

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

Teplotní a hydratační vlivy na stabilitu bentonitových bariér hlubinných úložišť radioaktivního odpadu

Disertační práce

Jana Švandová



Vedoucí disertační práce: prof. Mgr. Richard Přikryl, Dr.

RNDr. Irena Hanusová, Ph.D.

Praha 2014

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala především svému školiteli prof. Mgr. Richardu Prikrylovi, Dr., za cenné rady, zkušenosti a pomoc zejména při publikování článků a sepisování disertační práce. RNDr. Ireně Hanusové, Ph.D., děkuji za přivedení k tématu hlubinného ukládání radioaktivních odpadů.

Za investovaný čas při snímání stovek vzorků děkuji Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D., za spolupráci při projektech a publikování Ing. Kateřině Videnskéé a Ing. Haně Vinšové, Ph.D., z VŠCHT a Ing. Radku Vašíčkovi, Ph.D., z ČVUT.

Mé poděkování patří také RNDr. Zdeně Petákové za morální podporu a poskytnutí výjimečně dobrých podmínek pro studium v dobách, kdy jsem při něm pracovala u České geologické služby.

Na závěr bych chtěla poděkovat manželovi Michalovi a dcerám Lence a Klárce, oni vědí za co.

Práce vznikla za finanční podpory Správy úložišť radioaktivních odpadů (2006/018/Kunc a 2008/024/Šu) a Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM0021620855 a SVV 261203). Za poskytnutí množství obrazových materiálů děkuji Správě úložišť radioaktivních odpadů a Centru experimentální geotechniky.

Prohlášení:

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

V Praze, 11. 11. 2014

.....
Jana Švandová

ABSTRAKT

Teplotní a hydratační vlivy na stabilitu bentonitových bariér hlubinných úložišť radioaktivního odpadu byly studovány v rámci dvou multidisciplinárních projektů – „Mineralogický, chemický a geochemický výzkum stability dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry na vzorcích získaných z experimentu Mock-Up-CZ“ a „Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce“. Mineralogické změny byly studovány pomocí RTG difrakce.

Cílem projektů bylo zhodnocení stability základních mineralogických, chemických a geochemických parametrů bentonitové směsi a popis změn chování daného materiálu s ohledem na jeho využití jako inženýrské bariéry v hlubinném úložišti radioaktivních odpadů. Zdrojem bentonitu bylo i české ložisko Rokle a jedním z důležitých cílů projektu bylo zjistit použitelnost tohoto místního zdroje při realizaci tuzemského hlubinného úložiště.

Bentonitová bariéra v experimentální nádobě Mock-Up-CZ byla tvořena směsí bentonitu z ložiska Rokle (85 %), křemenného písku z ložiska Provodín (10 %) a grafitu ze závodu Netolice (5 %). Hydrotermální zátěž bentonitu (sycení syntetickou granitickou vodou při teplotě max. 90 °C) probíhala 45 měsíců. V žádném ze 70 analyzovaných vzorků odebraných z různých vzdáleností od zdroje tepla a vody nebyly zaznamenány novotvořené fáze ani mineralogické přeměny. Ve vzorcích pocházejících ze zásypu experimentální nádoby (od zdroje syntetické granitické vody) se vytvořila okem viditelná zrna sádrovce s illitovou aureolou.

V rámci druhého projektu byly použity tři druhy bentonitových materiálů (Mock-Up-CZ, Rokle, FEBEX) a pět typů saturačních médií, jak přírodních (Josef), tak syntetických, namíchaných v laboratořích VŠCHT a obohacených draselnými (SGW-K, SGW-K-10), resp. hořečnatými (SGW-Mg, SGW-Mg-10) ionty. Experiment probíhal v tlakových nádobách a ve fyzikálních modelech (za teplot dosahujících 95 °C), v perforovaných patronách (v jádrových vrtech v přírodních podmínkách štoly Josef) a v laboratorních podmínkách na VŠCHT (za teplot 20 °C a 80–90 °C). Ve stanovených intervalech (3, 6, 12, 18 měsíců) byly prováděny odběry materiálu tlakových nádob, fyzikálních modelů a patron k provedení laboratorních zkoušek. Odběr vzorků v laboratořích VŠCHT probíhal v intervalech 1 týden, 2 týdny, 1 měsíc, 2, 3 a 4 měsíce, 5, 7, 8, 10 a 12 měsíců. Většina vzorků z projektu sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér (suspenze v tlakových nádobách, fyzikální modely, vzorky z procedury in situ, experimenty s cementy a cementovou vodou, materiál z Mock-Up-CZ, bentonity Rokle i FEBEX zatížené médii SGW-Mg, SGW-Mg-10, SGW-K, Josef či destilovanou vodou) byla mineralogicky stabilní. Vzorky bentonitu FEBEX podrobené zátěži saturačním médiem SGW-K-10

(koncentrace K^+ 1083 mg/l) vykazovaly přítomnost illitizace a to nezávisle na teplotě. Po zátěži tímto médiem se v materiálech FEBEX a Rokle vytvořila zrna sádrovce, případně bassanitu.

ABSTRACT

The influence of temperature and hydration on the long term stability of the buffer material was studied during two experimental studies – “Mock-Up-CZ” experiment and “Long-term stability of engineering barriers” project. The objectives of these studies is to identify mineralogical, chemical and geochemical changes and describe transformation processes in the bentonite materials due to heating and interaction with various saturation media (with different chemical composition) under controlled laboratory and in situ conditions. The Rokle bentonite suitability for its use in the Czech deep repository of high-level radioactive waste was investigated. Mineralogical changes in the bentonites were evaluated by X-ray diffraction.

The material of the barrier of the Mock-Up-CZ experiment is a mixture of non-activated Rokle bentonite (85 vol.%), quartz sand (10 vol.%) and graphite (5 vol.%). The barrier has been subjected to thermal stress (up to 90 °C) and synthetic granitic water for 45 months. No sample from 70 analysed samples taken at different depth levels and distances from the source of the heat and/or water showed measurable transformation of original smectites. Newly formed gypsum bordered by illite aureole was detected in the upper part of the experimental set-up (backfill samples), i.e. in the zone in direct contact to the source of the water.

During the second study, three bentonite buffer materials (Rokle bentonite, FEBEX bentonite, and Mock-Up-CZ mixture) interacted with natural water collected from Josef Underground Educational Facility, and four different types of artificial groundwater enriched in K^+ and/or Mg^{2+} . The experimental material was prepared in the form of (1) highly compacted samples, (2) dispersion of bentonites (both at temperature of 95 °C), (3) drill hole filling during in situ tests at the Josef UEF (at ordinary temperature), and (4) common batch laboratory experiments (at 20 °C and at 80–90 °C). Partial samples were extracted after 3, 6, 12, and/or 18 months of interaction in the first three set-ups, and after 1 week, 2 weeks, 1month, 2months, 3months, 4months, 5months, 7months, 10months, and 12months in the batch experiment. In the first three experimental set-ups, no changes were identified. For the batch experiment, formation of illite was detected in FEBEX bentonite saturated with artificial groundwater with K^+ concentration of 1083 mg/L. By using the same saturation medium, gypsum and/or bassanite formed in the Rokle and FEBEX bentonite.

OBSAH

1. ÚVOD.....	1
2. UKLÁDÁNÍ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ	3
2.1 Nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem	3
2.2 Hlubinné úložiště radioaktivního odpadu	4
2.3 Aktuální situace budování hlubinných úložišť ve světě.....	16
2.4 Multibariérový systém	17
2.4.1 Obecná charakteristika	17
2.4.2 Přírodní bariéra	18
2.4.3 Forma odpadu	18
2.4.4 Kontejner	19
2.4.5 Těsnicí bariéra	20
2.4.6 Zásyp	21
2.5 Předpokládané děje v úložišti.....	22
2.6 Bentonit	24
2.6.1 Základní definice	24
2.6.2 Vznik	24
2.6.3 Složení	24
2.6.4 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti	25
2.6.5 Ložiska.....	26
2.7 Přírodní analogy	27
2.8 Experimentální výzkum ve světě	32
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
3.1 Mock-Up-CZ.....	33
3.1.1 Materiál tvárníc a složení syntetické granitické vody	35
3.1.2 Analýza mineralogických změn	36
3.2 Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce	38
3.2.1 Použité materiály	38
3.2.2 Experimentální zátěž	39

3.2.3	Analýza mineralogických změn	41
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	42
4.1	Mineralogický, chemický a geochemický výzkum stability dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry na vzorcích získaných z experimentu Mock-Up-CZ.....	42
4.1.1	Výsledky	42
4.2	Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce	44
4.2.1	Výsledky	44
4.3	Diskuze	52
4.3.1	Transformace montmorillonitu.....	52
4.3.2	Vznik novotvořených fází během experimentální zátěže.....	55
5.	Závěr	61
6.	LITERATURA	63
7.	PŘÍLOHY	78

1. ÚVOD

V roce 2065 by mělo být v České republice uvedeno do provozu hlubinné úložiště radioaktivních odpadů. Ačkoliv se technologie přepracování jaderného paliva neustále vyvíjejí, dokud nebude možné tento proces zdokonalit tak, aby žádný nebezpečný odpad nezbyval, neustále bude existovat určité množství radioaktivních odpadů, které bude nutné izolovat od biosféry takovým způsobem, aby po celou dobu jeho existence nemohlo dojít k ohrožení člověka a životního prostředí. V současné době je projekt vybudování hlubinného úložiště v České republice ve fázi vyhledávání vhodné lokality pro umístění úložiště a laboratorních a in situ zkoušek pro výběr nejlepších materiálů a technologických postupů, pomocí kterých bude zajištěna jeho maximální bezpečnost. Jedním z klíčových úkolů těchto prací je výběr dostatečně kvalitního materiálu pro těsnící a zásypovou zónu inženýrských bariér hlubinného úložiště.

Tato disertační práce shrnuje výsledky studia mineralogických změn, resp. fázové stability klíčového materiálu těsnící a zásypové zóny – bentonitu, jenž byl použit ve dvou multidisciplinárních projektech – „Mineralogický, chemický a geochemický výzkum stability dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry na vzorcích získaných z experimentu Mock-Up-CZ“ a „Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce“ zaměřených na simulaci teplotních a hydratačních vlivů v hlubinném úložišti vysokoaktivního odpadu. Disertační práce byla vypracována v rámci postgraduálního studia programu Aplikovaná geologie na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

Cílem prvního projektu bylo zhodnocení stability základních mineralogických, chemických a geochemických parametrů bentonitové směsi a popis změn chování daného materiálu s ohledem na jeho využití jako inženýrské bariéry v hlubinném úložišti radioaktivních odpadů. Zdrojem bentonitu bylo české ložisko Rokle a jedním z důležitých cílů projektu bylo zjistit použitelnost tohoto místního zdroje při realizaci tuzemského hlubinného úložiště. Bentonit byl během experimentu Mock-Up-CZ zatížen podmínkami, které se předpokládají v reálném hlubinném úložišti a následně byly vyhodnoceny dopady této zátěže na jeho mineralogickou stabilitu.

Cílem druhého projektu byl experimentální výzkum dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur realizovaných za laboratorních podmínek a v prostředí in situ v podzemní laboratoři Josef. Hodnotily se chemické, geochemické a mineralogické změny bentonitových materiálů, opět s ohledem na jejich využití v hlubinných úložištích radioaktivního odpadu.

Předložená disertační práce je zaměřena na studium mineralogických změn v bentonitech po dané experimentální zátěži a jejich vlivu na stabilitu chování materiálu inženýrské bariéry. Z přírodních analogů i experimentů prováděných ve světě pochází mnoho užitečných dat, ze kterých lze na chování bentonitů při dané zátěži obecně usuzovat. Pro vybudování tuzemského úložiště je ovšem důležité porovnat tyto poznatky s výsledky zkoušek, při kterých byl použit domácí bentonit, protože dovoz tohoto materiálu ze zahraničí by byl ekonomicky nereálný. Ložisko Rokle obsahuje dostatečné zásoby bentonitu pro pokrytí potřeb celého hlubinného úložiště.

Výsledky prací jsou prezentovány především formou přiložených článků, které byly vypracovány v průběhu studia a publikovány v odborných recenzovaných časopisech. Textová část slouží jako úvod do širší problematiky hlubinného ukládání radioaktivních odpadů a současně jako doplňující informace k článkům v příloze.

Články, které vznikly během studia, jsou přiloženy k textu jako následující přílohy a v disertační práci jsou citovány jako PŘÍLOHY označené římskými číslicemi I-III.

- I. Vinšová H., Jedináková-Křížová V., Kolaříková I., **Adamcová J.**, Příkryl R., Zeman J., 2008. The influence of temperature and hydration on the sorption properties of bentonite. *Journal of Environmental Radioactivity* 99(2), 415-425.
- II. Kolaříková I., **Švandová J.**, Příkryl R., Vinšová H., Jedináková-Křížová V., Zeman J., 2010. Mineralogical changes in bentonite barrier within Mock-Up-CZ experiment. *Applied Clay Science* 47(1–2), 10-15.
- III. **Švandová J.**, Videnská K., Příkryl R., 2013. Experimental evaluation of the influence of saturation media on the mineralogical and physicochemical stability of bentonites. *Applied Clay Science* 86, 1-10.

2. UKLÁDÁNÍ RADIOAKTIVNÍCH ODPADŮ

2.1 Nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem

Vznik radioaktivních odpadů je spojen nejen s jadernými elektrárnami, ale i s průmyslem, výzkumem nebo provozem nemocnic. Obecně se tyto odpady dělí na nízkoaktivní ($<10^9 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, nulová produkce tepla), středně aktivní (10^9 až $10^{14} \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, nízká produkce tepla), a vysokoaktivní ($>10^{14} \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$, vysoká produkce tepla) a podle poločasu rozpadu a převládajících radionuklidů na krátkodobé (poločasu rozpadu kratší než 30 let) a dlouhodobé (Pacovský 2003b; Rempe 2007; SÚRAO 2011). Podle aktivity a podle poločasu rozpadu hlavních obsažených radionuklidů lze vyčlenit pět základních kategorií radioaktivních odpadů (tab. 1). Samostatnou úlohu v této problematice představuje vyhořelé palivo z jaderných elektráren, které není definováno jako odpad do té doby, než společnost ho vlastníci prohlásí, že pro tento materiál nemá již žádné další využití (například přepracování a znovuzapojení do procesu).

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

První dvě skupiny odpadů, tedy nízkoaktivní a středně aktivní, se umísťují do povrchových nebo přípovrchových úložišť. V České republice je největší povrchové úložiště přímo v areálu jaderné elektrárny Dukovany. V trvalém provozu je od roku 1995 a je určeno pro nízko a středněaktivní odpady, vznikající při provozu jaderných elektráren. Celkový objem úložných prostor $55\,000 \text{ m}^3$ je dostatečný k uložení všech provozních odpadů z obou elektráren (Dukovany i Temelín), a to i v případě prodloužení jejich plánované životnosti na 40 let.

Jako přípovrchové úložiště slouží v České republice bývalé doly Richard u Litoměřic a Bratrství u Jáchymova. Úložiště Richard je určeno pro ukládání institucionálních nízko a středněaktivních odpadů z výzkumu, průmyslu, zemědělství a zdravotnictví. Bylo zřízeno v komplexu bývalého vápencového dolu Richard II. v roce 1964. Jeho úložná kapacita je zhruba $8\,500 \text{ m}^3$ a při současných potřebách ukládání je dostačující nejméně do roku 2070 (SÚRAO 2012b). V úložišti Bratrství se ukládají institucionální nízko a středněaktivní odpady, které obsahují pouze přírodní radionuklidy. Úložiště

bylo zřízeno v komplexu bývalého uranového dolu Bratrství v roce 1974. Kapacitně je využito z více než 80 % (jeho maximální úložná kapacita je přibližně 1 200 m³) a definitivní termín i způsob uzavření úložiště je závislý na objemu v budoucnu ukládaných radioaktivních odpadů (SÚRAO 2012a).

Již uzavřené, nicméně stále monitorované, je úložiště Hostim. Vybudováno bylo v opuštěném vápencovém lomu Hostim I, cca 3 km východně od Berouna. V provozu bylo v letech 1959 až 1964 a jsou v něm uloženy nízko a středněaktivní odpady z výzkumu (SÚRAO 2012a).

Ukládání nejnebezpečnějšího, tedy vysokoaktivního, odpadu I. kategorie, je stále ve fázi výzkumu. V minulosti bylo navrhováno mnoho způsobů, jak s takovým materiálem naložit. Příkladem těch, které jsou dnes již zamítnuté a některé nám mohou připadat dokonce i úsměvné, je například ukládání odpadů do polárních ledovců (Philberth 1976), permafrostu (Ruskeenieni et al. 2004), mořského dna (Kluwer 1989), subdukční zóny (Bostrom & Sherif 1970), hlubokých vrtů (Juhlin et al. 1998; Gibb 1999; Ericsson 1999), případně jeho vynesení do meziplanetárního prostoru (Priest, Nixon & Rice 1980). Tyto metody se ukázaly být nevyhovujícími z mnoha důvodů, ať již etických, ekologických nebo technických.

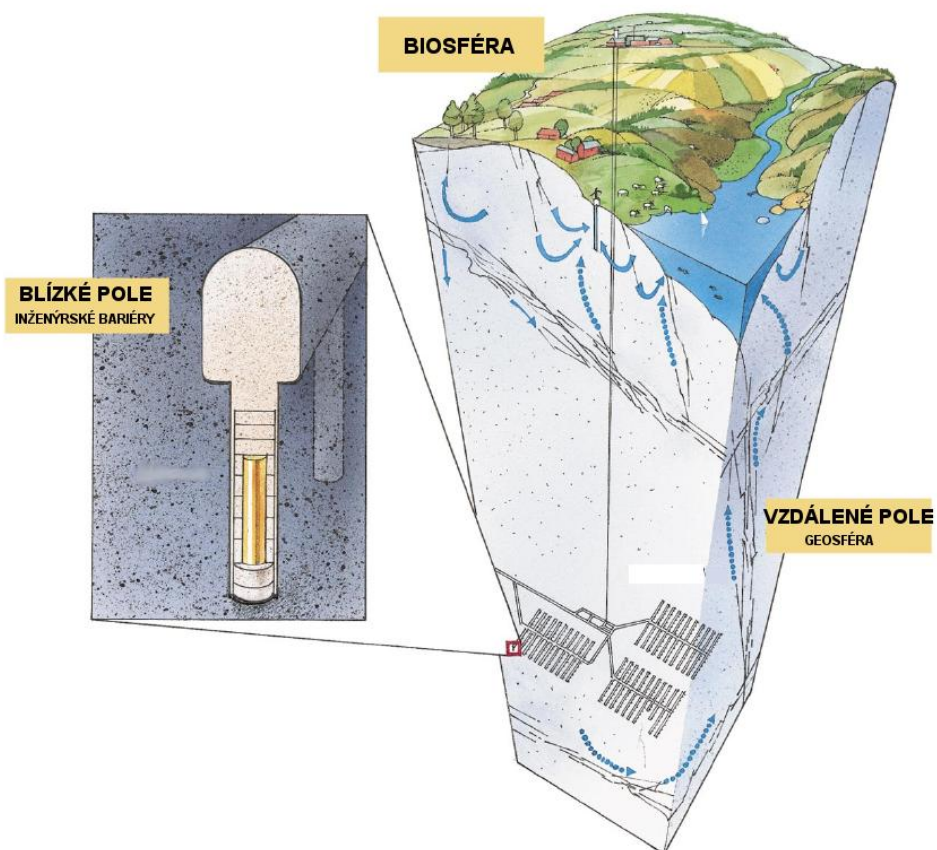
Současné koncepce nakládání s vysokoaktivními odpady mají k realizaci mnohem blíže. Stále se zdokonaluje technologie přepracování vyhořelého jaderného paliva, která je ovšem velice ekonomicky náročná a navíc i po přepracování zůstane určité množství nadále nepoužitelného vysokoaktivního odpadu. Takové přepracovávání probíhá ve Velké Británii, ve Francii a v budoucnu se mělo realizovat i v Japonsku, ačkoliv nad jejich jaderným programem nyní po nehodě ve Fukušimě visí mnoho otazníků. Se zdokonalováním technologií zůstává po přepracování stále méně a méně nezpracovatelného odpadu, ale do doby, než bude tento proces probíhat beze zbytku, je stále na místě počítat s nutností oddělit vysokoaktivní odpad bezpečně od biosféry takovým způsobem, aby po celou dobu jeho existence nemohlo dojít k ohrožení člověka a životního prostředí. Jako nejpříjemnější řešení se v současné době jeví vybudování hlubinného úložiště.

Provoz a monitorování všech výše zmíněných úložišť, stejně jako vybudování úložiště hlubinného, zajišťuje v České republice organizační složka státu Správa úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO).

2.2 Hlubinné úložiště radioaktivního odpadu

Hlubinné ukládání radioaktivního odpadu je dnes celosvětově přijímáno jako environmentálně i eticky vhodné a spolehlivé řešení naložení s vysokoaktivním odpadem. Úložiště by mělo být umístěno přibližně 500–1 000 metrů pod povrchem v geologicky stabilním horninovém prostředí (obr. 1), do kterého bude možné

radioaktivní odpad bezpečně uložit po dobu několika statisíců let, tedy do doby, než se přirozeně rozpadne na prvky neohrožující biosféru (Gibb 1999; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009; SÚRAO 2012a). Jedná se o horniny tufitické (ještě nedávno USA, (Craig 1999)), granitické (Švédsko, Finsko, Španělsko, Švýcarsko, Francie, Kanada, (Beckblom 1998; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009)), jílové vrstvy (Belgie, Maďarsko, Španělsko, Švýcarsko, Francie, Kanada (NAGRA 1999; Mallants, Marivoet & Sillen 2001; Markova 2003; Mazurek et al. 2008; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009; SÚRAO 2012c)) nebo solné formace (Německo, (Herbert & Moog 1999; Langer 1999; Behlau & Mingerzahn 2001; European 2004; Herbert et al. 2004)).

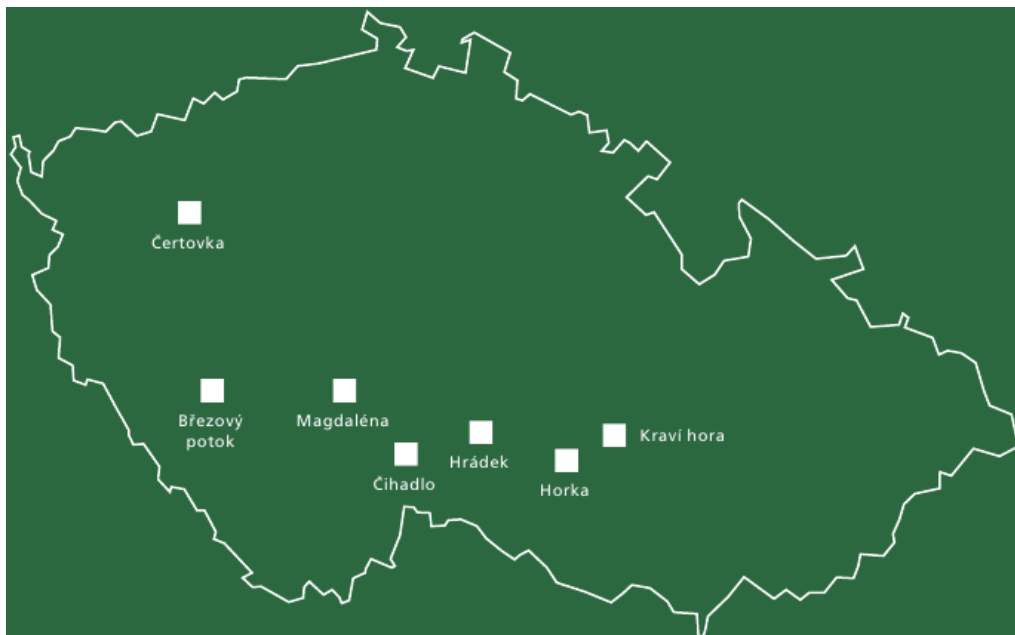


Obr. 1. Základní schéma hlubinného úložiště radioaktivního odpadu dle švédského návrhu (Ericsson 1999). V blízkém poli je v detailu zobrazena vertikální úložná jáma s kontejnerem a bentonitovou těsnící bariérou, ve vzdáleném poli lze vidět hlavní přístupovou šachtu spojující podzemní úložné prostory s biosférou na povrchu.

Dlouhodobá strategie České republiky 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 – v současné době

se pracuje na jeho aktualizaci), kde je jako nejvhodnější varianta pro uložení vysoce aktivních odpadů doporučeno právě hlubinné úložiště. Tato koncepce obsahuje základní časový harmonogram, podle kterého by české hlubinné úložiště vysokoaktivního odpadu mělo být uvedeno do provozu v roce 2065.

S výjimkou jedné lokality přichází v České republice v úvahu pouze uložení kontejnerů s radioaktivním odpadem do granitických hornin. Předběžně je za tímto účelem vybráno celkem sedm lokalit (obr. 2).



Obr. 2. Sedm vybraných lokalit pro vybudování hlubinného úložiště vysokoaktivních odpadů (SÚRAO 2011).

Lokalita Čertovka (obr. 3) se nachází na území obcí Blatno, Lubenec v Ústeckém kraji a na území obcí Tis u Blatna a Žihle v Plzeňském kraji. Je situována do tiského žulového masivu starého 450–505 mil. let, který tvoří nejstarší část čistecko-jesenické žulové oblasti. Výsledky dosud provedených prací ukazují, že se v prostoru lokality nachází velmi kvalitní žuly bez cizorodých těles a že lze reálně předpokládat jen nízký stupeň jejich porušení puklinami v hloubce. Zamýšlené geologické práce výrazně zpřesní informace o charakteru horniny na zkoumané lokalitě a přinesou informace o hloubkovém dosahu masivu (SÚRAO 2012a).

Lokalita Březový potok (obr. 4) se nachází na území obcí Pačejov, Kvášňovice, Olšany, Maňovice, Chanovice a Velký Bor v Plzeňském kraji. Byla vymezena ve středočeské žulové oblasti (středočeském plutonu) v hornině, která je označována jako blatenský granodiorit. Jedná se o jeden z nejvíce rozšířených horninových typů

v tomto tělese. Podle různých zdrojů stáří horniny kolísá mezi 331 a 346 miliony let. Projektované průzkumné práce prohloubí znalosti o horninovém prostředí lokality a hodně napoví o jeho vhodnosti pro umístění hlubinného úložiště (SÚRAO 2012a).

Lokalita Magdaléna (obr. 5) se nachází na území obcí Jistebnice, Nadějkov a Božetice v Jihočeském kraji. Leží ve středočeské žulové oblasti (středočeský pluton). Pro tuto oblast se vžil název Čertovo břemeno, podle jednoho místního vrcholu. Celá oblast je tvořena tmavými žulovými horninami – durbachity. Jejich stáří je 336 mil. let. Oblast vymezené lokality je podle dosud provedených výzkumných prací jen slabě porušená a hornina je poměrně sourodá. Projektované průzkumné práce prohloubí znalosti o horninovém prostředí na lokalitě (SÚRAO 2012a).

Lokalita Čihadlo (obr. 6) se nachází na území města Deštná a obcí Světce, Lodhéřov a Pluhův Žďár v Jihočeském kraji. Nachází se v tzv. klenovském masivu a tento masiv je výběžkem rozsáhlé žulové oblasti Českého masivu tvořící páteř Českomoravské vrchoviny. Stáří žul kolísá mezi 298 a 396 mil. let. Výrazná zlomová linie probíhající pod obcí Lodhéřov na sever k Deštné dělí klenovský masív na dvě části, které jsou podle dosavadních výsledků prací sourodé a málo porušené. Průzkumné práce upřesní dosavadní informace o celkovém složení, hloubkovém vývoji a porušení masivu (SÚRAO 2012a).

Lokalita Hrádek (obr. 7) se nachází na území obcí Rohozná, Cejle, Hojkov, Milíčov a městysů Dolní Cerekev a Nový Rychnov v Kraji Vysočina. Leží v centrální části nejrozsáhlejší žulové oblasti Českého masivu, nazývané moldanubický pluton. Žulové horniny jsou zde staré 303–327 mil. let. Vymezená lokalita je ze dvou stran ohraničena zlomovými liniemi: jedna prochází údolím říčky Rohozná a druhá napříč přes hlavní hřeben mezi Rohoznou a Hojkovem. Na tomto zlomu je známé Hojkovské rašeliniště, jehož přítomnost nasvědčuje, že do hloubky bude tento masiv suchý a málo porušený (SÚRAO 2012a).

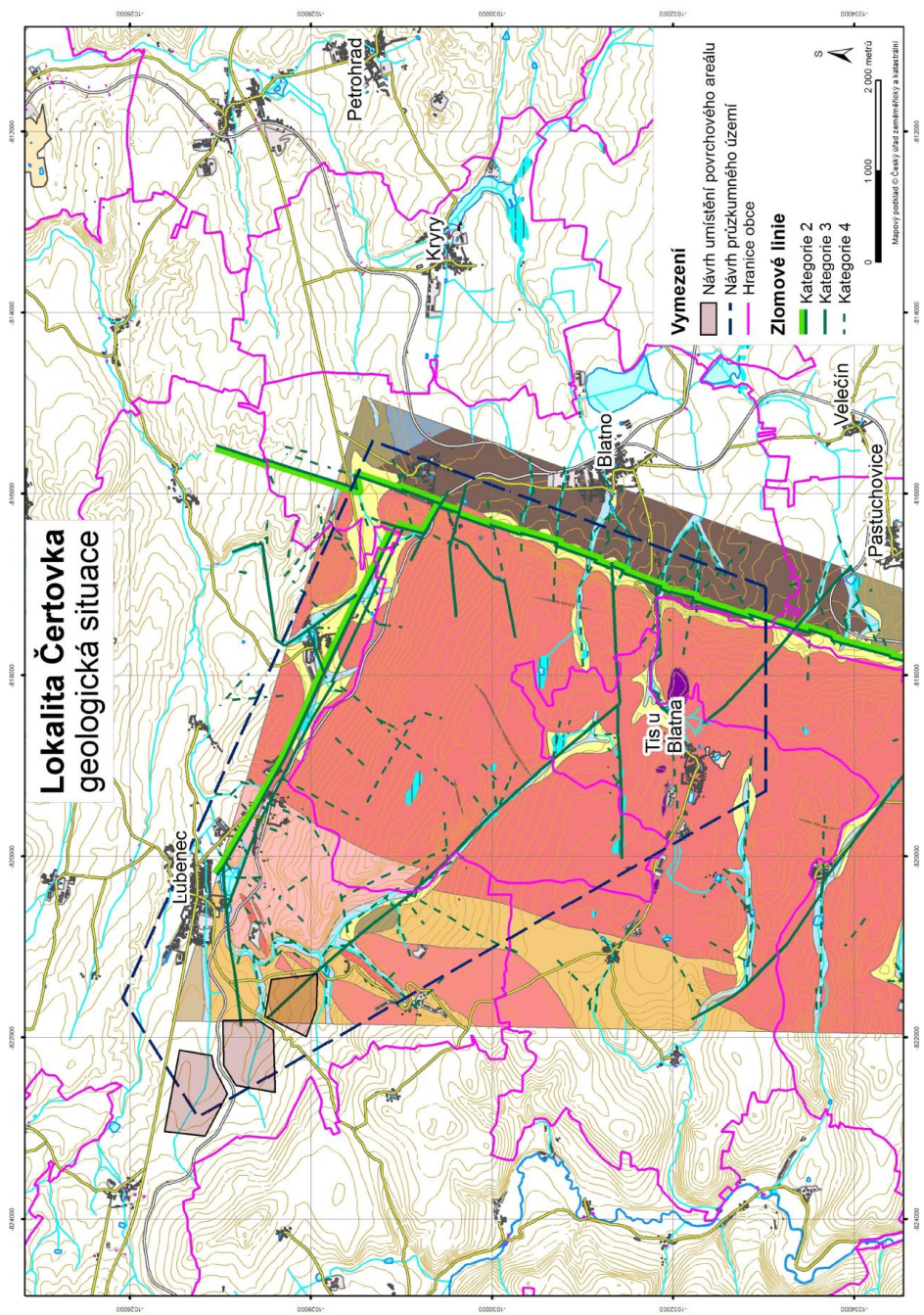
Lokalita Horka (obr. 8) se nachází na území obcí Hodov, Rohy, Oslavička, Budišov, Nárameč, Vlčatín, Osové, Rudíkov a Oslavice v Kraji Vysočina. Leží v třebíčském žulovém masivu, který má tvar trojúhelníku a pokrývá plochu téměř 600 km². Pro umístění hlubinného úložiště jsou na této lokalitě nejvhodnější tmavé, draslíkem bohaté granitoidní horniny zvané durbachity. Ve zdejších horninovém masivu nejsou známy rozsáhlejší výskyty cizorodých hornin ani výrazné zlomové porušení. Výsledky dosud provedených výzkumných prací jsou příznivé, vhodnost masivu ale musí být potvrzena jak průzkumy, tak laboratorními zkouškami (SÚRAO 2012a).

Lokalita Kraví hora (obr. 9) se nachází na území obcí Bukov, Věžná, Střítež, Milasín, Moravecké Pavlovice, Drahonín, Olší a Sejřku, spadající pod Kraj Vysočina a Jihomoravský kraj. Leží v území mezi dvěma téměř severo-j jižními zlomovými

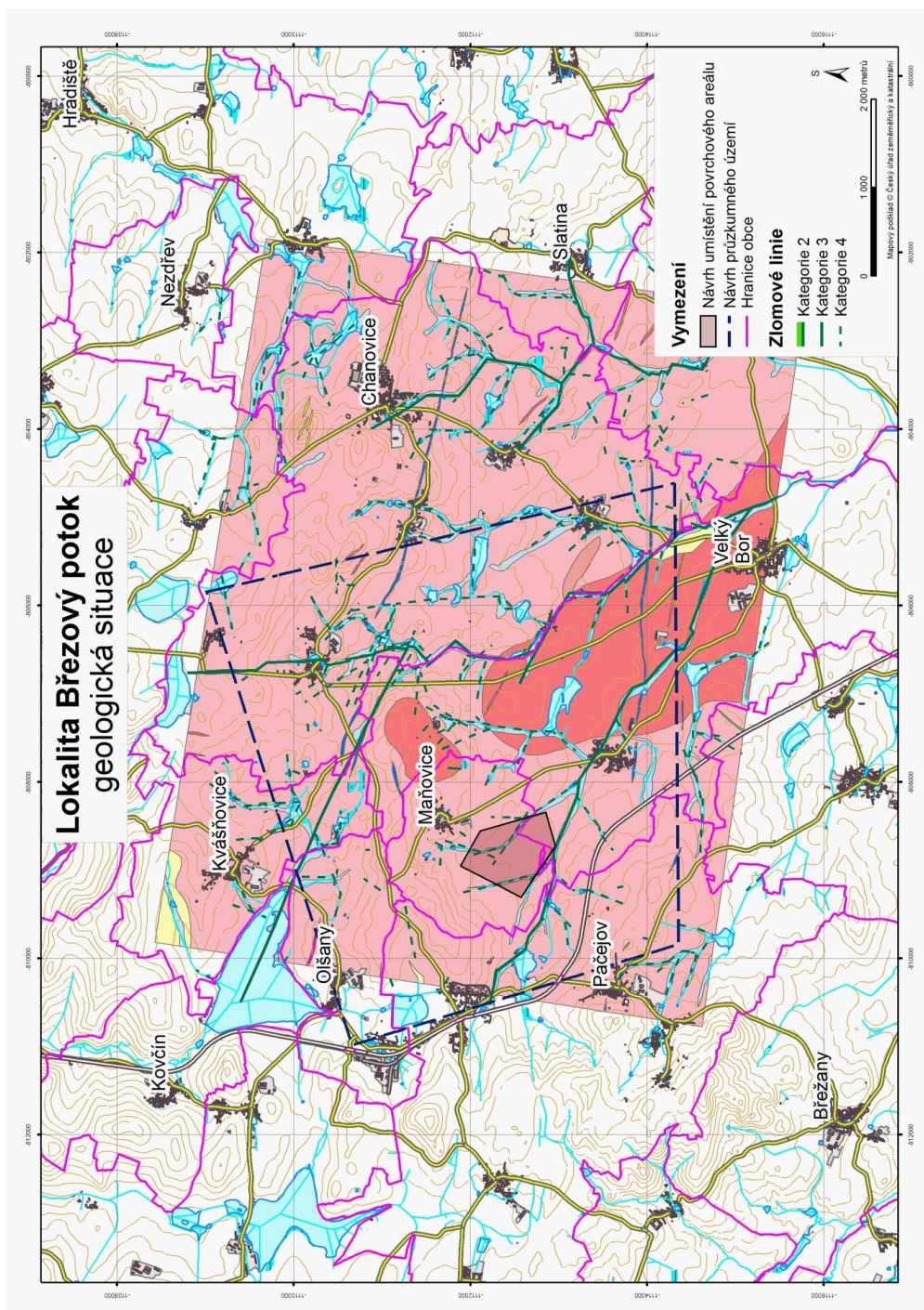
liniemi s významným uranovým zrudněním. Na západní linii se nachází těžené ložisko Rožinka, na východní opuštěné ložisko Olší. Lokalita je tvořena metamorfovanými horninami – granulity, které mají obdobné chemické složení jako žuly. Dosavadní práce vedly k vymezení relativně sourodé a málo postižené lokality. Její vhodnost pro umístění hlubinného úložiště je třeba potvrdit dalšími geologickými pracemi (SÚRAO 2012a).

V posledních letech SÚRAO usilovalo o povolení dotčených obcí ke geologickému průzkumu těchto lokalit. Byly podány žádosti o stanovení průzkumného území pro zvláštní zásah do zemské kůry na daných lokalitách. V říjnu 2014 vydalo Ministerstvo životního prostředí rozhodnutí o stanovení průzkumného území na všech lokalitách. Nyní bude na těchto lokalitách provedeno podrobné zjištění geologických podmínek v přípovrchové části lokality neinvazivními metodami, na jehož základě bude v nejbližších letech počet kandidátních lokalit zúžen na čtyři. Na nich budou provedeny hluboké vrty (500 m a 1 000 m) k orientačnímu zjištění geologických podmínek v hloubkových částech lokalit následované zpracováním studií proveditelnosti hlubinného úložiště a jeho zadávací bezpečnostní zprávy. Provedení výběru dvou kandidátních lokalit se očekává po roce 2018 a stanovení finální lokality do roku 2025 (SÚRAO 2012a; SÚRAO 2013a).

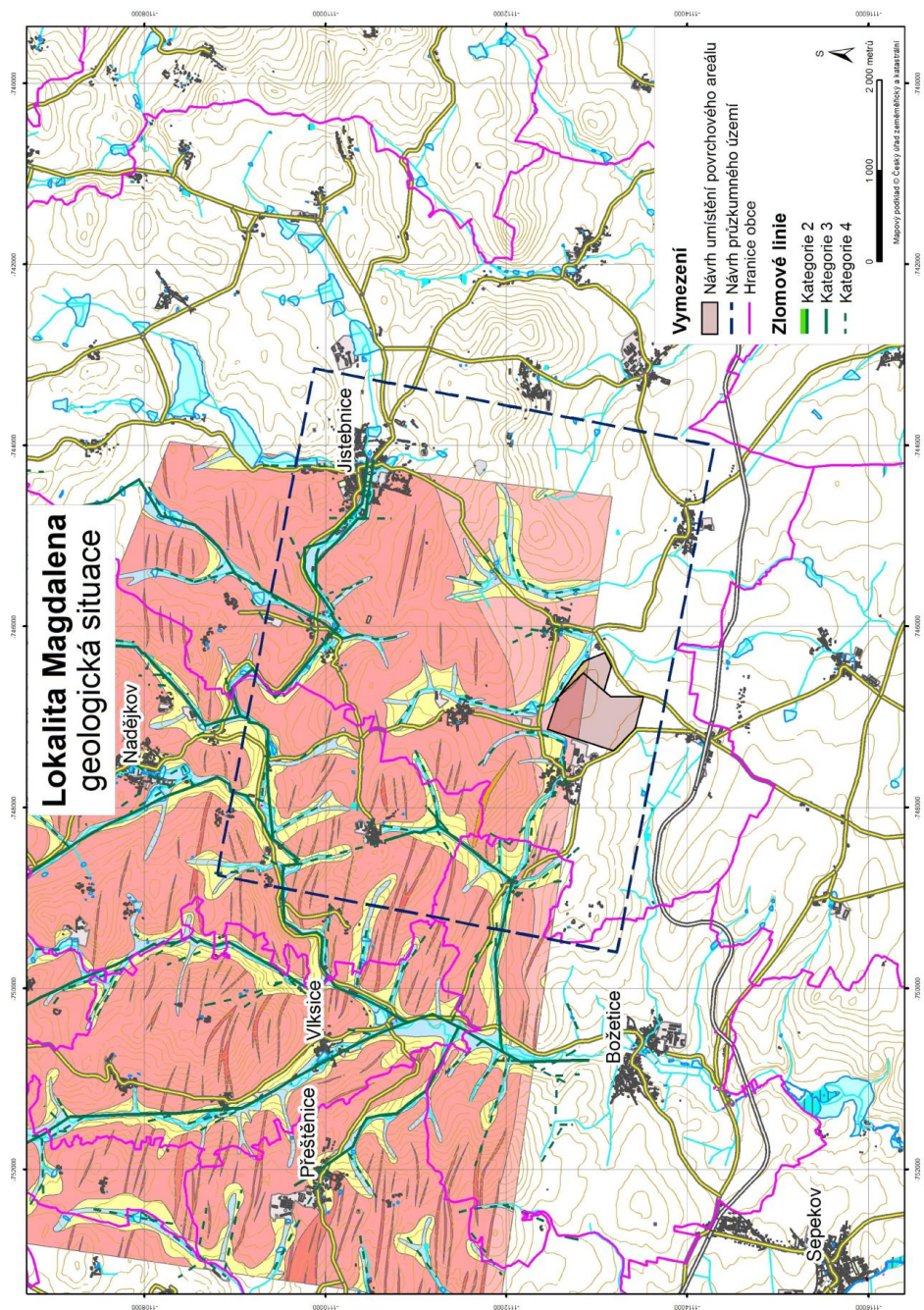
Vzhledem k nadále převážně odmítavému postoji obyvatel všech lokalit k vybudování hlubinného úložiště právě na jejich území, zahájila SÚRAO koncem roku 2008 také ověřování území vojenských újezdů. Jako jediná nadějná lokalita se po sérii výzkumných geologických prací ukázal újezd Boletice. Ačkoliv jsou připraveny veškeré podklady pro vyhodnocení a vydání rozhodnutí, zda bude tento újezd přiřazen k předběžně vybraným lokalitám potenciálně vhodným k hlubinnému úložišti, k finálnímu rozhodnutí ze strany SÚRAO ještě nedošlo a termín pro něj byl z první poloviny roku 2013 přesunut na neurčito.



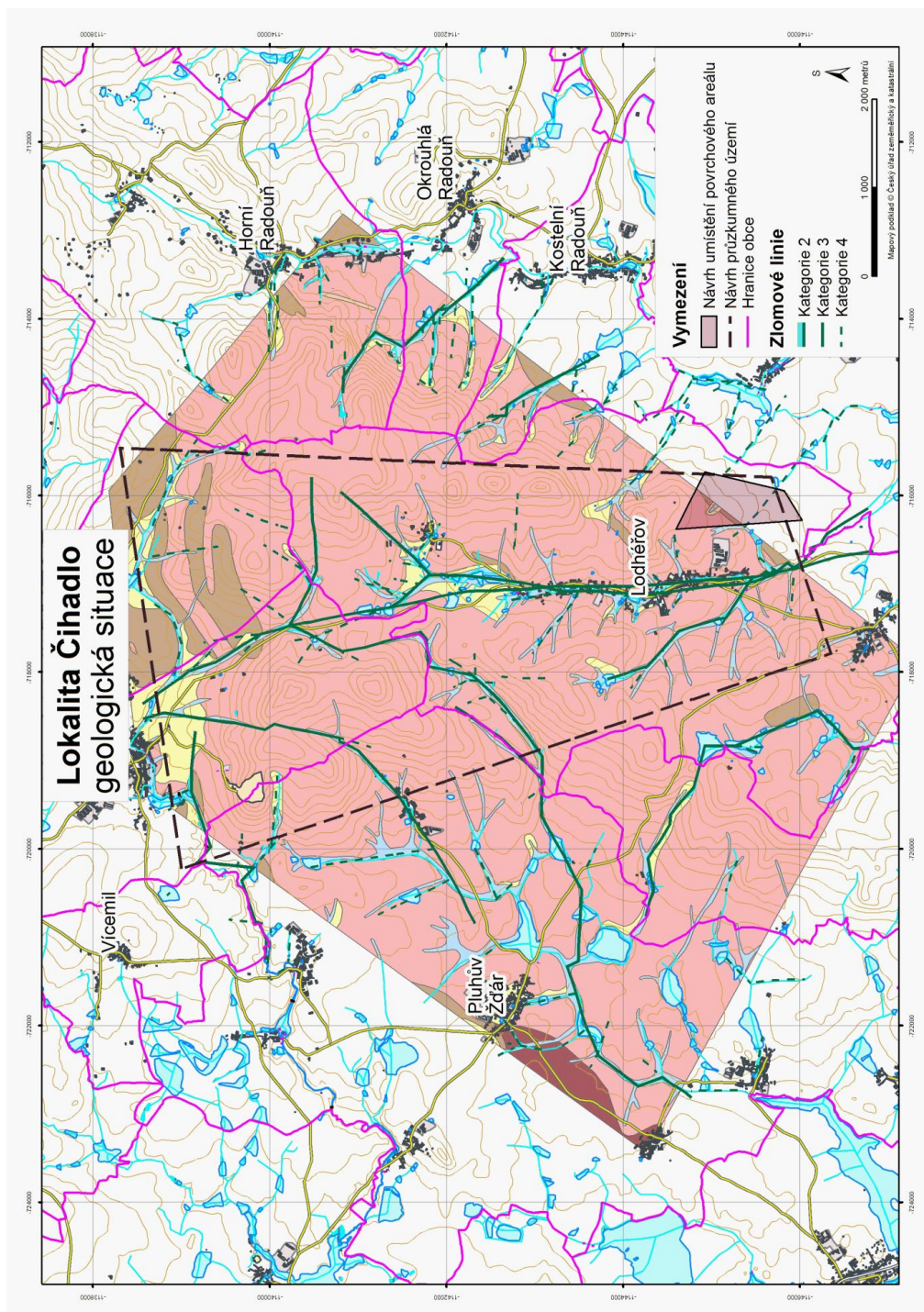
Obr. 3. Lokalita Čertovka. Zdroj: SÚRAO.



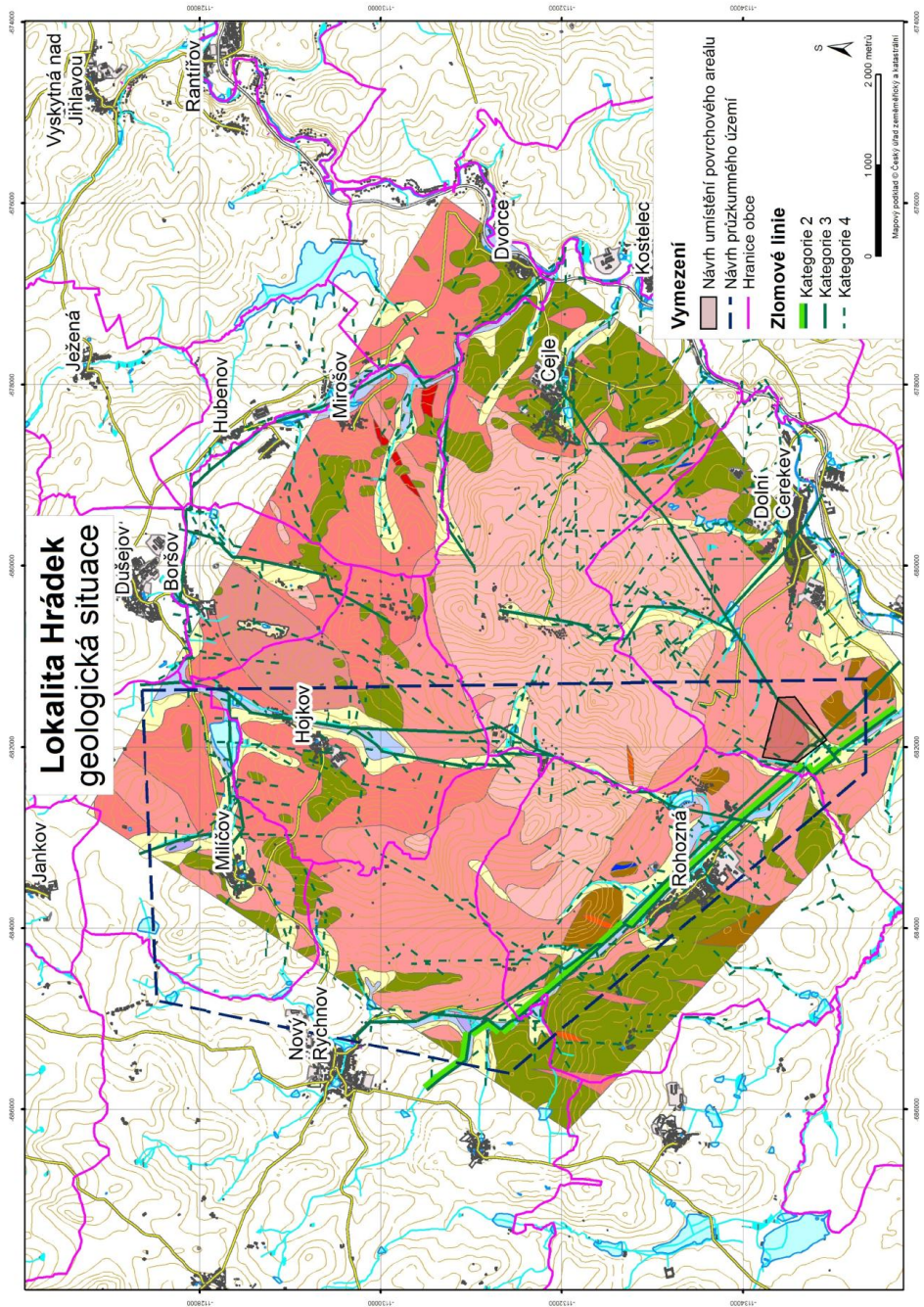
Obr. 4. Lokalita Březový potok. Zdroj: SÚRAO.



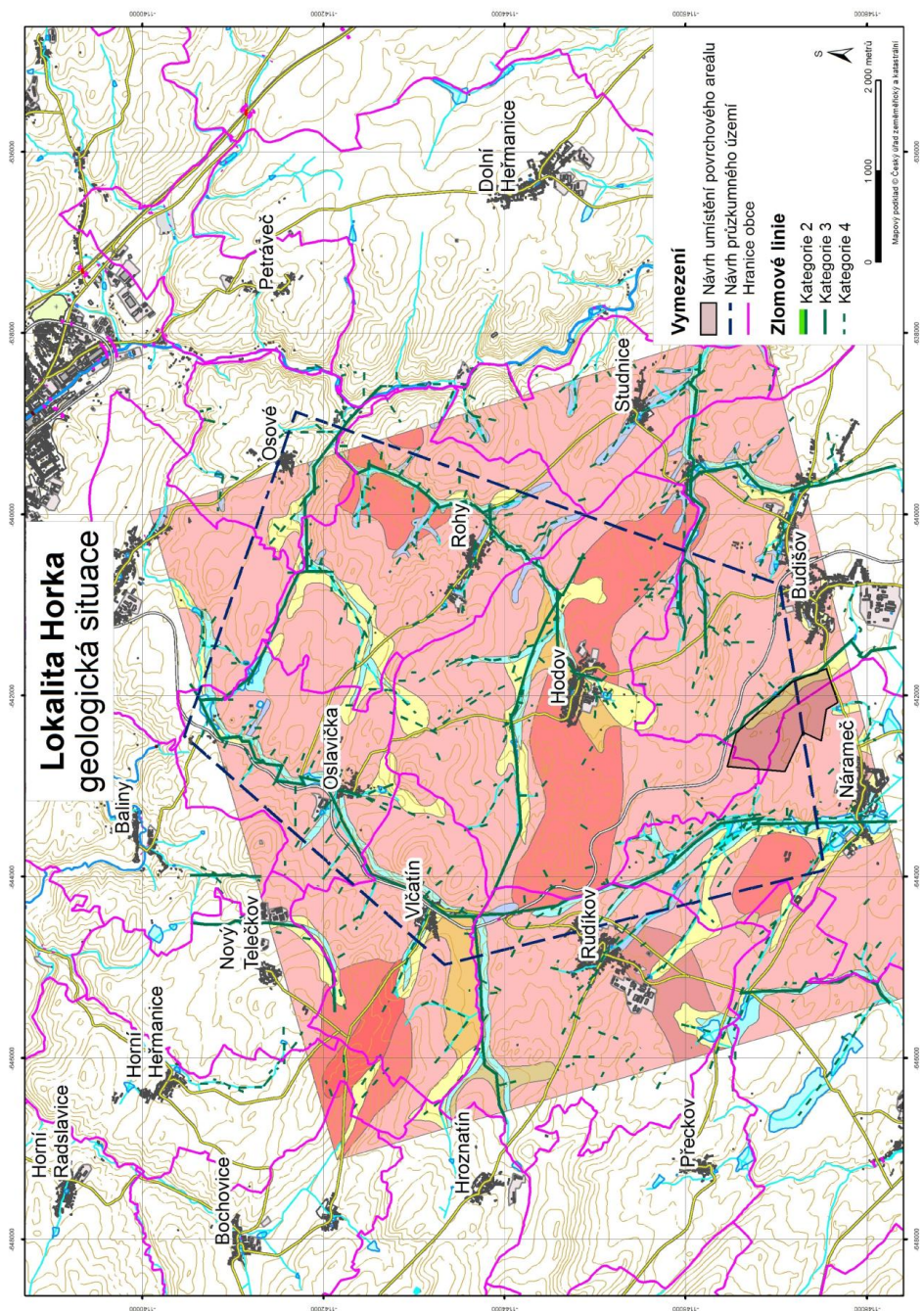
Obr. 5. Lokalita Magdalena. Zdroj: SÚRAO.



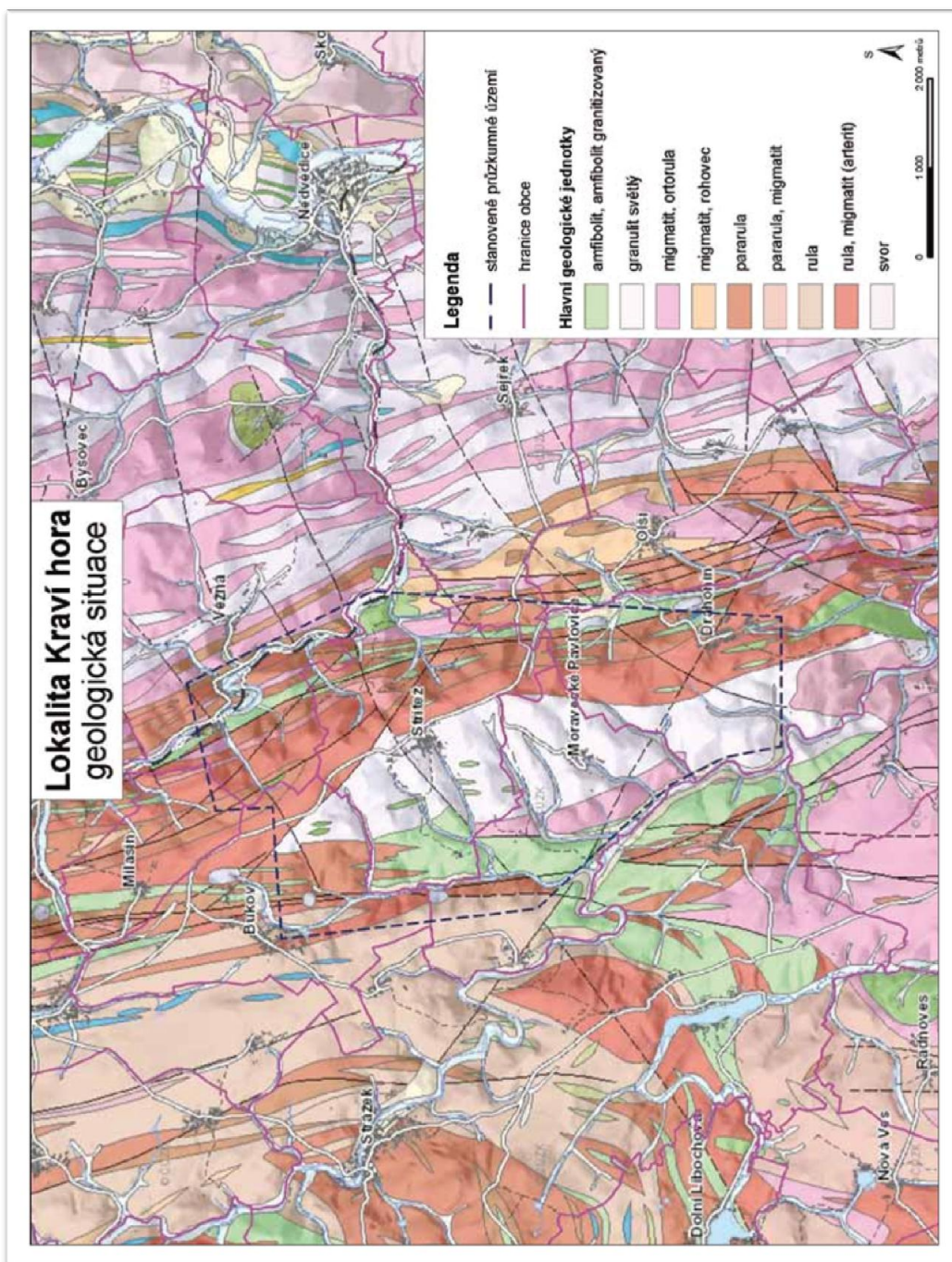
Obr. 6. Lokalita Čihadlo. Zdroj: SÚRAO.



Obr. 7. Lokalita Hrádek. Zdroj: SÚRAO.



Obr. 8. Lokalita Horka. Zdroj: SÚRAO.



Obr. 9. Lokalita Kraví hora. Zdroj: SÚRAO.

2.3 Aktuální situace budování hlubinných úložišť ve světě

První zemí na světě, která již začala s reálnou výstavbou hlubinného úložiště pro vysokoaktivní odpady, je **Finsko**. Jako konečná lokalita byla v roce 1999 navržena oblast Olkiluoto, což bylo schváleno vládou v roce 2000 a ratifikováno parlamentem v roce 2001. Budování začalo v roce 2004 zahájením výstavby podzemní laboratoře ONKALO (Okko & Rautjärvi 2004; SÚRAO 2012d). V roce 2012 bylo vydáno stavební povolení na výstavbu samotného úložiště, následovat by mělo povolení k provozu v roce 2020 a provoz by měl být zahájen v roce 2022 (SÚRAO 2014).

Ve **Švédsku** začali vhodné horninové prostředí hledat před více než 30 lety. V letech 1977 až 1985 byly vytipovány první vhodné lokality, ale výběr finální lokality Forsmark (v municipalitě Östhammar) se realizoval až v roce 2011. V současné době probíhají administrativní procesy potřebné k zahájení výstavby úložiště a mezitím se neustále pracuje na výzkumech v podzemní laboratoři Äspö. Vlastní výstavba hlubinného úložiště by měla začít v roce 2019 a v provozu by mělo být od roku 2029 do roku 2085 (SÚRAO 2013c).

Ve **Švýcarsku** došla v roce 2006 vláda k závěru, že vybudování hlubinného úložiště na jejich území je realizovatelné. Vytipovány byly tři lokality, všechny se nacházejí v opalinových jílech. Od roku 2011 probíhá v daných lokalitách upřesňování projektových řešení a jejich vzájemné srovnávání (SÚRAO 2013c). Hlubinné úložiště by mělo být v provozu od roku 2040 (SÚRAO 2014).

Francie schválila hlubinné úložiště jakožto osvědčený způsob naložení s radioaktivním odpadem v roce 2006 a v roce 2017 by měla být schválena licence pro jeho vybudování. Výstavba hlubinného úložiště Cigéo (poblíž Bure, východně od Paříže v oblasti Meuse/Haute-Marne) by měla být započata v roce 2020 a pilotní fáze ukládání odpadů by mohla být zahájena v roce 2025.

V dalších evropských zemích jako jsou **Německo**, **Maďarsko**, **Belgie** či **Velká Británie** aktuálně probíhá vyhledávání vhodné lokality pro výstavbu hlubinného úložiště.

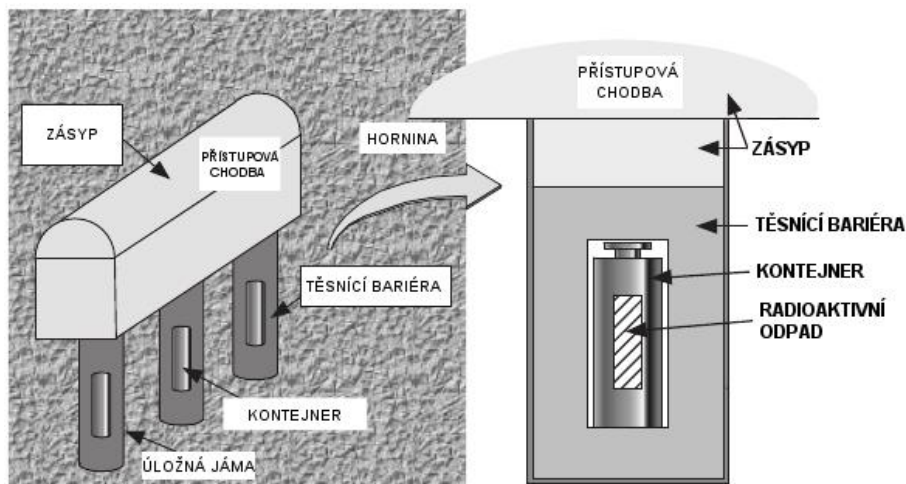
Velmi slibný a mnohokrát publikovaný projekt hlubinného úložiště probíhal ve **Spojených státech amerických**. Budován byl v Nevadě v oblasti Yucca Mountain v tuftických horninách, nicméně v roce 2010 politickým rozhodnutím vlády skončilo jeho financování, a to nehladě na proinvestovaných 12 miliard dolarů. Tímto rozhodnutím se celý program hlubinného úložiště ve Spojených státech amerických vrátil do fáze vyhledávání vhodného řešení otázky vysokoaktivních odpadů produkovaných jejich jadernými elektrárnami a jediné permanentní úložiště v provozu pro radioaktivní odpad (transurany) pocházející zejména z vývoje zbraňových systémů zůstává v solných formacích v Novém Mexiku. Politický boj o financování, zachování

licenci a úložiště v Yucca Mountain jako takového probíhá do dnešních dní s nejistým výsledkem (Garvey 2012).

2.4 Multibariérový systém

2.4.1 Obecná charakteristika

Základním pilířem bezpečnosti hlubinného úložiště je její mnohonásobné zajištění na sobě nezávislými prvky a to proti veškerým myslitelným událostem, které by tuto bezpečnost mohly v průběhu času ohrozit. Maximálního možného zabezpečení úložiště tak, aby nebylo závislé pouze na výkonnosti jedné bariéry, je dosaženo použitím takzvaného multibariérového systému (Horseman & McEwen 1996; Nair & Krishnamoorthy 1996; Johnson et al. 2002; Andersson & Skagius 2006; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009; Dohrmann, Kaufhold & Lundqvist 2013).



Obr. 10. Multibariérový systém. Podle: (Komine 2004).

Jedná se o systém založený na kombinaci inženýrských a přírodních bariér (Sasaki et al. 1992; Pacovský 2003b; European 2004; Villar et al. 2005; Chapman 2006; Vahlund, Andersson & Löfgren 2006; Plötze et al. 2007; Yang et al. 2007; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009), izolující odpad v hlubinném úložišti od okolní biosféry (obr. 10).

Přírodní bariérou je horninový masiv, ve kterém je úložiště vybudováno a který musí dlouhodobě splňovat požadavky, jakými je stabilita (mechanická/geologická i geochemická), minimální porušenost a minimální proudění podzemních vod. Mezi inženýrské bariéry patří samotná forma odpadu, kontejner, těsnící materiál v okolí kontejneru (buffer) a zásepový materiál pro utěsnění velkých manipulačních prostor, tunelů a šachet (backfill) (Pacovský 2003b; Keto et al. 2009; Pusch & Weston 2012).

2.4.2 Přírodní bariéra

Vhodné fyzikální a chemické vlastnosti horninového celku by měly minimalizovat případnou migraci uniklých radionuklidů a zároveň umožnit bezpečné vybudování a provozování úložiště. Hlavním kritériem pro výběr vhodné lokality je její dlouhodobá stabilita s podmínkami neměnnými ideálně po miliony let, kterou tedy neovlivňují rušivé vlivy jako sopečná činnost, zemětřesení, promrzání, eroze a podobné (Chapman 2006). Hornina by také měla mít příznivé hydrogeologické vlastnosti, tedy být maximálně nepropustná, neporušená puklinami a zlomy a vody v ní přítomné by se průkazně neměly míchat s těmi povrchovými (Metz, Kienzler & Schüssler 2003; Chapman 2006). A samozřejmě je zde požadavek i na lokalitu nezajímavou z hlediska přítomnosti ložisek surovin, jejichž průzkum budoucími generacemi by mohl vést k náhodnému narušení úložiště (NAGRA 2002; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

2.4.3 Forma odpadu

Kapalné vysokoaktivní odpady jsou v mnoha zemích upravovány vitrifikací (Libourel et al. 2011), kdy se k odpadu přidávají sklotvorné přísady a při teplotě 1 200 °C se běžnou sklářskou technikou vytaví křemičitanové nebo borokřemičitanové sklo. Testují se i fosfátosilikáty či nefelin-syenitová skla (Miller et al. 2000). Takto upravené vysokoaktivní odpady mají vysokou odolnost vůči vyluhování vodou, potřebnou pevnost a dobrou tepelnou vodivost. Pro ještě lepší tepelnou vodivost se zkoušejí kapky skla obalovat roztaveným olovem nebo hliníkem (Dufková 2003). Vitřifikovaný odpad se poté ukládá do kovových kontejnerů (Miller et al. 2000).

Vyhořelé jaderné palivo se bude pravděpodobně ukládat do kombinovaných kontejnerů přímo v takové podobě, v jaké se vyjme z reaktoru, tedy ve formě keramických tablet oxidu uraničitého (pelet UO_2) umístěných v palivových proutcích vyrobených ze slitin zirkonu (bariéra proti úniku štěpných produktů) (SÚRAO 2013b). Několik těchto proutků je pak svařeno dohromady tak, že vytvoří palivovou kazetu (Dufková 2003; European 2004; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

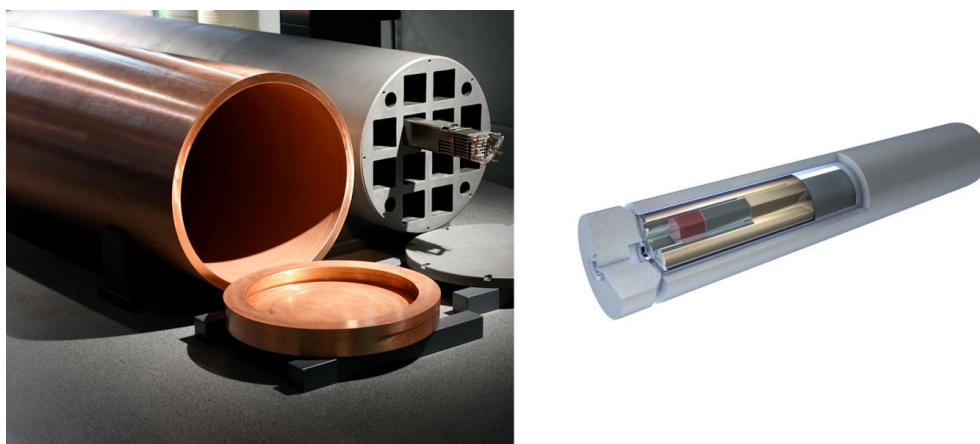
Po vyjmutí z reaktoru je palivo nejprve přibližně 6 let skladováno v chladícím bazénu s vodou přímo v reaktorové hale. Poté je přemístěno do suchého skladu, kde je uchováváno ve skladovacích kontejnerech CASTOR (SÚRAO 2013b). Obvyklá doba skladování vyhořelého jaderného paliva před jeho zchladnutím na požadovanou teplotu a konečným uložením je několik desítek let (Horseman & McEwen 1996).

Předpokládá se, že do úložiště se budou instalovat kontejnery o teplotě maximálně 90 °C, jelikož teplota vyšší by mohla mít negativní dopad na požadované vlastnosti bentonitové těsnicí bariéry (Banwart, Wikberg & Olsson 1997; Wersin, Johnson & McKinley 2007; Pusch, Kasbohm & Thao 2010). Během experimentů ve světě nebyly zaznamenány žádné významné změny hydraulických a mechanických vlastností

bentonitu při teplotách do 120 °C ve vlhkém prostředí, v suchém prostředí je bentonit stabilní až do 350 °C (Wersin, Johnson & McKinley 2007).

2.4.4 Kontejner

Kontejnery pro uskladnění kazet s vyhořelým jaderným palivem jsou vyráběny z nerezové oceli, mědi, železa, titanu a niklu (European 2004). Současný referenční projekt SÚRAO pracuje s kontejnerem ocelovým (SÚRAO 1999). Vzhledem k tomu, že každý materiál má různé výhody a nevýhody, přistoupily některé země (Švédsko, Finsko, Kanada) k návrhu kontejneru, v němž jsou tyto materiály kombinovány (obr. 11). Český koncept prozatím teoreticky pracuje s použitím kontejneru z nerezové oceli (obr. 11), který v současné době prochází intenzivními zkouškami.



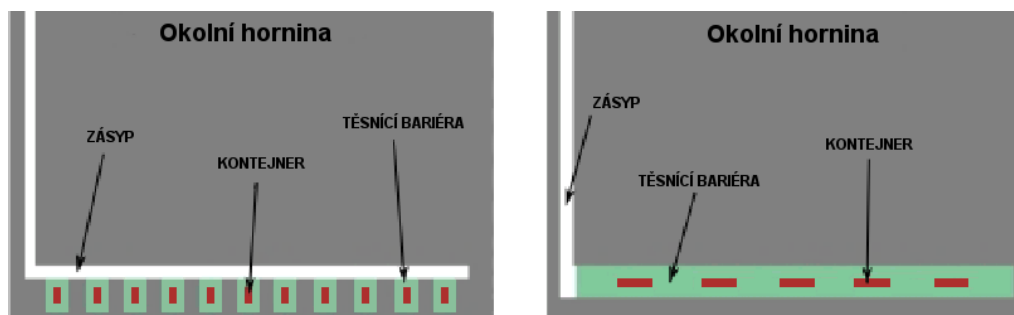
Obr. 11. Kontejner na vyhořelé jaderné palivo, kombinace nerezové oceli a mědi (vlevo) a kontejner z nerezové oceli (vpravo). Zdroj: Posiva, SÚRAO.

Při návrhu konstrukce kontejneru hraje nejdůležitější roli hledisko bezpečnosti a co nejdělsí životnosti. Ocelová vrstva je odolná proti mechanickému namáhání a měděná zejména proti korozivním vlivům. Zajistit co nejdělsí životnost kontejneru znamená zejména co nejvíce oddálit a zpomalit právě jeho korozi (King 1995). Do dnešního dne bylo nasbíráno a vyhodnoceno mnoho dat z experimentů i přírodních analogů o vynikající stabilitě mědi právě v podmínkách redukčního prostředí nasyceného vodou, jaké lze očekávat v prostorách úložišť (Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

V současné době existují dva základní koncepty uložení kontejneru v úložišti, a to vertikální a horizontální (Pusch & Svemar 1993; Gribi et al. 2007; Posiva 2008; Smith et al. 2008; SKB 2010); obr. 12. Vertikální koncept je systém úložných prostor, které jsou od sebe vzdálené natolik, že se jednotlivé kontejnery nebudou vzájemně tepelně ovlivňovat. Průměr a hloubka každého dílčího prostoru závisí na velikosti kontejneru a od toho se dále odvozuje i potřebná tloušťka těsnící bariéry v podobě lisovaných bentonitových bloků. Úložný prostor je poté většinou zatěsněn betonem a horizontální

přístupový tunel se vyplní zásypem. Tento takzvaný švédský koncept označovaný jako KBS-3V (zkratka slova *kärnbränslesäkerhet*, které volně přeloženo znamená *bezpečnost jaderného paliva*) (Ericsson 1999; Pusch & Weston 2012) přejímá pro vybudování svého hlubinného úložiště Česká republika.

Při použití druhého konceptu se kontejnery umísťují v horizontální poloze přímo do chodeb, kde jsou obklopeny těsnicí bariérou a přístupový tunel se opět vyplní zásypem.



Obr. 12. Vertikální KBS-3V (vlevo) a horizontální KBS-3H (vpravo) koncept uložení kontejneru v hlubinném úložišti jaderného odpadu (podle: (Adamcová 2006)).

Obecně se o použití vertikálního konceptu uvažuje v granitických horninách, zatímco o použití horizontálního v horninách sedimentárních (Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

2.4.5 Těsnicí bariéra

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 (Arcos, Bruno & Karnland 2003).

Základní funkce těsnicí bariéry lze obecně rozdělit na izolační a retardační (Savage, Lind & Arthur 1999). 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, pomoci odvádět teplo pocházející z chladnoucího kontejneru a zajistit dlouhodobou odolnost vůči chemickým změnám. Dále by těsnicí bariéra neměla ohrozit schopnost kontejneru a horniny vykonávat jejich požadované funkce a měla by vzhledem ke schopnosti plastického přetváření 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 přeměnám po dlouhou dobu (chemická inertnost vůči kontejneru) a propustnost pro

unikající plyny (Vieno 2000; Mallants, Marivoet & Sillen 2001; Kamei et al. 2005; Plötze et al. 2007; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

Propustnost těsnící bariéry se zvyšuje s její klesající objemovou hmotností, což má vliv na množství procházejících látek touto bariérou. To vede ke zvýšení rizika předčasné koroze kontejneru a jeho selhání, které nakonec povede k migraci radionuklidů těsnící zónou dále do okolí. Pokud objemová hmotnost klesne pod $1\,800\text{ kg/m}^3$, zvyšuje se riziko nárůstu mikrobiální aktivity v těsnící bariéře (Miller & Marcos 2007). To by opět mohlo vést ke zvýšenému riziku předčasné koroze kontejneru a selhání jeho izolační funkce. Také mechanická odolnost klesá s tím, jak se snižuje objemová hmotnost těsnící bariéry, což může vést k pohybům kontejneru. Menší pohyby by ovšem těsnící bariéra měla umět kompenzovat (Keto et al. 2009).

Za nejvhodnější materiál pro těsnící bariéru je považován vysoce kvalitní bentonit (viz kapitola 2.6). Vybrán byl v první řadě na základě přírodních analogů (viz kapitola 2.7) a posléze s ohledem na rozsáhlé zkoušky a studie zaměřené na požadované vlastnosti těsnící bariéry (viz kapitola 4.3).

2.4.6 Zásyp

Zásypový materiál by měl udržet kontejner a těsnící bentonitové bloky v úložném prostoru, zabránit proudění podzemní vody a transportu radionuklidů v chodbách, přispívat ke stabilitě chodeb a neměl by chemicky interagovat s ostatními bariérami (Vieno 2000; Gunnarsson et al. 2004; Gunnarsson et al. 2006; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009).

Za nejvhodnější materiál pro zásyp byla nejdříve považována směs bentonitu, písku a horniny (granitové drti), později se uvažovalo o směsi bentonitu a písku, ale byl zde problém s její dokonalou homogenizací (Börgesson, Johannesson & Gunnarsson 2003; Gunnarsson et al. 2004; Keto 2004). Při použití směsi bentonitu s pískem se vytvářejí oddělené zóny písku a zóny bentonitu. Zóny písku jsou predisponovanými místy, kterými může snadno proudit podzemní voda. Takovéto nehomogenity by velmi negativně ovlivnily většinu požadovaných vlastností zásypu.

V České republice se uvažuje o tom, že jako zásyp by bylo možno využít montmorillonitické jíly (Přikryl et al. 2003). I když jejich geotechnické vlastnosti nejsou plně srovnatelné s bentonitem, pro zásyp by byly dostačující a navíc použití tohoto materiálu místo bentonitu by významně snížilo náklady na výstavbu úložiště.

Nejnovější výzkumy počítají se zásypem nikoliv ve formě pouhého zhutnělého materiálu, ale kompaktních bloků a peletů, kterými se vytěsní manipulační prostory tak, aby jejich maximální nevyplněný objem po homogenizaci nepředstavoval více jak 2 %, přičemž jeho bobtnací tlak by měl být větší než 0,2 MPa a hydraulická vodivost menší než 10^{-10} m/s (Keto et al. 2009; Autio et al. 2013). Speciální přístup je potom

nutno použít pro zásyp obklopující těsnicí bariéru a kontejner s ohledem na jejich možnou interakci (stlačení zásypu způsobené bobtnáním těsnicí bariéry by nemělo být tak velké, aby objemová hmotnost těsnicí bariéry u kontejneru klesla pod $1\,950\text{ kg/m}^3$ (Gunnarsson et al. 2006)). Jelikož bentonit těsnicí bariéry bude mít vyšší bobtnací tlak než ten v zásypu, dá se předpokládat, že materiál těsnicí bariéry bude až do ustavení mechanické rovnováhy pronikat do prostoru chodby (Keto et al. 2009).

2.5 Předpokládané děje v úložišti

Po určité době monitorování úložiště se předpokládá jeho celkové uzavření, zasypání manipulačních prostor a pasivní bezpečné fungování. Pasivní zejména z toho důvodu, že nelze předpokládat, že se informace o existenci a umístění úložiště podaří zachovat po nutnou dobu, tedy sto tisíc let. Vždy pak bude existovat riziko, že budoucí generace v rámci například surovinového průzkumu nešťastnou náhodou úložiště naruší. Nicméně tato pravděpodobnost byla vyhodnocena jako malá, zejména proto, že bude vybudováno v lokalitě bez nalezišť zajímavých surovin, geotermálních zdrojů či zásobáren pitné vody (Mallants, Marivoet & Sillen 2001; NAGRA 2002; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009). Na všechny ostatní případy nehod a porušení lokality by mělo být úložiště připraveno. Jeho pasivní ochrana zajistí, aby nedošlo k úniku radionuklidů a ohrožení biosféry.

Podle Pacovského (2003b) 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, kdy dojde k mobilizaci a difúzi radionuklidů, nejprve přes bentonitovou bariéru a poté do okolní horniny).

Podrobnější a komplexnější popis předpokládaného vývoje dějů v úložišti je možné nalézt v kanadské zprávě o bezpečnosti hlubinných úložišť (Garisto, Kempe & Gierszewski 2009) a také v práci Pusche (2006). Autoři zde na rozdíl od Pacovského (2003b) nepředpokládají kompletní korozi kontejneru a jeho úplný rozpad.

V první etapě (0–100 let) bude úložiště naplněno, uzavřeno a aktivně monitorováno. Radioaktivita odpadu klesne desetkrát a teplota čtyřikrát. Úložiště bude zatíženo maximální teplotou a to kolem 100 °C na vnějším rozhraní kontejneru, v důsledku čehož dojde k rychlé dehydrataci a následně k popraskání těsnicí bariéry v jeho okolí (v bezprostřední blízkosti kontejneru klesne obsah vlhkosti v těsnicí bariéře z 8 až 10 % na 1 až 3 %) a nahromadění vlhkosti na rozhraní těsnicí bariéry a horniny (v místě kontaktu těsnicí bariéry s okolní horninou vlhkost naopak vzroste z 8 až 10 % na 15 až 20 %). Spojení mezi jednotlivými bloky bentonitu se mohou začít rozšiřovat. Měděná vrstva kontejneru zareaguje s kyslíkem z těsnicí bariéry a vznikne slabá korozní vrstva. Dojde k vysrážení minerálních solí z těsnicí bariéry a úhynu či latenci mikrobů. 30 let po uložení kontejneru klesne jeho teplota přibližně o 10 až 20 %, tedy

z původních 90 °C na 80 °C. Teplota kontejneru po 50 letech klesne o dalších 20 až 30 °C.

Ve druhé etapě (100–1 000 let) se podzemní voda dostane do prostor úložiště až k těsnicí bariéře. Ta se postupně saturuje a značně tak vzroste bobtnací tlak. V důsledku vysoké bobtnavosti začne bentonit samovyhojovat všechny primární i sekundární pukliny a mezery a vznikne tak jednolitá obálka kolem kontejneru. Celá těsnicí bariéra by měla být kompletně saturovaná vodou přibližně během 5 až 10 let. Materiál kontejneru bude značně mechanicky namáhán tlakem těsnicí bariéry. Měděný plášť se tím zatlačí do ocelového, který je proti takovému namáhání více odolný a měl by tuto zátěž vydržet v téměř nezměněném tvaru a nadále tak chránit radioaktivní obsah kontejneru. Na konci tohoto období bude celý systém zcela saturovaný a bude ustaveno anaerobní prostředí.

Ve třetí etapě (1 000–10 000 let) klesne teplota v oblasti úložiště na 60 °C a v okolí několika stovek metrů na 30 až 50 °C. Z důvodu anaerobního prostředí neprobíhá další koroze kontejneru. Na horninovém rozhraní a v zásypu mohou žít anaerobní bakterie. V následné etapě (10 000–100 000 let) klesne teplota úložiště na úroveň okolí (12 až 19 °C v závislosti na umístění a hloubce).

Poslední etapa (100 000–1 000 000 let) představuje konec nebezpečnosti uloženého materiálu, smíchání pórových vod z oblasti úložiště s okolní podzemní vodou a přeměny sodného montmorillonitu na jeho další varianty (Ca, Mg, Fe) bez změny bobtnacích vlastností. Vzhledem k nízkým teplotám a koncentracím draselných iontů se nepředpokládá rozsáhlá illitizace.

Je na místě zmínit, že v několika málo posledních letech se objevují návrhy na takovou konstrukci úložiště, která umožní jeho znovuotevření a opětovné zpřístupnění kontejnerů s vysokoaktivním odpadem v případě, že by byl objeven způsob, jak ho bezezbytku přepracovat (Pacovský & Vašíček 2009; Vašíček & Svoboda 2009; Vašíček & Svoboda 2011). S takovou variantou úložiště se již nyní předběžně počítá například ve Francii (SÚRAO 2012e). Zda ovšem opravdu bude pasivní koncept překonán je otázkou mnohaletých budoucích výzkumů a simulací.

2.6 Bentonit

2.6.1 Základní definice

Jedná se o jílovou horninu se značnou sorpční kapacitou, velkou schopností vyměňovat ionty, významnou bobtnací kapacitou a plasticitou (Konta 1983; Franče 1992; Elzea & Murray 1994; Kendall 1996; Pusch 2006; Dohrmann, Kaufhold & Lundqvist 2013), tedy s vlastnostmi, které jsou nutné pro fungování bentonitu jakožto bariéry v hlubinném úložišti. Tyto vlastnosti bentonitu dává jeho hlavní minerál montmorillonit ze skupiny smektitu (Konta 1983; Franče 1992; Wersin, Johnson & McKinley 2007).

2.6.2 Vznik

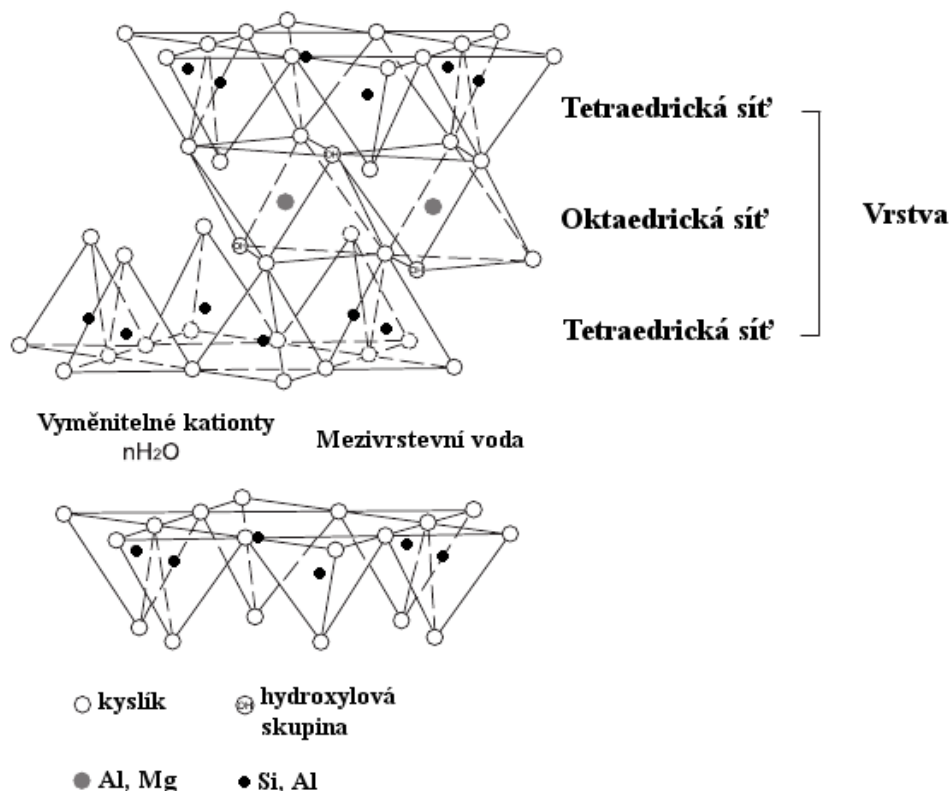
Bentonit je hornina, která vznikla argilitizací křemičitých efuziv in situ, zejména dacitů, ryolitů a jejich pyroklastik (Petránek 1963; Konta 1983; Allen & Wood 1988; Elzea & Murray 1994; Harben & Kužvart 1996; Weiss & Kužvart 2005). Argilitizace mohla proběhnout v alkalickém mořském nebo jezerním prostředí 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; Kužvart 1992). Ve všech případech je vznik montmorillonitu vázán na alkalické prostředí, pomalé vyluhování tufu a přítomnost hořčíku. Rychlé vyluhování matečné horniny vede nakonec ke vzniku kaolinitu, vyšší koncentrace draslíku ke vzniku illitu či smíšených struktur illitu a montmorillonitu (Weiss & Kužvart 2005; Galán 2006).

2.6.3 Složení

Bentonit je hornina složená převážně z minerálů ze skupiny smektitu (montmorillonit, beidellit, nontronit, volkonskoit, saponit, hektorit a stevensit (Weiss & Kužvart 2005; Murray 2007)). Právě tyto minerály dávají bentonitům jejich unikátní fyzikálně-chemické vlastnosti. Nejběžnějším z nich je montmorillonit. Jeho základní strukturní jednotku, vrstvu, tvoří dvě tetraedrické a jedna oktaedrická síť, které jsou spojeny pomocí molekul kyslíku. V centrálních pozicích oktaedrů se nachází hliník, který může být částečně substituován, nejčastěji hořčíkem. Centrálním kationtem tetraedrů je křemík, který může být také částečně substituován, hliníkem. Prostor mezi dvěma vrstvami se nazývá mezivrství (obr. 13).

Další minerály, které se běžně vyskytují v bentonitech, lze rozdělit do třech skupin na minerály vulkanického původu pocházející z matečné horniny (kaolinit, illit, relikt živců, pyroxeny, biotit, křemen, zirkon), sekundární minerály vzniklé diagenézou a zvětráváním (kaolinit, illit, sádrovec, karbonáty, zeolity, opál, cristobalit) a minerály v podobě detritického materiálu. Z těchto minerálů bývá zastoupen především pyrit,

apatit, magnetit a nealterovaná vulkanická skla (Zorkovský 1972; Elzea & Murray 1994; Harben & Kužvart 1996).



Obr. 13. Struktura smektitu. Podle: (Komine 2004).

2.6.4 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti

Jednou z nejdůležitějších charakteristik montmorillonitu (potažmo bentonitu) je schopnost vyměňovat s okolím kationty z mezivrství (tzv. kationtová výměnná kapacita). Kvůli substituci, ke které často dochází v oktaedrech (omezeně i v tetraedrech), vzniká na vrstvě negativní náboj. Ten je kompenzován kationty přítomnými právě v mezivrství (Elzea & Murray 1994; Murray 1999; Thomas et al. 1999; Bradbury & Baeyens 2003; Weiss & Kužvart 2005; Brigatti, Galan & Theng 2006; Murray 2007). Pokud je hlavním vyměnitelným kationtem sodík, pak se jedná o Na–montmorillonit, pokud vápník, pak Ca–montmorillonit. Dále je náboj kompenzován kationty jako je Mg²⁺, Fe²⁺, K⁺ a Li⁺. V mezivrství montmorillonitu se nachází i vrstvy vody, jejíž molekuly vytvářejí hydratační obaly kationtů (jedna vrstva vody pro sodný kationt, dvě vrstvy pro vápník či hořčík) (Komine 2004; Weiss & Kužvart 2005; Murray 2007). Právě kvůli možnosti vyměňovat s okolím kationty

z mezivrství má bentonit schopnost zachytit případné uniklé radionuklidy z kontejneru v hlubinném úložišti.

Další velmi důležitou fyzikálně-chemickou vlastností bentonitů je schopnost přijímat do mezivrství vodu – bobtnání, nízká hydraulická vodivost, propustnost, bobtnací tlak a další. Předpokládá se, že tato vlastnost bentonitové bariéry zabrání předčasnému průniku vody ke kontejneru a naopak vzniklý bobtnací tlak vyhojí případné poruchy, které v těsnící bariéře mohou vzniknout působením tepla z kontejneru. Bobtnací schopnost bentonitu je jedním z hledisek, podle kterých lze bentonity dělit. Bentonity obsahující montmorillonit, který má v mezivrství jako dominantní kationt Na^+ (typ Wyoming), jsou svými bobtnacími schopnostmi výjimečné. Bentonity s $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ v mezivrství montmorillonitu bobtnají méně a s převažujícím Ca^{2+} nejméně (Elzea & Murray 1994; Murray 2007). Ca/Mg bentonity lze technologicky upravit tzv. sodnou aktivací (Konta 1983; Franče 1992), ale bobtnací schopnosti aktivovaných bentonitů stále nedosáhnou takové hodnoty jako u Na bentonitu. Přesto, vzhledem k tomu, že se na území České republiky nachází velké zásoby právě Ca/Mg bentonitu, lze při stavě hlubinného úložiště počítat s jeho využitím.

V prostoru hlubinného úložiště může dojít k procesům, které naruší strukturu montmorillonitu a tím i jeho pozitivní vlastnosti a požadované schopnosti. Materiál těsnící bariéry tam bude vystaven mimo jiné vlivům tepelným, mikrobiálním, vlhkostním a tlakovým, interakci s fluidy, transportu látek a to vše může jeho fyzikálně-chemické vlastnosti ovlivnit (Montes-H et al. 2005).

2.6.5 Ložiska

Za světový standard bentonitu pro těsnící a zásypové bariéry hlubinných úložišť radioaktivních odpadů je považována surovina z ložisek těžných v USA. Bentonit nese označení MX 80 a jedná se o sodný bentonit typu Wyoming. Těží se ve třech hlavních oblastech vedoucích napříč státy Wyoming, Montana a Jižní Dakota. Ložiska se začala tvořit během křídly z vulkanického popela uloženého na mořském dně, kde došlo k jeho obohacení sodíkem (Elzea & Murray 1990; Thorson 1997). V České republice se nenachází žádné ložisko tohoto typu bentonitu. Samozřejmě by z hlediska vlastností bentonitu MX 80 bylo nejvhodnější právě jeho použití jako těsnící bariéry, nicméně je nutno zohlednit i ekonomičnost výstavby hlubinného úložiště a dovoz potřebného množství bentonitu do Evropy je zcela nereálný. Proto je nutné najít vhodnou alternativu s dobrou dostupností a potřebnou kvalitou (POSIVA 2006).

Naprostá většina ložisek i zásob bentonitu je v České republice soustředěna v oblasti Doupovských hor (Kadaňsko, Podbořansko a Karlovarsko) a Českého středohoří (Franče 1992; Weiss & Kužvart 2005). Ložiska bentonitů mají tvar plochých čoček a vrstev, obvykle několik metrů mocných, avšak hydrotermálně vzniklé bentonity mívají tvar nepravidelný (Konta 1983).

Oblast ložiska Rokle, ze kterého pochází materiál pro experimenty popsané v této práci, leží v severovýchodní okrajové části doupovského stratovulkánu, který vznikl terciérní vulkanickou činností (Konta 1986). Bentonit zde vznikl argilitizací augiticko-biotitických tufů, tufitů a tufitických jílovců, náležejících vulkanogennímu souvrství Doupovských hor. V bentonitech jsou drobné čočky uhelných jíílů a sladkovodních tufitických vápenců. Ve východní části ložiska se vyskytují vulkanogenní aglomeráty a konglomeráty a v jižní části ložiska jsou dva čedičové výlevy. Ložisko je do hloubky ohraničeno nepravidelně. Kvalitativně je bentonit hodnocen pro slévárenské účely a z bilančních zásob je více než 60 % aktivovatelných (Franče 1992; Křelina 1992). Ložisko se těží od roku 1988.

Kromě velkých zásob bentonitů má Česká republika i nemalé množství ložisek montmorillonitických jíílů. Jedná se o horniny vzniklé přeplavením bentonitů (Weiss & Kužvart 2005), 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 těsnicí bariéra, ale má dostatečně dobré vlastnosti, aby mohl být využit jako zásyp, což bylo ověřeno řadou laboratorních zkoušek (Přikryl et al. 2003; POSIVA 2006). Hlavními oblastmi výskytu montmorillonitických jíílů jsou terciérní pánve jihočeské, Chebská a pánev Plzeňská (reliktní terciér). Montmorillonitické jíily se nacházejí také v miocénních sedimentech karpatského neogénu na jižní Moravě (Starý et al. 2005).

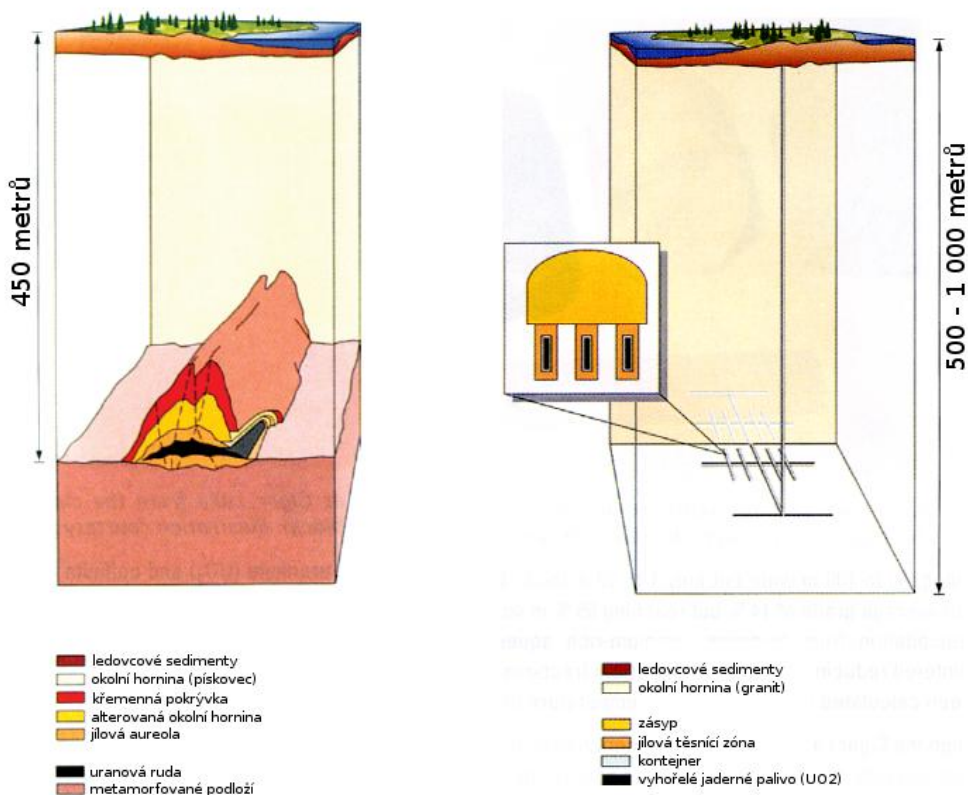
2.7 Přírodní analogy

Na dlouhodobou stabilitu inženýrských bariér lze soudit z mnoha přírodních analogů, nacházejících se po celém světě. Studium těchto analogů poskytuje náhled na procesy simulované v laboratořích rozšířené do mnohem delšího časového horizontu. Naopak u nich nejsou známy přesné výchozí podmínky (na rozdíl od experimentálního výzkumu). Přírodní analogy lze nalézt nejen pro samotné radioaktivní zdroje a jejich bariéry, přirozeně je izolující po miliony let, ale mimo jiné také pro měď a železo (kontejner), cement a beton (zapečetění úložných prostor) či skla (vitřifikovaný odpad).

Jeden z nejznámějších přírodních analogů lze najít na ložisku uranu Oklo v západoafrickém Gabonu (Cowan 1976). Světově unikátní je kvůli tomu, že před dvěma miliardami let prošlo ložisko jaderným štěpením, které skončilo přibližně před milionem let. Celkem se v oblasti nachází patnáct „fosilních“ přírodních nukleárních reaktorů (McKee & Lush 2004; Smellie 2009), obklopených jíilovými minerály illitem a chloritem, které vznikly hydrotermální přeměnou pískovců působením tepla uvolněného ze štěpných reakcí (Miller et al. 2000). Důkazy o tom, jak dokonalým izolátorem byla okolní hornina, přináší štěpné produkty, které se nikdy nedostaly

daleko od místa svého vzniku. Například novotvořené plutonium se za dvě miliardy let přemístilo o méně než tři metry z místa původu.

Další velmi známý přírodní analog se nachází v Kanadě pod dnem jezera Cigar (Cramer & Smellie 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 (Miller et al. 2000). Bezpečnou izolaci od okolí umožnila vrstva jílu a podzemní voda s nízkým obsahem kyslíku. Ačkoliv je vzhledem k jeho velké podobnosti s plánovaným úložištěm (obr. 14) tento analog jedním z nejvíce studovaných, jen v provincii Saskatchewan se nachází mnoho dalších velkých a uranem bohatých těles v podobných (McArthur River, McClean Lake, Midwest Lake) nebo odlišných (Cluff Lake, Rabbit Lake, Beaverlodge, Gunnar atd.) geologických podmínkách a ze všech je možné soudit na dlouhodobou stabilitu uranu a produktů jeho rozpadových řad za vhodných okolních podmínek (McKee & Lush 2004).



Obr. 14. Přírodní analog Cigar Lake, Kanada. Upraveno podle (Miller et al. 2000).

I v České republice se nachází přírodní analog hlubinného úložiště – Ruprechtov (obr. 15). Lokalita je součástí Sokolovské pánve, ve které jsou charakteristické

výskyty uranové mineralizace ve vrstvách třetihorních sedimentů (Noseck et al. 2012). V okolí pánve se nacházejí granitické horniny, v jejichž horních polohách došlo během miocénu (Noseck & Brassler 2006) po překrytí tufitickým materiálem (nyní argilitizován) k rozsáhlé kaolinizaci (Noseck et al. 2009). Díky sedimentům této pánve a jejich dlouhodobé funkci jako bariéry nedošlo k jakémukoliv zjištěnému uvolnění uranu do podzemních vod ani jeho dalšímu transportu do vod povrchových (Noseck et al. 2012). Rozsáhlá studia této lokality pokračují i v dnešních dnech a to zejména za spolupráce se zahraničními vědeckými institucemi.



Obr. 15. Přírodní analog Ruprechtov (podle (Noseck et al. 2012)).

Po celém světě byl studován nespočet dalších analogů a jen rešerše z těchto výzkumů by vydala na obsáhlou knihu. Některé z těchto lokalit jsou přehledně shrnuty v tabulce 2, pro jejíž vytvoření byla data čerpána z následujících pramenů: Ildefonse et al. 1990; Sasaki et al. 1992; Cramer & Smellie 1994; Allard & Muller 1998; Pusch, Takase & Benbow 1998; Cramer, McMurry & Vilks 1999; Miller et al. 2000; Milodowski, Styles & Hards 2000; Pérez del Villar et al. 2002; McKee & Lush 2004; Kamei et al. 2005; Kolaříková et al. 2005; Allard, Calas & Ildefonse 2007; Wersin, Johnson & McKinley 2007; Garisto, Kempe & Gierszewski 2009; Smellie 2009; Pelayo et al. 2011 a Noseck et al. 2012.

Tab. 2. Přehledová tabulka vybraných přírodních analogů.

PŘÍRODNÍ ANALOG	PROCESY
Chování UO₂, jeho rozpadových produktů a celého systému	
Ložisko Cigar Lake, Saskatchewan, Kanada	Rozpad jaderného paliva, jeho stabilita v redukčním prostředí, stabilita celého systému.
Ložisko Oklo, Gabon, Afrika	Unik štěpných produktů do okolí.
Ložisko Peña Blanca, Mexiko	Uranové ložisko v tufech, studováno jako analog pro v minulosti intenzivně plánované úložiště Yucca Mountain v Nevadě.
Ložisko Pocos de Caldas, Brazílie	Studium migrace uranu v tropických podmínkách s vysokým podílem srážek v redoxním prostředí.
Ložisko Alligator Rivers, Austrálie	Studium migrace uranu v tropických podmínkách s vysokým podílem srážek v oxidačním prostředí.
Morro de Ferro, Brazílie	Studium analogu chování rádia/plutonia.
Materiály kontejneru – měď a systém měď-železo	
Littleham Cove, Anglie	Stabilita mědi v jílovém prostředí.
Děla z válečné lodě Kronan, Švédsko	Koroze mědi kanónů lodi potopené v roce 1668, které byly uloženy v sedimentech mořského dna.
Hřebíky z pevnosti Inchtuthil, Skotsko	Analog koroze železa. V roce 87 zakopali Římané přes 1 milion železných hřebíků do pětimetrové jámy. Po jejich vykopání v 50. letech minulého století bylo zjištěno, že ačkoliv jejich vnější vrstvy byly silně zkorodované, uvnitř se hřebíky zachovaly v téměř původním stavu.
Materiál těsnících a zásypových bariér - jíly	
Bentonitové ložisko Avonlea, Saskatchewan, Kanada	Chemická, izotopová a mineralogická stabilita bentonitu po dobu více než 75 milionů let.
Kinneulle, Švédsko	Zachování plasticity a příznivých hydraulických vlastností bentonitu i přes jeho částečnou přeměnu na illit.
Les Dunarobba, Itálie	Analog izolačních schopností jílu, pařezy stromů v nich byly konzervovány a zachovány stále ve formě dřeva po 2 miliony let.
Kimberlitová ložiska, Northwest Territories, Kanada	Dřevo díky vrstvám jílu zachováno v takovém stavu, že lze z tohoto 50 milionů let starého materiálu odebírat vzorky pro identifikaci DNA.

Ishiriny, Jabal al Hasawnah, Lybie	Tepelná zátěž bentonitů.
Morrón de Mateo, Cabo de Gata, Španělsko	Geochemická a tepelná zátěž bentonitů, interakce korozních produktů kontejneru a bentonitu.
Nishikubiki, Niigata, Japonsko	Tepelná přeměna bentonitu.
Těsnící a pečecí materiály – cement a beton	
Hadrianova zeď, Velká Británie	Antropogenní analog životnosti a stálosti cementu (2 000 let).
Maqarin, Jordánsko	Působení hyperalkalického prostředí (pH 12–13) na cement/beton.
Transport radioaktivních materiálů a jeho zpomalení	
Uranové těleso Tono, Tokyo, Japonsko	Pohyb uranu tektonicky aktivní zlomovou oblastí.
Jezero Loch Lomond, Skotsko	Pohyb jódu jíly a nezpevněnými sedimenty.
Palmottu, Nummi-Pusula, Finsko	Transport radionuklidů podél zlomů v metamorfovaném horninovém komplexu.
El Berrocal, Toledo, Španělsko	Stabilita, degradace a rozpouštění uranu a jeho pohyb v koloidní formě granitickou horninou a puklinami.
Nopal, Nové Mexiko	Migrace uranu v hydrotermálně přeměněném ložisku. Analog pro úložiště Yucca Mountain.
Coutras, Gironde, Francie	Migrace uranu, vliv povrchových vod.
Mina Fe, Salamanca, Španělsko	Rozpouštění uranu a difúze radionuklidů jíly.
Ruprechtov, Česká republika	Uranové akumulace v jílových sedimentech bohatých na montmorillonit.
Analogy skel - vitifikace	
Vzorky skel z Měsíce.	Devitrifikace.
Polštářové lávy; bazalty ostrova Surtsey; archeologická skla	Rozpouštění a přeměny.
Uranem barvená archeologická skla	Vliv radiace.
Uranem barvená skla z 18. století, Česká republika	Dlouhodobé chování vitifikovaných odpadů.
Sopečná skla z Fuji a Izu-Oshima	Přeměny skel vlivem podzemní vody.

Z dostupných pramenů lze bez zaváhání prohlásit, že dosavadní výsledky výzkumů přírodních analogů podporují současné aktuální koncepty uvažované pro výstavbu hlubinného úložiště.

2.8 Experimentální výzkum ve světě

V řadě zemí Evropy ale i jinde ve světě bylo za účelem zjištění optimálních a nejbezpečnějších postupů pro ukládání vysokoaktivních odpadů zřízeno mnoho podzemních laboratoří. V nich se za různých podmínek hledají, zkoumají a ověřují způsoby bezpečného uložení odpadu po dobu statisíců let. Ve Švýcarsku jsou to horninové laboratoře Grimsel a Mont Terri (Nagra), v Belgii Mol (Hades), ve Švédsku ÄSPÖ (SKB Hard Rock Laboratory), v Německu Asse a Gorleben, ve Francii Bure a v neposlední řadě ve Finsku Olkiluoto. Kanadská laboratoř Whiteshell (AECL, Underground Research Laboratory) a podzemní výzkumné středisko v Yucca Mountain (USA) byly oficiálně uzavřeny v roce 2010. Experimenty prováděné v těchto podzemních laboratořích mohou hodně napovědět o tom, jaké procesy budou probíhat v reálném úložišti, a také pomohou při výběru nejvhodnějšího materiálu pro geotechnické bariéry.

Česká republika prozatím svou specializovanou podzemní laboratoř nemá (projekt výstavby Podzemního výzkumného pracoviště Bukov v uranovém dole Rožná byl zahájen v roce 2013), ale přesto i zde probíhá rozsáhlý experimentální výzkum problematiky ukládání vysokoaktivních odpadů. Vlajkovou lodí českého experimentálního výzkumu byl bezpochyby projekt Mock-Up-CZ, probíhající v Centru experimentální geotechniky na Fakultě stavební Českého vysokého učení technického (CEG, FSv, ČVUT), následovaný mnoha dalšími projekty souvisejícími s výzkumem materiálů pro výstavbu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů.

Ačkoliv se nejedná přímo o experimentální výzkum, za zmínku na tomto místě stojí i rozsáhlý mezinárodní projekt DECOVALEX (Development of Coupled Models and their Validation against Experiments), který se zabývá vytvořením komplexních matematických modelů a jejich validací pomocí reálných experimentálních projektů (například (Jing, Tsang & Stephansson 1995; Dewiere, Plas & Tsang 1996; Hudson et al. 2001; Chijimatsu et al. 2005; Millard et al. 2005; Rutqvist et al. 2005; Tsang et al. 2005) a další). Jeho první etapa začala již v roce 1992, v současné době se realizuje šestá, jejíž konec se předpokládá v roce 2015.

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Mock-Up-CZ

Fyzikální model Mock-Up-CZ (obr. 16) simuloval vertikální ukládání kontejneru s radioaktivním odpadem podle švédského systému KBS-3V.



Obr. 16. Mock-Up-CZ, celkový pohled. Zdroj: CEG.

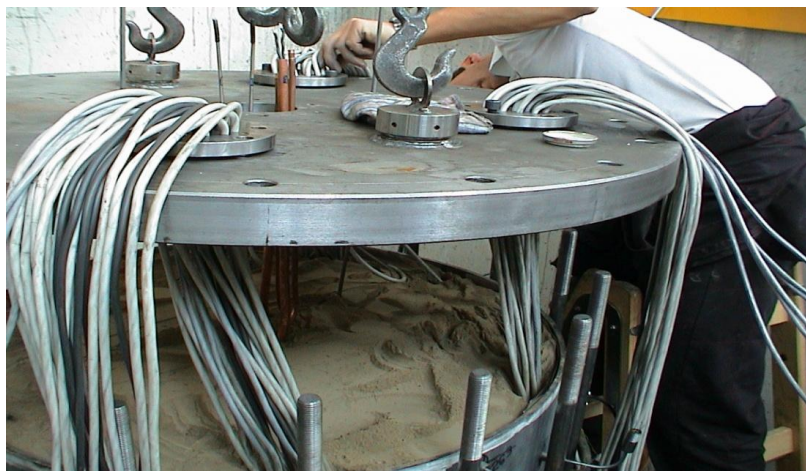
Jeho budování začalo v roce 2000 v Centru experimentální geotechniky na Stavební fakultě ČVUT (Pacovský 2003a, 2003b, 2004, 2006; Svoboda & Vašíček 2006; Pusch et al. 2007). Do válcové ocelové nádoby (průměr 800 mm, výška 2230 mm, tloušťka stěny 8 mm; obr. 16) bylo instalováno olejové topné těleso, simulující kontejner s radioaktivním odpadem, které bylo obloženo bentonitovými tvárnici (obr. 17, 19, 20).



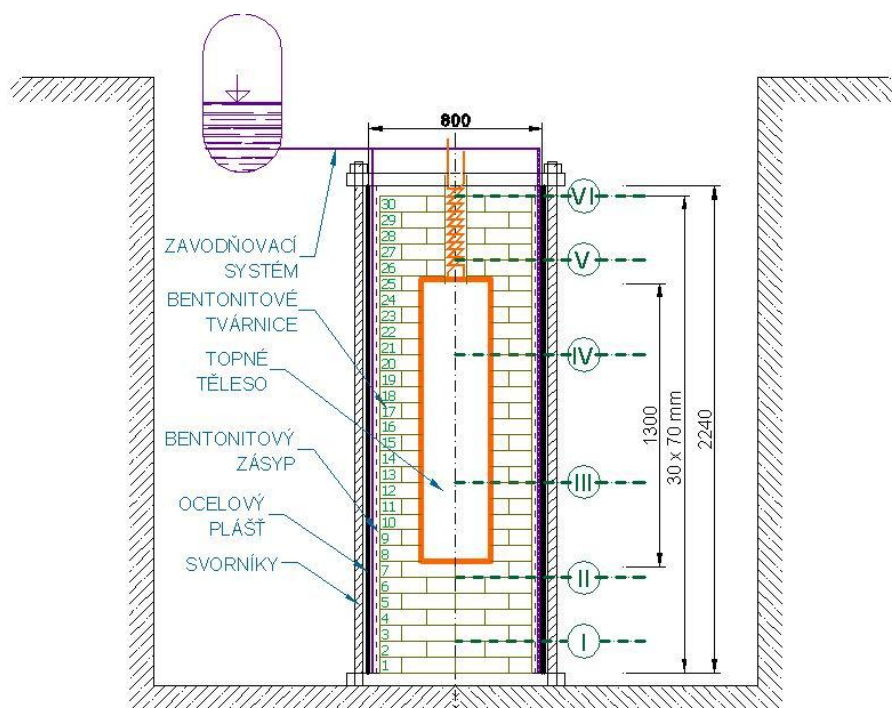
Obr. 17. Bentonitové tvárnice. Zdroj: CEG.

Prostory mezi tvárnici a stěnou nádoby byly zasypany ručně zhutněnou bentonitovou směsí (obr. 18–20). Vnitřní strana ocelového pláště byla opatřena zavodňovacím systémem, který umožňoval sycení bentonitové bariéry syntetickou granitickou vodou po celou dobu trvání experimentu. Podél vertikální osy experimentální nádoby bylo instalováno šest měřicích profilů pro kontinuální měření probíhajících dějů (obr. 19). V každém profilu byla osazena řada čidel, která sledovala

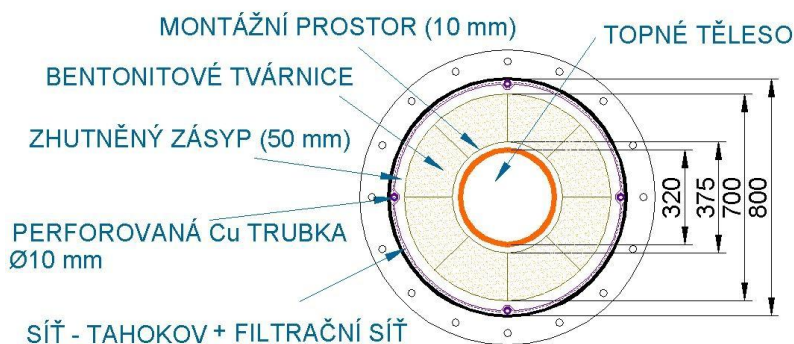
teplotu, tlak, vlhkost a korozi (Pacovský, Svoboda & Zapletal 2007; Pusch et al. 2007; Pusch, Kasbohm & Thao 2010; Svoboda & Vašíček 2010). Celý model byl umístěn v podzemním zkušebním silu o velikosti 3×3×3 m (obr. 16).



Obr. 18. Mock-Up-CZ, detail víka experimentální nádoby a zásypu. Zdroj: CEG.



Obr. 19. Schéma experimentu Mock-Up-CZ, svislý řez. Zdroj CEG.



Obr. 20. Schéma experimentu Mock-Up-CZ, vodorovný řez. Zdroj CEG.

Vlastní experiment byl spuštěn v květnu 2002, kdy byl v první fázi uveden do provozu pouze samotný topný systém. Po šesti měsících, tedy v listopadu 2002, byl systém následně saturován syntetickou granitickou vodou. Tato druhá fáze skončila v lednu 2006, vypnutím topného tělesa a přívodu vody. Po době nutné k vychladnutí systému (měsíc) započalo rozebírání celého systému (dismantling), odběr vzorků a následné vyhodnocení výsledků, které probíhalo až do roku 2007.

3.1.1 Materiál tvárnice a složení syntetické granitické vody

Bentonitová bariéra byla tvořena směsí bentonitu z ložiska Rokle (85 %), křemenného písku z ložiska Provodín (10 %) a grafitu ze závodu Netolice (5 %). Křemenný písek a grafit byly použity z důvodu zvýšení tepelné vodivosti těsnící bariéry (Pusch 2001; Jobmann & Buntebarth 2009). Z tohoto kompozitního materiálu bylo vylisováno přes tři sta tvárnice, kterými se obložilo topné těleso, a v sytkém stavu sloužil jako zásyp montážních prostor.

Složení bentonitu z ložiska Rokle bylo vypočítáno programem CQPA (Klika & Weiss 1993) s přesností na 1 %. Při výpočtu byla využita data získaná z RTG difrakce (na Univerzitě Karlově) a silikátových analýz (provedených na Masarykově univerzitě v Brně). Tento bentonit se skládá převážně z Fe-montmorillonitu (64 %), který je doprovázen illitem (10 %) a kaolinitem (5 %). Z nejilových minerálů převažuje křemen (19 %), dále je přítomen kalcit (2 %), draselný živec (1–2 %), anatas/rutil (<1 %) a akcesorické minerály.

Akcesorické minerály byly separovány v těžkých kapalinách (např. bromoform $\rho = 2,892 \text{ g/cm}^3$). Z 1 kg celkového vzorku bentonitu bylo získáno 0,0137 g akcesorických minerálů, které byly identifikovány pomocí optického mikroskopu (Optic 2.19NL) a rentgenové práškové difrakce (tab. 3).

Tab. 3. Množství akcesorických minerálů v bentonitu z ložiska Rokle (na 1 kg bentonitu).

Minerál	Množství (g)
Rutil	0,0046
Titanit	0,0010
Pyrit	0,0044
Zirkon	0,0013
Augit	0,0013
Pyroluzit	0,0011

Titanem bohaté fáze (rutil a titanit) byly zdrojem zvýšených hodnot TiO_2 v celkové silikátové analýze. Poměrně vysoké množství pyritu se mohlo z části podílet na vzniku novotvořeného sádrovce v zásypu (viz kapitola 4.1.1). Z dalších akcesorií je zastoupen zirkon, augit (byl určen pouze vizuálně) a pyroluzit (MnO). Přítomnost Mn fází byla potvrzena také při studiu korozních produktů (probíhalo na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze – VŠCHT).

Pro sycení bentonitové bariéry byla použita syntetická granitická voda, jejíž složení je uvedeno v tabulce 4.

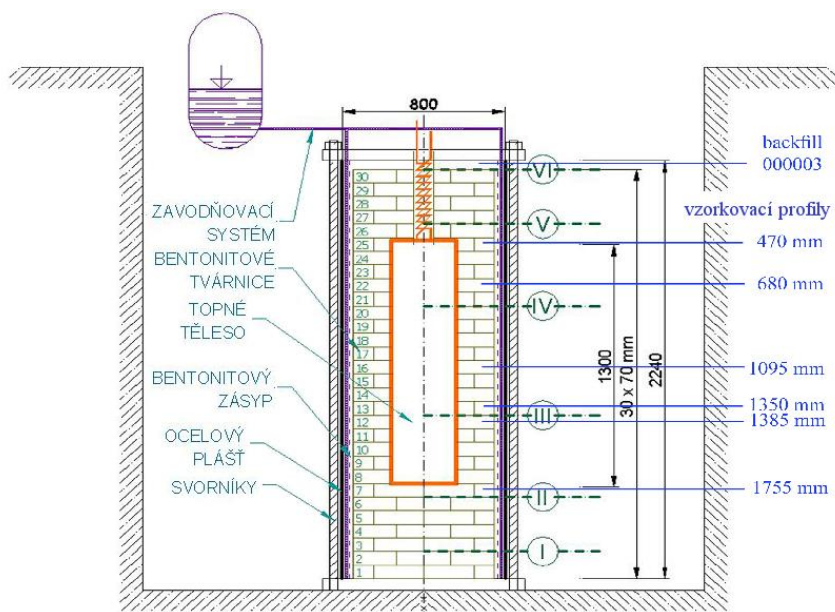
Tab. 4. Složení a základní parametry syntetické granitické vody.

Parametr	Hodnota	Jednotky
vodivost	454	$\mu\text{S}/\text{cm}$
Eh (Ag/AgCl)	257	mV
Eh (SHE)	465	mV
pH	6,95	
T	22	$^{\circ}\text{C}$
Ca^{2+}	14,92	mg/l
Mg^{2+}	5,22	mg/l
K^{+}	4,46	mg/l
Na^{+}	68,00	mg/l
SO_4^{2-}	9,87	mg/l
Cl^{-}	77,72	mg/l
HCO_3^{-}	107,99	mg/l

3.1.2 Analýza mineralogických změn

Podrobné studium případných mineralogických (fázových) změn v bentonitových tvárnících a zásypu bylo hlavním výzkumným úkolem pro Přírodovědeckou fakultu UK v rámci zmíněného multioborového projektu.

Pro analýzu bylo celkem poskytnuto 71 vzorků z hloubkových úrovní 470 mm, 680 mm, 1095 mm, 1350 mm, 1385 mm, 1755 mm a zásypu (obr. 21).



Obr. 21. Svislý řez fyzikálním modelem Mock-Up-CZ s vyznačenými vzorkovacími profily, z nichž byly odebrány dílčí vzorky pro studium mineralogických změn. Upraveno dle CEG.

Kompozitní vzorky odebrané z těsnicí bariéry byly studovány pomocí rentgenové práškové difrakce a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (metoda KBr).

Fázová analýza byla prováděna na difraktometru X'Pert Pro (PANalytical) na ÚGMNZ PřF UK. Difraktometr je vybaven sekundárním grafitovým monochromátorem a detektorem X'Cellerator. Preparáty byly měřeny za následujících podmínek: $\text{CuK}\alpha$ krok 0.05° , 200 s/krok, 3 – 60 2θ , rotace $f = 25, 40 \text{ KV}$, 30 mA, nosič – bezdifrakční Si (100).

Orientovaně sedimentované preparáty byly připraveny vždy ve 2 sadách. Jedna sada byla měřena za standardních podmínek, druhá byla po dobu 24 hodin napařována v parách ethylenglykolu a poté nasnímána v omezenějším rozsahu 2θ . Výsledné difrakční záznamy byly vyhodnoceny a zpracovány v programu Bede ZDS 4.17 (Ondruš 1997).

Jako doplňková metoda k RTG difrakci na rozlišení zejména amorfních fází byla využita infračervená spektroskopie. 1 mg studovaného vzorku byl semlet v ocelovém kulovém mlýnku s 300 mg práškového KBr. Jílový materiál byl nejprve předsušen za teplot do 30°C , aby se co nejvíce eliminovaly píky vzdušné vlhkosti. Slisovaná tableta byla nasnímána na spektrometru Nicolet 740 (VŠCHT, operátor Ing. Novotná) s rozlišením 2 cm^{-1} a počtem akumulací 32 skenů. Pro vyhodnocení spekter byl použit software Omnic 6.1.

3.2 Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce

Experimentální výzkum dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu probíhal v letech 2008–2010. Realizován byl za laboratorních podmínek (VŠCHT, ČVUT) a v prostředí in situ v podzemní laboratoři Josef. Štola Josef se nachází asi 50 km jižně od Prahy u Slapské přehrady mezi obcemi Čelina a Mokrsko. Je součástí zlatorudního revíru Psí hory a byla vyražena v letech 1981–1991 v rámci geologického průzkumu zlatonosných ložisek. Fakulta stavební Českého vysokého učení technického v Praze zde v roce 2007 otevřela unikátní in situ podzemní laboratoře pro praktickou výuku a experimentální činnost.

3.2.1 Použité materiály

V rámci tohoto projektu byly použity tři druhy bentonitových materiálů (Mock-Up-CZ, Rokle, FEBEX) a pět typů saturačních médií (SGW-K, SGW-K-10, SGW-Mg, SGW-Mg-10, Josef).

Jako jeden z materiálů byla za účelem pokračování jeho zátěže použita bentonitová směs z projektu Mock-Up-CZ (viz kapitola 3.1), konkrétně z oblasti experimentální nádoby, ve které se teplota pohybovala v rozmezí 60 až 70 °C. Dále se zátěži podrobil čistý bentonit Rokle (bližší charakteristika viz kapitola 3.1.1) a bentonit FEBEX, pojmenovaný po španělském experimentu, ve kterém byl použit (viz kapitola 4.3.2).

Bentonit FEBEX pochází ze španělského ložiska Cortijo de Archidona (region Cabo de Gata, Almería). Jeho jednoznačně převažující složkou je montmorillonit (90–92 %). Následuje křemen (2 ± 1 %), plagioklas (2 ± 1 %), cristobalit (2 ± 1 %), draselný živec, kalcit, celestit, halit, slída, chlorit a další (ENRESA 2000; Fernández et al. 2004; Villar & Lloret 2007; Villar, Sánchez & Gens 2008).

Saturační média byla použita jak přírodní (Josef), tak syntetická, namíchaná v laboratořích VŠCHT a obohacena draselnými (SGW-K, SGW-K-10), resp. hořečnatými (SGW-Mg, SGW-Mg-10) ionty (tab. 5).

Tab. 5. Složení saturačních médií.

	SGW-K (mg/l)	SGW-K-10 (mg/l)	SGW-Mg (mg/l)	SGW-Mg-10 (mg/l)	Josef (mg/l)
Ca^{2+}	15	148	45	446	85,3
Mg^{2+}	5,1	51	48	476	32,9
K^+	108	1083	0,8	8,1	3
Na^+	5,5	55	10	102	14,7
SO_4^{2-}	133	1333	1,5	15	165
Cl^-	43	425	220	2203	10,5
HCO_3^-	12	118	22	219	233

3.2.2 Experimentální zátěž

Vlastní experimenty probíhaly v Centru experimentální geotechniky na Fakultě stavební ČVUT (tlakové nádoby, fyzikální modely), v prostorách štoly Josef (patrony) a na Vysoké škole chemicko-technologické (laboratorní vzorky).

Do tlakových nádob (obr. 22) byly umístěny vzorky všech tří typů bentonitů (4 kg/nádoba) a zality saturačními médii Josef a SGW-K v takovém množství, které dovolilo bentonitovým materiálům volně nabobtnat (3 l/nádoba). Poté byly nádoby po dobu 13 dnů vystaveny teplotě 95 °C a následně na jeden den běžné laboratorní teplotě (kontrola úbytku saturačního média vážením a jeho případné doplnění). Celý cyklus se takto opakoval 18 měsíců. Ve stanovených intervalech (3, 6, 12, 18 měsíců) byly prováděny odběry materiálu k provedení laboratorních zkoušek.



Obr. 22. Tlakové nádoby. Zdroj: CEG.

Fyzikální modely byly umístěny v obdobných nádobách jako suspenze bentonitu (obr. 23) a podrobovány stejnému zatěžovacímu cyklu. Vzhledem k náročnosti fyzikálního modelování byl ovšem ke zkouškám vybrán pouze jeden materiál a to bentonit Rokle, který byl do nádob umístěn ve slisovaném stavu. Jako saturační médium sloužila voda Josef a SGW-K. Vzorkování probíhalo v intervalech 6, 12 a 18 měsíců.



Obr. 23. Tlaková nádoba, fyzikální model. Zdroj: CEG.

Pět perforovaných patron z korozivzdorné oceli (obr. 24) s bentonitovou náplní ve formě lisovaných válečků (Rokle 2×, FEBEX 1×, Mock-Up-CZ 2×) bylo zasunuto do jádrových vrtů ve štole Josef. Tato procedura využívala komplexní působení podzemního prostředí (teplota, voda, mikroorganismy) bez jakýchkoliv vnějších zásahů. Každá patrona měla délku 2,8 m a skládala se ze čtyř dílů. V časových intervalech 3, 6, 12 a 18 měsíců byl vždy jeden díl patrony (69 cm) vytažen a materiál podroben analýzám.



Obr. 24. Patrony do jádrových vrtů (vlevo), patrona P1 připravena k naplnění materiálem FEBEX (vpravo). Zdroj: CEG.

V laboratorních podmínkách (VŠCHT) byly zátěži (pět typů saturačních médií: SGW-K, SGW-K-10, SGW-Mg, SGW-Mg-10 a Josef) vystaveny všechny tři druhy bentonitových materiálů (Rokle, FEBEX, Mock-Up-CZ). Bentonity Rokle a FEBEX byly navíc saturovány i destilovanou vodou, u materiálu Mock-Up-CZ bylo použito pouze médium SGW-K-10 a SGW-Mg-10. Vzorky byly smíchány s médii v poměru 1:3, část z nich byla ponechána za laboratorní teploty, část byla po dobu deset hodin denně zahřívána v sušičce za teploty 80 až 90 °C. Během tohoto experimentu nebyla saturační média doplňována. Odběr vzorků probíhal v intervalech 1 týden, 2 týdny, 1 měsíc, 2, 3 a 4 měsíce, 5, 7, 8, 10 a 12 měsíců.

V laboratořích VŠCHT dále probíhalo studium interakce cementové matrice a betonu s vodnou fází a následně s bentonitem Rokle. Pro interakční studie cementové matrice s bentonitem byl využit portlandský cement CEMI 42,5R a to pro dvě paralelně probíhající studie. V prvním případě byly do reakčních zkumavek připraveny cementové tablety v poměru 1:10 (cement:voda) a systém tak byl ponechán po dobu pět měsíců. Následně byl do této reakční směsi přidán bentonit v poměru 5:1 (roztok:bentonit) tak, že bentonit s cementem vytvořil homogenní směs. Ve druhém případě bylo cílem sledovat interakci bentonitu na vrstvě cementu (za účelem popsat vliv interakce bentonitu z hlediska jeho stability a složení vodného výluhu).

Cementová tableta byla ponechána jeden měsíc v redestilované vodě a po této době na ni byl nasypán bentonit o poměru bentonit:cement 1:1 za účelem vyhodnotit vliv omezeného kontaktu bentonitového materiálu s cementovou maticí. Poslední série experimentů byla provedena bez přítomnosti cementové matrice. Jako kapalná fáze byla využita pouze cementová voda připravená loužením cementu v destilované vodě po dobu pěti měsíců. Odběry vzorků probíhaly v těchto intervalech (počet dnů): 1, 7, 14, 28, 56, 120 a 240.

3.2.3 Analýza mineralogických změn

Celkem bylo analyzováno 310 vzorků. Fázová analýza byla opět prováděna na difraktometru X'Pert Pro (PANalytical) na ÚGMNZ PřF UK. Difraktometr je vybaven sekundárním grafitovým monochromátorem a detektorem X'Cellerator. Preparáty byly měřeny za stejných podmínek jako ty z experimentu Mock-Up-CZ, tedy: $\text{CuK}\alpha$ krok 0.05° , 200 s/krok, $3 - 60 2\theta$, rotace $f = 25, 40 \text{ KV}$, 30 mA, nosič – bezdifrakční Si (100), druhá sada vzorků byla napařována ethylenglykolem a snímána v rozsahu $2\theta (3 - 20)$. Výsledné difrakční záznamy byly také vyhodnoceny a zpracovány v programu Bede ZDS 4.17 (Ondruš 1997).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

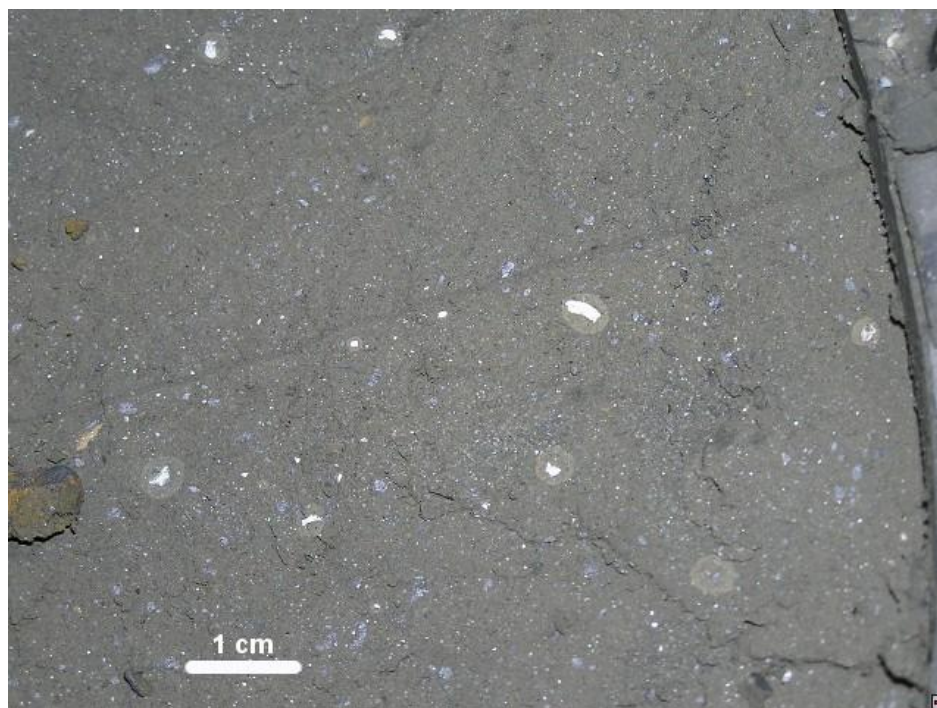
4.1 Mineralogický, chemický a geochemický výzkum stability dlouhodobě tepelně zatíženého materiálu bentonitové bariéry na vzorcích získaných z experimentu Mock-Up-CZ

Cílem studie bylo popsat mineralogickou stabilitu použité bentonitové směsi za podmínek experimentu Mock-Up-CZ (Příloha I a Příloha II).

4.1.1 Výsledky

V žádném vzorku z bentonitových tvárníc tvořících těsnící bariéru v experimentální nádobě Mock-Up-CZ nebyla zaznamenána přeměna původních minerálních fází. Tomu odpovídá i skutečnost, že kationtově a aniontově výměnná kapacita zatíženého bentonitového materiálu odpovídá hodnotám materiálu nezatíženého, iontově výměnná schopnost bentonitu tak nebyla nijak ovlivněna. Podrobnější výsledky chemických zkoušek bentonitového materiálu lze nalézt v Příloze I.

U vzorků odebraných ze zásypu ovšem nebylo o mineralogických změnách pochyb, neboť novotvořené fáze byly zřetelně viditelné i pouhým okem (obr. 25).



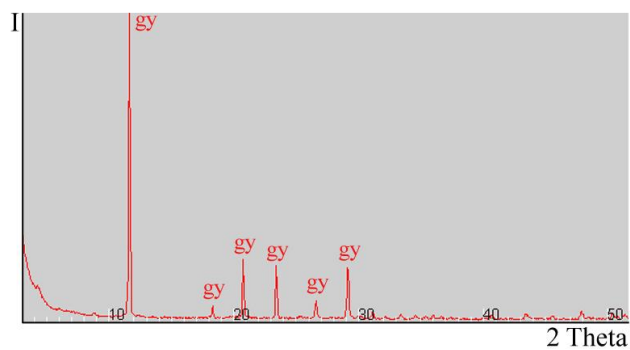
Obr. 25. Novotvořený sádrovec v zásypu pod víkem experimentální nádoby. Zdroj: CEG.

Při detailnějším pohledu (obr. 26) je kolem bílých zrn patrná aureola světle šedé barvy.

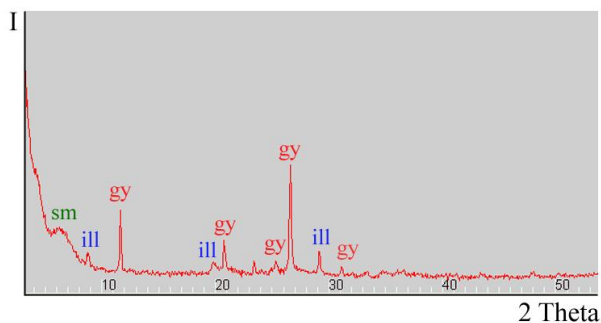


Obr. 26. Detail sádrovcových zrn s illitovou aureolou v zásypu experimentální nádoby. Zdroj: CEG.

Vzorky zrn a jejich okolí byly podrobeny detailnímu RTG difrakčnímu rozboru. Z výsledků je zřejmé, že bílá jádra jsou tvořena sádrovcem (obr. 27) a šedé aureoly směsí illitu, sádrovce a smektitu (obr. 28).



Obr. 27. Difraktogram bílého sádrovcového jádra. Vysvětlivky: gy=sádrovec.



Obr. 28. Difraktogram aureoly. Vysvětlivky: sm=smektit, ill=illit, gy=sádrovec.

Množství novotvořeného sádrovce rapidně klesalo s narůstající vzdáleností od zdroje syntetické granitické vody.

Izolované novotvořené minerální fáze a smíšené struktury (illit-smektit) ze zásyrové vrstvy kompozitního zatíženého bentonitového materiálu byly také využity pro stanovení kationtové výměnné kapacity. U studovaných vzorků illitu a smíšené struktury illit-smektit byl stanoven pokles hodnot kationtové výměnné kapacity o cca 50 %. Podrobnější chemické analýzy a vliv novotvořených fází a smíšených struktur na migraci radionuklidů jsou publikovány v Příloze I.

Ve výsledcích z infračervené spektroskopie nebyly minerály s nižším procentuálním zastoupením (kaolinit, kalcit, relikty živců) v kompozitních vzorcích identifikovány. Pravděpodobně došlo k překryvu významných píků. V některých spektrech byly změřeny píky náležející organické nečistotě a vzdušnému CO₂. Přítomnost amorfních fází ze skupiny oxohydroxidů Fe, Al a Mn se neprokázala.

4.2 Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce

Cílem výzkumu bylo stanovení vlivu složení saturačního média a teploty na mineralogickou stabilitu bentonitu za extrémních laboratorních podmínek a v prostředí in situ UEF Josef (Příloha III).

4.2.1 Výsledky

Analýza nezatížených materiálů (Moore & Reynolds 1989) prokázala, že v bentonitu Rokle je ve vrstvách smektitu běžně přítomno maximálně 10 % ($^{\circ}\Delta 2\theta=5,38-5,45$), v bentonitu FEBEX 11 % ($^{\circ}\Delta 2\theta=5,38-5,51$) a ve směsi Mock-Up-CZ méně než 10 % ($^{\circ}\Delta 2\theta=5,42-5,43$) vrstev illitu. Chyba měření (směrodatná odchylka) je ± 3 %.

Jak je vidět z výsledných hodnot $^{\circ}\Delta 2\theta$ pro suspenzi v tlakových nádobách (tab. 6), fyzikální modely (tab. 7) a vzorky z experimentální procedury in situ (tab. 8) nikde

nedošlo k nárůstu počtu illitových vrstev ve vrstvách smektitu (illitizaci) a RTG difrakční rozbor neprokázal ani vznik žádných novotvořených minerálních fází.

Tab. 6. Hodnoty $^{\circ}\Delta 2\theta$ materiálů Rokle, FEBEX a Mock-Up-CZ saturovaných médií Josef a SGW-K a zatížených teplotou 95 °C po dobu 3, 6, 12 a 18 měsíců (tlakové nádoby).

	3 měsíce	6 měsíců	12 měsíců	18
Rokle				
Josef	5.42	5.44	5.42	5.42
SGW-K	5.35	5.38	5.28	5.36
FEBEX				
Josef	5.47	5.52	5.46	5.48
SGW-K	5.47	5.47	5.42	5.49
Mock-Up-CZ				
Josef	5.50	5.49	5.50	5.49
SGW-K	5.51	5.53	5.52	5.52

Tab. 7. Hodnoty $^{\circ}\Delta 2\theta$ bentonitu Rokle saturovaného médií Josef a SGW-K a zatíženého teplotou 95 °C po dobu 6 a 18 měsíců (fyzikální modely).

Rokle	6 měsíců	18 měsíců
Josef	5.42	5.40
SGW-K	5.42	5.45

Tab. 8. Hodnoty $^{\circ}\Delta 2\theta$ materiálů Rokle, FEBEX a Mock-Up-CZ v patronách instalovaných do pěti vrtů ve štolě Josef (in-situ experiment).

	vrt	Doba zátěže
Rokle		
5.49	P2	3 měsíce
5.36	P2	6 měsíců
5.35	P2	12 měsíců
5.42	P2	18 měsíců
5.35	P4	3 měsíce
5.35	P4	6 měsíců
5.49	P4	12 měsíců
5.42	P4	18 měsíců

FEBEX

5.49	P1	3 měsíce
5.42	P1	6 měsíců
5.49	P1	12 měsíců
5.42	P1	18 měsíců

Mock-Up-CZ

5.48	P3	3 měsíce
5.48	P3	6 měsíců
5.35	P3	12 měsíců
5.49	P3	18 měsíců
5.49	P5	3 měsíce
5.53	P5	6 měsíců
5.55	P5	12 měsíců
5.55	P5	18 měsíců

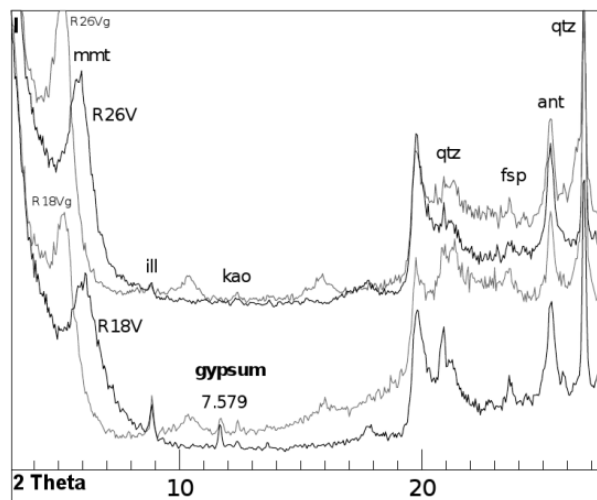
Výsledky z laboratorních zkoušek VŠCHT nebyly tak jednoznačné. Novotvořené fáze ani transformační procesy nebyly zaznamenány v experimentech s cementy a cementovou vodou, v žádných vzorcích materiálu Mock-Up-CZ ani ve vzorcích bentonitů Rokle a FEBEX zatížených médií SGW-Mg, SGW-Mg-10, SGW-K, Josef či destilovanou vodou (ať za laboratorních či zvýšených teplot). Při experimentu se saturačním médiem SGW-K-10 však byly zjištěny výrazné změny jak pro bentonit Rokle, tak i FEBEX.

Ve vzorcích bentonitu Rokle zatížených médiem SGW-K-10 byly novotvořené fáze identifikovány po deseti měsících zátěže a to jak za laboratorních, tak za zvýšených teplot (tab. 9).

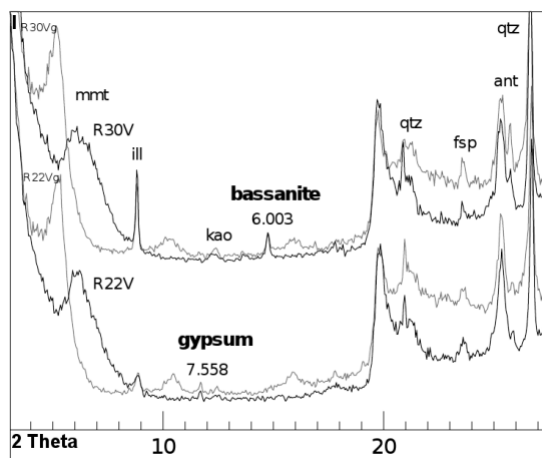
Tab. 9. Vzorky bentonitu Rokle zatěžované saturačním médiem SGW-K-10. U tučně označených vzorků (R18V, R22V a R30V) byly identifikovány novotvořené minerální fáze sádrovec (gyp) a bassanit (bass).

Bentonit Rokle	Saturační médium SGW-K-10	
	Laboratorní teplota	80-90 °C
1 týden	R56	R43
2 týdny	R57	R44
1 měsíc	R58	
2 měsíce	R59	
3 měsíce	R60	R45
5 měsíců	R2/5M	R6/5M
7 měsíců	R10V	R14V
8 měsíců	R61	R46
10 měsíců	R18V – gyp	R22V - gyp
12 měsíců	R26V	R30V – gyp, bass

Po deseti měsících se v bentonitu za laboratorní i za zvýšené teploty vytvořil sádrovec (obr. 29, 30). Po dvanácti měsících byl v difraktogramu vzorku zatíženého zvýšenou teplotou patrný novotvořený bassanit (obr. 30).

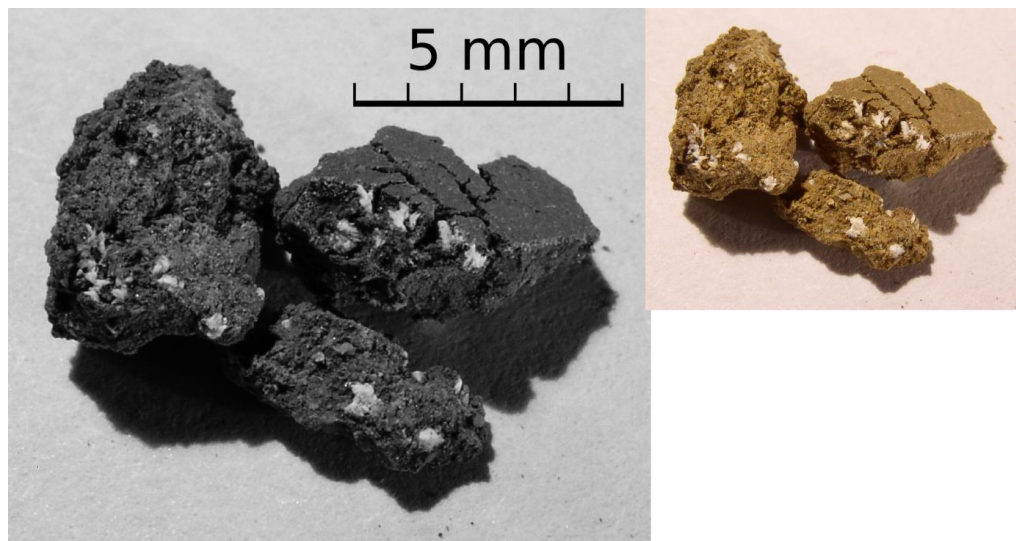


Obr. 29. Novotvořený sádrovec ve vzorku číslo R18V. O dva měsíce později, ve vzorku R26V, již zaznamenaný nebyl. Vysvětlivky: gypsum=sádrovec, mmt=montmorillonit, ill=illit, kao=kaolinit, qtz=křemen, fsp=živec, ant=anatas.

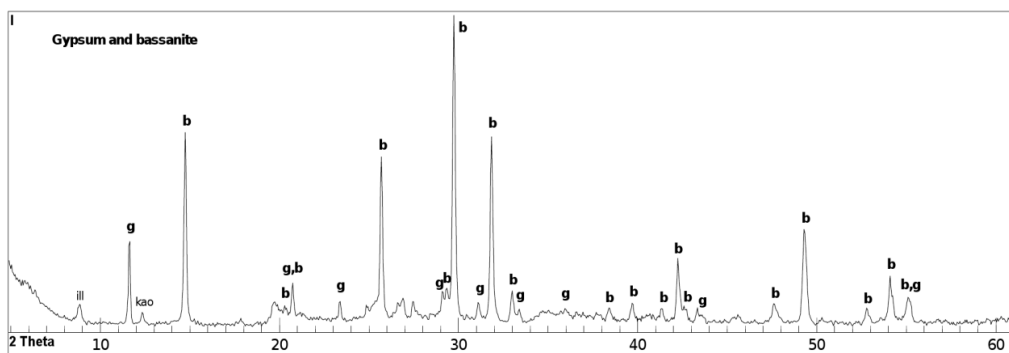


Obr. 30. Novotvořený sádrovec ve vzorku číslo R22V a bassanit ve vzorku číslo R30V. Vysvětlivky: gypsum=sádrovec, bassanite=bassanit, mmt=montmorillonit, ill=illit, kao=kaolinit, qtz=křemen, fsp=živec, ant=anatas.

Vyrostlice novotvořeného bassanitu byly ve vzorku R30V patrné na první pohled i pouhým okem (obr. 31). Jejich velikost dovolila extrakci a rozbor novotvořené fáze, z jejíhož difraktogramu bylo patrné, že se ve skutečnosti jedná nejen o bassanit, ale i sádrovec (obr. 32).



Obr. 31. Bílé vyrostlice bassanitu a sádrovce ve vzorku číslo R30V. Gama parametr obrázku vlevo byl z důvodu zvýraznění zrn upraven na hodnotu 0,6. Obrázek vpravo je v reálných barvách.



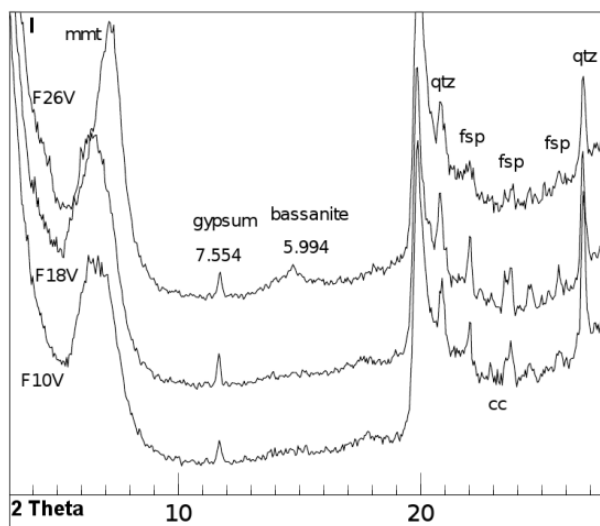
Obr. 32. Difraktogram bílých vyrostlic ze vzorku R30V (sádrovec=g, bassanit=b). Zrna byla velmi malá, proto se při extrakci do vzorku přimíchalo i nepatrné množství okolního materiálu (illit=ill, kaolinit=kao).

Ve vzorcích bentonitu FEBEX zatížených médiem SGW-K-10 se první novotvořené fáze začaly projevovat již po sedmi měsících zátěže a to jak za laboratorních, tak za zvýšených teplot (tab. 10).

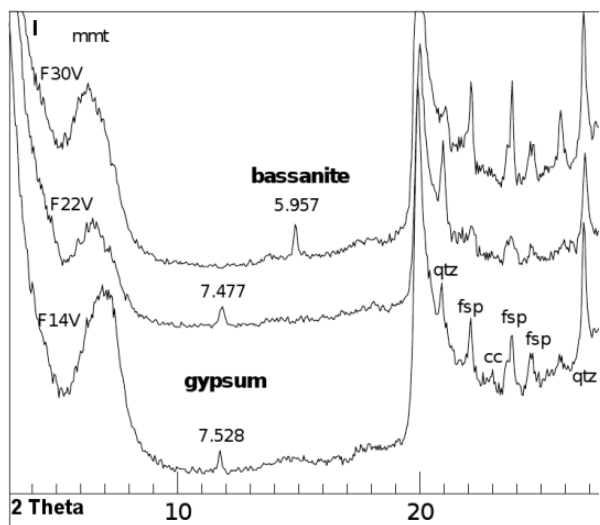
Tab. 10. Vzorky bentonitu FEBEX zatěžované saturačním médiem SGW-K-10. U tučně označených vzorků (F10V, F18V, F26V, F14V, F22V a F30V) byly identifikovány novotvořené minerální fáze sádrovec (gyp) a bassanit (bass).

Bentonit FEBEX	Saturační médium SGW-K-10	
	Laboratorní teplota	80-90 °C
1 týden	F55	F43
2 týdny	F56	F44
1 měsíc	F57	
2 měsíce	F58	
3 měsíce	F59	F45
5 měsíců	F2/5M	F6/5M
7 měsíců	F10V - gyp	F14V - gyp
8 měsíců	F60	F46
10 měsíců	F18V - gyp	F22V - gyp
12 měsíců	F26V – gyp, bass	F30V - bass

Novotvořený sádrovec byl identifikován ve vzorcích F10V, F18V, F26V (obr. 33) a F14V a F22V (obr. 34). Novotvořený bassanit byl zjištěn ve vzorcích F26V a F30V (obr. 33, 34).

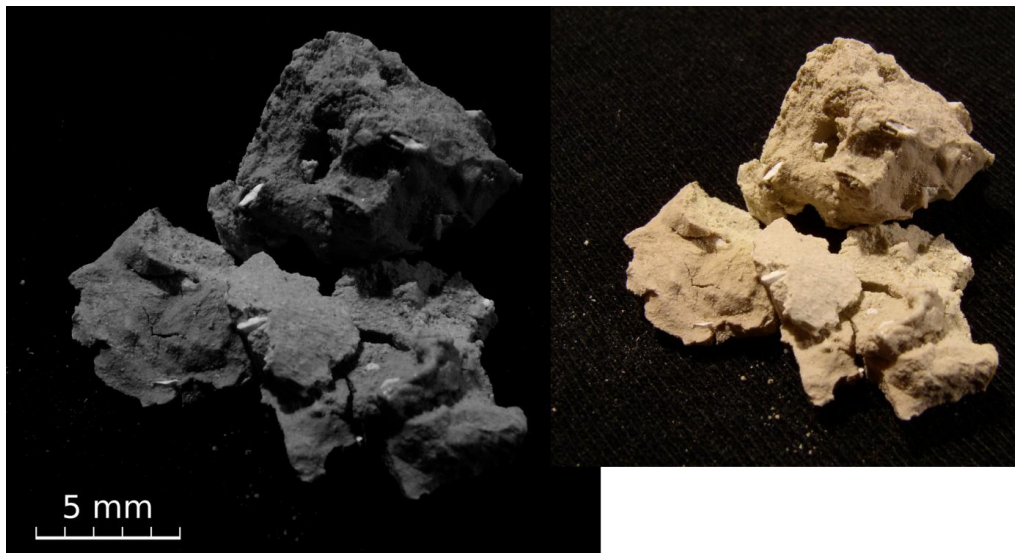


Obr. 33. Novotvořený sádrovec ve vzorcích číslo F10V, F18V a F26V a bassanit ve vzorku číslo F26V. Vysvětlivky: gypsum=sádrovec, bassanite=bassanit, mmt=montmorillonit, qtz=křemen, fsp=živec, cc=kalciť.

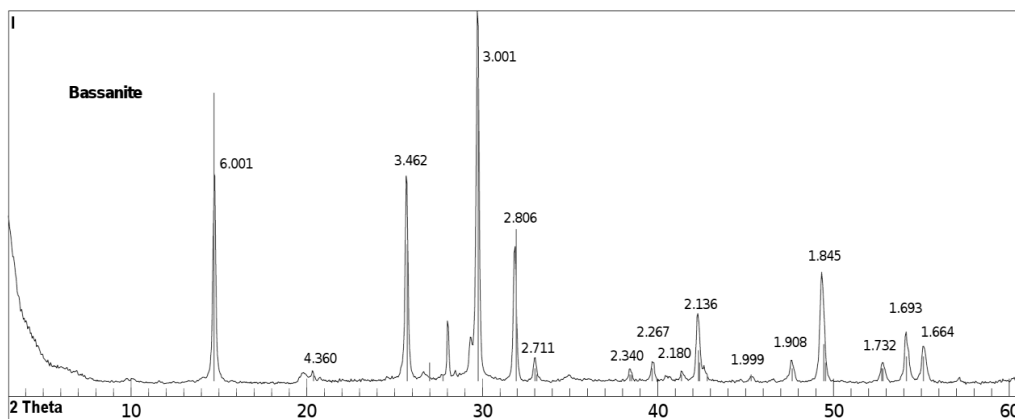


Obr. 34. Novotvořený sádrovec ve vzorcích číslo F14V a F22V a bassanit ve vzorku číslo F30V. Vysvětlivky: gypsum=sádrovec, bassanite=bassanit, mmt=montmorillonit, qtz=křemen, fsp=živec, cc=kalciť.

Krystaly bassanitu byly pouhým okem dobře viditelné pouze ve vzorku F30V (obr. 35), samozřejmě byly identifikovatelné i RTG difrakčním rozbořem (obr. 36).



Obr. 35. Bílé vyrostlice bassanitu ve vzorku číslo F30V. Gama parametr obrázku vlevo byl z důvodu zvýraznění zrn upraven na hodnotu 0,45. Obrázek vpravo je v reálných barvách.



Obr. 36. Difraktogram bílých vyrostlic ze vzorku F30V. Jedná se o čistý bassanit.

Kromě novotvořených fází byl u bentonitu FEBEX v saturačním médiu SGW-K-10 zaznamenán i proces illitizace. Od výchozích hodnot pro nezatížený materiál (11 % vrstev illitu) došlo k navýšení množství illitových vrstev o 3–12 %, tedy na hodnoty 14–20 % illitových vrstev pro vzorky zatížené při laboratorní teplotě (20 °C) a 16–23 % pro vzorky vystavené teplotě 80–90 °C.

4.3 Diskuze

Jedním ze základních požadavků, který musí splňovat těsnicí bariéra, je její dlouhodobá stabilita, tedy i neměnnost jejího mineralogického složení. Mineralogická stabilita montmorillonitu je proto rozsáhle studována jak pomocí přírodních analogů, tak laboratorních zkoušek. Mineralogické transformace a vznik novotvořených fází byly identifikovány během obou, v této práci popisovaných, experimentů.

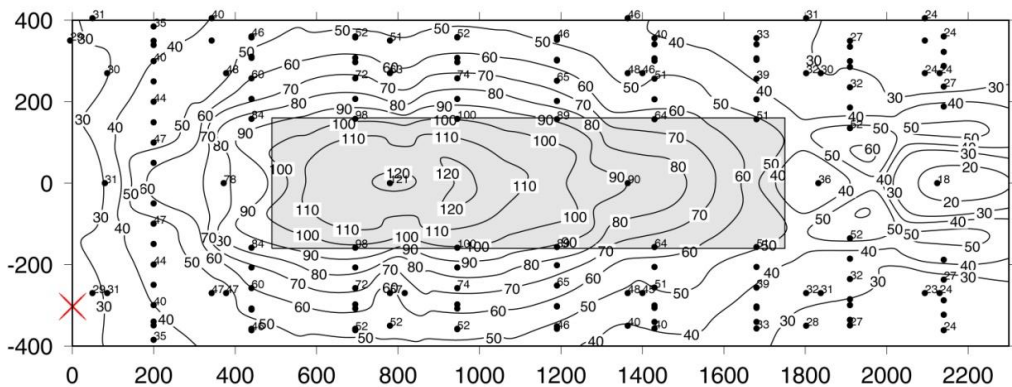
4.3.1 Transformace montmorillonitu

Jedním z nejméně výrazných degradačních procesů, který by mohl výrazně ohrozit mineralogickou stabilitu těsnicí i zásypové bariéry, je změna montmorillonitu na illit, takzvaná illitizace (Pusch 2006).

Studiem tohoto procesu se zabývalo nespočet prací a to jak pomocí laboratorních zkoušek, tak prostřednictvím studia přírodních systémů (diagenese, hydrotermální přeměny, metamorfóza (Inoue, Utada & Wakita 1992; Whitney 1992)). Illitizace může proběhnout dvěma možnými mechanismy: postupným nahrazováním smektitových vrstev illitovými (přes smíšené struktury) nebo rozpuštěním smektitu a neoformací illitu (Eberl & Šrodoň 1988; Inoue et al. 1988; Inoue, Utada & Wakita 1992; Inoue & Kitagawa 1994; Christidis 1995; Cuadros & Linares 1996; Nieto et al. 1996; Pusch & Karnland 1996; Clauer et al. 1997; Šrodoň 1999; Šrodoň, Eberl & Drits 2000; Pusch 2006; Wersin, Johnson & McKinley 2007).

V důsledku illitizace se zhoršují příznivé funkční vlastnosti smektitu: schopnost bobtnání, sorpční vlastnosti a kationtová výměnná kapacita. V těsnicí bariéře obsahující takto degradovaný bentonit se zvyšuje hydraulická vodivost a klesá její sorpční kapacita (Inoue, Utada & Wakita 1992; Hatano, Hatano & Suzuki 1995; Hökmark, Karnland & Pusch 1997; Wersin, Johnson & McKinley 2007; Kaufhold & Dohrmann 2009). Ačkoliv změna sorpční kapacity má větší dopad na únik radionuklidů než pokles hydraulické vodivosti (Ahn et al. 1995), oba procesy jsou v úložišti nežádoucí.

Hlavními faktory ovlivňujícími proces illitizace v hlubinném úložišti jsou teplota, čas a dostupnost draslíku (Wersin, Johnson & McKinley 2007; Pusch 2006). Mezi další faktory potom patří tlak, složení a fyzikálně chemické vlastnosti pórových fluid a jílového materiálu a nutná je i určitá aktivační energie (Cuadros & Linares 1996; Pusch & Karnland 1996; Pusch 2006).



Obr. 37. Rozložení teplotní zátěže (isolinie ve °C, zhotoveno na základě měření teplotními čidly, jejichž umístění je znázorněno černými body) v bentonitové těsnicí bariéře, obklopující olejové topné těleso (vyznačeno šedou barvou) v experimentální nádobě Mock-Up-CZ (zdroj: CEG). Zobrazení experimentálního systému je pootočeno o 90 °C, horizontální osa tedy ve skutečnosti udává hloubku (hodnoty na horizontální i vertikální ose jsou v mm). Červený kříž označuje místo odběru vzorku záсыповé bariéry pro rozbor na PŘF UK (obr. 27, 28).

Vzhledem k teplotní zátěži během experimentu Mock-Up-CZ (obr. 37) se z dosud dostupných dat (Karnland & Birgersson 2006; Plötze et al. 2007; Wersin, Johnson & McKinley 2007) nepředpokládala výrazná přeměna smektitu na smíšené struktury illit-smektit či illit, neboť k tomu je obecně zapotřebí teplot vyšších než těch dosažených v experimentální nádobě. Jak uvádí (Pusch & Karnland 1996), významná illitizace nastává při neomezeném přístupu k draslíku během několika tisíců let při teplotě 150 °C, zatímco za teploty do 100 °C je illitizace naprosto bezvýznamná po dobu desítek tisíc let. Ke stejnému závěru, tedy že za teploty pod 100 °C bude illitizace naprosto zanedbatelná, došel i tým švédských vědců (SKB 2004), vycházející ze současných modelů illitizace. Ačkoliv v první etapě analýz dat z experimentu Mock-Up-CZ byly publikovány výsledky vykazující určité minimální mineralogické změny v bentonitových tvárnících tvořících těsnicí bariéru, po přezkoumání se žádná přeměna minerálních fází nepotvrdila. Tyto výsledky byly podpořeny i paralelním výzkumem slovenského týmu (Stríček et al. 2009). Infračervená spektroskopie vzorků z bentonitových tvárníc Mock-Up-CZ potvrdila krystalochemickou stabilitu bentonitu Rokle po podrobení se experimentální zátěži. Ke stejnému závěru došel také tým slovenských autorů (Stríček et al. 2009).

U zdroje fluida v experimentu Mock-Up-CZ se projevil jiný klíčový faktor pro illitizaci než je teplota, a to dostupnost a celkové množství draslíku. Podle Pusche & Karnlandové (1996) je přístup k draslíku hlavní faktor, který kinetiku reakce kontroluje za teplot vyšších než 60 °C, podle Pusche (2006) je přístup k draslíku nejdůležitějším faktorem za jakékoliv teploty. Podle Whitneye (1992) je vliv přístupu ke zdroji draslíku důležitější za nízkých teplot než za vysokých. Za vyšších teplot (více

než 300 °C) mělo množství draslíku v systému relativně menší vliv na rozsah illitizace, zvláště za delších časových intervalů. Pokud tedy bude zajištěno zamezení přístupu k draslíku v úložišti, bentonitová bariéra se během statisíců let významně nezmění (Pusch & Karnland 1996).

V případě experimentu dlouhodobé stability bariér byly hlavními faktory illitizace dostatečný přísun draslíku a také složení jílového materiálu. Lze tak usoudit z faktu, že procesem byl postižen pouze bentonit FEBEX v médiu SGW-K-10, nehledě na tepelnou zátěž. Od výchozích hodnot pro nezatížený materiál (11 % vrstev illitu) došlo k navýšení množství illitových vrstev o 3–12 %, tedy na hodnoty 14–20 % illitových vrstev pro vzorky za laboratorní teploty a 16–23 % pro teploty zvýšené na 80–90 °C. Vzhledem k chybě měření (směrodatná odchylka je 3 %) je možno konstatovat, že v tomto případě tedy teplota na proces illitizace neměla žádný zásadní vliv.

Fluida nelze považovat za jediný zdroj draslíku pro illitizaci, významnou roli hrají i jeho další vnější zdroje, jakými jsou například minerály obsahující draslík (zejména draselné živce (Pusch & Karnland 1996; Kamei et al. 2005)). V běžné pórové vodě v přírodních podmínkách není koncentrace draslíku dostatečná (pro kompletní konverzi je nutná hodnota kolem 5 mol/l) a k významné illitizaci budou tedy hlavním přispěvatelem právě vnější zdroje (Hökmark, Karnland & Pusch 1997).

Podle Whitneye (1992) probíhá illitizace tak, že nejprve dojde k rapidnímu navýšení množství illitu, nicméně potom se dramaticky zpomalí s narůstajícím časem. To přesně odpovídá i výsledkům experimentu stability bariér, kdy se množství illitových vrstev prudce zvýšilo již během prvního týdne a posléze již nijak významně nenarůstalo. V experimentu Mock-Up-CZ nebylo možné podobný proces sledovat, neboť neprobíhalo průběžné vzorkování materiálu zásypu u víka experimentální nádoby.

Illitizace není jedinou běžnou přeměnou identifikovanou po zátěži bentonitu. Z mnoha experimentů (například (Guillaume et al. 2003; Lantenois et al. 2005; Wilson et al. 2006; Carlson et al. 2007; Perronnet et al. 2007)) vyplývá, že na rozhraní ocelového kontejneru (působením oxidů a hydroxidů železa) a bentonitové těsnící bariéry dochází za anaerobních podmínek ke vzniku chloritů. I když v experimentu Mock-Up-CZ bylo využito ocelového topného tělesa a také celý systém byl uzavřen do ocelové nádoby a tudíž zde bylo mnoho příležitostí pro interakci bentonitu s případnými oxidy a hydroxidy železa, nově vzniklé chlority nebyly identifikovány. Jak se ukázalo například během výše zmíněných experimentů, transformace montmorillonitu na chlority měla za následek lokální pokles bobtnací kapacity bentonitu. Zda by k tomuto procesu došlo i v případě použití kombinovaného kontejneru, jehož vrchní plášť je z mědi, není prozatím zcela jasné. Přehled a zhodnocení dosavadních poznatků s důrazem na nutnost dalších výzkumů uvádí Baldwin & Hicks (2010).

Mezi další možné transformační procesy patří přeměna montmorillonitu na slidy a zeolity (Wersin, Johnson & McKinley 2007). V prostředí s nedostatkem draslíku se montmorillonit může transformovat na brammalit či rektorit, tyto dva minerály se ovšem v přírodních analogích nacházejí mnohem vzácněji než illit (Karnland & Birgersson 2006). Mnoho dalších transformací může přinést interakce bentonitu s cementem (Gaucher & Blanc 2006), ačkoliv v experimentu dlouhodobé stability bariér se žádná taková neprojevila. Tyto a další transformační procesy by ovšem neměly hrát v úložišti žádnou významnou roli, protože bude cíleně zabráněno vytvoření vhodných podmínek pro jejich vznik (Karnland & Birgersson 2006).

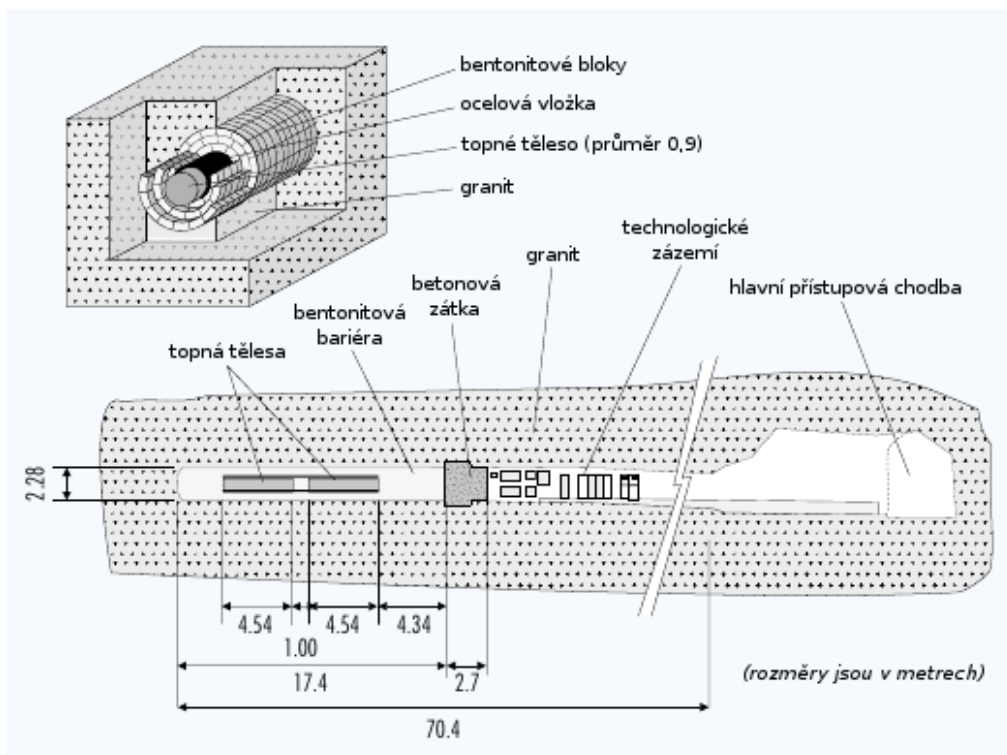
4.3.2 Vznik novotvořených fází během experimentální zátěže

Kromě illitizace byl v obou českých, ale i několika zahraničních (viz níže) experimentech pozorován vznik novotvořených minerálních fází.

V projektu Mock-Up-CZ se jednalo o novotvořený sádrovec, vysrážený z reakce Ca^{2+} (z karbonátů) s SO_4^{2-} (ze syntetické granitické vody). Tento proces byl popsán i v otevřených geologických systémech – například v oblasti Quema ve Španělsku či Saitama v Japonsku (Oyama & Chigira 1999; Martín et al. 2007). Množství sádrovcových vyrostlic v experimentální nádobě výrazně klesalo s rostoucí vzdáleností od zdroje granitické vody, čímž je jasně demonstrován zásadní vliv fluida na tuto přeměnu. Stejným mechanismem vznikl i sádrovec v projektu stability bariér, kde bylo silným zdrojem SO_4^{2-} médium SGW-K-10 a Ca^{2+} pocházel opět z karbonátů.

Novotvoření sádrovce bylo zaznamenáno také v projektu FEBEX (Fernández & Villar 2010). Full-scale Engineered Barrier Experiment (ENRESA 2000; Villar et al. 2005; Lloret & Villar 2007; Villar & Lloret 2007; Villar, Sánchez & Gens 2008; Fernández & Villar 2010) byl v rámci zkoušek in situ (Grimsel Rock Laboratory, Švýcarské Alpy) zaměřený na výzkum interakce jílových bariér a horninového okolí (obr. 38).

Místo dvou kontejnerů s radioaktivním odpadem byla do štoly horizontálně uložena topná tělesa odpovídající velikosti a obložena bloky kompaktního bentonitu s obsahem smektitu 88–96 %. Koncová část štoly byla opatřena betonovou zátkou. Okolní hornina byla tvořena granitem protnutým v místě testu lamprofyrovou žílou. Bylo plánováno tepelné zatížení nepřesahující 100 °C po dobu pěti let. Celý systém byl opatřen mnoha monitorovacími čidly sledujícími teplotu, relativní vlhkost, pórové tlaky, deformace a tlakové namáhání.

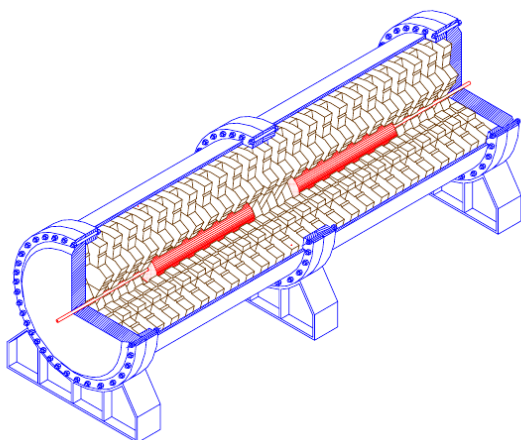


Obr. 38. FEBEX in situ experiment. Upraveno dle (ENRESA 2000).

Druhou částí projektu FEBEX byl šest let trvající Mock-up test – CIEMAT, Madrid (obr. 39) (Martín & Barcala 2005; Lloret & Villar 2007). Simuloval opět horizontální uložení kontejnerů (topná tělesa byla obložena bentonitovými bloky, obr. 40). Jako doplňující výzkum byla provedena série laboratorních zkoušek.



Obr. 39. FEBEX Mock-up test. Zdroj: (Martín & Barcala 2005).



Obr. 40. FEBEX Mock-up test, schéma. Zdroj: (Martín & Barcala 2005).

V projektu FEBEX byl stejně jako během experimentu Mock-Up-CZ neomezený přísun syntetické granitické vody. To je podstatný rozdíl oproti českému projektu stability bariér, kde se materiály smíchaly s fluidy v poměru 1:3 pouze na začátku experimentu a ty již nebyly v průběhu experimentu doplňovány. To vedlo k transformaci sádrovce na bassanit, která byla iniciována jak teplotou, tak složením jílového materiálu – bassanit byl identifikován po dvanácti měsících v bentonitu FEBEX za laboratorní i zvýšené teploty, zatímco v bentonitu Rokle ve stejném časovém horizontu pouze za teploty zvýšené. Ke kompletní transformaci sádrovce na bassanit došlo pouze ve vzorku F30V (FEBEX, 80–90 °C, 12 měsíců), ostatní výskyty novotvořených fází byly smíšené (sádrovec byl přeměněn na bassanit pouze částečně, zrna vzorků R30V (Rokle, 80–90 °C, 12 měsíců) a F26V (FEBEX, laboratorní teplota, 12 měsíců) obsahovala obě jmenované fáze).

Ve švédské podzemní laboratoři Äspö probíhá mimo jiné série dlouhodobých experimentů (LOT) v granitických horninách v hloubce 450 metrů. Horizontálně uložená topná tělesa (v měděných válcových nádobách) obložena bentonitovými bloky (MX-80) mají simulovat reálné podmínky v budoucím úložišti. Celkem bylo vytvořeno 7 testovacích míst, tři s teplotou pod 100 °C a čtyři s teplotou pod 140 °C (Karnland et al. 2011). Hlavním účelem je studium stability a fyzikálních vlastností bentonitu za různých geochemických podmínek (Arcos, Bruno & Karnland 2003) a mikrobiální aktivity v něm (Pedersen et al. 2000) a to v intervalech 1–2 roky (krátkodobá zkouška), více než 5 let (střednědobá zkouška) a více než 20 let (dlouhodobá zkouška) (Yang et al. 2007). Výsledky mineralogických rozborů z oddělení A2 (Olsson & Karnland 2011), tedy ze střednědobé zkoušky za teploty do 140 °C, ukázaly na redistribuci síranů v bentonitové bariéře, kdy se v okrajových, méně zahřátých zónách u přívodu vody rozpouštěl sádrovec a ve více zahřáté zóně krystalizoval anhydrit. Také v závislosti na teplotě docházelo k rozpouštění karbonátů

(výrazněji se stoupající teplotou). I přes to, že nejvyšší dosažená teplotní zátěž byla 130 °C a experiment trval šest let, množství illitových vrstev ve smektitu zůstalo na konstantních hodnotách 1–1,5 % a nedošlo tedy k žádné zaznamatelné illitizaci. Výsledky z testovacího místa A0 (krátkodobý test za teplot do 140 °C) také prokázaly redistribuci síranů za vzniku anhydritu v nejteplejší zóně, vzdálené od topného tělesa od 0 do 4 centimetrů a mohl se zde vysrážet i bassanit (Karnland et al. 2011).

I v dalším významném projektu byly objeveny novotvořené fáze. Belgický mock-up experiment nesl název **OPHELIE** (**O**n-surface **P**reliminary **H**eating simulation **E**xperimenting **L**ater **I**nstruments and **E**quipment) a probíhal v letech 1997 až 2002 (Verstricht & Dereeper 2003). Konstruován byl zejména jako předběžný mock-up test před výstavbou rozsáhlého in situ experimentu **PRACLAY** a zásadním způsobem přispěl k jeho výsledné podobě podstatně se lišící od původních plánů. Jednalo se o simulaci horizontálního uložení kontejneru v podobě 5 metrů dlouhé ocelové nádoby o průměru 2 metry (obr. 41), v jejímž středu se nacházelo topné těleso obložené kompaktními bloky jílového materiálu (francouzský jíl „FoCa“, 60 %) smíchaného s pískem (35 %) a grafitem (5 %).



Obr. 41. Belgický mock-up projekt **OPHELIE**. Zdroj: (EURIDICE 2006).

V jednom místě kontejneru byly z důvodu získání širších informací tyto bloky nahrazeny betonovými (obr. 42).



Obr. 42. Prstenec betonových tvárnic, které v jednom místě experimentální nádoby nahradily běžné tvárnice těsnící bariéry. Zdroj: (EURIDICE 2006).

System byl saturován syntetickou vodou s chemickým složením vody z oblasti, ve které se předpokládá vybudování belgického hlubinného úložiště („Boom Clay“) a zahříván na teplotu téměř 140 °C. Experimentální nádoba byla osazena 150 čidly pro měření tepelně-hydro-mechanických podmínek uvnitř kontejneru. Z mineralogického hlediska byl zaznamenán jeden významný jev a to novotvoření sádrovce na kontaktu topného tělesa a těsnicí bariéry, a na rozhraní těsnicí bariéry a ocelové nádoby (EURIDICE 2006).

Mezi zkoušky, během nichž se podobně jako v těsnicí bariéře Mock-Up-CZ neprojeví výrazné mineralogické změny bentonitových bariér, patří například experiment provedený ve Švýcarsku. Probíhal v prostředí opalinových jílu, ve kterých bude s nejvyšší pravděpodobností umístěno jejich reálné hlubinné úložiště. Topné těleso o průměru 10 centimetrů bylo nastaveno na udržování stabilní teploty 100 °C a obloženo inženýrskou bariérou v podobě kompaktních bentonitových bloků. Celá těsnicí bariéra byla nejprve 35 měsíců saturována a až poté následovala teplotní zátěž (18 měsíců). Následovala série geochemických, mineralogických a hydromechanických zkoušek těsnicího materiálu a okolního horninového prostředí. Nebyla zaznamenána žádná illitizace, ani vznik novotvořených fází (Plötze et al. 2007).

V rámci slovenského mock-up experimentu (Stríček, Baliak & Uhlík 2011) byly pro výrobu kompaktních bloků použity bentonity z ložisek Jelšový potok (68 % Al–smektitu) a Lieskovec (49 % Fe–smektitu). Do dvou bloků bylo navíc přidáno 5 % pyritu a do dalších dvou 5 % železa. Bentonitovými bloky bylo obloženo topné těleso (120 °C) a celý systém byl uložen do ocelové nádoby vysoké 60 centimetrů, o průměru 40 centimetrů (obr. 43).



Obr. 43. Slovenský mock-up experiment. Zdroj: (Stríček, Baliak & Uhlík 2011).

System byl saturován syntetickou vodou (tab. 11) pomocí 23 hydratačních otvorů. Chemické složení vody odpovídalo vodě z oblasti Szécsény Schlier, která má největší potenciál stát se místem vybudování slovenského hlubinného úložiště vysokoaktivních odpadů.

Tab. 11. Složení syntetické vody ve slovenském mock-up experimentu. Zdroj: (Stríček, Baliak & Uhlík 2011).

Parametr	Hodnota	Jednotky
Na ⁺	4509	mg/l
K ⁺	136,6	mg/l
Ca ²⁺	251,5	mg/l
Mg ²⁺	151,5	mg/l
HCO ³⁻	896,9	mg/l
Cl ⁻	6542	mg/l
SO ₄ ²⁻	223,5	mg/l
pH	7,3	

Experimentální zátěž probíhala po dobu jednoho roku. Během této doby byly průběžně zaznamenávány hodnoty tlaku, teploty a relativní vlhkosti. Detailní mineralogický rozbor prokázal stabilitu mineralogického složení použitých bentonitů, na kterou prodělaná zátěž neměla žádný zaznamatelný vliv (Stríček, Baliak & Uhlík 2011).

5. ZÁVĚR

Hlavním přínosem experimentu *Mock-Up-CZ* je zhodnocení stability základních mineralogických, chemických a geochemických parametrů bentonitu z ložiska Rokle, získání prvních poznatků v české historii z tohoto typu experimentů, ověření relevantnosti použitých metod a ověření navrhovaného přístupu při řešení takového multidisciplinárního projektu.

Výsledkem prací zahrnutých v projektu *Sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér na bázi bentonitu s využitím zatěžovacích procedur a experimentů in situ a hodnocení jejich retardační funkce* je popis změn mineralogických, chemických a geochemických parametrů použité bentonitové směsi (Rokle, FEBEX) na stabilitu chování materiálu inženýrské bariéry. Provedený výzkum zásadním způsobem přispěl k bližšímu porozumění nástrojů pro hodnocení vhodnosti a využitelnosti českých bentonitů jako těsnících nebo výplňových materiálů v hlubinném úložišti.

Významnou součástí obou experimentálních projektů byl výzkum mineralogické stability bentonitového materiálu, resp. případných mineralogických (fázových) změn v něm proběhlých, prováděný na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy.

V žádném analyzovaném vzorku z bentonitových tvárníc tvořících těsnící bariéru v experimentální nádobě *Mock-Up-CZ* nebyly zaznamenány novotvořené fáze ani mineralogické přeměny. Mineralogicky stabilní byla i většina vzorků z projektu sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér (suspenze v tlakových nádobách, fyzikální modely, vzorky z procedury *in situ*, experimenty s cementy a cementovou vodou, materiál z *Mock-Up-CZ*, bentonity Rokle i FEBEX zatížené médii *SGW-Mg*, *SGW-Mg-10*, *SGW-K*, *Josef* či destilovanou vodou).

Ve vzorcích pocházejících ze zásypu experimentální nádoby *Mock-Up-CZ* se vytvořila okem viditelná zrna sádrovce s illitovou aureolou. Četnost vyrostlíc rapidně klesala s narůstající vzdáleností od zdroje syntetické granitické vody, čímž byl jasně deklarován zásadní vliv přísunu draslíku na proces proběhlé illitizace. Navíc SO_4^{2-} z této granitické vody zareagoval s Ca^{2+} z karbonátů za vzniku daného sádrovce. Stejným mechanismem vznikla i sádrovcová zrna v projektu sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér. Byla identifikována ve vzorcích bentonitů FEBEX a Rokle zatížených médiem *SGW-K-10*. Jelikož médium v tomto experimentu nebylo průběžně doplňováno, vzniklý sádrovec se s časem postupně transformoval na bassanit.

Výrazný přísun draslíku do systému hrál významnou roli i v experimentu sledování dlouhodobé stability inženýrských bariér. Vzorky bentonitu FEBEX podrobené zátěži saturačním médiem *SGW-K-10* vykazovaly přítomnost illitizace a to nezávisle na teplotě. Množství illitových vrstev se zvýšilo o 3–12 %. V bentonitu Rokle nebyla

podobná transformace zaznamenána, lze tedy usoudit, že tento bentonit, který bude použit v českém hlubinném úložišti, byl za daných podmínek mineralogický stabilnější.

6. LITERATURA

Adamcová, J 2006, *Změny vlastností bentonitů při tepelné a salinní zátěži.*, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Diplomová práce. Praha.

Ahn, J, Nagasaki, S, Tanaka, S & Suzuki, A 1995, 'Effects of smectite illitization on transport of actinides through engineered barriers of HLW repositories.', *Materials Research Society symposia proceedings 353*, 1995, pp. 231-238.

Allard, T, Calas, G & Ildefonse, P 2007, 'Reconstruction of past U migration in a sedimentary deposit (Countras, France): Implications for a radwaste repository.', *Chemical Geology 239*, 2007, pp. 50-63.

Allard, T & Muller, JP 1998, 'Kaolinite as an in situ dosimeter for past radionuclide migration at the Earth's surface.', *Applied Geochemistry 13*, 1998, pp. 751-765.

Allen, CC & Wood, MI 1988, 'Bentonite in Nuclear Waste Disposal: A Review of Research in Support of the Basalt Waste Isolation Project.', *Applied Clay Science 3.*, 1988, pp. 11-30.

Andersson, J & Skagius, K 2006, *Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar - a first evaluation. Main report of the SR-Can project. SKB Technical Report TR-06-09.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.

Arcos, D, Bruno, J & Karnland, O 2003, 'Geochemical model of the granite–bentonite–groundwater interaction at Äspö HRL (LOT experiment)', *Applied Clay Science 23*, 2003, pp. 219-228.

Autio, J, Hassan, MM, Karttunen, P & Keto, P 2013, *Backfill Design 2012. Posiva Report 2012-15.*, 1st edn, Posiva, Olkiluoto, Finsko.

Baldwin, TD & Hicks, TW 2010, *Quality assurance review of SKB's copper corrosion experiments. Report No. 2010/17.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB., Stockholm.

Banwart, S, Wikberg, P & Olsson, O 1997, 'A testbed for underground nuclear repository design 31', *Environmental Science and Technology*, 1997, pp. 510-514.

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

Behlau, J & Mingerzahn, G 2001, 'Geological and tectonic investigations in the former Morsleben salt mine (Germany) as a basis for the safety assessment of a radioactive waste repository.', *Engineering Geology 61*, 2001, pp. 83-97.

- Börgesson, L, Johannesson, LE & Gunnarsson, D 2003, 'Influence of soil structure heterogeneities on the behaviour of backfill materials based on mixtures of bentonite and crushed rock.', *Applied Clay Science* 23, 2003, pp. 121-131.
- Bostrom, RC & Sherif, MA 1970, 'Disposal of Waste Material in Tectonic Sinks.', *Nature*, 228., 1970, p. 154–156.
- Bradbury, MH & Baeyens, B 2003, 'Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite', *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 2003, pp. 329-338.
- Brigatti, MF, Galan, E & Theng, BKG 2006, 'Structures and Mineralogy of Clay Minerals.', in F Bergaya, BKG Theng, G Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1.*, 1st edn, Elsevier, Oxford.
- Carlson, L, Karnland, O, Oversby, VM, Rance, AP, Smart, NR, Snellman, M, Vahanen, M & Werme, LO 2007, 'Experimental studies of the interactions between anaerobically corroding iron and bentonite.', *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 2007, p. 334–345.
- Clauer, N, Środoń, J, Francu, J & Sucha, V 1997, 'K–Ar dating of illite fundamental particles separated from illite-smectite.', *Clay Minerals* 32, 1997, p. 181–196.
- Cowan, GA 1976, 'A Natural Fission Reactor.', *Scientific American*, 235., 1976, pp. 36-47.
- Craig, PP 1999, 'High-level nuclear waste: The status of Yucca Mountain.', *Annual Review of Energy and the Environment*, 24., 1999, p. 461–486.
- Cramer, JJ, McMurry, J & Vilks, P 1999, *Fracture mineralization and compositional variation in the Avonlea bentonite deposits, southern Saskatchewan. Nuclear Waste Management Division Report 06819-REP-01200-0074 R00.*, 1st edn, Ontario Power Generation, NWMD, Toronto, Canada.
- Cramer, JJ & Smellie, JAT 1994, *Final report of the AECL/SKB Cigar Lake Analog Study. SKB Technical Report TR-94-04.*, 4th edn, Whiteshell Laboratories, Stockholm, Sweden.
- Cuadros, J & Linares, J 1996, 'Experimental kinetic study of the smectite-to-illite transformation', *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1996, pp. 439-453.
- Dewiere, L, Plas, F & Tsang, CF 1996, 'Lessons learned from DECOVALEX ', *Developments in Geotechnical Engineering* 79, 1996, pp. 495-504.

Dohrmann, R, Kaufhold, S & Lundqvist, B 2013, 'The Role of Clays for Safe Storage of Nuclear Waste.', in F Bergaya, G Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science, Vol. 5*, 2nd edn, Elsevier, Oxford.

Dufková, M 2003, 'Trezor na tisíc let.', in M Dufková (ed.), *Jaderná energie.*, 2nd edn, ATYPO, s.r.o., Praha.

Eberl, DD & Šrodoň, J 1988, 'Ostwald ripening and interparticle diffraction effects for illite crystals.', *American Mineralogist* 73, 1988, p. 1335–1345.

Elzea, J & Murray, HH 1990, 'Variation in the mineralogical, chemical, and physical properties of the Cretaceous clay spur bentonite in Wyoming and Montana.', *Applied Clay Science* 5., 1990, pp. 229-248.

Elzea, J & Murray, HH 1994, *Clays: Bentonite, in Industrial Minerals and Rocks: (1994).*, 6th edn, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton.

ENRESA 2000, *FEBEX project full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final report.*, 1st edn, ENRESA, Madrid, Španělsko.

Ericsson, LO 1999, 'Geoscientific R&D for high level radioactive waste disposal in Sweden - current status and future plans.', *Engineering Geology* 52., 1999, pp. 305-317.

EURIDICE 2006, *EURIDICE News Nr. 3*, 1st edn, Marc Demarche, Mol, Belgie.

European, C 2004, *Geological Disposal of Radioactive Wastes Produced by Nuclear Power. from concept to implementation.*, 1st edn, European Communities, Belgie, Lucemburk.

Fernández, AM, Baeyens, B, Bradbury, M & Rivas, P 2004, 'Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier.', *Physics and Chemistry of the Earth* 29, 2004, pp. 105-118.

Fernández, AM & Villar, MV 2010, 'Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration.', *Applied Geochemistry* 25, 2010, pp. 809-824.

Franče, J 1992, 'Bentonity ve východní části Doupovských hor.', *Sborník geologických věd. Ložisk. Geol. Mineral.* 30, 1992, pp. 43-90.

Galán, E 2006, 'Genesis of Clay Minerals.', in F Bergaya, BKG Theng, G Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol. 1.*, 1st edn, Elsevier, Oxford.

- Garisto, F, Kempe, T & Gierszewski, P 2009, *Technical Summary of the Safety Aspects of the Deep Geological Repository Concept for Used Nuclear Fuel. NWMO TR-2009-12.*, 1st edn, Nuclear Waste Management Organization., Toronto, Ontario.
- Garvey, T 2012, 'Closing Yucca Mountain: Litigation Associated with Attempts to Abandon the Planned Nuclear Waste Repository.', CRS Report for Congress, Congressional Research Service.
- Gaucher, EC & Blanc, P 2006, 'Cement/clay interactions - A review: Experiments, natural analogues, and modeling.', *Waste Management* 26, 2006, pp. 776-788.
- Gibb, FGF 1999, 'High-temperature, very deep, geological disposal: a safer alternative for high-level radioactive waste?', *Waste Management* 19, 1999, pp. 207-211.
- Gribi, P, Johnson, L, Suter, D, Smith, P, Pastina, B & Snellman, M 2007, *Safety Assessment for a KBS-3H Spent Nuclear Fuel Repository at Olkiluoto. Posiva Process Report 2007-09.*, 1st edn, Posiva, Olkiluoto, Finsko.
- Guillaume, D, Neaman, A, Cathelineau, M, Mosser-Ruck, R, Peiffert, C & Abdelmoula, M 2003, 'Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300 °C in the presence of metallic Fe.', *Clay Minerals* 38., 2003, p. 281–302.
- 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.
- Gunnarsson, D, Moren, L, Sellin, P & Keto, P 2006, *Deep repository - engineered barrier systems. Assessment of methods for deposition tunnels. SKB R-06-71.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Harben, PW & Kužvart, M 1996, *Global Geology, Industrial Minerals.*, Industrial Minerals Information Ltd., United Kingdom.
- Hatano, Y, Hatano, N & Suzuki, A 1995, 'Dynamic analysis of nuclide diffusion with illitization of the buffer material.', *Waste management* 15, 1995, pp. 495-500.
- Herbert, HJ, Kasbohm, J, Moog, HC & Henning, KH 2004, 'Long-term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in high saline solutions.', *Applied Clay Science* 26., 2004, pp. 275-291.
- Herbert, HJ & Moog, HC 1999, 'Cation exchange, interlayer spacing, and water content of MX-80 bentonite in high molar saline solutions.', *Engineering Geology* 54, 1999, pp. 55-65.

- Hökmark, H, Karnland, O & Pusch, R 1997, 'A technique for modeling transport/conversion processes applied to smectite-illite conversion in HLW buffers', *Engineering Geology* 47, 1997, pp. 367-378.
- Horseman, ST & McEwen, TJ 1996, 'Thermal constraints on disposal of heat-emitting waste in argillaceous rocks.', *Engineering Geology* 41., 1996, pp. 5-16.
- Hudson, JA, Stephansson, O, Andersson, J, Tsang, CF & Jing, L 2001, 'Coupled T-H-M issues relating to radioactive waste repository design and performance', *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 38, 2001, pp. 143-161.
- Chapman, NA 2006, 'Geological Disposal of Radioactive Wastes - Concept, Status and Trends', *Journal of Iberian Geology* 32., 2006, pp. 7-14.
- Chijimatsu, M, Nguyen, TS, Jing, L, DeJonge, J, Kohlmeier, M, Millard, A, Rejeb, A, Rutqvist, J, Souley, M & Sugita, Y 2005, 'Numerical study of the THM effects on the near-field safety of a hypothetical nuclear waste repository - BMT1 of the DECOVALEX III project. Part 1: Conceptualization and characterization of the problems and summary of results.', *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 42, 2005, pp. 720-730.
- Christidis, GE 1995, 'Mechanism of illitization of bentonites in the geothermal field of Milos Island, Greece. Evidence based on mineralogy, chemistry, particle thickness and morphology.', *Clays and Clay Mineralogy* 43, 1995, p. 569-585.
- Ildefonse, P, Muller, J, Clozel, B & Calas, G 1990, 'Study of two alteration systems as natural analogues for radionuclide release and migration', *Engineering Geology* 29, 1990, pp. 413-439.
- Inoue, A & Kitagawa, R 1994, 'Morphological characteristics of illitic clay minerals from a hydrothermal system.', *American Mineralogist* 79, 1994, p. 700-711.
- Inoue, A, Utada, M & Wakita, K 1992, 'Smectite-to-illite conversion in natural hydrothermal systems', *Applied Clay Science* 7, 1992, pp. 131-145.
- Inoue, A, Velde, B, Meunier, A & Touchard, G 1988, 'Mechanism of illite formation during smectite to illite conversion in a hydrothermal system.', *American Mineralogist* 73, 1988, p. 1325-1334.
- Jing, L, Tsang, CF & Stephansson, O 1995, 'DECOVALEX - An international cooperative research project on mathematical models of coupled THM processes for safety analysis of radioactive waste repositories', *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts* 32, 1995, pp. 389-398.

Jobmann, M & Buntebarth, G 2009, 'Influence of graphite and quartz addition on the thermo-physical properties of bentonite for sealing heat-generating radioactive waste.', *Applied Clay Science* 44., 2009, p. 206–210.

Johnson, L, Schneider, J, Zuidema, P, Gribi, P, Mayer, G & Smith, P 2002, *Project Opalinus Clay: Safety Report. Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis)*. Nagra Technical Report 02-05., 1st edn, NAGRA, Wettingen, Switzerland.

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.*, 1998.

Kamei, G, Mitsui, MS, Futakuchi, K, Hashimoto, S & Sakuramoto, Y 2005, 'Kinetics of long-term illitization of montmorillonite - a natural analogue of thermal alteration of bentonite in the radioactive waste disposal system.', *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66., 2005, pp. 612-614.

Karnland, O & Birgersson, M 2006, *Montmorillonite stability. With special respect to KBS-3 conditions*. TR-06-11., 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Švédsko.

Karnland, O, Olsson, S, Sandén, T, Fälth, B, Jansson, M, Eriksen, TE, Svärdström, K, Rosborg, B & Muurinen, A 2011, *Long term test of buffer material at the Äspö HRL, LOT project. Final report on the A0 test parcel. Technical Report TR-09-31.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Švédsko.

Kaufhold, S & Dohrmann, R 2009, 'Stability of bentonites in salt solutions | sodium chloride', *Applied Clay Science* 45, 2009, pp. 171-177.

Kendall, T 1996, 'Bentonite. Major market review.', *Industrial Minerals* 344, 1996, pp. 25-37.

Keto, P 2004, *Natural Clays as Backfilling Materials in Different Backfilling Concepts.*, Posiva Working Report 2003-79, Helsinki, Finland.

Keto, P, Dixon, D, Jonsson, E, Gunnarsson, D, Börgesson, L & Hansen, J 2009, *Assessment of backfill design for KBS-3V repository*. SKB Rapport R-09-52., 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.

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., 1995, p. 477–483.

Klika, Z & Weiss, Z 1993, 'CQPA, Program for Chemical Quantitative Phase Analysis. Central Analytical Laboratory, Technical University of Mining and Metallurgy, Ostrava.'

Kluwer, APG 1989, 'Disposal of Radioactive Waste in Seabed Sediments.', *Society for Underwater Technology.*, p. 348.

Kolaříková, I, Příkryl, R, Hanus, R & Jelínek, E 2005, 'Thermal loading of smectite-rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments.', *Applied Clay Science* 29., 2005, pp. 215-223.

Komine, H 2004, 'Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites', *Engineering Geology* 71, 2004, pp. 265-279.

Konta, J 1983, *Keramické a sklářské suroviny.*, 1st edn, Univerzita Karlova, Praha.

Konta, J 1986, 'Textural variation and composition of bentonite derived from basaltic ash.', *Clays and Clay Minerals* 34, 1986, pp. 257-265.

Křelina, B 1992, 'Bentonity', in M Kužvart (ed.), *Ložiska nerudných surovin ČR II.*, 1st edn, Univerzita Karlova, Nakladatelství a vydavatelství JP, Praha.

Kužvart, M 1984, *Ložiska nerudných surovin.*, Academia, Praha.

Kužvart, M 1992, 'Origin, resources and utilization of clays.', *Clay minerals, their natural resources and uses. Proceedings of Workshop WB-1, the 29th International Geological Congress.*, Nagoya, Japonsko.

Langer, M 1999, 'Principles of geomechanical safety assessment for radioactive waste disposal in salt structures.', *Engineering Geology* 52, 1999, pp. 257-269.

Lantenois, S, Lanson, B, Muller, F, Bauer, A, Jullien, M & Plancon, A 2005, 'Experimental study of smectite interaction with metal iron at low temperature: 1. Smectite destabilization.', *Clays and Clay Minerals* 53, 2005, p. 597–612.

Libourel, G, Verney-Carron, A, Morlok, A, Gin, S, Sterpenich, J, Michelin, A, Neff, D & Dillmann, P 2011, 'The use of natural and archeological analogues for understanding the long-term behavior of nuclear glasses', *Comptes Rendus Geoscience* 343, 2011, pp. 237-245.

Lloret, A & Villar, MV 2007, 'Advances on the knowledge of the thermo-hydro-mechanical behaviour of heavily compacted “FEBEX” bentonite.', *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 2007, p. 701–715.

- Mallants, D, Marivoet, J & Sillen, X 2001, 'Performance assessment of the disposal of vitrified high-level waste in a clay layer.', *Journal of Nuclear Materials* 298, 2001, pp. 125-135.
- Markova, R 2003, 'Investigations on clays for radioactive waste disposal.', *University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski" Annual, vol. 46, Part I.*, Geology and Geophysics, Sofia.
- Martín, PL & Barcala, JM 2005, 'Large scale buffer material test: Mock-up experiment at CINEMAT.', *Engineering Geology* 81, 2005, pp. 298-316.
- Martín, F, Diez, M, García, I, Simón, M, Dorransoro, C, Iriarte, A & Aguilar, J 2007, 'Weathering of primary minerals and mobility of major elements in soils affected by an accidental spill of pyrite tailing.', *Science of the Total Environment* 378., 2007, pp. 49-52.
- Mazurek, M, Gautschi, A, Marschall, P, Vigneron, G, Lebon, P & Delay, J 2008, 'Transferability of geoscientific information from various sources (study sites, underground rock laboratories, natural analogues) to support safety cases for radioactive waste repositories in argillaceous formations.', *Physics and Chemistry of the Earth* 33., 2008, pp. S95-S105.
- McKee, P & Lush, D 2004, *Natural and anthropogenic analogues - insights for management of spent fuel. NWMO background paper 4-3*, 1st edn, Nuclear waste management organization, Canada.
- Metz, V, Kienzler, B & Schüssler, W 2003, 'Geochemical evaluation of different groundwater-host rock systems for radioactive waste disposal.', *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 2003, pp. 265-279.
- Millard, A, Rejeb, A, Chijimatsu, M, Jing, L, DeJonge, J, Kohlmeier, M, Nguyen, TS, Rutqvist, J, Souley, M & Sugita, Y 2005, 'Numerical study of the THM effects on the near-field safety of a hypothetical nuclear waste repository - BMT1 of the DECOVALEX III project. Part 2: Effects of THM coupling in continuous and homogeneous rock', *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 42, 2005, pp. 731-744.
- Miller, W, Alexander, R, Chapman, N, McKinley, I & Smellie, J 2000, *Geologic Disposal of Radioactive Wastes & Natural Analogues. Volume 2.*, 1st edn, Elsevier/Pergamon, Oxford, UK.
- Miller, B & Marcos, N 2007, *Process Report - FEPs and scenarios for a Spent fuel Repository at Olkiluoto. POSIVA 2007-12.*, 1st edn, Posiva, Helsinki, Finland.

- Milodowski, AE, Styles, MT & Hards, VL 2000, *A natural analogue for copper waste canisters: The copper-uranium mineralised concretions in the Permian mudrocks of south Devon, United Kingdom.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Montes-H, G, Marty, N, Fritz, B, Clement, A & Michau, N 2005, 'Modelling of long-term diffusion-reaction in a bentonite barrier for radioactive waste confinement', *Applied Clay Science* 30, 2005, pp. 181-198.
- Moore, DM & Reynolds, RC 1989, *X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals.*, 1st edn, Oxford University Press, New York.
- Murray, HH 1999, 'Applied clay mineralogy today and tomorrow.', *Clay Minerals* 34, 1999, pp. 39-49.
- Murray, HH 2007, *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays.*, 1st edn, Elsevier, Oxford, Velká Británie.
- NAGRA 1999, 'Abfälle lagern.', *NAGRA Focus* 02/1999.
- NAGRA 2002, *Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste. Project Opalinus Clay. Safety Report. Technical Report 02-05.*, 1st edn, NAGRA, Wetingen, Švýcarsko.
- Nair, RN & Krishnamoorthy, TM 1996, 'A simple model for the preliminary safety analysis of a high level radioactive waste repository.', *Annals of Nuclear Energy* 24, 1996, pp. 995-1003.
- Nieto, F, Ortega-Huertas, M, Peacor, D & Arostegui, J 1996, 'Evolution of illite-smectite from early diagenesis through incipient metamorphism in sediments of the Basque-Can-tabrian basin.', *Clays and Clay Minerals* 44, 1996, p. 304-323.
- Noseck, U & Brassler, T 2006, *Radionuclide transport and retention in natural rock formations - Ruprechtov site. GRS-218.*, Gesellschaft für anlagen- und reaktorsicherheit, Köln.
- Noseck, U, Rozanski, K, Dulinski, M, Havlová, V, Sracek, O, Brassler, T, Hercik, M & Buckau, G 2009, 'Carbon chemistry and groundwater dynamics at natural analogue site Ruprechtov, Czech Republic: Insights from environmental isotopes.', *Applied Geochemistry* 24., 2009, pp. 1765-1776.
- Noseck, U, Tullborg, E, Suksi, J, Laaksoharju, M, Havlová, V, Denecke, MA & Buckau, G 2012, 'Real system analyses/natural analogues.', *Applied Geochemistry* 27., 2012, pp. 490-500.

Okko, O & Rautjärvi, J 2004, *Safeguards for the geological repository at Olkiluoto in the pre-operational phase. Final report on Task FINSP C 01374 of the MemberStates' Support Programme to IAEA Safeguards. STUK-YTO-TR 208.*, 1st edn, STUK, Helsinki, Finsko.

Olsson, S & Karnland, O 2011, 'Mineralogical and chemical characteristics of the bentonite in the A2 test parcel of the LOT field experiments at Äspö HRL, Sweden.', *Physics and Chemistry of the Earth* 36, 2011, p. 1545–1553.

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

Oyama, T & Chigira, M 1999, 'Weathering rate of mudstone and tuff on old unlined tunnel walls.', *Engineering Geology* 55., 1999, pp. 15-27.

Pacovský, J 2003a, 'Physical model of an engineered barrier Mock-Up-CZ', *International high-level radioactive waste management conference*, Las Vegas.

Pacovský, J 2003b, *Use of the Physical Model Mock-Up-CZ for the Design of a Geotechnical Barrier for a Deep Repository.*, 1st edn, Stavební fakulta, ČVUT, Praha.

Pacovský, J 2004, 'The use of the Mock-Up-CZ physical model for the design of a geotechnical barrier for a deep repository.', *Proceedings of the Fifteenth Southeast Asian Geotechnical Conference*, Pathumthani.

Pacovský, J 2006, 'The use of the Mock-Up-CZ physical model in the design of engineered barriers', *Management of Natural Resources, Sustainable Development and Ecological Hazards* 99, 2006, pp. 827-837.

Pacovský, J, Svoboda, J & Zapletal, L 2007, 'Saturation development in the bentonite barrier of the Mock-Up-CZ geotechnical experiment', *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 2007, pp. 767-779.

Pacovský, J & Vašíček, R 2009, *Management of Natural Resources, Sustainable Development and Ecological Hazards II. The effects of long-term thermal load on the stability of the lining of a deep underground waste repository.*, WIT Press Publishing, Ashurst Lodge, Velká Británie.

Pedersen, K, Motamedi, M, Karnland, O & Sandén, T 2000, 'Cultivability of microorganisms introduced into a compacted bentonite clay buffer under high-level radioactive waste repository conditions.', *Engineering Geology* 58., 2000, pp. 149-161.

Pelayo, M, García-Romero, E, Labajo, MA & Pérez del Villar, L 2011, 'Occurrence of Fe-Mg-rich smectites and corrensite in the Morrón de Mateo bentonite deposit (Cabo

de Gata region, Spain): A natural analogue of the bentonite barrier in a radwaste repository.', *Applied Geochemistry* 26., 2011, pp. 1153-1168.

Pérez del Villar, L, Bruno, J, Campos, R, Gómez, P, Cózar, JS, Garralón, A, Buil, B, Arcos, D, Carretero, G, Ruiz Sánchez-Porro, J & Hernán, P 2002, 'The uranium ore from Mina Fe (Salamanca, Spain) as a natural analogue of processes in a spent fuel repository', *Chemical Geology* 190, 2002, pp. 395-415.

Perronnet, M, Villiéras, F, Jullien, M, Razafitianamaharavo, A, Raynal, J & Bonnin, D 2007, 'Towards a link between the energetic heterogeneities of the edge faces of smectites and their stability in the context of metallic corrosion.', *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2007, p. 1463–1479.

Petránek, J 1963, *Usazené horniny, jejich složení, vznik a ložiska.*, 1st edn, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha.

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

Plötze, M, Kahr, G, Dohrmann, R & Weber, H 2007, 'Hydro-mechanical, geochemical and mineralogical characteristics of the bentonite buffer in a heater experiment: The HE-B project at the Mont Terri Rock Laboratory.', *Physics and Chemistry of the Earth* 32., 2007, pp. 730-740.

POSIVA 2006, *Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays – summary report on czech montmorillonitic clays. Posiva Working Report 2006-62.* , 1st edn, Posiva , Olkiluoto, Finland.

Posiva 2008, *Horizontal Deposition of Canister for Spent Nuclear Fuel. Summary of the KBS-3H Project 2004-2007.*, 1st edn, Posiva, Olkiluoto, Finsko.

Priest, CC, Nixon, RF & Rice, EE 1980, 'Space disposal of nuclear wastes.', *Astronautics and Aeronautics*, 18., 1980, p. 26–35.

Příkryl, R, Ryndová, T, Boháč, J & Weishauptová, Z 2003, 'Microstructures and physical properties of “backfill” clays: comparison of residual and sedimentary montmorillonite clays', *Applied Clay Science* 23, 2003, p. 149– 156.

Pusch, R 2001, *The Buffer and Backfill Handbook. Part 2: Materials and Techniques. Technical Report TR-02-12.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

Pusch, R 2006, 'Clays and Nuclear Waste Management.', in F Bergaya, BKG Theng, G Lagaly (eds.), *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science, Vol 1.*, 1st edn, Elsevier, Oxford.

- Pusch, R & Karnland, O 1996, 'Physico/chemical stability of smectite clays', *Engineering Geology* 41, 1996, pp. 73-85.
- Pusch, R, Kasbohm, J, Pacovsky, J & Cechova, Z 2007, 'Are all smectite clays suitable as "buffers"?', *Physics and Chemistry of the Earth* 32., 2007, pp. 116-122.
- Pusch, R, Kasbohm, J & Thao, HTM 2010, 'Chemical stability of montmorillonite buffer clay under repository like conditions-A synthesis of relevant experimental data.', *Applied Clay Science* 47, 2010, pp. 113-119.
- Pusch, R & Svemar, C 1993, 'Influence of rock properties on selection of design for a spent nuclear-fuel repository.', *Tunnelling and underground space technology* 8(3), 1993, pp. 345-356.
- Pusch, R, Takase, H & Benbow, S 1998, *Chemical processes causing cementation in heat-affected smectite - the Kinnekulle bentonite. Technica Report TR-98-25.*, 1st edn, Geodevelopment AB, IDEON, Lund, Sweden.
- Pusch, R & Weston, R 2012, 'Superior techniques for disposal of highly radioactive waste (HLW).', *Progress in Nuclear Energy* 59., 2012, pp. 75-85.
- Rempe, NT 2007, 'Permanent underground repositories for radioactive waste.', *Progress in Nuclear Energy* 49, 2007, pp. 365-374.
- Ruskeeniemi, T, Ahonen, L, Paananen, M, Frape, S, Stotler, R, Hobbs, M, Kaija, J, Degan, 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).*, 2004, p. 89.
- Rutqvist, J, Chijimatsu, M, Jing, L, Millard, A, Nguyen, TS, Rejeb, A, Sugita, Y & Tsang, CF 2005, 'Numerical study of the THM effects on the near-field safety of a hypothetical nuclear waste repository - BMT1 of the DECOVALEX III project. Part 3: Effects of THM coupling in sparsely fractured rocks ', *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 42, 2005, pp. 745-755.
- Sasaki, N, Yui, M, Hara, K, Ishikawa, H & Tsuboya, T 1992, 'Studies on material properties and structural mechanics of engineered barriers for HLW geological isolation.', *Nuclear Engineering and Design* 138, 1992, pp. 189-201.
- Savage, D, Lind, A & Arthur, RC 1999, *Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and backfill material.*, SKI Report, Sweden.
- SKB 2004, *Interim process report for the safety assessment SR-Can. SKB Rapport R-04-33.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Švédsko.

SKB 2010, *Design and production of the KBS-3 repository. Technical Report TR-10-12.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Švédsko.

Smellie, J 2009, *Analogue evidence from uranium orebodies.*, 1st edn, Nuclear Decommissioning Authority, Stockholm, Sweden.

Smith, P, Neall, F, Snellman, M, Pastina, B, Nordman, H, Johnson, L & Hjerpe, T 2008, *Safety assessment for a KBS-3H spent nuclear fuel repository at Olkiluoto. Summary report R-08-39.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Švédsko.

Środoń, J 1999, 'Use of clay minerals in reconstructing geological processes: recent advances and some perspectives.', *Clay Minerals* 34, 1999, p. 27–37.

Środoń, J, Eberl, DD & Drits, VA 2000, 'Evolution of fundamental particle size during reaction of smectite and implications for the illitization mechanism.', *Clays and Clay Minerals* 48, 2000, p. 446–458.

Starý, J, Kavina, P, Vaněček, M & Sitenský, I 2005, *Mineral commodity summaries of the Czech Republic.*, 1st edn, Ministry of the Environment, Praha.

Stríček, I, Baliak, F & Uhlík, P 2011, 'Mock-up experiment for bentonite barrier testing', *Górnictwo i Geoinżynieria* 35 (2), 2011, pp. 543-548.

Stríček, I, Šucha, V, Uhlík, P, Madejová, J & Igor, G 2009, 'Mineral stability of Fe-rich bentonite in the Mock-Up-CZ experiment', *Geologica Carpathica* 60, 2009, pp. 431-436.

SÚRAO 1999, *Referenční projekt hlubinného úložiště. B. Souhrnné řešení stavby.*, 1st edn, SÚRAO, Praha 1.

SÚRAO 2011, *Zpráva o činnosti v roce 2011.*, 1st edn, Správa úložišť radioaktivních odpadů, Praha.

SÚRAO 2012a, *Zpráva o činnosti v roce 2012.*, 1st edn, Správa úložišť radioaktivních odpadů, Praha.

SÚRAO 2012b, 'Úložiště Richard.', *Zprávy ze správy*, červen 2012b, p. 5.

SÚRAO 2012c, 'Letem světem v Maďarsku', *Zprávy ze správy.*, prosinec 2012c, p. 6.

SÚRAO 2012d, 'Letem světem ve Finsku.', *Zprávy ze správy.*, březen 2012d, p. 6.

SÚRAO 2012e, 'Letem světem ve Francii.', *Zprávy ze správy.*, září 2012e, p. 8.

SÚRAO 2013a, *Zprávy ze správy - speciál*, červen 2013a, p. 2.

- SÚRAO 2013b, 'Cesta jaderného paliva.', *Zprávy ze správy.*, září 2013b, p. 5.
- SÚRAO 2013c, 'Letem světem ve Švýcarsku.', *Zprávy ze správy.*, září 2013c, p. 6.
- SÚRAO 2013c, 'Švédský koncept řešení budoucího hlubinného úložiště.', *Zprávy ze správy.*, prosinec 2013c, pp. 4-6.
- SÚRAO 2014, 'Finsko první hlubinné úložiště již staví.', *Zprávy ze správy.*, květen 2014, p. 6.
- SÚRAO 2014, 'Hledání hlubinného úložiště ve Švýcarsku.', *Zprávy ze správy.*, únor 2014, p. 4.
- Svoboda, J & Vašíček, R 2006, 'Selected results after 3 years of the Mock-Up-CZ experiment', *International high-level radioactive waste management conference*, Las Vegas.
- Svoboda, J & Vašíček, R 2010, 'Preliminary geotechnical results from the Mock-Up-CZ experiment', *Applied Clay Science* 47, 2010, pp. 139-146.
- Thomas, F, Michot, LJ, Vantelon, D, Montargès, E, Prélot, B, Cruchaudet, M & Delon, 1999, 'Layer charge and electrophoretic mobility of smectites.', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 159, 1999, pp. 351-358.
- Thorson, TA 1997, 'Aerial surveying of Wyoming bentonite.', *Applied Clay Science* 11, 1997, pp. 329-335.
- Tsang, C, Jing, L, Stephansson, O & Kautsky, F 2005, 'The DECOVALEX III project: A summary of activities and lessons learned', *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences* 42, 2005, pp. 593-610.
- Vahlund, F, Andersson, J & Löfgren, M 2006, *Data report for the safety assessment SR-Can. Technical Report TR-06-25.*, 1st edn, Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm, Sweden.
- Vašíček, R & Svoboda, J 2009, 'Potential Retrieval of Buried Spent Nuclear Fuel and Civil Engineering Aspects', *Nuclear Energy for New Europe 2009*, Bled, Slovinsko.
- Vašíček, R & Svoboda, J 2011, 'Long-term lining performance - Civil engineering problem of potential retrieval of buried spent nuclear fuel.', *Nuclear Engineering and Design* 241, 2011, pp. 1233-1237.
- Verstricht, J & Dereeper, B 2003, 'The OPHELIE mock-up experiment. First step in the demonstration of the feasibility of HLW disposal.', *Waste management 03. Proc. of the Int. Conf.*, Tucson, AZ, USA.

- Vieno, T 2000, *Groundwater salinity at Olkiluoto and its effects on a spent fuel repository.*, 1st edn, Posiva Report 2000-11, Helsinki, Finland.
- Villar, MV, García-Sineriz, JL, Bárcena, I & Lloret, A 2005, 'State of the bentonite barrier after five years operation of an in situ test simulating a high level radioactive waste repository', *Engineering Geology* 80, 2005, p. 175–198.
- Villar, M & Lloret, A 2007, 'Dismantling of the first section of the FEBEX in situ test: THM laboratory tests on the bentonite blocks retrieved', *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 2007, p. 716–729.
- Villar, MV, Sánchez, M & Gens, A 2008, 'Behaviour of a bentonite barrier in the laboratory: Experimental results up to 8 years and numerical simulation', *Physics and Chemistry of the Earth* 33, 2008, p. S476–S485.
- Weiss, Z & Kužvart, M 2005, *Jilové minerály, jejich nanostruktura a využití.*, 1st edn, Karolinum, Praha.
- Wersin, P, Johnson, LH & McKinley, IG 2007, 'Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 °C: A critical review.', *Physics and Chemistry of the Earth* 32., 2007, pp. 780-788.
- Whitney, G 1992, 'Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures: Effects of K-availability, Na/K ratio and ionic strength', *Applied Clay Science* 7, 1992, pp. 97-112.
- Wilson, J, Cressey, G, Cressey, B, Cuadros, J, Ragnarsdottir, KV, Savage, D & Shibata, M 2006, 'The effect of iron on montmorillonite stability. (II) Experimental investigation.', *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2006, p. 323–336.
- Yang, C, Samper, J, Molinero, J & Bonilla, M 2007, 'Modelling geochemical and microbial consumption of dissolved oxygen after backfilling a high level radioactive waste repository', *Journal of Contaminant Hydrology* 93, 2007, pp. 130-148.
- Zorkovský, V 1972, *Ložiská nerastných surovín a ich vyhľadávanie.*, 1st edn, Alfa, Bratislava.

7. PŘÍLOHY

Vinšová H., Jedináková-Křížová V., Kolaříková I., Adamcová J., Příklad R., Zeman J., 2008. The influence of temperature and hydration on the sorption properties of bentonite. *Journal of Environmental Radioactivity* 99(2), 415-425.



The influence of temperature and hydration on the sorption properties of bentonite

Hana Vinšová^{a,*}, Věra Jedináková-Křížová^a, Irena Kolaříková^b, Jana Adamcová^b,
Richard Příkryl^b, Josef Zeman^c

^a *Institute of Chemical Technology, Prague, Department of Analytical Chemistry, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic*

^b *Charles University in Prague, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Albertov 6, 128 43 Prague, Czech Republic*

^c *Masaryk University in Brno, Faculty of Science, Institute of Geological Sciences, Kotlářská 2, 611 37 Brno, Czech Republic*

Received 8 February 2007; received in revised form 25 July 2007; accepted 10 November 2007

Available online 21 December 2007

Abstract

The effects of exposure to synthetic groundwater at elevated temperature gradients on the sorption properties of bentonite were investigated using the Mock-Up-Cz experiment. This experiment simulated the vertical placement of a container of radioactive waste according to the Swedish KBS-3 system for a period of more than 3 years. The mineralogical composition, as well as its chemical and physico-chemical properties, including the uptake of $^{99}\text{TcO}_4^-$ and $^{134}\text{Cs}^+$, was used to evaluate the chemical changes caused by the long-term exposure of bentonite buffer to thermal and hydration gradients. It was found that the bentonite material was predominantly stable. No more than 2% of the montmorillonite was transformed due to thermal and moisture gradients. It was concluded that the new-formed mineral phases have no significant influence on the ion exchange and sorption properties of bulk bentonite samples.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Sorption; Technetium; Cesium; Bentonite stability; Deep repository; Mock-Up experiment; Mineralogical transformations; CEC

1. Introduction

Most geological concepts for the storage of radioactive waste are based on “multi-barrier” systems: the waste packaging, an engineered barrier incorporating bentonite material and a geological barrier. The stability of engineered barriers can be affected by long-term pressure and temperature gradients (Allan and Nuttall, 1997; Bucher and Müller-Vonmoos, 1989).

The favourable behavior of bentonites as a buffer is mainly influenced by the presence of montmorillonite, a member of the smectite–clay mineral family (Elzea and Murray, 1994; Mazurek et al., 2003). The unique physical and physico-chemical properties of smectite-rich rocks result from a combination of chemical phenomena and mineralogical composition (the presence of clay minerals from the smectite family, the dominance of crystalline phases

* Corresponding author. Tel.: +420 220443680; fax: +420 220444352.

E-mail address: vinsovah@vscht.cz (H. Vinšová).

with crystal sizes below 2 μm , the specific structure of smectites, ion substitution processes within the crystal structure, and the presence of cations or water in the interlayer). The proportion and type of exchangeable cations influences the surface chemistry of the clay particles and their charge, which then determines the clay's reactivity with water (Alther, 1986; Lagaly, 1989).

The stability of smectites (mineralogical, physical and chemical) represents the key factor in all concepts employing smectite-rich materials in the engineered barriers of nuclear waste repositories (Pusch, 1998). The physico-chemical properties of smectites deteriorate mainly due to the increase in temperature causing changes in the crystal structural properties and gradual transformation of the smectite to illite as documented in natural geological diagenesis (Pytte and Reynolds, 1989).

A temperature below 100 °C is not expected to be harmful when considering the transformation of smectites to illite–smectite mixed structures or illite in short-term laboratory experiments (duration not exceeding the first few months). However, its favourable physico-chemical properties (such as its cation exchange capacity and specific surface area) can deteriorate even during these short-term experiments where no mineralogical changes were recorded if the temperature exceeds 90 °C (Adamcová and Kolaříková, 2007). The migration of radioactive elements and ions under geological conditions is markedly influenced by their sorption onto the minerals. Minerals that have a high sorption ability decrease the migration rate of the isotopes. It is also known that bentonites (which have a high montmorillonite content) have a significant sorption ability for cations, as well as a low water permeability, so the presence of bentonites in a nuclear waste repository is preferable (Kónya et al., 2005).

An important function of backfill material, which may contain bentonite, is to retard the movement of radionuclides away from a breached container. The mobility of radionuclides may be influenced by the following factors:

- Solution chemistry (pH, ligand concentrations, Eh);
- Solubility limiting mineral phases (K_s); and
- Availability and capacity of sorbing phases (Toulhoat, 2002).

Bentonite material was taken from the Mock-Up-Cz experiment that simulates the hydration process that occurs within the engineered barrier system of the Swedish KBS-3V vertical disposal system. Bentonite was exposed to hydration under a thermal gradient for about 3.5 years to simulate the effects of heating from a radioactive waste repository. The bentonite was examined for changes in mineralogy, as well as changes in sorption properties that included cation exchange capacity (CEC), anion exchange capacity (AEC), and $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{99}\text{TcO}_4^-$ sorption. The tested samples were selected with the aim of describing the behavior profile of the bentonite buffer within the experimental container.

The results will answer questions about how the long-term exposure of bentonite buffer to hydration, temperature and pressure gradients will affect its stability in terms of ion exchange, mineralogical and sorption properties under the experimental conditions of Mock-Up-Cz.

2. Materials and methods

2.1. Performance of the Mock-Up-Cz experiment

Mock-Up-Cz is a vertical (Fig. 1) bench-scale buffer mass test of Czech smectitic clay in a KBS-3V arrangement (Pacovský et al., 2007; Hökmark and Fálth, 2003; Benneth and Hicks, 2005). This model was constructed at the Centre of Experimental Geotechnics of the Faculty of Civil Engineering, CTU in Prague in 2000–2002 (Pacovský, 2003, 2006; Svoboda and Vašíček, 2006). This experiment represents the first vertical model concerning the disposal of containers in a deep repository to be built in Europe. Elsewhere in Europe, 2 horizontal models have been constructed to date, the first at Ciemat (Centro de Investigaciones Energéticas) in Madrid – Spain, and the second at SCK-CEN (Studiecentrum voor Kernenergie) in Mol – Belgium. The Prague Mock-Up-Cz has thus bridged a gap in European experimental research into the problems of high-level nuclear waste disposal in a deep repository (Pacovský et al., 2007).

This model consisted of the following main components (Svoboda and Vašíček, 2006; Pacovský, 2003, Fig. 1):

- The heater
The vessel containing highly radioactive waste was simulated using a heater placed in an experimental bin.

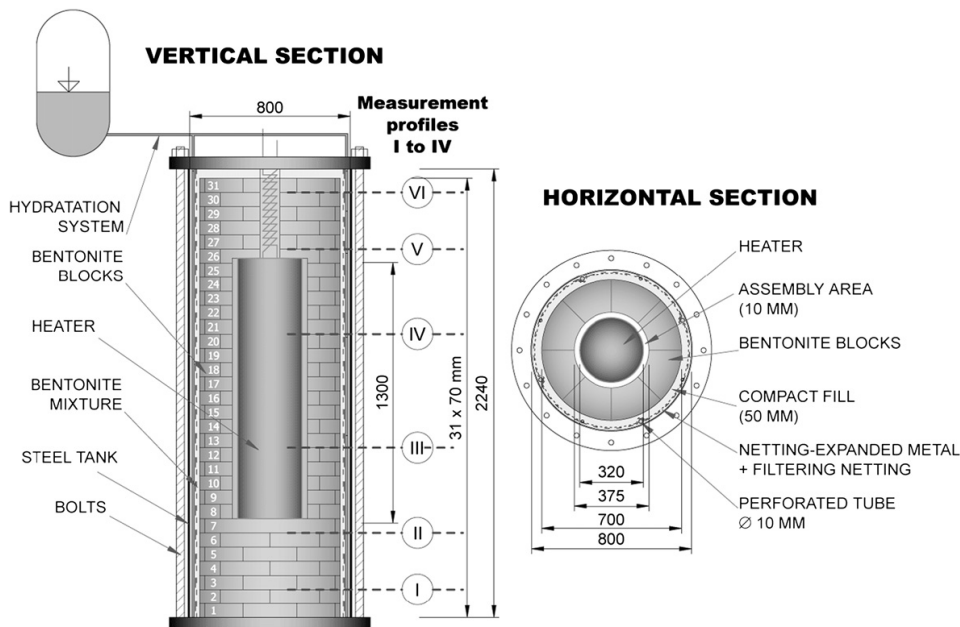


Fig. 1. Vertical and horizontal scheme of Mock-Up-Cz (Pacovský, 2003).

- The buffer material

Based on an evaluation of the results of Czech bentonite research, the most appropriate material for the buffer was a mixture of treated bentonite coming from the “Rokle” locality (Ca–Mg bentonite) with silica sand (“Provodín” locality) and graphite (the conditioning plant in “Netolice”). This mixture has been used in the form of segments (blocks, dry density $\rho_d \sim 1760 \text{ kg/m}^3$ and swelling pressure of 3–5 MPa), and as a manually compacted mixture with the same composition as the blocks (dry density $\rho_d \sim 1040 \text{ kg/m}^3$).

- Hydration system

The potential inflow of granitic water from the natural barrier (it is expected that the Czech underground repository will be constructed in granitic rock) was simulated by using a flooding system installed on the inner side of the bin featuring 2 concentric filters. Synthetic granitic water was used for saturation, the amount of water and saturation speed being continually recorded.

- Model instrumentation

The Mock-Up physical model was equipped with 52 thermometers, 50 hydraulic pressure cells, 37 humidity sensors of varying constructions and 20 resistive tensometers. These measurements were carried on 6 measurement profiles located from the top to the bottom of the vertical model (Pacovský et al., 2007; Fig. 1).

2.2. Solid and liquid phases

Bentonite materials taken from the Mock-Up-Cz experiment, in which the materials were loaded with pressure and temperature gradients and moisture for 44 months (6 months heating, 37 months saturation and heating and 1 month cooling) were used as the solid phase in this work (Svoboda and Vašíček, 2006). The tested samples represent a series of composite samples taken from various depths (measurements were taken from 8 tested depths from the top of the experimental container: 35, 470, 680, 1095, 1350, 1385, 1755 and 2125 mm, Fig. 1). The distribution of temperature varied with location within the experimental container (horizontal and vertical distance) and was a function of distance from the heater. Temperatures intervals were in the range 30–80 °C (Table 1). The selected samples represent a series of samples including whole temperature intervals within bentonite buffer material during the Mock-Up-Cz experiment. Table 1 shows the tested samples together with their locations within the experimental

Table 1
Temperature values of tested samples in vertical profile of experimental container (<http://ceg.fsv.cvut.cz>)

Depth (mm)	Distance from the central axis (mm)			
	Temperature (°C)			
35	120	230	300	–
	40	30	30	–
470	190	240	300	370
	70	60	50	50
680	200	310	345	380
	80	60	50	50
1095	200	260	330	380
	80	70	60	40
1350	380	–	–	–
	40	–	–	–
1385	210	280	325	340
	60	50	40	40
1755	150	195	350	380
	50	40	30	30
2125	120	180	350	380
	30	30	30	30

container. Laboratory experiments (Sections 2.2.1–2.4) dealing with the bentonite sample study were carried out at laboratory temperature (22 ± 3 °C).

Synthetic granitic water was used as the liquid phase for the sorption experiments; its chemical composition is shown in Table 2.

2.2.1. Analysis of solid phase

Crystalline phases were studied by powder X-ray diffraction analysis (Moore and Reynolds, 1997). The measurements were performed on an X'Pert Pro diffractometer (PANalytical B.V.) under the following measurement conditions: irradiation CuK α , voltage 40 kV, current 30 mA, degree range 2θ : 3–70°, steps 0.02° per 150 s (Laboratory of X-ray diffraction, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources). The analysis of smectites was facilitated by preparing oriented and glycolated samples. The preparation of samples for XRD measurements including the following 3 steps:

- Powdering – corundum mortar;
- Mounting – powder packed into a cavity of sample holder; and
- Solvation – EG at 40 °C for 20 h.

Semiquantitative mineralogy was determined using the CQPA (Chemical Quantitative Phase Analyses) recalculation program (Klika and Weiss, 1993). Recalculation tests with an accuracy of 0.5 wt. % were performed on 5 homogenised bentonite samples. This approach only indicates the major crystalline phases (content above 1 wt. %). Minor, accessory and poorly crystalline and/or

Table 2
Chemical composition of synthetic granitic water

pH	8.1
Eh (SHE) [mV]	456
γ [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	193
Na [mg/L]	68.0
K [mg/L]	4.46
Ca [mg/L]	14.9
Mg [mg/L]	5.22
Fe [mg/L]	<0.05
Cl ⁻ [mg/L]	77.7
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	9.87
NO ₃ ⁻ [mg/L]	<0.01
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	108.0

amorphous phases could not be analysed in bulk samples, therefore infrared spectroscopy and the separation of accessory minerals in methyltribrom was used to complement the results obtained from XRD.

Samples of bentonite material used for the mineralogical study were taken from 4 various layers (depths of 470, 680, 1350 and 1385 mm from the top of the experimental container, Fig. 1). These samples represent locations with different temperature distributions (Table 1), where possible changes in mineralogical composition can be expected.

2.2.2. Ion exchange properties

Ion exchange capacities (both anion exchange capacity – AEC and cation exchange capacity – CEC) were determined by an extraction method (Borden and Giese, 2001), as outlined below. These determinations included several steps in which the solid phase was extracted with suitable reagents.

Determination of CEC

- Rinsing bentonite with ammonium acetate solution.
- Rinsing with isopropylalcohol removed excess ammonium ions from the aqueous solution.
- Ion exchange of the attached ammonium cations in bentonite with Na^+ cations, by rinsing the bentonite with NaCl solution.
- Determination of the amount of ammonium ions bound by the sorbent, which corresponds to the total concentration of cations in the sorbent.

Determination of AEC

- Rinsing bentonite with potassium hydroxide solution.
- Rinsing with redistilled water to remove excess hydroxide ions from the aqueous solution.
- Ion exchange of the attached hydroxide anion by rinsing bentonite with NaCl solution.
- Determination of the amount of hydroxide ions bound by the sorbent, which corresponds to the total concentration of anion groups in the sorbent.

2.3. Sorption experiments

A static batch method was used for the sorption experiments. Reaction mixtures were prepared by mixing 0.7 g bentonite material and 7 mL of synthetic granitic water. These reaction mixtures were then labeled with 50 μL of $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$ (Lacomed s.r.o. Rez, Czech Republic, 0.0111 mol/L, 740 kBq/mL). Isotope dilution was applied in the sorption study of the cesium cation. Reaction mixtures were labeled with 50 μL of $^{134}\text{CsCl}$ (Lacomed s.r.o. Rez, Czech Republic, 1.6×10^{-7} mol/L, 1 MBq/mL) and 50 μL of CsCl (1.4×10^{-3} mol/L) corresponding to a total concentration of Cs^+ in solution equal to 9.93×10^{-6} mol/L. The modified reaction mixtures were shaken until equilibrium was reached (the equilibrium time was determined during our experiments), the liquid and solid phases were separated by centrifugation (20 min, 4000 rpm). The Eh, pH, specific conductivity, β -activity of ^{99}Tc and γ -activity of ^{134}Cs were then determined in the bentonite supernatant solutions.

A glass-combined electrode (type SEOJ – 25+, Electrochemical detectors, Turnov, Czech Republic) was used to measure pH. The solutions used to calibrate the glass-combined electrode were the following: tartrate (saturated solution) pH = 3.56 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0.01 mol/L) pH = 9.22. A redox-combined Pt electrode (Pt vs. Ag/AgCl; type PTEG – 21+, Electrochemical detectors, Turnov, Czech Republic) was used to measure the redox potential of the aqueous phase. This electrode was calibrated with a standard redox solution (EMS/25 °C) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ Eh = 225 ± 5 mV (Pt vs. Ag/AgCl).

The dismantling process of the Mock-Up-Cz experiment proceeded over a period of 1 month under laboratory conditions (aerobic conditions). The samples taken from this experiment were also removed under aerobic conditions. Therefore, all sorption experiments were carried out under aerobic conditions. The aim of this work was to evaluate the changes in sorption properties for selected radionuclides in comparison with the values for unloaded bentonite material.

The appropriate length of the sorption study depended on the kinetics of the sorption process: 7 days for the sorption of ^{134}Cs and 1 month for the sorption of $^{99}\text{TcO}_4^-$. Sorption studies of the above-listed radionuclides were conducted on a series of samples selected on the basis of a mineralogical analysis (3 vertical sample locations, in which new-formed mineral domains were found). Samples where mineralogical transformation occurred (illitization, clay fraction < 2 μm) were also used for the cesium sorption study.

The $^{99}\text{TcO}_4^-$ sorption studies at various 1:s phase ratios (2:1–10:1 [V/m]) with the aim of studying the effect of reductive compounds contained in the tested composite bentonite materials, were performed under anaerobic conditions in a nitrogen atmosphere in a glove box. A Pd catalyzer unit was used to withdraw trace amounts of oxygen from the inert atmosphere (N_2). The oxygen level during the experiments was lower than 0.1%. The values of redox potential of the aqueous phase reaction mixtures were kept at an Eh (SHE) value of ~ -300 mV during the ^{99}Tc sorption studies for 3 months.

The experiments were performed in triplicate.

2.4. Detection of β -activity of ^{99}Tc and γ -activity of ^{134}Cs

The β -activity of ^{99}Tc was measured with an SPF 35 plastic scintillation detector. An aliquot of 1 mL of the aqueous phase was pipetted onto a Petri dish, dried under a UV lamp and then measured ^{99}Tc β -activity. The time for these count number measurements was set to 10 min to achieve a lower than 5% error in β -radioactivity measurement. The γ -activity of ^{134}Cs was measured in the aqueous phase in a similar way to the radionuclide ^{99}Tc , with a NaI(Tl) scintillation detector. The time for these count number measurements was set to 5 min to achieve a lower than 5% error in γ -radioactivity measurement.

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical study

The percentage of individual minerals contained in the original material used in the Mock-Up-Cz experiment was calculated from XRD data and silicate analyses using the computer program CQPA. The original bentonite material contained predominantly montmorillonite (64%), quartz (19%), illite (10%), kaolinite (5%) and calcite (2%).

Rutile, titanite, pyrite, zircon, augite and pyrolusite were identified as heavy accessory minerals (1 kg of bulk bentonite contains 0.0137 g of accessory minerals). Frequent Ti bearing accessory phases (rutile, titanite) reflect the relatively high TiO_2 values recorded during silicate analyses (performed at Masaryk University, Brno) and the presence of pyrite is also significant.

The long-term exposure of bentonite material to pressure, hydration and temperature gradients under the experimental conditions of Mock-Up-Cz caused the following mineralogical transformations:

- (1) Pyrite is not stable under the conditions of the experiment and enables the formation of gypsum (domains up to several mm in diameter). The Ca^{2+} ions released from carbonates (2% in bulk samples) react with SO_4^{2-} (from accessory pyrite) precipitating as gypsum. These processes are well-known from geological open systems such as the Quema area in Spain, Saitama prefecture in Japan and Dakota formation, Nebraska (Martín et al., 2007).

The amount of gypsum significantly changed depending on the location of the bentonite buffer material within the experimental container. It decreases significantly with increasing distance from the source of artificial granitic water.

- (2) The contact aureole around the gypsum is composed of illite that originates from the montmorillonite. Illitization processes were also identified in several samples taken from the bentonite buffer material at depths of 1350 mm and 470 mm within the experimental container. Illite–smectite mixed layer structures were formed as a result of an increasing interlayer and octahedral charge — Al^{3+} is replaced with Mg^{2+} (also observed in open geological systems (Herbert and Kasbohm, 2003). In addition, potassium-bearing minerals serve as internal sources of potassium and promote this conversion in the bentonite component. Potassium transport is assumed to take place by diffusion through the bentonite mixture (Hökmark et al., 1997).

Illite–smectite interlayering deteriorates the ability of the material to swell and affects its sorption properties (Hanus et al., 2005). However, the percentage of transformation in this case is relatively low, 2% in the layer at 1385 mm and less than 1% in the layer at 470 mm.

- (3) Beidellitization occurred in 3 layers and is characterised by the reduction of the $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ratio from 2.4 to 1.5 (Herbert and Kasbohm, 2003). The continuous increase in tetrahedral charge without a change in peak intensity and shape suggests that the solid-state mechanism appears to predominate within beidellitization (Sato et al., 1996).

Beidellitization occurred in 7 samples from the layers at 470 mm; 680 mm and 1755 mm at temperatures from 60 to 80 °C.

The stability of Ca-montmorillonite under Mock-Up-Cz conditions, the pH change during bentonite interaction with granitic water, the minerals formed during bentonite interaction with granitic water for the various temperature intervals (25–85 °C), and the change of pore water composition during bentonite interaction with granitic water were calculated using the geochemical software tool Geochemist's Workbench. According to Geochemist's Workbench, these transformations have reached steady state (Křiváková et al., 2007).

3.2. Ion exchange properties

The ion exchange capacity of bentonite is a fundamental parameter in evaluating the uptake of aqueous phase components. Table 3 summarises the values of CEC and AEC of samples taken from the 6 vertical distances in the experimental container that enable a profile of the bentonite material to be described. The AEC and CEC were no different at various locations in the experimental container. The values of ion exchange capacity approximated the values of the original material (CEC = 63.2 ± 9.5 mmol/100 g and AEC = 2.6 ± 0.4 mmol/100 g).

It can be concluded that the long-term exposure of bentonite material to moisture, temperature and pressure gradients did not markedly influence the ion exchange properties of this material. Due to the fact that the uncertainty of ion exchange property determination was in the range 10–15%, no changes were observed in the CEC and AEC as a result of mineral transformation.

New-formed mineral domains (beidellite, illite, illite–smectite; about 1 wt. %) present in the composite bentonite material have no significant influence on the ion exchange properties of the bulk material.

Beidellite belongs to smectite, and therefore has very similar chemical properties to montmorillonite and is not expected to cause significant changes in the chemical properties of the studied bulk clay material. Illite and mixed layer structures have different physico-chemical properties from smectite group minerals. The values of some geo-technical parameters (e.g. the swelling pressure or swell index) can be deteriorated in comparison with smectites. The substitution of functional groups on illite (the ion exchange group at surface sites) is different from bentonite (Stanton and Roubaud, 1997). Therefore, samples containing illite and the illite–smectite mixed layer structure were also used in the determination of CEC.

The cation exchange capacities of samples containing new-formed mineral phases of illite or illite–montmorillonite are listed in Table 4. The decrease in the CEC of illite and the illite–smectite mixed layer structure was about 50% of the values for the unloaded bentonite material used in this experiment. The values of CEC of the new-formed mineral phases provided very important information for the objective evaluation of changes caused by the experimental conditions of the Mock-Up-Cz experiment. The sorption behavior of cationic forms of radionuclides may be altered in these isolated mineral phases. Therefore, these isolated mineral phases were used for a sorption study with the Cs⁺ cation.

3.3. Sorption study

From the point of view of nuclear waste management, the sorption of radionuclides on various materials is of great importance. Generally, any process by which a dissolved substance is removed from the solution and bound to the solid phase surface can be described as a sorption. Sorption includes ion exchange, complex formation on the surface of the sorbent, specific adsorption, physical sorption and other mechanisms. Of the group of more than 40 critical radionuclides (Jedináková-Křížová, 1998), we selected 2 representative radionuclides. These radionuclides belong to the 2

Table 3
Cation (CEC) and anion (AEC) exchange capacities of tested samples

Depth (mm)	Distance from the central axis (mm)				AEC [mmol/100 g]			
	CEC [mmol/100 g]							
35	120	230	300	—	120	230	300	—
	61.4 ± 9.2	56.6 ± 8.5	59.1 ± 8.9		2.9 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.9 ± 0.4	
470	190	240	300	370	190	240	300	370
	58.7 ± 8.8	63.0 ± 9.4	62.8 ± 9.4	63.8 ± 9.6	2.9 ± 0.4	2.9 ± 0.4	2.9 ± 0.4	2.9 ± 0.4
680	200	310	345	380	200	310	345	380
	64.0 ± 9.6	62.5 ± 9.4	61.4 ± 9.2	61.4 ± 9.2	2.6 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.5 ± 0.4	2.4 ± 0.4
1095	200	260	330	380	200	260	330	380
	61.4 ± 9.2	60.9 ± 9.1	56.5 ± 8.5	64.3 ± 9.6	2.7 ± 0.4	2.7 ± 0.4	2.7 ± 0.4	2.6 ± 0.4
1755	150	195	350	380	150	195	350	380
	62.6 ± 9.4	64.1 ± 9.6	62.9 ± 9.4	64.7 ± 9.7	2.6 ± 0.4	2.7 ± 0.4	2.5 ± 0.4	2.8 ± 0.4
2125	120	180	350	380	120	180	350	380
	65.8 ± 9.9	64.5 ± 9.7	65.2 ± 9.8	63.8 ± 9.6	2.5 ± 0.4	2.6 ± 0.4	2.4 ± 0.4	2.6 ± 0.4

Table 4

CEC values of clay fraction <2 μm (samples where mineralogical transformation occurred) and unloaded bentonite material

	CEC [mmol/100 g]
Clay fraction < 2 μm (illitization)	28.0 ± 5.6
Clay fraction < 2 μm (formation of illite–smectite mixed layer structures)	37.5 ± 7.5
Unloaded bentonite material	63.2 ± 9.5

different groups categorised according to their chemical properties and sorption affinity to bentonite. The first group consists of ionic forms of radionuclide, such as cesium ($^{137,134}\text{Cs}$). Nuclear wastes contain the most important radioactive isotopes of cesium, ^{134}Cs ($T_{1/2} = 2.07$ years) and ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30.4$ years), which are produced with a yield of approximately 6% during the fission of uranium. In addition, the ^{137}Cs isotope has a relatively long half-life, so it is especially dangerous (Khan, 2003; Jurček and Jedináková-Křížová, 1998; Jurček et al., 1996). The second group consists of substances with variable valence states and as a result a chemical composition, which changes markedly in its sorption and diffusion characteristics under aerobic and anaerobic conditions (^{99}Tc). The mobile pertechnetate anion (TcO_4^-) and the sparingly soluble $\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ are the stable forms of technetium under aerobic and anaerobic conditions in an aqueous environment (Lieser and Bauscher, 1987). The ^{99}Tc is the largest contributor to the calculated health risk associated with long-term nuclear waste burial, with a thermal neutron fission yield of 6.13% (Jedináková-Křížová et al., 2006; Lieser and Bauscher, 1987; Vinšová et al., 2004, 2006; Wang et al., 2005).

The sorption mechanisms of cesium cations and the pertechnetate anion onto bentonite material, including studies of technetium chemical forms, have been studied in detail in our previous papers (Vinšová et al., 2004, 2006; Jedináková-Křížová et al., 2006; Jurček et al., 1996; Jurček and Jedináková-Křížová, 1998).

Table 5 summarises the values of the distribution coefficients (K_D) of ^{134}Cs and ^{99}Tc on bentonite. The sorption affinity of the selected radionuclides (^{134}Cs and ^{99}Tc) on bentonite was different; therefore their transport processes will be explained separately.

The uptake mechanism of Cs on bentonite is ion exchange of the Cs^+ cation onto the surface sites of bentonite. The presence of the new-formed mineral domains caused insignificant changes to the distribution coefficients (K_D) in comparison with the K_D values for the original bentonite material. This should be expected, because the CEC of these composite materials did not change beyond the uncertainty interval.

Detailed sorption studies enabling a better evaluation of sorption processes were provided for the isolated mineral phase. A sample containing illite was selected because of the significant change in CEC compared to the original bentonite. The Cs^+ cation sorption onto an isolated new-formed illite mineral phase (the new-formed mineral phase with the lowest value of CEC, Table 4) exhibited a decrease in K_D and sorption yield of $^{134}\text{Cs}^+$ by about 10% in compared to bentonite buffer material (Table 6). The substitution of active functional groups on illite is different than on

Table 5

 K_D values on the tested bentonite materials for the sorption of $^{134}\text{Cs}^+$ and $^{99}\text{TcO}_4^-$

Distance from the central axis	pH	Eh (SHE) [mV]	γ [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	K_D ^{99}Tc [L/kg]	K_D ^{134}Cs [L/kg]
<i>Original bentonite material – composition before loading</i>					
–	8.1	447	765	0.62 ± 0.09	345 ± 43
<i>Loaded material: depth – 35 mm</i>					
120 mm	8.2	471	970	0.72 ± 0.04	329 ± 49
230 mm	8.2	458	856	0.83 ± 0.12	350 ± 52
380 mm	8.4	448	809	0.65 ± 0.10	305 ± 46
<i>Loaded material: depth – 680 mm</i>					
200 mm	8.5	399	731	0.41 ± 0.06	303 ± 46
310 mm	8.4	356	729	0.33 ± 0.05	305 ± 36
345 mm	8.4	371	737	0.51 ± 0.08	296 ± 30
380 mm	8.4	361	783	0.44 ± 0.07	318 ± 52
<i>Loaded material: depth – 1095 mm</i>					
200 mm	8.7	421	708	0.71 ± 0.12	321 ± 63
330 mm	8.7	417	775	0.68 ± 0.07	298 ± 40

Experimental conditions: l:s phase ratio 10:1 [V/m], $c(^{99}\text{TcO}_4^-) = 7.93 \times 10^{-5}$ mol/L, $c_{\text{tot}}(\text{Cs}^+) = 9.93 \times 10^{-6}$ mol/L.

Table 6
Distribution coefficients values and sorption yields for $^{134}\text{Cs}^+$ on the different solid phases

Sample	CEC [mmol/100 g]	pH	Eh (SHE) [mV]	K_D [mL/g]	Sorption [%]
Sample where mineralogical transformation occurred (illitization) (clay fraction < 2 μm)	28.0 ± 5.6	7.7	381	182 ± 23	86.6 ± 11.3
Bentonite	60.9 ± 9.0	7.8	435	713 ± 93	96.3 ± 12.5
Unloaded bentonite material	63.2 ± 9.5	8.3	449	664 ± 86	96.0 ± 12.5

Experimental conditions: l:s phase ratio 28:1 [V/m], $c(\text{Cs}^+) = 9.93 \times 10^{-6}$ mol/L, contact of phases – 7 days.

montmorillonite. The CEC decrease of illite vs. unloaded bentonite material, which plays a key role in the ion exchange of the Cs^+ cation onto illite surface sites, was approximately 50%. The main process of Cs^+ sorption onto illite is ion exchange (Zachara et al., 2002); the lower substitution of active surface sites on illite caused a decrease in $^{134}\text{Cs}^+$ sorption yield and distribution coefficient (Table 6).

Almost constant values of ^{99}Tc distribution coefficients were determined for the series of composite bentonite buffer samples within the experimental container. The results obtained are summarised in Table 5. The values obtained for the distribution coefficient (K_D) for ^{99}Tc in the studied solid–liquid phase systems were lower than 1 L/kg (Table 5). This material has excellent sorption ability for cationic forms of contaminants, while on the other hand a poor affinity for anionic forms.

We assumed that in the loaded buffer material of the Mock-Up-Cz experiment, iron compounds in various oxidation states would be present (corrosion products of the container, the minerals that formed bentonite contained Fe^{2+} ions and also pyrite). Also, that suitable minor compounds in the tested geological material would influence changes in technetium oxidation state, enabling the subsequent formation of insoluble forms of technetium ($\text{TcO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Lieser and Bauscher, 1987). A sorption study of the pertechnetate anion onto bentonite mixtures with various solid to liquid phase ratios ranging from 2:1 to 10:1 (V/m) over 3 months did not confirm an increase in distribution coefficients ($K_D < 1$ L/kg). It was found that this material did not contain sufficient levels of compounds with reductive properties to enable the reductive precipitation of the pertechnetate anion. Changes in the oxidation state of technetium were not observed in these mixtures, the pertechnetate anion was the dominant species and the obtained low values of K_D correspond to the low anion exchange capacity of bentonite.

4. Conclusions

The long-term exposure of bentonite material to moisture, pressure and temperature gradients for more than 3 years under the experimental conditions of Mock-Up-Cz produced the following results:

- A mineralogical study of composite bentonite buffer samples within the vertical profile of the experimental container confirmed the transformation of original bentonite material during the experiment. No more than 2% of the original material was transformed during illitization, beidellitization, and the formation of gypsum, therefore significant changes in the studied parameters (e.g. ion exchange properties, sorption of selected radionuclides ^{99}Tc and ^{134}Cs) were not observed.
- Samples containing new-formed mineral phases (illite, illite–smectite) were used in studies of important parameters (e.g. CEC, Cs^+ sorption) to objectively evaluate bentonite buffer stability. The CEC values of isolated mineral domains such as illite and the illite–smectite mixed layer structure decreased by approximately 50%. This fact plays an important role in the sorption of cationic forms of radionuclides (e.g. Cs^+). The lower values of illite CEC caused a decrease in sorption yield of the radionuclide $^{134}\text{Cs}^+$ by about 10%. Composite bentonite samples revealed the low substitution of new-formed mineral phases (<2%) because a decrease in the studied parameters was not determined.

Acknowledgements

The authors would like to thank Prof. Ing. J. Pacovský, CSc. and his co-workers from the Centre of Experimental Geotechnics of the Faculty Civil Engineering on the Czech Technical University in Prague on providing bentonite

material taken from the dismantling process of the experiment Mock-Up-Cz and Dr. Ben Watson-Jones for the helping with the correction of English language. This research was supported by projects of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under the project MSM 6046137307 and RAWRA No 2006/018/Kunc.

References

- Adamcová, J., Kolaříková, I., 2007. Alteration processes in bentonites: mineralogical and structural changes during long-term and short-term experiments. Abstract to the Third International Meeting, Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, ANDRA 670 15, Lille, France, 83–84.
- Allan, C.J., Nuttall, K., 1997. How to cope with the hazards of nuclear fuel waste. *Nucl. Eng. Design* 176, 51–66.
- Alther, G.R., 1986. The effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of Wyoming bentonites. *Appl. Clay Sci.* 1, 273–284.
- Benneth, D.G., Hicks, T.W., 2005. The Swedish concept for disposal of spent nuclear fuel: differences between vertical and horizontal waste canister emplacement, SKI report, p. 58.
- Borden, D., Giese, R.F., 2001. Baseline studies of the clay mineral society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays Clay Miner.* 49, 444–445.
- Bucher, F., Müller-Vonmoos, M., 1989. Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. *Appl. Clay Sci.* 4, 157–177.
- Elzea, J., Murray, H.H., 1994. Bentonite. In: Carr, D.D. (Ed.), *Industrial Minerals and Rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, pp. 233–246.
- Hanus, R., Kolaříková, I., Brabec, L., Kočířik, M., Přikryl, R., Jelínek, E., Zikánová, A., 2005. Simultaneous sorption and dilatation measurements on raw smectite-rich materials. *Chem. Paper* 99, 246–249 (in Czech with English summary).
- Herbert, H.J., Kasbohm, J., 2003. Mineralogical behaviour of bentonites in open and closed systems. In: *Final Proceedings of Stability and Buffering Capacity of the Geosphere for Long-term Isolation of Radioactive Waste: Application to Argillaceous Media*, Braunschweig, pp. 179–182.
- Hökmark, H., Karnland, O., Pusch, R., 1997. A technique for modeling transport/conversion process applied to smectite-to-illite conversion in HLW buffer. *Eng. Geol.* 47, 367–378.
- Hökmark, H., Fälth, B., 2003. Thermal dimensioning of the deep repository. Influence of canister spacing, canister live, rock thermal properties and nearfield design on the maximum canister surface, technical report, SKB, TR-03-09.
- Jedináková-Křížová, V., 1998. Migration of radionuclides in the environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 229 (1–2), 13–18.
- Jedináková-Křížová, V., Hanslík, E., Vinšová, H., 2006. Quality assessment of hydrosphere in the vicinity of Czech nuclear power plants by radioanalytical methods. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 269 (3), 747–753.
- Jurček, P., Jedináková-Křížová, V., Ivanová, P., 1996. Migration of ^{134}Cs and ^{85}Sr in clay materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208 (2), 519–527.
- Jurček, P., Jedináková-Křížová, V., 1998. Sorption and diffusion process with ^{134}Cs and ^{85}Sr in natural sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 229 (1–2), 57–60.
- Khan, S.A., 2003. Sorption of the long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 258 (1), 3–6.
- Klika, Z., Weiss, Z., 1993. CQPA, Program for chemical quantitative phase analysis. Central Analytical Laboratory, Technical University of Mining and Metallurgy, Ostrava, Czech Republic.
- Kónya, J., Nagy, N.M., Nemes, Z., 2005. The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 350–356.
- Křížová, V., Přikryl, R., Zeman, J., 2007. Geochemical modelling of benonite material thermodynamic stability and derivation of reaction path, mineralogical, chemical and geochemical research on stability of long-term thermally influenced bentonite material – samples from the Mock-Up-CZ experiment, MS RAWRA, Prague, Czech Republic.
- Lagaly, G., 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Appl. Clay Sci.* 4, 105–123.
- Lieser, K.H., Bauscher, Ch., 1987. Technetium in hydrosphere and in the geosphere. I. Chemistry of technetium and iron in natural waters influence of the redox potential on the sorption of technetium. *Radiochim. Acta* 42, 205–213.
- Martín, F., Díez, M., García, I., Simón, M., Dorronsoro, C., Iriarte, A., Aguilar, J., 2007. Weathering of primary minerals and mobility of major elements in soils affected by an accidental spill of pyrite tailing. *Sci. Total Environ.* 378, 49–52.
- Mazurek, M., Pearson, J.F., Volckaert, G., Bock, H., 2003. Features, events and processes evaluation catalogue for argillaceous media. OECD, NEA 4437, Moulinaux, France.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., 1997. *X-ray Diffraction and Identification and Analysis of Clay Minerals*, second ed. Oxford University Press, Oxford.
- Pacovský, J., 2003. Physical model of an engineered barrier Mock-Up-Cz. In: *International high-level radioactive waste management conference 2003*, Las Vegas, NV, March 30–April 2, pp. 610–616.
- Pacovský, J., 2006. The use of the Mock-Up-Cz physical model in the design of engineered barriers. In: *Management of Natural Resources, Sustainable Development and Ecological Hazards*, vol. 99, pp. 827–837.
- Pacovský, J., Svoboda, J., Zapletal, L., 2007. Saturation development in the bentonite barrier of the Mock-Up-CZ geotechnical experiment. *Phys. Chem. Earth Parts* 32 (8–14), 767–779.
- Pusch, R., 1998. Transport of radionuclides in smectite clay. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin, pp. 7–35.

- Pytte, A.M., Reynolds, R.C., 1989. The thermal transformation of smectite to illite. In: Naesser, McCulloh (Ed.), *Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case History*. Springer Verlag, pp. 133–140.
- Sato, T., Murakami, T., Watanabet, T., 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays Clay Miner.* 44, 460–469.
- Staunton, S., Roubaud, M., 1997. Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs and fulvic acid. *Clays Clay Miner.* 45 (2), 251–260.
- Svoboda, J., Vašíček, R., 2006. Selected results after 3 years of the Mock-Up-Cz experiment. In: *International high-level radioactive waste management conference 2006, Las Vegas, NV, April 30–May 4*, pp. 609–614.
- Toulhoat, P., 2002. Confinement and migration of radionuclides in a nuclear waste deep repository. *Compt. Rendus Phys.* 3, 957–986.
- Vinšová, H., Konířová, R., Koudelková, M., Jedináková-Křížová, V., 2004. Sorption of technetium and rhenium on natural sorbents under aerobic conditions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 261, 407–413.
- Vinšová, H., Večerník, P., Jedináková-Křížová, V., 2006. Sorption characteristics of ^{99}Tc onto bentonite material with different additives under anaerobic conditions. *Radiachim. Acta* 94, 435–440.
- Wang, X., Tan, X., Ning, Q., Chen, Ch., 2005. Simulation of radionuclides ^{99}Tc and ^{243}Am migration in compacted bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 62, 759–764.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, Ch., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs^+ to micaceous subsurface sediments from Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (2), 193–211.



Kolaříková I., Švandová J., Příkryl R., Vinšová H., Jedináková-Křížová V., Zeman J., 2010. Mineralogical changes in bentonite barrier within Mock-Up-CZ experiment. *Applied Clay Science* 47(1–2), 10-15.



Mineralogical changes in bentonite barrier within Mock-Up-CZ experiment

Irena Kolaříková^a, Jana Švandová^{a,b}, Richard Příkryl^{a,*}, Hana Vinšová^c,
Věra Jedináková-Křížová^c, Josef Zeman^d

^a Charles University in Prague, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources Albertov 6, Prague 2, 128 43, Czech Republic

^b Czech Geological Survey, Geologická 6, 152 00 Prague 5, Czech Republic

^c Institute of Chemical Technology in Prague, Department of Analytical Chemistry, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

^d Masaryk University in Brno, Faculty of Science, Institute of Geological Sciences, Kotlářská 2, 602 00 Brno, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 December 2007

Received in revised form 11 November 2009

Accepted 11 November 2009

Available online 26 November 2009

Keywords:

Ca-bentonite

Thermal and hydration effect

Mineralogical changes

Illite

Mixed I/S

Beidellite

ABSTRACT

Mineralogical changes in the bentonite-based barrier of the laboratory Mock-Up-CZ experiment were evaluated by X-ray diffraction. The material of the barrier is a mixture of non-activated bentonite (containing Fe-montmorillonite with Ca²⁺ exchangeable cation) (85 vol.%), quartz sand (10 vol.%) and graphite (5 vol.%). The barrier has been subjected to thermal stress (up to 90 °C) and synthetic “granitic” water for 45 months. From 70 analysed samples taken at different depth levels and distances from the source of the heat and/or water, 10 show measurable transformation of original smectites to either mixed illite/smectite structure (3 samples) or to beidellite (7 samples). Formation of mixed illite/smectite structure was restricted to the low temperature field (40–50 °C) whilst beidellite occurs in zones affected by higher temperature (50–80 °C). The low extent of smectite transformation (1–2 wt.%) is due both to the relatively short time of the experiment in contrast to the duration of similar processes in nature and also to a limited supply of potassium cations from synthetic water used for hydration. Along with the above mentioned changes, newly formed gypsum bordered by illite aureol was detected in the upper part of the experimental set-up, i.e. in the zone in direct contact to the source of the water. Gypsum formation is interpreted as due to the oxidation of pyrite, a phase available either from the original bentonite where it is a common accessory or from the graphite used in the system due to heat transfer. In contrast to the non-transformed mixture the several mm wide illitic aureol of gypsum clusters shows a significantly lower ion exchange ability.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Bentonites are considered the most suitable material for the external multibarrier system of high level radioactive waste (HLRW) repositories (NAGRA, 1985; SKB, 1995; Pusch, 1998; Savage et al. 1999). The favourable behaviour of bentonites is mainly influenced by the presence of smectites possessing unique physical and physico-chemical properties (ion substitution in crystal structure, and presence of cations or water in the interlayer). The proportion and type of exchangeable cations influence the surface chemistry of clay particles and their charge. This, in reverse, determines clay reactivity with water (Foster, 1953; Van Olphen, 1977; Alther, 1986; Lagaly, 1989; Velde, 1995).

Stability of smectites (mineralogical, physical, and chemical) represents the key factor of all concepts employing smectite-rich materials in the engineered barriers of nuclear waste repositories (Pusch, 1998). The physico-chemical properties of smectites deteriorate mainly due to the increase of temperature causing changes of

crystal structural properties and gradual transformation of smectite to illite as documented in the natural geological process of diagenesis (Pytte and Reynolds, 1989).

A temperature below 100 °C is not expected to be harmful when considering transformation of smectites to illite–smectite mixed structures or illite in short-term laboratory experiments (duration not exceeding the first few months). However, favourable physico-chemical properties (such as cation exchange capacity and specific surface area) can deteriorate even during these short-term experiments if the temperature exceeded 90 °C (Adamcová and Kolaříková, 2007) where no mineralogical changes were recorded.

Further, calculations done by Pusch (1998) show that conversion of smectite (fully expandable phase) to illite–smectite mixed structures and illite can occur very rapidly (thousands of years) in K⁺ concentration reaching 0.01 mol/l (assumed K⁺ concentration commonly found at 500 m depth in crystalline rocks) and temperatures not exceeding 100 °C.

The objective of this study is to identify mineralogical changes and describe transformation processes in the bentonite buffer and backfill due to heating and interaction with synthetic “granitic” water under controlled laboratory conditions (Mock-Up-CZ experiment).

* Corresponding author. Tel.: +420 221951500; fax: +420 221951496.
E-mail address: prikryl@natur.cuni.cz (R. Příkryl).

2. Mock-Up-CZ experiment

The Mock-Up-CZ experiment (Fig. 1) performed by the Centre of Experimental Geotechnics (Czech Technical University, Czech Republic) simulates vertical placement of a container with radioactive waste according to the Swedish KBS-3 system. The experiment lasted for a period of 3 years and 9 months.

The model consists of a heating canister (substitutes a container with radioactive waste) surrounded by an engineered barrier of bentonite blocks (200 mm wide), which are enclosed in a cylindrical steel cover with a wall thickness of 7.7 mm. The system was saturated with synthetic “granitic” water (for composition see Table 1) at a pressure saturation ranging from 10 to 1000 kPa. This hydration simulates the impact of real groundwater. All empty spaces (except for a 10 mm assembly space between the heater and the barrier) were filled with a loose bentonite mixture (Pacovský et al., 2007).

Six measurement profiles (Fig. 1) along the height of the experimental tank served as continuous measurement of on-going processes (Pacovský et al., 2007). A number of sensors (40 thermometers, 50 hydraulic pressure cells and 37 humidity sensors) monitored temperature, pressure, and moisture changes in those profiles.

3. Materials and methods

3.1. Experimental material and its sampling

The sampling strategy aimed to obtain sufficient material from the bentonite-based mixture enveloping a heater. According to the traditional terminology of the deep repositories, this envelope has been divided into the backfill part (the uppermost cover of the heater) which was directly affected by hydration through synthetic “granitic” water, and to the buffer zone consisting of prefabricated blocks (see Fig. 1).

The material for both the buffer and the backfill zone consists of a mixture of bentonite (85 vol.%), quartz sand (10 vol.%), and graphite

Table 1

The composition of synthetic “granitic” water used for the hydration of the Mock-Up-CZ experiment (adopted from Vinšová et al., 2008).

Parameter	Value
pH	8.1
Eh (SHE) [mV]	456
γ [$\mu\text{S cm}^{-1}$]	193
Na^+ [mg/L]	68.0
K^+ [mg/L]	4.46
Ca^{2+} [mg/L]	14.9
Mg^{2+} [mg/L]	5.22
Fe^{3+} [mg/L]	<0.05
Cl^- [mg/L]	77.7
SO_4^{2-} [mg/L]	9.87
NO_3^- [mg/L]	<0.01
HCO_3^- [mg/L]	108.0

(5 vol.%). Bentonite quarried at Rokle deposit (Czech Republic) and produced by Keramost a. s., Obrnice plant was used in a ground non-activated state. Quartz sand comes from the Provodín area (Czech Republic) and represents glass raw material (PR33 type) of the narrow grain sizes 0.1–0.6 mm. Commercial graphite was provided in the purity 94–96% of carbon content by Grafit Netolice a. s.

In this specific study, focused on the mineralogical changes in both backfill and buffer zones, the samples were obtained in six specific depth levels of the buffer and in one level of the backfill (see Fig. 1). From each depth level 5–6 bulk samples were taken by means of horizontal (in respect to the vertical axis of the system) dry drilling (cores having 50 mm in diameter, approx. 50 mm long) ensuring that the position of the bottom and top of the drill core was known in respect to the vertical axis of the whole experimental system. This ensured that each specimen used for mineralogical analysis can be attributed to respective temperature fields gained in the barrier (Fig. 2). In total, 70 samples affected by temperature and hydration effects during Mock-Up-CZ experiment have been analysed.

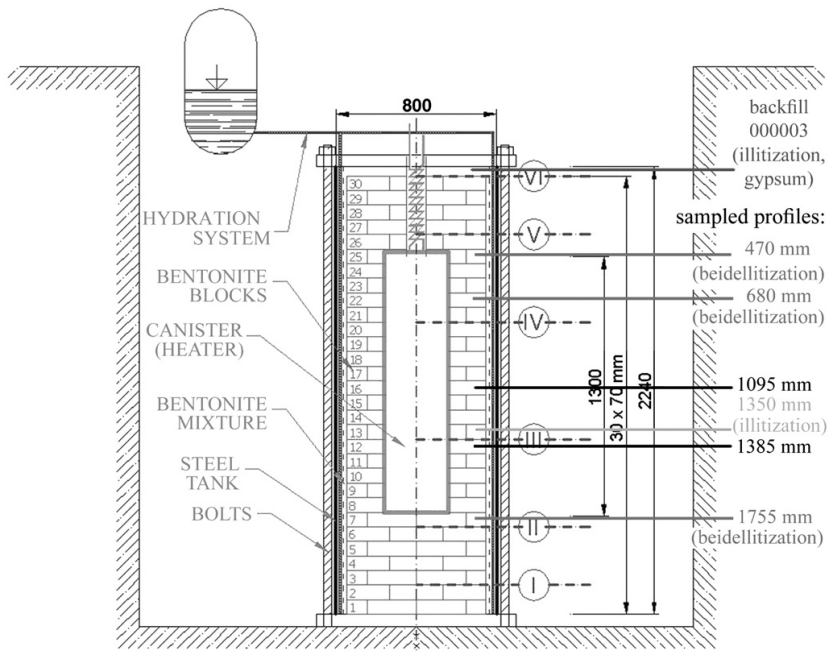


Fig. 1. Vertical section of Mock-Up-CZ experiment (modified from the original scheme available at <http://ceg.fsv.cvut.cz/ceg-mock-up-cz>).

3.2. Analytical techniques

The mineralogical composition of the experimental material (before and after experiment) was studied by means of standard X-ray diffraction technique (XRD) and FTIR spectroscopy. XRD analysis aimed to identify present crystalline phases and to evaluate transformation processes that affected bentonite during the experimental heating and/or hydration. XRD measurement was conducted by using X'Pert Pro (PANalytical) diffractograph with the X'Cellerator detector with the following measurement conditions: irradiation $\text{CuK}\alpha$, secondary graphite monochromator, degree range $3\text{--}60^\circ$ 2 theta, step 0.05° per 2.5 s, voltage 40 kV and current 30 mA (Laboratory of XRD, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University in Prague). To analyse the clay fraction, particles less than $2\ \mu\text{m}$ were separated by using a sedimentation method. Solvation with ethylene glycol at 40°C for 24 h was used to distinguish smectites from other clay minerals on diffractograms. The distinction of montmorillonite from beidellite (Çoban and Ece, 1999) was performed by applying the Hofmann and Klemen (1950) and Greene-Kelly (1953a, b) tests. Samples were saturated with LiCl and 80% ethanol and heated to 300°C for 12 h. Samples were also treated with glycerol at 90°C for 12 h. The raw XRD spectra were processed through the Bede ZDS 4.17 computer program (Ondruš, 1997).

The quantitative mineralogical composition of the original material was calculated using the CQPA recalculation program (Klika and Weiss, 1993). Recalculation tests with the accuracy of 0.5 wt.% were performed on 5 homogenized bentonite samples. This approach indicates only major crystalline phases (content above 1 wt.%).

Infrared spectroscopy with Fourier transform (KBr method) was used to complement the XRD results and to identify amorphous phases (Fe, Al and/or Mn oxyhydroxides). Clay samples were dried at 30°C using WTB Binder drier to eliminate humidity. Spectra were conducted on a Nicolet 740 spectrometer, resolution $2\ \text{cm}^{-1}$ (Central laboratories, Institute of Chemical Technology, Prague, operator Ing. Miroslava Novotná).

To analyse accessory minerals, 1 kg sample of bulk Rokle bentonite was separated in methyltribrom with a specific gravity of $2.892\ \text{g/cm}^3$. The accessory phases were identified using the stereomicroscope Optic 2.19NL and by XRD.

4. Results and discussion

4.1. Composition of the original raw bentonite

Clay minerals make up about 80 wt.% of the Rokle bentonite. Along with dominant smectite (Fe-montmorillonite, 65 wt.%), illite (10 wt.%) and kaolinite (5 wt.%) are present (see also Prikryl et al.,

Table 2

Accessory heavy minerals as determined in studied raw bentonite from Rokle deposit.

Mineral	Amount (g)
Rutile	0.0046
Titanite	0.0010
Pyrite	0.0044
Zircon	0.0013
Augite	0.0013
Pyrolusite	0.0011

2003). From non-clay minerals, only quartz (15–20 wt.%), calcite (2 wt.%), and minor K-feldspar (<1 wt.%) were detected by X-ray diffraction (Příkryl et al., 2002). Calcite and K-feldspar make admixtures that were not detected in all studied samples. None of the expected poorly crystalline and/or amorphous phases were found. From the accessory phases, Ti-bearing minerals (rutile, titanite) are dominant (Table 2). Pyrite makes another important accessory phase of studied bentonite.

4.2. Mineralogical changes in the barrier of the Mock-Up-CZ experiment

The mineralogical changes in the barrier involve two major processes: (i) transformation of smectite, and (ii) formation of gypsum. From 7 different sampled levels (compare Fig. 1) smectite transformation has been recorded in the backfill (the uppermost level) and in 4 levels of buffer (Table 3). For the buffer material, the changes involve formation of mixed illite–smectite structure and beidellite. Mixed illite–smectite structure was detected in 2 depth levels (470 mm and 1350 mm) at the outer margin of the buffer zone. In this part of the buffer, the peak temperature reached a maximum of $40\text{--}50^\circ\text{C}$ during the experiment (Fig. 2). The transformation of smectite to mixed illite–smectite structure affected only a minor part of the original montmorillonite (2% of montmorillonite from the layer at 1350 mm and less than 1% in the layer at 470 mm) because of the relatively short time used for the experiment.

Illite–smectite mixed layer structures (Fig. 3a) were formed as a result of an increasing interlayer and octahedral charge – Al^{3+} is substituted by Mg^{2+} (observed also in open geological systems by Herbert and Kasbohm, 2003). In addition, potassium-bearing minerals (feldspars) can serve as internal sources of potassium promoting smectite transformation. Even if the internal source is missing or is very low, potassium can be derived from the outer environment (e.g. from the groundwater enriched in potassium). The potassium transport is assumed to take place by diffusion through the bentonite mixture (Hökmark et al., 1997).

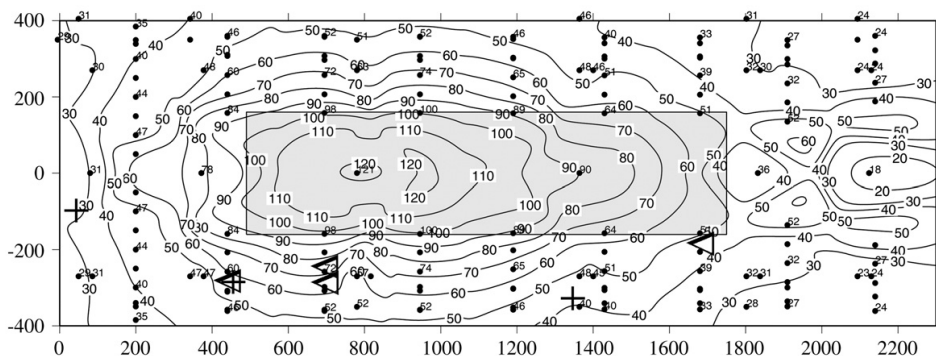


Fig. 2. Distribution of peak temperatures reached during the experiment in buffer and backfill with indicated transformation of smectites: + illitization, Δ beidellitization. The values on x and y axes are distances in mm; numerical data within picture are temperatures in $^\circ\text{C}$. Original data, not yet published, kindly provided by Prof. Pacovský.

Table 3

Mineralogical composition of <2 µm clay fractions extracted from the buffer and backfill of the Mock-Up-CZ experiment. Explanation to abbreviations: T = temperature, S = smectite, K = kaolinite, I = illite, Q = quartz, C = calcite, F = feldspar.

Sample	Depth [mm]	Angle [°]	Distance [mm]	T [°]	Minerals					
					S	K	I	Q	C	F
000801	1385	0	325	40	M	+	+	-	-	-
000802	1385	0	270	50	M	+	+	+	-	-
000803	1385	0	210	60	M	+	+	+	-	-
000804	1385	180	340	40	M	+	+	+	-	-
000805	1385	180	280	50	M	+	+	+	-	-
000806	1385	180	225	60	M	+	+	+	+	-
100867	1385	180	225	60	M	+	+	+	-	-
100862	1385	0	325	40	M	+	+	-	-	-
100863	1385	0	270	50	M	+	+	-	-	-
100864	1385	0	210	60	M	+	+	-	-	-
100865	1385	180	340	40	M	+	+	+	-	-
100866	1385	180	280	50	M	+	+	+	-	-
000817	1350	330	380	40	M	+	+	-	-	-
000818	1350	30	380	40	I-S	+	-	-	-	-
000819	1350	120	380	40	M	+	-	-	-	-
100872	1350	330	380	40	M	+	+	-	-	-
100873	1350	30	380	40	M	+	-	+	+	-
100874	1350	120	380	40	M	+	+	-	-	-
000526	680	115	340	60	M	+	+	-	-	-
000527	680	115	280	70	B	+	+	-	-	-
000528	680	115	220	80	M	+	+	-	-	+
000529	680	290	340	60	M	+	+	-	-	-
000530	680	290	270	70	M	+	+	-	-	-
000531	680	290	220	80	B	+	+	-	-	+
100578	680	115	340	60	M	+	+	-	-	-
100579	680	115	280	70	M	+	+	-	-	-
100580	680	115	220	80	B	+	-	-	-	-
100581	680	290	340	60	M	+	-	-	-	-
100582	680	290	270	70	B	+	-	-	-	-
100583	680	290	220	80	B	+	+	-	-	+
000416	470	220	345	50	M	+	+	-	-	-
000417	470	220	280	60	M	+	+	-	-	-
000418	470	202	205	70	M	+	-	-	-	-
000419	470	45	335	50	I-S	+	-	-	-	-
000420	470	45	270	60	M	+	+	-	-	-
000421	470	45	200	70	M	+	+	-	-	+
100478	470	220	345	50	M	+	-	-	-	-
100479	470	220	280	60	B	+	+	-	-	-
100480	470	202	205	70	M	+	+	-	-	-
100481	470	45	335	50	I-S	+	-	-	-	-
100482	470	45	270	60	M	+	+	-	-	-
100483	470	45	200	70	M	+	-	-	-	+
000713	1095	180	330	60	M	+	+	-	-	+
000714	1095	180	270	70	M	+	+	-	-	+
000715	1095	180	200	80	M	+	+	-	-	+
000716	1095	0	350	50	M	+	+	-	-	+
000717	1095	0	270	70	M	+	+	-	-	+
000718	1095	0	200	80	M	+	+	-	-	+
100780	1095	180	330	60	M	+	-	-	-	+
100781	1095	180	270	70	M	+	+	-	-	+
100782	1095	180	200	80	M	+	+	-	-	+
100783	1095	0	350	50	M	+	+	-	-	+
100784	1095	0	270	70	M	+	+	-	-	+
100785	1095	0	200	80	M	+	+	-	-	+
000980	1755	155	340	30	M	+	+	-	-	+
000981	1755	155	260	40	M	+	+	-	-	+
000982	1755	155	200	40	M	+	+	-	-	+
000983	1755	150	130	50	M	+	+	-	-	+
000993	1755	340	340	30	M	+	+	-	-	+
000995	1755	340	205	40	M	+	+	-	-	+
000996	1755	340	140	50	M	+	+	-	-	+
101043	1755	155	340	30	M	+	+	-	-	+
101044	1755	155	260	40	M	+	+	-	-	+
101045	1755	155	200	40	M	+	+	-	-	+
101046	1755	150	130	50	M	+	+	-	-	+
101065	1755	340	340	30	M	+	+	-	-	+
101066	1755	340	260	40	M	+	+	-	-	+
101067	1755	340	205	40	M	+	+	-	-	+
101068	1755	340	140	50	B	+	-	-	-	+

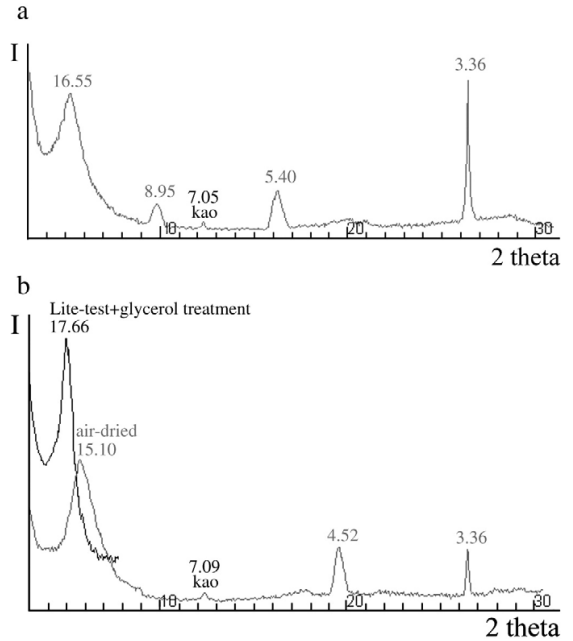


Fig. 3. Diffractograms of transformed smectite to: a. irregular illite–smectite (50/50) mixed layer structure, and b. beidellite (sample 100583) which has been distinguished by using test published by Greene-Kelly (1953a).

The presence of beidellite (Fig. 3b) was recorded in 3 depth levels (470 mm, 680 mm, and 1755 mm) in the buffer. In contrast to the mixed illite–smectite structure, beidellite occurs in parts of the buffer that have experienced higher temperatures (50–80 °C) during the experiment. Beidellitization is characterised by the reduction of the $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ ratio from 2.4 to 1.5 (Herbert and Kasbohm, 2003). The continuous increase in tetrahedral charge without change in peak intensity and shape suggests that the solid-state mechanism appears to predominate within beidellitization (Sato et al., 1996).

The backfill placed on the top of the experimental set-up (compare Fig. 1) exhibits the different pattern of the transformation process. The changes were clearly detectable by naked-eye as several mm large whitish spots surrounded by light brown margin, also several mm in diameter (Fig. 4). The XRD analysis confirmed that the whitish spots are composed only of gypsum (Fig. 5) whilst the light-coloured brown rim is composed mainly of illite. These “spots”, very common at the top of the backfill rapidly disappear with depth. The transformation of smectite to illite is thus probably due to the hydration of the backfill (see Fig. 1) because the synthetic “granitic” water was enriched in potassium that is essential for the transformation of smectite to illite (Pusch and Yong, 2006).

The formation of unevenly distributed gypsum clusters can be explained by oxidation of pyrite that was detected in the original raw bentonite and that is expected as a common admixture in employed graphite. The amount of gypsum is not uniform but it decreases significantly with increasing distance from the source of synthetic “granitic” water. Ca^{2+} ions released from carbonates (2 wt.% in bulk samples) reacted with SO_4^{2-} (from accessory pyrite) precipitating as gypsum (see Figs. 2 and 3). These processes are well known from geological open systems such as the Quema area in Spain, Saitama prefecture in Japan and Dakota formation, Nebraska (Oyama and Chigira, 1999, Joeckel et al., 2005, Martín et al., 2007).

Geochemical modelling of stability (performed at Masaryk University, Brno; Zeman and Hanuláková, 2007) confirmed that

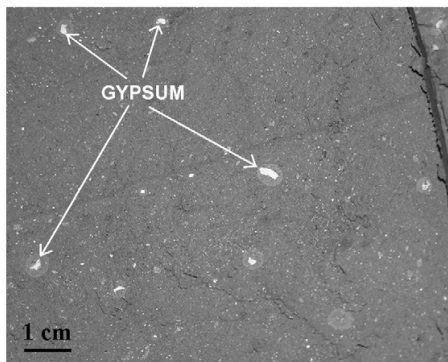


Fig. 4. Macroscopic appearance of newly formed gypsum (white spots) with lightly coloured illitic contact aureol (sample 000003, backfill), CEG, CTU.

bentonite at experimental conditions of Mock-Up-CZ experiment is partly unstable and is transformed to other smectites and illite. Because of the temperature and pressure load on the original bentonite substrate the inhomogeneous geochemical field is evolved. pH values decrease and redox potential increases towards the bottom of the canister (Zeman and Hanuláková, 2007).

4.3. Significance of observed mineralogical changes to other physico-chemical properties

The mineralogical (i.e. structural) stability of smectites is essential for the prediction of various physico-chemical parameters (e.g. cation exchange capacity and sorption ability) and physical and mechanical properties that are crucial for the safety concept of engineering barriers of HLRW repositories. The transformation of smectites to mixed illite–smectite structures deteriorates their ability to swell, and affects sorption properties, hydraulic conductivity and other desirable properties (Pusch and Kasbohm, 2002, Hanus et al., 2005, Pusch et al., 2007). The low extent of smectite transformation to mixed illite–smectite structure and/or beidellite recorded in this study (2% in layer 1350 mm, less than 1% in layer 470 mm as calculated by using CQPA) did not affect examined physico-chemical properties like CEC or sorption ability of the bulk material (Vinšová et al., 2008). These results confirmed findings from the experimental work done on Rokle bentonite (Adamcová and Kolaříková, 2007).

When studying the impact of smectite transformation in the zone directly affected by synthetic “granitic” water (i.e. the zone where gypsum and illite were formed), a decrease of ion exchange ability was found (Table 4). The presence of illite–smectite mixed layer structures caused a decrease in CEC values (determined by ammonium acetate method – compare e.g. Borden and Giese, 2001) from 71.8 ± 14.4 meq/100 g to 37.5 ± 7.5 meq/100 g (Vinšová and Křížová, 2007). The limited extent of transformation is not sufficient to influence

Table 4

CEC of samples showing transformation processes of smectites to mixed illite–smectite structure with lower ion exchange ability (determined at Chemical Technology by Vinšová H.).

Sample	CEC M ⁺ (meq/100 g)
000818 bulk	71.8 ± 14.4
000818 fraction <2 μm containing illite–smectite mixed layer structure	37.5 ± 7.5
Backfill 000003 (illitic aureol around gypsum)	28.0 ± 5.6

significantly the physico-chemical properties of the bulk bentonite samples (compare data in Table 4) but must be considered in all HLRW repository concepts in granitic plutons where groundwater enrichment in K⁺ over long time can be expected (Pusch, 1994).

5. Conclusions

The bentonite-based buffer material of Mock-Up-CZ experiment gives evidence of several transformation processes occurring after a period of 3 years and 9 months. These processes can be summarized as a minor transformation of expandable clay minerals structures (smectite–Fe-montmorillonite) to mixed illite/smectites structures, beidellite and illite.

Formation of illite was detected in 3 studied samples that were taken from the zones where the peak temperature reached 40–50 °C during the experiment. The process of illitization affected only 1–2% of the original smectite and can thus be considered of very low effect on other physico-chemical properties like cation exchange capacity.

Formation of beidellite was analysed in 7 samples from three different layers of the buffer. In contrast to illite (or illite/smectite structures), the beidellite forms in the parts of buffer that were affected by higher temperatures (50–80 °C). Due to the very low extent of changes (about 1% of the original smectite) the process did not affect physico-chemical properties as well.

In the backfill part of the experiment (i.e. above the top of the canister), clear evidence of the formation of gypsum clusters and illitization in the contact zone between gypsum and surrounding bentonite was observed. The gypsum forms due to the pyrite present either in the original bentonite (as proved by the analysis of accessory phases) or as an impurity in graphite that was added to the buffer and backfill mixture. The gypsum disappears very quickly with distance from the source of artificial hydration.

Acknowledgements

This study has been carried out as a part of “Dismantling procedures for the Mock-Up-CZ experiment – mineralogical and microstructural analyses” project (contract No. 2006/018/Kunc). Financial support was provided by RAWRA. The authors acknowledge additional financial support from the MSM 0021620855 project “Material flow mechanisms in the upper spheres of the Earth”. The English has been kindly checked by Mr. Peter Lemkin.

References

- Adamcová, J., Kolaříková, I., 2007. Alteration processes in bentonites: mineralogical and structural changes during long-term and short-term experiments. Abstract to the Third International Meeting “Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement”. ANDRA, Lille, France, pp. 83–84.
- Alther, G.R., 1986. The effect of exchangeable cations on the physicochemical properties of Wyoming bentonites. *Applied Clay Science* 1, 273–284.
- Borden, D., Giese, R.F., 2001. Baseline studies of the Clay Mineral Society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays and Clay Minerals* 49, 444–445.
- Çoban, F., Ece, Ö.I., 1999. Fe³⁺-rich montmorillonite–beidellite series in Ayvacik bentonite deposit, Biga peninsula, Northwest Turkey. *Clays and Clay Minerals* 47, 165–173.
- Foster, M.D., 1953. Geochemical studies of clay minerals: II. Relation between ionic substitution and swelling in montmorillonite. *American Mineralogist* 38, 994–1006.

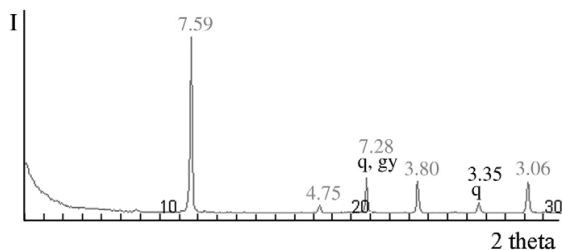


Fig. 5. Diffractogram of newly formed gypsum in the backfill (gy = gypsum, q = quartz).

- Greene-Kelly, R., 1953a. The identification of montmorillonoids on clays. *Journal of Soil Science* 4, 233–237.
- Greene-Kelly, R., 1953b. Irreversible dehydration in montmorillonite. *Clay Minerals Bulletin* 2, 52–56.
- Hanus, R., Kolaříková, I., Brabec, L., Kočířík, M., Příklad, R., Jelínek, E., Zikánová, A., 2005. Simultaneous sorption and dilatation measurements on raw smectite-rich materials. *Chemické listy* 99, 246–249 (In Czech with English summary).
- Herbert, H.J., Kasbohm, J., 2003. Mineralogical behaviour of bentonites in open and closed systems. *Final Proc. Stability and Buffering Capacity of the Geosphere for Long-term Isolation of Radioactive Waste: Application to Argillaceous Media*, Braunschweig, pp. 179–182.
- Hofmann, U., Klemen, E., 1950. Loss of exchangeability of lithium ions in bentonite on heating. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 262, 95–99.
- Hökmark, H., Karnland, O., Pusch, R., 1997. A technique for modeling transport/conversion process applied to smectite-to-illite conversion in HLW buffers. *Engineering Geology* 47, 367–378.
- Joeckel, R.M., Clement, B.J.A., VanFleet Bates, L.R., 2005. Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska. *Chemical Geology* 215, 433–452.
- Klika, Z., Weiss, Z., 1993. CQPA, program for chemical quantitative phase analysis. Central Analytical Laboratory, Technical University of Mining and Metallurgy, Ostrava.
- Lagaly, G., 1989. Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions. *Applied Clay Science* 4, 105–123.
- Martín, F., Díez, M., García, I., Simón, M., Dorronsoro, C., Iriarte, Á., Aguilar, J., 2007. Weathering of primary minerals and mobility of major elements in soils affected by an accidental spill of pyrite tailing. *Science of the Total Environment* 378, 49–52.
- NAGRA, 1985. Project "Gewähr 1985", Feasibility and Safety Studies for Final Disposal of Radioactive Wastes in Switzerland. Nagra, Wettingen.
- Ondruš, P., 1997. ZDS — Software for X-ray Powder Diffraction Analysis. ZDS Systems Inc., Prague.
- Oyama, T., Chigira, M., 1999. Weathering rate of mudstone and tuff on old unlined tunnel walls. *Engineering Geology* 55, 15–27.
- Pacovský, J., Svoboda, J., Zapletal, L., 2007. Saturation development in the bentonite barrier of the Mock-Up-CZ geotechnical experiment. *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 767–779.
- Příklad, R., Hanus, R., Kolaříková, I., 2002. Verification of substitution of bentonite by smectite-rich clays: structural, chemical, geochemical and mineralogical characteristics. Report No. 1: Geology of bentonite and smectite-rich deposits in the Czech Republic. Unpublished report for RAWRA, Prague (in Czech).
- Příklad, R., Ryndová, T., Boháč, J., Weishauptová, Z., 2003. Microstructures and physical properties of "backfill" clays: comparison of residual and sedimentary montmorillonite clays. *Applied Clay Science* 23, 149–156.
- Pusch, R., 1994. Waste disposal in rock: Development in Geotechnical Engineering, Vol. 76. Elsevier, Amsterdam.
- Pusch, R., 1998. Transport of radionuclides in smectite clay. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer, Berlin, pp. 7–35.
- Pusch, R., Kasbohm, J., 2002. Alteration of MX-80 by hydrothermal treatment under high salt content conditions. Technical report TR-02-06, SKB, Stockholm.
- Pusch, R., Yong, R.N., 2006. *Microstructure of Smectite Clays and Engineering Performance*. Taylor and Francis, London.
- Pusch, R., Kasbohm, J., Pacovský, J., Čechová, Z., 2007. Are all smectite clays suitable as "buffers"? *Physics and Chemistry of the Earth* 32, 116–122.
- Pytte, A.M., Reynolds, R.C., 1989. The thermal transformation of smectite to illite. In: Naesser, N.D., McCulloch, T.H. (Eds.), *Thermal History of Sedimentary Basins: Methods and Case History*. Springer Verlag, Berlin, pp. 133–140.
- Sato, T., Murakami, T., Watanabe, T., 1996. Change in layer charge of smectites and smectite layers in illite/smectite during diagenetic alteration. *Clays and Clay Minerals* 44, 460–469.
- Savage, D., Lind, A., Arthur, R.C., 1999. Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and backfill material. SKI Report 99:9, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm.
- SKB, 1995. Treatment and final disposal of nuclear waste: programme for encapsulation, deep geologic disposal, and research, development and demonstration. SKB RD&D Programme 95, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm.
- Van Olphen, H., 1977. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed. John Wiley and Sons, New York.
- Velde, B. (Ed.), 1995. *Origin and Mineralogy of Clays*. Springer, Berlin.
- Vinšová, H., Křížová, V., 2007. CEC of temperature influenced compacted bentonite. *Mineralogical, Chemical and Geochemical Research on Stability of Long-term Thermally Influenced Bentonite Material — Samples From the Mock-Up-CZ Experiment*, MS RAWRA, Prague.
- Vinšová, H., Jedináková-Křížová, V., Kolaříková, I., Adamcová, J., Příklad, R., Zeman, J., 2008. The influence of temperature and hydration on the sorption properties of bentonite. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 415–425.
- Zeman, J., Hanuláková, D., 2007. Bentonite buffer barrier geochemistry during long-term interaction with synthetic granitic water within Mock-Up-CZ experiment. *Final Proc.: Long-term Performance of Smectitic Clays Embedding Canisters with Highly Radioactive Waste*, Workshop in Lund, Sweden, pp. 60–69.



Švandová J., Videnská K., Příklad R., 2013. Experimental evaluation of the influence of saturation media on the mineralogical and physicochemical stability of bentonites. *Applied Clay Science* 86, 1-10.



Research paper

Experimental evaluation of the influence of saturation media on the mineralogical and physicochemical stability of bentonites



J. Švandová^{a,*}, K. Videnská^b, R. Příkryl^{a,1}

^a Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic

^b Institute of Chemical Technology in Prague, Department of Analytical Chemistry, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2011

Received in revised form 30 September 2013

Accepted 3 October 2013

Available online 26 October 2013

Keywords:

FEBEX bentonite

Rokle bentonite

Mineralogical changes

Adsorption

Diffusion

ABSTRACT

Three bentonite buffer materials (Rokle bentonite, FEBEX bentonite, and Mock-Up-CZ mixture composed of 85% Rokle bentonite, 10% silica sand and 5% graphite) interacted with natural water collected from Josef Underground Educational Facility (UEF) Czech Republic, and four different types of artificial groundwater enriched in K^+ and/or Mg^{2+} . The experimental material was prepared in the form of (1) highly compacted samples, (2) dispersion of bentonites (both at temperature of 95 °C), (3) drill hole filling during in situ tests at the Josef UEF (at ordinary temperature), and (4) common batch laboratory experiments (at 20 °C and at 80–90 °C). Partial samples were extracted after 3, 6, 12, and/or 18 months of interaction in the first three set-ups, and after 1 week, 2 weeks, 1 month, 2 months, 3 months, 4 months, 5 months, 7 months, 10 months, and 12 months in the batch experiment. Phase composition and its potential changes were evaluated by X-ray diffraction. In the first three experimental set-ups, no changes were identified. For the batch experiment, formation of illite was detected in FEBEX bentonite saturated with artificial groundwater with K^+ concentration of 1083 mg/L. By using the same saturation medium, gypsum and/or bassanite formed in the Rokle and FEBEX bentonite. Other media did not affect mineralogical composition.

The stability of studied materials was also evaluated by using adsorption and through-diffusion experiments on the basis of migration behaviour of ^{134}Cs . Dispersion of bentonites at laboratory temperature and bentonite samples from in situ test were used as solid phase, and four types of saturation media (artificial groundwater) were used as liquid phase. The distribution coefficient (K_d) is influenced by high concentration of K^+ and Mg^{2+} in saturation media on retention of Cs^+ . In Rokle bentonite, the increase concentration of K^+ and Mg^{2+} led to a decrease of K_d . In the case of FEBEX bentonite influence of composition of saturation media was not observed.

The diffusion experiments showed good retardation ability of Rokle and FEBEX bentonites. The values of apparent diffusion coefficient (D_a) of cesium were influenced by composition of saturation media only for Rokle bentonite.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Bentonites compressed to a given density are considered as the main buffer material used in high-level radioactive waste disposal concepts in many countries (Pusch et al., 2007). The buffer material is expected to fill the spaces between the canisters with the spent fuel and the surrounding geoenvironment (Gens et al., 2002; Komine, 2004). As a part of the engineering barriers, the buffer materials are expected to have the function of both isolation and retardation, i.e. prevention of the flow of groundwater from the surrounding rock to the canisters, as well as adsorbing any potentially released radionuclides from the corroded/corrodng canisters. These functions are acquired by the unique properties of smectite-rich materials, which include low hydraulic conductivity, high adsorption capacity, swelling, and/or self-healing potential (Hatano et al., 1995; Kamei

et al., 2005; Komine, 2004; Montes-H et al., 2005; Savage et al., 1999). A thorough understanding of the behaviour of the buffer materials in conditions simulating the repository is a necessary prerequisite for ensuring that the bentonite buffer will sustain its properties over the required repository life-time (100,000 years) (e.g., Gibb, 1999).

This paper aims at investigating the mineralogical and physicochemical stability of three materials (two raw bentonites, and one buffer-like mixture) exposed to both hydration (mineralised water) and increased temperatures. To ensure the long-term safety of the engineering barriers of a high-level radioactive waste repository, it is very important to understand the processes of potential transformation of the smectites into non-swelling phases. The transformation of smectites to illite/smectite mixed layer minerals or to non-expandable layer silicates (illite and/or chlorite) reduces the swelling potential of the buffer, and thereby its low hydraulic conductivity and self-sealing potential (Pusch et al., 2007). The composition of the saturation media can play a very important role in such processes, but it has not been experimentally verified (Jakob et al., 2009; Kónya et al., 2005; Missana et al., 2004; Vinšová et al., 2008).

* Corresponding author at: Faculty of Science, Charles University, Albertov 6, 128 43 Prague 2, Czech Republic.

E-mail address: jasv@centrum.cz (J. Švandová).

¹ Tel.: +420 605704305.

Table 1
Composition of the saturation media used during experiments.

Component	SGW-K (mg/L)	SGW-K-10 (mg/L)	SGW-Mg (mg/L)	SGW-Mg-10 (mg/L)	Josef (mg/L)
Ca ²⁺	15	148	45	446	85.3
Mg ²⁺	5.1	51	48	476	32.9
K ⁺	108	1083	0.8	8.1	3
Na ⁺	5.5	55	10	102	14.7
SO ₄ ²⁻	133	1333	1.5	15	165
Cl ⁻	43	425	220	2203	10.5
HCO ₃ ⁻	12	118	22	219	233

The composition of the saturation media also has an influence on the retention of radionuclides on the solid phase. The main focus of this work is to study the retention of Cs⁺, which is a major radioactive component of high-level nuclear waste. The ion exchange is the dominant mechanism responsible for the retention of Cs⁺ on bentonite (Eriksen et al., 1999; Tsai et al., 2001; Vinšová et al., 2008). The presence of complementary cations (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) in the liquid phase can lead to a decrease in the retention of Cs⁺, due to competition between cations and Cs⁺ for the ion exchange sites (Khan et al., 1994; Missana et al., 2004; Ochs et al., 2003; Zachara et al., 2002).

2. Materials

The experimental study was performed by using three materials – Rokle bentonite, FEBEX bentonite, and a Mock-Up-CZ buffer-like mixture.

Rokle bentonite is a Ca-bentonite, commercially available from Keramost, a.s., Czech Republic in a non-activated state. It is predominantly composed of Fe-montmorillonite (60–65 mass%), accompanied by illite (5–10 mass%) and kaolinite (2–5 mass%) (Kolaříková et al., 2010; Příklad et al., 2003). Non-clay minerals include quartz (15–20 mass%), K-feldspar (1–2 mass%), and anatase (<1 mass%) and in places calcite (2 mass%). Among the accessory phases, heavy minerals including rutile, titanite, pyrite, zircon, augite, and pyrolusite have been detected by separation techniques using heavy liquids (Příklad et al., 2006). The suitability of this bentonite for potential use in engineering barriers of nuclear waste repositories has been thoroughly studied during the last decade (Kolaříková et al., 2005; Příklad and Weishauptová, 2010; Příklad et al., 2003; Vejsada et al., 2005; Vinšová et al., 2008, among others).

FEBEX bentonite is the material used in the FEBEX (Full-scale Engineered Barrier Experiment) Project (ENRESA, 2000), which was selected by ENRESA (Empresa Nacional de Residuos Radioactivos – the Spanish Agency for Radioactive Waste Management) as a suitable material to backfill and seal high-level radioactive waste repositories. It was extracted from the Cortijo de Archidona deposit, in the Cabo de Gata region, Almería, Spain (Fernández et al., 2004; García-Gutiérrez et al., 2001; Villar, 2007; Villar and Lloret, 2007).

A detailed description of FEBEX bentonite can be found elsewhere (ENRESA, 2000; Fernández et al., 2004; Lloret et al., 2004; Villar, 2002, 2007; Villar and Lloret, 2007). The major mineral phase (90–92 mass%) of the FEBEX bentonite is the mixed layer of montmorillonite–illite with 10–15% of illite layers (Villar, 2007; Villar and Lloret,

2007) or with 11% illite layers ($^{\circ}\Delta 2\theta = 5.502$) according to Fernández et al. (2004). The FEBEX bentonite contains variable amounts of quartz (2 ± 1 mass%), plagioclase (2 ± 1 mass%), K-feldspar, calcite and opal-CT (crystalite–trydimite, 2 ± 1 mass%), as well as numerous accessory minerals (dolomite, gypsum, pyrite, barite, celestite, halite, mica, chlorite) (ENRESA, 2000; Fernández et al., 2004; Villar, 2002; Villar and Lloret, 2004, 2007; Villar and Lloret, 2007).

Mock-Up-CZ is an artificially-prepared buffer-like mixture composed of Rokle bentonite (85 vol.%), quartz sand (10 vol.%, PR33 type glass raw material of narrow grain sizes 0.1–0.6 mm, from the Provodín area, Czech Republic), and graphite (5 vol.%, with 94–96 vol.% carbon content provided by Grafit Netolice, a.s., Czech Republic). The Mock-Up-CZ experiment was performed at the Centre of Experimental Geotechnics (CEG), Czech Technical University, with the objective to simulate the vertical placement of a canister with radioactive waste according to the Swedish KBS-3 system (Pacovský et al., 2007; Svoboda and Vašíček, 2008). Samples used in this study were extracted from the central part of the experimental set-up, where they had been exposed to: a combination of increased temperature (60–70 °C) and hydration through artificially prepared groundwater for a period of 45 months. Its use in this test extends the time for interaction of the material components with the fluids at given temperature.

3. Experimental procedures

3.1. Composition of saturation media

The experimental materials described in the previous section were subjected to interactions with five types of saturation media (see Table 1), which either represent natural groundwater (Josef) or simulate artificial groundwater with an increase primarily in K⁺ and Mg²⁺ content. Natural groundwater was collected from the drill holes in the Josef Underground Educational Facility (the Josef UEF; located near the Slapy Reservoir by the village of Čelina in the Přeborn district, southern part of Central Bohemia, Czech Republic).

3.2. Test conditions

The experiments were performed using the study material (Table 2) in (1) highly compacted blocks, (2) in dispersions and (3) as a hole-filling during an in situ experiment. In the case of the highly compacted blocks, only the Rokle bentonite was pressed to achieve a dry density of $\rho_d = 1600$ to 2000 kg/m³. The blocks were placed in small physical models, and were saturated with SGW-K and Josef saturation media at 95 °C. To avoid drying during the thermal loading which included a period of 13 days at 95 °C and 1 day at 25 °C, with a break for water level monitoring/water refilling, the samples were placed in pressure vessels. For further testing, individual samples were extracted after 3, 6, 12, and 18 months of interaction.

In experiments with dispersions, 4 kg of wet experimental material was mixed with 3 L of the saturation media (SGW-K and Josef type) into the intended dispersion. Pressure vessels were also used to avoid drying during thermal loading, which also included a period of 13 days at 95 °C and 1 day at 25 °C. Individual samples were extracted after 3, 6, 12, and 18 months of interaction.

Table 2

Tests specification. Explanation to abbreviations: Ro = Rokle bentonite, CEG = Centre of Experimental Geotechnics, ICT = Institute of Chemical Technology.

Test no.	Test purpose	Material	Saturation media	Test technique
1.	Mineralogical stability	Ro	SGW-K, Josef	CEG, highly compacted blocks, 95 °C
2.	Mineralogical stability	Ro, Feb, Mock-Up-CZ	SGW-K, Josef	CEG, suspension, 95 °C
3.	Mineralogical stability	Ro, Feb, Mock-Up-CZ	Josef	CEG, in situ procedure, Josef UEF
4.	Mineralogical stability	Ro, Feb, Mock-up-CZ	SGW-K, SGWK-10, SGW-Mg, SGW-Mg-10, Josef	ICT laboratories, 25 °C/80–90 °C
5.	Retention behaviour	Ro, Feb	SGW-K, SGWK-10, SGW-Mg, SGW-Mg-10	ICT laboratories, 25 °C
6.	Diffusion behaviour	Ro, Feb	SGW-K, SGWK-10	ICT laboratories, 25 °C

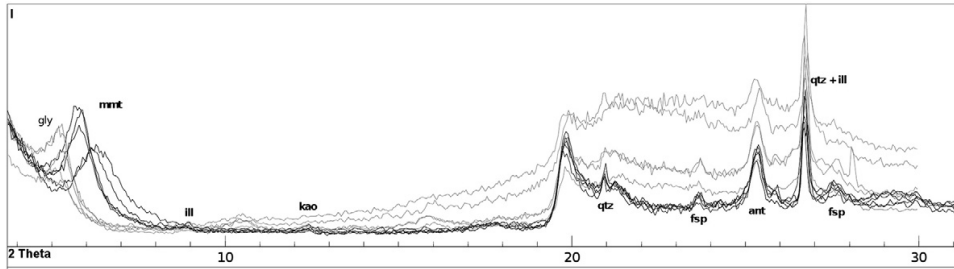


Fig. 1. XRD pattern of the original Rokle bentonite before the experiment. Note the variable position of d(001) of montmorillonite (15.386–14.030). Explanation of abbreviations: mmt = montmorillonite, ill = illite, kao = kaolinite, qtz = quartz, fsp = feldspar, ant = anatase, gly = glycolated samples.

During the in situ procedure, highly compacted cylinders of bentonite were inserted into 70 cm long perforated tubes. Subsequently they were pushed into the five drilled holes (the Rokle and Mock-Up-CZ materials were represented twice, with the FEBEX bentonite in one of the drill holes) at the Josef UEF site. The perforated tubes provided inflow of water from the surrounding rock mass and minimized the erosion of the bentonite and its transport out of the test site. During this experiment, the specimens were only subjected to ambient temperatures within the rock mass. Samples were extracted after 4, 6, 11, and 17 months.

A fourth set of specimens was subjected to hydrothermal treatment, at 25 °C and 80–90 °C, in the laboratories of the Institute of Chemical Technology in Prague (ICT). Non-compacted experimental materials from all sample types were mixed with the saturation media at a 1:3 ratio and were continuously clamped to a laboratory shaker. The

saturation media were not refilled during the experiment. The samples were extracted after 1 and/or 2 weeks, and after 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, and/or 12 months. Those samples saturated with the Josef saturation medium were extracted only during the first 4 months.

The mineralogy of the studied bentonites was determined with powder X-ray diffraction (XRD), using an X'Pert Pro (PANalytical) diffractometer (Laboratory of XRD, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Charles University in Prague) equipped with an X'Celerator detector with the following measurement conditions: CuK α radiation, secondary graphite monochromator, scanning range 3–70° 2 theta, scanning step 0.05° time 200 s per step, at 40 kV and 30 mA. For a parallel set of specimens, solvation with ethylene glycol at 40 °C for 24 h was used, in order to identify expandable clay minerals (in our case, smectites) from oriented traces of bulk samples. The XRD traces were processed using Bede ZDS 4.17 software (Ondruš, 1997).

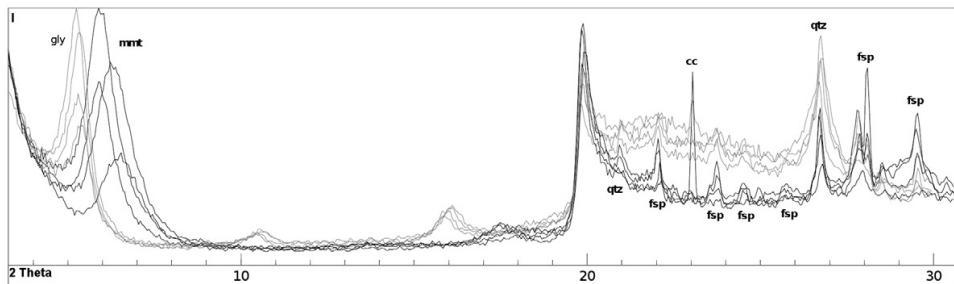


Fig. 2. XRD pattern of the original FEBEX bentonite before the experiment. Note the variable position of d(001) of montmorillonite (14.679–13.533). Explanation of abbreviations: mmt = montmorillonite, qtz = quartz, fsp = feldspar, cc = calcite, gly = glycolated samples.

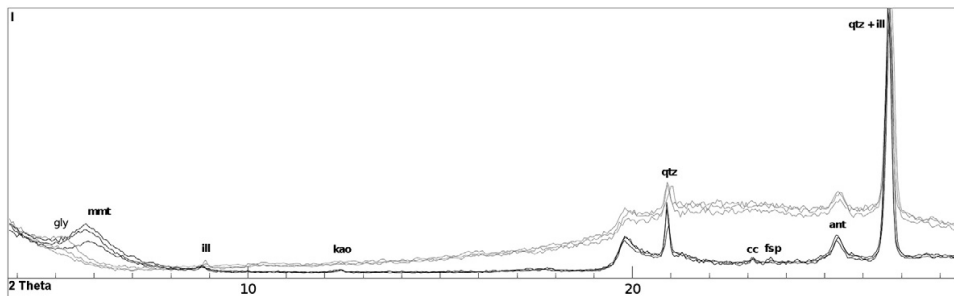


Fig. 3. XRD pattern of the original Mock-Up-CZ bentonite before the experiment. Note the variable position of d(001) of montmorillonite (15.288–14.904). Explanation of abbreviations: mmt = montmorillonite, ill = illite, kao = kaolinite, qtz = quartz, cc = calcite, fsp = feldspar, ant = anatase, gly = glycolated samples.

Table 3
Brief result specification.

Test no. and form of the samples	Test results
1. Highly compacted blocks	No mineralogical changes
2. Suspension	No mineralogical changes
3. Drill hole filling (in situ Josef)	No mineralogical changes
4. Common batch experiment	Rokle, SGW-K-10 medium: newly-formed gypsum and bassanite FEBEX, SGW-K-10 medium: newly-formed gypsum and bassanite, illitization
5. Static batch experiments	FEBEX, SGW K-10 medium: very low changes at retention of ^{134}Cs Rokle, SGW K-10 medium: decrease of Kd of ^{134}Cs
6. Through-diffusion	Retardation ability of bentonite materials confirmed

3.3. Adsorption and diffusion experiments

The experiments were conducted using the static batch approach (adsorption experiments), and by through-diffusion to investigate the diffusion behaviour of Cs in the laboratories of ICT. In the static batch approach, two types of bentonite (Rokle and FEBEX) were used, both as received and after treatment. The treatment included interaction with four different types of artificially-prepared groundwater (Table 1) for 56 and 150 days and then air-drying prior to adsorption experiments.

To study the retention behaviour, all bentonite samples were mixed with the saturation media at a ratio of 1:10, spiked with 50 μL of $^{134}\text{CsCl}$, and shaken for 7 days. The solid phases were separated by centrifugation (4000 rpm, 20 min) and the Eh, pH, specific conductivity, and γ -activity of ^{134}Cs were determined in the supernatant solutions. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were used to interpret the adsorption experiments. These isotherms have a concave profile, and their coefficients describe the adsorption behaviour of radionuclides (Khan et al., 1994). In the Freundlich isotherm, coefficient k is a curve-fitting parameter, and coefficient n is an empirical parameter expressing the intensity of adsorption. Langmuir isotherm coefficients represent an equilibrium constant of the addition reaction and maximum availability concentration of the monitored compound in the solid phase (Gutierrez and Fuentes, 1993).

In the through-diffusion experiments, the compacted bentonite samples were held in steel holders and sealed in diffusion cells. The diffusion cells consist of a source reservoir and a collection reservoir (Jurček et al., 1999; Tsai et al., 2001). The bentonite samples were saturated with distilled water for 4 weeks. After the saturation period, a tracer solution ($^{134}\text{CsCl}$) was added to the source reservoir with synthetic groundwater (SGW-K or SGW-K-10). The analysed solutions were sampled from the source and the collection reservoir. The activity was measured in each sample. Samples were extracted for 196 days. The γ -activity of the ^{134}Cs was measured in 1.5 mL of the aqueous phase with a Triathler type liquid scintillation detector (Hidex Oy), using the Cr-51 method at a 2 min time interval. The value of the cumulative amounts of the diffused radionuclide

Table 4
 $^{\circ}\Delta 2\theta$ values of Rokle bentonite in the form of highly compacted blocks saturated by Josef and SGW-K saturation media and left to interact at 95 °C for 6 and 18 months and of Rokle, FEBEX and Mock-Up-CZ materials in the form of dispersion suspension saturated by Josef and SGW-K saturation media and left to interact at 95 °C for 3, 6, 12 and 18 months.

Type of material	Type of saturation medium	Duration of exposure			
		3 months	6 months	12 months	18 months
<i>Highly compacted blocks</i>					
Rokle	Josef	–	5.42	–	5.40
	SGW-K	–	5.42	–	5.45
<i>Suspension</i>					
Rokle	Josef	5.42	5.44	5.42	5.42
	SGW-K	5.35	5.38	5.28	5.36
FEBEX	Josef	5.47	5.52	5.46	5.48
	SGW-K	5.47	5.47	5.42	5.49
Mock-Up-CZ	Josef	5.50	5.49	5.50	5.49
	SGW-K	5.51	5.53	5.52	5.52

Table 5

$^{\circ}\Delta 2\theta$ values of highly compacted cylinders of Rokle, FEBEX and Mock-Up-CZ materials inserted into 70 cm long perforated tubes, pushed into the five drill holes in the Josef UEF (in situ test) and left to long-term interaction with local groundwater.

	Drill	Installed	Extracted
<i>Rokle</i>			
5.49	P2	16.10.2008	5.2.2009
5.36	P2	16.10.2008	9.4.2009
5.35	P2	16.10.2008	24.9.2009
5.42	P2	16.10.2008	12.3.2010
5.35	P4	16.10.2008	5.2.2009
5.35	P4	16.10.2008	9.4.2009
5.49	P4	16.10.2008	24.9.2009
5.42	P4	16.10.2008	12.3.2010
<i>FEBEX</i>			
5.49	P1	10.10.2008	5.2.2009
5.42	P1	10.10.2008	9.4.2009
5.49	P1	10.10.2008	24.9.2009
5.42	P1	10.10.2008	12.3.2010
<i>Mock-Up-CZ</i>			
5.48	P3	16.10.2008	5.2.2009
5.48	P3	16.10.2008	9.4.2009
5.35	P3	16.10.2008	24.9.2009
5.49	P3	16.10.2008	12.3.2010
5.49	P5	16.10.2008	5.2.2009
5.53	P5	16.10.2008	9.4.2009
5.55	P5	16.10.2008	24.9.2009
5.55	P5	16.10.2008	12.3.2010

per unit area (Q/A) was plotted against the experiment duration time (Jurček et al., 1999).

4. Results

4.1. Mineralogical composition of original materials

The XRD traces of the original, untreated materials are shown in Figs. 1–3. Based on the positions of the 001/002 and 002/003 reflections (Moore and Reynolds, 1989), the bentonites are actually composed of an illite-smectite mixed layer phase containing 10% max. illite layers ($^{\circ}\Delta 2\theta = 5.38\text{--}5.45$) in the Rokle bentonite, 11% illite layers ($^{\circ}\Delta 2\theta = 5.38\text{--}5.51$) in the FEBEX bentonite, and less than 10% ($^{\circ}\Delta 2\theta = 5.42\text{--}5.43$) in the Mock-Up-CZ material. The error in the determination of illite layers is estimated to be $\pm 3\%$.

4.2. Phase changes in experimentally treated material

No transformation processes were identified in the bentonite samples which reacted with solutions in the form of highly-compacted blocks, dispersion, and/or with the in situ drill-hole fillings (Tables 4–5). In the samples subjected to common batch laboratory experiments (ICT laboratories), phase changes or formation of new phases was not observed in

Table 6

Presence of newly formed phases and phase transformation (increased illitisation of montmorillonite) in Rokle and FEBEX bentonite samples saturated by SGW-K-10 saturation medium. Explanation to abbreviations: gyp = gypsum, bass = bassanite, n.d. = not detected, + = change of $^{\circ}\Delta 2\theta$ value indicating partial transformation of smectite to illite.

Duration of saturation	Temperature (°C)	Rokle bentonite			FEBEX bentonite		
		Specimen	Newly formed phases	$^{\circ}\Delta 2\theta$	Specimen	Newly formed phases	$^{\circ}\Delta 2\theta$
1 week	20	R56	n.d.	n.d.	F55	n.d.	+
	80–90	R43	n.d.	n.d.	F43	n.d.	+
2 weeks	20	R57	n.d.	n.d.	F56	n.d.	+
	80–90	R44	n.d.	n.d.	F44	n.d.	+
1 month	20	R58	n.d.	n.d.	F57	n.d.	+
2 months	20	R59	n.d.	n.d.	F58	n.d.	+
3 months	20	R60	n.d.	n.d.	F59	n.d.	+
	80–90	R45	n.d.	n.d.	F45	n.d.	+
5 months	20	R2/5M	n.d.	n.d.	F2/5M	n.d.	+
	80–90	R6/5M	n.d.	n.d.	F6/5M	n.d.	+
7 months	20	R10V	n.d.	n.d.	F10V	gyp	+
	80–90	R14V	n.d.	n.d.	F14V	gyp	+
10 months	20	R18V	gyp	n.d.	F18V	gyp	+
	80–90	R22V	gyp	n.d.	F22V	gyp	+
12 months	20	R26V	n.d.	n.d.	F26V	gyp, bass	+
	80–90	R30V	gyp, bass	n.d.	F30V	bass	+

the Rokle and FEBEX bentonites interacted with the SGW-K, SGW-Mg, SGW-Mg-10, and Josef saturation media. In contrast, some significant phase changes were achieved in the Rokle and FEBEX bentonite samples, which interacted with the SGW-K-10 saturation medium (Table 6).

The first change concerns the partial transformation of the montmorillonite layers to illite in the FEBEX bentonite, based on the $\Delta 2\theta$ values ($14\text{--}21\% \pm 3\%$ of illite layers), compared to the original material. For the Rokle bentonite, this parameter remained unchanged.

The second change observed is related to the formation of new phases – gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) – in both bentonites studied from the 7th month (FEBEX bentonite), or from the 10th month of experiments (Rokle bentonite) (Table 6). Gypsum is the prevalent phase in the Rokle bentonite samples (Figs. 4–5) and the FEBEX bentonite samples (Figs. 8–9). Bassanite often visible with naked eye was identified in the FEBEX bentonite samples F26V and F30V (Figs. 8–10) and in the Rokle bentonite sample R30V (Figs. 5, 6). The extraction of the phase from the R30V Rokle bentonite sample showed that the white crystals in fact are a mixture of bassanite and gypsum (Fig. 7). The grains were very small, and not easily extracted, indicating that some admixtures of other minerals were included in the XRD pattern (Fig. 7). On the other hand, the crystals in the F30V

sample were large enough to extract almost a pure sample of the phase for XRD measurement, and to confirm that these newly-formed white grains belong to bassanite (Fig. 11).

4.3. Retention and diffusion of ^{134}Cs

4.3.1. The retention of ^{134}Cs in Rokle and FEBEX bentonite with various aqueous phases

In the ^{134}Cs adsorption experiment the Rokle and FEBEX bentonites displayed different behaviour (Tables 7–8). The respective coefficient, calculated from the adsorption isotherms of the Rokle bentonite proved a remarkable decrease with both the duration of the treatment, and with increased concentrations of the relevant cations in the saturation media (cf. differences in the coefficient values between e.g. SGW-K and SGW-K-10 saturation media in Table 7). The adsorption coefficients displayed the more significant influence of a (ten times) higher concentration of potassium, than that of magnesium. The reason for this is that K^+ has a low hydration energy, and is therefore fixed in the interlayer positions of the clay minerals, whereas the Mg^{2+} , with a high hydration energy, is not fixed. The decrease of the adsorption coefficients of the

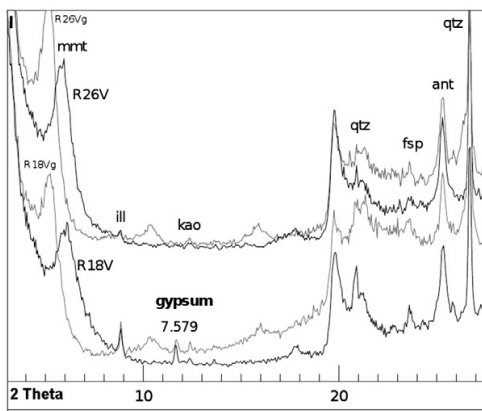


Fig. 4. XRD patterns of sample R18V (Rokle bentonite, SGW-K-10 saturation medium, laboratory temperature, 10 months) with gypsum, and R26V (Rokle bentonite, SGW-K-10 saturation medium, laboratory temperature, 12 months). Explanation of abbreviations: R18Vg and R26Vg = glycolated, mmt = montmorillonite, ill = illite, kao = kaolinite, qtz = quartz, fsp = feldspar, ant = anatase.

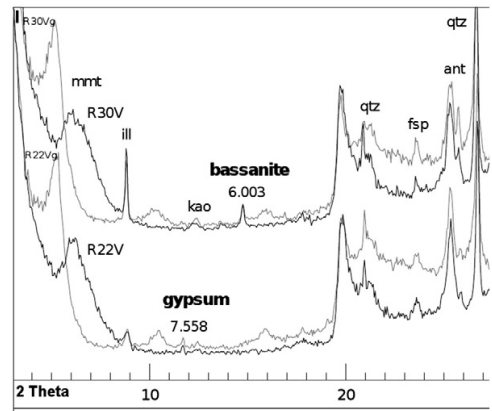


Fig. 5. XRD patterns of sample R22V (Rokle bentonite, SGW-K-10 saturation medium, 80–90 °C, 10 months) with gypsum, and R30V (Rokle bentonite, SGW-K-10 saturation medium, 80–90 °C, 12 months) with bassanite. Explanation of abbreviations: R22Vg and R30Vg = glycolated, mmt = montmorillonite, ill = illite, kao = kaolinite, qtz = quartz, fsp = feldspar, ant = anatase.

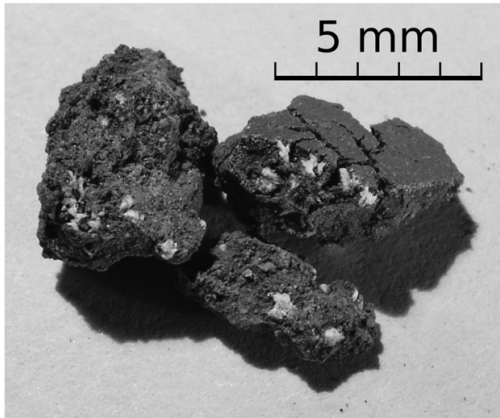


Fig. 6. Very small crystals of gypsum and bassanite (white colour) in sample R30V. Gamma parameter of the image was adjusted to 0.6 in order to increase the visibility of the grains.

loaded Rokle bentonite indicates lower retention intensity than the retention intensity of raw bentonite.

By using the same approach to evaluate the ^{134}Cs adsorption in FEBEX bentonite, the influence of higher concentrations of competing cations and/or the duration of the experiment is not as well pronounced as in the case of the Rokle bentonite (Table 8). The decrease of the coefficients seems to be more pronounced at lower concentrations of the respective cations in the saturation media (SGW-K, SGW-Mg) than in the case of the experiments using saturation media with higher concentrations (SGW-K-10, SGW-Mg-10).

4.3.2. The through-diffusion of ^{134}Cs in the Rokle and FEBEX bentonites under different conditions

Through-diffusion tests were used to determine an apparent diffusion coefficient D_a which can be expressed as:

$$D_a = L^2/6t, \quad (1)$$

where L is the thickness of the bentonite sample, and t is the lag-time.

The diffusion experiments were conducted with Rokle and FEBEX bentonites. Samples 9, 10, 17, and 18 were bentonite samples from dispersions saturated by SGW-K and Josef saturation media and heated at 95 °C for 3 months. The samples P14B–P44A were in-situ procedure samples put into the drill-holes at the Josef UEF site for 3 months. The summarized results are listed in Table 3.

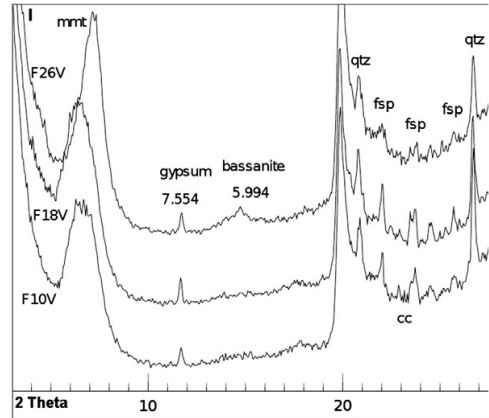


Fig. 8. XRD patterns of sample F10V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 medium, laboratory temperature, 7 months) with gypsum, F18V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 medium, laboratory temperature, 10 months) with gypsum, and F26V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 medium, laboratory temperature, 12 months) with gypsum and bassanite. Explanation of abbreviations: mmt = montmorillonite, qtz = quartz, cc = calcite, fsp = feldspar.

Diffusion of ^{134}Cs in the studied bentonites is limited, as documented, by the low D_a values (Table 9). However, the apparent diffusion coefficient indicates differences in the diffusion behaviours of the Rokle and FEBEX bentonites by one order of magnitude. This can be explained by the variable abundance of montmorillonite, which evidently is higher in the FEBEX bentonite (90–92 mass%) compared to the Rokle bentonite (60–65 mass%). The composition of the saturation media did not affect the diffusion behaviour of ^{134}Cs in the compacted saturated FEBEX bentonite. In contrast, the diffusion behaviour of the Rokle bentonite seems to be affected by the composition of the saturation medium (Table 9). This may be caused by formation of new minerals due to the interaction with the tested aqueous phases.

5. Discussion

5.1. Mineralogical changes due to experimental conditions

Transformation of smectite to mixed layer clay minerals and/or illite is one of the major reactions affecting the long-term performance of the buffer material, and a key factor in safety scenarios of nuclear waste repositories (Arcos et al., 2008).

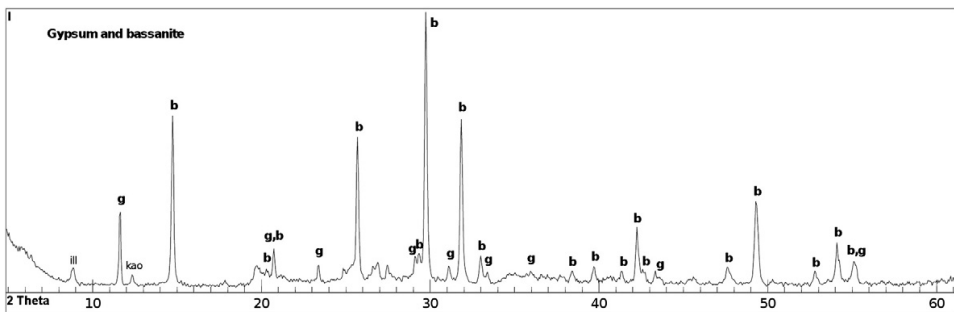


Fig. 7. Marked diffractogram of gypsum (g) and bassanite (b) extracted from a Rokle sample saturated with SGW-K-10 saturation medium and left to interact at 80–90 °C for 12 months (R30V). The grains were very small and not easily extracted, so that some admixtures of other minerals were included in XRD pattern. Explanation of abbreviations: ill = illite, kao = kaolinite.

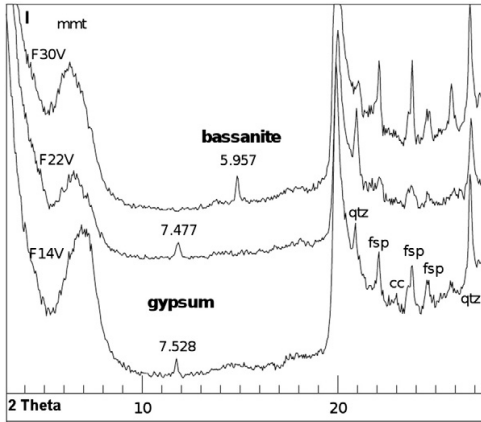


Fig. 9. XRD patterns of samples F14V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 saturation medium, 80–90 °C, 7 months) and F22V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 saturation medium, 80–90 °C, 10 months) with gypsum, and F30V (FEBEX bentonite, SGW-K-10 saturation medium, 80–90 °C, 12 months) with bassanite. Explanation of abbreviations: mmt = montmorillonite, qtz = quartz, fsp = feldspar, cc = calcite.

Despite numerous previous experimental studies and collected knowledge on the illitization process in bentonite barriers that is driven by temperature, pressure, pore fluid composition, bulk chemistry of the clay, specific composition of the smectite, and time (see review by Wersin et al., 2007 and references therein, Hatano et al., 1995; Hökmark et al., 1997; Pusch and Karnland, 1996, among others), the details of the smectite to illite transformation are still being debated. Note that most of the references above regarding illitization pertain to barriers of radioactive waste. There is also much information about illitization during diagenesis and/or hydrothermal activity which has not been considered in this paper. The presence of potassium is a prerequisite for illite formation, and it is generally accepted that the rate of smectite-to-illite conversion is controlled by some specific activation energy (Huang et al., 1993).

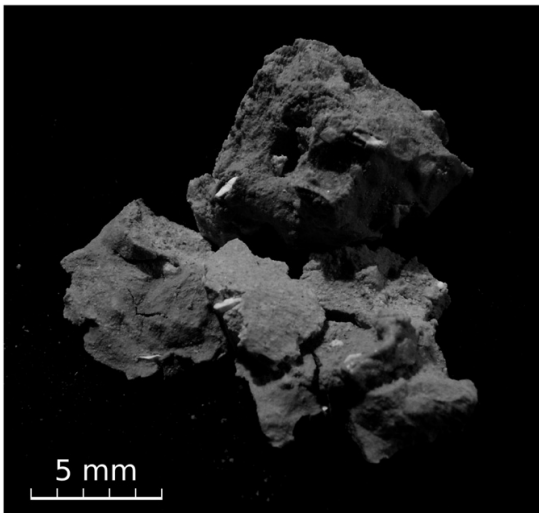


Fig. 10. Bassanite in sample F30V (white coloured grains). Gamma parameter of the image was adjusted to 0.45 in order to increase the visibility of the white grains in pale FEBEX bentonite.

In our experiment, abundant K-availability and the bulk chemistry of the clay were the key factors for illitization, since only the FEBEX bentonite in the SGW-K-10 medium was affected, regardless of the temperature. Some potassium could have been provided by the decomposition of K-feldspar as well. Various hydrothermal tests (Pusch et al., 2010) showed that the dissolution of the accessory minerals present in the bentonite (calcite and feldspars, but also quartz) is common.

The effect of potassium availability is more important at lower temperatures (our case) than at higher temperatures (Whitney, 1992). Initially, the illite proportion increased rapidly decreasing dramatically with time (Whitney, 1992). This is in agreement with our experiment, where the amounts of illite layers increased during the first week, becoming stable later.

Gypsum formation was controlled by calcite dissolution and the presence of fluids rich in the sulphate anion (SGW-K-10 saturation medium). Neoformation of gypsum in buffer clay materials seems to be quite common in both the FEBEX bentonite (Fernández and Villar, 2010) and the Rokle bentonite (Kolaříková et al., 2010) used within the Mock-Up-CZ experiment. During both experiments mentioned above, there was an unlimited supply of artificially prepared groundwater. In the ICT laboratory experiments, the bentonites were initially mixed with the saturation media at a ratio of 1:3, and the fluids were not further refilled during the experiment. The insufficient amount of the saturation media after 12 months transformed the newly formed gypsum to bassanite.

The gypsum to bassanite transformation was also controlled by temperature and the bulk chemistry of the bentonite. Bassanite was identified in specimens of the FEBEX bentonite subjected to treatments in the ambient and elevated temperatures for at least 12 months; similar results were achieved for the Rokle bentonite subjected to only at 80–90 °C. In one specimen (F30V), the gypsum was completely transformed into bassanite. However in other specimens (R30V, F26V) the mixture of gypsum and bassanite indicated only a partial transformation.

Except for the FEBEX and Rokle bentonite samples subjected to interaction with the SGW-K-10 saturation medium, other transformation processes were not observed. The other saturation media did not affect mineralogical changes under the experimental conditions used in this study.

5.2. Influence of experimental conditions on retention and diffusion

Retention/adsorption and diffusion of radionuclides in bentonites are controlled by mineralogy i.e. the presence of smectite and their physicochemical properties (Bartl and Czurda, 1991; Galamboš et al., 2009a,b, 2010a,b; Kamel, 2010; Tsai et al., 2001; Vejsada et al., 2005; Villar and Lloret, 2004). However, the presence of smectite cannot fully guarantee favourable behaviour if it is transformed to mixed-layer clay minerals or to illite, a process that leads to a significant loss of adsorption capacity, as has been proven in previous experimental studies (Kolaříková et al., 2010; Vinšová et al., 2008). Changes in the retention behaviour of cationic radionuclides can indicate structural changes of the smectites caused by the long-term interaction of the experimental materials with the aqueous phase (Galamboš et al., 2012).

The composition of the reactive fluid, and the concentration of specific cations, can speed up the deterioration of retention/adsorption, as shown by our experimental results using the SGW-K and SGW-K-10 saturation media (the later possesses a 10-times greater concentration of potassium than the first). The presence of potassium, occasionally accompanied with elevated temperature, can lead to a rapid illitization and loss of adsorption potential (Kolaříková et al., 2005). The content of other “competing” cations of similar size, charge, and hydration in the aqueous phase can further decrease the retention capacity of bentonites, as proven in this work and shown by previous studies (e.g. Eriksen et al., 1999; Missana et al., 2004).

The diffusion behaviour of caesium was investigated using through-diffusion experiments based on recommendations found in the

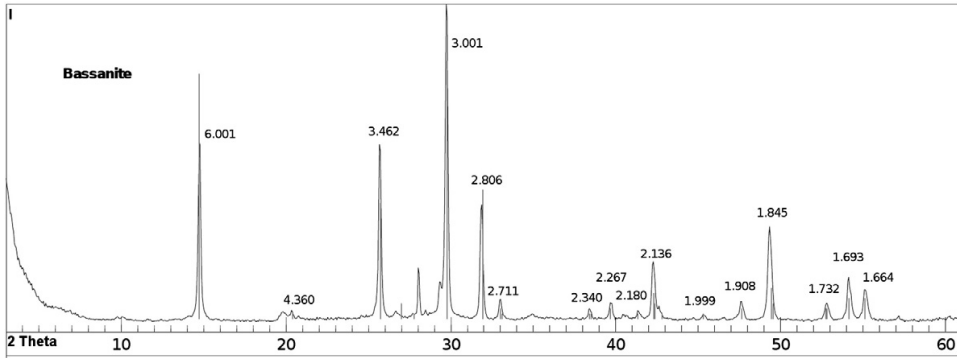


Fig. 11. Marked diffractogram of bassanite extracted from a FEBEX sample saturated with SGW-K-10 and loaded with a temperature of 80–90 °C for 12 months (F30V).

literature (e.g., García-Gutiérrez et al., 2001). The resulting low values of the diffusion coefficient showed the good retardation ability of both the Rokle and FEBEX studied bentonites. Compared with previously published experimental data on the diffusion coefficient of the FEBEX bentonite (values ranging from 0.9 to $3.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) (Cormenzana et al., 2003), the D_a values from our study are about 2-orders of magnitude higher. This could result from the lower density of our specimens used in the batch experiments. The range of D_a values of the Rokle

bentonite (1.90×10^{-9} – $9.68 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) can be due to the presence of new mineral phases, which were formed by the interaction of the bentonite and saturation media.

6. Conclusions

Phase changes in Rokle and FEBEX bentonites and one buffer-like mixture (Mock-Up-CZ) prepared under various conditions, and

Table 7

Langmuir (A, B) and Freundlich (k, n) coefficients for adsorption of Cs^+ on Rokle bentonite with various saturation media.

Treatment	A [g/L]	B [g/mg]	k [L/g]	n
<i>0 day</i>				
SGW-K	0.179 ± 0.001	0.0007 ± 0.00008	0.63 ± 0.03	1.34 ± 0.01
SGW-Mg	0.184 ± 0.007	0.0006 ± 0.00008	0.47 ± 0.01	1.24 ± 0.01
SGW-K10	0.102 ± 0.003	-0.0002 ± 0.00004	0.07 ± 0.02	0.94 ± 0.03
SGW-Mg10	0.169 ± 0.001	0.0011 ± 0.00011	0.15 ± 0.01	1.12 ± 0.02
<i>56 days</i>				
SGW-K	0.161 ± 0.002	0.0006 ± 0.00002	0.47 ± 0.05	1.28 ± 0.03
SGW-Mg	0.1581 ± 0.0004	0.0006 ± 0.00002	0.41 ± 0.03	1.25 ± 0.02
SGW-K10	0.0603 ± 0.0004	-0.0002 ± 0.000005	0.056 ± 0.002	0.985 ± 0.01
SGW-Mg10	0.0934 ± 0.0003	0.00041 ± 0.000003	0.29 ± 0.04	1.28 ± 0.04
<i>150 days</i>				
SGW-K	0.037 ± 0.002	-0.000002 ± 0.00002	0.0317 ± 0.007	0.9781 ± 0.027
SGW-Mg	0.0525 ± 0.002	0.00007 ± 0.00003	0.0878 ± 0.010	1.092 ± 0.019
SGW-K10	0.047 ± 0.0008	-0.0001 ± 0.00001	0.0266 ± 0.004	0.9089 ± 0.019
SGW-Mg10	0.0365 ± 0.002	-0.00005 ± 0.00003	0.032 ± 0.011	0.971 ± 0.043

Table 8

Langmuir (A, B) and Freundlich (k, n) coefficients for adsorption of Cs^+ on FEBEX bentonite with various saturation media.

Treatment	A [g/L]	B [g/mg]	k [L/g]	n
<i>0 day</i>				
SGW-K	0.632 ± 0.001	0.00107 ± 0.00001	0.90 ± 0.05	1.11 ± 0.01
SGW-Mg	1.140 ± 0.01	0.0050 ± 0.0001	2.7 ± 0.2	1.367 ± 0.003
SGW-K10	0.257 ± 0.005	-0.0065 ± 0.00006	0.138 ± 0.003	0.872 ± 0.004
SGW-Mg10	0.187 ± 0.001	-0.00049 ± 0.00002	0.099 ± 0.007	0.88 ± 0.01
<i>56 days</i>				
SGW-K	0.494 ± 0.005	0.0003 ± 0.00005	0.44 ± 0.03	1.09 ± 0.01
SGW-Mg	0.695 ± 0.001	0.00300 ± 0.00001	1.8 ± 0.3	1.38 ± 0.05
SGW-K10	0.193 ± 0.004	-0.00020 ± 0.00004	0.170 ± 0.008	0.964 ± 0.01
SGW-Mg10	0.194 ± 0.002	0.00015 ± 0.000020	0.044 ± 0.009	0.81 ± 0.02
<i>150 days</i>				
SGW-K	0.45 ± 0.02	0.0021 ± 0.0003	0.468 ± 0.007	1.119 ± 0.003
SGW-Mg	0.173 ± 0.006	0.00048 ± 0.00007	0.53 ± 0.05	1.27 ± 0.03
SGW-K10	0.245 ± 0.008	0.00071 ± 0.00009	0.31 ± 0.02	1.1 ± 0.02
SGW-Mg10	0.260 ± 0.003	0.00074 ± 0.00004	0.58 ± 0.04	1.22 ± 0.02

Table 9

Diffusion coefficients (D_0) of ^{134}Cs of FEBEX and Rokle bentonites exposed to Josef, SGW-K and SGW-K10 saturation media.

Samples	Bentonite	Medium	D_0 [m^2/s]
9	FEBEX	Josef	3.23E-10
10	FEBEX	SGW-K	2.55E-10
P14B	FEBEX	SGW-K	1.08E-10
P14B	FEBEX	SGW-K10	9.93E-11
17	Rokle	Josef	1.90E-09
18	Rokle	SGW-K	1.52E-10
P24A	Rokle	SGW-K	1.67E-11
P44A	Rokle	SGW-K	1.61E-10
P24A	Rokle	SGW-K10	3.17E-11
P44A	Rokle	SGW-K10	9.68E-11

exposed to saturation by liquids with an increased content of potassium and/or magnesium were studied. The availability of potassium and the bulk chemistry of the original materials control the partial transformation of the smectite to illite, which was accompanied by formation of abundant gypsum and/or bassanite, the latter formed from insufficient supply of a liquid phase to the experiment. The transformation of smectites and the formation of new phases were enhanced by an increase of temperature (80–90 °C in this case).

The composition of the saturation media influences the retention behaviour of the bentonite material, especially at higher concentrations of potassium. The decrease in the retention behaviour is due to the measurable partial transformation of smectite to illite and to the composition of the saturation fluid where competing cations fill active adsorption centres on the surface of bentonite materials. The low values of the diffusion coefficient indicate the good retardation ability of the bentonite materials studied.

Acknowledgements

Prof. Pacovský and his co-workers (CTU) kindly provided the experimental materials. Financial assistance is acknowledged from the Czech Radioactive Waste Authority (RAWRA) and Czech Ministry of Education, Youth and Sports (Project MSM 0021620855 "Material flow mechanisms in the upper spheres of the Earth" and Project SVV 261203).

References

- Arcos, D., Grandia, F., Domènech, C., Fernández, A.M., Villar, M.V., Muurinen, A., Carlsson, T., Sellin, P., Hernán, P., 2008. Long-term geochemical evolution of the near field repository. Insights from reactive transport modelling and experimental evidence. *J. Contam. Hydrol.* 102, 196–209.
- Bardi, U., Czurda, K.A., 1991. Migration and retention phenomena of radionuclides in clay-barrier systems. *Appl. Clay Sci.* 6, 10–15.
- Cormenzana, J.L., García-Gutiérrez, M., Missana, T., Junghanns, Á., 2003. Simultaneous estimation of effective and apparent diffusion coefficients in compacted bentonite. *J. Contam. Hydrol.* 61, 63–72.
- ENRESA, 2000. FEBEX Project. Full-scale engineered barriers experiment for a deep geological repository for high level radioactive waste in crystalline host rock. Final Report. *Publicación Técnica ENRESA 1/2000*, Madrid (354 pp.).
- Eriksen, T.E., Jansson, M., Molera, M., 1999. Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 231–236.
- Fernández, A.M., Villar, M.V., 2010. Geochemical behaviour of a bentonite barrier in the laboratory after up to 8 years of heating and hydration. *Appl. Geochem.* 25, 809–824.
- Fernández, A.M., Baeyens, B., Bradbury, M., Rivas, P., 2004. Analysis of the porewater chemical composition of a Spanish compacted bentonite used in an engineered barrier. *Phys. Chem. Earth* 29, 105–118.
- Galamboš, M., Kufčáková, J., Rajec, P., 2009a. Sorption of strontium on Slovak bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281, 347–357.
- Galamboš, M., Kufčáková, J., Rajec, P., 2009b. Adsorption of cesium on domestic bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281, 385–492.
- Galamboš, M., Paučková, V., Kufčáková, J., Rosskopfová, O., Rajec, P., Adamcová, R., 2010a. Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 284, 55–64.
- Galamboš, M., Kufčáková, J., Rosskopfová, O., Rajec, P., 2010b. Adsorption of cesium and strontium on natrified bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 283, 803–813.
- Galamboš, M., Suchánek, P., Rosskopfová, O., 2012. Sorption of anthropogenic radionuclides on natural and synthetic inorganic sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293, 613–633.

- García-Gutiérrez, M., Missana, T., Mingarro, M., Samper, J., Dai, Z., Molinero, J., 2001. Solute transport properties of compacted Ca-bentonite used in FEBEX project. *J. Contam. Hydrol.* 47, 127–137.
- Gens, A., Guimaraes, L., do, N., García-Molina, A., Alonso, E.E., 2002. Factors controlling rock-clay buffer interaction in a radioactive waste repository. *Eng. Geol.* 64, 297–308.
- Gibb, F.G.F., 1999. High-temperature, very deep, geological disposal: a safer alternative for high-level radioactive waste? *Waste Manag.* 19, 207–211.
- Gutiérrez, M., Fuentes, H.R., 1993. A Langmuir isotherm-based prediction of competitive sorption of Sr, Cs and Co in Ca-montmorillonite. *Waste Manag.* 13, 327–332.
- Hatano, Y., Hatano, N., Suzuki, A., 1995. Dynamic analysis of nuclide diffusion with illitization of the buffer material. *Waste Manag.* 15, 495–500.
- Hökmark, H., Karnland, O., Pusch, R., 1997. A technique for modeling transport/conversion processes applied to smectite-to-illite conversion in HLW buffers. *Eng. Geol.* 47, 367–378.
- Huang, W.-L., Longo, J.M., Pevear, D.R., 1993. An experimentally derived kinetic model for smectite-to-illite conversion and its use as a geothermometer. *Clays Clay Miner.* 41, 162–177.
- Jakob, A., Pfingsten, W., Van Loon, L., 2009. Effects of sorption competition on caesium diffusion through compacted argillaceous rock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 2441–2456.
- Jurček, P., Jedináková-Křížová, V., Ivanová, P., Carballal Aguiete, E., 1999. Study of sorption and diffusion processes in natural bentonites. *Czech. J. Phys.* 49, 657–664.
- Kamei, G., Mitsui, M.S., Futakuchi, K., Hashimoto, S., Sakuramoto, Y., 2005. Kinetics of long-term illitization of montmorillonite—a natural analogue of thermal alteration of bentonite in the radioactive waste disposal system. *J. Phys. Chem. Solids* 66, 612–614.
- Kamel, N.H.M., 2010. Adsorption models of ^{137}Cs radionuclide and Sr(II) on some Egyptian soils. *J. Environ. Radioact.* 101, 297–303.
- Khan, S.A., Riaz-ur-Rehman, Ali Khan, M., 1994. Sorption of cesium on bentonite. *Waste Manag.* 14, 629–642.
- Kolaříková, I., Příkryl, R., Hanus, R., Jelínek, E., 2005. Thermal loading of smectite-rich rocks: natural processes vs. laboratory experiments. *Appl. Clay Sci.* 29, 215–223.
- Kolaříková, I., Švandová, J., Příkryl, R., Vinšová, H., Jedináková-Křížová, V., Zeman, J., 2010. Mineralogical changes in bentonite barrier within Mock-Up-CZ experiment. *Appl. Clay Sci.* 47, 10–15.
- Komine, H., 2004. Simplified evaluation for swelling characteristics of bentonites. *Eng. Geol.* 71, 265–279.
- Kónya, J., Nagy, N.M., Nemes, Z., 2005. The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 350–356.
- Loret, A., Romero, E., Villar, M.V., 2004. FEBEX II Project Final Report on Thermo-Hydro Mechanical Laboratory Tests. *Publicación Técnica ENRESA 10/04*, Madrid (180 pp.).
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alfonso, Ú., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137–150.
- Montes-H, G., Fritz, B., Clement, A., Michau, N., 2005. A simplified method to evaluate the swelling capacity evolution of a bentonite barrier related to geochemical transformations. *Appl. Geochem.* 20, 409–422.
- Moore, D., Reynolds, R., 1989. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, New York (332 pp.).
- Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., Sato, H., Yui, M., 2003. Sensitivity analysis of radionuclide migration in compacted bentonite: a mechanistic model approach. *J. Contam. Hydrol.* 61, 313–328.
- Ondruš, P., 1997. ZDS — Software for X-ray Powder Diffraction Analysis. ZDS Systems Inc., Prague.
- Pacovský, J., Svoboda, J., Zapletal, L., 2007. Saturation development in the bentonite barrier of the Mock-Up-CZ geotechnical experiment. *Phys. Chem. Earth* 32, 767–779.
- Příkryl, R., Weishauptová, Z., 2010. Hierarchical porosity of bentonite-based buffer and its modification due to increased temperature and hydration. *Appl. Clay Sci.* 47, 163–170.
- Příkryl, R., Ryndová, T., Boháč, J., Weishauptová, Z., 2003. Microstructures and physical properties of "backfill" clays: comparison of residual and sedimentary montmorillonite clays. *Appl. Clay Sci.* 23, 149–156.
- Příkryl, R., Kolaříková, I., Hanus, R., Brabec, L., Vejsada, J., Pacovský, J., Kudrnáčová, I., Karnland, O., Carlson, L., Keto, P., 2006. Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays — summary report on Czech montmorillonitic clays. *Posiva working report 2006-62*. Posiva, Helsinki, Finland (121 pp.).
- Pusch, R., Karnland, O., 1996. Physico/chemical stability of smectite clays. *Eng. Geol.* 41, 73–85.
- Pusch, R., Kasbohm, J., Pacovský, J., Čechová, Z., 2007. Are all smectite clays suitable as "buffers"? *Phys. Chem. Earth Parts A/B/C* 32, 116–122.
- Pusch, R., Kasbohm, J., Thao, Hoang Thi Minh, 2010. Chemical stability of montmorillonite buffer clay under repository-like conditions—a synthesis of relevant experimental data. *Appl. Clay Sci.* 47, 113–119.
- Savage, D., Lind, A., Arthur, R.C., 1999. Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and backfill material. *SKI Report* (61 pp.).
- Svoboda, J., Vašíček, R., 2008. Preliminary geotechnical results from the Mock-Up-CZ experiment. *Appl. Clay Sci.* 47, 139–146.
- Tsai, S.C., Ouyang, S., Hsu, C.N., 2001. Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 54, 209–215.
- Vejsada, J., Jelínek, E., Randa, Z., Hradil, D., Příkryl, R., 2005. Sorption of cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand. *Appl. Radiat. Isot.* 62, 91–96.
- Villar, M.V., 2002. Thermo-hydro-mechanical characterisation of a bentonite from Cabo de Gata: a study applied to the use of bentonite as sealing material in high level radioactive waste repositories. PhD. Thesis Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Geológicas, Departamento de Geodinámica. 1134-380XENRESA Publicación técnica 04/2002, Spain.
- Villar, M.V., 2007. Water retention of two natural compacted bentonites. *Clays Clay Miner.* 55, 311–322.

- Villar, M., Lloret, A., 2004. Influence of temperature on the hydro-mechanical behaviour of a compacted bentonite. *Appl. Clay Sci.* 26, 337–350.
- Villar, M.V., Lloret, A., 2007. Dismantling of the first section of the FEBEX in situ test: THM laboratory tests on the bentonite blocks retrieved. *Phys. Chem. Earth* 32, 716–729.
- Vinšová, H., Jedináková-Křížová, V., Kolaříková, I., Adamcová, J., Příkryl, R., Zeman, J., 2008. The influence of temperature and hydration on the sorption properties of bentonite. *J. Environ. Radioact.* 99, 415–425.
- Wersin, P., Johnson, L.H., McKinley, I.G., 2007. Performance of the bentonite barrier at temperatures beyond 100 °C: a critical review. *Phys. Chem. Earth* 32, 780–788.
- Whitney, G., 1992. Dioctahedral smectite reactions at elevated temperatures: effects of K-availability, Na/K ratio and ionic strength. *Appl. Clay Sci.* 7, 97–112.
- Zachara, J.M., Smith, S.C., Liu, Ch., McKinley, J.P., Serne, R.J., Gassman, P.L., 2002. Sorption of Cs⁺ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 193–211.

