

Oponentský posudek disertační práce

**Mgr. Radka Procházky**

***Dlouhodobá přírodní koroze skel barvených uranem***

Práce Mgr. Procházky se zabývá aktuální tematikou vitrifikace radioaktivních odpadů a využitím poznatků z dlouhodobé přírodní koroze historických skel pro predikci chování vitrifikačních systémů. Zároveň porovnává získané poznatky i s teoretickými modely a s laboratorními simulačními testy.

Práce má obvyklou délku (70 stran) a její základ je standardně členěn do obvyklých kapitol. V úvodu autor jasně definuje cíl své disertace a dále na základě pečlivé literární rešerše (vychází z 93 citovaných prací) uvádí dosud známé poznatky o mechanismech interakce skel s prostředím a o sklech barvených uranem, které lze využít jako alternativu přírodních analogů pro sledování koroze vitrifikovaných odpadů. V části věnované experimentálním metodám doktorand dostatečně podrobně a přitom přehledně popsal své laboratorní postupy i metody získání a charakterizace vzorků skel a tak bezesbytku splnil účel dané kapitoly – umožnit další pokračování či ověření experimentů svými následovníky. Kapitola věnovaná výsledkům je dělena do tří částí. První se zabývá lokací, charakterizací a datací sledovaných historických skel, druhá je věnovaná jejich analýze a charakterizaci na nich nalezených korozních produktů. Třetí část potom uvádí výsledky laboratorních experimentů na moderním skle s obsahem uranu. Na dobré úrovni je i diskuse získaných výsledků. Navzdory tomu, že tato kapitola zabírá poměrně malý prostor vzhledem k rozsahu práce (5 stran), je z ní jasně vidět, že doktorand dokáže dát získané výsledky do souvislostí. Navíc je řada výsledků do určité míry diskutována a vyhodnocována již ve výsledkové části, kapitola nazvaná diskuse je tedy spíše výstižným souhrnem a syntézou hlavních diskusních úvah. V závěru práce jsou experimentální výsledky i výsledky diskusních úvah přehledně shrnuty. Disertace navíc obsahuje zhruba stejný objem příloh jako činí samotná práce.. Přílohy jsou tvořeny jak články uchazeče, publikovanými či přijatými k publikaci v odborném tisku (přílohy 10-12), tak některými výsledky, které, zřejmě ve snaze o zvýšení přehlednosti, vyjmul z výsledkové části. To je logické u dat, která nejsou nezbytná pro přímou diskusi výsledků a mají značný objem (příloha 6.) Naopak u jednostránkových příloh se z pohledu pohodlí čtenáře domnívám, že mohly být zařazeny do vlastního textu či alespoň spojeny do přílohy jedné. Lze konstatovat, že práce je na vysoké úrovni a významně přispívá k dalšímu poznání kinetiky a mechanismů koroze skel s vodnými roztoky. Navíc ukazuje elegantní cestu pro odhad dlouhodobých změn skel pro vitrifikaci odpadu, které nedokážeme modelovat laboratorně.

K práci mám následující dotazy či připomínky:

1. V úvodu na s.6. je konstatováno, že bezpečnost uložení je třeba zajistit řádově na milion let. Existují názory podložené orientačními výpočty, že tato doba může být mnohem nižší, pokud uvažujeme za dostatečný pokles radioaktivity vitrifikovaného odpadu pokles na úroveň přirozeného pozadí. Potom by tato doba mohla činit „jen“ 5-7000 let.
2. Na s.8 se mluví o rozdělení koroze na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Kde leží hranice mezi těmito ději? Podle mého názoru nebude nejspíše ostrá, vyšší uplatnění kongruentního

rozpouštění při vyšších teplotách je prostě důsledek rozdílné teplotní závislosti rozpouštění skelné sítě na straně jedné a interdifúze alkalických iontů a  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů na straně druhé.

3. Na téže straně je tvrzení, že u většiny reakcí stačí zvýšení teploty o  $10^\circ\text{C}$  ke zdvojnásobení rychlosti reakce. Zde je třeba podotknout, že v případě koroze skel nejde o jednoduchou reakci charakterizovanou jedinou hodnotou aktivační energie, ale o soubor několika dílčích kroků, z nichž každý má svoji aktivační energii. Pro aktivační energie rozpouštění skelné sítě jsou typické hodnoty cca 50-70 kJ/mol. Při zvýšení o  $10^\circ\text{C}$  se tak dostáváme spíše k dolní hranici uvedeného zvýšení rychlosti.
4. Tvrzení v poslední větě na s.8 není zcela přesné a úplné. Při hodnotách  $\text{pH} > 9$  dochází k rozpouštění skla jako celku, do roztoku se tedy dostávají alkálie nikoliv většinou, ale vždy. Rozpouštění skla jako celku je ovšem známé i v kyselém prostředí ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). V posledních desetiletích se objevila řada prací, potvrzujících, že i v silně kyselých roztocích ostatních kyselin se rozpouštění skelné sítě významně uplatňuje a že rychlost rozpouštění skelné sítě má pro většinu průmyslově vyráběných křemičitých skel minimum v oblasti  $\text{pH}$  4-7.
5. V rovnici (5) na s.10 má konstanta  $k$  význam rychlostní konstanty povrchové reakce pouze v případě, že řídicím dějem je tato reakce. V případě difúze povrchovou vrstvou (ať již precipitovanou, nebo hraniční vrstvou roztoku u povrchu skla) je  $k$  dáno podílem difúzního koeficientu produktů povrchové reakce a tloušťky této vrstvy, jak je uvedeno v práci [Helebrant et al.: Glass Sci. Technol.77C, 85-94 (2004) ], ze které kapitola 1.2.3. evidentně čerpá.
6. V české sklářské terminologii se používá spíše výraz síťotvorné složky než síťotvořící komponenty. Stejně tak se ve fyzikální chemii anglický výraz ion activity product překládá jako iontový součin a nikoli iontový aktivní produkt.
7.  $D$  v rovnici (10) neoznačuje celkový difúzní koeficient složky skla v difúzní vrstvě, ale interdifúzní koeficient sledovaného iontu a iontu  $\text{H}_3\text{O}^+$ .
8. V kapitole 1.2.5. jsou dynamické testy charakterizovány jako testy s periodickou výměnou loužícího roztoku. Ve skutečnosti se tak označují spíše testy s kontinuální výměnou roztoku, zajištěné např. pomocí peristaltického čerpadla.
9. Z jakého důvodu byla použita k analýze složení sledovaných skel „mokrý“ cesta a nikoliv běžně užívaná rtg. fluorescenční analýza?
10. Rovnice (28) na s. 30 je uvedena chybně, stejně jako rovnice (31) na s. 53. Pokud popisuje výměnu alkálií za  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionty, neměly by tam tyto ionty chybět. Pokud by proti sobě difundovaly alkalické ionty a voda, nebyla by splněna podmínka lokální elektroneutality.
11. Jak dalece lze při použité elektronové mikroanalýze (EDS i WDS) spoléhat na použité standardy, aby bylo možné určit absolutní koncentrace sledovaných složek? Byly využité standardy na bázi skel, pokud ano, jak bylo jejich složení blízko složení sledovaných skel?
12. Lze souhlasit se závěrem, že ze sledovaných skel se nevyluhovalo významné množství  $U$ , jak vyplývá z měření koncentračních profilů v historických korodovaných skel i ve sklech po laboratorních loužících experimentech v případě vzniku difúzních korozních vrstev. Nemůže být fakt, že  $U$  se naopak nevyskytuje v alteračních vrstvách vysvětlen nikoliv jejich nízkou

zadržovací schopností ale spíše tím, že zmíněné vrstvy vznikají tzv. přes roztok, tj. srážením složek roztoku či zpětným srážením rozpuštěných složek skla?

13. Dá se říci, že dlouhodobé časové závislosti NL pro jednotlivé prvky (obr.20., s.50) při generalizovaném pohledu naznačují že většina složek skla přechází do roztoku zhruba stejnou rychlostí díky rozpouštění skelné sítě, pouze  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$  se navíc dostávají do roztoku i díky interdifúzi  $\text{Me}^+ - \text{H}_3\text{O}^+$ ?

Výše uvedené, většinou spíše formální, připomínky nijak nesnižují vysokou hodnotu předložené disertace. Konstatuji, že práce splnila vytyčené cíle a její výsledky budou jistě využity při dalším vývoji materiálů pro vitifikaci radioaktivních odpadů i v dalších teoretických studiích zaměřených na interakci skel s vodnými roztoky. Doporučuji proto práci přijmout k obhajobě a následně podle zákona 111/1998 Sb. a dalších souvisejících předpisů udělit Mgr. Radku Procházkovi titul „Doktor“, ve zkratce Ph.D.

V Praze 13.2.2009

Prof.Ing. Aleš Helebrant, CSc.  
Ústav skla a keramiky VŠCHT Praha  
Technická 5  
CZ – 166 28 Praha 6