, C. (2015): A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. – Applied Geochemistry, 55, 108–118.
- MONTES-H, G., MARTY, N., FRITZ, B., CLEMENT, A., MICHAU, N. (2005): Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement. – Applied Clay Science, 30, 181–198.
- NGO V. V., DELALANDE M., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2014): Coupled transport-reaction modeling of the long-term interaction between iron, bentonite and Callovo-Oxfordian claystone in radioactive waste confinement systems. – Applied Clay Science, 101, 430–443.
- NGO V. V., CLÉMENT A., MICHAU N., FRITZ B. (2015): Kinetic modeling of interactions between iron, clay and water: Comparison with data from batch experiments. – Applied Geochemistry, 53, 13–26.
- PALANDRI J. L., KHARAKA Y. K. (2004): A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. – USGS Open File Report 2004–1068.
- PEÑA J., TORRES E., TURRERO M. J., ESCRIBANO A., MARTÍN P. L. (2008): Kinetic modelling of the attenuation of carbon steel canister corrosion due to diffusive transport through corrosion product layers. – Corrosion Science, 50, 2197–2204.
- PARKHURST D. L., APPELO C. A. J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport,

- and inverse geochemical calculations. – U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chapter A43, 497 p., dostupné na <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- SAMPER J., LU C., MONTENEGRO L. (2008): Reactive transport model of interactions of corrosion products and bentonite. – *Physics and Chemistry of the Earth*, 33, S306–S316.
- SAMPER J., XU T., YANG C. (2009): A sequential partly iterative approach for multicomponent reactive transport with CORE2D. – *Computers & Geosciences*, 13, 301.
- SAMPER J., NAVES A., MONTENEGRO L., MON A. (2016): Reactive transport modelling of the long-term interactions of corrosion products and compacted bentonite in a HLW repository in granite: Uncertainties and relevance for performance assessment. – *Applied Geochemistry*, 67, 42–51.
- SAVAGE D., WATSON C., BENBOW S., WILSON J. (2010): Modelling iron-bentonite interactions. – *Applied Clay Science*, 47, 91–98.
- STEEFEL, C. I. (2001): CRUNCH: Software for modeling multicomponent, multidimensional reactive transport (User's guide). – Lawrence Livermore National Lab. report UCRL-MA-143182, Livermore, California, USA.
- TORRES, E. (2011): Geochemical processes at the C-steel/bentonite interface in a deep geological repository: Experimental approach and modeling (PhD dissertation). – *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, Universidad Complutense de Madrid, p. 450.
- WERSIN P. (2003): Geochemical modelling of bentonite porewater in high-level waste repositories. – *J. Contam. Hydrol.* 61, 405–422.
- WERSIN P., CURTI E., APPELO C.A.J. (2004): Modelling bentonite–water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. – *Appl. Clay Sci.* 26, 249-257.
- WERSIN P., BIRGERSSON M., OLSSON S., KARNLAND O., SNELLMAN M. (2008): Impact of corrosion-derived iron on the bentonite buffer within the KBS-3H disposal concept. The Olkiluoto site as case study. – SKB report R-08-34. Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- WILSON, J., SAVAGE, D., CUADROS, J., SHIBATA, M., VALA RAGNARSDOTTIR, K. (2006a): The effect of iron on montmorillonite stability. (I) Background and thermodynamic considerations. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 306–322.
- WILSON, J., CRESSEY, G., CRESSEY, B., CUADROS, J., VALA RAGNARSDOTTIR, K., SAVAGE, D., SHIBATA, M. (2006b): The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 323–336.
- WILSON J. C., BENBOW S., SASAMOTO H., SAVAGE D., WATSON C. (2015): Thermodynamic and fully-coupled reactive transport models of a steel-bentonite interface. – *Applied Geochemistry*, 61, 10–28.

6 Přílohy

6.1 Kód geochemického modelu pórové vody bentonitu BaM sestavený v programu PHREEQC, verzi 3

- **Bentonite_porewater.phr**

```

# -----
DATABASE C:\phreeqc\database\phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# 2017-04-20 LLNL.DAT
# -----

# -----
TITLE Model of bentonite porewater
# Project I:   Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty
# Project II:  ZL Geochemie
# User:       Martin Klajmon (ÚJV Řež, a. s.)
# Version:    1.1
# Date:       2017-08-29
# Databases:  - Thermoddem V1.10 (http://thermoddem.brgm.fr/)
#             - LLNL.DAT (distributed along with PHREEQC)
# Description: This code models chemical composition of
#             the BaM bentonite porewater.
# Bentonite model: BaM (Bentonite and Montmorillonite)
# -----

INCLUDE$ include_SOLUTION_SPECIES.phr
INCLUDE$ include_PHASES.phr
INCLUDE$ include_EXCHANGE.phr
INCLUDE$ include_SELECTEOOUTPUT.phr

# -----
CALCULATE_VALUES
  SL_ratio
  -start
    10 SAVE 3.86 # Solid/liquid ratio
  -end
# -----
    
```

```

# # -----
# SOLUTION 1 # Representative granitic groundwater SGW2.
# -temperature 25.0 # [°C]
# -pressure 1.0 # [atm]
# -density 1.0 # [kg/L], default
# -water 1.0 # [kg], default
# -pH 8.2 # Real value (SGW2)
# -redox pe # default
# # -redox Fe(+2)/Fe(+3)
# -units mg/L
# Na 16.5 charge
# K 2.1
# Ca 34.6
# Mg 8.3
# Cl 3.3
# S 21.0 as SO4
# C 168.7 as HCO3
# Si 31.2 as SiO2
# Al 0.1 # First estimate
# Fe 0.1 # First estimate
# SAVE solution 1
# # -----
# END

# # -----
# SOLUTION 2 # Representative granitic groundwater SGW3.
# -temperature 25.0 # [°C]
# -pressure 1.0 # [atm]
# -density 1.0 # [kg/L], default
# -water 1.0 # [kg], default
# -pH 9.4 # Real value (SGW3)
# -redox pe # default
# -units mg/L
# Na 89.4 charge
# K 0.7
# Ca 1.3
# Mg 0.1
# Cl 18.7
# S 10.5 as SO4
# C 163.5 as HCO3
# Si 25.1 as SiO2

```

```

# Al      0.1  # First estimate
# Fe      0.1  # First estimate
# SAVE solution 2
# # -----
# END

# -----
SOLUTION 3 # Representative granitic groundwater SGW-UOS.
-temperature 25.0 # [°C]
-pressure 1.0 # [atm]
-density 1.0 # [kg/L], default
-water 1.0 # [kg], default
-pH 7.8 # Real value (SGW3)
-redox pe # default
-units mg/L
Na 10.4 charge
K 1.8
Ca 19.0
Mg 7.0
Cl 33.6
S 27.7 as SO4
C 30.4 as HCO3
Si 10.1 as SiO2
Al 0.1 # First estimate
Fe 0.1 # First estimate
SAVE solution 3
# -----
END

USE solution 1 # SGW2
# USE solution 2 # SGW3
# USE solution 3 # SGW-UOS
# -----
EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Primary/secondary phases, salts, gases.
## Primary minerals:
Quartz(alpha) 0.0 3.370
CaMg-siderite 0.0 1.154
## Secondary minerals:
Calcite 0.0 0.0
Dolomite 0.0 0.0
Goethite 0.0 0.0

```

```

## Well-soluble salts:
Halite    0.0    1.966E-03
Gypsum    0.0    3.354E-03
Mg(NO3)2  0.0    1.581E-03
Nahcolite 0.0    1.542E-01

## Equilibration of Al(3+) with an aluminosilicate:
Kaolinite 0.0    10.0

## Gases:
CO2(g)    -3.50 10.0 # SGW2: -3.00; SGW3: -3.50; SGW-UOS: -3.33
O2(g)     -0.68 10.0

# -----

# -----

EXCHANGE 1 # Cation exchange
NaX 0.150 # [mol]
KX  0.131
CaX2    0.226
MgX2    0.688

# -----

END

# -----
# ----- End of the code. -----
# -----

• include SOLUTION_SPECIES.phr
# -----

SOLUTION_SPECIES

# Suppression of sulphate/sulphide reduction:
1.000H+ + 1.000SO4-2 = HS- + 2.000O2
log_k -1.0E+10
delta_h 0

# Suppression of carbonate/methane reduction:
1.000HCO3- + 1.000H+ + 1.000H2O = CH4 + 2.000O2
log_k -1.0E+10
delta_h 0

# Suppression of N(V) reduction:

```

$$2.0000 \text{ O}_2 + 1.0000 \text{ NH}_3 = \text{NO}_3^- + 1.0000 \text{ H}^+ + 1.0000 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{-llnl_gamma } 3.0$$

$$\text{log_k } +1.0\text{E}+10$$

```
# -----
```

```
# This script is an essential part of the PHREEQC code
```

```
# named "Bentonite_porewater.phr".
```

- **include_PHASES.phr**

```
# -----
```

```
PHASES
```

```
CaMg-siderite # Thermodynamic data for Siderite (taken from the Thermoddem
database)
```

$$\text{Ca}_0.1\text{Mg}_0.33\text{Fe}_0.57\text{CO}_3 + 1.000\text{H}^+ = 1.000\text{HCO}_3^- + 0.570\text{Fe}^{+2} + 0.100\text{Ca}^{+2} + 0.330\text{Mg}^{+2}$$

$$\text{log_k } -0.273$$

$$\text{delta_h } -27.862 \quad \text{\#kJ/mol} \quad \text{\#Calculated}$$

$$\text{-analytic } -9.0291123\text{E}+2 \quad -1.4586221\text{E}-1 \quad 4.9931005\text{E}+4 \quad 3.2756219\text{E}+2 \quad -2.8333834\text{E}+6$$

```
\#References = LogK/DGf: 04chi; DHf/DHr: Calculated; S°: 04chi; Cp: 04chi; V°: 78hel/del,85hel;
```

```
Anatase # Taken from the LLNL.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013)
```

$$\text{TiO}_2 + 2.0000 \text{ H}_2\text{O} = + 1.0000 \text{ Ti(OH)}_4$$

$$\text{log_k } -8.5586$$

$$\text{delta_H } 0.0 \quad \text{\# Not possible to calculate enthalpy of reaction (Anatase)}$$

```
Mg(NO3)2 # Taken from the PCHatches_v20.dat database
```

$$\text{Mg(NO}_3)_2 = \text{Mg}^{+2} + 2\text{NO}_3^-$$

$$\text{log_k } 15.5$$

$$\text{delta_h } 0 \text{ kcal}$$

```
\# References to the HATCHES database:
```

```
\# [1] K.A. Bond, T.G. Heath and C.J. Tweed, HATCHES: A referenced thermodynamic database for chemical equilibrium studies, Nirex Report NSS/R379, 1997.
```

```
\# [2] HATCHES database website, http://www.hatches-database.com/, accessed on 10 August 2016.
```

```
Fix_pH
```

$$\text{H}^+ = \text{H}^+$$

$$\text{log_k } 0.0$$

```
Fix_pe
```

$$\text{e}^- = \text{e}^-$$

$$\text{log_k } 0.0$$

```
# -----
```

```
# This script is an essential part of the PHREEQC code
```

```
# named "Bentonite_porewater.phr".
```

- **include_EXCHANGE.phr**

```

# -----
EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X   X- # Exchange sites X- on smectite

# -----

# Cation exchange data taken from PHREEQC.DAT database (Parkhurst & Appelo
2013):

# -----
EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

-log_k  0.0

Na+ + X- = NaX

-log_k  0.0

-gamma  4.08  0.082 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

K+ + X- = KX

-log_k  0.700

-gamma  3.5   0.015 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      -4.3 # Jardine & Sparks, 1984

Ca+2 + 2X- = CaX2

-log_k  0.800

-gamma  5.0   0.165 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Mg+2 + 2X- = MgX2

-log_k  0.602

-gamma  5.5   0.2 # Parameters of WATEQ DH equation for activity
coefficient of a exchange species.

-delta_h      7.4 # Laudelout et al., 1968

# -----

# This script is an essential part of the PHREEQC code
# named "Bentonite_porewater.phr".

```

```

• include_SELECTEOUTPUT.phr
# -----
SELECTEOUTPUT 1 Writing an output file.
  -file Bentonite_porewater_output.xls
  -reset false
  -simulation true
# -high_precision true

USER_PUNCH
  -head SL_ratio T(°C) Na K Ca Mg Fe(tot) Al Cl S(6) N(5) C(4) Si pH Eh(mV)
I log_P(CO2) log_P(O2) NaX KX CaX2 MgX2 =SOH2+ =SOH =SO-
  -start
    10 punch calc_value("SL_ratio")
    20 punch TC
    30 punch TOT("Na") TOT("K") TOT("Ca") TOT("Mg") TOT("Fe") TOT("Al")
TOT("Cl") TOT("S(6)") TOT("N(5)") TOT("C(4)") TOT("Si")
    40 punch -LA("H+")
    50 punch -LA("e-")*0.05916*1.0E+03
    60 punch MU
    70 punch SI("CO2(g)") SI("O2(g)")
    80      punch      MOL("NaX")*TOT("water")      MOL("KX")*TOT("water")
MOL("CaX2")*TOT("water") MOL("MgX2")*TOT("water")      #
MOL("NaX")*TOT("water") gives moles of an exchanger species
    90      punch      MOL("Surf_siteOH2+")*TOT("water")
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") MOL("Surf_siteO-")*TOT("water")      #
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") gives moles of a surface species
  -end
# -----

# This script is an essential part of the PHREEQC code
# named "Bentonite_porewater.phr".

```


6.2 Kód rovnovážného modelu interakcí v systému železo/bentonit/voda sestavený v programu PHREEQC, verzi 3

- EQU_MODEL.phr

```

# -----
DATABASE C:\phreeqc\database\phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat
# -----

# -----
TITLE Iron corrosion
# Project:      Chování UOS pro VJP a RAO/Korozní produkty
# User:        Martin Klajmon (ÚJV Řež, a. s.)
# Version:     1.0
# Date:       2017-09-26
# Database:   Thermoddem V1.10 (http://thermoddem.brgm.fr/)
#             (phreeqc_thermoddemv1.10_11dec2014.dat)
# Description: This code models interactions between
#             steel and bentonite (BaM).
# Bentonite model: BaM (Bentonite and Montmorillonite)
# -----

INCLUDE$ include_SOLUTION_SPECIES.phr
INCLUDE$ include_PHASES.phr
INCLUDE$ include_EXCHANGE.phr
INCLUDE$ include_SELECTEOUTPUT.phr

# %%%%%%%%% Calculation of the porewater composition %%%%%%%%%
# -----

SOLUTION 1 # Reference granitic groundwater SGW-UOS.
-temperature 75.0 # [°C]
-pressure 1.0 # [atm]
-density 1.0 # [kg/L], default
-water 1.0 # [kg], default
-pH 7.8 # Real value (SGW3)
-pe 4.0 # default
-redox pe # default
-units mg/L
Na 10.4 charge
K 1.8
Ca 19.0
    
```

```

Mg  7.0
Cl  33.6
S   27.7 as SO4
C   30.4 as HCO3
Si  10.1 as SiO2
Al  0.1 # First estimate
Fe  0.1 # First estimate
# -----

# -----
EQUILIBRIUM_PHASES 1 # Bentonite BaM: Primary and secondary phases, salts
& gases.
## Primary minerals:
Quartz(alpha)  0.0  3.370
CaMg-siderite  0.0  1.154
## Secondary minerals:
Calcite  0.0  0.0
Dolomite 0.0  0.0
Goethite 0.0  0.0
## Well-soluble salts:
Halite  0.0  1.966E-03
Gypsum  0.0  3.354E-03
Mg(NO3)2 0.0  1.581E-03
Nahcolite 0.0  1.542E-01
## Equilibration of Al(3+) with an aluminosilicate:
Kaolinite 0.0  10.0
## Gases:
CO2(g)  -3.33 10.0 # SGW-UOS: log(P_CO2) = -3.33
# O2(g)  -0.68 10.0
# -----

# -----
EXCHANGE 1 # Cation exchange, initial composition of BaM
NaX 0.150 # [mol]
KX  0.131
CaX2  0.226
MgX2  0.688
# -----

SAVE solution 1
SAVE exchange 1

```

%%

END

USE solution 1 # Bentonite porewater

USE exchange 1

EQUILIBRIUM_PHASES 2 # Bentonite BaM + corrosion products

Primary minerals:

Quartz(alpha) 0.0 3.370 dissolve_only

CaMg-siderite 0.0 1.154 dissolve_only

Montmor_KoPr 0.0 9.256 dissolve_only

Iron:

Fe(s) 0.0 17.28 dissolve_only # 17.28 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 4/1

Fe(s) 0.0 6.91 dissolve_only # 6.91 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 10/1

Fe(s) 0.0 3.46 dissolve_only # 3.46 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 20/1

Fe(s) 0.0 2.30 dissolve_only # 2.30 mol correspond
with BaM/Fe weight ratio of 30/1

Fe(s) 0.0 0.90 dissolve_only # 0.90 mol correspond
with BaM/Fe/H2O weight ratio 0.20:0.05:1 kg/kg/L

Fe-bearing secondary minerals:

Berthierine(FeII) 0.0 0.0

Chamosite(Daphnite) 0.0 0.0

Chukanovite 0.0 0.0

Cronstedtite(Th) 0.0 0.0

Fe(OH)2 0.0 0.0

Goethite 0.0 0.0

Greenalite 0.0 0.0

Greenrust(OH) 0.0 0.0

Hematite 0.0 0.0

Maghemite(disordered) 0.0 0.0

Magnesioferrite 0.0 0.0

Magnetite 0.0 0.0

Saponite(FeNa) 0.0 0.0

Siderite 0.0 0.0

Other secondary minerals:

Amorphous_silica 0.0 0.0

Analcime 0.0 0.0

Calcite 0.0 0.0



Dolomite 0.0 0.0

Gypsum 0.0 0.0

Illite(FeII) 0.0 0.0

Kaolinite 0.0 0.0

Lizardite 0.0 0.0

Nontronite(Na) 0.0 0.0

Vermiculite(Na) 0.0 0.0

Gases:

CO2(g) -3.33 10.0

O2(g) -0.68 100.0

END

----- End of the code. -----

• **include_SOLUTION_SPECIES.phr**

SOLUTION_SPECIES

Suppression of sulphate/sulphide reduction:

1.000H+ + 1.000SO4-2 = HS- + 2.000O2

log_k -1.0E+10

delta_h 0

Suppression of carbonate/methane reduction:

1.000HCO3- + 1.000H+ + 1.000H2O = CH4 + 2.000O2

log_k -1.0E+10

delta_h 0

Suppression of N(V) reduction:

2.000O2 + 1.000 NH3 = NO3- +1.000 H+ +1.000 H2O

-llnl_gamma 3.0

log_k +1.0E+10

This script is an essential part of the PHREEQC code

for modeling of corrosion products.

- **include_PHASES**

PHASES

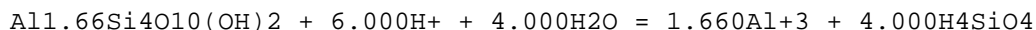
Fe(s) # Anaerobic corrosion of iron



log_k -15.22 # Na základě kombinace reakcí z Thermoddem. Potvrzeno hodnotou -15.0643 v Savage et al. (2010) a kombinací v GWB.

delta_H 17.43 # [kJ/mol], na základě kombinace reakcí z Thermoddem.

Montmor_KoPr # Montmorillonite(MgCa) without Mg and Ca, charge imbalanced molecule (-1.02)



log_k 6.788 # Assuming a(Ca++) = -4.0 = const and a(Mg++) = -3.25 = const

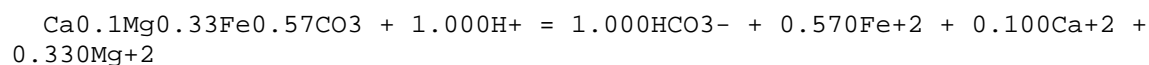
-no_check # Must use no_check because of unbalanced equation.

delta_h -160.061 # [kJ/mol] # Value corresponding to original Montmorillonite(MgCa)

-analytic -1.0310343E+3 -1.6274219E-1 6.0515883E+4 3.6904632E+2 -2.8084746E+6 # Values corresponding to original Montmorillonite(MgCa)

#References = LogK/DGf: Calculated; DHf/DHr: 14bla/vie; S°: 14bla/vie; Cp: 14bla/vie; V°: 14bla/vie;

CaMg-siderite # Thermodynamic data for Siderite (taken from the Thermoddem database)



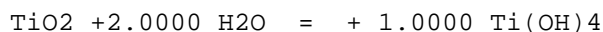
log_k -0.273

delta_h -27.862 #kJ/mol #Calculated

-analytic -9.0291123E+2 -1.4586221E-1 4.9931005E+4 3.2756219E+2 -2.8333834E+6

#References = LogK/DGf: 04chi; DHf/DHr: Calculated; S°: 04chi; Cp: 04chi; V°: 78hel/del,85hel;

Anatase # Taken from LLNL.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013)



log_k -8.5586

delta_H 0.0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction
(Anatase)

Chukanovite

$\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3) + 3.000\text{H}^+ = 1.000\text{HCO}_3^- + 2.000\text{Fe}^{+2} + 2.000\text{H}_2\text{O}$

log_k 11.88 # From Lee & Wilkin, J. Cont. Hydrol. 2010, 116, 47-57.

delta_h -76.073 # [kJ/mol], Malachite analogue (Malachite in
Thermodynamem TDB), after Ngo et al., App. Geochem. 2015, 53, 13-26.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ # Taken from the PCHatches_v20.dat database.

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Mg}^{+2} + 2\text{NO}_3^-$

log_k 15.5

delta_h 0 kcal

References to the HATCHES database:

[1] K.A. Bond, T.G. Heath and C.J. Tweed, HATCHES: A referenced
thermodynamic database for chemical equilibrium studies, Nirex Report
NSS/R379, 1997.

[2] HATCHES database website, <http://www.hatches-database.com/>,
accessed on 10 August 2016.

Fix_pH

$\text{H}^+ = \text{H}^+$

log_k 0.0

Fix_pe

$e^- = e^-$

log_k 0.0

• **include_EXCHANGE.phr**

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

X X- # Exchange sites X- on smectite

Cation exchange data taken from the PHREEQC.DAT database (Parkhurst & Appelo 2013):

EXCHANGE_SPECIES

X- = X-

-log_k 0.0

Na+ + X- = NaX

-log_k 0.0

-gamma 4.08 0.082

K+ + X- = KX

-log_k 0.700

-gamma 3.5 0.015

-delta_h -4.3 # Jardine & Sparks, 1984

Ca+2 + 2X- = CaX2

-log_k 0.800

-gamma 5.0 0.165

-delta_h 7.2 # Van Bladel & Gheyl, 1980

Mg+2 + 2X- = MgX2

-log_k 0.602

-gamma 5.5 0.2

-delta_h 7.4 # Laudelout et al., 1968

Fe+2 + 2X- = FeX2

-log_k 0.444

-gamma 6.0 0.0

This script is an essential part of the PHREEQC code

for modeling of corrosion products.

```

• include_SELECTEOUTPUT.phr
# -----
SELECTEOUTPUT 1 Writing an output file.

-file KoPr_equilibrium_output.xls

-reset false

-simulation true

-high_precision true

-pH; -pe; -temperature; -mu

-totals Na K Ca Mg Fe(2) Fe(3) Al Cl S(6) N(5) C(4) Si

-equilibrium_phases Quartz(alpha) CaMg-siderite Montmor_KoPr Fe(s)
Berthierine(FeII) Chamosite(Daphnite) Chukanovite Cronstedtite(Th)
Fe(OH)2 Goethite Greenalite Greenrust(OH) Hematite
Maghemite(disordered) Magnesioferrite Magnetite Saponite(FeNa) Siderite
Amorphous_silica Analcime Calcite Dolomite Gypsum Illite(FeII)
Kaolinite Lizardite Nontronite(Na) Vermiculite(Na)

USER_PUNCH

-head log_P(CO2) log_P(O2) NaX KX CaX2 MgX2 FeX2 =SOH2+ =SOH =SO-

-start

10 punch SI("CO2(g)") SI("O2(g)")

20 punch MOL("NaX")*TOT("water") MOL("KX")*TOT("water")
MOL("CaX2")*TOT("water") MOL("MgX2")*TOT("water") MOL("FeX2")*TOT("water")
# MOL("NaX")*TOT("water") gives moles of an exchanger species

30 punch MOL("Surf_siteOH2+")*TOT("water")
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") MOL("Surf_siteO-")*TOT("water") #
MOL("Surf_siteOH")*TOT("water") gives moles of a surface species

-end

# -----

```


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

Tab. 20: Přehled minerálních fází uvažovaných v geochemickém modelování interakcí mezi železem, bentonitem BaM a vodou. Uvedeny jsou primární minerály bentonitu, korozní a alterační produkty inkorporující železo, jakož i další uvažované sekundární fáze, které se v systému potenciálně mohou tvořit. Pokud není uvedeno jinak, molární hmotnosti (M), hustoty (ρ) a klasifikace byly převzaty ze stránky <http://webmineral.com>.

Název minerální fáze	Název v databázi Thermoddem	Vzorec v databázi Thermoddem	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.cm ⁻³)	Klasifikace ⁱ	Skupina ⁱ
Primární minerály bentonitu BaM						
Železo	Fe(s) ^a	Fe	55.85	7.87	Prvky	Železa
CaMg-montmorillonit	Montmorillonite(MgCa)	Ca _{0.17} Mg _{0.34} Al _{1.66} Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	366.21	2.69 ^e	Fylosilikáty	Smektitu
Křemen	Quartz(alpha)	SiO ₂	60.08	2.62	Oxidy	--
Anatas	Anatase ^b	TiO ₂	79.88	3.90	Oxidy	--
CaMg-siderit	CaMg-siderite ^c	Ca _{0.1} Mg _{0.33} Fe _{0.57} CO ₃	103.86	3.55 ^d	Karbonáty	Kalcitu
Korozní produkty (obsahující Fe)						
Hydroxid železnatý	Fe(OH) ₂	Fe(OH) ₂	89.86	3.40 ^g	Hydroxidy	---
Magnesioferit	Magnesioferrite	MgFe ₂ O ₄	199.99	4.65	Oxidy	Spinelu
Maghemit	Maghemite(disordered)	γ -Fe ₂ O ₃	159.69	4.90	Oxidy	--
Magnetit	Magnetite	Fe ₃ O ₄	231.54	5.15	Oxidy	Spinelu
Hematit	Hematite	Fe ₂ O ₃	159.69	5.30	Oxidy	Hematitu
Siderit	Siderite	FeCO ₃	115.86	3.96	Karbonáty	Kalcitu
Čukanovit	Chukanovite ^a	Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₂	206.88	3.60	Karbonáty	Rosasitu
Goethit	Goethite	FeO(OH)	88.85	3.80	Oxidy	--
Zelená rez (OH)	Greenrust(OH)	Fe ₃ O ₂ (OH) ₄	267.56	3.40 ^h	N.A.	N.A.
Berthierin	Berthierine(Fell)	(Fe ₂ Al)(SiAl)O ₅ (OH) ₄	341.77	3.03	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Greenalit	Greenalite	Fe ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	371.74	3.00	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu

Cronstedtit	Cronstedtite(Th)	$\text{Fe}_3\text{SiAlO}_5(\text{OH})_4$	370.63	3.34	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Saponit	Saponite(FeNa)	$\text{Na}_{0.34}\text{Mg}_2\text{FeAl}_{0.34}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	418.25	2.30	Fylosilikáty	Smektitu
Chlorit	Chamosite(Daphnite)	$\text{Fe}_5\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	713.50	3.20	Fylosilikáty	Chloritů
Nontronit	Nontronite(Na)	$\text{Na}_{0.34}\text{Fe}_{1.67}\text{Al}_{0.67}\text{Si}_{3.66}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	415.97	2.30	Fylosilikáty	Smektitu
Fe ^{II} -Illit	Illite(FeII)	$\text{K}_{0.85}\text{Fe}_{0.25}\text{Al}_{2.35}\text{Si}_{3.4}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	400.02	2.75	Fylosilikáty	Slíd
<i>Další sekundární minerály</i>						
SiO ₂ (amorfní)	Amorphous silica	SiO ₂	60.08	2.196 ^f	Oxidy	--
Dolomit	Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	184.4	2.84	Karbonáty	Dolomitu
Kalcit	Calcite	CaCO ₃	100.09	2.71	Karbonáty	Kalcitu
Sádrovec	Gypsum	CaSO ₄ .2H ₂ O	172.17	2.30	Sulfáty	Sádrovce
Kaolinit	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	258.16	2.60	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Analcim	Analcime	$\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01}\text{O}_6:\text{H}_2\text{O}$	219.93	2.30	Tektosilikáty	Zeolitů
Lizardit	Lizardite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	277.11	2.57	Fylosilikáty	Kaolinitu-serpentinu
Vermikulit	Vermiculite(Na)	$\text{Na}_{0.86}\text{Mg}_{3.00}\text{Si}_{3.14}\text{Al}_{0.86}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	395.83	2.50	Fylosilikáty	Montmorillonitu-vermikulitu

Vysvětlivky:

- a* Nově přidaná fáze k databázi Thermoddem
- b* Převzato z databáze LLNL.DAT (Parkhurst a Appelo 2013)
- c* Nově přidaná fáze k Thermoddem, termodynamická data převzatá od fáze Siderite (Thermoddem)
- d* Hustota vypočítána z hustoty sideritu (3.96 g cm³) s ohledem na substituované kationty (za předpokladu neměnné molární hustoty)
- e* Na <http://webmineral.com> je uvedena střední hustota 2.35 g cm⁻³ (rozsah 2.0-2.7 g cm⁻³), uvedená hustota 2.69 g cm⁻³ byla nastavena tak, aby výsledná objemová hustota suchého bentonitu odpovídala experimentální hodnotě (1.60 g cm⁻³).
- f* Zdroj: Haynes, William M., ed. (2011). CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd ed.). Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 1439855110.
- g* Zdroj: Pradyot, P. Handbook of Inorganic Chemicals. McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-049439-8.
- h* Hustota zelených rzí (např. Fougérite) zvolena stejná jako pro Fe(OH)₂.
- i* Podle <https://www.mindat.org>

Tab. 21: Saturační indexy (SI) vybraných minerálů obsahujících železo a další vlastnosti některých z uvažovaných roztoků projektu VaV UOS. Červeným písmem jsou vyznačeny saturační indexy minerálů ve stavu přesycení ($SI > 0$). Koncentrace Fe jsou uvedeny v mol.kg^{-1} .

Sample	Fe(OH) ₂	Ferrihydrite	Goethite	Lepidocrocite	Chukanovite	GR(Cl)	GR(CO ₃)	GR(OH)	GR(SO ₄)	Magnetite	Hematite	Magnesioferrite	Siderite	pH	E _h (V)	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe _{tot}
25 °C																		
FE-IZ-03 (0.25 yr)	-3.7	3.2	5.9	4.4	-5.6	-8.8	-7.5	4.4	-6.8	11.2	12.5	6.8	-1.8	8.10	0.116	4.90E-07	1.26E-07	6.16E-07
FE-IZ-05 (0.25 yr)	-2.2	5.1	7.7	6.2	-2.5	-2.4	2.3	9.6	3.1	16.4	16.2	10.3	-0.2	8.00	0.142	2.24E-05	8.87E-06	3.12E-05
FE-REF-02 (0.25 yr)	-2.6	2.0	4.6	3.1	-2.9	-6.2	-5.1	3.0	-3.9	9.8	10.0	3.3	-0.2	7.60	0.006	4.60E-05	1.11E-08	4.60E-05
FE-REF-10 (0.25 yr)	-2.4	1.0	3.6	2.2	-2.6	-6.5	-6.4	1.3	-5.0	8.1	8.1	1.5	-0.1	7.60	-0.061	7.85E-05	1.26E-09	7.85E-05
FE1-01-10.5 (0.5 yr)	-5.0	3.5	6.2	4.7	-7.7	-11.6	-11.5	3.7	-10.2	10.6	13.1	6.2	-2.6	7.61	0.237	2.18E-07	3.99E-07	6.17E-07
FE1-05-10.5 (0.5 yr)	-5.1	3.6	6.2	4.7	-8.0	-11.9	-12.0	3.7	-10.6	10.5	13.2	6.6	-2.8	7.62	0.248	1.66E-07	4.52E-07	6.18E-07
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	-2.9	2.2	4.8	3.3	-3.3	-6.5	-5.7	3.2	-4.1	10.0	10.4	3.4	-0.3	7.40	0.048	6.52E-05	2.77E-08	6.52E-05
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	-3.1	2.3	5.0	3.5	-3.7	-7.1	-6.2	3.2	-4.6	10.0	10.7	3.3	-0.5	7.25	0.081	6.36E-05	5.27E-08	6.37E-05
Fe_05-03-11 (1 yr)	-4.0	3.6	6.3	4.8	-6.2	-9.3	-7.8	4.9	-7.1	11.8	13.3	6.1	-2.1	8.06	0.159	3.00E-07	3.15E-07	6.16E-07
Fe_1-07-11 (1 yr)	-4.6	2.5	5.1	3.6	-6.9	-11.4	-12.1	2.0	-10.7	8.9	11.0	3.5	-2.2	7.60	0.153	5.81E-07	3.69E-08	6.18E-07
Fe_05-08-R1 (1 yr)	-2.8	2.0	4.6	3.2	-3.4	-7.1	-6.0	2.9	-4.9	9.7	10.1	3.1	-0.5	7.60	0.023	2.33E-05	1.19E-08	2.33E-05
90 °C																		
FE-IZ-03 (0.25 yr)	-5.8	2.0	4.2	3.0	-12.7	-26.9	-34.0	-7.5	-33.4	6.1	9.4	8.0	-5.7	8.10	0.116	1.85E-11	6.16E-07	6.16E-07
FE-IZ-05 (0.25 yr)	-4.3	3.8	6.0	4.8	-9.6	-20.7	-24.5	-2.5	-23.8	11.1	13.0	11.4	-4.1	8.00	0.142	7.27E-10	3.12E-05	3.12E-05
FE-REF-02 (0.25 yr)	-1.2	4.2	6.4	5.3	-3.0	-10.3	-10.7	1.5	-9.5	15.1	13.9	11.4	-0.6	7.60	0.006	4.62E-06	4.14E-05	4.60E-05
FE-REF-10 (0.25 yr)	-0.2	4.0	6.2	5.1	-1.1	-7.4	-7.2	2.1	-5.9	15.7	13.5	11.2	0.3	7.60	-0.061	4.95E-05	2.90E-05	7.85E-05
FE1-01-10.5 (0.5 yr)	-7.0	2.4	4.6	3.4	-14.5	-29.3	-37.5	-7.9	-36.2	5.6	10.2	7.6	-6.4	7.61	0.237	9.14E-12	6.17E-07	6.17E-07
FE1-05-10.5 (0.5 yr)	-7.2	2.3	4.6	3.4	-15.0	-29.8	-38.3	-8.2	-37.0	5.4	10.1	7.8	-6.6	7.62	0.248	5.97E-12	6.18E-07	6.18E-07
FE1.5-02-R0.5 (0.5 yr)	-1.4	4.5	6.7	5.5	-3.3	-10.5	-11.0	1.8	-9.5	15.4	14.4	11.6	-0.7	7.40	0.048	7.13E-06	5.81E-05	6.52E-05
FE1.5-07-R0.5 (0.5 yr)	-1.8	4.5	6.7	5.6	-3.8	-11.3	-12.0	1.6	-10.5	15.2	14.5	11.3	-0.8	7.25	0.081	5.65E-06	5.80E-05	6.37E-05
Fe_05-03-11 (1 yr)	-6.4	2.0	4.2	3.1	-13.9	-28.8	-36.5	-8.1	-35.8	5.5	9.5	6.5	-6.3	8.06	0.159	4.93E-12	6.16E-07	6.16E-07
Fe_1-07-11 (1 yr)	-5.5	2.4	4.6	3.4	-11.7	-24.9	-31.7	-6.5	-30.4	7.1	10.2	6.9	-4.9	7.60	0.153	2.76E-10	6.17E-07	6.18E-07
Fe_05-08-R1 (1 yr)	-1.7	3.9	6.2	5.0	-4.0	-12.4	-13.4	0.4	-12.3	14.0	13.3	10.6	-1.1	7.60	0.023	1.16E-06	2.22E-05	2.33E-05

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



SÚRAO

Správa úložišť radioaktivních odpadů

Dlážděná 6, 110 00 Praha 1

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

www.surao.cz