

Abstrakt

klíčová slova: koroze skla, zvětrávání skla, přírodní alterace skla, přírodní analog, uran, experimentální loužení

Historická skla barvená uranem byla vyráběna v řadě českých skláren přibližně mezi lety 1830 a 1945. Obsah uranu v těchto sklech se pohybuje v řádu desetin procenta. Materiál představuje vhodný analog tzv. nukleárních skel sloužících k imobilizaci radioaktivního odpadu. Vzhledem ke složitosti procesů předpokládaných v podzemním úložišti v době kdy se odpadní skla dostanou do kontaktu s vodou má materiál velkou vypovídací hodnotu pro posouzení dlouhodobé stability skla v přírodních podmínkách se zaměřením na chování uranu.

V předložené práci jsou studovány změny historických uranem barvených skel vystavených až 150 let působení přírodních roztoků v exogenních podmínkách. Během této doby došlo na povrchu vzorků ke korozi.

U draselných skel bylo při povrchu zjištěno preferenční vyloužení alkálií a vznik hydratované difúzní zóny o mocnosti až 0,6 mm. V této korodované části bylo pozorováno srážení novotvořeného kalcitu (CaCO_3) patrně v důsledku zvýšeného pH. Oproti původnímu sklu byla ve vyloužené zóně potvrzena stabilní, v některých případech zvýšená koncentrace uranu. Ačkoli došlo k vyloužení až 17,5 % K_2O a nahrazení prakticky veškerého draslíku ionty H_3O^+ z roztoku, uran zůstal ve vyloužené fázi efektivně fixován.

U řady nalezených vzorků byla zjištěna přírodní alterace povrchu spojená s mobilizací hliníku a vznikem novotvořených Al-fází. Alterace byla identifikována na draselných i sodnodraselných sklech barvených uranem. Tence laminované povrchové zóny jsou tvořeny dealkalizovaným sklem a nově vzniklými pevnými fázemi. V krustách byly identifikovány gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) a kalcit (CaCO_3). Tyto komplexní alterační krusty vykazovaly pouze zlomek původní koncentrace uranu ve skle. Většina uranu tedy byla při alteraci skla uvolněna do okolí.

Kromě chemického a mineralogického studia přírodních vzorků byl proveden též srovnávací laboratorní loužicí experiment o délce 14 měsíců, pomocí kterého se podařilo zjistit hlavní trendy v interakcích mezi sklem a vodou. Jako ekvivalent historických skel bylo použito uranem barvené sklo vyrobené v současné době Jablonexem a.s, Jablonec n. Nisou. Výsledky experimentu potvrzují to, co bylo pozorováno na přírodních difúzněiontovýměnných korozních zónách: Uran má tendenci koncentrovat se v reziduálních vrstvách, protože je ze skla uvolňován pomaleji než alkálie i dvojmocné kationty. Bylo zjištěno, že rychlost uvolňování uranu je velmi podobná jako u křemíku, který tvoří základní síť skla a do roztoku přechází zejména při rozpouštění skla jako celku. Termodynamická modelování saturace výluhů vůči pevným fázím ukazují, že fáze jako gibbsit a kaolinit, které byly nalezeny mineralogickými metodami v přírodních alteračních krustách, se mohou formovat i v jednoduchém systému voda-sklo jaký byl testován v laboratoři.

Z provedeného výzkumu je zřejmé, že míra uvolňování uranu ze skla je zcela závislá na tom, který ze dvou nalezených způsobů přírodní alterace se bude uplatňovat. Nepochybně tedy i malá lokální změna podmínek uložení skla (například množství roztoku v okolí) má v dlouhodobém časovém horizontu dalekosáhlé následky.

English Summary

Keywords: Glass Corrosion, Glass Weathering, Natural Alteration, Natural Analogue Uranium, Experimental Leaching

Historical Uranium Glasses

The study is concerned with the corrosion of historical uranium-coloured glasses from the Czech Republic. The samples were taken from the dumps of several former glassworks. Uranium content ranges from 0.09 to 0.56 wt % depending on the particular glass type. Corroded surface layers were formed naturally on the glasses during the burial period. The alteration features of the historical uranium-coloured glasses exposed to natural weathering for over 150 years can help to bring more light to the long-term natural corrosion of glass. These materials represent convenient analogues for nuclear glass (vitrified radioactive waste) and their investigation is extremely useful in the context of possible U release/attenuation during glass alteration. The overall uranium concentration of several tenths of weight percent in the historical uranium-coloured glasses is equivalent to that in certain common types of nuclear waste glasses for example French SON 68 (R7T7) or U.S. WVDP (West Valley Demonstration Project) and DWPF (Defence Waste Processing Facility).

Natural Corrosion and Alteration

Two types of natural corrosion crusts were identified by a combination of SEM/EDS, HRTEM/SAED, EPMA and XRD:

- (1) The leached surface layer (up to ~ 600 μm thick) that is hydrated, depleted in alkalis and enriched in Si with the stable concentration of U and Al. Some thin veinlets of calcite (CaCO_3) are present as the only neo-formed phase in this kind of layer. In some cases uranium concentration in the leached layer was found slightly increased probably because $(\text{UO}_2)_2^+$ effective fixation by sorption on the residual hydrated glass.
- (2) Formation of lamellae depleted in alkalis, Si and U and enriched highly in Al. The surface layer system of newly formed phases and leached relics of the glass is at most 30 to 50 μm thick. The presence of newly formed gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) moreover kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and calcite (CaCO_3) were confirmed in this type of corrosion crust by HRTEM. With respect to the primary glass composition the research suggests that the Ca^{2+} and Al^{3+} ions forming new phases have been provided by the natural leaching solution. Uranium concentration in the alteration crust is significantly lower in comparison to the intact glass. Alpha spectroscopy of the alteration crust demonstrated the isotopes ^{238}U and ^{234}U in the products of the glass corrosion are at the radioactive disequilibrium.

Experimental Leaching

The batch leaching test was performed in laboratory and the glass dissolution rates with respect to main components including uranium were established. The alteration features of the historical uranium-coloured glasses exposed to natural weathering for over 150 years were compared to the experimental alteration of similar glass with ~ 0.3 wt % of uranium using a long-term (up to 426 days) kinetic laboratory batch leaching test in deionised water.

The experimental leaching indicated the preferential release of alkalis (K, Na, Li). Silica and U were released from the glass at a slower rate. This process resulted in the formation of a 3- μm deep corrosion layer depleted in alkalis and relatively enriched in Si. The PHREEQC-2 modelling also predicted the precipitation of secondary gibbsite and kaolinite in the late stages of the leaching. These phases may form especially when sufficient amounts of Al are available from the environment (e.g., soil).

Conclusions

Glass exposed to weathering in soils for 150 years exhibited two types of corrosion crusts: (i) a leached zone depleted in alkalis, enriched in Si and with stable U concentration; (ii) a zone composed of lamellae depleted in alkalis, Si and U and enriched in Al with the

formation of secondary Al-oxyhydroxides (gibbsite) and Al-phylosilicates (kaolinite). The PHREEQC-2 calculation of laboratory extracts also predicted the precipitation of secondary gibbsite and kaolinite for these altered glasses in a long-term perspective, which is in agreement with the investigation of natural alteration zones.

In actual nuclear waste disposal systems the potential contact of water with glass is deferred to the times after the waste container has been breached. The maximum supposed depth of these systems is up to 1 km. In such mine-construction the environment is still comparable to the surface burial conditions of the historical uranium glasses. Investigating these glasses it was recognized even a small change in natural burial conditions (such as sufficiency of solution) can change the glass degradation type principally. Subsequently the way of the glass alteration influences the rate of U release/attenuation.