

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Změny vlastností bentonitů při tepelné a salinní zátěži

Diplomová práce

Jana Adamcová



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Irena Kolaříková, Ph.D.

Praha 2006

Poděkování

Mé poděkování v první řadě patří RNDr. Ireně Kolaříkové, Ph.D., za obětavé vedení diplomové práce a investovaný čas. Dále bych chtěla poděkovat manželům Reindlovým za umožnění přístupu k peci, paní Marii Fayadové za poskytnutí zázemí v laboratořích ÚGMNZ a Ing. Miroslavě Novotné za cenné konzultace v oblasti přípravy vzorků na kationtovou výměnnou kapacitu. Za naměření rentgenografických dat děkuji Mgr. Viktoru Goliášovi a Jakobovi Plášilovi, za naměření kationtových výměnných kapacit prof. Picembonovi z Clay institute – Laboratoire de Minéralogie – Cristallographie, Paris. Diplomová práce byla financována z grantu GA ČR 104/02/1464 (nositel prof. Štulík).

ABSTRAKT

Změny vlastností bentonitů při tepelné a salinní zátěži byly studovány s ohledem na jejich využití jako inženýrské bariéry v hlubinných úložištích jaderného odpadu.

K experimentům byly využity dva druhy materiálů – mezinárodní standard Na bentonitu MX 80 z Wyomingu a Ca/Mg bentonit z ložiska Rokle. Cílem bylo určit vliv tepelné a salinní zátěže na vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti (kationtová výměnná kapacita, swell index), identifikovat procesy transformace probíhající v bentonitu a porovnat získaná data se standardem MX 80.

Experimenty byly prováděny na devíti vzorcích v jedné sadě (Rokle bulk, MX 80). Vzorky byly zatěžovány po dobu dvou měsíců a to vždy šest až osm hodin denně. Jedna sada na 40 °C, druhá na 60 °C, třetí na 90 °C a čtvrtá na 120 °C. Salinní vzorky byly zality 30% roztokem NaCl. Po ukončení experimentu byla stanovena kationtová výměnná kapacita (CEC) jednomocných a dvojmocných iontů, swell indexy (SI) a pomocí rentgenové difrakce (orientované a glykolované preparáty) byly identifikovány změny ve struktuře bentonitů.

Se vzrůstající teplotou byl zaznamenán pokles CEC i hodnot SI, přičemž vzorky zalité roztokem NaCl vykazovaly už za nejnižší teploty nižší hodnoty obou parametrů než vzorky, které nebyly v salinním prostředí.

Dále byly identifikovány tři hlavní transformační procesy (illitizace, beidellitizace a kaolinizace) vedoucí ke změně zastoupení jednotlivých jílových minerálů v bentonitech. U Na bentonitu MX 80 proběhla kaolinizace, v salinním prostředí illitizace, a to za všech teplot.

U vzorků bentonitu z ložiska Rokle neměly probíhající procesy tak jednotný charakter. Vzorky vykazovaly se zvyšující se teplotou kaolinizaci a za nejvyšší teploty illitizaci. V salinním prostředí došlo k illitizaci, kaolinizaci, beidellitizaci a za nejvyšší teploty opět ke kaolinizaci.

Každý z těchto procesů negativně ovlivňuje jak schopnost bentonitů vyměňovat ionty s okolním prostředím (Ro bulk pokles hodnot CEC ze 74,0 mmol/100 g na 62,5 mmol/100 g, Ro bulk + NaCl pokles z 65,4 mmol/100 g na 41,9 mmol/100 g, MX 80 pokles z 90,6 mmol/100 g na 77,5 mmol/100 g, MX 80 + NaCl pokles z 84,0 mmol/100 g na 66,2 mmol/100 g), tak jejich schopnost bobtnat (Ro bulk pokles hodnot SI z 2,24 na 1,9, Ro bulk + NaCl pokles z 2,22 na 1,9, MX 80 pokles z 9,0 na 6,1, MX 80 + NaCl pokles z 8,9 na 6,1).

Výchozí hodnoty stanovovaných vlastností jsou u bentonitu MX 80 výrazně vyšší než u bentonitu z ložiska Rokle. Při následném zatížení klesnou tyto hodnoty u obou materiálů o podobný interval. Tento shodný trend v chování ukazuje, že je možné

uvažovat o využití bentonitu z ložiska Rokle jako alternativy mezinárodního standardu MX 80.

SUMMARY

Changes of selected physico-chemical properties of bentonites under the heat and saline treatment were examined considering their possible use as an engineered barrier (buffer, backfill) in the nuclear waste repository.

Two sets of materials were used in the experiment – the international standard of Na bentonite (MX 80) from Wyoming (USA) and Ca/Mg bentonite from the Rokle deposit (Czech Republic). The aim of this study is to determine effects of the heat and saline treatment on selected physico-chemical properties (cation exchange capacity, swell index) and to identify the transformation processes occurring in the bentonite and compare obtained results to the MX 80 standard.

Four sets of samples were used in the experiment. Each set contained nine samples (Rokle bulk and MX 80). The samples were treated for two months for 6–8 hours a day, one set at 40 °C, second at 60 °C, third at 90 °C and the last set at 120 °C. Saline environment was simulated by 30 wt. % NaCl solution. After two months the cation exchange capacity (CEC) of monovalent and divalent cations, swell indexes (SI) were determined. Structural changes in the bentonite were identified using X-ray diffraction (oriented and glycolated samples).

A significant decrease in CEC and SI values was observed after heat treatment. Samples in high saline environment showed more rapid decrease of CEC and SI (even at the lowest temperature, 40 °C).

The three main transformation processes (illitization, beidellitization and kaolinization) changing the significant amount of smectites in the bentonite were identified. Kaolinization was recorded in the MX 80 bentonite sample heated to 40 °C, 60 °C, 90 °C 120 °C, while illitization processes appeared in the saline environment at all temperatures.

Transformation processes in Rokle bentonite samples did not show such a uniform character. Kaolinization appeared with temperature rise (60 °C – 90 °C). However, at the highest temperature (120 °C) illitization was observed.

In the saline environment illitization, beidellitization and kaolinization occurred.

Each of these transformation processes negatively affected the ability of ion exchange (Ro bulk samples – a decrease from 74.0 mmol/100 g to 62.5 mmol/100 g, Ro bulk + NaCl – a significant decrease from 65.4 mmol/100g to 41.9 mmol/100 g, MX 80 samples – a decrease from 90.6 mmol/100 g to 77.5 mmol/100 g, MX 80 + NaCl – a significant decrease from 84.0 mmol/100 g to 66.2 mmol/100 g) as well as their swelling ability (Ro bulk samples – a significant decrease from 2.24 to 1.9, Ro bulk + NaCl – decrease from 2.22 to 1.9, MX 80 – decrease from 9.0 to 6.1 and MX 80 + NaCl – from 8.9 to 6.1).

Initial values of CEC and SI are significantly higher in MX 80 bentonite than in bentonite from the Rokle deposit. However, the decreasing trends recorded for the Rokle bentonite after heat/saline treatment are very similar to the Na-bentonite standard.

The experimental results have revealed, that Rokle bentonite can be a suitable material, which may be used as an engineered barrier in the nuclear waste repository.

OBSAH

1. Úvod.....	12
2. Hlubinné úložiště radioaktivního odpadu.....	14
2.1 Multibariérový systém.....	16
2.1.1 Kontejner.....	16
2.1.2 Buffer.....	17
2.1.3 Backfill.....	18
2.2 Předpokládané děje v úložišti.....	18
3. Bentonit a montmorillonitický jíl.....	19
3.1 Studované materiály.....	21
3.1.1 Bentonit z ložiska Rokle.....	21
3.1.2 Mezinárodní standard MX 80.....	23
4. Jílové minerály.....	25
4.1 Fylosilikáty.....	25
4.2 Skupina alofánu.....	28
4.3 Oxidy a hydroxidy hliníku a železa.....	28
5. Experimentální část.....	28
5.1 Příprava vzorků.....	28
5.2 Metodika.....	32
5.2.1 Kationtová výměnná kapacita.....	32
5.2.2 Swell index.....	33
5.2.3 RTG difrakční analýza.....	34
5.3 Výsledky.....	35
5.3.1 Kationtová výměnná kapacita.....	35
5.3.2 Swell index.....	39
5.3.3 RTG difrakční analýza.....	41
6. Diskuze.....	46
7. Závěr.....	48
8. Použitá literatura.....	49

SEZNAM ILUSTRACÍ

Obr. 1. Šest lokalit, ve kterých se uvažuje o výstavbě hlubinného úložiště jaderného odpadu.....	15
Obr. 2. Kontejner na vyhořelé jaderné palivo vyrobený za použití kombinace materiálů.	16
Obr. 3. Vertikální (vlevo) a horizontální (vpravo) koncept uložení kontejneru v hlubinném úložišti jaderného odpadu.....	17
Obr. 4. Nejdůležitější ložiska bentonitu (červeně) a montmorillonitických jílů (modře) v České republice.....	20
Obr. 5. Bentonit z ložiska Rokle.....	23
Obr. 6. Výskyt sodného bentonitu v západní části USA (převzato z Elzea a Murray 1994, upraveno Adamcová).....	24
Obr. 7. Základní strukturální jednotky fylosilikátů, tetraedr SiO_4 (vlevo) a oktaedr AlO_6 (vpravo).....	25
Obr. 8. Vrstva 1:1.....	25
Obr. 9. Vrstva 2:1.....	26
Obr. 10. Kompoziční diagram (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).....	27
Obr. 11. Bentonit MX 80 a Ro bulk před hydratací.....	29
Obr. 12. Vzorek Ro bulk při zalévání vodou, případně 30% roztokem NaCl.	29
Obr. 13. Vzorek MX 80 při zalévání vodou, případně 30% roztokem NaCl.....	30
Obr. 14. Postupně probíhající hydratace bentonitu MX 80.....	30
Obr. 15. Nabobtnalé vzorky MX 80 a Ro bulk po hydrataci 800 ml vody.....	31
Obr. 16. Vzorek MX 80 a Ro bulk zalitý vodou do výšky 4 cm a připravený k experimentu.....	31
Obr. 17. Odměrný válec (SIMAX, max 25 ml) s bentonitem MX 80 při měření swell indexu po 6 hodinách (vlevo) a po 72 hodinách (vpravo).....	34
Obr. 18. Kationtová výměnná kapacita jednomocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky Ro bulk.....	36
Obr. 19. Kationtová výměnná kapacita jednomocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky MX 80.....	36
Obr. 20. Kationtová výměnná kapacita dvojmocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky Ro bulk.....	37
Obr. 21. Kationtová výměnná kapacita dvojmocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky MX 80.....	37

Obr. 22. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro Ro bulk.....	38
Obr. 23. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro MX 80.....	39
Obr. 24. Hodnoty swell indexu pro nosalinní a salinní vzorky Ro bulk.....	40
Obr. 25. Hodnoty swell indexu pro nosalinní a salinní vzorky MX 80.....	41
Obr. 26. Tři hlavní transformační procesy, které proběhly v bentonitech při tepelné zátěži: illitizace, beidellitizace a kaolinizace.....	42
Obr. 27. Illitizace probíhající přes smíšené struktury illit-smektit (I/S); Weiss a Kužvart (2005), upraveno Adamcová.....	43
Obr. 28. Kompoziční diagram skupiny slíd (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).	43
Obr. 29. Prográdní illitizace probíhající se zvyšující se teplotou.....	44
Obr. 30. Beidellitizace, kompoziční diagram pro skupinu smektitu (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).....	44
Obr. 31. Kompoziční diagram skupiny kaolinitu (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).....	45

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Kategorie radioaktivních odpadů (Dufková 2003).....	14
Tab. 2. Základní statistické údaje o ložiscích bentonitu ČR k 31. 12. 2004 (Starý et al. 2005).....	21
Tab. 3. Mineralogické složení bentonitu z ložiska Rokle určené v laboratořích Karlovy Univerzity (KU), Clay technology AB (CT) a Geological Survey of Finland (GSF), převzato z Příkryl et al. (in press).....	22
Tab. 4. Mineralogické složení standardu MX 80 (Müller-Vonmoos a Kahr 1983).....	24
Tab. 5. Mineralogické složení standardu MX 80 (Lajudie et al. 1996).....	24
Tab. 6. Mineralogické složení standardu MX 80 (Sauzeat et al. 2001).....	24
Tab. 7. Základní rozdělení fylosilikátů (shrnutí z Bailey 1980 a Weiss a Kužvart 2005).	27
Tab. 8. Hodnoty CEC jednomocných a dvojmocných iontů a jejich sumy.....	35
Tab. 9. Hodnoty swell indexu pro jednotlivé hydratované a salinní vzorky.....	40
Tab. 10. Identifikované procesy v jednotlivých vzorcích.....	46

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I. Geologická mapa ČR, 11-22 Kadaň

Příloha II. Mapa ložisek nerostných surovin ČSR, 11-22 Kadaň

Příloha III. Mapa oblastí těžby Na bentonitu ve státě Wyoming (USA)

SEZNAM ZKRATEK

AAS – atomová absorpční spektrometrie

bei – beidellit

CEC – kationtová výměnná kapacita

ICP – inductively coupled plasma

ill – illit

kao – kaolinit

KBS-3 – koncept hlubinného úložiště vyvinutý společností SKB

mnt – montmorillonit

NAGRA – Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle

RTG difrakce – rentgenová difrakce

SI – swell index

SKB – Svensk Kärnbränslehantering AB

USGS – United States Geological Survey

1. ÚVOD

Největším problémem jaderné energetiky současnosti je vyhořelé jaderné palivo. Z jaderné elektrárny vychází několik desítek tun radioaktivního odpadu ročně. Vysoce radioaktivní vyhořelé palivo je prozatím nerentabilní dále zpracovávat, přestože technologie, které by toto umožňovaly, jsou již k dispozici (znovu se přepracovává přibližně 10 % celosvětové produkce vyhořelého paliva, zejména ve Francii, Velké Británii a Rusku). Ukazuje se ale, že při přepracovávání dochází k výrazně vyšší kontaminaci životního prostředí, než při pouhém uložení radioaktivního odpadu (http://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_reprocessing, 12. 4. 2006).

Současná nejběžnější praxe je vyhořelé jaderné palivo na konci každého palivového cyklu z reaktoru vyjmout a pod hladinou vody převézt do bazénu vyhořelého paliva. Ten se většinou nachází v reaktorové hale vedle reaktoru. Tam jsou palivové články pod vodou uloženy tři až čtyři roky. Když radioaktivita klesne přibližně na polovinu původní hodnoty, vloží se články s vyhořelým palivem do speciálních kontejnerů a odvezou se do meziskladu vyhořelého jaderného paliva, který je většinou na pozemku nebo v těsné blízkosti jaderné elektrárny. Tam se skladují řádově několik desítek let. Účelem je snížit zbytkový tepelný tok vyhořelého paliva na míru potřebnou pro jeho další přepracování nebo definitivní uložení v hlubinném úložišti jaderného odpadu (<http://www.jaderny-odpad.cz/vyhorele-jaderne-palivo.htm>, 25. 3. 2006).

Téměř všechny státy mají ve svých legislativách zanesen zákaz přijímání cizích radioaktivních odpadů k likvidaci na svém území (zákon 18/1997 Sb., §5, odst. 3), proto musí každá země realizovat výstavbu svého vlastního trvalého úložiště radioaktivních odpadů. V podmínkách vnitrozemského státu přichází v úvahu výhradně uložení těchto odpadů do geologicky stabilního masivu několik set metrů pod povrchem – tedy výstavba hlubinného úložiště radioaktivních odpadů. Přírodní analog hlubinného úložiště lze najít na ložisku uranu v západoafrickém Gabunu (Cowan 1976) a v Kanadě pod dnem jezera Cigar (Cramer et al. 1994) v hloubce 430 metrů, kde vzniklo před více než miliardou let jedno z největších ložisek uranu na světě. Na povrchu však nejsou patrné žádné známky jeho přítomnosti. Bezpečnou izolaci od okolí umožnila vrstva jílu a podzemní voda s nízkým obsahem kyslíku.

Základní funkcí hlubinného úložiště je oddělení vysoce radioaktivních odpadů uložených ve speciálních kontejnerech od okolního prostředí. Protože se očekává, že vyhořelé palivo bude pro biosféru nebezpečné po statisíce let, musí být věnována velká pečlivost výběru lokality, v níž bude hlubinné úložiště vystavěno. Neméně důležitý je výběr vhodných materiálů, které budou využity jako inženýrské bariéry. Za jedny z nejperspektivnějších materiálů jsou dnes považovány bentonity a montmorillonitické jíly.

Vzhledem k velkému množství bentonitu, které by mělo být použito v hlubinném úložišti, se každý stát z ekonomických důvodů snaží najít jeho vlastní zdroj. V České republice by měl alternativou Na bentonitu MX 80 z Wyomingu, který je považován za mezinárodní standard, být kvalitní Ca/Mg bentonit z ložiska Rokle, kterého jsou dostatečně velké zásoby (44 milionů tun (včetně vázaných a nebilančních zásob); ročenka Geofond 2004).

Předložená diplomová práce má za cíl identifikovat změny ve vybraných vlastnostech bentonitů po tepelné a salinní zátěži, porovnat zjištěné změny v Ca/Mg bentonitu z ložiska Rokle s mezinárodním standardem MX 80 a tím ověřit, zda by český bentonit mohl být vhodnou alternativou tomuto standardu.

2. HLUBINNÉ ÚLOŽIŠTĚ RADIOAKTIVNÍHO ODPADU

Radioaktivní odpady, vznikající například v průmyslu, lékařství nebo jaderné energetice, se obecně dělí na nízkoaktivní ($< 10^9$ Bq m⁻³), středně aktivní (10^9 až 10^{14} Bq m⁻³), vysokoaktivní ($> 10^9$ Bq m⁻³) a podle poločasu rozpadu a převládajících radionuklidů na krátkodobé (poločasu rozpadu kratší než 30 let) a dlouhodobé. Podle aktivity a podle poločasu rozpadu hlavních obsažených radionuklidů lze vyčlenit pět základních kategorií radioaktivních odpadů (tab. 1).

Tab. 1. Kategorie radioaktivních odpadů (Dufková 2003)

Kategorie	Charakteristika
I	Vysoká aktivita, obsah dlouhodobých zářičů, vysoká produkce tepla
II	Střední aktivita, obsah dlouhodobých zářičů, nízká produkce tepla
III	Nízká aktivita, obsah dlouhodobých zářičů, nevýznamná produkce tepla
IV	Střední aktivita, bez obsahu dlouhodobých zářičů, mírná produkce tepla
V	Nízká aktivita, bez obsahu dlouhodobých zářičů, nulová produkce tepla

Hlubinné úložiště je určeno k ukládání nejnebezpečnějšího, tedy vysokoaktivního, odpadu I. kategorie. Více než 90 % tohoto druhu odpadu tvoří vyhořelé palivové články z jaderných elektráren.

Základním palivem jaderných elektráren je oxid uraničitý UO₂ s uranem mírně obohaceným o štěpitelný izotop ²³⁵U (na 2–4 % celkového množství uranu), který se lisuje do tablet, z nichž se vyrábějí palivové články do reaktorů. Průměrná doba pobytu palivové tyče v reaktoru je čtyři roky. Po této době způsobí nahromaděné odpadní štěpné produkty snížení účinnosti paliva, z něhož lze chemickým procesem oddělit přibližně tři procenta odpadních produktů. Zbývajících 97 % je nespotebovaný uran a nově vzniklé plutonium, které mohou být znovu zpracovány (Dufková 2003).

Vysokoaktivní odpady, které zbydou po přepracování vyhořelého jaderného paliva, nebo samotné vyhořelé palivo, které se zatím nebude nijak zpracovávat (především z důvodu velké ekonomické náročnosti takového přepracování), se musí oddělit od biosféry takovým způsobem, aby po celou dobu jeho existence nemohlo dojít k ohrožení člověka a životního prostředí.

Bylo navrženo mnoho způsobů, jak vyhořelé palivo bezpečně izolovat od biosféry. Například jeho vynesením do meziplanetárního prostoru (Priest et al. 1980), uložením do polárních ledovců (Philberth 1976) nebo permafrostu (Ruskeeniemi et al. 2002, Ruskeeniemi et al. 2004), uložením do hlubokých a superhlubokých vrtů (Juhlin et al. 1998) nebo subdukční zóny (čili do takové části zemské kůry, kde lze očekávat jeho

zanoření do hlubších partií; Bostrom a Sherif 1970) a v neposlední řadě uložení do mořského dna (několik desítek až stovek metrů hluboko v oblasti hlubšího oceánu, tj. 4000–6000 m pod hladinou; Society for Underwater Technology 1989). Tyto metody se ovšem ukázaly být nevyhovujícími a to z mnoha důvodů, ať již etických, ekologických nebo technických.

Dlouhodobá strategie českého státu v oblasti likvidace vysoce aktivních odpadů je formulována v dokumentu nazvaném *Koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem* (materiál Ministerstva průmyslu a obchodu, který byl schválen na zasedání vlády jako usnesení č. 487 ze dne 15. 5. 2002), kde je jako nejvhodnější varianta pro uložení vysoce aktivních odpadů doporučeno právě hlubinné úložiště. Tato koncepce obsahuje základní časový harmonogram, podle kterého by v České republice mělo být hlubinné úložiště jaderného odpadu uvedeno do provozu v roce 2065.

V dnešní době se ukládá palivo ve speciálních kontejnerech do granitoidních (Švédsko, Španělsko, Kanada, Finsko, Švýcarsko, Francie; Beckblom 1998) nebo tufitických (USA; Craig 1999) hornin, solných formací (Německo; Knissel 1999) a nebo přímo do jílových vrstev (Belgie, Maďarsko, Španělsko, Švýcarsko, Francie; NAGRA 1999, Markova 2003). Česká republika přejímá švédský model hlubinného úložiště KBS-3. V současné době je pro jeho výstavbu vytypováno těchto šest lokalit (Skořepa 2006): Pluhův Žďár–Lodhěřov, Božejovice–Vlksice, Budišov, Rohozná, Pačejov, Lubenec–Blatno (obr. 1).



Obr. 1. Šest lokalit, ve kterých se uvažuje o výstavbě hlubinného úložiště jaderného odpadu.

Základním předpokladem u hlubinných úložišť je jejich pasivní fungování po dobu desítek tisíc až statisíců let. To znamená, že po jeho uzavření nebude nutné úložiště nadále monitorovat. Vzhledem k tomu, že se nedá předpokládat, že by informaci o konkrétní existenci úložiště bylo možné uchovat po dobu desítek tisíc až stovek tisíc let, nebylo by ani možné nějaké stálé monitorování zajistit. Proto je nutné, aby hlubinné úložiště fungovalo zcela pasivně až do doby, než radioaktivita uloženého odpadu klesne na úroveň bezpečnou pro okolní biosféru.

2.1 Multibariérový systém

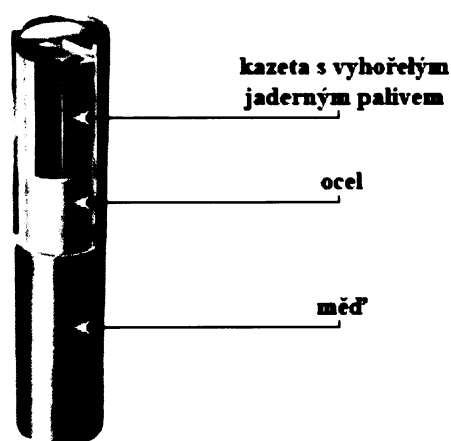
Jedná se o systém založený na kombinaci inženýrských a přírodních bariér, izolujících odpad v hlubinném úložišti od okolní biosféry. Hlavním účelem použití multibariérového systému je maximální možné zabezpečení úložiště tak, aby nebylo závislé pouze na výkonnosti jedné bariéry.

Přírodní bariérou je horninový masiv, ve kterém je úložiště vybudováno. Dlouhodobě musí splňovat požadavky, jakými je stabilita, minimální porušenost a minimální proudění podzemní vody. Vhodné fyzikální a chemické vlastnosti horninového celku by měly minimalizovat případnou migraci uniklých radionuklidů (Pacovský 2002).

Mezi inženýrské bariéry patří kontejner, buffer (těsnící materiál v okolí kontejneru) a backfill (zásypový materiál pro utěsnění velkých manipulačních prostor, tunelů a šachet).

2.1.1 Kontejner

Kontejnery jsou vyráběny z nerezové oceli, mědi a titanu. Vzhledem k tomu, že každý materiál má různé výhody a nevýhody, přistoupily některé země (Švédsko, Finsko) k vytvoření kontejneru z kombinace těchto materiálů (obr. 2).

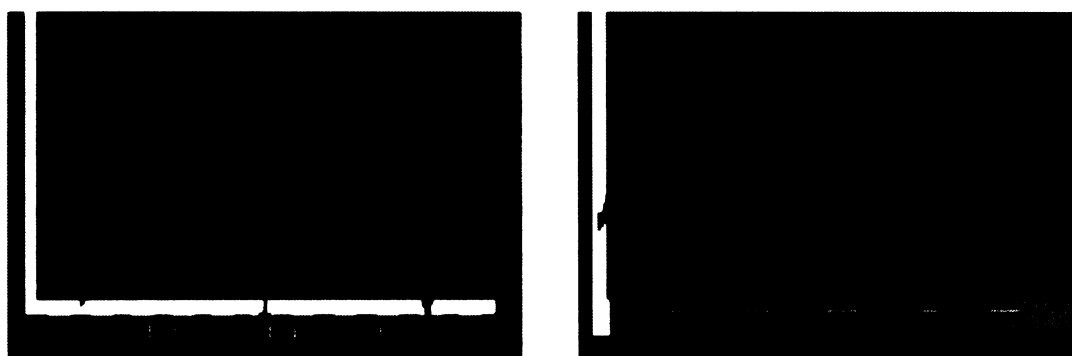


Obr. 2. Kontejner na vyhořelé jaderné palivo vyrobený za použití kombinace materiálů.

Při návrhu konstrukce kontejneru hraje nejdůležitější roli hledisko bezpečnosti a co nejdější životnosti. Pro zjištění dostatečné bezpečnosti byla vyvinuta celá řada mechanických, tepelných a vodotěsných zkoušek, které musí kontejnery absolvovat, aniž by se porušila jejich těsnost (Dufková 2003). Zajistit co nejdější životnost kontejneru znamená co nejvíce oddálit a zpomalit jeho korozi (King 1995).

V současné době existují dva základní koncepty uložení kontejneru v úložišti, a to vertikální a horizontální (Börgesson et al. 2003; obr. 3). Vertikální koncept je systém úložných prostor, které jsou od sebe vzdálené natolik, že se jednotlivé kontejnery nebudou vzájemně teplotně ovlivňovat. Průměr a hloubka každého dílčího prostoru závisí na velikosti kontejneru a od toho se dále odvozuje i potřebná tloušťka bufferu v podobě bentonitových bloků. Úložný prostor je poté většinou zatěsněn betonem a horizontální přístupový tunel se vyplní backfillem (Pacovský 2002).

Při použití druhého konceptu se kontejnery umísťují přímo do horizontálních tunelů, kde jsou obklopeny bufferem a přístupový tunel se opět vyplní backfillem (Pacovský 2002).



Obr. 3. Vertikální (vlevo) a horizontální (vpravo) koncept uložení kontejneru v hlubinném úložišti jaderného odpadu.

2.1.2 Buffer

Těsnicí bariéra má obecně za úkol chránit kontejner před mechanickým poškozením (například při tektonické aktivitě), zabránit podzemní vodě v přístupu k němu a zadržet radionuklidy, které by v případě poškození kontejneru mohly uniknout do okolí.

Základní funkce bufferu se podle Savage et al. (1999) dají obecně rozdělit na izolační a retardační. Mezi izolační funkce patří schopnost kompletně obalit kontejner a udržet ho v centru úložného prostoru, zabránit vodě v průniku ke kontejneru a tím předejít jeho korozi, odvádění tepla pocházejícího z chladnoucího kontejneru a dlouhodobá odolnost vůči chemickým změnám. Dále by buffer neměl ohrozit schopnost kontejneru a horniny

vykonávat jejich požadované funkce a měl by díky své plastičnosti vyrovnávat pohyby horninového masivu a tím chránit kontejner před mechanickým poškozením. Retardační funkce jsou považovány za sekundární a řadí se sem schopnost zabránit proudění podzemní vody a tím zpomalit transport radionuklidů, odolat chemickým alteracím po dlouhou dobu (chemická inertnost vůči kontejneru), schopnost kompletně obalit kontejner a udržet ho v centru úložného prostoru a propustnost pro unikající plyny.

Za nejvhodnější materiál pro buffer je považován vysoce kvalitní bentonit. Jedná se o jílovou horninu se značnou sorpční kapacitou, velkou schopností vyměňovat ionty, významnou bobtnací kapacitou a plasticitou (Pacovský 2002), tedy s vlastnostmi, které jsou nutné pro fungování bentonitu jakožto bariéry v hlubinném úložišti.

2.1.3 Backfill

Zásypový materiál by měl udržet buffer a kontejner v úložném prostoru, zabránit proudění podzemní vody a transportu radionuklidů v tunelech, přispívat ke stabilitě tunelů a neměl by chemicky interagovat s ostatními bariérami (Gunnarsson 2004).

Kromě kvalitativních požadavků na zásypový materiál použitelný pro inženýrskou bariéru je nutné započítat i kvantitativní nároky. Jen pro případ hlubinného úložiště plánovaného pro Českou republiku se jedná o zasypání 1 615 339 m³ podzemních prostorů (EGPI 1999).

Za nejvhodnější materiál pro backfill byla nejdříve považována směs bentonitu, písku a granitové drti, později se uvažovalo o směsi bentonitu a písku, ale byl zde problém s její dokonalou homogenizací (Gunnarsson et al. 2004, Keto 2004). Vždy se vytvořily izolované zóny písku a zóny bentonitu. Zóny písku byly predisponovanými místy, kterými mohla například snadno proudit podzemní voda. Takovéto nehomogenity by velmi negativně ovlivnily většinu požadovaných vlastností backfillu.

Nyní se uvažuje o tom, že jako backfill by bylo možno využít montmorillonitické jíly, které nejsou tak finančně nákladné jako bentonit (Přikryl et al. in press). Úplně nejnověji probíhá výzkum využití směsi montmorillonitických jíků a silně alterovaných tufů, které budou dále podléhat argilitizaci a tím v podstatě kontinuálně obnovovat bariéru (SKB, unpublished data).

2.2 Předpokládané děje v úložišti

Podle Pacovského (2002) lze obecně vyčlenit tři etapy vývoje hlubinného úložiště a to v rozmezích 0 až 30 let (otevření, plnění a uzavření), 30 až 800 let (od uzavření úložiště po korozi kontejneru) a více než 800 let (etapa nastávající po korozi kontejneru).

V první etapě dojde bezprostředně po uložení kontejneru o určité teplotě (předpokládá se 90 °C na povrchu pláště) k redistribuci přírodní vlhkosti obsažené v bentonitu do jeho

okolí. V bezprostřední blízkosti kontejneru klesne obsah vlhkosti v bufferu z 8 až 10 % na 1 až 3 % a rychlá dehydratace může způsobit vznik trhlin v bentonitových cihlách a spoje mezi jednotlivými cihlami se mohou začít rozšiřovat. V místě kontaktu bufferu s okolní horninou vlhkost naopak vzroste z 8 až 10 % na 15 až 20 % a dojde k postupné hydrataci.

Předpokládá se, že ještě během této etapy pronikne podzemní voda k bufferu. Ten se postupně saturuje a značně tak vzroste bobtnací tlak.

V důsledku vysoké expandability začne bentonit samovyhojovat všechny primární i sekundární praskliny a mezery a vznikne tak jednolitá obálka kolem kontejneru. Celý buffer by měl být kompletně saturovaný vodou přibližně během 5 až 10 let.

Ve druhé etapě dosáhne saturace bufferu a také bobtnací tlak svého maxima a procesem samovyhojení dojde k homogenizaci celé bentonitové bariéry. Kontejner pozvolna koroduje a začínají anaerobní mikrobiální procesy.

Během třetí etapy (po rozpadu kontejneru) dojde k mobilizaci a difúzi radionuklidů, nejprve přes bentonitovou bariéru a poté do okolní horniny. Bude pokračovat postupná degradace materiálu bariér.

3. BENTONIT A MONTMORILLONITICKÝ JÍL

Bentonit je hornina složená převážně z minerálů ze skupiny smektitu (montmorillonit, beidellit, nontronit, saponit a hektorit), která vznikla argilitizací křemičitých efuziv in situ, zejména dacitů a ryolitů a jejich pyroklastik nebo mafických minerálů (například biotitu) různých hornin (Petránek 1963; Harben, Kužvart 1996).

Argilitizace mohla proběhnout v alkalickém mořském nebo jezerním prostředí bezprostředně po uložení vulkanického popela (jehož teplo mohlo ohřátím vody mělkých nádrží přispět k usnadnění přeměny), dlouhodobým působením podzemních vod na tufové polohy ve stádiu hlubokého pohřbení, hydrotermálně (pod povrchem nebo v malém alkalickém jezeře s vývěry horkých pramenů na dně) nebo subaerickým zvětráváním tufů (Kužvart 1984).

Další minerály, které se běžně vyskytují v bentonitech, lze rozdělit do třech skupin na minerály vulkanického původu pocházející z matečné horniny (kaolinit, illit, reliktové živců, pyroxeny, biotit, křemen, zirkon), sekundární minerály vzniklé diagenezí a zvětráváním (sádrovec, karbonáty, zeolity, opál, cristobalit) a minerály, které kontaminovaly bentonit v podobě detritického materiálu. Z těchto minerálů bývá zastoupen především pyrit, apatit, magnetit a nealterovaná vulkanická skla (Elzea a Murray 1994; Harben a Kužvart 1996).

Bentonity jsou tvořeny z více než 80 % montmorillonitem, jehož chemické složení je velice proměnlivé a lze podle něho vyčlenit několik následujících typů bentonitů (Weiss a Kužvart 2005): Wyoming (nízký náboj vrstvy 2:1, v mezivrství Na), Chambers někdy označovaný Cheto (střední náboj vrstvy 2:1, v mezivrství Ca/Mg), Otay (vysoký náboj vrstvy 2:1, v mezivrství Ca/Mg) a typ Fe-bentonitu s obsahem celkového Fe v oktaedrech nad 0,3.

Bentonity typu Wyoming jsou výjimečné svými bobtnacími schopnostmi. V České republice se nenachází žádné ložisko tohoto typu.

Typ Cheto (Chambers) bobtná podstatně méně než typ Wyoming. Tyto bentonity lze průmyslově natrifikovat tzv. sodnou aktivací, ale bobtnací schopnosti aktivovaných bentonitů stále nedosáhnou takové hodnoty jako u Wyomingu.

Na území České republiky se nachází velké zásoby bentonitu typu Cheto, přičemž ložiskové výskyty vznikly argilitizací tufitických hornin. Naprostá většina ložisek i zásob je soustředěna v oblasti Doupovských hor (Kadaňsko, Podbořansko a Karlovarsko) a Českého středohoří (obr. 4).

Východní okraj Doupovských hor na styku se severočeskou pánví je vůbec nejvýznamnější ložiskovou oblastí. V okolí Kadaně a Podbořan je soustředěna většina zásob i největší ložiska bentonitů v České republice. Nejdůležitějším, v současnosti těženým ložiskem v této oblasti, je Rokle (ročenka Geofond 2004).



Obr. 4. Nejdůležitější ložiska bentonitu (červeně) a montmorillonitických jílu (modře) v České republice.

Ložiska na Mostecku na styku jihovýchodního okraje severočeské pánve a Českého středohoří jsou v současnosti druhou nejvýznamnější oblastí bentonitů v České republice. Mezi nejdůležitější patří dotěžované ložisko Braňany–Černý vrch, dále Stránce a Střimice (ročenka Geofond 2004).

Přehled statistických údajů o ložiscích bentonitu v České republice k 31. 12. 2004 je uveden v tabulce 2.

Tab. 2. Základní statistické údaje o ložiscích bentonitu ČR k 31. 12. 2004 (Starý et al. 2005).

Rok	1999	2000	2001	2002	2003	2004
počet ložisek celkem	24	27	27	27	28	28
z toho těžených	3	3	3	3	4	4
zásoby celkem (kt)	294 260	312 656	312 424	318 491	317 390	315 256
bilanční prozkoumané	51 753	51 669	51 624	54 268	54 201	54 035
bilanční vyhledané	156 037	173 621	173 621	169 969	168 982	168 104
nebilanční	86 470	87 366	87 179	94 254	94 207	93 117
těžba (kt)	160	280	224	174	199	201

Kromě velkých zásob bentonitů má Česká republika i nemalé množství ložisek montmorillonitických jíílů. Jedná se o horniny vzniklé přeplavením bentonitů, které obsahují vyšší procento kaolinitu a illitu a více detritické složky (křemen, živce, kalcit a těžké minerály). Tento materiál není natolik kvalitní, aby se dal použít jako buffer, ale má dostatečně dobré vlastnosti aby mohl být využit jako backfill.

Hlavními oblastmi výskytu montmorillonitických jíílů (obr. 4) jsou terciární pánve: Plzeňská (ložisko Dnešice), Chebská (ložisko Zelená–Skalná) a pánve jihočeské (ložiska Maršov, Rybova Lhota). Montmorillonitické jíily se nacházejí také v miocénních sedimentech karpatského neogénu na jižní Moravě (Ivančice–Réna) (Starý et al. 2005).

3.1 Studované materiály

3.1.1 Bentonit z ložiska Rokle

Jedná se o vápenato-hořečnatý bentonit z ložiska Rokle u Kadaně (dále jen Ro), vzorkovaný v roce 2002. Jeho přesné minerální složení je v tabulce 3.

Oblast ložiska leží v severovýchodní okrajové části doupovského stratovulkánu, který vznikl terciární vulkanickou činností (Decl et al. 1989).

Tab. 3. Mineralogické složení bentonitu z ložiska Rokle určené v laboratořích Karlovy Univerzity (KU), Clay technology AB (CT) a Geological Survey of Finland (GSF), převzato z Příkryl et al. (in press).

Laboratoř	smektit	kaolinit	illit	karbonát	křemen	goethit	anatas	kristobalit	pyrit
KU (%)	76	1	23	0	0	0	0	0	0
CT (%)	55	0	8–9	10	5	4	4	1	2
GSF (%)	70–75	< 5	< 5	4,9	5–10	10–15	< 5	0	0

Z hlediska širší tektonické stavby leží území v oblasti hlubinného zlomu oháreckého riftu, v jehož linii se vytvořila i přivodní dráha doupovského stratovulkánu. Projevem tohoto hlubinného zlomu je i střezovský zlom směru ZJZ–VSV, který probíhá asi 1 km jihovýchodně od ložiska a odděluje pánevní sedimenty Pětipeské pánve od vulkanitů Doupovských hor a jehož jižní kra poklesla o několik set metrů.

Nejstarším horninovým komplexem je zde ohárecké krystalinikum, kde převládají ortoruly světle šedé, jemně až středně zrnité, místy přecházející do granulitových rul až granulitů. Celý rulový komplex podlehl v předterciálním období na svém povrchu rozsáhlé a hluboké kaolinizaci. Přitom vznikla ložiska primárního kaolínu v širším okolí Kadaně. Produkty kaolinizace byly z části denudovány, z části přepraveny a posléze překryty terciálními sedimenty či vulkanity (Decl et al. 1989).

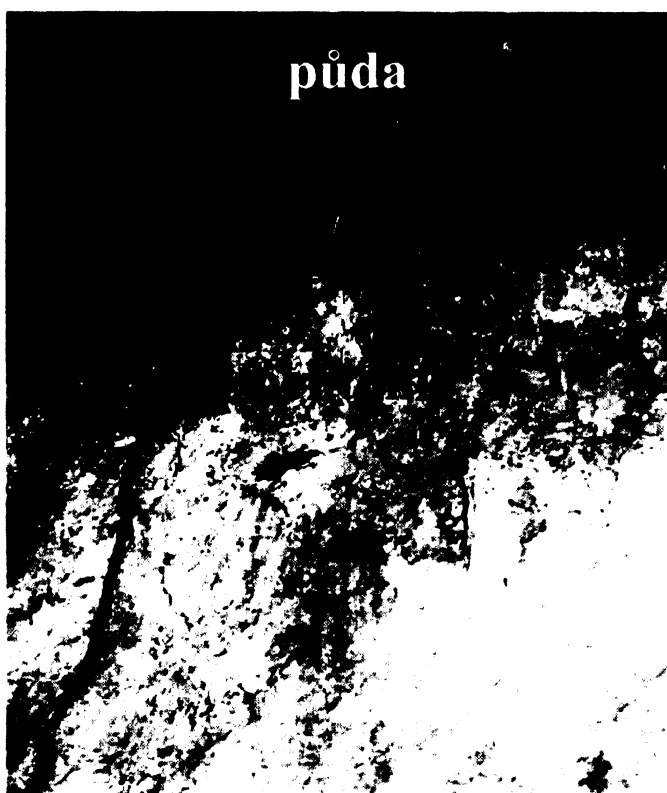
Na kaolinizovaném krystalinickém podloží leží nejstarší terciální sedimenty – bazální oligocenní vrstvy. Jde většinou jen o několik metrů mocné souvrství kaolinických jíílů a písků či pískovců až křemenců, které místy i chybí.

Následuje vulkanogenní souvrství, tvořené mocnou polohou jemnozrnných pyroklastik, dosahující 40 až 110 metrů. Naspodu má charakter sladkovodních, zčásti přeplavených smíšených sedimentů (tufitických písčitých jíílů) o mocnosti zpravidla několik metrů. Výše pak přechází do biotitických tufitů o mocnosti 30 až 90 metrů, které zcela nepravidelně obsahují čočkovité polohy sladkovodních vápenců či proplástky uhelných jíílů. V nadloží biotitických tufitů je zpravidla méně mocná poloha pyroxenických tufů, přecházející do tufových aglomerátů. Souvrství tufitů je v celé mocnosti postiženo argilitizací a je matečnou horninou bentonitu (Decl et al. 1989).

V nadloží těchto pyroklastik leží první efuze masivních bazaltů, které se pak do nadloží střídají s polohami pyroxenických tufů a tufových aglomerátů. Spodní efuze mívají bazičtější charakter.

Po zakončení neovulkanické činnosti byla celá oblast podrobena hluboké denudaci a došlo i k inverzi reliéfu. Kvartérní sedimenty jsou tvořeny jíilovitými až písčito-jíilovitými hlínami, místy se vyskytují sprašové návěje či přeplavené spraše.

V jednotlivých údolích jsou vyvinuty nivní sedimenty. Na svazích vulkanických těles jsou místy balvanité až blokové sutě, které byly rozvlečeny solifukčními pochody.



Obr. 5. Bentonit z ložiska Rokle.

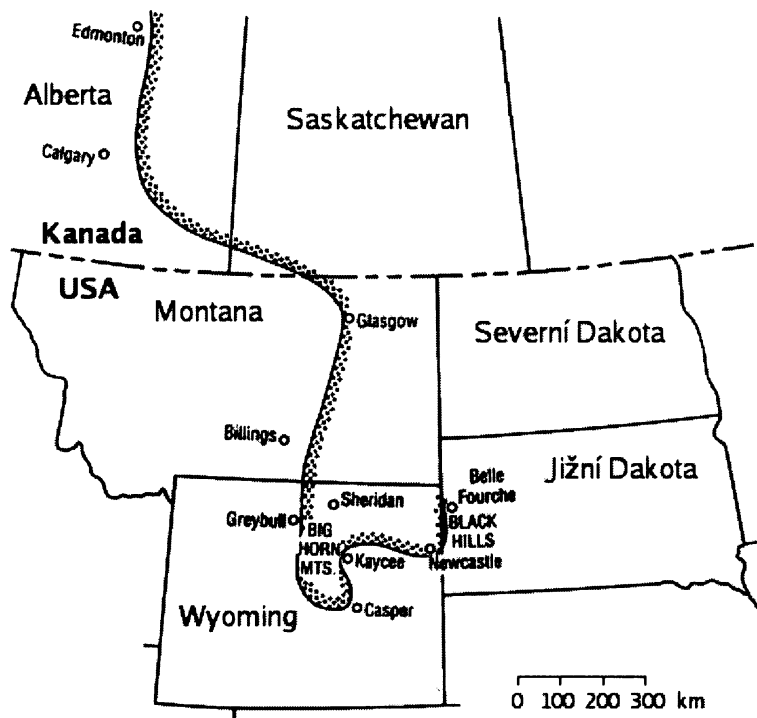
Ložisko (obr. 5) bylo objeveno v souvislosti s těžbou kaolinu a od roku 1985 je intenzivně těženo povrchovým jámovým lomem (Starý et al. 2005). Mocnost suroviny se pohybuje kolem 24 m (až 40 m), skrývka má mocnost 1 až 20 m. Geologické zásoby jsou spočítány na cca 44 milionů tun, což při současné spotřebě vystačí na dalších 500 let (ročenka Geofond 2004).

3.1.2 Mezinárodní standard MX 80

Volclay MX 80 je sodný bentonit těžený ve třech hlavních oblastech vedoucích napříč státy Wyoming, Montana a Jižní Dakota v USA (obr. 6). Ložiska tohoto bentonitu se začala tvořit během křídy z vulkanického popela uloženého na mořském dně, kde došlo k jeho obohacení sodíkem (Thorson 1996).

Sodné bentonity se zde vyskytují jako součást sekvence břidlic, slínovců a jílovitých pískovců. Jednotlivé bentonitové vrstvy jsou místy více než tři metry mocné a tvoří souvislé několikakilometrové pásy. Hlavním minerálem je Na montmorillonit, v malé

míře jsou zastoupeny slídy, živce, křemen, kalcit a kaolinit (tab. 4, 5 a 6). Dále se v těchto vrstvách mohou vyskytovat vápencové konkrce, sádrovcové žíly a siderit (Harben a Kužvart 1996).



Obr. 6. Výskyt sodného bentonitu v západní části USA (převzato z Elzea a Murray 1994, upraveno Adamcová).

Tab. 4. Mineralogické složení standardu MX 80 (Müller-Vonmoos a Kahr 1983).

Minerál	montmorillonit	křemen	illit	živce	karbonáty	kaolinit	pyrit	akcesorie
(%)	75,0	15,2	< 1	5–8	1,4	< 1	0,3	2

Tab. 5. Mineralogické složení standardu MX 80 (Lajudie et al. 1996).

Minerál	montmorillonit	křemen	živce	kalcit	pyrit	kaolinit	illit	organická hmota	ostatní
(%)	75,0	15,2	5–8	1,4	0,3	< 1	< 1	0,4	2,0

Tab. 6. Mineralogické složení standardu MX 80 (Sauzeat et al. 2001).

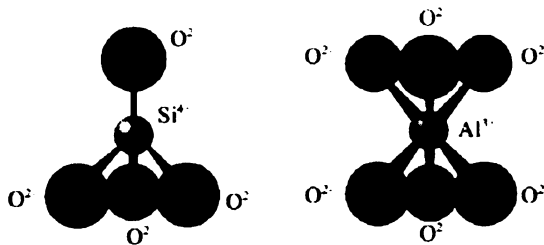
Minerál	montmorillonit	biotit	albit	mikroklín	křemen	kalcit	pyrit
(%)	84,4	2,8	3,5	1,1	7,0	1,0	0,3

4. JÍLOVÉ MINERÁLY

Mezi jílové minerály patří fylosilikáty, minerály ze skupiny alofánu a hydroxidy, oxyhydroxidy a oxidy Fe, Al a Mn (Weiss a Kužvar 2005).

4.1 Fylosilikáty

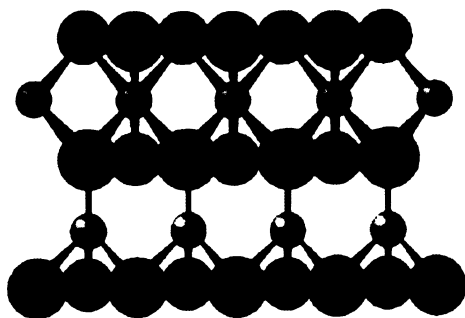
Základní strukturální jednotkou vrstevnatých silikátů jsou tetraedry TO_4 (obr. 7) s centrálním kationtem Si^{4+} (nebo méně často Al^{3+} či Fe^{3+}) a oktaedry s centrálním kationtem Al^{3+} nebo Fe^{3+} (případně Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} a vzácně Li^+). Tetraedry jsou vzájemně spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Oktaedry spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran.



Obr. 7. Základní strukturální jednotky fylosilikátů, tetraedr SiO_4 (vlevo) a oktaedr AlO_6 (vpravo).

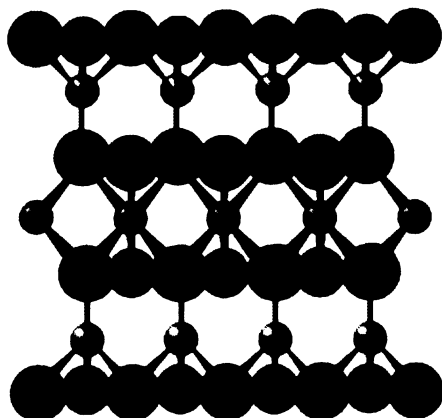
Tetraedrické a oktaedrické sítě se k sobě navzájem váží sdílením aniontů a tvoří dva druhy uspořádání (vrstev):

a) uspořádání 1:1 (jedna tetraedrická a jedna oktaedrická síť; obr. 8)



Obr. 8. Vrstva 1:1.

b) uspořádání 2:1 (dvě tetraedrické a jedna oktaedrická síť; obr. 9)



Obr. 9. Vrstva 2:1.

Vrstva je základní stavební jednotkou fylosilikátů. Jednotlivé vrstvy jsou k sobě kotveny například vodíkovými můstky, van der Waalsovými vazbami nebo kationty (hydratovanými nebo nehydratovanými, vyměnitelnými nebo nevyměnitelnými, jednomocnými nebo dvojmocnými; Weiss a Kužvart 2005).

Prostor mezi dvěma vrstvami se označuje jako mezivrství. Mohou se zde nacházet soubory iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů či jejich sítí.

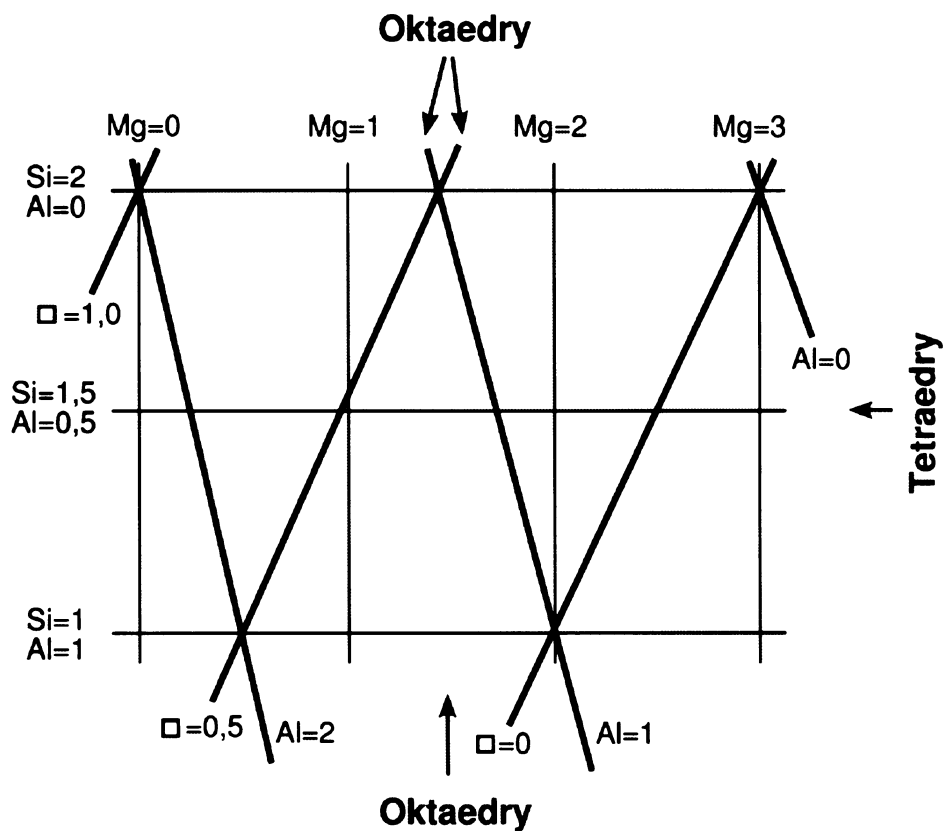
Sítě mohou být buď elektricky neutrální, nebo mohou nést negativní náboj. Vznik náboje je spojen s existencí defektů na okrajích vazeb (tzv. variabilní náboj) nebo vzniká při izomorfním zastupování (tzv. strukturní náboj). Pokud existuje na vrstvě strukturní náboj, je kompenzován kationty přítomnými v mezivrství (Thomas 1999; Bradbury a Baeyens 2002).

Podle typu vrstvy a velikosti náboje můžeme fylosilikáty rozdělit na několik základních skupin (viz tab. 7).

Pro jednotlivé skupiny fylosilikátů existují kompoziční diagramy, kterými lze zobrazit přesnou pozici jednotlivých prvků ve struktuře minerálů. Horizontální linie představují obsah Si^{4+} v tetraedrech (doplňuje ho Al^{3+}) a vertikální a šikmé linie měnící se obsah Mg^{2+} a Al^{3+} v oktaedrech (obr. 10). Prázdným čtverečkem je znázorněna neobsazená oktaedrická pozice (vakance).

Tab. 7. Základní rozdělení fylosilikátů (shrnuje Bailey 1980 a Weiss a Kužvart 2005).

Vrstva	Náboj vrstvy	Skupina
1:1	0	serpentinitu a kaolinitu
2:1	0	mastku a pyrofylytu
2:1	0,2–0,6	smektitu
2:1	0,6–0,9	vermikulitu
2:1	0,9–1,0	slíd
2:1	1,0–2,0	křehkých slíd
2:1	variabilní	chloritů
vláknité neplanární formy	variabilní	sepiolitu a palygorskitu



Obr. 10. Kompoziční diagram (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).

4.2 Skupina alofánu

Do této skupiny patří amorfní minerály s proměnlivým zastoupením SiO_2 , Al_2O_3 a H_2O s koncovými členy $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Jsou nestabilní, citlivé na změny tlaku a teploty.

4.3 Oxidy a hydroxidy hliníku a železa

Podle Weisse a Kužvarta (2005) se do skupiny jílových minerálů řadí také polymorfní modifikace $\text{Al}(\text{OH})_3$, oxyhydroxidové formy $\text{Al}(\text{O})\text{OH}$, oxyhydroxidové formy $\text{Fe}(\text{O})\text{OH}$ a oxidické formy Fe_2O_3 .

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Příprava vzorků

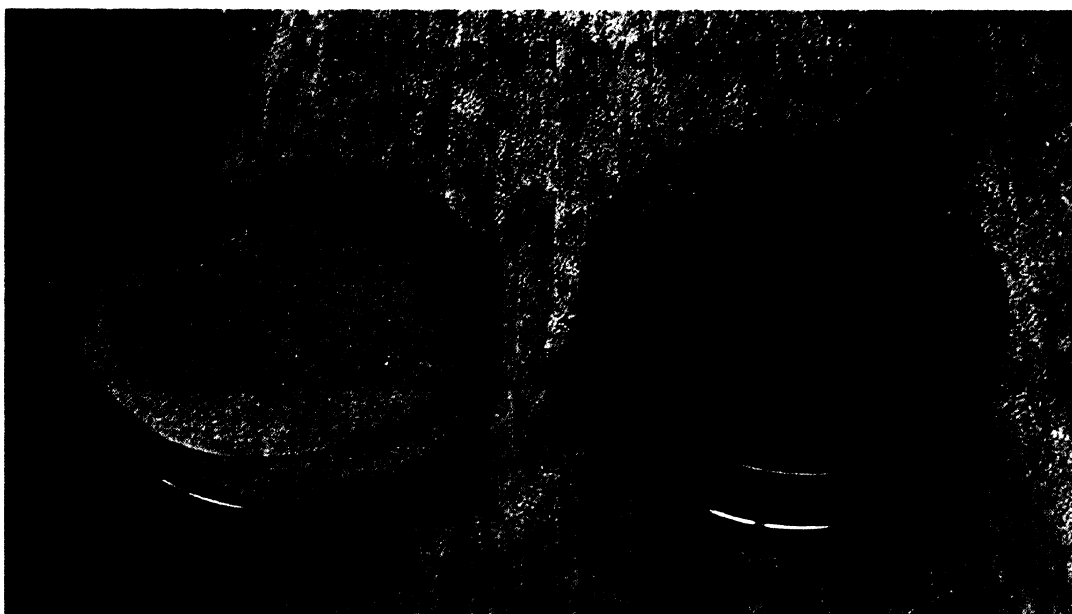
Pro experimenty byly připraveny celkem čtyři sady vzorků. Každá sada obsahovala celkový homogenizovaný vzorek (Ro bulk), vzorek Ro jílové frakce (velikost zrn menší než $2 \mu\text{m}$) a sodný standard MX 80. Každý vzorek v sadě byl suchý, hydratovaný a zalitý 30% roztokem NaCl, celkem tedy 9 vzorků na jednu sadu.

Vysoká (30%) salinita byla zvolena proto, že v hlubinném úložišti, které bude umístěno do granitoidních hornin, lze předpokládat interakci s hypersalinními roztoky (Pačes et al. 2001). Také při výzkumech v podzemní laboratoři (Olkiluoto, Finsko), která simuluje podmínky hlubinného úložiště, se pracuje v hypersalinním prostředí $\sim 30 \%$ (Anttila et al. 1999).

Jílová frakce byla separována třepáním potřebného množství vzorku s dostatečným množstvím vody (1,5 l) ve třepačce po dobu čtyř dnů (do dokonalé homogenizace) a poté přelitím vzniklé suspenze do kádinky oddělena pomocí sedimentačních rychlostí. Sedimentace proběhla podle Stokesova zákona, kde V je rychlost usazování, g gravitační zrychlení, r poloměr částice, s specifická váha částice, s' specifická váha kapaliny a c koeficient viskozity kapaliny (Petránek 1963; rovnice 1).

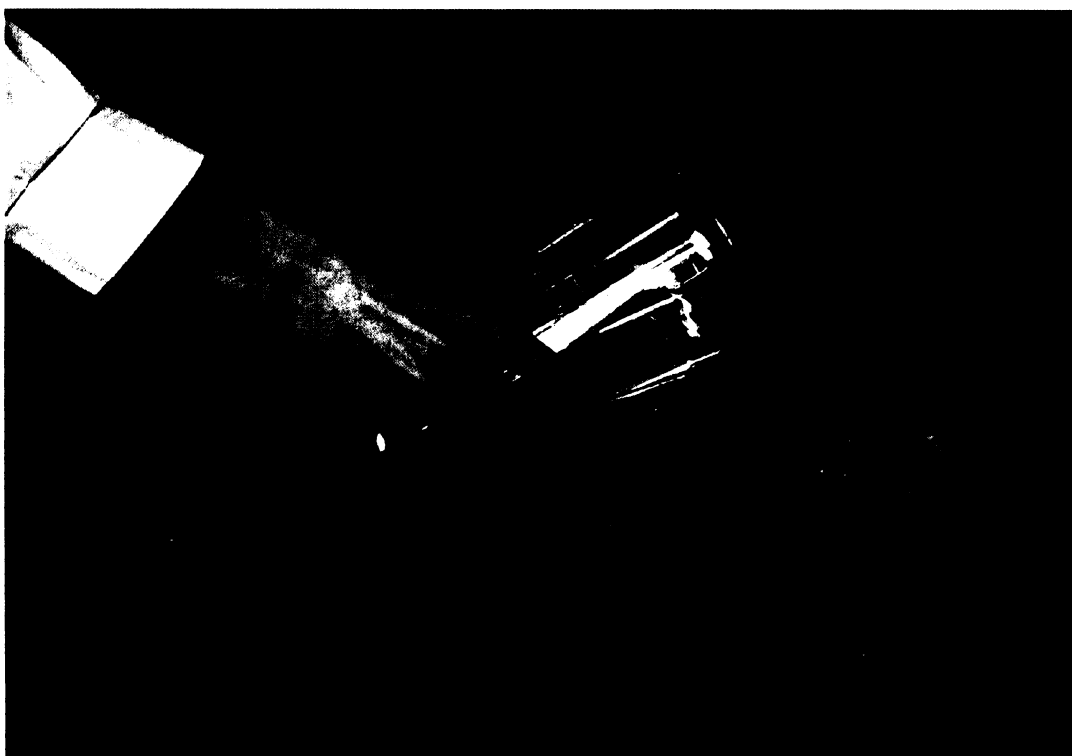
$$V = \frac{2}{9} g r^2 \frac{(s - s')}{c} \quad (1)$$

Vzorky byly volně nasypány do Petriho misek (s průměrem 23,5 cm a výškou 5 cm) do výšky 1,5 cm (409 g MX 80 a 569 g Ro bulk; obr. 11). Nebyly mleté, podrcené ani upěchované, aby nepůsobil tlak na specifický povrch a aby nebyla porušena vrstevnatá struktura fylosilikátů.



Obr. 11. Bentonit MX 80 a Ro bulk před hydratací.

Vzorky byly zality 800 ml vody nebo 800 ml 30% roztoku NaCl (obr. 12 a obr. 13).



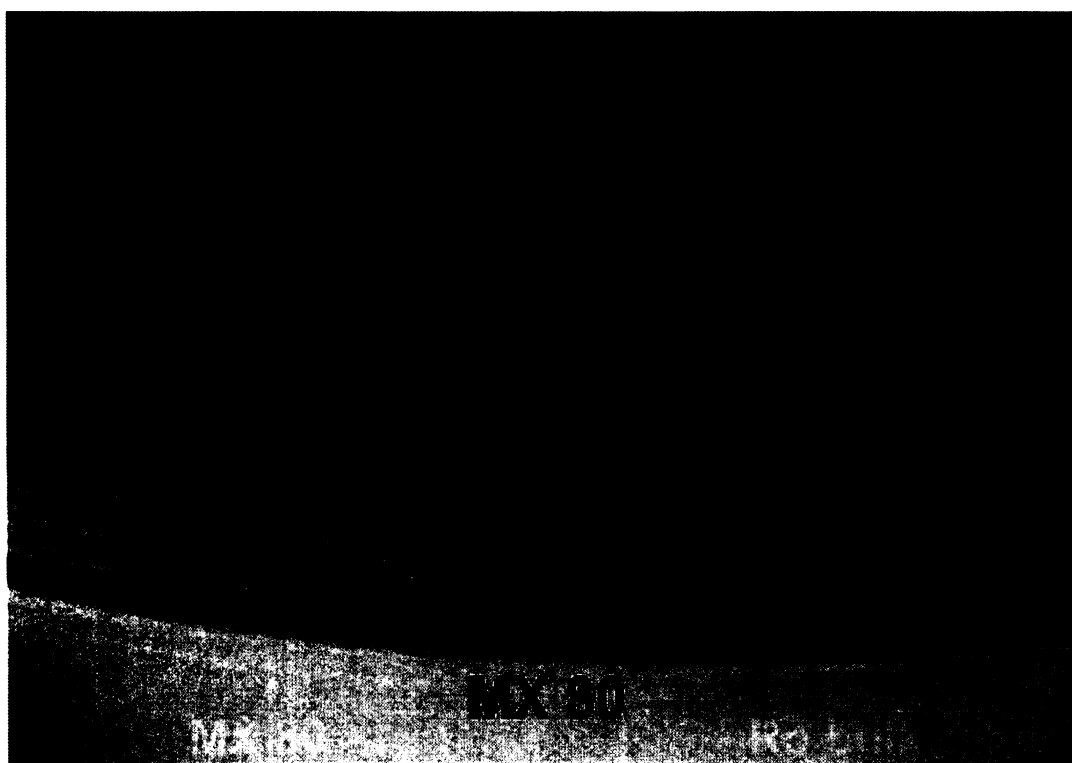
Obr. 12. Vzorek Ro bulk při zalévání vodou, případně 30% roztokem NaCl.

Vzorek zalitý 800 ml vody (30 % roztoku NaCl)



Obr. 13. Vzorek MX 80 při zalévání vodou, případně 30% roztokem NaCl.

Na obrázku 14 je vidět detail postupného nabobtnávání u bentonitu MX 80.

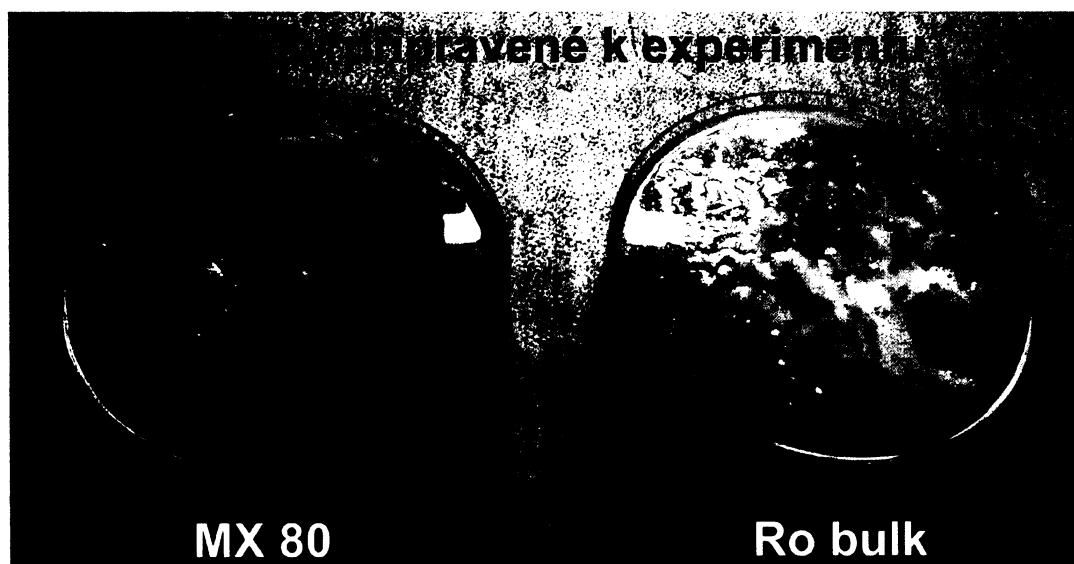


Obr. 14. Postupně probíhající hydratace bentonitu MX 80.

Vzorky zalité 800 ml vody (roztoku NaCl) postupně nabobtnaly v celém objemu (obr. 15). Poté byly dolity vodou tak, aby její hladina dosahovala výšky 4 cm (obr. 16). Tím byly vzorky připravené k experimentu.



Obr. 15. Nabobtnalé vzorky MX 80 a Ro bulk po hydrataci 800 ml vody.



Obr. 16. Vzorek MX 80 a Ro bulk zalitý vodou do výšky 4 cm a připravený k experimentu.

Všechny vzorky byly temperovány po dobu dvou měsíců a to vždy šest až osm hodin denně. Jedna sada na 40 °C, druhá na 60 °C, třetí na 90 °C a čtvrtá na 120 °C. Teploty 40 °C a 60 °C v sušičkách WTB binder a SPT-200 Clare 4.0 na ÚGMNZ (Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PŘF UK), vyšší teploty v peci Frankenhausem 400/100 NL (Keramický provoz REINDEL). Experiment měl simulovat tzv. otevřený systém (Herbert a Kasbohm 2003), proto nebyly vzorky uzavírány do nádob, ale byly ponechány v Petriho miskách.

Experiment simuloval dehydratačně-rehydratační podmínky, které se v úložišti očekávají na styku kontejneru s bentonitovým bufferem, proto byly vzorky vždy po tepelné zátěži vyndány ze sušičky resp. pece na vzdušnou vlhkost, kde rehydratovaly.

Před dalším tepelným zatížením bylo do každého rehydratovaného vzorku dolito potřebné množství vody, aby se v misce udržovala její stálá hladina (4 cm). Do vzorků s NaCl se dolévala voda pouze destilovaná, aby nedošlo k přílišnému zasolení prostředí.

5.2 Metodika

5.2.1 Kationtová výměnná kapacita

Kationtová výměnná kapacita byla stanovena za účelem zjištění vlivu tepelné a salinní zátěže na schopnost bentonitu vyměňovat ionty s okolním prostředím.

Vzorky byly před měřením upraveny podle interní normy VŠCHT:

1. navážení 1,5 g předem nakvartovaného průměrného vzorku
2. kvantitativní převedení vzorku do plastové vzorkovnice
3. přelití vzorku roztokem 1M NaCl (na 1 g vzorku připadá 50 ml roztoku)
4. převedení vzorku do Na⁺ formy – třepání do nastolení rovnováhy po dobu 24 h
5. zfiltrování, sušení vzorku na vzduchu do konstantní hmotnosti (kontrola opakovaným převážení s přesností 0,000X g)
6. převedení vzorku do Cs⁺ formy (0,5 g vzorku se třepe s 25 ml 0,01 M roztoku CsCl po dobu 24 h) resp. převedení vzorku do Ca²⁺ + Mg²⁺ formy (0,005 M MgSO₄ · 7H₂O + 0,005 M CaCl₂ třepání 24 hodin, 0,5 g vzorku se třepe s 25 ml roztoku), experiment je třeba pro kontrolu přesnosti dvakrát opakovat
7. analýza filtrátu – stanovení koncentrace Na a Cs resp. Ca a Mg
8. výpočet rovnovážné výměnné kapacity jílu pro systém Na⁺–Cs⁺ podle vzorce (2), analogicky výpočet rovnovážné výměnné kapacity jílu pro systém Ca²⁺–Mg²⁺.

$$K = (C_0 - C_R)/m = C_{Na}/m \quad (2)$$

K výměnná kapacita (mmol/g)
 C_0 vstupní koncentrace Cs^+ (mmol/g)
 C_R koncentrace Cs^+ ve filtrátu (mmol/g)
 C_{Na} koncentrace Na^+ ve filtrátu (mmol/g)
 m navážka vzorku

Stanovení koncentrace Na v roztoku bylo provedeno metodou AAS, stanovení Cs v roztoku metodou ICP.

Příprava vzorků proběhla do bodu 5 včetně na ÚGMNZ, následující postupy byly realizovány v Clay institute – Laboratoire de Minéralogie – Cristallographie v Paříži.

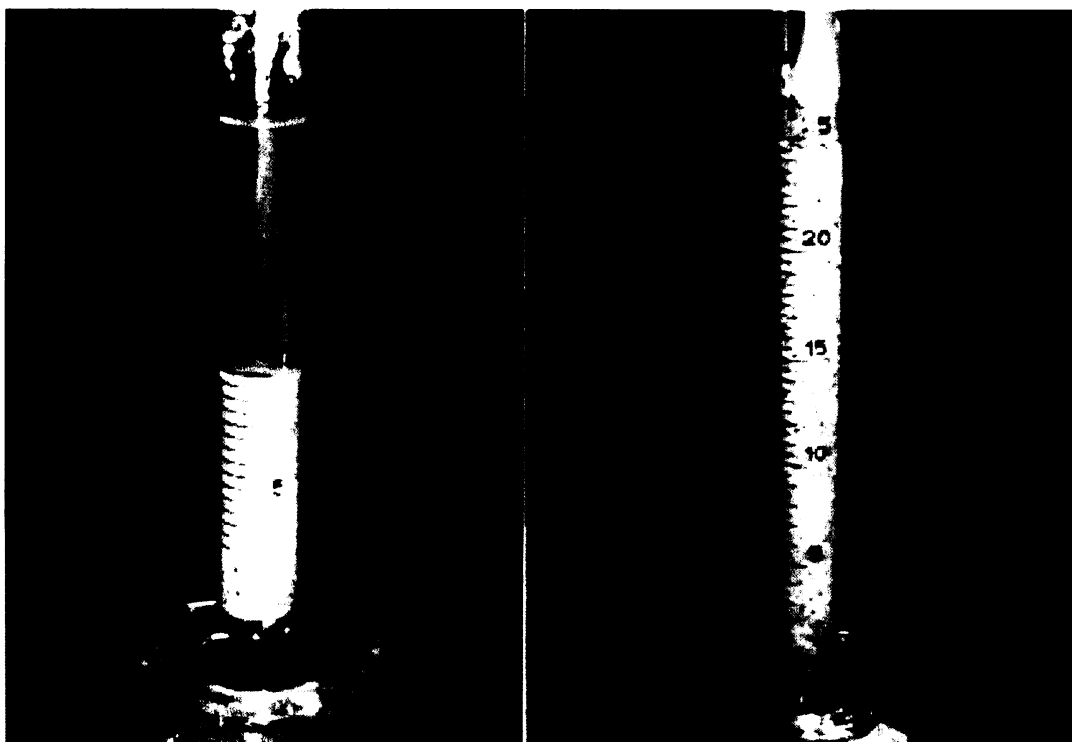
5.2.2 Swell index

Swell index vyjadřuje schopnost materiálu bobtnat. Byl měřen na ÚGMNZ podle normy ČVUT (Pacovský et al. 2004), která substituuje časově a finančně náročné měření oedometrem.

K měření byly použity hydratované a salinní vzorky MX 80 a Ro bulk. Od každého vzorku bylo naváženo několik malých gramáží ($3 \times 0,100$ g), které se nechaly pečlivě vysušit za teploty $40^\circ C$.

Všechny tři navážky jednoho vzorku se postupně nasypaly do odměrného válce (SIMAX KAVALIER STABIL, ČSN ml, In $20^\circ C$, max 250 ml, 1 dílek 2 ml) s vodou a to vždy po patnácti minutách od usazení předešlé várky. Důležité je, aby se při nasypávání vzorku do odměrného válce žádná jeho část nezachytila na jeho stěnách.

Po nasypání všech gramáží jednoho vzorku se nechal válec stát na rovné ploše, bez jakýchkoliv otřesů, minimálně po dobu 24 hodin (obr. 17). Bentonity postupně nabobtnaly a hladina vody ve válci klesla. Poslední odečet hodnot byl prováděn po třech až čtyřech dnech. Výchozí a konečná hodnota odečtená z válce poté byla přepočtena na výslednou hodnotu swell indexu.



Obr. 17. Odměrný válec (SIMAX, max 25 ml) s bentonitem MX 80 při měření swell indexu po 6 hodinách (vlevo) a po 72 hodinách (vpravo).

5.2.3 RTG difrakční analýza

RTG difrakční analýza byla použita pro zjištění fázových změn výchozího materiálu po tepelné a salinní zátěži.

Vzorky pro analýzu byly připraveny na ÚGMNZ z jílové frakce, která se propasírovala s malým množstvím destilované vody přes jemné síto (velikost ok 0,063 mm) do Petriho misky. Vzorky s krystaly halitu (tedy ty, které byly zalévány roztokem NaCl), byly prosety na sucho a voda k nim byla přidána až v Petriho misce. Vzniklá suspenze byla nanášena na nosič, kde se nechala sedimentovat (vznikl orientovaný preparát, na kterém se zvýrazní bazální difrakce). Každý orientovaný preparát byl po naměření naglykolován (napařen v parách ethylenglykolu po dobu 24 hodin), aby se dobře odlišily minerály ze smektitové skupiny.

Měření proběhlo na difraktometru PANALYTICAL X'Pert Pro se sekundárním grafitovým monochromátorem a detektorem X'Cellerator za následujících podmínek: 200 s/krok, krok 0,05 °, rotace ($f = 25$), 40 kV, 30 mA, $\text{CuK}\alpha$, nosič – bezdifrakční

Si (100), 3–60 2 θ . Podmínky měření glykolovaných vzorků byly stejné, jen rozsah byl 3–20 2 θ .

Výsledné difrakční záznamy byly zpracovány v programu Bede ZDS 4.17 (Ondruš 1997).

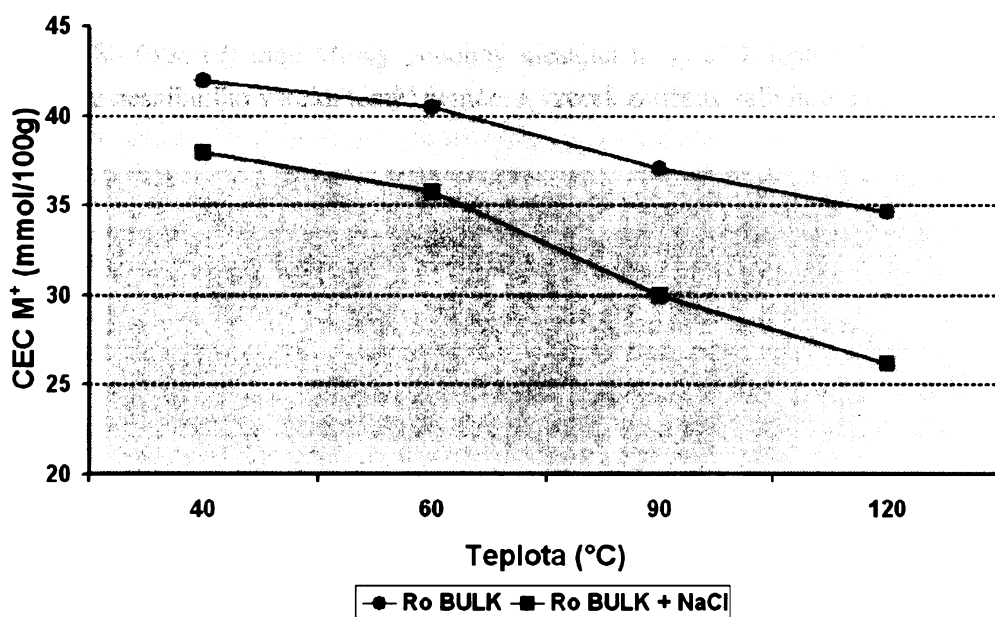
5.3 Výsledky

5.3.1 Kationtová výměnná kapacita

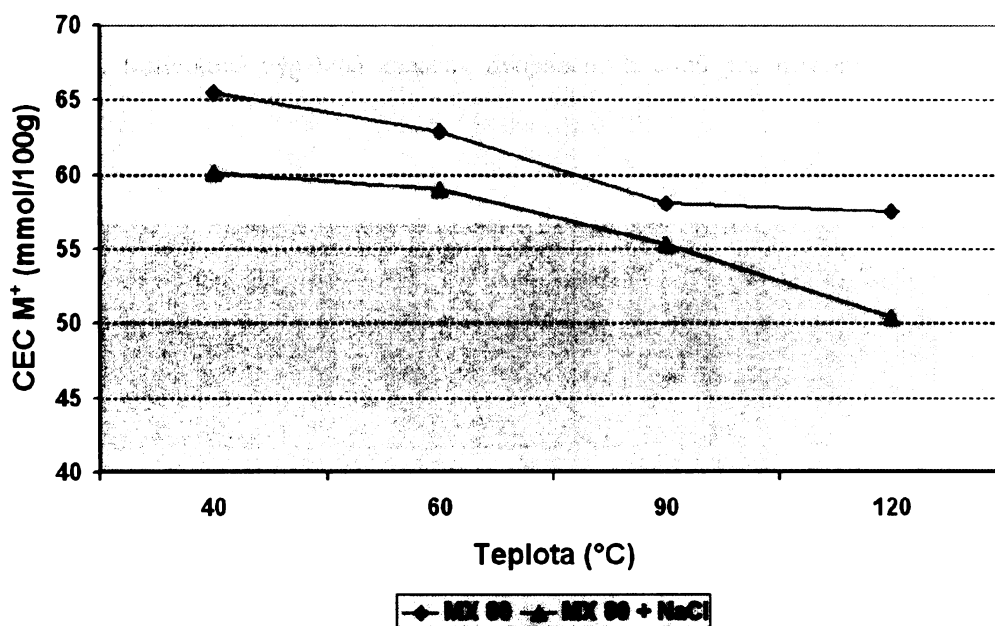
Hodnoty kationtových výměnných kapacit (CEC) jednomocných a dvojmocných iontů a jejich sumární hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8. Tabulkové hodnoty byly pro větší přehlednost zpracovány do grafů (obr. 18 až 23).

Tab. 8. Hodnoty CEC jednomocných a dvojmocných iontů a jejich sumy.

VZOREK	CEC M ⁺ (mmol/100 g)	CEC M ⁺⁺ (mmol/100 g)	Σ CEC (mmol/100 g)
Ro BULK + NaCl 40 °C	38,0	27,4	65,4
Ro BULK + NaCl 60 °C	35,8	26,9	62,7
Ro BULK + NaCl 90 °C	30,0	20,3	50,3
Ro BULK + NaCl 120 °C	26,2	15,7	41,9
MX 80 + NaCl 40 °C	60,1	23,9	84,0
MX 80 + NaCl 60 °C	59,0	22,6	81,6
MX 80 + NaCl 90 °C	55,3	19,4	74,7
MX 80 + NaCl 120 °C	50,4	15,8	66,2
Ro BULK + H ₂ O 40 °C	42,0	32,0	74,0
Ro BULK + H ₂ O 60 °C	40,5	31,0	71,5
Ro BULK + H ₂ O 90 °C	37,1	28,2	65,3
Ro BULK + H ₂ O 120 °C	34,6	27,9	62,5
MX 80 + H ₂ O 40 °C	65,5	25,1	90,6
MX 80 + H ₂ O 60 °C	62,9	24,8	87,7
MX 80 + H ₂ O 90 °C	58,1	20,4	78,5
MX 80 + H ₂ O 120 °C	57,5	20,0	77,5



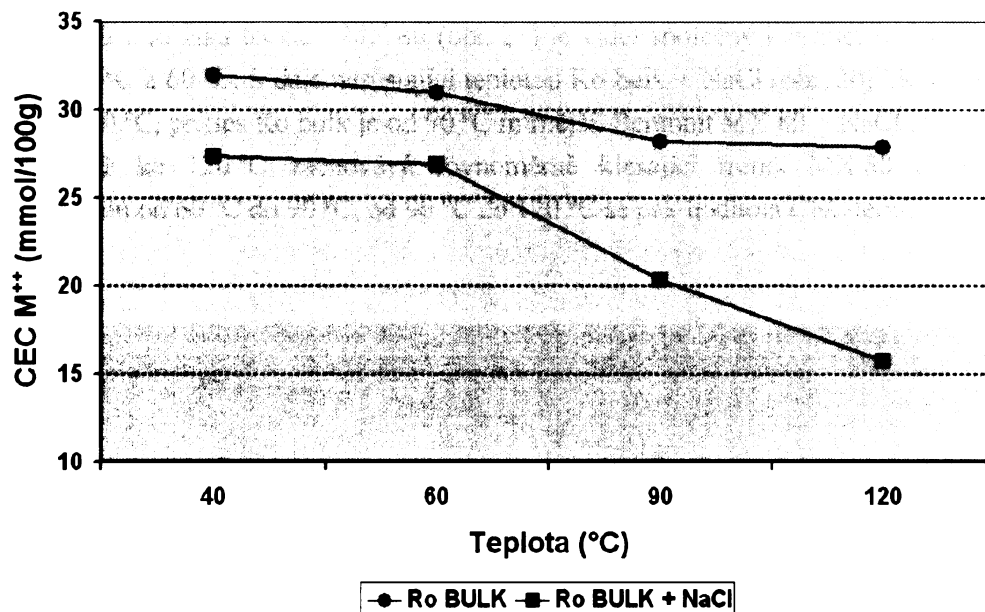
Obr. 18. Kationtová výměnná kapacita jednomocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky Ro bulk.



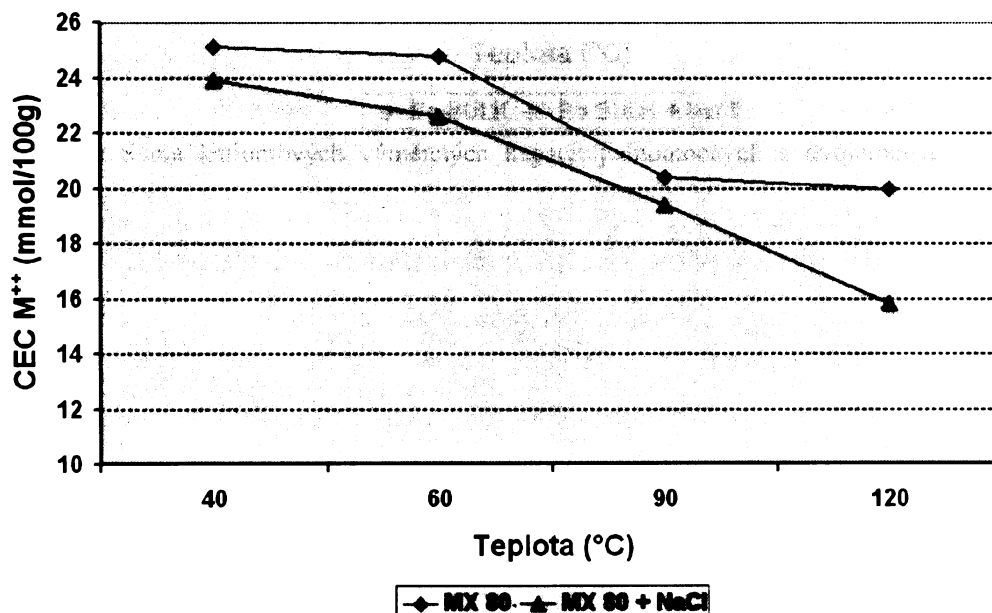
Obr. 19. Kationtová výměnná kapacita jednomocných iontů pro nosalinní a salinní vzorky MX 80.

U jednomocných iontů byl se stoupající teplotou u Ro bulk (obr. 18) zaznamenán pokles ze 42,0 mmol/100 g na 34,6 mmol/100 g, u Ro bulk + NaCl pokles z 38,0 mmol/100 g na 26,2 mmol/100 g. U standardu MX 80 (obr. 19) poklesla hodnota z 65,5 mmol/100 g na 57,5 mmol/100 g a u vzorku MX 80 + NaCl pokles z 60,1 mmol/100 g na

50,4 mmol/100 g. U Ro bulk (obr. 18) je vidět téměř souběžný pokles obou křivek. U MX 80 (obr. 19) mají křivky podobný klesající trend až k teplotě 90 °C, od které se hodnota nenaslenného vzorku téměř nemění a vzorek zatížený salinitou dále klesá.

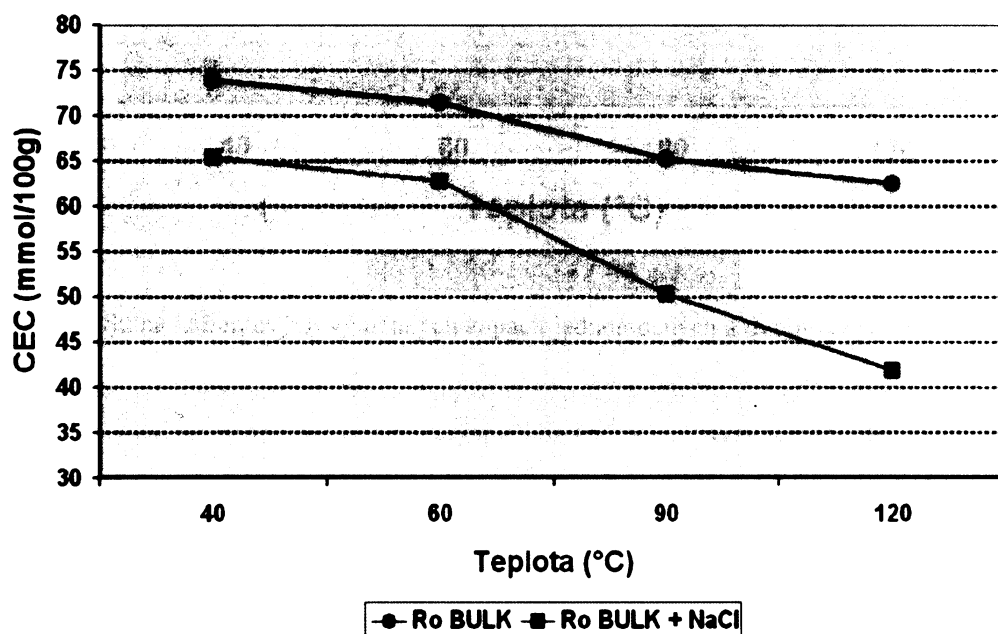


Obr. 20. Kationtová výměnná kapacita dvojmocných iontů pro nenaslenní a salinní vzorky Ro bulk.

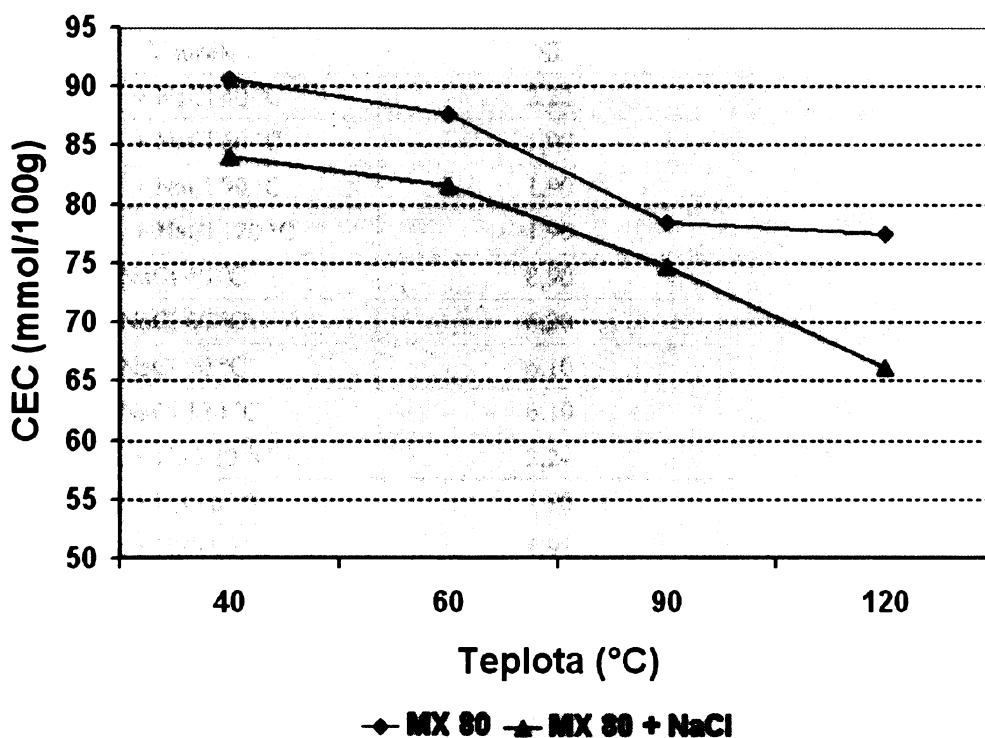


Obr. 21. Kationtová výměnná kapacita dvojmocných iontů pro nenaslenní a salinní vzorky MX 80.

U dvojmocných iontů byl se stoupající teplotou u Ro bulk (obr. 20) zaznamenán pokles ze 32,0 mmol/100 g na 27,9 mmol/100 g, u Ro bulk + NaCl pokles z 27,4 mmol/100 g na 15,7 mmol/100 g. U standardu MX 80 (obr. 21) poklesla hodnota z 25,1 mmol/100 g na 20,0 mmol/100 g a u MX 80 + NaCl pokles z 23,9 mmol/100 g na 15,8 mmol/100 g. U vzorků z ložiska Rokle i MX 80 (obr. 21) je vidět společný klesající trend v intervalu mezi 40 °C a 60 °C. S dále narůstající teplotou Ro bulk + NaCl (obr. 20) klesá více strmě až ke 120 °C, pokles Ro bulk je od 90 °C mírnější. Bentonit MX 80 + NaCl (obr. 21) si od 60 °C až ke 120 °C zachovává rovnoměrně klesající trend. MX 80 prudce klesá v intervalu od 60 °C do 90 °C, od 90 °C do 120 °C se pak hodnota CEC téměř nemění.



Obr. 22. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro Ro bulk.



Obr. 23. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro MX 80.

U sum kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů byl se stoupající teplotou u Ro bulk (obr. 22) zaznamenán pokles ze 74,0 mmol/100 g na 62,5 mmol/100 g, u Ro bulk + NaCl pokles z 65,4 mmol/100 g na 41,9 mmol/100 g. U standardu MX 80 (obr. 23) poklesla hodnota z 90,6 mmol/100 g na 77,5 mmol/100 g a u MX 80 + NaCl pokles z 84,0 mmol/100 g na 66,2 mmol/100 g.

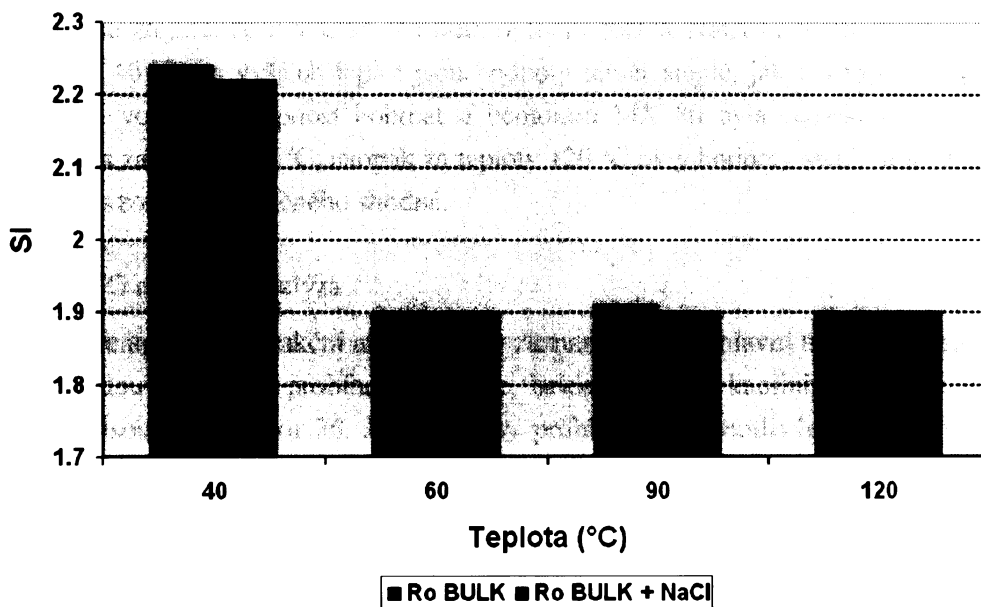
Ze všech grafů je zřejmé, že salinita má na schopnost vyměňovat ionty velký vliv už za teploty 40 °C, kdy od počátku snižuje hodnoty CEC jak jednomocných, tak dvojmocných iontů.

5.3.2 Swell index

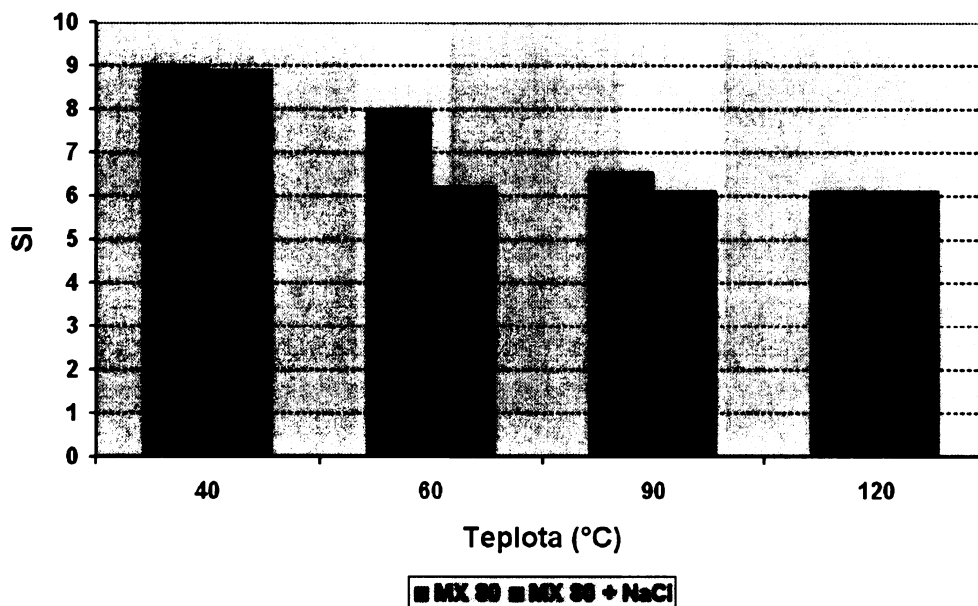
Výsledné hodnoty swell indexu jsou zaznamenány v tabulce 9 a graficky zobrazeny v grafech 24 a 25.

Tab. 9. Hodnoty swell indexu pro jednotlivé hydratované a salinní vzorky.

Vzorek	SI
Ro BULK + NaCl 40 °C	2,22
Ro BULK + NaCl 60 °C	1,90
Ro BULK + NaCl 90 °C	1,90
Ro BULK + NaCl 120 °C	1,90
MX 80 + NaCl 40 °C	8,90
MX 80 + NaCl 60 °C	6,20
MX 80 + NaCl 90 °C	6,10
MX 80 + NaCl 120 °C	6,10
Ro BULK + H ₂ O 40 °C	2,24
Ro BULK + H ₂ O 60 °C	1,90
Ro BULK + H ₂ O 90 °C	1,91
Ro BULK + H ₂ O 120 °C	1,90
MX 80 + H ₂ O 40 °C	9,00
MX 80 + H ₂ O 60 °C	8,00
MX 80 + H ₂ O 90 °C	6,55
MX 80 + H ₂ O 120 °C	6,10



Obr. 24. Hodnoty swell indexu pro nosalinní a salinní vzorky Ro bulk.



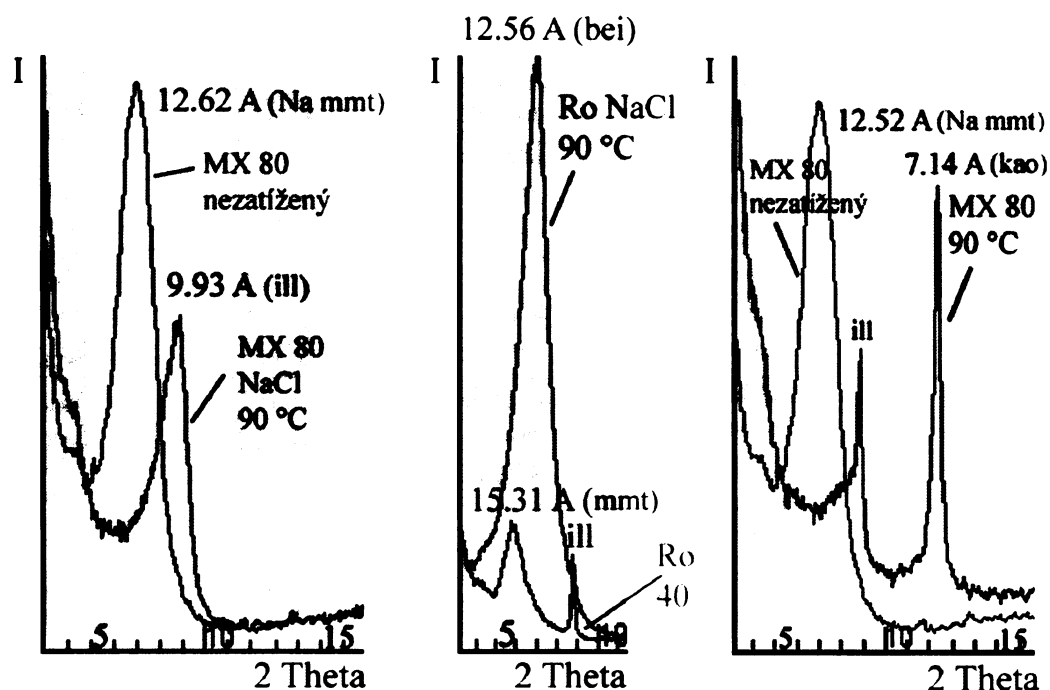
Obr. 25. Hodnoty swell indexu pro nesalinní a salinní vzorky MX 80.

U hodnot swell indexu byl se stoupající teplotou u vzorků Ro bulk zaznamenán pokles z 2,24 na 1,90, u Ro bulk + NaCl pokles z 2,22 na 1,90. U standardu MX 80 poklesla hodnota z 9,00 na 6,10 a u MX 80 + NaCl pokles z 8,90 na 6,10.

Z grafu je zřejmé, že u vzorků Ro bulk ovlivnil roztok NaCl hodnotu swell indexu jen u teploty 40 °C, za vyšších teplot jsou hodnoty téměř stejné, jak u vzorků salinních tak i zalitých vodou. Schopnost bobtnat u bentonitu MX 80 byla roztokem NaCl nejvíce ovlivněna za teploty 60 °C, naopak za teploty 120 °C byly hodnoty swell indexu salinního vzorku i vzorku zavodněného shodné.

5.3.3 RTG difrakční analýza

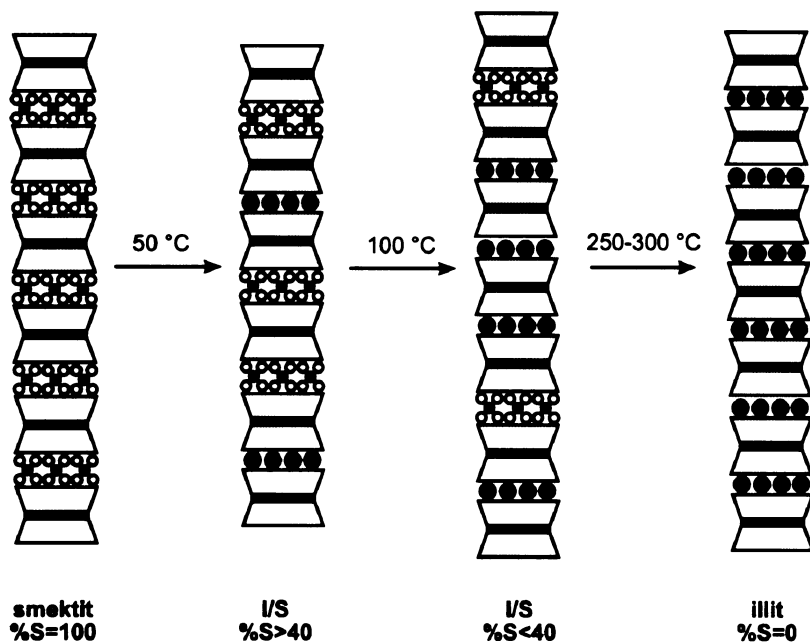
Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly zaznamenány tři hlavní transformační procesy, které budou v bufferu probíhat: illitizace, beidellitizace a kaolinizace. Příklady těchto procesů jsou na obrázku 26. Jaké procesy probíhaly u jednotlivých vzorků je zapsáno v tabulce 10.



Obr. 26. Tři hlavní transformační procesy, které proběhly v bentonitech při tepelné zátěži: illitizace, beidellitizace a kaolinizace.

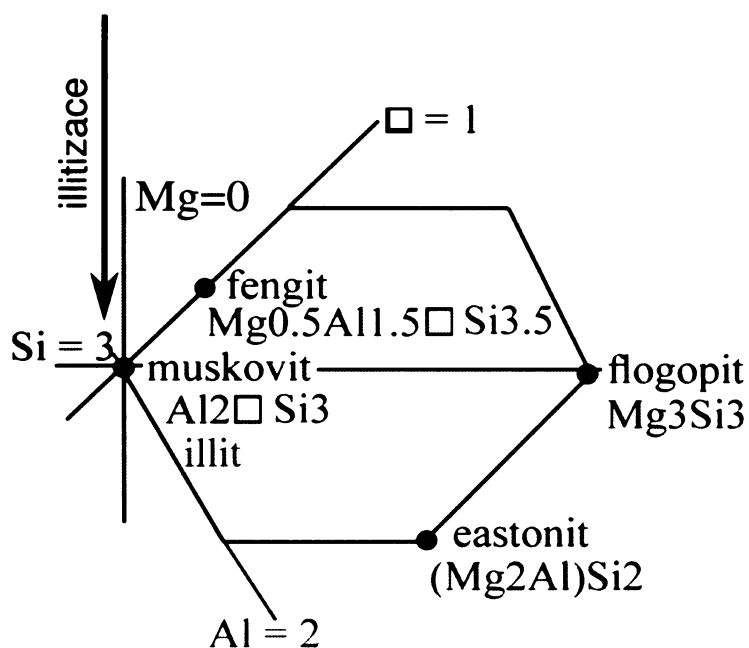
Illitizace je proces postupného systematického nahrazování smektitových vrstev illitovými (zachytáváním draslíku do mezivrstev smektitu; obr. 27), provázený změnami strukturního uspořádání illit-smektitu a kontinuálním snižováním expandability se vzrůstající teplotou (Meunier et al. 2000, Weiss a Kužvart 2005, Hökmark et al. 1996). Dochází zde k substituci Al za Si v tetraedrech a zvýšení náboje vrstvy (Pusch a Kasbohm 2002). Při tomto experimentu nebyly žádné smíšené struktury zaznamenány, protože vzorky byly zatěžovány dva měsíce a illitizace tak proběhla až do terminálního stádia.

Na obrázku 26 vlevo je modrou křivkou zobrazen nezatížený vzorek bentonitu MX 80 (pík s hodnotou 12,62 Å představuje montmorillonit) a červenou křivkou vzorek MX 80 zatížený jak tepelně (na 90 °C), tak salinním roztokem (pík shodnotou 9,93 Å je nově tvořený illit).



Obr. 27. Illitizace probíhající přes smíšené struktury illit-smektit (I/S); Weiss a Kužvart (2005), upraveno Adamcová.

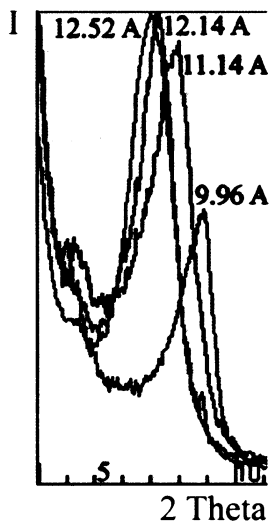
V kompozičním diagramu se při procesu illitizace přechází z pole smektitu do pole skupiny pravých slíd (obr. 28).



Obr. 28. Kompoziční diagram skupiny slíd (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).

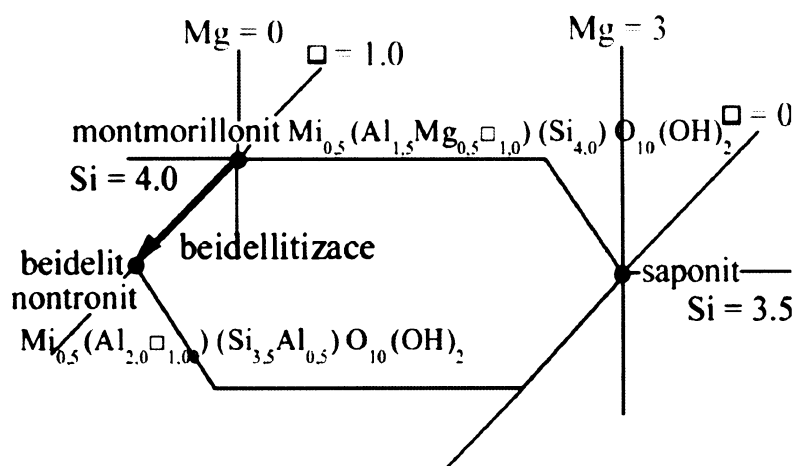
Na obrázku 29 je zaznamenán proces postupné prográdní illitizace. Je vidět kontinuální posun první bazální difrakce d_{001} u vzorků bentonitu MX 80 se zvyšující se teplotou. Illit

vzniká pouze v prostředích s dostatkem draslíku, pokud je v místě probíhajícího procesu jeho deficit, tvoří se sodný ekvivalent brammalit (Pusch a Kasbohm 2002).



Obr. 29. Prográdní illitizace probíhající se zvyšující se teplotou.

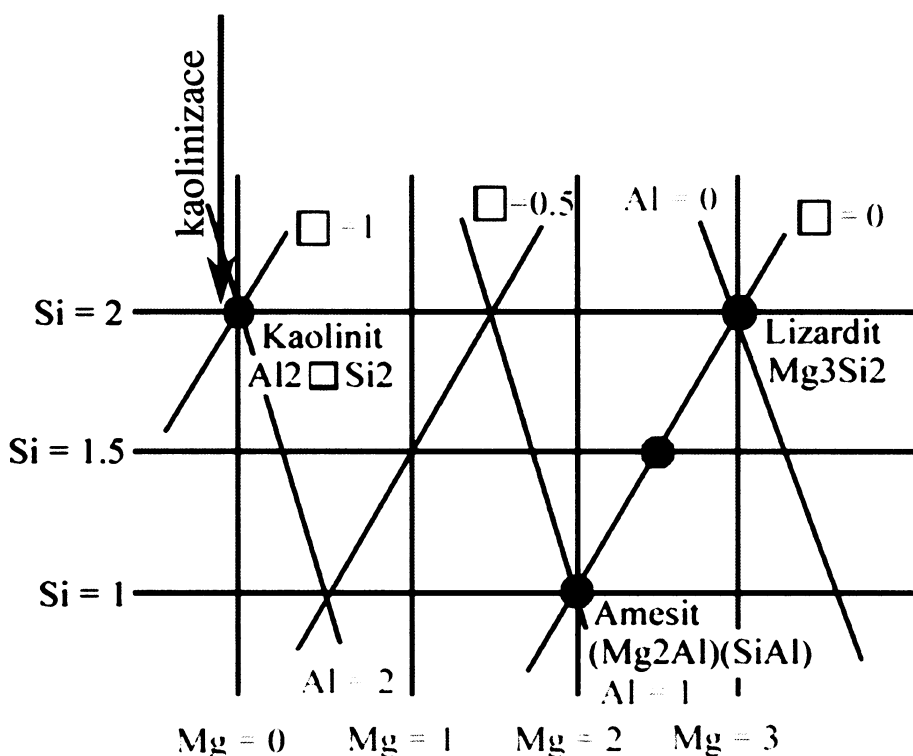
Beidellitizace je charakterizována poklesem poměru Si/Al (v tetraedrech probíhá substituce Al za Si, jak je schematicky znázorněno na obrázku 30) doprovázený nárůstem mezivrstevního náboje (Pusch a Kasbohm 2002). Na obrázku 26 uprostřed je modrou křivkou zobrazen nezatížený vzorek bentonitu z Rokle (pík s hodnotou 15,31 Å představuje montmorillonit) a červenou křivkou vzorek bentonitu z Rokle zatížený jak tepelně (na 90 °C), tak salinním roztokem (pík s hodnotou 12,56 Å je nově tvořený beidellit).



Obr. 30. Beidellitizace, kompoziční diagram pro skupinu smektitu (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).

Kaolinizací nazýváme proces, ve kterém dochází k substituci oktaedrického Al místo původního Mg, přičemž stavba tetraedrické vrstvy zůstává nezměněna. Tato substituce redukuje mezivrstevní náboj. Na obrázku 31 je zakreslen přechod z kompozičního diagramu skupiny smektitu do skupiny kaolinitu.

Na obrázku 26 vpravo je modrou křivkou zobrazen nezatížený vzorek bentonitu MX 80 (pík s hodnotou 12,52 Å představuje montmorillonit) a červenou křivkou vzorek MX 80 tepelně zatížený na 90 °C (pík s hodnotou 7,14 Å je nově tvořený kaolinit).



Obr. 31. Kompoziční diagram skupiny kaolinitu (Weiss a Kužvart 2005, upraveno Adamcová).

Z tabulky 10 je zřejmé, že v mezinárodním standardu bentonitu byly zaznamenány dva transformační procesy. U nesalinních vzorků se jedná o kaolinizaci, u salinních o illitizaci, a to za všech teplot.

U vzorku bentonitu z ložiska Rokle neměly probíhající procesy tak jednotný charakter jako u bentonitu MX 80. Vzorky Ro bulk vykazovaly se zvyšující se teplotou kaolinizaci a za nejvyšší teploty illitizaci, u vzorků Ro bulk + NaCl probíhala illitizace, kaolinizace, beidellitizace a za nejvyšší teploty opět kaolinizace.

Tab. 10. Identifikované procesy v jednotlivých vzorcích.

Vzorek	Teplota [°C]	Proces
MX 80	40	výchozí stav
MX 80 + NaCl	40	počínající illitizace
MX 80	60	kaolinizace
MX 80 + NaCl	60	illitizace
MX 80	90	kaolinizace
MX 80 + NaCl	90	illitizace
MX 80	120	kaolinizace
MX 80 + NaCl	120	illitizace
Ro bulk	40	výchozí stav
Ro bulk + NaCl	40	illitizace
Ro bulk	60	kaolinizace
Ro bulk + NaCl	60	kaolinizace
Ro bulk	90	kaolinizace
Ro bulk + NaCl	90	beidellitizace
Ro bulk	120	illitizace
Ro bulk + NaCl	120	kaolinizace

6. DISKUZE

Se vzrůstající teplotou vznikají během transformačních procesů v bentonitovém bufferu fáze, které degradují jeho vlastnosti, jako je schopnost vyměňovat ionty a expandovat. Daleko více negativní vliv na některé z těchto vlastností má salinní prostředí (viz. grafy 18 až 23, prudký pokles CEC).

Schopnost vyměňovat ionty u obou druhů materiálů klesala se vzrůstající teplotou. Vzorky zalité roztokem NaCl měly již za teploty 40 °C nižší hodnoty CEC než vzorky nezátížené salinitou. Do teploty 60 °C je pokles hodnot CEC mírný, ale již tato teplota velmi negativně ovlivňuje buffer, protože od ní je pokles hodnot strmý u obou druhů bentonitů. Tento trend byl zaznamenán i při velmi krátkodobém, jednodenním experimentu (60 minut temperováno na 25 °C až 200 °C, 24 hodin rehydratace; Kolaříková et al. 2005).

Z hodnot SI pro Ro bulk vyplývá, že salinní prostředí ovlivňuje expandabilitu tohoto bentonitu pouze za teploty 40 °C, za vyšších teplot jsou všechny hodnoty dále téměř konstantní. Jedinou výjimku tvoří téměř zanedbatelná odchylka hodnoty SI u vzorku

Ro bulk temperovaného na 90 °C, která je pravděpodobně způsobena nehomogenitou vzorku.

Na rozdíl od Ca/Mg bentonitu jsou Na bentonity (MX 80) velmi citlivé na zvyšující se teplotu. Hodnoty SI neustále klesají z 9,00 na 6,10. U vzorků MX 80 v salinním prostředí jsou od 90 °C hodnoty SI konstantní a se zvyšující se teplotou se pak již dále nemění (zůstávají na hodnotě 6,10).

Naměřené hodnoty SI nezátížených bentonitů (SI = 2,24 pro Ro, SI = 9,00 pro MX 80) odpovídají hodnotám zjištěným v předešlých výzkumech, například Hanus et al. (2006) (SI = 2,23 pro Ro, SI = 8,90 pro MX 80).

Při dlouhodobé experimentální zátěži byly v bentonitech identifikovány tři transformační procesy (illitizace, beidellitizace, kaolinizace), odpovídající procesům probíhajícím v otevřených systémech, které popisují Herbert a Kasbohm 2003.

Illitizační procesy probíhají rapidně (roky až tisíce let). Koncentrace K^+ v prostředí by měla dosahovat minimálně 0,01 mol/l, což je předpokládaná koncentrace v krystaliniku v hloubce 500 m (Pusch 1998). Tyto změny jsou často identifikovány v systémech temperovaných na méně než 100 °C.

Beidellitizace je proces poměrně raritní, vzhledem k illitizaci a kaolinizaci. V tomto experimentu proběhla pouze v salinním prostředí u Ca/Mg bentonitu temperovaného na 90 °C. Beidellitizaci v otevřených systémech identifikovali Herbert a Kasbohm (2003) po 30 dnech za teploty 100 °C a v salinním prostředí (10 % NaCl a 20 % NaCl) byla popsána Puschem a Kasbohmem (2002) za teploty 110 °C.

Kaolinizace byla zaznamenána u největšího počtu vzorků, v salinním (u Ca/Mg bentonitu) i nesalinním (u Ca/Mg bentonitu i Na bentonitu) prostředí. Popsána byla také v přírodních podmínkách, které byly analogické s experimenty, a to na lokalitě Ishirini, Jabal al Hasawnah v Libyi (Kolaříková et al. 2005; Kolaříková, Hanus in press).

Proces propylitizace nebyl v experimentech zaznamenán (i když se jednalo o totožný materiál – bentonit MX 80), protože tento proces se vyskytuje pouze v uzavřených systémech.

Illitizace je příznivější degradační proces než kaolinizace (illit má vyšší hodnoty CEC i SI než kaolinit). Salinní vzorky MX 80 vykazují přítomnost illitizace za všech teplot, zatímco nesalinní přítomnost kaolinizace. V granitoidních horninách je typicky zvýšená salinita podzemních vod (Pačes et al. 2001). Z experimentu vyplývá, že bariéry z bentonitu MX 80 tato zvýšená salinita poškozuje nejméně, protože v nich za takových podmínek bude probíhat právě illitizace. U vzorků bentonitu z ložiska Rokle žádný takovýto jednoznačný závěr není možné vyvodit, protože výskyt transformačních procesů je velmi variabilní.

Pro vznik illitu byl v systému přítomen dostatek draslíku, jehož potencionální zdroj je v relikttech živců. Pokud by zde draslík nebyl, probíhal by stejný proces, tedy přechod z maximálně expandabilní struktury (smektity) na strukturu neexpandabilní, ovšem vytvořil by se sodný ekvivalent illitu, brammalit (jak uvádí Pusch a Kasbohm 2002).

7. ZÁVĚR

Z výsledků experimentu probíhajícího po dobu dvou měsíců je naprosto zřejmý negativní vliv tepelné a salinní zátěže na bentonitové bariéry hlubinného úložiště jaderného odpadu.

Byla zjištěna následující rizika: výrazná redukce schopnosti iontové výměny (Ro bulk pokles ze 74,0 mmol/100 g na 62,5 mmol/100 g, Ro bulk + NaCl pokles z 65,4 mmol/100 g na 41,9 mmol/100 g, MX 80 pokles z 90,6 mmol/100 g na 77,5 mmol/100 g, MX 80 + NaCl pokles z 84,0 mmol/100 g na 66,2 mmol/100 g) a snížení expandability (Ro bulk pokles z 2,24 na 1,90, Ro bulk + NaCl pokles z 2,22 na 1,90, MX 80 pokles z 9,00 na 6,10, MX 80 + NaCl pokles z 8,90 na 6,10), obojí v důsledku vzniku produktů při třech hlavních probíhajících transformačních procesech (illitizace, beidellitizace, kaolinizace).

Nejčastějším zaznamenaným procesem u sodných i vápenato-hořečnatých bentonitů byla kaolinizace. U sodných bentonitů probíhala pouze v nosalinním prostředí, u vápenato-hořečnatých v prostředí salinním i nosalinním. Byla zaznamenána u těchto vzorků: MX 80 temperovaného na 60 °C, MX 80 na 90 °C, MX 80 na 120 °C, Ro bulk na 60 °C, Ro bulk + NaCl na 60 °C, Ro bulk na 90 °C a Ro bulk + NaCl na 120 °C.

Proces progradní illitizace byl zaznamenán u obou druhů materiálů, v salinním i nosalinním prostředí (u vzorků: MX 80 + NaCl temperovaného na 60 °C, MX 80 + NaCl na 90 °C, MX 80 + NaCl 120 °C, Ro bulk + NaCl na 40 °C a Ro bulk na 120 °C).

Beidellitizace byla zaznamenána pouze u jediného vzorku, vápenato-hořečnatého bentonitu v salinním prostředí, temperovaného na 90 °C.

Porovnáním hodnot CEC i SI vzorků mezinárodního standardu a vzorků z ložiska Rokle byl zjištěn velmi podobný trend v chování obou materiálů. Výchozí hodnoty jsou u MX 80 výrazně vyšší, ale následné zatížení jak tepelné tak salinní tyto hodnoty sníží o podobný interval jako hodnoty u Ro bulk.

I když byly stanoveny jen vybrané vlastnosti bentonitů, je možné na základě těchto výsledků usoudit, že bentonit z ložiska Rokle by mohl být vhodnou alternativou mezinárodnímu standardu MX 80.

8. POUŽITÁ LITERATURA

Anttila P., Ahokas H., Front K., Hinkkanen H., Johansson E., Paulamäki S., Riekkola R., Saari J., Saksa P., Snellman M., Wikström L., Öhberg A., 1999. *Final Disposal of Spent Nuclear Fuel in Finnish Bedrock – Olkiluoto site report*. Posiva report 99-10, Helsinki, Finland, 206 str.

Bailey S. W., 1980. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65: 1–7.

Beckblom G., 1998. Progress towards a deep repository for spent nuclear fuel in Sweden. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 35: 623–630.

Bostrom R. C., Sherif M. A., 1970. Disposal of Waste Material in Tectonic Sinks. *Nature*, 228: 154–156.

Börgesson L., Johannesson L. E., Gunnarsson D., 2003. Influence of soil structure heterogeneities on the behaviour of backfill materials next term based on mixtures of bentonite and crushed rock. *Applied Clay Science*, 23(1–4): 121–131.

Bradbury M. H., Baeyens B., 2002. *Porewater chemistry in compacted re-saturated MX 80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling*. Paul Scherrer Institut (Report No. 02-10), 52 str.

Cowan G. A., 1976. A Natural Fission Reactor. *Scientific American*, 235:36–47.

Craig, P. P., 1999. High-level nuclear waste: The status of Yucca Mountain. *Annual Review of Energy and the Environment*, 24: 461–486.

Cramer J., Smellie J., 1994. *Final report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study*. Svensk Kärnbränslehantering AB (TR-94-04).

Decl F., Černá D., Kabát F., 1989. *Závěrečná zpráva Geoindustria Praha, závod Praha*. Geofond Praha (P 54885/1+161), 15 str.

Dufková M., 2003. Trezor na tisíc let. In *Jaderná energie*, 17–24.

Elzea J., Murray H. H., 1994. *Clays: Bentonite, in Industrial Minerals and Rocks: (1994)*. 6th Edition, In: Donald D. Carr (ed), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, 233–246.

EGPI, 1999. Referenční projekt povrchových i podzemních systémů HÚ v hostitelském prostředí granitových hornin v dohodnuté skladbě úvodního projektu a hloubce projektové studie, 27 str.

- Gunnarsson D., Börgesson L., Keto P., Tolppanen P., Hansen J., 2004. *Backfilling and Closure of the Deep Repository. Assessment of Backfill Concepts*. Posiva Working Report 2003-77, Helsinki, Finland.
- Hanus R., Kolaříková I., Přikryl R., 2006. Water Sorption and Dilatation of Bentonites and Montmorillonite-rich Clays. In: *Expansive soils: recent advances in characterization and treatment*. Chapter 8, 22 p.
- Harben P. W., Kužvart M., 1996. *Global Geology, Industrial Minerals*. Industrial Minerals Information Ltd., United Kingdom, 462 str.
- Herbert H. J., Kasbohm J., 2003. Mineralogical Behaviour of Bentonites in Open and Closed Systems. In: Proceedings of An IGSC “Geosphere Stability” Workshop, Stability and Buffering Capacity of the Geosphere for Long Term Isolation of Radioactive Waste: Application to Argillaceous Media, Braunschweig (Germany), December 9–11, 2003, str. 179–182.
- Hökmark H., Karnland O., Puschb R., 1996. A technique for modeling transport/conversion processes applied to smectite-to-illitenext term conversion in HLW buffers. *Engineering Geology*, 47(4): 367–378.
- Juhlin C., Wallroth T., Smellie J., Eliasson T., Ljunggren C., Leijon B., Beswick J., 1998. *The Very Deep Hole Concept. Geoscientific Appraisal of Conditions at Great Depth*. SKB report TR 98-05, Stockholm.
- Keto P., 2004. *Natural Clays as Backfilling Materials in Different Backfilling Concepts*, Posiva Working Report 2003-79, Helsinki, Finland, 63 str.
- King F., 1995. A natural analogue for the long-term corrosion of copper nuclear waste containers-reanalysis of a study of a bronze cannon. *Applied Geochemistry*, 10(4): 477–483.
- Knissel W., 1999. Mining in terms of waste disposal in Germany. *Erzmetall*, 52: 666–672.
- Kolaříková I., Přikryl R., Hanus R., Jelínek E., 2005. Thermal loading of smectite-rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. *Applied Clay Science*, 29(3–4): 215–223.
- Kolaříková I., Hanus R., in press. Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). *Chemie der Erde – Geochemistry*.
- Kužvart M., 1984. *Ložiska nerudních surovin*. Academia, Praha, 440 str.
- Lajudie A., Raynal J., Petit J. C., Toulhoat P., 1996. Clay-based Materials for Engineered Barriers: A Review. In: *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII*. Murakami, T. & Ewing, R. C. (Eds.), Mat. Res. Soc. Proc., 353, p. 221–230.

Markova R., 2003. Investigations on clays for radioactive waste disposal. In: *University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" Annual*, vol. 46, Part I, Geology and Geophysics, Sofia, 379–384.

Meunier A., Lanson B., Beaufort D., 2000. Vermiculitization of smectite interfaces and illite layer growth as a possible dual model for illite-smectite illitization in diagenetic environments: a synthesis. *Clay Minerals*, 35: 573–586.

Müller-Vonmoos M., Kahr G., 1983. *Mineralogische Untersuchungen von Wyoming Bentonit MX - 80 und Montigel*. NAGRA, NTB83-12, Baden, Germany.

NAGRA, 1999. *Abfälle lagern*. NAGRA Focus 02/1999.

Ondruš P., 1997. *ZDS – software for X-ray powder diffraction analysis*. ZDS Systems Inc., Praha.

Pacovský J., 2002. *Use of Physical Model Mock-Up-CZ for the Design of a Geotechnical Barrier for a Deep Repository*. ČVUT, Stavební fakulta, 31 str.

Pacovský J., Kudrnáčová I., Čechová Z., Svoboda J., Vašíček R., 2004. *Verification of substitution bentonite by montmorillonitic clays*. ČVUT, Stavební fakulta, 16 str.

Pačes T., Möeller P., Fuganti A., Morteani G., Pěček J., 2001. Sparkling mineral water at western rim of the Doupovské hory Mountains (Czech Republic): genesis by water-rock interaction and deep-seated CO₂. *Bulletin of the Czech Geological Survey*, v. 76, 189–202.

Petránek J., 1963. *Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 720 str.

Philberth K., 1976. On the temperature response in ice sheets to radioactive Waste deposits. *Journal of Glaciology*, 16: 89–98.

Priest C. C., Nixon R. F., Rice E. E., 1980. Space disposal of nuclear wastes. *Astronautics and Aeronautics*, 18: 26–35.

Přikryl R., Kolaříková I., Hanus R., Brabec L., Vejsada J., Pacovský J., Kudrnáčová I., Karnland O., Carlson L., Keto P., in press. *Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays – summary report on czech montmorillonitic clays*. Posiva report, Helsinki, Finland, 150 str.

Pusch R., 1998. Transport of radionuclides in smectite clay. In: Parker A., Rae J. E. (eds.) *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin.

Pusch R., Kasbohm J., 2002. *Alteration of MX-80 by hydrothermal treatment under high salt content conditions*. Technical report, Stockholm, Sweden. 39 str.

Ruskeeniemi T., Paananen M., Ahonen L., Kaija J., Kuivamäki A., Frapé S., Moren L., Degnan P., 2002. *Permafrost at Lupin : report of phase I*. Geological Survey of Finland, Nuclear Waste Disposal Research (Report YST-112), 59 str., 3 příl.

Ruskeeniemi T., Ahonen L., Paananen M., Frapé S., Stotler R., Hobbs M., Kaija J., Degnan P., Blomqvist R., Jensen M., Lehto K., Moren L., Puigdomenech I., Snellman M., 2004. *Permafrost at Lupin: Report of Phase II*. Geological Survey of Finland, Nuclear Waste Disposal Research (report YST-119), 89 str.

Sauzeat E., Guillaume D., Neaman A., Dubessy J., François M., Pfeiffert C., Pelletier M., Ruch R., Barres O., Yvon J., Villéras F., Cathelineau M., 2001. *Caractérisation minéralogique, cristallographique et texturale de l'argile MX 80*. Repport ANDRA No. CRPOENG 01-001, 82 str.

Savage D., Lind A., Arthur R. C., 1999. Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and bacfill material, *SKI Report*, 61 str.

Society for Underwater Technology, 1989. *Disposal of Radioactive Waste in Seabed Sediments*. Kluwer Academic Publishers Group, 348 str.

Skořepa J., 2006. *Zpráva o řešení a výsledcích projektu č. 1164/2003 – Provedení geologických a dalších prací pro hodnocení a zúžení lokalit pro umístění hlubinného úložiště*. SÚRAO, 208 str.

Starý J., Kavina P., Vaněček M., Sitenký I., 2005. *Mineral commodity summaries of the Czech Republic*. Ministry of the Environment, Prague, 268 str.

Surovinové zdroje České republiky. Ročenka. Česká geologická služba – Geofond, Ministerstvo životního prostředí České republiky, červen 2004.

Thomas F., Michot L. J., Vantelon D., Montargès E., Prélot B., Cruchaudet M., Delon J. F., 1999. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(2–3): 351–358.

Thorson T. A., 1996. Aerial surveying of Wyoming bentonite. *Int. Applied Clay Science*, 11:329–335.

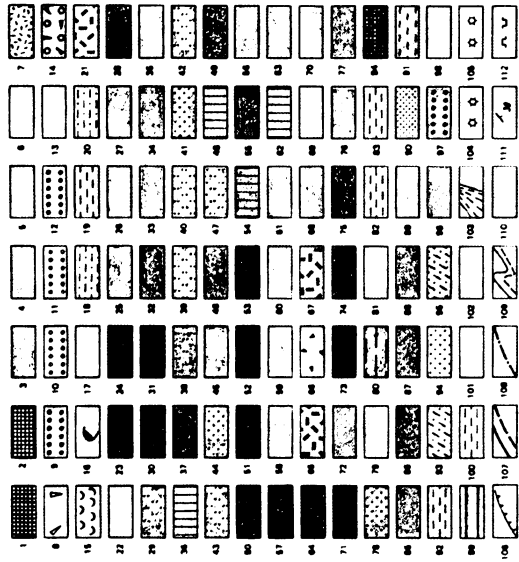
Weiss Z., Kužvart M., 2005. *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití*. Karolinum, Praha, 281 str.

http://en.wikipedia.org/wiki/Nuclear_reprocessing, 12. 4. 2006

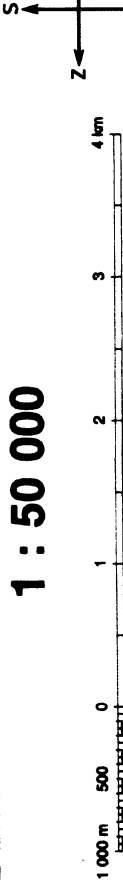
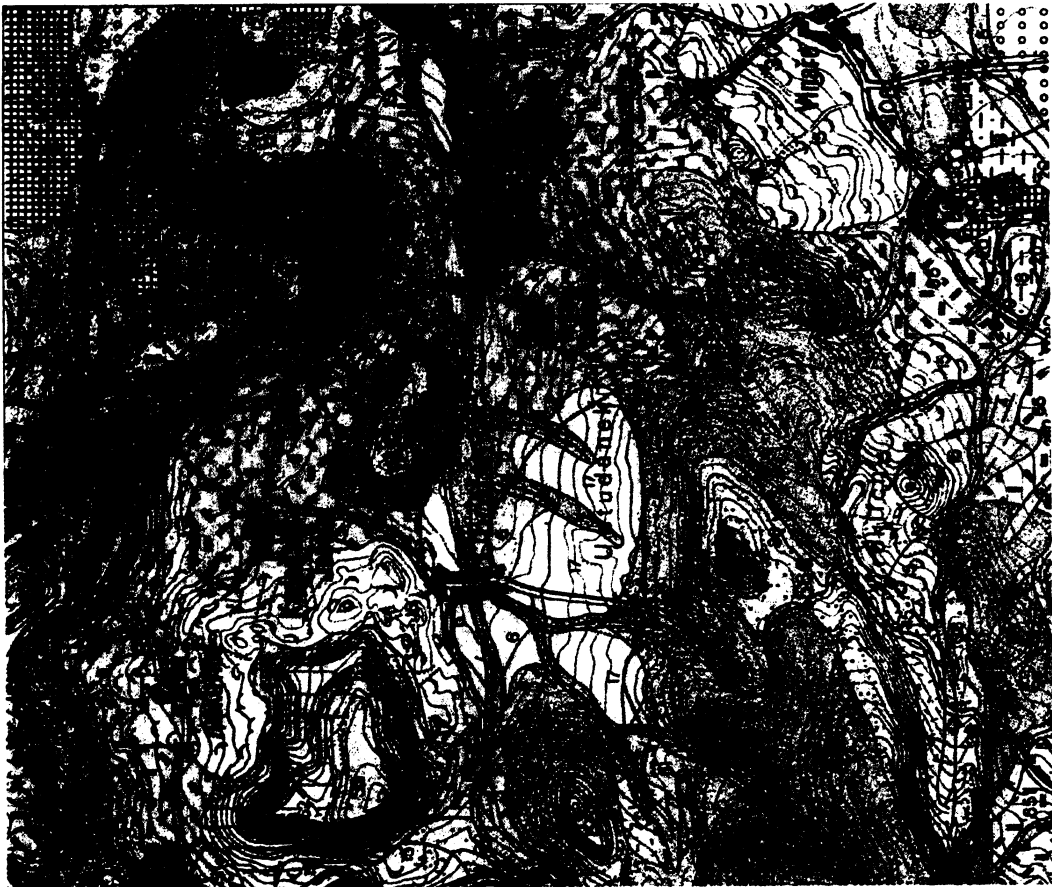
<http://www.jaderny-odpad.cz/vyhorele-jaderne-palivo.htm>, 25. 3. 2006

Příloha I.

Geologická mapa Kadaňské oblasti



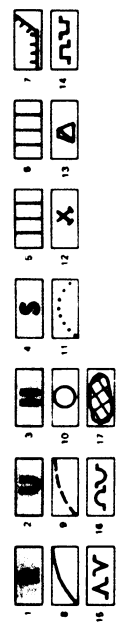
KVARTÉR, bežně: 1 – antropogenní usazeniny (včetně hlavy, výstřepů); 2 – zalesněný povrchový oú (opáram); 3 – vrstevnatá heterogenní a písková sedimenty; 4 – deluviovitá písčovitá a hrudě sedimenty sádkovitě pískovcové; 5 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 7 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 8 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 9 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 10 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 11 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 12 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 13 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 14 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 15 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 16 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 17 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 18 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 19 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 20 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 21 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 22 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 23 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 24 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 25 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 26 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 27 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 28 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 29 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 30 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 31 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 32 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 33 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 34 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 35 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 36 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 37 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 38 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 39 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 40 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 41 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 42 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 43 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 44 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 45 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 46 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 47 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 48 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 49 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 50 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 51 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 52 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 53 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 54 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 55 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 56 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 57 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 58 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 59 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 60 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 61 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 62 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 63 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 64 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 65 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 66 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 67 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 68 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 69 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 70 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 71 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 72 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 73 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 74 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 75 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 76 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 77 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 78 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 79 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 80 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 81 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 82 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 83 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 84 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 85 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 86 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 87 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 88 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 89 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 90 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 91 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 92 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 93 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 94 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 95 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 96 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 97 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 98 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 99 – deluviovitá hlinitá sedimenty; 100 – deluviovitá hlinitá sedimenty.



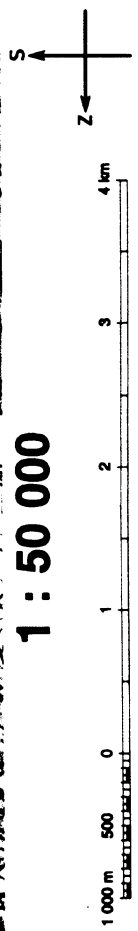
Příloha II.

Mapa ložisek nerostných surovin Kadaňské oblasti

Mapa ložisek nerostných surovin ČR, 1-22 Kadaň. Geindustria n.p. Praha a Ústřední ústav geologický, 1986. Redaktor J. Zikmund.



Skupiny a druhy nerostných surovin: 1 - rudy, R1 - polymetalické rudy; 2 - černé palivo, U1 - hnědá uhlí; 3 - průmyslové horniny, H1 - kaolin, H2 - bentonit; 4 - stavební suroviny, S1 - stavební kámen, S2 - štrkoplátek; 5 - prostorové přetřívání dvou druhů různých skupin nerostných surovin; 6 - prostorové přetřívání dvou druhů téže skupiny nerostných surovin; 7 - dobývací prostor; 8 - ložisko vedané bezlesovou metodou a stápní metodou; 9 - ložisko mimo Bilanci zásob ložisek nerostných surovin v Bilanci zásob ložisek nerostných surovin ČR; 10 - ložisko mimo Bilanci zásob ložisek nerostných surovin v Bilanci zásob ložisek nerostných surovin ČR; 11 - prohledání; 12 - vyhledání; 13 - ložisko opouštěné; 14 - lom v provozu, opuštěný; 15 - pískovna v provozu, opuštěná; 16 - hlinitá (jílodělná) v provozu, opuštěná; 17 - velkozobornová vytrpka



Příloha III.

Oblasti těžby Na bentonitu ve státě Wyoming (USA)

Preliminary Surficial Geologic Map of Wyoming (Geologic hazards digital map 98-1 (HSDM 98-1)). Wyoming State Geological Survey, 1998. Redaktoři: James C. Case, Christopher S. Arneson a Laura L. Hallberg. Mine and mineral processing plant locations – supplemental information for USGS map i-2654. Deborah A. Kramer, John F. Papp, Nicole M. LaTurno a Joseph Gambogi.

GEOLOGIC HAZARDS DIGITAL MAP 98-1 (HSDM 98-1)
 Preliminary Surficial Geologic Map of Wyoming
 1:500,000 Scale Series

CLASSIFICATION OF MAP UNITS

- Old Alluvial Plain
- Alluvium
- Shallow Alluvium
- Bench
- Dissected Bench
- Dissected Terrace Deposits
- Terrace Deposits
- Shallow Terrace Deposits
- Alluvial Fan/Graciosaional Fan Deposits
- Dissected Alluvial Fan/Graciosaional Fan
- Mesa
- Eolian
- Glacial Outwash and Alluvium
- Glacial Deposits
- Landslide
- Playa Deposits
- Slopewash and Colluvium
- Residuum
- Grus
- Bedrock/Glaclated Bedrock
- Mined Areas
- Karst areas
- Truncated Bedrock
- Clinker
- Structural Terrace
- Lake
- Glacier
- County boundaries
- Bentonite mine



Scale 1:500,000

Preliminary Surficial Geologic Map of Wyoming

James C. Case, Christopher S. Arneson, and Laura L. Hallberg
 Wyoming State Geological Survey
 1998

