

Archeologické analogy pro
verifikaci modelů životnosti
kontejneru pro hlubinná
úložiště radioaktivního odpadu

Autoři: Jan Stoužil a kol.

Praha, 2022

Tato zpráva byla zpracována v projektu financovaném TAČR v programu Théta. Presentovaná stanoviska a dosažené závěry jsou názory autorů a nemusí nutně představovat názory TAČR či SÚRAO.

NÁZEV ZPRÁVY: Archeologické analogy pro verifikaci modelů životnosti kontejneru pro hlubinná úložiště radioaktivního odpadu

NÁZEV PROJEKTU: Archeologické analogy pro verifikaci modelů životnosti kontejneru pro hlubinná úložiště radioaktivního odpadu

IDENTIFIKACE V RÁMCI PROJEKTU: Závěrečná zpráva

ČÍSLO SMLOUVY: TK01010040 (TAČR)

AUTORSKÝ KOLEKTIV: Stouil J.¹, Mukhtar S.¹, Lhotka M.¹, Bureš R.¹, Kašpar V.², Šachlová Š.², Pecková A.², Havlová V.², Danielisová A.³, Malyková D.³, Barčáková L.³, Machová B.³, Březinová H.³, Ottenwelter E.³, Němeček J.⁴, Němeček J.⁴

VŠCHT Praha¹, ÚJV Řež², Archeologický ústav AVČR³, FSv ČVUT⁴

BIBLIOGRAFICKÝ ZÁPIS: Stouil J. a kol. (2022): Archeologické analogy pro verifikaci modelů životnosti kontejneru pro hlubinná úložiště radioaktivního odpadu, Technická zpráva SÚRAO TZ 623/2022.

Lucie Hausmannová

Manažer projektu (SÚRAO)

Datum

Jan Stouil

Manažer projektu (VŠCHT Praha)

Datum

Obsah

1	Hodnocení archeologických lokalit.....	8
2	Hodnocení korozních produktů a korozního napadení	15
3	Závěr	24

Seznam příloh

Příloha 1 – Geografická poloha a datace lokalit

Příloha 2 – Pedologické hodnocení půd z lokalit a geochemické modelování

Příloha 3 – Data pro hodnocení korozního napadení a odhadu životnosti

Příloha 4 – Hodnocení mechanických vlastností korozních produktů

Seznam použitých zkratk

BaM	komerční označení bentonitu (Bentonit a Montmorillonit)
BCV	komerční označení bentonitu (Bentonit Černý Vrch)
BET	metoda stanovení pórovitosti pomocí Braunauer-Emmett-Tellerovy adsorpční izotermu plynu
BSE	scan odražených elektronů (metoda zobrazení SEM)
EDS	energieově disperzní rentgenová spektroskopie (prvková analýza SEM)
SBPOW	syntetická pórová voda, výraz používaný pro umělý pórový roztok bentonitu BaM v projektu UOS
SE	scan sekundárních elektronů (metoda zobrazení SEM)
SEM	scanovací elektronová mikroskopie
UOS	ukládací obalový soubor
XRD	rentgenová difrakce

Abstrakt

V rámci projektu bylo studováno přes 200 artefaktů z 15 lokalit. 4 z lokalit byly svým významem klíčové, protože se jednalo o dna rybníků s trvalým zavodněním. Půdy na všech lokalitách byly tvořeny hrubšími částicemi než bentonity a postrádaly vlastnost bobtnání. Z chemického hlediska se však pórové roztoky půd z lokalit velmi podobaly bentonitovým. Lišily se hlavně v kationtovém složení, aniontové však bylo podobné, což je pro korozní chování klíčové. Prostředí nebylo úplně anaerobní, což se projevilo na složení korozních produktů. Hlavní složkou byly oxidy a oxohydroxidy. Pro vznik uhličitanových korozních produktů, detekovaných v dřívějších laboratorních i *in situ* experimentech jiných projektů, je potřeba velmi nízkých oxidačně-redukčních potenciálů, tedy úplně anaerobního prostředí. Přesto však byl transport kyslíku pomalý a podíl aerobní koroze vůči anaerobní zanedbatelný. Hodnocení archeologických artefaktů odhalilo velmi významný faktor, podílející se na mechanismu korozního napadení v pozdější fázi uložení v půdním prostředí. Zatímco v první fázi uložení se dochází k postupnému zaplňování pórového systému bentonitu precipitujícími korozními produkty a postupnému zpomalování korozního napadení, v druhé fázi je již transport železnatých kationtů omezen příliš, precipitace korozních produktů je významně posunuta na rozhraní s kovem a nově vznikající korozní produkty způsobují mechanické porušení korozních produktů ve vnějších vrstvách. K tomuto porušování pak dochází cyklicky i dále. Mechanické vlastnosti korozních produktů jsou totiž velmi chabé, tyto jsou snadno deformovatelné a velmi pórovité. Ukončený projekt tak odhalil velmi závažný fakt, nezbytný pro správné určení životnosti UOS, který nebyl na základě krátkodobých dat odhalitelný.

Klíčová slova

archeologické analogy, transport, korozní produkty, životnost UOS

Abstract

More than 200 artefacts from 15 localities were studied within the scope of this project. 4 localities were crucial, because those were pond beds with continual flooding. Soils at all localities were coarser compared to bentonites and lacked swelling ability. Pore solutions of the soils were very similar to bentonite pore solutions. They differ in cation composition, but anion composition was similar, which is more important for corrosion behaviour. The environment was not completely anaerobic, what influenced the composition of corrosion products. The compounds were oxides and oxohydroxides. Very low oxidation-reduction potential (fully anaerobic environment) is necessary for the formation of carbonate-based corrosion products, that were detected as major corrosion products in the previous lab and *in situ* experiments on another projects. Nevertheless, the oxygen transport was very slow and the contribution of aerobic corrosion was negligible compared to anaerobic corrosion. The evaluation of archaeological artefacts revealed very important factors influencing corrosion mechanism in latter stage of soil burial. Precipitation of corrosion products is a driving phenomenon for transport limitation and decrease of corrosion rate in the early stage of burial, while the ferrous species transport is limited extensively within the latter stage resulting in mechanical stress of outer corrosion products layers to previously formed corrosion products and subsequent cracking. This mechanical damage is repeated in the cycle. The mechanical properties of corrosion products are poor, they are easily deformable and very porous. The

project has revealed a very important phenomenon, necessary for the right lifetime estimation, which would not be obvious based on the short-term experiments data.

Keywords

archaeological analogues, transport, corrosion products, canister lifetime

1 Hodnocení archeologických lokalit

Bylo otevřeno 15 archeologických lokalit se stářím 500 až 2600 let. Hodnoceno bylo přes 200 artefaktů. Detaily ohledně geografické polohy lokalit a jejich archeologické dataci je možné nalézt v Příloze 1. (Přehled minimálních datací je uveden i v Tab. 2).

Tab. 1 sumarizuje přehled vzorků. Všechny nalezené artefakty byly podrobeny rentgenovému snímkování. Z menší části bylo možné získat odpadlé korozní produkty. Některé vzorky nižší historické hodnoty byly poskytnuty pro získání korozních produktů zahrnující prokazatelně celou tloušťku vrstvy a možnost studia na kolmých řezech.

Tab. 1 Přehled vzorků z lokalit

Lokalita	Žehuň	Lítožnice	Xaverov	Jiviny	Vraňany	Velvary	Tuchoměřice	Utín
Počet artefaktů podrobených RTG snímkování	15	25	2	8	4	2	2	14
Počet vzorků korozních produktů	14	1	2	3	1	1	1	5
Počet vzorků s kovovým jádrem pro destruktivní analýzu	14	1	2	1	0	0	1	0
Lokalita	Slaný	Opatov	Kučeř	Konopiště	Čejkov	Chrbina	Chomutov	
Počet artefaktů podrobených RTG snímkování	187	3	3	2	4	2	7	
Počet vzorků korozních produktů	9	1	3	2	1	2	2	
Počet vzorků s kovovým jádrem pro destruktivní analýzu	1	0	3	2	1	1	0	

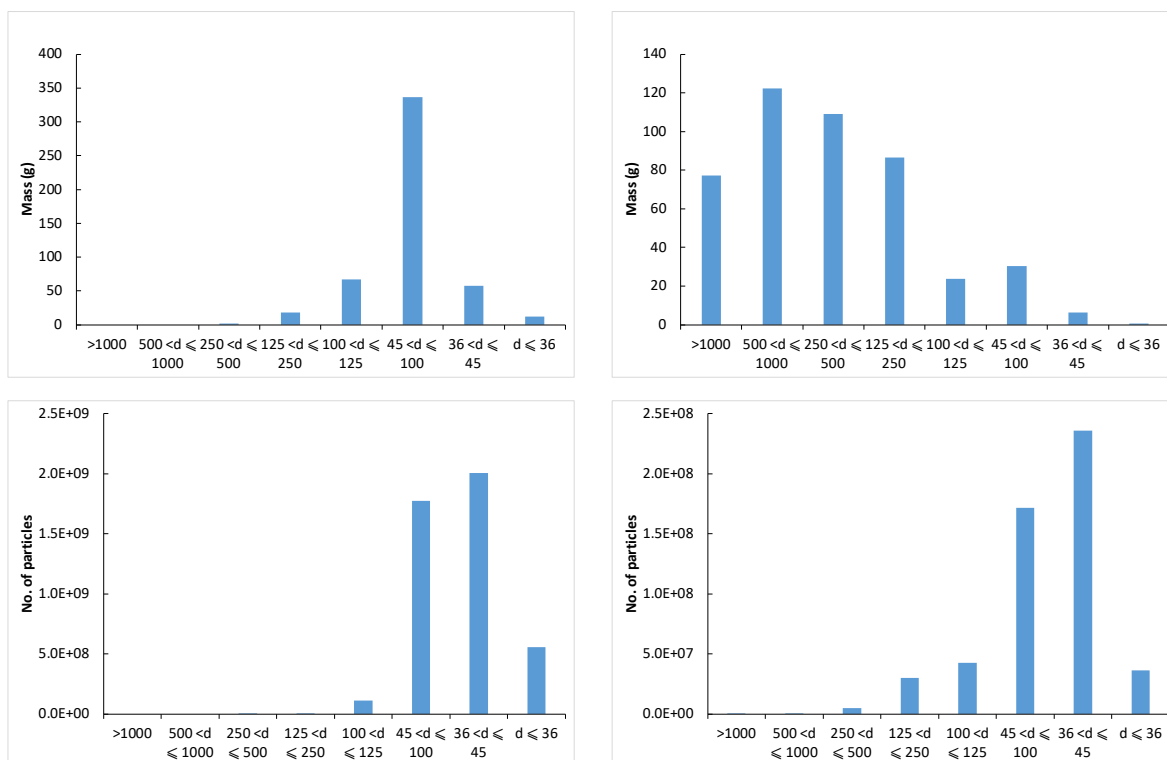
Pedologické a geochemické hodnocení lokalit je detailně sumarizováno v Příloze 2. V Tab. 2 jsou uvedeny základní údaje o lokalitách. Nejmladší lokalitou je Kučeř (500 let), nejstarší pak Slaný (2 600 let). Hloubka minimálního uložení artefaktů pod povrchem země se pohybovala od 0.1 m (Tuchoměřice, Podmoky) až po 1.2 m (Vraňany). Zaplnění pórů půdy (založené na poměru objemové vlhkosti a pórovitosti) odhaluje neúplné zavodnění na většině lokalit. Plně

zavodněné jsou pouze lokality Lítožnice, Xaverov, Jiviny a Žehuň, což jsou dna rybníků. Tyto lokality mají celoročně zajištěn konstantní transport kyslíku k povrchu artefaktů i teplotu udržovanou na přibližně konstantní úrovni, díky sloupci rybníční vody. Ostatní lokality, přestože jsou vlhké, mají cyklicky proměnlivý transport kyslíku vzhledem k neúplnému a sezónně měnícímu se obsahu vody v půdním pórovém systému. Rovněž teplota může na řadě lokalit s nižší hloubkou uložení kolísat.

Tab. 2 Základní charakteristiky lokalit a půd

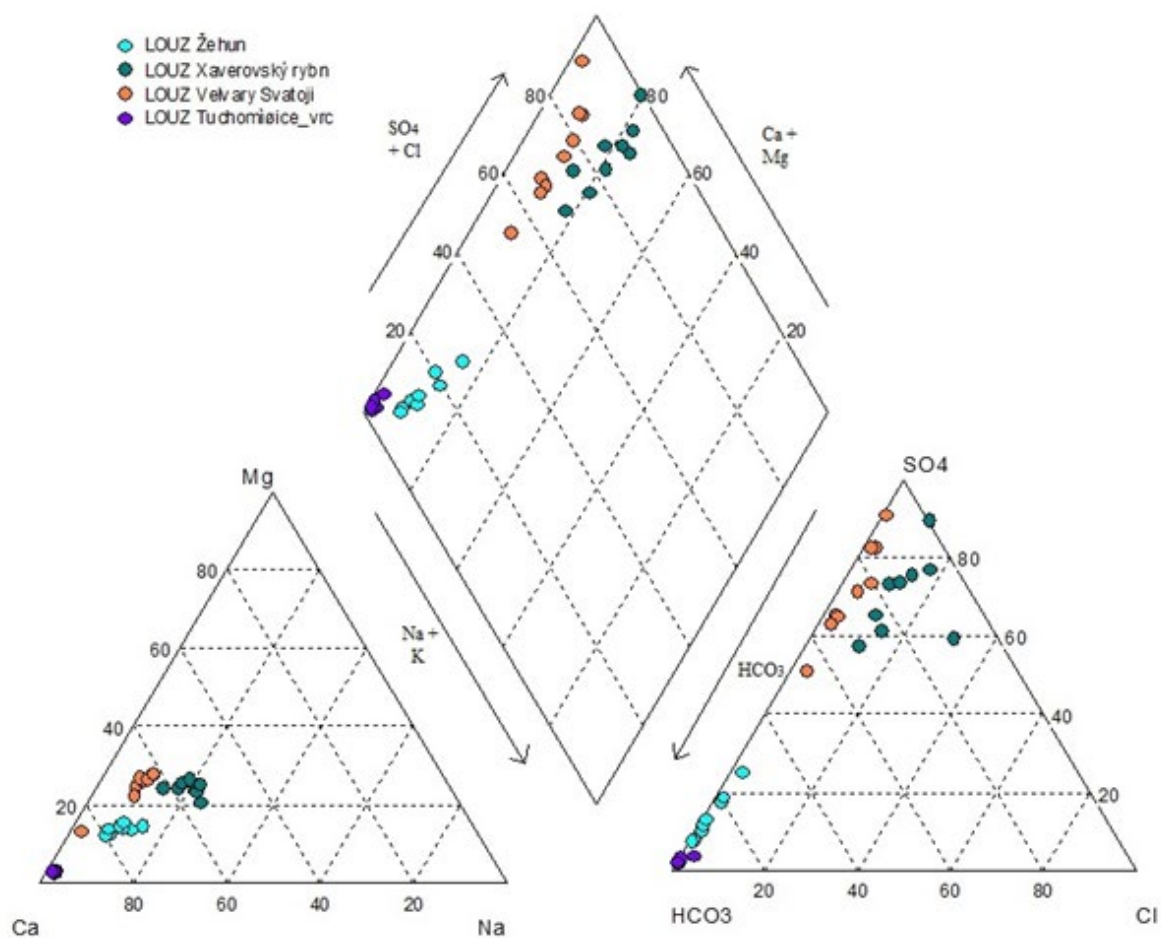
Lokalita	Min. věk (a)	Min. hloubka uložení (m)	Pórovitost (obj.%)	Vlhkost (obj.%)	Zaplnění pórů (%)
KUCEŘ	500	0.20	36.3	15.6	43
KONOPIŠTĚ	550	0.15	41.4	24.8	60
CHRBINA	570	0.70	51.9	24.9	48
OPATOV	600	0.20	49.3	16.3	33
ČEJKOV	600	0.15	46.8	10.0	21
VRAŇANY	1000	1.20	46.1	23.0	50
CHOMUTOV	1300	0.50	40.9	36.5	89
VELVARY	1400	1.00	56.1	28.0	50
TUCHOMĚŘICE	1500	0.10	47.8	26.2	55
LÍTOŽNICE	1600	0.30	33.6	35.7	106
XAVEROV	2000	0.15	35.1	42.4	121
PODMOKY	2000	0.10	49.4	7.4	15
ŽEHUŇ	2100	0.25	43.9	45.0	103
JIVINY	2100	0.40	34.2	37.0	108
SLANÝ	2600	0.45	44.0	25.5	58

Příklad hodnocení hrubosti částic pomocí sítové analýzy je uvedeno na Obr. 1. Detailní hodnoty hodnocení hrubosti částic ze všech lokalit jsou uvedeny v Příloze 3. Technologicky upravený bentonit má již podle váhových podílů hlavní frakci v rozměru 100 – 45 μm . Půda z lokality Lítožnice (a velmi podobně i ze všech ostatních) má histogram posunutý k větším částicím, ale po přepočtení na velikost a počet částic je již histogram porovnatelný s bentonitovým, přestože celkové počty jsou řádově nižší a rozložené přes více frakcí, hlavními frakcemi zůstávají 100 – 45 μm a 45 – 36 μm .



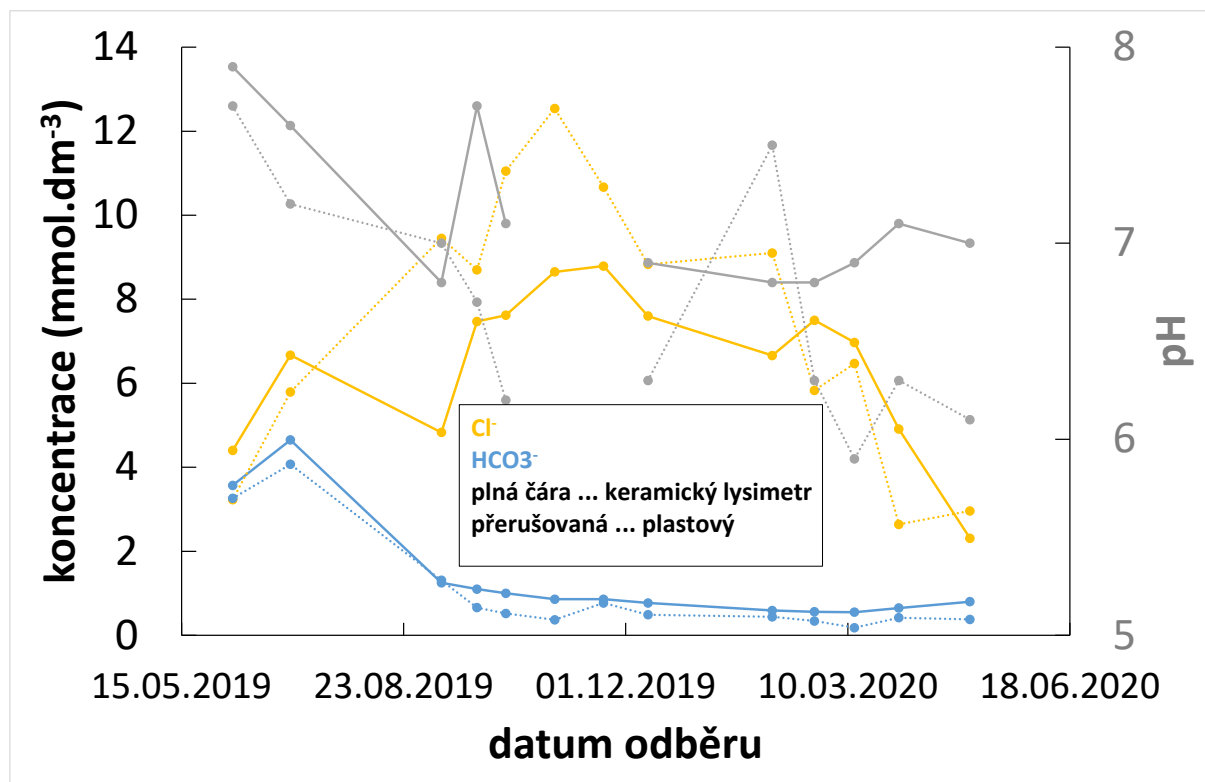
Obr. 1 Porovnání sítové analýzy vzorku bentonitu BCV (levá) a půdy z lokality Lítožnice (pravá): histogram hmotnostních frakcí (nahore) a po přepočtení na počty částic (dole)

Chemismus pórových roztoků půd se liší od bentonitových zejména v případě kationtů. Příklady složení ze 4 lokalit jsou uvedeny na Obr. 2. Půdní pórové roztoky jsou všechny typické vysokým obsahem Ca, zatímco u bentonitů převládají Na a Mg. Aniontové složení je velmi podobné bentonitovým pórovým roztokům a pokrývá širokou škálu pórových roztoků bentonitu od pórového roztoku SBPOW bentonitu BaM (bohatý na sírany) až po pórový roztok bentonitu BCV (bohatý na hydrogenuhličitan).



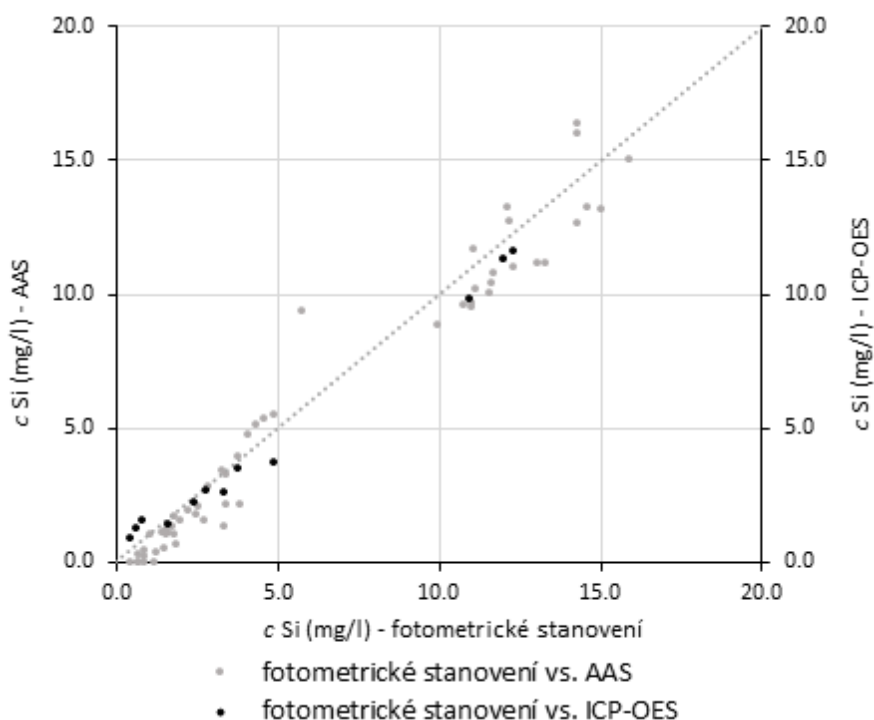
Obr. 2 Příklad složení půdních pórových roztoků v Piperově diagramu

Na lokalitě Lítožnice bylo, díky dlouhodobě probíhající rekultivaci, možné dlouhodobě sbírat půdní pórové roztoky během celého roku a průběžně provádět analytické vyhodnocení. Na ostatních lokalitách bylo potřeba provést odběry pouze jednorázově po dobu krátkodobého otevření lokality (archeologický průzkum, vypuštění rybníka, apod.). Koncentrace všech složek půdního roztoku na lokalitě Lítožnice v průběhu roku fluktuují a nemají jednoznačný trend. Jediný trend by pozorován (Obr. 3) v obsahu chloridů (vyšší v zimě) a hydrogenuhličitanů a pH (vyšší v létě). Je tak pravděpodobné, že i na ostatních lokalitách mohou půdní pórové roztoky v průběhu roku měnit složení, a jednorázový odběr nemusí být zcela vypovídající.



Obr. 3 Meziroční průběh koncentrace chloridů, hydrogenuhličitanů a pH půdního pórového roztoku na lokalitě Litožnice

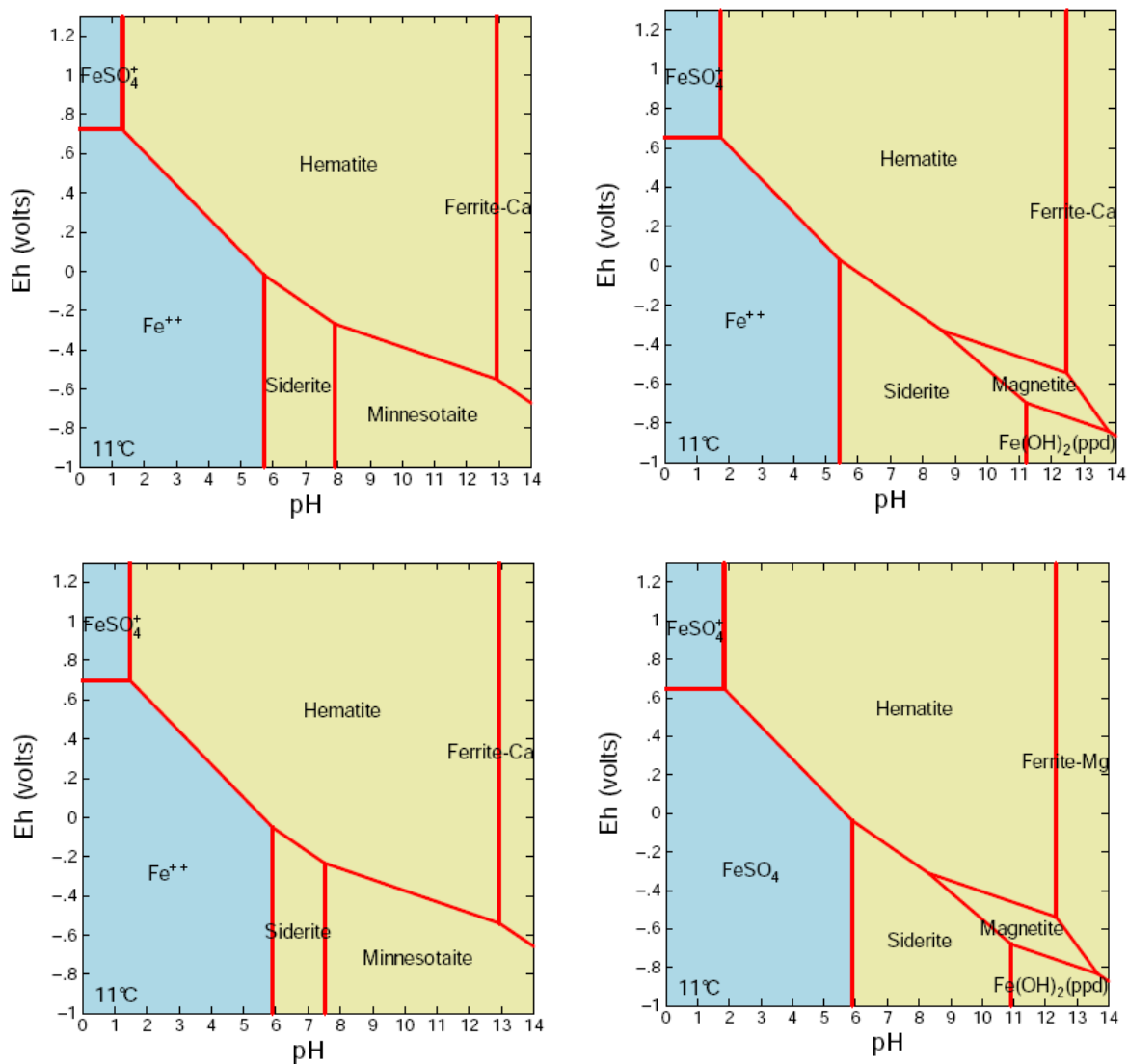
Zajímavostí je velmi vysoký obsah křemičitanů rozpuštěných v půdním pórovém roztoku (viz souhrnný Obr. 4 s daty z většiny lokalit). Ani koncentrace v řádu 10^{-2} až 10^{-1} mmol.dm⁻³ nevedla ke tvorbě křemičitanových korozních produktů, jak je patrné v následující kapitole 2.



Obr. 4 Porovnání stanovení obsahu křemičitanů pomocí různých metod

Geochemické modelování bylo provedeno pro stanovené půdní pórové roztoky na rybníčních lokalitách Jiviny, Xaverov, Lítožnice a Žehuň, a na lokalitě Slaný, která má vysoký obsah anaerobního magnetitu (viz následující Kapitola 2). Jako vstupní parametry pro modelování byla teplota 11 (průměrná teplota svrchní vrstvy půdy) a 25 °C (jako teplota extrémního ohřátí během letních měsíců). Koncentrace Fe byla na dvou úrovních: 0,001 mol.dm⁻³ (korozní přesycení roztoku u povrchu s kovem) a 0,0001 mol.dm⁻³ (ochuzený roztok precipitací korozních produktů).

Z geochemického modelování lze očekávat jako hlavní korozní produkty Fe(OH)₂, magnetit, siderit a hematit. Příklady diagramů stability fází v závislosti na Eh a pH jsou uvedeny na Obr. 5. V roztocích výluhů byly stanoveny i křemičitanové a modely počítány s nimi. Pokud jsou uvažovány rozpustěné křemičitanové v roztoku, objeví se v diagramu pevné křemičitanové fáze jako minnesotait či croenstedtit. Ty nebyly detekovány pomocí rentgenové difrakce (viz následující Kapitola 2), ale nelze vyloučit, že mohou být součástí vrstvy korozních produktů jako amorfni fáze. V roztoku získaném vysokotlakou extrakcí nebyly křemičitanové stanoveny a diagramy tak obsahují hlavně výše zmíněné korozní produkty na bázi oxidů a uhličitánů. pH na povrchu se může lokálně pohybovat nad hodnotou 8 (stanovené hodnoty pH půdních pórových roztoků), a to vlivem alkalizace katodickou reakcí. V rozmezí pH 8 – 11 jsou hlavními anaerobními korozními produkty magnetit a při nižších hodnotách Eh (zcela anaerobní prostředí) i siderit.



Obr. 5 Ukázka diagramů stability korozních produktů na lokalitě Jiviny (nahore) a Xaverov (dole): výluh pevných vzorků (vlevo) a roztok z tlakové extrakce (vpravo)

2 Hodnocení korozních produktů a korozního napadení

Fázové složení korozních produktů bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakce. Vrstvy běžně obsahovaly i částice složek půdy. Pomocí Rietveldovy analýzy bylo stanoveno semikvantitativní objemové složení zastoupených fází. Detailní data ze všech lokalit jsou uvedena v Příloze 3.

Ukázka složení korozních produktů z lokality Žehuň je uvedena v Tab. 3. Korozní produkty odpovídají modelům obsahem oxidických a uhličitánových fází a kromě sideritu, magnetitu a hematitu obsahují i goethit a lepidokrokit, které jsou kinetickými prekurzory hematitu. Kromě částic půdy, obsahují i sloučeniny železa jako fayalit či wustit, které vznikají pouze za vysokých teplot. Na povrchu předmětů tak musela být už na původním povrchu artefaktů vrstva okují. Neznámá část magnetitu tak náleží této vrstvě a nejedná se o následný korozní produkt vzniklý během uložení, což činí následný přepočít na vrstvu zkorodovaného železa diskutabilní a zatížený neznámou chybou. Na jiných lokalitách nebyla přítomnost okují v silné vrstvě ovlivňující výsledky zjištěna.

Tab. 3 Fázové složení vzorků korozních produktů na lokalitě Žehuň

	Magnetit	Hematit	Goethit	Wustit	Lepidokrokit	Siderit	Fayalit	Albit	Kalcit	Mikroclin	Vivianit	Kaolinit	Rutil	Křemen
ŽEHUŇ (obj.%)														
Sample-002	2	--	19	--	--	4	--	8	8	8	--	--	--	--
Sample-005	1	--	--	--	--	21	--	8	3	--	14	--	1	52
Sample-010	--	--	--	--	--	7	--	2	8	--	13	--	--	70
Sample-012	17		18		--	13	--	7	9	--	--	--	--	35
Sample 2013-1	12	--	57		--	--	9	--	14	--	--	--	--	8
Sample 2013-4	15	7	52	1	--	--	--	--	16	--	--	--	--	9
Sample 2013-5	6	3	15	13	--	--	32	--	4	--	--	--	--	26
Sample 2012-1	4				--	2	--	6	3	9	--	--	--	80
Sample 2012-2	4		3		--	4	--	--	10	--	--	11	5	62
Sample 2013-2 (Inside)	33	8	8	7	--	--	45	--	--	--	--	--	--	--
Sample 2013-2 (side 1)	26	9	2	6	--	--	58	--	--	--	--	--	--	--
Sample 2013-2 (side 2)	8	5		8	--	--	79	--	--	--	--	--	--	--
Sample 2013-3 (inside)	26		30	19	--	--	14	--	8	--	--	--	--	3
Sample 2013-3 (side 1)	30		16	29		--	19	--	3	--	--	--	--	3
Sample 2013-3 (side 2)	22		17	29	--	--	20	--	6	--	--	--	--	6

Sample 2013-6 (Inside)	5			25	5	--	52	1	7	--	--	--	--	6
Sample 2013-6 (side 1)	4		2	16	--	--	61	15	--	--	--	--	--	2
Sample 2013-6 (side 2)	9		4	21	--	--	57	5	--	--	--	--	--	3

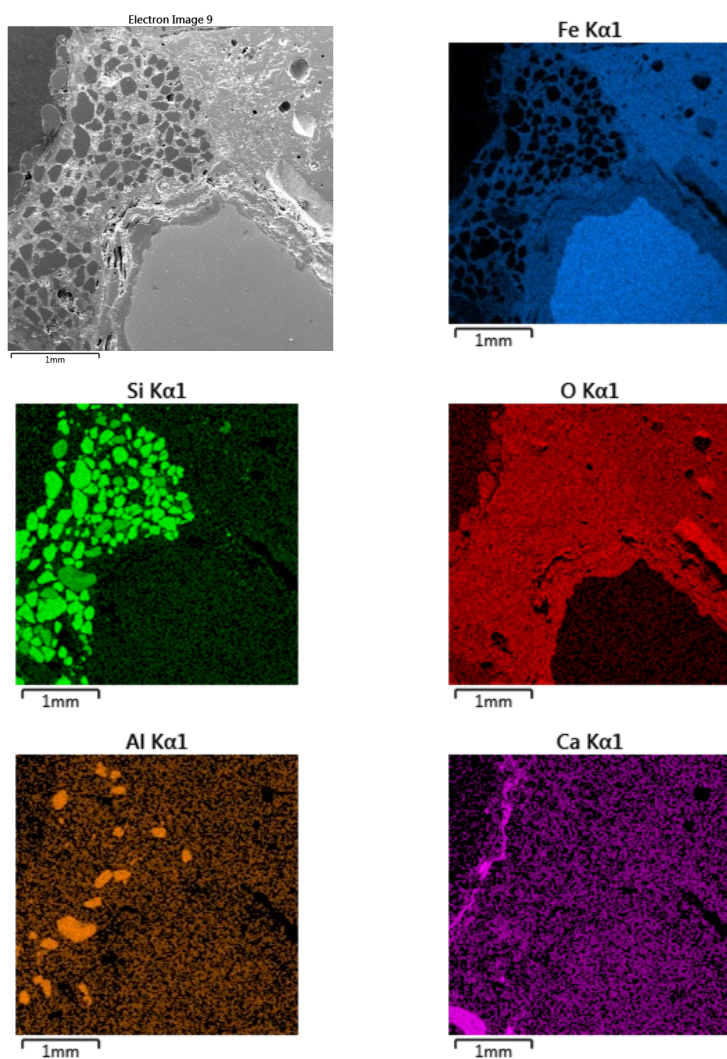
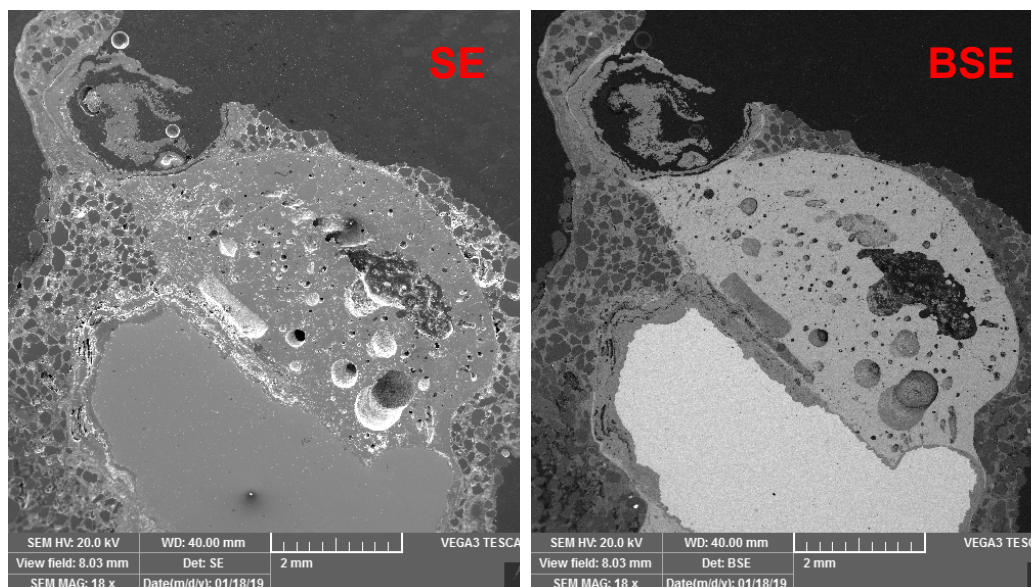
Průměrné složení korozních produktů na jednotlivých lokalitách je uvedeno v Tab. 4. I na lokalitách s nízkým zavodnění a jednodušším transportem kyslíku, je obsažen magnetit, jako anaerobní korozní produkt.

Tab. 4 Průměrné (normalizované) složení korozních produktů na lokalitách

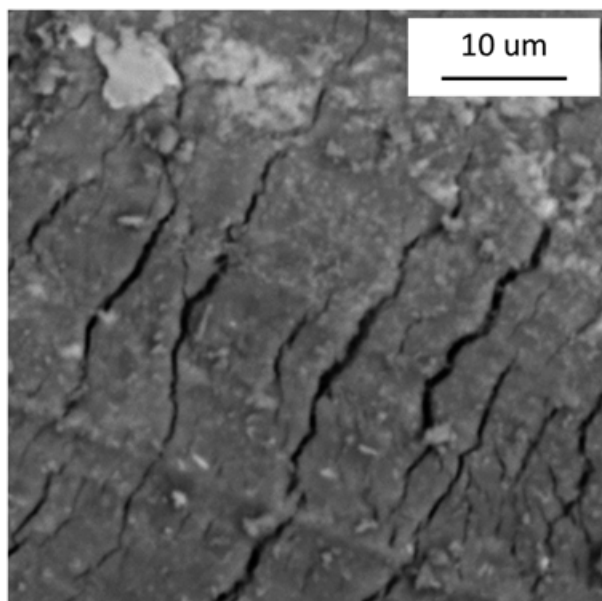
Korozní produkty (obj.%)	Magnetit	Hematit	Goethit	Lepidocrocit	Siderit	celkem anaerobní	celkem aerobní
SLANÝ	28	-	50	22	-	28	72
UTÍN	31	5	49	15	-	31	69
CHOMUTOV	25	1	53	21	-	25	75
ČEJKOV	29	-	43	29	-	29	71
OPATOV	11	-	83	6	-	11	89
TUCHOMĚŘICE	-	-	80	20	-	0	100
VELVARY	-	-	83	17	-	0	100
KONOPIŠTĚ	46	-	46	8	-	46	54
KUČEŘ	-	-	100	-	-	0	100
VRAŇANY	24	-	48	28	-	24	76
CHRBINA	18	16	58	8	-	18	82
LÍTOŽNICE	-	-	56	-	44	44	56
JIVINY	3	-	85	12	-	3	97
XAVEROV	-	-	100	-	-	0	100
ŽEHUŇ	40	6	44	1	9	50	50

Elektronová mikroskopie kolmých řezů korozních produktů odhalila zajímavá fakta (viz Obr. 6). Částice půdy (na prvkových mapách viditelná jako místa bohatá Si či směsí Al/Si) jsou obsaženy hlavně ve vnější vrstvě korozních produktů. Vnitřní vrstva pak obsahuje relativně homogenní vrstvy souběžné s povrchem, které jsou oddělené póry (Obr. 7).

V počáteční fázi uložení je vyplňován pórový prostor bentonitu korozními produkty. Tato první fáze byla pozorována i při krátkodobých experimentech v kompaktovaném bentonitu. Poté co je transport kationtů Fe omezen, začíná ve druhé fázi docházet k přednostní precipitaci korozních produktů na rozhraní s kovem. Dříve vzniklé vrstvy korozních produktů jsou vytlačovány a nově vznikající vrstva zespod vytváří tlak. Po dosažení určité tloušťky vrstva praskne a na rozhraní s kovem se začíná tvořit nová vrstva. Zatímco tedy první fáze postupně zpomaluje korozní napadení po celou dobu trvání, ve druhé fázi dochází cyklicky k porušování vrstvy korozních produktů a korozní napadení se tak cyklicky opět zrychluje. Tato druhá fáze napadení má semiparabolický průběh, kdy v rámci jednoho cyklu dochází ke zpomalování korozního napadení, ale z dlouhodobého hlediska se jedná o ustálený stav s lineární závislostí korozní rychlosti v čase, kdy křivka je tvořena konstantním úbytkem v čase.

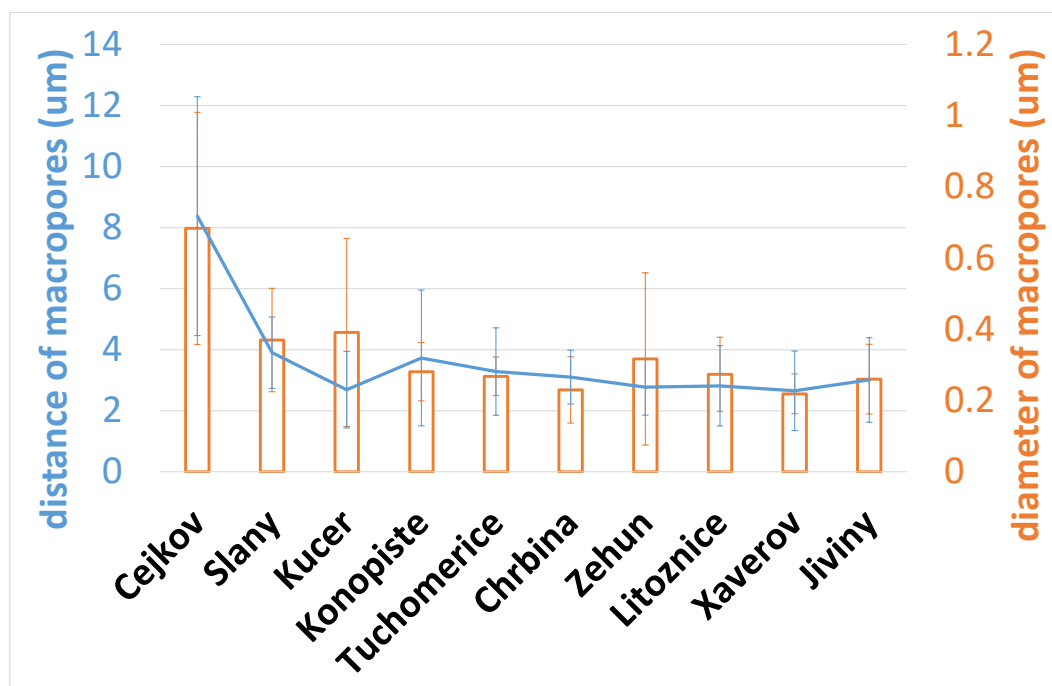


Obr. 6 Snímky z elektronového mikroskopu s prvkovými mapami



Obr. 7 Ukázka vnitřních vrstev korozních produktů

Vnitřní vrstvy korozních produktů byly hodnoceny na vzorcích, u kterých bylo možné konsolidovat korozní produkty zalitím v epoxidové pryskyřici za sníženého tlaku. Zajímavostí je, že bez ohledu na složení korozních produktů, se na všech lokalitách tloušťka této vrstvy příliš nemění a pohybuje se přibližně na hodnotě 3 μm (viz Obr. 8). Mechanické vlastnosti agregátů korozních produktů jsou pravděpodobně podobné a k porušení dochází při dosažení podobné tloušťky.



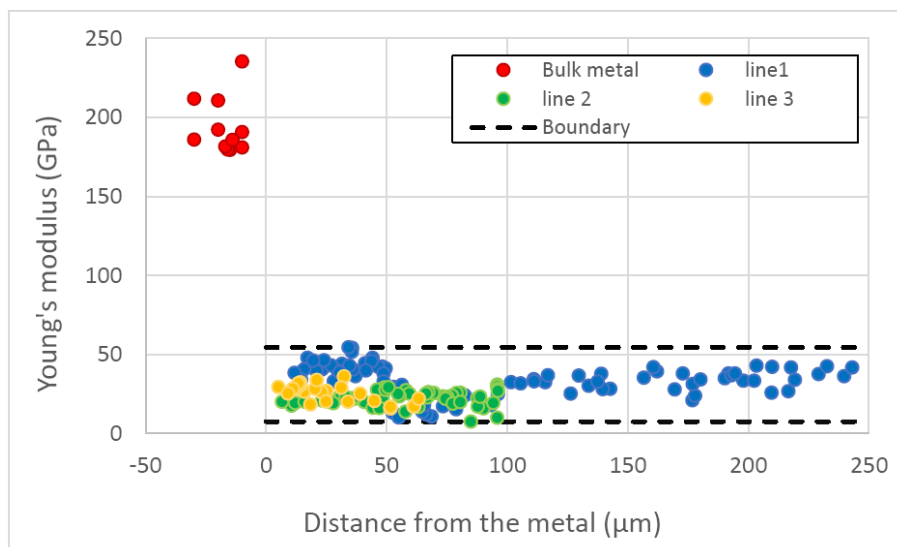
Obr. 8 Souhrn výsledků měření tlouštěk paralelních vnitřních vrstev korozních produktů a průměru pórů mezi nimi

Makropórovitost byla stanovena pomocí digitální analýzy obrazu korozních produktů. Byla doplněna měřeními BET, které umožňují stanovit mezo- (póry v rozmezí 50 až 2 nm) a mikropórovitost (póry pod 2 nm). Zatímco makropórovitost je u všech vzorků víceméně podobná, lokality se velmi liší v obsahu menších pórů (viz Tab. 5). Hlavní složkou jsou na všech lokalitách mezopóry, mikropórovitost je o řád nižší. Modře označené jsou lokality, u kterých nebylo možné stanovit makropórovitost na kolmých řezech, a pro následné výpočty byla brána jako hodnota 2 (jakožto modus výsledků).

Tab. 5 Pórovitost korozních produktů

LOKALITA	makropórovitost (obj. %)	mezo + mikropórovitost (obj. %)
ČEJKOV	2	11
SLANÝ	3	18
KUČEŘ	7	15
KONOPIŠTĚ	2	12
TUCHOMEŘICE	2	17
CHRBINA	2	15
OPATOV	2	18
CHOMUTOV	2	22
VELVARY	2	18
UTÍN	2	7
ŽEHUŇ	4	16
LÍTOŽNICE	3	16
XAVEROV	2	17
JIVINY	2	1

Díky nezištné ochotě kolegů ze Stavební fakulty ČVUT, byl učiněn pokus o stanovení mechanických vlastností korozních produktů z lokality Žehuň, které projevovaly nejlepší soudržnost (detaily viz Příloha 4). Korozní produkty jsou velmi snadno deformovatelné, modul pružnosti mají v rozmezí 8 až 52 GPa (Obr. 9). Na modré linii je patrná vyšší tuhost korozních produktů v blízkosti rozhraní s kovem, což rovněž poukazuje na fakt, že korozní produkty ve vnitřní vrstvě vznikaly precipitací v menším prostoru než počáteční vnější vrstvy. Pro stanovení meze kluzu by bylo potřeba dosáhnout na výbrusech úplně hladkého povrchu, což je u agregátů velmi obtížné a do budoucna je pro výzkum v tomto směru s tímto počítat.



Obr. 9 Výsledky nanoindentačního měření modulu pružnosti korozních produktů (červená – indentace v objemu železného kovu; modrá, žlutá a zelená – indentační liniový profil na různých místech v korozních produktech)

Procedura korekce objemu korozních produktů byla následující. Od celkového objemu vrstvy byl odečten objem pórů (Rov. 1). Následně byl z pevného podílu vrstvy odečten objem jílových částic z Rietveldovy analýzy XRD dat (Rov. 2).

$$V_{\text{solid}} = V_{\text{celk}} - V_{\text{por}} \quad \text{Rov. 1}$$

$$V_{\text{kopr}} = V_{\text{solid}} - V_{\text{jíl}} \quad \text{Rov. 2}$$

(legenda dolních indexů: CELK – celkový objem vrstvy; POR – objem pórů; SOLID – objem pevného podílu; JÍL – jílové půdní částice; KOPR – objem korozních produktů)

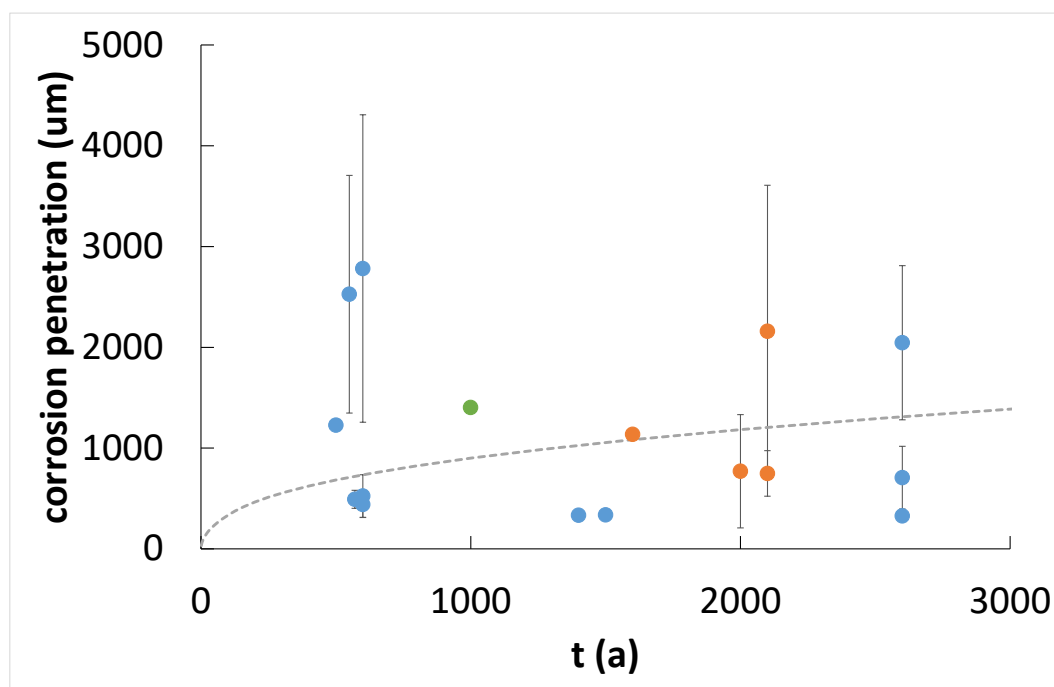
Po odečtení půdních částic a pórovitosti v objemu vrstvy korozních produktů byly korozní produkty přepočteny s pomocí hustot (magnetit $5,00 \text{ g.cm}^{-3}$; siderit $3,87 \text{ g.cm}^{-3}$; hematit $5,30 \text{ g.cm}^{-3}$; goethit $4,30 \text{ g.cm}^{-3}$; lepidokrokrit $4,00 \text{ g.cm}^{-3}$) na množství zkorodovaného kovu (Tab. 6). Je zajímavé, že koroze je ovlivněna pórovitostí půdy spíše opačně, než tomu bylo u modelů životnosti založených na krátkodobých datech a vyšších korozních rychlostí dosahují lokality s nižší pórovitostí půdy. Nejvyšší korozní rychlosti mají paradoxně lokality, kde jsou nejméně pórovité korozní produkty. Nižší pórovitost půdy a následně korozních produktů totiž znesnadňuje transport kationtů Fe a upřednostňuje precipitaci korozních produktů na rozhraní s kovem a dřívější porušení vrstvy korozních produktů.

Tab. 6 Porovnání přepočtené korozní penetrace (úbytku) kovu s pórovitostí půdy a korozních produktů

Lokalita	věk (a)	korozní penetrace (µm)	pórovitost kor. prod. (%)	pórovitost půdy (%)
ČEJKOV	600	525	13	47
TUCHOMĚŘICE	1500	337	19	48
SLANÝ	2600	2045	21	44
KONOPIŠTĚ	550	2526	14	41

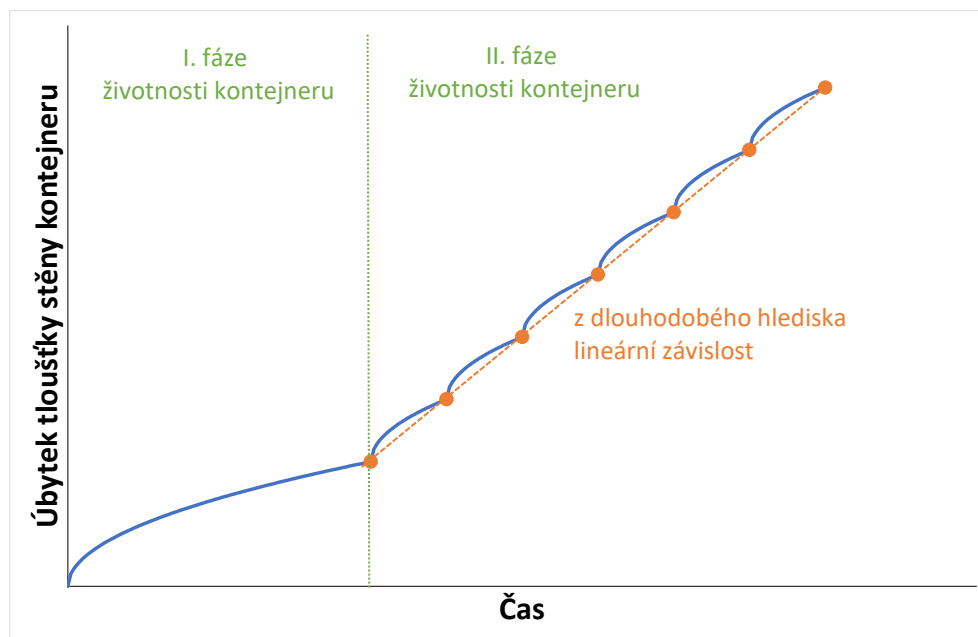
KUCEŘ	500	1228	22	36
UTÍN	600	2782	9	-
VELVARY	1400	336	20	56
OPATOV	600	440	20	49
ŽEHUŇ	2100	749	20	44
JIVINY	2100	2159	3	34
XAVEROV	2000	770	19	35
LÍTOŽNICE	1600	1137	19	34

V následujícím grafu (Obr. 10) jsou pro zajímavost porovnána celková data ze všech lokalit s původním modelem projektu UOS založeným na precipitaci magnetitu jako korozního produktu (Forman et al., 2021), který ovšem neuvažoval cyklické mechanické porušování korozních produktů.



Obr. 10 Porovnání dat průměrné hodnoty korozní penetrace do hloubky železného kovu s původním modelem znázorněným přerušovanou čarou (oranžově jsou zvýrazněné klíčové, trvale zavodněné lokality; zeleně je lokalita Vraňany, ke které nebyly k dispozici kompletní údaje o pórovitosti, proto se jedná pouze o kvalifikovaný odhad na základě průměrných hodnot)

Pravděpodobný vývoj korozní rychlosti kontejneru v čase je schematicky uveden na Obr. 11. Jak již bylo naznačeno výše, po první fázi tvorby korozních produktů v neúplně utěsněném pórovém systému bentonitu bude následovat druhá fáze s cyklickým porušováním vlivem mechanického prnutí nově vznikajících korozních produktů.



Obr. 11 Schéma vývoje korozního čerpání životnosti kontejneru

Byl navržen model pro transport kyslíku skrz pórový systém půdy (Rov. 3) založený na ustáleném difúzním toku (1. Fickův zákon) a předpokladu, že kinetika reakce kyslíku na povrchu s kovem/korozními produkty je výrazně vyšší a děj je řízen transportem (což bylo nakonec z dat v Tab. 7 zpětně potvrzeno) a koncentrace na tomto rozhraní se blíží nule. Rovnovážná koncentrace kyslíku ve vodném roztoku při teplotě 11 °C je 0,375 mol.m⁻³.

$$J_{DIF} = \frac{D_{ef} \times c_b}{d} \quad \text{Rov. 3}$$

(legenda: J_{DIF} – ustálený difúzní tok; D_{ef} – efektivní difúzní koeficient v pórovém systému plně zavodněné půdy; c_b – koncentrace kyslíku v objemu roztoku nad pórovým systémem; d – tloušťka pórového systému/hloubka uložení artefaktu)

Efektivní difúzní koeficient v pórovém systému půdy je založen na následujících vztazích (Rov. 4 a 5). Difúzní koeficient kyslíku ve vodném roztoku má při teplotě 11 °C hodnotu 1,3 × 10⁻⁹ m².s⁻¹. Hodnoty konstiktivity (0,35) a empirického exponentu β (1,4) pro výpočet tortuozity byly použity stejně jako v práci (Leupin et al., 2021).

$$D_{ef} = D \frac{\Phi \times \delta}{\tau^2} \quad \text{Rov. 4}$$

(legenda: D – difúzní koeficient ve vodném roztoku; Φ – pórovitost; δ – konstiktivita pórového systému; τ – tortuozita pórového systému)

$$\tau = \Phi^{-\beta} \quad \text{Rov. 5}$$

(legenda: β – empirický exponent)

Z výsledků (Tab. 7) je evidentní, že příspěvek aerobní koroze (dodané elektrony pro korozní děje) je minimální a k oxidaci na vyšší oxidační stavy korozních produktů muselo dojít až při vyzvednutí vlivem pomalého sušení a kontaktu s atmosférou.

Tab. 7 Výsledek teoretického modelu transportu kyslíku k povrchu artefaktů a jeho příspěvek ke koroznímu napadení

Lokalita	pórovitost	D_{eff} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	hloubka (m)	věk (a)	elektrony dodané kyslíkem ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	elektrony spotřebované na korozi do oxidačního stavu kor. prod. ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)				
						magnetit	hematit	goethit	lepidokrokoit	siderit
ŽEHUŇ	0.439	1.99E-11	0.25	2100	8	69	18	191	3	18
LÍTOŽNICE	0.342	7.71E-12	0.30	1600	2	0	0	312	0	113
XAVEROV	0.351	8.51E-12	0.15	2000	5	0	0	326	0	0
JIVINY	0.336	7.21E-12	0.40	2100	2	11	0	797	70	0

Původní modely předpokládaly rovnoměrnou distribuci kationtů pro tvorbu korozních produktů epi- i topotakticky a nulové mechanické zatížení vnitřní vrstvy korozních produktů. Ukazuje se, že distribuce kationtů mezi obě rozhraní je zejména ve druhé fázi vývoje (viz schéma na Obr. 11) výrazně posunuta ve prospěch vnitřního rozhraní a následná precipitace způsobuje mnohem dřívější porušení vrstvy korozních produktů.

Pro nový model bude potřeba doplnit data o kinetice precipitace, pórovitosti a mechanických vlastnostech (včetně pevnosti či kritické ohybové deformaci) korozních produktů.

V současnosti lze provést seriózně pouze empirické vyhodnocení vlivu na životnost, předpokládající identické diskrétní časové závislosti vývoje vrstvy na čase (semiparabolická závislost). Zpomalení při tvorbě této vrstvy nemá z dlouhodobého hlediska vliv a lze jej aproximovat lineární závislostí. Byly vybrány 2 lokality s plným zavodněním Jiviny a Xaverov. Obě mají statisticky významné množství dat (což nemá lokalita Lítožnice) a na povrchu nebyla původně neznámá vrstva okuje (jako na lokalitě Žehuň). Lokalita Jiviny je extrém s velmi nízkou pórovitostí korozních produktů, lokalita Xaverov má běžnou pórovitost korozních produktů. Životnost kontejneru s korozním přídávkem 15 mm by byla v případě dat z lokality Jiviny 6 230 let a pro data z lokality Xaverov 15 840 let. I v případě takového extrémního odhadu je však životnost vnějšího obalu dostatečná a přesahuje minimální periodu 2 600 let (Kotnour et al., 2016). Je však potřeba zdůraznit, že stanovení životnosti, se po stanovení nutných parametrů pro prostředí a korozní produkty úložiště, může lišit, pravděpodobně však do vyšších časů.

3 Závěr

Byla získána data z 15 archeologických lokalit a více než 200 artefaktů. 4 lokality vykazovaly úplné a kontinuální zavodnění, protože se jednalo o dna rybníků. Ostatní lokality mají zaplnění porů neúplné a cyklicky se mění v závislosti na srážkách a teplotě okolí.

Chemicky jsou pórové roztoky ze všech lokalit velmi podobné bentonitovým. Přesto však na rozdíl od bentonitových pórových roztoků dochází k přednostní tvorbě korozních produktů na bázi oxidů a hydroxyoxidů železa, a nikoli uhličitanů, jak bylo experimentálně pozorováno v prostředí anaerobního bentonitu. Dle termodynamických modelů je to způsobeno pravděpodobně částečným přístupem kyslíku, protože vznik sideritu je vázán na prostředí s velmi nízkým oxidačně-redukčním potenciálem (kompletně anaerobní prostředí) a nižším pH. Významným pozorovaným faktem je, že ani po expozici v řádu stovek až tisíců let, nebyla pozorována tvorba křemičitanových korozních produktů, přestože koncentrace rozpuštěných křemičitanů je vysoká.

Hodnocení korozních produktů ukázalo, že po úvodní periodě, kdy se korozní produkty tvoří v pórovém systému okolní půdy, následuje perioda, kdy po dostatečném utěsnění pórového systému dochází k přednostní tvorbě korozních produktů na rozhraní s kovem a cyklickému porušování celé vrstvy korozních produktů. Hodnocení kinetiky korozního děje ukázalo, že původní tvar parabolické závislosti korozní penetrace na čase, přejde v této periodě do semiparabolického (lineárního) tvaru. Předchozí hodnocení životnosti na základě krátkodobých dat je tedy neúplné a zahrnuje pouze úvodní periodu vývoje životnosti. Extrapolované životnosti na základě krátkodobých dat se pohybovaly v řádu 10^6 let (Forman et al., 2021). Na základě tohoto projektu lze korigované životnosti vnějšího obalu z uhlíkové oceli odhadovat v řádu 10^4 let. Tato životnost je však dostatečná, protože hlavní bariérou kontejneru je vnitřní pouzdro z korozivzdorné oceli, které zajistí požadovanou životnost 10^6 let. Vnější pouzdro musí překonat pouze počáteční periodu uložení než bude spotřebován kyslík a teplota klesne na úroveň $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pro zajištění stabilní pasivní vrstvy na povrchu, což je při současných znalostech vývoje podmínek v hlubinném úložišti po dobu 2 600 let (Kotnour et al., 2016).

Mechanické vlastnosti agregátů korozních produktů jsou na základě měření modulů pružnosti evidentně velmi chabé, což umožňuje jejich snadné porušování. Na druhou stranu snadná deformovatelnost a vysoká pórovitost dávají naději, že obavy, zda nově vzniklé korozní produkty s objemem větším než původní kov mohou přispívat k okolnímu tlaku působícímu na kontejner, jsou pravděpodobně neopodstatněné.

Pro následné zpřesnění stanovení životnosti bude potřeba experimentální studie zaměřená na mechanické vlastnosti a pórovitost uhličitanových korozních produktů vznikajících v prostředí přísně anaerobního kompaktovaného bentonitu. Další důležitou informací je v čase se měnící poměr distribuce nových precipitátů ve vrstvě korozních produktů.

Reference

FORMAN L., PICEK M., DOBREV D., GONDOLLI J., MENDOZA MIRANDA A.N., STRAKA M., KOUŘIL M., STOULIL J., MATAL O., ČERMÁK J., KRÁL L., ŽALOUDEK J., VÁVRA M., ČUPR M. (2021): Závěrečná technická zpráva výzkumná část projektu Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stadia realizace vzorku, Praha, ZZ 544/2021

KOTNOUR P., PECHMANOVÁ E., MATOUŠEK J., LOVECKÝ M., ŠIK J., DOBREV D., GONDOLLI J., KÁRNÍK D., KOUŘIL M., STOULIL J., MACÁK P., MATAL O., ČERMÁK J., KRÁL L., ŽALOUDEK J., VÁVRA M., ČUPR M. (2016): Průběžná technická zpráva 2. etapa – ŠKODA JS a.s. Plzeň, SÚRAO 402/2019

LEUPIN, O. X., SMART, N. R., ZHANG, Z., STEFANONI, M., ANGST, U., PAPAFOOTI, A. & DIOMIDIS, N. 2021. Anaerobic corrosion of carbon steel in bentonite: An evolving interface. Corrosion Science, 187.



SÚRAO

SPRÁVA ÚLOŽIŠŤ
RADIOAKTIVNÍCH
ODPADŮ

NAŠE
BEZPEČNÁ
BUDOUCNOST

www.surao.cz