

Posudek oponenta doktorské disertační práce

Autor: RNDr. Václava Havlová
Název: **Geochemické studium procesů relevantních pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Formy uranu a scénáře jeho retence v prostředí sedimentárních hornin na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov**
Instituce: Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Albertov 6, 128 43 Praha

Oponent: **doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.**
Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Ústav geologických věd
Kotlářská 2, 611 37 Brno
e-mail: jzeman@sci.muni.cz, tel.: 549 498 295

Předkládaná doktorská disertační práce „Geochemické studium procesů relevantních pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Formy uranu a scénáře jeho retence v prostředí sedimentárních hornin na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov“ má rozsah 120 číslovaných stran a principiálně se skládá ze dvou částí. V první části autorka shrnuje hlavní výsledky dosažené při řešení disertačního tématu a zasazuje je do širšího kontextu problematiky budování hlubinných úložišť vysoce radioaktivních odpadů. Ve druhé části je uveden výběr šesti publikovaných prací, na kterých se doktorandka podílela jako hlavní autor nebo spoluautor. Celá disertační práce je předložena v angličtině.

V úvodní kapitole doktorandka podává základní charakteristiku přírodních analogů hlubinných úložišť vysoce radioaktivních odpadů a uvádí jejich význam pro budování hlubinných úložišť. Ve druhé kapitole podává stručnou charakteristiku lokality Ruprechtov – uvádí jeho geografickou a geologickou pozici, hydrogeologickou situaci, geochemii podzemních vod oblasti a stručnou charakteristiku distribuce uranu v horninách. Třetí kapitola se zabývá studiem forem uranu – metodikou, základními výsledky a studiem vlivu stárnutí na formy uranu v sedimentech. Čtvrtá kapitola je věnována chování organické hmoty v horninách a jejím vztahem k dalším důležitým složkám vod, jako jsou sírany, fosforečnany, dusičnany. Pro vyvození základních závěrů je kromě předchozích výsledků využito i výsledků studia frakcionace stabilních izotopů. V páté kapitole, která se zabývá mobilizací a imobilizací uranu na lokalitě Ruprechtov, jsou propojeny výsledky předchozích kapitol a je vyvozena posloupnost jednotlivých procesů, které ovlivňovaly podmínky na lokalitě. V závěrečné šesté kapitole jsou shrnuty dosažené výsledky, zhodnocena mobilita uranu v dlouhodobé časové škále a výsledky interpretovány z hlediska jejich významu pro stanovení odpovídajících bezpečnostních kritérií uvažovaných hlubinných úložišť vysoce radioaktivních odpadů.

Druhou polovinu práce tvoří šest stěžejních publikací doktorandky, které se dotýkají uvedené problematiky:

1. Havlova V., Laciok A., Vopalka D., Andrlik L. (2006): Geochemical study of uranium mobility in Tertiary agillaceous system at Ruprechtov site, Czech Republic. Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 56, Suppl. D, D1-D.
2. Denecke, M. and Havlova, V. (2007): Elemental correlations observed in Ruprechtov Tertiary sediment: micro-focus fluorescence mapping and sequential extraction. S&T publication. In Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V. (eds.): 2nd annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Stockholm, November 21-23, 2006, 3 15-320. SKB Technical Report, TR-07-05.

3. Noseck, U., Suksi, J., Havlova, V., Brasser, T. (2007): Uranium enrichment at Ruprechtov site uranium disequilibrium series and geological development. S&T publication. In: Buckau G. and Kienzler B., Duro L., Montoya V., Delos A. (eds.) 3th annual workshop proceedings of 6th EC FP FUNMIG IP, Edinborough 25—29, 2007. 317—325. Report NDA 2007.
4. Havlova V., Brasser .T, Cervinka R., Noseck U., Laciok A., Hercik M., Denecke M., Suksi J., Dulinski M., Rozanski K. (2007): Ruprechtov Site (CZ): Geological Evolution, Uranium Forms, Role of Organic Matter and Suitability as a Natural Analogue for RN Transport and Retention in Lignitic Clay. Proc. of Reposafe Conference, Braunschweig November 5—9, 2007, 203—212.
5. Noseck U., Brasser Th., Suksi J., Havlova V., Hercik M., Denecke M., Frster H. (2008): Identification of Uranium enrichment Scenarios by Multi-Method Characterization of Immobile Uranium phases. Phys. Chem. Earth, 33, 969—977.
6. Noseck U., Rozanski K., Dulinski M., Havlova V., Sracek O., Brasser T., Hercik M., Buckau G. (2009): Carbon chemistry and groundwater dynamics at natural analogue site Ruprechtov, Czech Republic: Insight from environmental isotopes. Applied Geochemistry, Volume 24, Issue 9, 1765-1776.

V těchto pracích jsou pak uvedeny detailní výsledky studia jednotlivých dílčích problémů.

První část disertační práce je výstižná a v kompaktní podobě uvádí všechny skutečnosti, které jsou důležité při řešení složitého problému zajištění dlouhodobé bezpečnosti hlubinného úložiště vysoce radioaktivních odpadů. Zároveň je dobře patrný i příspěvek doktorandky k řešené problematice.

Z práce i ze seznamu publikací doktorandky a seznamu řešených projektů, které jsou uvedené v autoreferátu disertační práce, jasně vyplývá, že je doktorandka součástí dlouhodobě spolupracujícího mezinárodního týmu. Přestože není hlavní autorkou impaktivních publikací, je stabilní součástí autorského týmu s impaktivními publikacemi a publikacemi uváděnými ve světových citačních databázích. Z hlediska požadavků na odpovídající publikační aktivitu jsou dosavadní publikace autorky podle mého názoru více než dostačující.

Disertační práce je po formální stránce zpracována pečlivě, obrázky mají odpovídající kvalitu, našel jsem jen několik málo překlepů.

K práci mám následující poznámky a připomínky:

Str. 3, obr. 2: Je použito nestandardní citace zdroje z internetu.

Str. 6, obr. 3: Je použito nezvyklé citace zdroje a chybí odkaz na zdroj fotopodkladu.

Str. 16 a dále: Interpretace sekvenčních extrakčních analýz: I když se tato interpretace vazby složek uvolňovaných z hornin stále ještě používá, je zatížena značnými pochybnostmi (jak správně sama doktorandka upozorňuje). Mnohem korektnější je interpretace, že se jedná o frakci sledované složky, která je z horninového materiálu uvolněna za daných podmínek, tedy interpretace bez vazby na konkrétní proces nebo substrát. Například ve frakci I. se nemusí jednat jen o snadno vyměnitelné, ale také o poměrně dobře rozpustné oxohydroxidy uranu, které za daných podmínek uvolní uran do roztoku atd. Ve frakci II. to nemusí být jen alumosilikátové či karbonátové komplexy, ale i přímo karbonáty a další sloučeniny šestimocného uranu, například schoepit atd. Podmínky vyluhování frakce I. přitom odpovídají podmínkám v povrchových vodách, podmínky pro frakci II. odpovídají srážkovým vodám atd. Tyto údaje jsou velmi cenné, konkrétní forma vazby uranu v hornině a jeho speciace se však musí prokázat jinými metodami.

Str. 17 a dále: Několikrát je zmiňována významná korelace mezi koncentracemi uranu a arzenem jako As (0) a jako překvapivá je konstatována nepřítomnost korelace mezi koncentracemi uranu na jedné straně a železem a sírou na druhé straně. Když se však pozorně podíváme na obrázky z μ -XRF v publikaci [II.], pak snadno zjistíme, že ve vzorku jsou vysoké koncentrace uranu i v místech, kde se žádný arsen nenachází. Vysvětlení pozorovaných závislostí by mohlo být i poněkud jiné.

Str. 18: Není mi úplně jasné využití klastrové analýzy pro interpretaci výsledků sekvenčních extrakcí a mám pochybnosti, zda ji lze takto zjednodušeně použít – pro analýzu bylo použito všech výsledků ze všech frakcí? Významnost vzájemných korelací bude záviset na mnoha faktorech a bude se velmi lišit v jednotlivých frakcích v závislosti na koncentraci a speciaci prvků ve vzorku a jejich geochemických vlastnostech, vůbec tedy nemusí odpovídat skutečné souvislosti distribuce.

Str. 19, 1. ř.: Má být „activity ratio“ místo „activity ration“.

Str. 21 a dále: Při sledování vlivu „stárnutí“ na speciaci uranu v sedimentech za oxidačních podmínek je zajímavé, že po prvním roce, kdy došlo k výrazné změně zastoupení uranu ve frakci, která je označována jako „redukováná forma“, se v následujících letech drželo množství uranu v této frakci na úrovni kolem 20 % z celkového obsahu ve vzorku NA13 a kolem 32 % u vzorku NA14. V reziduální frakci, kde je uran také vázán s největší pravděpodobností jako čtyřmocný, jeho zastoupení dále klesalo v důsledku jeho oxidace a uvolnění. Má pro toto chování doktorandka nějaké vysvětlení?

Lze konstatovat, že předkládaná doktorská práce obsahuje celou řadu velmi zajímavých a různorodých dat. Velmi sympatická je snaha doktorandky propojit data do smysluplného obrazu stavu a procesů, které určovaly a určují v daných geologických podmínkách mobilitu uranu, což je úkol velmi obtížný. Zde mohu konstatovat, že se to podle mého názoru doktorandce podařilo. Přesto si myslím, že je výsledný obraz příliš komplikovaný a je možné jej při dešifrování klíčových procesů ještě zjednodušit. Náměty pro další práci doktorandky jsem uvedl v příloze posudku.

Závěr

Předkládaná dizertační práce představuje velmi rozsáhlou problematiku s důležitým přínosem pro stanovení bezpečnosti hlubinných úložišť vysoce radioaktivních odpadů. Podle mého názoru doktorandka bezpochyby prokázala, že je schopna samostatné vědecké práce a že je schopna dosažené výsledky jasně a srozumitelně prezentovat. Předkládaná dizertační práce splňuje požadavky na tyto práce kladené, proto ji doporučuji k obhajobě před stanovenou komisí a po úspěšném obhájení doporučuji udělení titulu Ph.D.

V Brně 15. 8. 2011

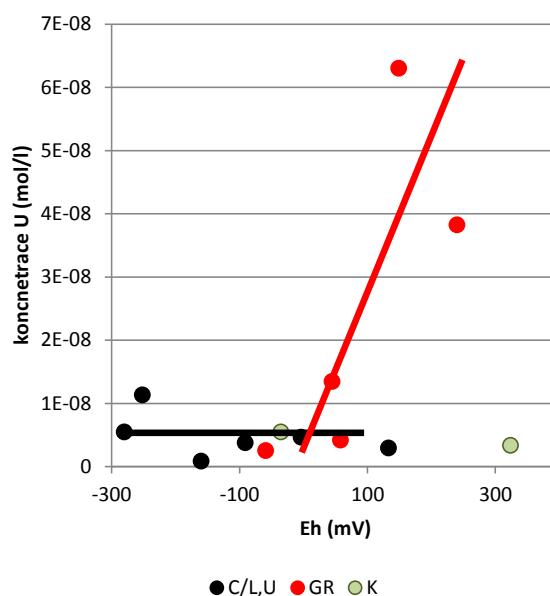


Doc. RNDr. Josef Zeman, CSc.

Příloha k oponentskému posudku – náměty pro další práci

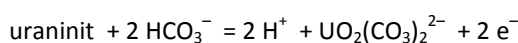
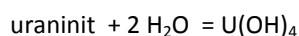
RNDr. Václava Havlová: Geochemické studium procesů relevantních pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Formy uranu a scénáře jeho retence v prostředí sedimentárních hornin na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov

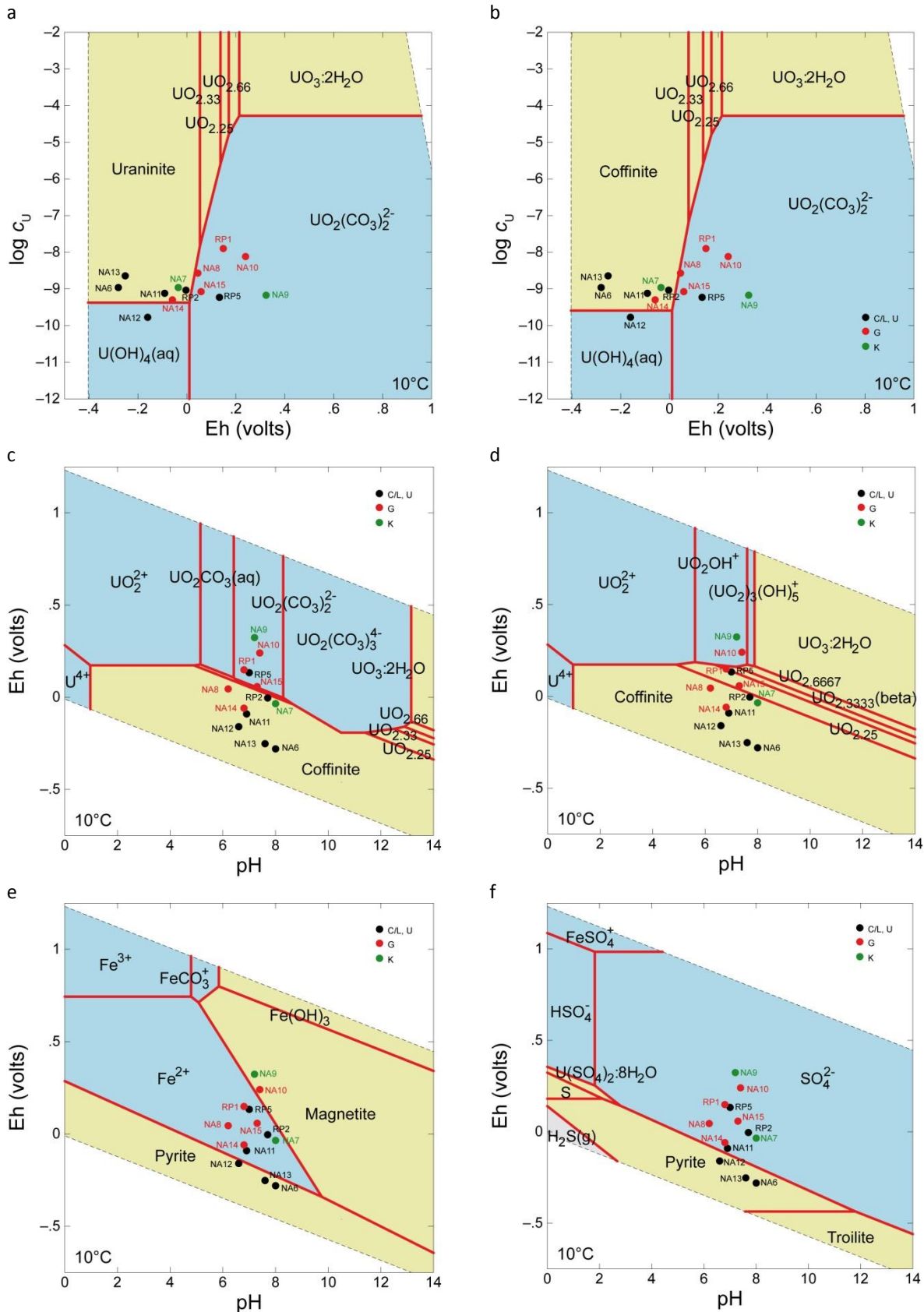
Získaná data umožňují s pomocí geochemického modelování posoudit celou řadu dalších možností. Pokud například odlišíme vzorky podle jejich typu na ty, které pocházejí z lignitových vrstev, z granitu a kaolinitu, je patrné, že vrstvy, které obsahují lignit, jsou schopny udržet relativně nízký oxidačně-redukční potenciál (ORP) a zároveň nízké a konstantní koncentrace uranu, pohybující se kolem 5×10^{-9} mol/l pro značný rozsah ORP (obr. 1). U vzorků vod z granitu roste koncentrace rozpuštěného uranu s rostoucím ORP, u vzorků vod z kaolínu jsou k dispozici pouze dva vzorky, což je pro vyvození závěrů nedostatečné. Uvedené závislosti naznačují, že by koncentrace uranu ve vodách a tedy jeho mobilita mohla být kontrolována rozpustností některého z uranových minerálů.



Obr. 1 Závislost koncentrace rozpuštěného uranu na oxidačně-redukčním potenciálu. C/L, U – jílovito-lignitové vrstvy s uranem, GR – granit, K – kaolín.

To je možné prověřit pomocí stabilitního diagramu zhotoveného pro dané podmínky. Při vynesení dat do stabilitního diagramu naznačují naměřené hodnoty, že jsou koncentrace uranu ve vodách určovány rozpustností uraninitu či coffinitu – pole stability coffinitu je v této oblasti podmínek obdobné, jako pro uraninit (obr. 2a, b). I když jsou pozorované koncentrace rozpuštěného uranu mírně vyšší, je třeba vzít v úvahu, že uvedená rovnováha s uraninitem je platná vůči aktivitě hydroxokomplexu $U(OH)_4$ a jeho podíl na celkové koncentraci rozpuštěného uranu se pohybuje v daných podmínkách kolem jedné poloviny a méně. Zároveň je patrné, že kolem ORP hodnoty 0 mV se závislost (přesněji řečeno nezávislost na Eh) láme a koncentrace rozpuštěného uranu by měly stoupat v důsledku oxidace čtyřmocného uranu na šestimocný, který je mobilnější. K tomu skutečně dochází. Uvedené rovnováhy lze popsat rovnicemi





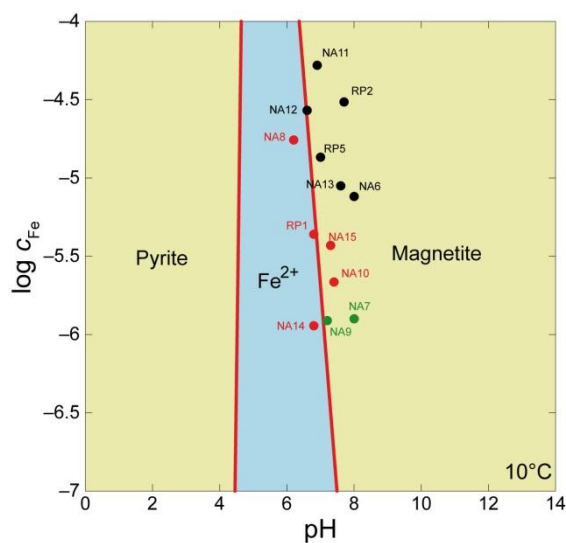
Obr. 2 Stabilitní diagramy pro podmínky zjištěné v podzemních vodách z vrtů na lokalitě Ruprechtov. Body vyznačují podmínky a hodnoty nalezené v jednotlivých vrtech. C/L, U – jílovito-lignitové vrstvy s uranem, GR – granit, K – kaolín. (a) Stabilitní diagram uranu v závislosti na ORP a jeho koncentraci. (b) Stabilitní diagram uranu v závislosti na ORP a jeho koncentraci v přítomnosti rozpuštěného SiO₂. (c) Eh-pH stabilitní diagram pro uran v přítomnosti a (d) bez přítomnosti rozpuštěných karbonátových látek. (e) Eh-pH diagram pro železo a (f) sírné látky.

První reakce je čistě rozpouštěcí a platí pro podmínky do ORP kolem 0 mV. Druhou reakci můžeme označit jako oxidační rozpouštění a platí pro podmínky ORP nad hodnotami kolem 0 mV. První je charakteristická pro sedimentární vrstvy s lignitem, druhá pro vody z granitu.

To je potvrzeno také Eh-pH diagramy (obr. 2c, d), kde s výjimkou jednoho bodu leží vody z vrstev s lignitovou sloují v poli stability coffinitu (resp. uraninitu), zatímco u granitových vod to platí jen pro vody s nejnižším ORP. Je zřejmé, že organická hmota lignitu je schopna udržet nízký ORP a tím i uran ve čtyřmocném stavu. Granitové vody jsou náchylnější ke zvyšování ORP, protože granit neobsahuje dostatek redukční kapacity vůči možnému průniku kyslíku a dalších oxidantů. Zároveň je z obrázku patrné, že přítomnost rozpuštěných karbonátových látek má za daných podmínek významný vliv na mobilitu uranu směrem od pH = 8 k vyšším hodnotám. V přítomnosti rozpuštěných karbonátových látek se pro nalezené podmínky významně rozšiřuje pole stability karbonátových komplexů šestimocného uranu na úkor pevných oxidů uranu se směsným mocenstvím.

Koncentrace rozpuštěného železa jsou při nízkých ORP kontrolovány rozpustností pyritu, při vyšších ORP rozpustností magnetitu či některého z oxohydroxidů či hydroxidů tedy například goethitu či hydroxidu železitého – jejich pole stability je téměř totožné s polem stability magnetitu (obr. 2e). To je nakonec potvrzeno i stabilitním diagramem pH-log c_{Fe} na obr. 3. Koncentrace rozpuštěných sírných látek je jen při nejnižších zjištěných ORP kontrolována oxidačním rozpouštěním pyritu (obr. 2f).

Tak by bylo možné pokračovat například Piperovým a Durovovým diagramem, ve kterém se vody rozdělují podle zastoupení hlavních kationtů a aniontů na dvě skupiny, vody ze sedimentů s lignitovými vrstvami jsou mineralizovanější atd., atd.



Obr. 3 Stabilitní diagram železa v závislosti na pH a jeho koncentraci pro podmínky podzemních vod z vrtů na lokalitě Ruprechtov. Jako ORP byla zvolena průměrná hodnota 0 mV. Body vyznačují jednotlivé vrty, interpretace barev je stejná, jako na obr. 2.

Z těchto zjištění pak vyplývají důležité závěry pro celkový obraz procesů v oblasti přírodního analogu Ruprechtov, ale to už ponechávám na doktorandce.

Tato další vyhodnocení jen dokládají, že se práce doktorandky ubírá správným směrem, poskytuje hodnověrná data a že je možné v budoucnosti očekávat další zajímavé výsledky, které mohou významně přispět k řešení zásadního problému bezpečnosti hlubinných uložišť radioaktivních odpadů. Zároveň může být naznačený směr pro doktorandku inspirací k další práci.