

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor: Hospodaření s přírodními zdroji



Adam Podojil

Studium vzájemné interakce inženýrských bariér hlubinných úložišť vyhořelého jaderného  
paliva a radioaktivních odpadů

Study of interaction between engineering barriers of deep repository of spent nuclear fuel and  
radioactive waste

Bakalářská práce

Vedoucí práce: Doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.

Konzultant práce: RNDr. Václava Havlová, Ph.D.

Praha 2015

Děkuji svému školiteli Doc. RNDr. Emilu Jelínkovi, CSc. za odborné konzultace, vstřícný přístup, trpělivost a ochotu při vypracování této práce. Dále bych rád poděkoval RNDr. Václavě Havlové, Ph.D. za poskytnutí mnoha cenných materiálů, rad a za pečlivou kontrolu jak faktických, tak i jazykových nedostatků. V neposlední řadě bych rád poděkoval MUDr. Miriam Kinclové za finální jazykovou korekci.

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně, a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne 19. 5. 2015

Adam Podojil

## OBSAH

<b>ABSTRAKT</b> .....	IV
<b>ABSTRACT</b> .....	V
<b>SEZNAM ZKRATEK</b> .....	VI
<b>ÚVOD</b> .....	1
<b>1. UKLÁDÁNÍ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ</b> .....	2
<b>1.1. Radioaktivní odpady (dále jen RAO)</b> .....	2
1.1.1. Definice RAO .....	2
1.1.2. Klasifikace RAO .....	2
1.1.3. Původ RAO .....	2
1.1.4. Izotopické složení a toxicita VJP .....	3
<b>1.2. Nakládání s RAO</b> .....	4
1.2.1. Právní vymezení nakládání s RAO .....	4
1.2.2. Zpracování RAO před uložením .....	4
1.2.3. Ukládání RAO .....	7
<b>2. KONCEPCE HLUBINNEHO ÚLOŽIŠTĚ V ČESKÉ REPUBLICE</b> .....	10
<b>3. CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ INŽENÝRSKÝCH BARIÉR</b> .....	13
<b>3.1. Bentonit</b> .....	13
<b>3.2. Cement (beton)</b> .....	15
<b>3.3. Materiál úložného kontejneru</b> .....	17
<b>4. INTERAKCE BENTONIT/KOROZNÍ PRODUKTY MATERIÁLŮ KONTEJNERU</b> .....	19
<b>5. INTERAKCE BENTONIT/CEMENT (BETON)</b> .....	21
<b>ZÁVĚR</b> .....	24
<b>LITERATURA</b> .....	25

## ABSTRAKT

Práce popisuje jednotlivé druhy radioaktivních odpadů (RAO), představuje klasifikaci používanou v České republice (klasifikace RAO není unifikována, ale liší se podle potřeb dané oblasti, pro kterou je vytvořena).

Trend v ukládání RAO v posledních letech směřuje k výstavbě hlubinných úložišť v geologických formacích k tomu vhodných. Nejinak je tomu i v České republice, kde je plánováno vybudovat úložiště v granitických horninách podobně jako ve švédském modelu KBS-3V/KBS-3H. Tento model je založen na multibariérovém systému, který slouží k zadržení radionuklidů mimo životní prostředí alespoň po dobu 100 000 let. Systém se skládá z inženýrských bariér (forma odpadu, úložný obalový soubor, bentonit a cement) a z přírodní bariéry (horninové prostředí v okolí hlubinného úložiště (blízká pole, vzdálená pole)).

Studium interakcí jednotlivých bariér je významným faktorem ve vývoji vhodných podob výsledných úložišť. Zejména interakce na rozhraních bentonit-korozní produkty kontejnerů a bentonit-cement jsou důležité z hlediska funkčnosti bariér v průběhu času. V dlouhodobém měřítku dochází k mnoha změnám ve vlastnostech jednotlivých interagujících bariér. Na rozhraní bentonit-ocelový plášť kontejneru při postupující korozi dochází ke vzniku sekundárních minerálů (magnetit, siderit, chukanovit, hydroxochlorid, mackinavit), které mohou ovlivnit bobtnavost a propustnost bentonitu. Na rozhraní bentonit-cement dochází k rozpouštění nestabilních minerálů (montmorillonit, ale i akcesorické minerály) alkalickými fluidy vzniklými rozpouštěním cementu, což vede ke vzniku nových stabilnějších fází, které se opět mohou projevit na bobtnavosti, sorpční schopnosti, hydraulické vodivosti a porozitě.

Klíčová slova: bentonit, cement, hlubinná úložiště, interakce, koroze, multibariérový systém, radioaktivní odpady, sekundární produkty, úložný kontejner

## ABSTRACT

The thesis describes the different types of radioactive wastes (RAW), its present classification used in the Czech Republic (classification of RAW isn't unified but varies according to the needs of the region for which it is created).

Trend of recent years in RAW disposal aimed at building deep repositories in suitable geological formations. So it is in the Czech Republic where it is planned to build a repository in granitic rocks similar to the Swedish model KBS-3V/KBS-3H. This model is based on a multi-barrier system which serves to maintain radionuclides outside the environment for at least 100,000 years. The system consists of engineered barriers (waste form, storage overpack, bentonite and cement) and natural barriers (rock environment in the vicinity of deep depository (near field, far field)).

Study of interactions of various barriers is an important factor in the development of appropriate forms of final storage. The interactions at the interface bentonite-corrosion products of container and cement-bentonite are important in terms of functionality barriers over time. In the long run, there are many changes in the properties of the individual interacting barriers. At the interface bentonite-steel shell of the container when progressing corrosion occurs to the formation of secondary minerals (magnetite, siderite, chukanovite, hydroxochlorid, mackinavite) which may affect the swelling capacity and permeability of bentonite. At the interface bentonite-cement dissolution of unstable minerals occurs (montmorillonite, but also accessory minerals) by alkali fluids arising from dissolving cement, which leads to the formation of new stable phases, which again may affect the swelling capacity, sorption capacity, hydraulic conductivity and porosity.

Key words: bentonite, cement, deep geological repositories, interaction, corrosion, multi-barrier system, radioactive waste, secondary products, storage container

## SEZNAM ZKRATEK

CASH	K-Al-Si hydráty	<i>Carbon aluminum silicate hydrates</i>
CEC	Kationtová výměnná kapacita	<i>Cation-exchange capacity</i>
CSH	K -Si hydráty	<i>Carbon silicate hydrates</i>
EDZ	Zóna poškozená inženýrskými pracemi	<i>Engineered damaged zone</i>
HLW	Vysokoaktivní odpad	<i>High level waste</i>
HÚ	Hlubinné úložiště	
JE	Jaderná elektrárna	
LILW	Nízko a středně aktivní odpad	<i>Light and intermediate level waste</i>
RAO	Radioaktivní odpad	
RAW	Radioaktivní odpad	<i>Radioactive waste</i>
SEM	Elektronový mikroskop	<i>Scanning electron microscope</i>
VJP	Vyhořelé jaderné palivo	

## ÚVOD

Radioaktivní odpady (RAO) a jejich bezpečné odstranění patří ve vyspělých částech světa mezi nejdiskutovanější problémy dnešní doby. Největší obavy vzbuzuje zejména vyhořelé jaderné palivo (VJP) spojené s provozem jaderných elektráren (JE). Závažná je zejména vysoká radioaktivita, toxicita. Proto je důležité, aby každý stát přistupoval k zajištění maximálních bezpečnostních parametrů zodpovědně a transparentně. Důležité je i uklidnění veřejnosti, která často velmi negativně vnímá vše, co je spojováno s radioaktivitou. Tyto obavy jsou ještě posíleny nedávnou rozsáhlou nehodou v japonské JE Fukušima.

Cílem této práce je podat stručný a výstižný přehled dosavadních poznatků z problematiky ukládání RAO. Práce je zaměřena na problematiku budoucího hlubinného úložiště (HÚ) radioaktivních odpadů v České republice, zejména s ohledem na existenci JE Temelín a Dukovany.

Práce se zaměřuje na problematiku týkající se interakcí jednotlivých inženýrských bariér v multibariérovém systému HÚ a na možné důsledky těchto interakcí při ukládání RAO. Zejména se bude jednat o interakce bentonit – cement (beton) a bentonit – korozní produkty materiálů úložných kontejnerů, především z geochemického pohledu.

## 1. UKLÁDÁNÍ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ

### 1.1. Radioaktivní odpady (dále jen RAO)

#### 1.1.1. Definice RAO

*Radioaktivním odpadem se rozumí látky, předměty nebo zařízení obsahující radionuklidy nebo jimi [radionuklidy] kontaminované, pro něž se nepředpokládá další využití (zákon č. 18/1997 Sb., hlava první, § 2).*

Zvláštním případem je vyhořelé jaderné palivo (VJP) a jím kontaminované materiály, které se mezi RAO řadí až tehdy když firma, která palivo vlastní, tak určí (zákon č. 18/1997 Sb.). Jedná se o palivo v jaderných elektrárnách (JE) a ČR se jedná o palivo z JE Temelín a Dukovany a z výzkumného reaktoru ÚJV Řež, a.s.

#### 1.1.2. Klasifikace RAO

Klasifikace RAO není jednotná ve všech zemích, vytváří se většinou dle potřeb daného státu (tzn. druhy odpadu, množství, možností nakládání s odpady).

Obecně platí rozdělení podle IAEA (International Atomic Energy Agency):

- Přechnodné RAO – odpady, které po dlouhodobém skladování (max. 5 let) vykazují nižší radioaktivitu, než jsou uvolňovací úrovně.
- Nízko a středněaktivní (LILW) – dělí se na dvě skupiny, na krátkodobé, u nichž poločas radionuklidů je kratší než 30 let, a na dlouhodobé odpady.
- Vysokoaktivní odpady (HLW) – odpady, u kterých je nutno při jejich skladování a ukládání zohledňovat uvolňování radiogenního tepla.

VJP patří mezi HLW, pokud je určeno jako odpad. Většina institucionálních odpadů spadá do skupiny LILW. LILW tvoří největší podíl na celkovém množství RAO, je dále rozděleno podle poločasu rozpadu na dlouhodobé a krátkodobé (Hidaka et al. 2012). Toto rozdělení bylo přijato v ČR na základě vyhlášky č 307/2002 Sb. Každá kategorie odpadů si vyžaduje rozdílný přístup a rozdílný způsob nakládání.

#### 1.1.3. Původ RAO

RAO vznikají v mnoha odvětvích lidské činnosti (jaderná energetika, vojenství, zdravotnictví, výzkum, průmysl, zemědělství).

Většinu RAO představují LILW, ale jejich celková radioaktivita je nepatrná. Tyto odpady vznikají především při zpracování uranu, ve zdravotnictví, výzkumu, chemickém průmyslu, ale i během celého průběhu palivového cyklu v jaderných elektrárnách, od vytěžení a zpracování uranové rudy až po odpis VJP (Dufková 2003).

Při získávání a zpracovávání uranu a radioaktivních rud vznikají velké objemy odpadů s dlouhými poločasy a s nízkou aktivitou. S těmito odpady je nakládáno podle zákona č. 157/2009 Sb., o nakládání s těžebním odpadem. Tyto materiály jsou soustředěny v odvalech a odkalištích, které podléhají všem kritériím radiační ochrany podle obsažených radioaktivních látek.

Významná skupina radioaktivních odpadů jsou institucionální odpady, což jsou odpady vzniklé při nakládání s ionizujícím zářením (například ochranné pomůcky). Problémem je jejich výskyt na mnoha pracovištích (nemocnice, vysokoškolské a výzkumné laboratoře, různá odvětví průmyslu a zemědělství), jejich rozdílné složení (jedná se o všemožné materiály jako papíry, oblečení, skla, plasty, pryž, použité injekční stříkačky, použité zářiče z nemocnic atp.) a jejich rozdílná aktivita a poločas rozpadu (Dufková 2003).

Nejvyšší radioaktivitou a rizikovostí se vyznačuje odpad tvořený VJP a VAO, který představuje méně než 1% z celkového množství radioaktivních odpadů, ale přes 90% veškeré radioaktivity.

#### 1.1.4. Izotopické složení a toxicita VJP

Složení RAO záleží na typu odpadu a na způsobu jeho vzniku. Nejvariabilnější složení má VJP, v kterém je zastoupena téměř celá periodická tabulka prvků. Ve VJP se vyskytují tři hlavní skupiny izotopů podle způsobu vzniku a významu (Matějka et al. 1996):

- Aktivační produkty – radionuklidy vznikající srážením neutronů s neaktivními nuklidy konstrukčních materiálů palivových článků. Tvoří pouze zlomek celkové aktivity VJP po jeho vyvezení z reaktoru. Vznikají z nich ale postupně radionuklidy s poločasem rozpadu více než 1000 let, proto je nutno je brát při nakládání s VJP v potaz.
- Aktinidy a jejich dceřiné produkty – jejich zdrojem je radiační záchyt na jádrech  $^{238}\text{U}$  a dalších těžších izotopech které postupně vznikají, a dále radioaktivní rozpad.
- Štěpné produkty a jejich dceřiné produkty – nestabilní radionuklidy vznikající štěpením jader U a Pu. Tvoří největší část celkové aktivity VJP v několikaset letém období od vyvezení z reaktoru.

Toxicita RAO je radiační a chemická. Radiační toxicita je způsobena emisemi částic při rozpadu radionuklidů (neutrony, záření  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ ). Toxicita radioaktivních látek může být nebezpečná i ve velmi nízkých koncentracích. Existují radionuklidy, které se chovají jako nutriční analogy (prvky, které mohou nahradit prvky přijímané organismem v potravě a kumulovat se v organismu). Nutriční analogy rozlišujeme na prvky nahrazující Ca nebo K:

- nutriční analogy Ca:  $^{45}\text{Ca}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ ,
- nutriční analogy K:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ .

Chemická toxicita je způsobena chemickou podstatou prvků (převážně kovů). Toxicita většiny těchto látek začne být problematická až od vyšších koncentrací, na rozdíl od radioaktivních látek, které mohou být toxické již od koncentrací velmi nízkých.

Vylučování radionuklidů z organismu lze vyjádřit pomocí biologického poločasu přeměny, což je doba, za kterou se vyloučí právě jedna polovina radionuklidů přijatých organismem.

## 1.2. Nakládání s RAO

### 1.2.1. Právní vymezení nakládání s RAO

Při nakládání s RAO je nutné se řídit směrnicí rady 2011/70/EURATOM, kterou se stanovil rámec Společenství pro odpovědné a bezpečné nakládání s RAO (SURAO 2011) a která byla následně přenesena do české legislativy.

Podle atomového zákona: *Vlastník radioaktivních odpadů, případně jiná fyzická nebo právnická osoba, která nakládá s věcí vlastníka tak, že při její činnosti vznikají radioaktivní odpady, (dále jen "původce") nese veškeré náklady spojené s jejich nakládáním od jejich vzniku až po jejich uložení, včetně monitorování úložišť radioaktivních odpadů po jejich uzavření a potřebných výzkumných a vývojových prací. Smluvní převod práva k nakládání s radioaktivními odpady nebo jejich vlastnictví musí mít písemnou formu (zákon č. 18/1997 sb., § 24).*

Nakládání s RAO nespadá pod působnost zákona o odpadech č. 238/1991 Sb. (zákon č. 18/1997 Sb., § 24). RAO jsou zákonem o odpadech č. 185/2001 Sb. zařazeny mezi nebezpečné odpady. Tento zákon však celou problematiku nakládání s RAO přesouvá do působnosti zákona č. 18/1997 Sb., o mírovém využití jaderné energie a ionizujícího záření, ve znění pozdějších předpisů (Kovařík a Podlaha 2007).

Nakládání s RAO spadá do kompetence státem zřízené instituce Správa úložišť radioaktivního odpadu - SÚRAO, (SÚRAO 2015).

System nakládání s RAO se liší v jednotlivých zemích, závisí na vzájemné vazbě původců RAO, provozovatelů úložišť a licenčních a dozorných orgánů.

Základním cílem při nakládání s těmito odpady je ochrana člověka a životního prostředí před nežádoucími vlivy ionizujícího záření (zákon č. 18/1997 sb.).

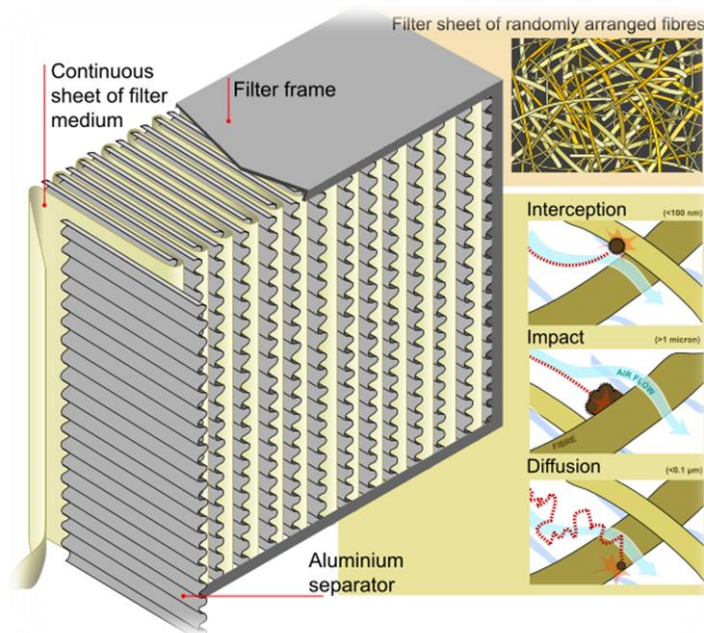
### 1.2.2. Zpracování RAO před uložením

Účelem zpracování RAO před uložením je snížení jejich objemů, snižování toxicity, nebo změny složení a třídění co největšího množství k opětovnému použití. Odpady zpracováváme rozdílně podle formy a podle kategorie, do které spadá. RAO mohou mít jak pevnou nebo kapalnou, tak i plynnou formu. Úprava RAO většinou zahrnuje jejich zpevnění a vložení do obalového materiálu.

Zpracování a úprava RAO probíhá v různých zařízeních. Pro třídění a dekontaminaci pevných odpadu mechanicky nebo plamenem či plasmou slouží fragmentační a dekontaminační zařízení.

Způsoby dekontaminace (Kovařík, Podlaha 2007):

- Mechanická – pomocí HEPA filtru (high efficiency particulate arrestance - zachytávání mikročastic s vysokou účinností až do 300nm), vysokotlaké omývání suchým ledem a vodou (Obr. 1).



Obr. 1. HEPA filtr, náhodně rozmístěná vlákna schopná zachytit mikročastice až do velikosti 300nm, zdroj:www.greenfiltrering.com

- chemická dekontaminace,
- dekontaminace pomocí detergentů a komplexních látek,
- dekontaminace v ultrazvukové vaně,
- pěnová dekontaminace.

Pevné odpady se dále také likvidují dle příslušnosti k jedné ze čtyř kategorií, resp. většina odpadů se likviduje kombinací těchto způsobů (Dufková 2003):

- Spalitelné odpady – dlouhodobě se ukazuje, že v 50-80% lze odpady považovat za spalitelné. Spalování má velkou výhodu oproti lisování v tom, že nejenom sníží objem, ale i vytvoří homogenní konečný produkt ve formě popela, který se snáze ukládá. Dále se spalováním odstraní i organické sloučeniny, oleje, mazadla a rozpouštědla, jejichž likvidace je jinak náročná. Při spalování je ale nutno počítat se vznikem plynných radioaktivních odpadů (viz nakládání s plynnými odpady).
- Nespalitelné odpady – objem u nespalitelných odpadů lze snížit pouze mechanickým lisováním, změnu jejich vlastností zajistí některý z dekontaminačních způsobů (viz způsoby dekontaminace)
- Lisovatelné odpady – běžně se provozují dva druhy lisování, a to nízkotlaké a vysokotlaké, které významně sníží objem, ale nezmění jejich vlastnosti.

- Nelisovatelné odpady – pokud je některý odpad nelisovatelný, je nutno ho spálit, nebo pokud je zároveň nespalitelný, je nutno ho uložit bez zmenšení objemu.

Kapalné odpady, které vznikají například čištěním primárního chladiva, bazénu pro skladování VJP, drenážní vody, oplachové vody apod., se zpracovávají za účelem snížení obsahu radionuklidů tak, aby mohly být vypuštěny do přírodního prostředí. Pro jejich zpracování se používají čtyři hlavní procesy (Dufková 2003):

- Odpařování - nejúčinnější metoda, při které dochází k výrazné dekontaminaci a k největšímu zmenšení objemu.
- Chemické srážení – buď přidáním srážecího činidla (nejčastěji hliníkaté či železité soli), kdy dochází k vysrážení radionuklidů v podobě nerozpustných solí na dně nádrže, nebo flokulací (radionuklidy se váží na vločko-tvarné chemikálie).
- Oddělení pevných částic z kapaliny – pomocí filtrů a odstředivek nebo mikroorganismů schopných vázat radionuklidy.
- Iontová výměna – využití iontoměničových filtrů (nerozpustné vysokomolekulární látky s ionizovatelnou funkční skupinou) k záchytu radionuklidů.

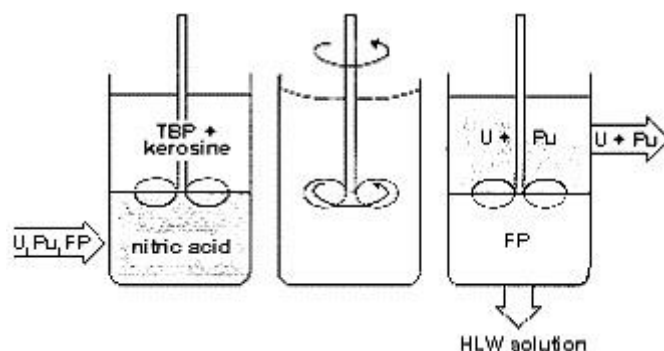
Po zpracování zůstanou mokré pevné odpady, které je nutno přeměnit do pevných produktů, kdy se snižuje schopnost pohybu radionuklidů, k čemuž se využívá nejčastěji jedna ze tří níže uvedených metod (Dufková 2003):

- Cementace – provádí se za studena, levný, jednoduchý proces zalití odpadu cementem.
- Bitumenace – provádí se za horka (další úbytek vody, tudíž i zmenšení objemu), bitumen je hořlavý, nutno učinit další ochranná opatření.
- Polymerace – zabudování odpadů do umělých hmot (polyester, vinylster, epoxidová pryskyřice), tento proces je ale výrazně nákladnější a náročnější na technologie než cementace nebo bitumenace.

V provozu jaderné elektrárny také vznikají vysokoaktivní kapalné odpady. Ty se po odstranění vody zpevňují pomocí vitrifikace. K odpadu se přidávají sklotvorné přísady a běžnou sklářskou technikou se při 1200 ° C vytaví křemičitanové nebo borokřemičitanové sklo. Odpad v této podobě má vysokou odolnost proti vyluhování vodou, dobrou tepelnou vodivost a mechanickou pevnost. V ČR tyto odpady již nevznikají a tato metoda se nevyužívá (Dufková 2003).

V jaderných elektrárnách také vznikají plynné radioaktivní odpady (halogeny, vzácné plyny, tritium a  $^{14}\text{C}$ ). Plynné odpady se upraví tak, aby bylo možno je vypustit do atmosféry. Odstranění většiny radioaktivních látek se provádí pomocí ventilačního systému (hrubé předfiltry, poté HEPA filtry, dřevouhelný filtr pro záchyt radioaktivního jodu). Vzácné plyny mají většinou krátký poločas rozpadu a stačí je na nějakou dobu zadržet před vypuštěním v nádržích (Dufková 2003).

Problematičtější je zpracovávání vyhořelého jaderného paliva (VJP). Nejpoužívanější způsob zpracování je metoda PUREX (Obr. 2). Jedná se o proces nastříhání VJP, rozpuštění v  $\text{HNO}_3$  a následné separace Pu a štěpných produktů pomocí organických rozpouštědel (Matějka et al. 1996).



Obr. 2. PUREX reakce, zdroj:www.socratic.org

Přepřacované palivo, neboli MOX (mixed oxide) palivo se pokouší využít země jako Belgie, Švýcarsko, Francie, UK, Rusko, Japonsko, USA. Přepřacované palivo se skládá ze směsi  $\text{UO}_2$  a  $\text{PuO}_2$ . MOX lze také vyrábět z nepoužitých jaderných zbraní. Problém MOX paliva je nízká cena uranu na trhu v porovnání s vysokou cenou přepřacování (Dufková 2003).

### 1.2.3. Ukládání RAO

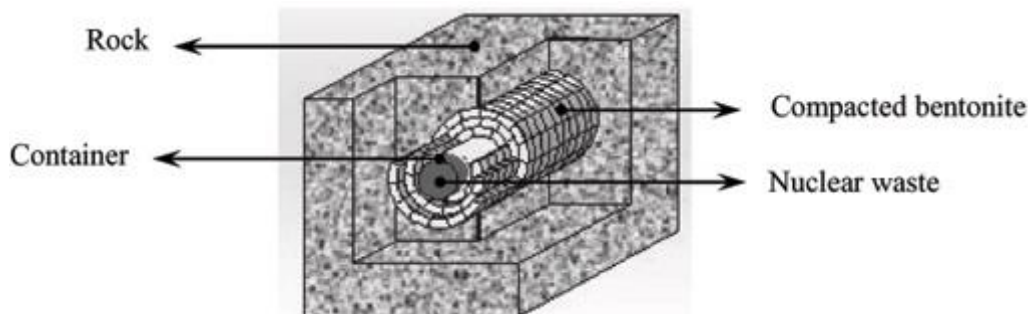
Nízce a středně aktivní odpad LILW se ukládá do povrchových nebo přípovrchových úložišť. V ČR je největší povrchové úložiště z roku 1995 pro LILW odpady v areálu jaderné elektrárny Dukovany. Celkový úložný prostor je  $55\,000\text{ m}^3$ , což je dostatečné pro uložení odpadů z provozu jak JE Temelín, tak i z JE Dukovany (SURA0 2015).

Ukládání vysoce aktivního odpadu (HLW), kam spadá i VJP, je složitější problém. V minulosti byly navrhovány různé způsoby ukládání či likvidace HLW, jako například ukládání na dna či pod dna šelfových moří, ukládání do hlubokých oceánů, odesílání do vesmíru, injektování v tekuté formě do horninových masivů (Savage 1996; Miller et al. 2000).

Žádný z těchto způsobů se z mnoha důvodů (technických, ekologických i etických) neujal a například ukládání v mořích je zakázáno na základě London Dumping Convention - konvence na ochranu moří před znečišťováním ukládáním odpadů a dalších materiálů, přijata v roce 1996, vyžadována od roku 2006 (London Dumping Convention 1996).

V dnešní době se uvažuje už převážně o hlubinném ukládání HLW, tzn. o výstavbě hlubinných úložišť pro HLW ve vhodných horninových formacích. Hlubinná úložiště jsou založena na multibariérovém systému (Miller et al. 2000). Nejdůležitější vlastností hlubinných úložišť je jejich pasivní bezpečnost.

Multibariérový systém (Obr. 3) je tvořen kombinací několika inženýrských a přírodních bariér, které mají za úkol udržet radionuklidy mimo okolní biosféru po velmi dlouhou periodu času. Bariéry by na sobě měly být vzájemně nezávislé, to znamená, že při selhání jedné by neměla selhat další bariéra (Miller et al. 2000).



Obr. 3. Znárodnění inženýrských a přírodních bariér v hlubinném úložišti. Zdroj: <http://www.scielo.br/>

Inženýrské bariéry (Miller et al. 2000; Dufková 2003; Chapman a Hooper 2012):

- Forma odpadu - podoba odpadu, v jaké je ukládán, jakým způsobem byl dekontaminován a následně zpevněn (vlastní VJP, vitifikace, cementace).
- Kontejner - k výrobě kontejnerů se používá různý materiál (ocel, měď, železo, titan, nikl). Každý materiál má své výhody i nevýhody, některé země tak zkoušejí navrhnout kontejner, kde jsou tyto materiály zkombinované (Obr. 4).



Obr. 4. Kombinace mědi a nerezové oceli z finských kontejnerů. Zdroj: [www.SURAO.cz](http://www.SURAO.cz)

Hlavními požadavky na materiál kontejneru jsou především vysoká odolnost proti korozi (životnost) a vysoká odolnost proti radiaci.

Kontejnery se do země ukládají dvěma způsoby - buď vertikálně, nebo horizontálně. Vertikálně je možno kontejnery ukládat, pokud se navzájem nebudou tepelně ovlivňovat.

- Těsnící materiál okolo kontejneru – tato bariéra má za úkol izolovat kontejner od horninového prostředí (přírodní bariéry). Bariéra bentonitu chrání před změnami objemu okolních hornin při nečekaných pohybech. Dále má za úkol ochránit kontejner před vodou přítomnou v horninovém masivu a tím zabraňovat přístupu korozivních látek. Zpomaluje také radionuklidy unikající z kontejneru a potlačuje mikrobiální aktivitu v blízkosti odpadu.

- Zásypový materiál – většinou se uvažuje o směsi jílových materiálů, vytěžené horniny a betonu.

Přírodní bariéry:

- Horninový masiv, ve kterém je úložiště umístěno - při výběru vhodného horninového prostředí je nutno zkoumat jak fyzikální, tak i chemické vlastnosti, které zajistí stabilitu a ochranu inženýrských bariér. Čtyři vlastnosti jsou podstatné – nízká propustnost (bez puklin a zlomů), zamezení míchání vod v hornině obsažené s vodami povrchovými, mechanická stabilita (bez negativních jevů jako sopečná činnost, zemětřesení eroze atd.), geochemické vlastnosti. Dále je nutno, aby bylo v horninovém masivu možné vybudovat vyhovující úložiště (Miller et al. 2000; Chapman a Hooper 2012).

Při ražení hlubinného úložiště dochází (vzhledem k využití razicí techniky a odstřelů) v okolí tunelů a ražených prostorů k poškození hornin a ke vzniku zóny poškozené inženýrskými pracemi (EDZ - Engineered Damaged Zone). Tyto nově vytvořené praskliny a pukliny mohou ovlivnit fyzikální a hydrogeologické vlastnosti okolí úložiště. Mohou být také využity jako preferenční cesta pro pronikající podzemní vodu. Prostor, který již zasaženo není, se nazývá far-field (vzdálená pole) (Miller et al. 2000; Chapman a Hooper 2012).

Vývoj chování EDZ je nutno pozorně studovat s ohledem na její vyšší hydraulické vodivosti v porovnání s okolní horninou (Arson a Gatmiri 2011).

I přes všechny bariéry bude v průběhu času docházet k uvolňování radionuklidů. Většina radionuklidů bude ale v průběhu migrace interagovat s okolním prostředím a bude docházet k retardačním procesům. Jen část radionuklidů migruje bez interakcí ( $^3\text{H}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  a  $^{129}\text{I}$ ). Mechanismy retardace můžeme rozdělit na chemické a na fyzikálně-chemické procesy (Miller et al. 2000):

Chemické procesy:

- Adsorpce
- Iontová výměna
- Vysrážení
- Mineralizace

Fyzikálně-chemické procesy:

- Molekulární filtrace
- Vyloučení iontů

Tyto mechanismy vedou ke zpomalování úniku radionuklidů a prodlužují dobu proniknutí radionuklidů do životního prostředí.

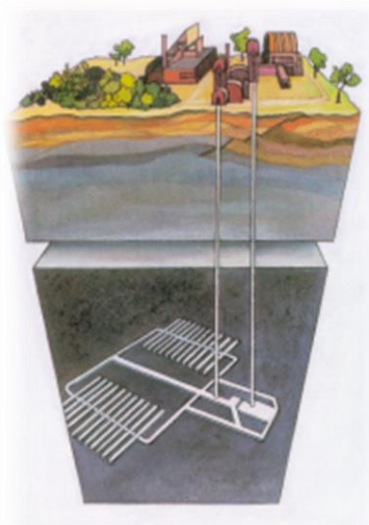
## 2. KONCEPCE HLUBINNEHO ÚLOŽIŠTĚ V ČESKÉ REPUBLICE

Koncepce nakládání s RAO v České republice počítá s výstavbou hlubinného úložiště (HÚ) ve stabilní geologické formaci (viz kapitola 2.2.3.). V geologických podmínkách na území ČR se počítá s vybudováním úložiště v granitických horninách. Předpokládaná doba uvedení hlubinného úložiště do provozu je po roce 2065. Do doby, než bude HÚ vystavěno a uvedeno do provozu, budou odpady uloženy v meziskladu v Temelíně.

Plánovaná rozloha úložiště v ČR je zhruba pro 6 tisíc uložených kontejnerů a 3 tisíce betonkontejnerů (SURAO 2015). Tyto hodnoty vycházejí z odhadů celkové produkce vyhořelého paliva jadernými elektrárnami Temelín a Dukovany za celou dobu jejich životnosti.

Plán počítá s tím, že hlubinné úložiště se bude skládat ze tří částí (Obr. 5):

- podzemní prostor – kde bude probíhat ukládání kontejnerů naplněných vyhořelým jaderným palivem a vysokoaktivními radioaktivními odpady,
- přístupové cesty - šachty a tunely,
- povrchový komplex.



Obr. 5. Koncept hlubinného úložiště v ČR. Zdroj: [www.SURAO.cz](http://www.SURAO.cz)

Předpokládaná hloubka podzemní části je 500 m ve vhodném horninovém prostředí. Rozloha podzemní části se pohybuje od 2 km<sup>2</sup> do 3 km<sup>2</sup>. Ukládání kontejnerů by mělo být jak vertikální pod ukládací chodby, tak horizontální (obr. 9) do stěn chodeb. Podzemní chodba bude spojena s nadzemním areálem soustavou přístupových tunelů a větracích šachet. Odpady budou chráněny multibariérovým systémem (viz kap. 2.2.3) pro efektivní udržení v izolaci od biosféry. Zatím nejsou přesně určeny druhy obalových souborů. Český koncept vývoje HÚ uvažuje o uhlíkové a nerez oceli jako o materiálech, které mohou být použity pro kontejner pro ukládání VJP (Obr. 8). Výzkum těchto materiálů probíhá. (Ministerstvo průmyslu a obchodu 2001).

Vzhledem k vysokým nákladům na přepracování VJP a nezavedenému využívání MOX paliva (*směsné palivo vyráběné z recyklovaných štěpných produktů*) (Matějka et al. 1996) se v ČR počítá s ukládáním VJP bez přepracování. Palivo vyňaté z reaktoru se uloží do kombinovaného úložného kontejneru. Obal slouží jako bariéra úniku štěpných produktů (Obr. 7). Před samotným uložením je nutno snížit teplotu VJP uložením do chladicího bazénu (Obr. 6) na 6 let a poté VJP přesunout na povrchu do suchého skladu, kde bude proces chladnutí pokračovat až na předpokládaných 90 °C (SURAO 2013).

Předpokládá se, že palivové soubory se budou ukládat do hlubinného úložiště ne dříve než 60 let po svém vyjmutí z reaktoru. Nejdříve do něj budou převáženy palivové soubory ze skladu (resp. meziskladu) vyhořelého jaderného paliva v JE

Dukovany, pokud budou mimo reaktor 60 let a déle. Následně budou vyváženy palivové soubory střídavě ze skladu vyhořelého jaderného paliva v JE Temelín a v JE Dukovany tak, aby byly mimo reaktor alespoň 60 let. Inventář VJP určený k uložení v HÚ včetně inventáře z nových jaderných zdrojů byl shrnut v aktualizaci referenčního projektu z roku 2011 (Pospíšková et al, 2009).

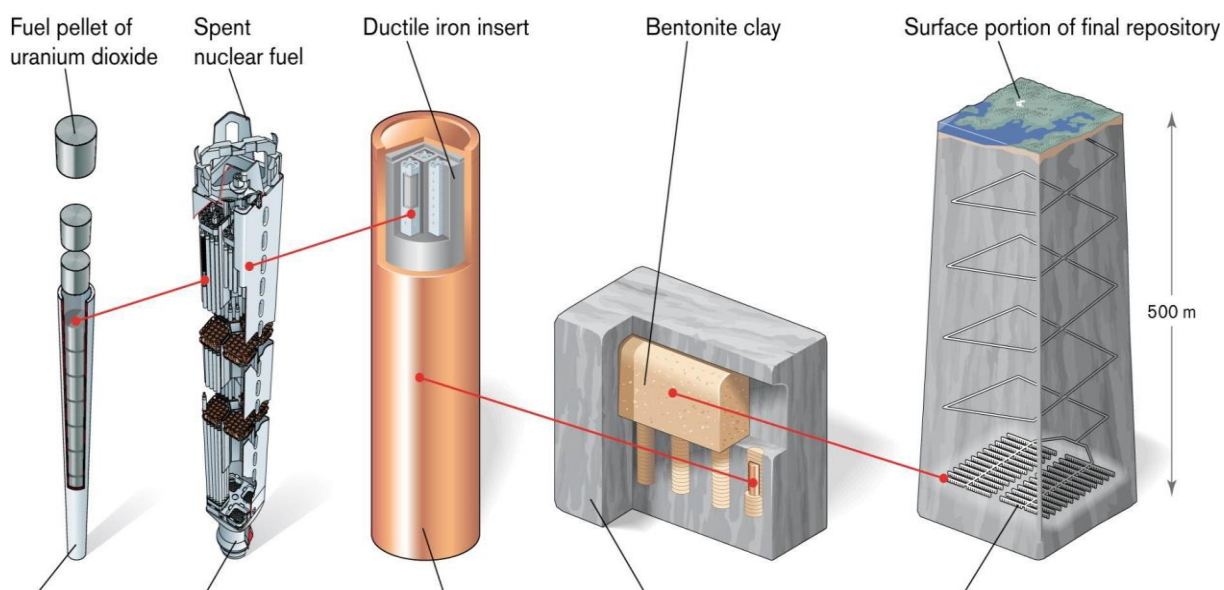


Obr. 6. Chladicí bazén v Britském Sellafieldu. Zdroj: <http://www.world-nuclear.org/>

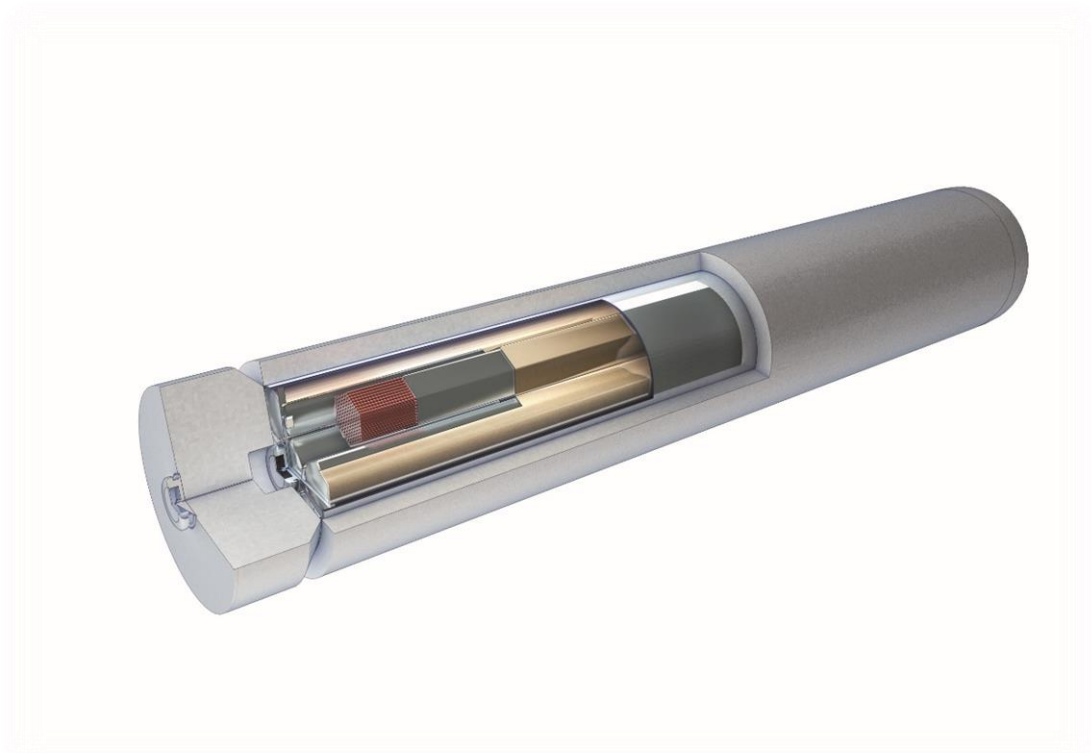
Ostatní HLW, mimo VJP, se plánuje ukládat do betonkontejnerů do určené části HÚ - kontejneru ÚOS Škoda JS vnějších rozměrů 1,7/17/1,5 m, naplněného buď přímo HLW, nebo čtyřmi ocelovými sudy obsahu 200 l.

Nadzemní areál bude mít rozlohu 29,5 ha. Z toho se předpokládá zábor 3 ha pro práci s RAO. Zbylá plocha bude sloužit jako staveniště, část prostoru také bude zabírat železniční vlečka (SURA0 2015)

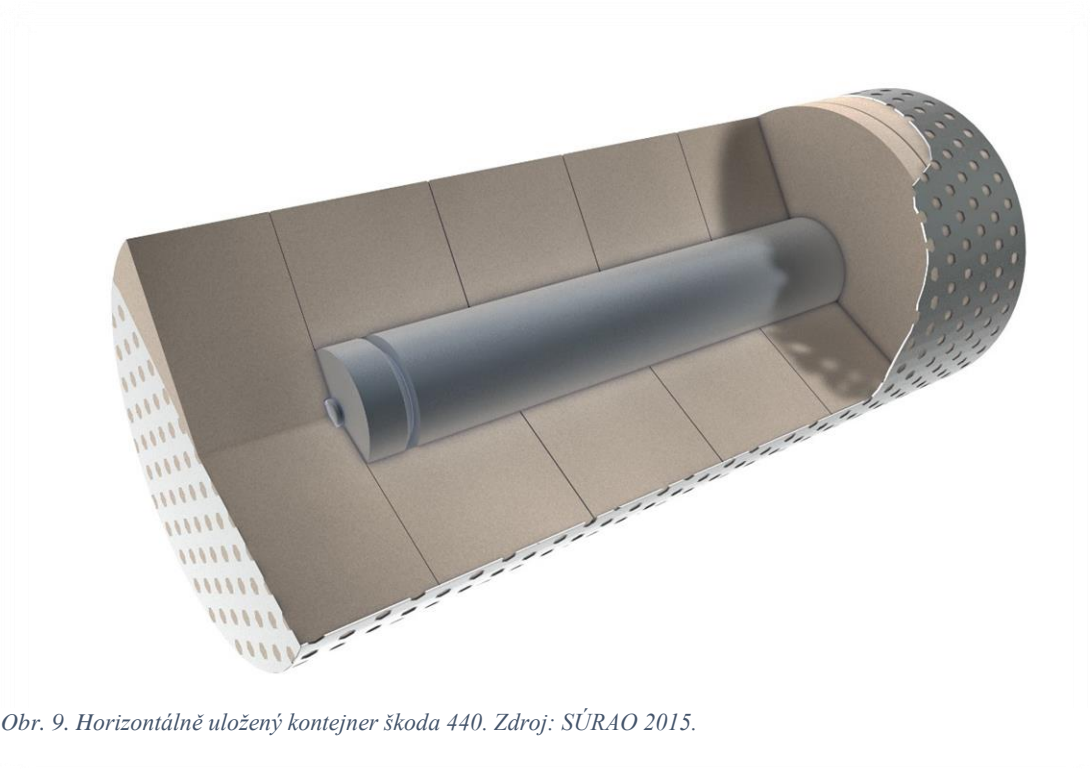
Jednou z nejdůležitějších a nejproblematictějších částí realizace hlubinných úložišť je najít vhodnou lokalitu. Zatím se tedy počítá s granitovými horninami se střední teplotou 10<sup>0</sup> C a s tlakem na ukládací obal 20 MPa. Přesná lokalizace v ČR je zatím ve fázi jednání (SURA0 2015).



Obr. 7. Koncept podoby hlubinného úložiště podle švédské společnosti na nakládání s VJP a RAO (SKB). Zdroj: <https://www.quintessa.org>



*Obr. 8. Kontejner škoda 440 řez horizontálně. Zdroj: SÚRAO 2015.*



*Obr. 9. Horizontálně uložený kontejner škoda 440. Zdroj: SÚRAO 2015.*

### 3. CHARAKTERISTIKA MATERIÁLŮ INŽENÝRSKÝCH BARIÉR

#### 3.1. Bentonit

Jedná se o reziduální jílovitou horninu (technologicky jílovitá zemina), která vzniká alterací vulkanického popela, tufitů a tufů. Může také vznikat hydrotermální alterací magmatických hornin, jako jsou trachyty (výlečná hornina intermediálního složení) (Miller et al. 2000; CEG 2014). Výsledný produkt je pak tvořen především minerály ze skupiny smektitů. Převládá montmorillonit, v podružném množství pak je obsažen illit a kaolinit a další minerály jako křemen, kalcit, plagioklas atd. (Kolaříková et al. 2005).

Hlavní předností bentonitů je schopnost minerálů ze skupiny smektitů (minerály montmorillonové skupiny) přijímat vodu, případně organické roztoky, do své struktury mezi jednotlivé vrstvy a tím zvětšovat svůj objem (u Na bohatých bentonitů až 15x). Tato vlastnost je využita v hlubinných úložiscích, kde bude bentonit použit jako těsnicí materiál. Umístí se do okolí kontejneru v podobě mechanicky velmi silně stlačených bloků (Adamcová 2006), které v případě průniku podzemní vody do EDZ výrazně nabobtnají, čímž se zvýší tlak (v hodnotách MPa) v prostoru mezi horninou a samotným kontejnerem. Tato změna omezí pohyblivost rozpuštěných radionuklidů, které se skrze bentonit mohou dostat pouze difúzí, nikoli advekcí. Také pohyb koloidů a mikrobů je tímto velmi ztížen (CEG 2014; Miller et al. 2000). Tento způsob ukládání bloků se ukázal jako relativně obtížný a náročný na synchronizaci všech úložných procesů. Proto se v poslední době objevily návrhy na změny v mechanizaci ukládání, jako například „super-kontejner“, který už v sobě bude obsahovat bloky jílu pro snazší a efektivnější ukládání (Pusch a Weston 2012).

Podle míry bobtnavosti dělíme bentonity na (CEG 2014):

- Silně bobtnavé Na-bentonity - wyomingský typ – převládající výměnný kation  $\text{Na}^+$ , mohou zvětšit svůj objem až 15x.
- Méně bobtnavé bentonity - výměnné kationty  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ , pro lepší vlastnosti možno aktivovat – obohatit sodíkem - i když výsledný produkt nedosahuje kvality wyomingského typu.

Další významná vlastnost minerálů skupiny smektitů jsou schopnost významné kationtové výměny (kationtová výměnná kapacita CEC, v aj – cationt-exchange capacity), která může ovlivňovat i pH a Eh prostředí (Miller et al. 2000; CEG 2014) a vysoká adsorpční kapacita, která umožňuje záchyt radionuklidů, jako je například cesium nebo europium (Vejsada et al. 2005, Guo et al. 2009). Adsorpční kapacita klesá s rostoucím zastoupením illitu a kaolinitu. Proto je třeba pečlivě studovat procesy vedoucí ke vzniku těchto minerálů s ohledem na funkčnost bentonitové bariéry.

Pro účely hlubinného úložiště je také důležitá plasticita bentonitů. Díky této vlastnosti je bentonit schopen zaplnit a utěsnit všechny volné prostory, ale zároveň má dostatečnou nosnou kapacitu, aby se kontejner s odpadem do bentonitu nepotopil (Miller et al. 2000).

Bentonity jsou vhodné jako těsnící materiál do hlubinných úložišť také díky relativně vysoké tepelné vodivosti, což pomáhá rozptýlu tepla z odpadu v kontejneru (Miller et al. 2000).

Chemické i mineralogické složení bentonitu závisí na způsobu vzniku ložiska a matečné hornině. Minerály smektitové skupiny jsou v bentonitu zastoupeny především montmorillonitem a částečně i beidellitem:

- montmorillonit –  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- beidellit -  $(\text{Na,Ca}_{0,5})_{0,3}\text{Al}_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

V hlubinných úložištích bude docházet za určitých podmínek ke změnám negativně ovlivňujících vlastnosti bentonitu, což může vést k problémům s jejich aplikací (Miller et al. 2000; Kovaříková et al. 2005; Adamcová J. 2006; Gaucher a Blanc 2006):

- Fyzikálně-chemické změny způsobené zvyšováním teplot a změnami prostředí – při zvýšených teplotách a případně v salinním prostředí může v určité míře docházet k illitizaci, beidellitizaci a kaolinizaci (nejčastěji u Na-bentonitu ale i u Ca/Mg bentonitu). Rychlost těchto alterací závisí na aktivitě K v systému. Všechny tyto změny se projeví degradací vlastností bentonitu. Dochází k poklesu kationtové výměnné kapacity a schopnosti expandovat. Při dalších reakcích, jako je beidelizace, vznik zeolitů a CSH (K-Si hydráty) je naopak tendence posilování kationtové výměnné kapacity. V salinním prostředí jsou tyto změny výraznější (projevují se však jen za teplot okolo 40 °C, při vyšších teplotách už je pokles schopnosti expandovat vyrovnán, CEC však stále klesá). Vyšší teplotou je více ovlivnitelný Na-bentonit, Ca/Mg-bentonit je stabilnější. Celkový postup transformace bentonitu je mnohem delší ( $10^8$  let) než je doba, po kterou je tato přeměna významná z hlediska narušení vlastností bentonitu, pokud udržíme teplotu prostředí pod 100°C. Nad 100°C je bentonit již méně stabilní a je nutno očekávat určité transformace ve vlastnostech v průběhu delšího období.
- Pokles kontejner – pokud by došlo k poklesu kontejneru skrze bentonit, došlo by k narušení bentonitových ochranných vlastností. Podle provedených experimentů (Pusch 1986; Borgesson a Pusch 1989) nedochází k žádným výrazným poklesům kontejneru v bentonitu, ale obě tyto studie trvaly relativně krátkou dobu (3-4 roky).
- Interakce s materiály ostatních bariér – zvýšená teplota v blízkém poli (near-field) může způsobit chemické interakce mezi jednotlivými inženýrskými bariérami, například reakce bentonitu s materiálem kontejneru. To by mohlo vést k uvolnění iontů

z kontejneru. Mohlo by dojít k iontové výměně mezi kontejnerem a bentonitovou bariérou a následně ke změnám ochranných vlastností.

Pro potřeby hlubinných úložišť se předpokládá využití přírodního jílového materiálu (Pusch a Weston 2012). Každá země má svůj výběr podle vlastních prostředků. V posledních letech se uvažuje o využívání umělých směsí s vyšší stabilitou a lepšími vlastnostmi. Například směsi bohatší Mg nebo méně expandující jílové směsi se ukazují být více stabilní (Pusch a Weston 2012).

V českých hlubinných úložištích se počítá s využitím českého bentonit z ložiska Rokle v západních Čechách (Adamcová 2006). Bentonit z ložiska Rokle obsahuje především montmorillonit s převahou Ca a Mg ve struktuře. Kaolinit, illit a křemen se vyskytují v menším množství (Kovaříková et al. 2005). Od MX 80 se liší především obsahy chloridů a sulfátů (Stoulil et al. 2013).

### 3.2. Cement (beton)

Jedná se o kompozitní stavební materiál složený s pojiva (cementu) a plniva. Po zatuhnutí pojiva vznikne umělý slepenec. Dnešní beton, včetně toho, který se použije v úložištích, se skládá z portlandského cementu, který obsahuje především vápenaté křemičitany s malým obsahem vápna.

Očekává se velká spotřeba cementu při utěšňování prostor v mělkých úložištích pro LILW, což povede k výraznému zvýšení pH prostředí. Při hydrataci cementu podzemními vodami dojde k vyloužení hyperalkalického roztoku převážně se zásaditými hydroxidy s pH okolo 13,5 (Atkinson 1985; Berner 1990; Neall 1994). Takovéto hodnoty pH způsobí velmi nízkou rozpustnost radionuklidů. Dále cementové materiály poskytnou velkou plochu pro sorpci, což by mělo vést k významnému zadržení radionuklidů v blízkém prostředí (Miller et al. 2000). U hlubinných úložišť se beton sloužit ke stavbě zátek, podpěr tunelů, těsnění a také se bude využívat jako materiál betonkontejnerů, do kterých se budou ukládat ostatní HLW mimo VJP. Úkolem betonových stavebních konstrukcí je vytvořit ochrannou bariéru proti unikání záření do venkovního prostředí.

Při výběru materiálu je nutno zohledňovat vliv záření na stavební materiál. Proto je možno využít několik typů stínících betonů (barytový, serpentinitový, beton s bórem). Tyto vlastnosti betonu vyvolává obsah vodíku a těžkých kovů (SURAO 1999).

Při využití cementu (betonu) musíme počítat s možnými problémy a fyzikálně-chemickými změnami. Mezi nejproblematičtější patří (Miller et al. 2000):

- Životnost cementu – z archeologických průzkumů bylo zjištěno využívání cementu v různých podobách mnoha civilizacemi. Například Egypťané využívali cement ke stavbě Velké-Cheopsovy pyramidy (Obr. 10) postavené mezi léty 2613-2494 před Kristem. U Řeků jsou známky využívání malty, kterou následně Římané vylepšili přidáním křemičitých a hlinitých materiálů (většinou vulkanické tufy), které zamezily rozpouštění cementu a tím umožnily jeho užívání i pod vodou. I když se dnešní betony výrazně odlišují od těch historických (u kterých je životnost zhruba 2000let a víc-viz Obr. 10), mohou nám sloužit jako demonstrace chování betonu v úložistích po dlouhá období.



*Obr. 10 Cheopsova pyramida jako důkaz odolnosti betonu po velmi dlouhou periodu času.  
Zdroj: zahadolog.webnode.cz.*

### 3.3. Materiál úložného kontejneru

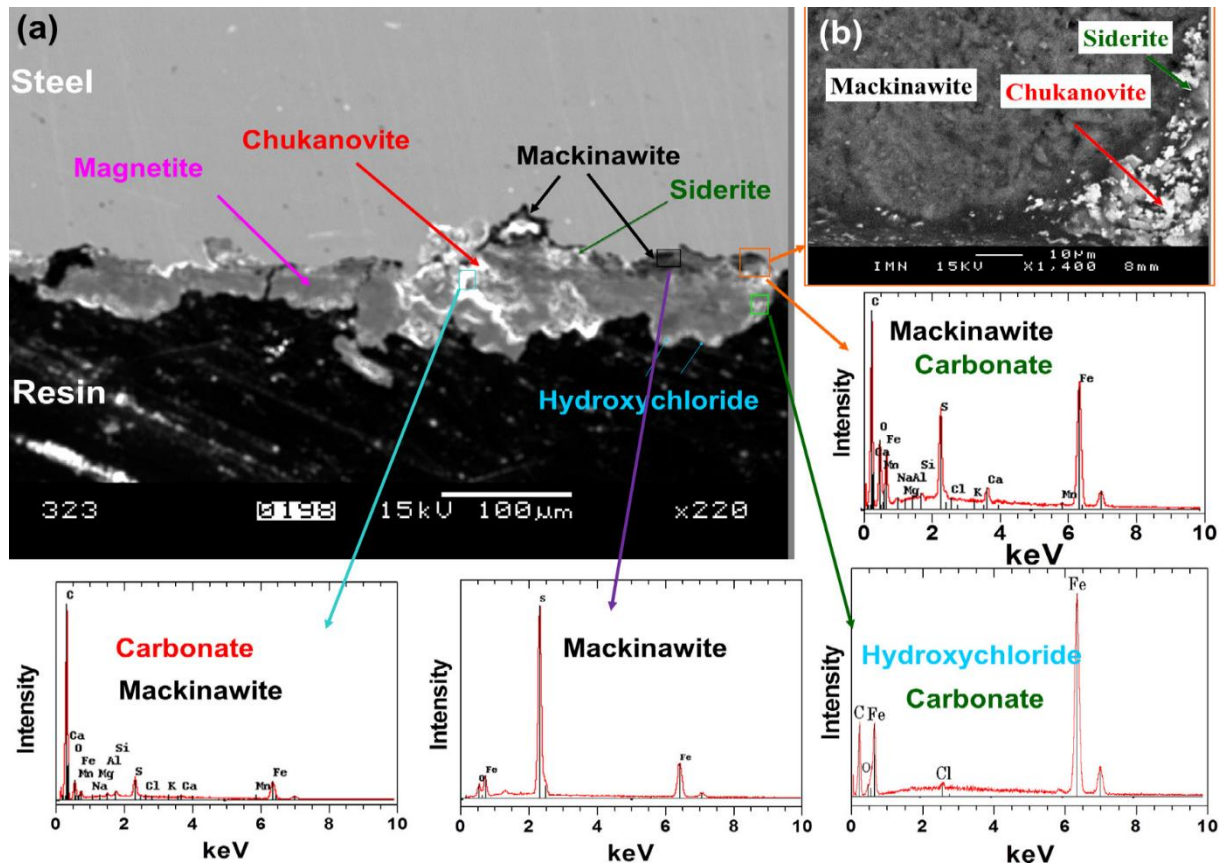
Počítá se s využitím kovů. Především bude použita nerezová uhlíková ocel (obsah uhlíku v rozmezí 0.12–2.0%), ale díky vhodným vlastnostem se plánuje využití dalších kovů, jako například mědi. Tloušťka obalu kontejneru se bude pohybovat mezi 100-150 mm, což je, vzhledem k předpokládané rychlosti koroze obalového materiálu (1  $\mu\text{m}/\text{rok}$ ) a k odhadované době 100 000 let, po kterou musí kontejner zůstat funkční, optimální hodnota (Stoulil et al. 2013).

Využití mědi spolu s ocelí je důležité pro zvýšení odolnosti obalu proti korozi. Jedná se o jeden z mála kovů, který se v přírodě vyskytuje v čisté formě (čistota až 99%), což indikuje vysokou stabilitu mědi v podmínkách panujících v prostředí hlubinných úložišť (Miller et al. 2000).

S použitím kovů na výrobu úložných kontejnerů je spojeno i několik problémů (Miller et al. 2000; Pusch a Weston 2012; Stoulil et al. 2013; El Mendili et al 2014):

- Degradace kontejneru – mohla by vést ke kompletnímu kolapsu bariéry a k přímému kontaktu mezi odpadem a podzemní vodou. Při korozi dochází k tvorbě sekundárních produktů na povrchu kovu. Některé materiály však za určitých podmínek korodují bez tvorby těchto sekundárů, což zpomaluje proces koroze (například měď, nebo přidání niklu a chromu do oceli). Tato vlastnost se nazývá pasivita. Pokud ale dojde k porušení pasivní vrstvy, například chemickým narušením, prasknutím na svárech nebo mikrobiální aktivitou, může dojít k lokální korozi. Lokální koroze může vést až k uvolnění radionuklidů, i když bude většina kontejneru v pořádku.
- Vznik sekundárních alteračních produktů – proces vzniku sekundárních materiálů na povrchu kontejneru bude ovlivněn především materiálem kontejneru a chemismem pórové vody. V době konce životnosti kontejneru, kdy dojde k jeho plošné degradaci, se předpokládá zapojení pozitivních vlastností sekundárních produktů jako sorbentů radionuklidů. Pro stabilizaci radionuklidů je nejvýznamnějším alteračním produktem železný oxohydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , který se ukázal jako velmi efektivní při záchytu rozpuštěných látek. Tato fáze je ale stabilní při teplotách 60–85°C. Poté, co je tato teplota překročena, dochází k oxidaci železa a vzniku magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), který zpomaluje korozi a má schopnost záchytu jen některých rozpuštěných radionuklidů (Carlson et al. 2007). Ke vzniku magnetitu je ale potřeba větší obsahu kyslíku v systému. Magnetit je považován za hlavní korozní produkt krátkodobé koroze. Další korozní produkty, které mohou vznikat, je berthierin  $(\text{Fe},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  nebo chlorit  $(\text{Mg},\text{Fe})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$  při zvýšených teplotách (Kaufhold et al. 2015). Po delším působení může docházet k formování karbonátů (siderit  $\text{FeCO}_3$  a chukanovit  $\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ), mackinawitu  $\text{Fe},\text{Ni})\text{S}_{0.9}$  a nakonec ke vzniku železných hydroxychloridů (Obr. 11).

Chování materiálu kontejnerů je velmi složité studovat. Tvorba sekundárních produktů závisí na mnoha faktorech, jako je čas, teplota, obsah vody a složení pórových fluid.



Obr. 11.(a) SEM fotografie ocelového povrchu po 6 měsících v podmínkách simulující podmínky hlubinného úložiště (zrychleně). (b) Přiblížení SEM fotografie. Zdroj: Mendili et al. 2014

#### 4. INTERAKCE BENTONIT/KOROZNÍ PRODUKTY MATERIÁLŮ KONTEJNERU

Bentonit je studován také s ohledem na jeho vliv na korozivní proces kontejneru. Korozní produkty mohou změnit požadované vlastnosti bentonitu jako bobtnání a adsorpční kapacita (Kaufhold et al. 2015).

Ukazuje se, že s Na bentonity oproti Ca bentonitům probíhá koroze o něco pomaleji a v menší míře. To může být spojeno s odlišnými hodnotami pH obou materiálů, Na. Také se projevuje vliv mezivrstevního náboje smektitů v bentonitu. Koroze je slabší v interakci se smektity s vysokým nábojem než se smektity s nábojem nízkým. Také záleží na opozitním iontu (counteriont, jedná se iont, který doprovází iont jiný v rámci zachování elektrické neutrality, například v NaCl je Na kationt a opozitní iont je Cl a obráceně), protože určuje hustotu gelu a pevný/tekutý poměr na kontaktu kontejner-bentonit (Kaufhold et al. 2015). Rovněž obsah Fe ve smektitech hraje roli v rychlosti koroze, jak určil Osacký et al. (2010), který zjistil, že při aplikaci Fe-bohatých smektitů probíhá koroze rychleji. Z toho vyplývá, že celistvost multibariérového systému závisí do velké míry na volbě druhu bentonitu. Proto je také snahou aktuálních studií, analyzovat co nejvíce dobře známých druhů bentonitů a porovnat průběh a odlišnosti koroze.

Na rozhraní kov-bentonit vzniká několik korozních produktů. Koroze je spuštěna uvolněním protonů z jílového povrchu. Nejprve dochází k aerobní korozi, v které je spotřebován veškerý kyslík ze systému a dochází ke vzniku oxohydroxidů železa  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Poté následuje anaerobní koroze, která bude určovat chování kontejneru v místě interakce po celou dobu životnosti kontejneru a bentonitové bariéry. Začne probíhat difuze uvolněných iontů  $\text{Fe}^{2+}$  do vzniklého Si-Al-Fe gelu. To vede k formování smektitů do podoby 7 Å fáze (berthierin) nebo za teplot  $<100^\circ\text{C}$  k formování Fe-bohatých alumosilikátů nebo 14 Å fází Fe-bohatých alumosilikátů (chlorit, saponit) při teplotách  $>150^\circ\text{C}$ . Vznik těchto fází také závisí na obsahu kyslíku, při nižším obsahu se tvoří více berthierin při nižším Fe-bohaté alumosilikáty. Rozlišovat mezi těmito fázemi je důležité poněvadž chlorit, v porovnání se smektity, není bobtnavý jílový minerál. Tyto přeměny by mohly významně narušit funkčnost bentonitové bariéry (Lantenois et al. 2005; Carlson et al. 2007; Savage et al. 2007; Mendili et al. 2014; Kaufhold et al. 2015).

Komplikací při experimentálním studiu těchto procesů je čas. Velkým problémem se ukazuje být doba, po kterou má být zajištěno bezpečí úložiště (až  $10^6$  let). Běžná studie probíhá cca 1 rok a poté je nutná extrémní extrapolace. Výkon úložiště proto musí být stanoven na základě numerických modelů. Proto je nutné identifikovat všechny relevantní procesy. Publikováno bylo doposud mnoho odlišných modelů, nebo prací, které se zabývali pouze identifikací sekundárních fází (Kaufhold 2015). Několik důležitých recentních studií je shrnuto v Tab. 1.

Základní reakce koroze je rozpouštění Fe ( $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ). Podle studie provedené Kaufholdem (2015) bude docházet k průběhu reakce směrem doprava ve snaze dosáhnout rovnovážného stavu do té doby, dokud budou oba produkty spotřebovávány systémem. Byly identifikovány tři možné cesty  $\text{Fe}^{2+}$

v systému a také tři možné cesty pro elektrony. Elektrony by mohly redukovat vodu (na H<sub>2</sub>) nebo redukovat strukturní Fe<sup>3+</sup> nebo redukovat další fáze, například sulfáty. Ve všech těchto reakcích lze očekávat mikrobiální aktivitu. Studie očekávala vyšší korozi s Na-bentonit, vzhledem k tomu, že tyto horniny obsahují vodou bohaté gely a tudíž zanechávají na rozhraních více vody. Experiment ale naopak ukázal nižší korozi s Na-bentonit. Kaufhold (2015) také překvapivě zjistil, že Fe-bohaté bentonity, se statisticky větší šancí ztráty strukturního Fe<sup>3+</sup>, nebyly více korozivní než ostatní.

**Table 1**  
Comparison of the experimental results and proposed corrosion mechanism of recent selected studies.

Refs.	Experiment	T <sub>max</sub> /t <sub>max</sub>	Observation	Model/results		
				1	2	3
[Ref.] Guillaume et al. (2003)	Fe powder plate in MX80 + water	300-C/9 months	Formation of new Fe/Mg-layer silicates (chlorite, saponite), zeolites, quartz	Dissolution – precipitation + solid state reaction		
[Ref.] Lantenois et al. (2005)	Fe powder with suspensions of different smectites	80-C/1,5-4 months	Formation of new phases depends on diffractochanical smectite, exchangeable cations, pH	Corrosion of metal Fe results from its interaction with protons liberated from the clay surface – Fe <sup>2+</sup> forms	Fe <sup>2+</sup> migrates into interlayer and from there into octahedral layer	The new octahedral sheet and old tetrahedral sheet do not fit together anymore – separation
[Ref.] Wilson et al. (2006)	Fe powder with Kumpa F suspension	80-250-C/3 months	Formation of magnetite and analome, smectite alteration (amongst others)	TEM indicators: loss of tetrahedral sheet – isolated 7 Å layers	The 7 Å units are supposed to be the precursor of berthierine and/or chlorite	
[Ref.] Peromet et al. (2007)	Fe powder with suspensions of different smectites	80-C/3 months	different reaction products, EEC-de and increase	reduction of structural Fe – increase of LCD – uptake of protons – increase of pH	alkalinity causes smectite destabilization – formation of Si-Al-Fe gels	Fe <sup>2+</sup> from corrosion migrates into gel – formation of 7 or 14 Å non swellable clay minerals
[Ref.] Carlson et al. (2007)	Carbon steel wires embedded in compacted MX80	50-C/ approximately 2 years	Reduction of structural Fe but no secondary phases observed	Gas induced cracks	Corrosion rate 0,1 µm/a	
[Ref.] Xia et al. (2005)	Diffusion experiment with and without Fe-in contact to bentonite		Color change			
[Ref.] Osacky et al. (2010)	Fe powder with 7 bentonites	75-C/35 days	Formation of berthierine-like phase, splitting of layers	Fe-rich bentonites react more than others	Splitting of layers may play a role	
[Ref.] Osacky et al. (2009)	5 Slovak bentonites	60-C/120 days	Formation of Fe-oxhydroxides	Low smectite content resulted in less corrosion	Smectite rearrangement rather than dissolution was found	
[Ref.] Chuanhe et al. (2011)	Numerical model with sorption and kinetics of corrosion and mt precipitation			Taking kinetics into account reduce corrosion rate	Surface complexation affects pH less than the Fe concentration	
[Ref.] Savage et al. (2010)	QPAc including nucleation, growth, precursor cannibalisation, and Ostwald ripening			Alteration of clay by Fe-rich fluids may proceed via an Ostwald step sequence	Berthierine dominating solid corrosion product, may be replaced with time by siderite	the solid alteration sequence is magnetite → cronstedtite → berthierine → chlorite
[Ref.] Weir and Birgersson (2014)	Kinetically based reactive transport model and thermodynamic database			Only a few cm next to the Fe source were affected; large impact of microbial sulphate reduction which may lead to increase in pH or other indirect processes is deduced.		

Tab 1. Shrnutí několika významných studií interakcí kov-bentonit z posledních let. Zdroj: Kaufhold 2015.

## 5. INTERAKCE BENTONIT/CEMENT (BETON)

Interakce bentonit/cement jsou významným problémem v realizaci hlubinných úložišť s ohledem na využití betonkontejnerů pro ukládání HLW vyjma VJP. Pro výzkum těchto interakcí vědecká společnost využívá několik postupů, které byly shrnuty v práci Gauchera a Blanca (2006):

- Laboratorní experimenty k pochopení průběhu reakcí a k získání termodynamických a kinetických konstant.
- Charakteristika umělých a přírodních analogů interakce cement/bentonit sloužících k popsání časových a prostorových podmínek.
- Numerické modelování procesů alkalického rozrušování bentonitu

Využití cementových materiálů v kontaktu z bentonitem generuje vysoký nárůst chemického gradientu v prostředí pórových vod, který pohání difúzní transport rozpuštěných látek. Cement začne po dosažení saturace neutrální pórovou vodou produkovat alkalická fluida. Očekává se interakce fluid s minerály bentonitu, které povedou k fyzikálně-chemickým změnám. Beton začne zprvu produkovat vodu s vysokým  $\text{pH} > 13$  bohatou K, Na, Ca ionty. Následovat bude perioda, kdy bude  $\text{pH}$  ovlivňováno především portlanditem ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) s hodnotami  $\text{pH}$  12,4. Poslední perioda bude ovlivňována CSH minerály (vápenato silikátové hydráty) s  $\text{pH}$  lehce přes 10. Tyto periody cementové degradace lze upravit použitím speciálního cementu s nízkým  $\text{pH}$ , což by mohlo zpomalit proces destabilizace (Gaucher a Blanc 2006; Sanchéz et al. 2006; Savage 2013; Dolder et al. 2014).

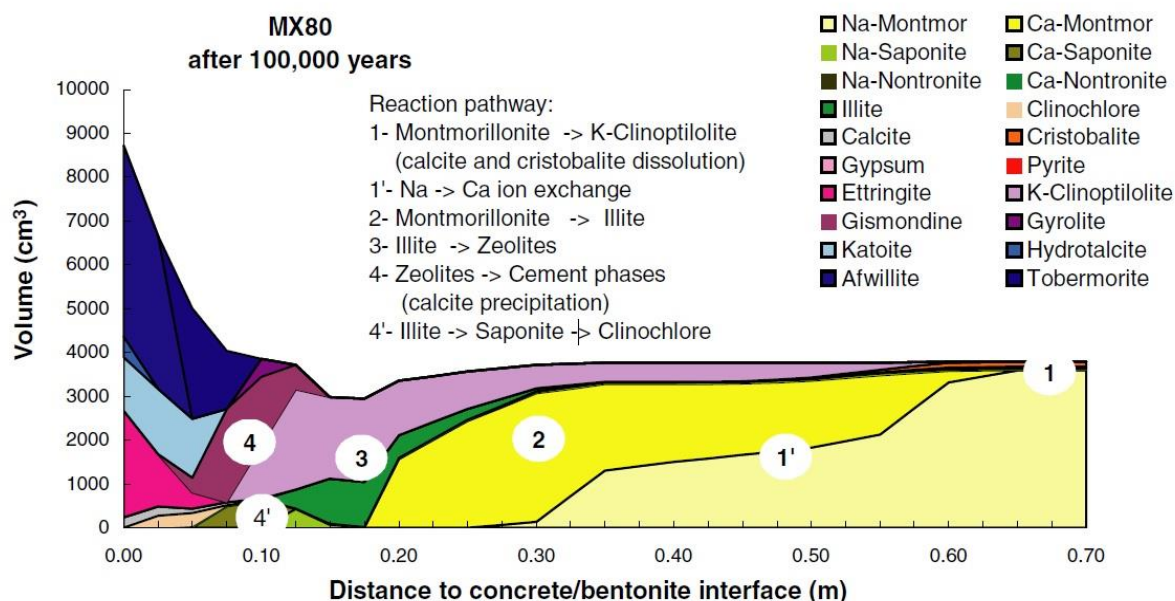
Při interakci dochází k rozpouštění nestabilních minerálních fází v bentonitu jako je montmorillonit nebo i akcesorické minerály illit, kaolinit, chlorit, křemen, cristobalit, živce, slídy, karbonáty, sulfáty a sulfidy (Gaucher a Blanc 2006). Tyto minerály mají odlišnou stabilitu a rozpouštěcí kinetiku. Uvolněné ionty jsou následně využity ke stavbě nových, stabilnějších fází, například mohou vznikat zeolity, živce (Savage 2013). Nově vzniklé stabilnější fáze mohou mít vliv na schopnost bobtnat, dále na sorpci, hydraulickou vodivost a porozitu (Savage 2013).

Při interakcích smektitů (hlavní složky bentonitu) v alkalickém prostředí lze očekávat pět hlavních procesů (Gaucher a Blanc 2006; Sanchéz et al. 2006; Dolder et al. 2014):

- Modifikace jílových materiálů adsorbovanými kationty – jíly původně převažujícím Na se v průběhu času více obohatí o K a Ca, díky vysoké afinitě K a Ca k jílovým minerálům a díky jejich vysokému obsahu v alkalických fluidech. Tento proces závisí na poměru Na/K a Na/Ca v alkalických fluidech v závislosti na typu využitého cementového materiálu.
- Rozpouštění jílových minerálů (smektit, illit, kaolinit) – k rozpouštění těchto jíků dochází přímo na rozhraní jíl/cement. Tento proces má významný tlumivý efekt na růst  $\text{pH}$  uvnitř bariéry.

- Rozpuštění akcesorických minerálů (křemen, cristobalit, živec, plagioklas, sádrovec a kalcit) – alkalické roztoky mají opět vliv na tlumení růstu Ph, a proto je nutno je brát na zřetel. Rozpuštění těchto minerálů vede také ke vzniku zeolitů (phillipsit a analcim), C(A)SH fází Ca-Al-silikátových hydrátů.
- Důležitá role  $p\text{CO}_{2(g)}$  (parciální tlak  $\text{CO}_2$ ), který výrazně ovlivňuje chemické reakce –  $\text{CO}_{2(g)}$  je kyselý plyn a poté, co se dostane do systému, začne podporovat tvorbu zón s vysokým pH.  $\text{CO}_{2(g)}$  se do prostředí může dostat difúzí z horninové formace nebo uvolněním přímo z minerálních fází. Hodnota  $p\text{CO}_2$  ( $10^{-5}$  bar (Savage 2013)) je výrazně nižší ve frakturovaných tvrdých horninách než v horninách jílových.
- Distribuce nově vzniklých minerálů (cementových fází, zeolitů, karbonátů, jílu, silikátů), které vznikají dále od rozhraní cement/bentonit a ovlivňují pH gradient.

Na Obr. 12. je znázorněn možný vývin bentonitové bariéry (Wyomingský bentonit MX 80) na styku s cementem v prostředí s pH 12,5 (Gaucher a Blanc 2006). Chemismus cementové vody je konstantní z důvodu maximalizace degradace bentonitové bariéry. Zprava do leva je znázorněna míra degradace bentonit/cementové bariéry od téměř nedotčené zóny 1, kde dochází k rozpuštění akcesorických minerálů (kalcit a cristobalit) a výskytu K-zeolitů po materiálově odlišnou zónu 4 složenou z cementových fází a CSH, CASH, karbonátů a sulfátů.

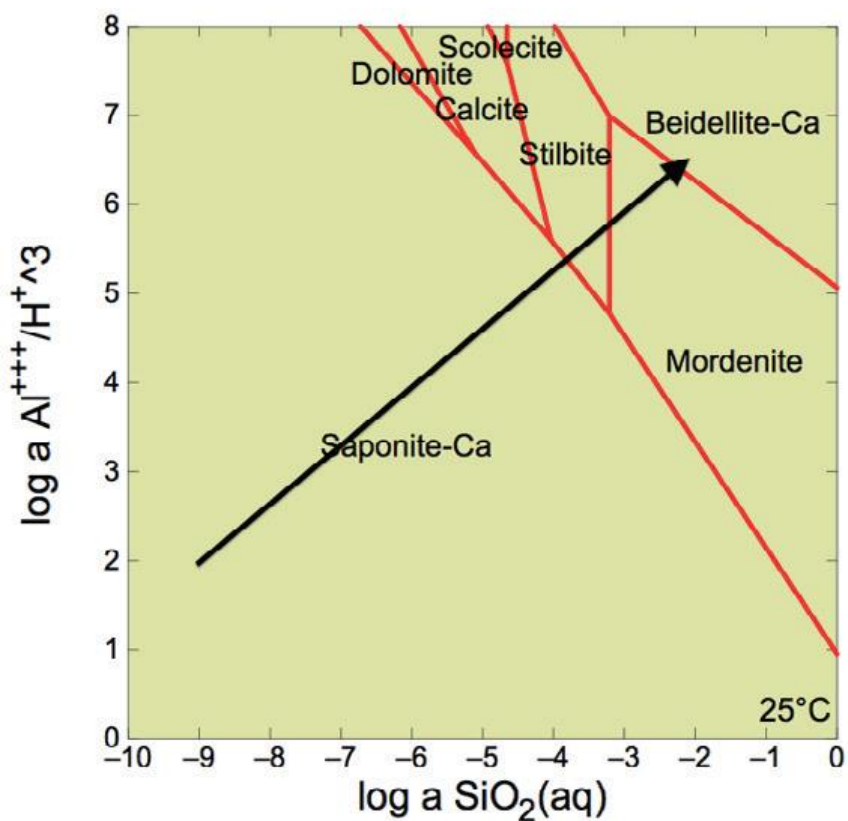


Obr. 12. Složení bentonitové bariéry (MX80) po 100 000 letech interakcí s účinným difúzním koeficientem  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>/s. Zdroj: Gaucher a Blanc 2006

Vývoj termodynamických vztahů minerálů v systému cement-jíl ukazuje, že alterace a reakce jsou závislé na charakteru hostitelských hornin. V krystalických horninách s puklinovou propustností, jako jsou například české granity, se budou cementové materiály přeměňovat na saponitové jíly a jílové minerály na zeolity a v menší míře na karbonáty, jak popsal ve své práci Savage (2013). Vztahy a

interakce zeolitů, jílu a cementových materiálů popsali ve své práci Blanc et al. (2015) na základě svého osmiletého výzkumu. Přítomnost karbonátů jako alteračních produktů je velmi citlivá na přítomnost Mg v systému. Množství Mg v systému je zpravidla ovlivněno přítomností minerálu corrensitu (smektit-chlorit vrstevnatý silikát), který obvykle vzniká vysrážením z podzemní vody v puklinovém systému granitických hornin (Savage 2013).

Reakční cesta mezi cementem a bentonitem v průběhu času ovlivněná aktivitou  $\text{Al}^{3+}/(\text{H}^+)^3$  vůči aktivitě  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  při  $25^\circ\text{C}$ ,  $\log f\text{CO}_2(\text{g}) = -5$  bar a corrensitem kontrolované rozpustnosti Mg je ilustrována v Obr. 13. Přítomnost Ca-saponitu reflektuje Al a Si gradient v rozhraní jíl/cement. Při analýze alternativních systémů s použitím jiného minerálu na kontrolu rozpustnosti Mg (sepiolit) se ukázalo, že pole stability pro kalcit a dolomit můžou v prostředí krystalických hornin s puklinovou propustností úplně zmizet (Savage 2013).



Obr. 13. Minerální stabilita. Šipka nám ukazuje hypotetickou reakční cestu mezi cementem a jílem v granitických horninách. Zdroj: Savage 2013.

## ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo shrnout dosavadní poznatky o problematice ukládání radioaktivních odpadů, především se zaměřením na multibariérový systém v hlubinných úložištích (HÚ) a na vzájemné interakce jednotlivých bariér, zejména na interakce mezi bentonitem a korozními produkty kontejneru a mezi cementem/betonem a bentonitem.

Většina vyspělých zemí dnes již počítá s výstavbou hlubinných úložišť a příliš neuvažuje o jiných alternativách (výjimkou je například USA, kde nepovažují RAO za tak vážný problém a nevěnují jejich bezpečnému ukládání takovou pozornost). Modely hlubinných úložišť počítají s aplikací multibariérového systému určeného k maximalizaci zabezpečení uloženého odpadu. Na bezpečnost a účinnost jednotlivých bariér je kladen extrémní důraz s ohledem na velmi dlouhou dobu, po kterou je nutno odpad udržet mimo životní prostředí (100 000 let a více).

V posledních letech proběhlo mnoho studií zabývajících se interakcemi jednotlivých bariér na jejich rozhraních, a to zejména interakcemi bentonit-cement a bentonit-korozní produkty materiálu kontejneru. Všechny studie potvrzují interakce, které mohou ovlivnit funkčnost multibariérového systému. Ale i přes velké množství studií nejsou výsledky vyčerpávající. A to jak v interakcích cement-bentonit, tak i v interakcích bentonit-korozní produkty materiálů kontejneru. Co se týká interakcí cement-bentonit, zdaleka není znám průběh všech reakcí alkalických roztoků s materiály bariér s ohledem na velmi dlouhou dobu, po kterou je proces modelován a zároveň ovlivňován velkým množstvím faktorů (pH, tlak, teplota, vstupní materiál kontejneru, typ bentonitu, horninové prostředí, druh cementu atd.). Také interakce bentonit-korozní produkty materiálů kontejneru mají mnoho neznámých, například tvorbu Fe-silikátové patiny okolo primárních částic nebo parametr rozpustnosti jednotlivých druhů smektitů. Také je ještě potřeba objasnit mnoho mechanismů, které způsobují odlišný průběh koroze s použitím odlišných bentonitů.

Hlavním problémem studie interakcí je velmi dlouhá doba, po kterou musí být zaručena bezpečnost odpadu. Tuto dobu lze jen těžko simulovat v laboratorních podmínkách, kdy i ty nejdelší pokusy probíhají maximálně několik let. Jedinou možností je tedy velká extrapolace a počítačové modelování. K tomu je však nutno zjistit co nejvíce činitelů a parametrů ovlivňující průběh interakcí.

## LITERATURA

- Adamcová J., 2006, *Změny vybraných vlastností bentonitů při tepelné a salinní zátěži*, Zprávy o geologických výzkumech v roce 2006, Česká geologická služba, Praha.
- Atkinson A., 1985, *The time-dependence of pH within a repository for Radioactive Waste disposal*, UKAEA Technical Report, AERE-R-11777, Harwell, England.
- Arson C., Gatmiri B., 2011, *Numerical study of damage in unsaturated geological and engineered barriers*, Physics and Chemistry of the Earth 36 (2011), 1981-1989.
- Berner U., 1990, *A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement*, Nagra Technical Report, NTB 90-12, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Blanc P., Vieillard P., Gailhanu H., Gaboreau S., Marty N., Claret F., Madé B., Giffaut E., 2015, *ThermoChimie database developments in the framework of cement/clay interaction*, Applied Geochemistry 55 (2015), 95-107.
- Borgesson L., Pusch R., 1989, *Interim report on the settlement test in Stripa*, SKB Technical Report, TR 89-29, Stockholm.
- Carlson L., Karnland O., Oversby V. M., Rance A. P., Smart N.R., Snellman M., Vahanen M., Werme L. O., 2007, *Experimental studies of interactions between anaerobically corroding iron and bentonite*, Physics and Chemistry of the Earth 32 (2007), 334-345.
- Centrum experimentální geotechniky (CEG), FAST, ČVUT, 2014, *Bentonit*, dostupné z <http://ceg.fsv.cvut.cz/vyzkum/bentonit/>, Praha.
- Dolder F., Mäder U., Jenni A., Schwendener N., 2014, *Experimental characterization of cement-bentonite interaction using core infiltration techniques and 4D computed tomography*, Physics and Chemistry of the Earth 70-71 (2014), 104-113.
- Dufková, M., 2003, *Trezor na tisíc let*, in M Dufková (ed.), *Jaderná energie*, 2nd ed, ATYPO, s.r.o., Praha.
- El Mendili Y., Abdelouas A., Ait Chaou A., Bardeau J.-F., Schlegel M. L., 2014, *Carbon steel corrosion in clay-rich environment*, Corrosion Science 88 (2014), 56-65.
- Gaucher C. E., Blanc P., 2006, *Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues and modeling*, Waste Management 26 (2006), 776-788.
- Guo Z., Xu J., Shi K., Tang Y., Wu W., Tao Z., 2009, *Eu(III) adsorption/desorption on Na-bentonite: Experimental and modeling studies*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Lanzhou University, China.

- Chapman N., Hooper A., 2012, *The disposal of Radioactive wastes underground*, Proceedings of the Geologists' Association 123 (2012) 46–63.
- Kaufhold S., Hassel A.W., Sanders D, Dohrmann R., 2015, *Corrosion of high-level Radioactive Waste iron-canisters in contact with bentonite*, Journals of Hazardous Materials 285 (2015), 464-473.
- Kovařík P., Podlaha J., 2007, *Institucionální radioaktivní odpady*, Ústav jaderného výzkumu Řež, a. s., dostupné z <http://odpady-online.cz/institucionalni-radioaktivni-odpady/>.
- Kovaříková I., Příkryl R., Hanus R., Jelínek E., 2005, *Thermal loading of smectite-rich rocks: Natural processes vs. Laboratory experiments*, Applied Clay Science 29 (2005) 215-223.
- Lantenois S., Lanson B., Muller F., Bauer A., Jullien M, Plancon A., 2005, *Experimental study of smectite interaction with metal Fe at low temperature: I. smectite destabilization*, Clays Clay Miner. 53 (2005), 597-612.
- London Dumping Convention, 1996, *Protocol to the Convention on the prevention of marine pollution by dumping of wastes and other matter*, dostupné z <http://www.gc.noaa.gov/>, National oceanic and atmospheric administration.
- Matějka K., Fajman V., Hron M., Kolros A., Polách S., 1996, *Vyhořelé jaderné palivo*, FJFI ČVUT Praha, 316.
- Miller W., Alexander R., Chapman N., McKinley I., Smellie J., 2000, *Geological disposal of Radioactive wastes and natural analogues*, vol. 2, Elsevier Science, UK.
- Neall Fb., 1994, *Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wellenberg site*, PSI Bericht 94-18.
- Osacký M., Šucha V.A., Czímerová A., Madejová J., 2010, *Reaction of smectites with iron in a nitrogen atmosphere at 75°C*, Applied Clay Science 50 (2010), 237-244.
- Pacovský J., Svoboda J., Zapletal L., 2005, *Saturation development in the bentonite barrier of the Mock-Up-CZ geotechnical experiment*, Physics and Chemistry of the Earth 32 (2007), 767-779.
- Pospišková a kolektiv, 2009, *Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě, I – etapa – Analýza vstupních předpokladů řešení*, EGP 5014-F-090424, 07/2009.
- Pusch R., 1986, *Settlement of canisters with smectite clay envelopes in deposition holes*, SKB Technical Report, TR 83-16, Stockholm, Sweden.
- Pusch R., Weston R., 2012, *Superior techniques for disposal of highly radioactive waste (HLW)*, Progress in Nuclear Energy 59 (2012), 75-85.

Savage D., 1995, *The scientific and regulatory basis for the Geological disposal of Radioactive Waste*, John Wiley & Sons Ltd, Leicestershire, England.

Savage D., Watson C., Benbow S., Wilson J., 2007, *Modelling iron-bentonite interactions*, Applied Clay Science 47 (2010), 91-98.

Savage D., 2013, *Constraints on cement-clay interaction*, Proceeding Earth and Planetary Science 7 (2013), 770-773.

Sánchez L., Cuevas J., Ramírez S., Riuiz De León D., Fernández R., Vigil Dela Villa R., Leguey S., 2006, *Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface*, Applied Clay Science 33 (2006), 125-141.

SÚRAO 1999, *Referenční projekt hlubinného úložiště, D Stavební část*, Technická zpráva, EGP Invest, spol. s.r.o. Uh. Brod.

SÚRAO 2011, *Směrnice Rady 2011/70 Euratom*, Správa úložišť radioaktivních odpadů, Praha, Česká republika.

SÚRAO 2013, *Cesta jaderného paliva*, Zpráva ze správy, září 2013.

SÚRAO 2015, Správa úložišť radioaktivních odpadů, <http://surao.cz/>.

Stoulil J., Kaňok J., Kouřil M., Parschová H., Novák P., 2013, *Influence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment*, Journal of Nuclear Materials 443 (2013), 20-25.

Vejsada J., Jelínek E., Řanda Z., Hradil D., Příkryl R., 2005, *Sorption of Cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand*, Applied Radiation and Isotopes, vol. 62 (2005), 91-96.

Wenxu H., Satoshi Y, 2012, *Radioactive Waste : Sources, Types and Management*. Environmental Science Engineering and Technology, Nova Science Publishers, Inc.

Zákon č. 18/1997 Sb., o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření (atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů.