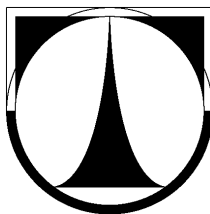


**Technická univerzita v Liberci**  
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových  
studií

Studijní program: P 3901 – Aplikované vědy v  
inženýrství  
Studijní obor: 3901V025 – Přírodovědné inženýrství

## **Vlastnosti smektitem bohatých materiálů s odlišnou genezí**

**Properties of smectite rich materials with  
different genesis**



**Dizertační práce**  
(autoreferát)

Autor: **RNDr. Radek Hanus**

Školitel: doc. Ing. Milan Hokr, Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.

V Liberci, květen 2010

## Poděkování

Předkládaná disertační práce byla vypracována na Technické univerzitě v Liberci, na Fakultě mechatroniky, informatiky a mezioborových studií a dále na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze.

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli Doc. Ing. Milanu Hokrovi, Ph.D. za nevšední pomoc, kterou mi poskytl, především v závěru studia. Dále děkuji konzultantům: Doc. RNDr. Emilu Jelínkovi, CSc. (UK PřF) za obětavou pomoc při psaní manuscriptů a přínosné diskuze, RNDr. Liboru Brabcovi, CSc. (Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR) za pomoc při získávání experimentálních dat a prof. Zdeňku Weissovi za cenné konzultace v oboru sorpcí a struktury jílu. V neposlední řadě bych též poděkoval Prof. Rolandu Pushovi (AB Geodevelopment, Lund) a Dr. Olovi Karnlandovi (Clay Technology, Lund) za četné obsáhlé diskuze. Dále Doc. Mgr. Přikrylovi, Dr. z (UK PřF), který dohlížel na některé práce realizované na PřF UK.

Zvláštní poděkování patří moji milované ženě  
Ireně, bez jejíž vydatné podpory by práce nevznikla  
a v neposlední řadě bych chtěl poděkovat rodičům  
za pomoc během celého studia.

Finanční podporu z části poskytly: Správa úložišť  
radioaktivního odpadu (Projekt č. 10/2002/Wol)  
a Grantová agentura ČR (GAČR č. 104/02/1464).

Praha, 2010

Radek Hanus

## Abstrakt

Mineralogické složení a fyzikálně chemické vlastnosti českých bentonitů a montmorillonitem bohatých jílo byly studovány ve vztahu k hlubinnému úložišti radioaktivního odpadu. Ke komplementaci výsledků fyzikálně chemických vlastností byly využity nové experimentální techniky sorbce vodní páry a dilatační schopnosti jílových materiálů.

Původ smektitem bohatých českých jílových surovin byl ohodnocen pomocí studia stabilních izotopů ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ). Většina studovaných materiálů náleží k bentonitům (s.s.) ( $\delta^{18}O$  se pohybuje v rozmezí od +17,4 do +18,6 ‰), dva studované vzorky reprezentují sedimentární montmorillonitické jíly ( $\delta^{18}O$  od +23,9 do +24,9 ‰). Jeden vzorek je neznámého původu ( $\delta^{18}O$  od +21,6 do +21,9 ‰).

Nejvhodnější vlastnosti (jako je vysoký obsah smektitu 78 %, swell index 2,27,  $S_{\text{micro}}$  173 m<sup>2</sup>/g a CEC 65,07 mmol/100 g) byly zjištěny v bentonitech s.s. z ložiskas Stránce. Podle TPD křivek (absorpce, desorpce

a dilatace) jsou bentonity ze Stránců srovnatelné s mezinárodním standardem Ca-Mg montmorillonitu ( $ST_{X-1}$ ).

Montmorillonitické jíly vykazují nižší hodnoty CEC,  $S_{\text{micro}}$  a swell indexů. Obsah smektitu v této surovině je pod 60 %. Montmorillonitické jíly navíc obsahují více než 0,028 % nevhodných akcesorických minerálů (rutil/anatas, pyroxen, amfibol atd.).

## Abstract

Mineralogical composition and physico-chemical properties of Czech bentonites and montmorillonitic clay were studied in relation to the deep nuclear waste storage. New experimental techniques of water humidity sorptions and dilatation ability were used to complement obtained results of physico-chemical properties.

Stable isotopes ( $\delta D$ ,  $\delta^{18}O$ ) allowed to evaluate the origin of Czech smectite-rich clays. The majority of studied materials belong to the bentonites s.s. ( $\delta^{18}O$  from +17.4 to +18.6 ‰), 2 samples represent sedimentary montmorillonitic clays ( $\delta^{18}O$  from +23.9 to +24.9 ‰). One sample revealed unknown origin ( $\delta^{18}O$  from +21.6 to +21.9 ‰).

The most favourable properties (such as high smectite content 78 %, swell index 2.27,  $S_{\text{micro}}$  173 m<sup>2</sup>/g and CEC 65.07 mmol/100 g) were detected in bentonite s.s. from the Stráncé deposit. According to the TPD curves (absorption, desorption and dilatation) the Stráncé bentonite is comparable to the international standard of Ca-Mg montmorillonite (ST<sub>x-1</sub>).

Montmorillonitic clays showed lower values of CEC,  $S_{\text{micro}}$  and swell indexes. The smectite content is below 60 %. Moreover, these clays contain more than 0.028 % of undesirable accessory mineral (such as rutil/anatase, pyroxene, amphibole etc.).

# Obsah

1. Úvod.....	10
1.1 Koncepce dlouhodobého ukládání radioaktivních odpadů.....	10
1.2 Přírodní materiály v izolačních zónách hlubinného úložiště .....	12
1.3 Cíle a přínos práce.....	14
2. Smektity a vznik průmyslově využitelné akumulace..	17
3. Studované materiály.....	18
3.1 Typy možných materiálů využitelných jako backfill.....	18
3.2 Charakteristika studovaných materiálů .....	18
4. Metodika.....	20
4.1 Rtg. fázová analýza .....	20
4.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	21
4.3 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází.....	21
4.4 Specifický povrch.....	21
4.5 Silikátové analýzy .....	22
4.6 Kationtová výměnná kapacita .....	22
4.7 Zrnitostní analýza.....	22
4.8 Vodorozpuštěné soli.....	22
4.9 Laboratorní stanovení gama aktivity.....	23
5. Výsledky a jejich interpretace.....	24
5.1 Rtg. fázová analýza .....	24
5.1.1 Rtg. fázová analýza vzorků s neupravenou zrností.....	24
5.1.2 Rtg. fázová analýza jílové frakce.....	24
5.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR) .....	24



5.3 Těžké minerály .....	25
5.4 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází .....	25
5.5 Specifický povrch.....	28
5.6 Silikátové analýzy .....	28
5.7 Kationtová výměnná kapacita .....	29
5.8 Zrnitostní analýza.....	29
5.9 Vodorozpuštěné soli.....	29
5.10 Laboratorní stanovení gama aktivity.....	30
6. Výzkum podmínek vzniku studovaných bentonitů (stabilní izotopy).....	31
6.1 Separace, úprava vzorků a analytické metody .....	31
6.2 Interpretace izotopových dat .....	31
7. Experimentální výzkum sorpce vodní páry a dilatace	36
7.1 Popis aparatury .....	36
7.2 Popis měření.....	37
7.3 Vyhodnocování naměřených dat .....	39
7.4 Výsledky a diskuse.....	40
7.5 Interpretace experimentálních dat .....	42
8. Závěr.....	44
9. Použitá literatura.....	49

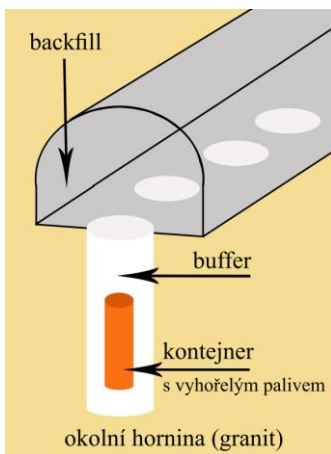
# 1. Úvod

## 1.1 Koncepce dlouhodobého ukládání radioaktivních odpadů

Ukládání vysoce radioaktivního odpadu do podzemních úložišť v různých geologických prostředích (granitoidní plutony, jílové sedimenty, solné formace) představuje v současné době jediné reálně uvažované řešení zneškodnění použitého paliva z jaderných elektráren (např. Behrenz a Hannerz, 1978 aj.), ovšem pouze v případě, že nebude vyvinut ekonomický způsob jeho dalšího využití. Český program výstavby hlubinného úložiště předpokládá, že s ohledem na mnohofázovou genezi a členitou geologickou stavbu České republiky (viz např. Chlupáč et al., 2002), připadají v úvahu pouze velká plutonická tělesa Českého masívu.

Výstavba hlubinného úložiště radioaktivního odpadu v České republice ([www.rawra.cz](http://www.rawra.cz)) vychází z tzv. švédského modelu (Savage et al., 1999), který předpokládá ražbu podzemních prostor v hloubkách 500 až 1000 m pod povrchem terénu (obr. 1).

Vyhořelé palivo bude uzavřeno do válcovitých grafitových obalů, které budou vloženy do ocelových/měděných kanistrů. Ty zajistí izolaci paliva od okolního prostředí.



*Obr. 1. Schéma hlubinného úložiště v granitoidních horninách (Kolaříková I., nepublikováno)*

Stejně významnou roli, jako výše uvedené technické podmínky, hraje také typ geologického prostředí, lokální geologické faktory a typ izolačních a výplňových materiálů. V České republice se uvažuje o ukládání do granitoidních plutonů, které jsou porušené křehkou tektonikou představující významné

hydrogeologické struktury. Vzhledem k hloubce uložení se kontejnery budou nacházet v podmínkách vodou saturovaného prostředí, kde se hlavní migrační cesty radionuklidů budou vytvářet především pohybem podzemní vody (Mazurek et al., 2003).

## **1.2 Přírodní materiály v izolačních zónách hlubinného úložiště**

Uměle vytvořená izolační zóna mezi kontejnery a okolním horninovým prostředím plní řadu funkcí. V první řadě musí zabránit průniku vody ke kontejnerům, tedy plní úlohu izolační. Pokud by došlo z jakýchkoliv příčin ke korozi kontejnerů, musí mít inženýrská bariéra takovou sorpční kapacitu, aby uniklé radionuklidy zadržela na dostatečně dlouhou dobu a nepustila dále do geosféry, hydrosféry nebo biosféry. Tato funkce se označuje jako retardační (Savage et al., 1999).

Inženýrské bariéry hlubinného úložiště radioaktivního odpadu jsou tvořeny dvěma dílčími zónami – těsnicí zónou (angl. buffer) a zásypem (angl. backfill) (Bucher a Müller – Vonmoos, 1989). Pro těsnicí zónu je plánováno použití přírodních materiálů

vyznačujících se příhodným mineralogickým složením – vysokým obsahem jílových minerálů ze skupiny smektitů, které mají téměř ideální fyzikálně-chemické vlastnosti. Z dostupných materiálů se nejčastěji uvažuje o bentonitech, které obsahují smektity se sodným kationtem v pozici výměnného hydratovaného kationtu (Elzea a Murray, 1994). Tento typ bentonitů, je však dostupné jen v omezené míře. Z tohoto se odvíjí poměrně vysoká cena, která determinuje omezené použití i v rámci tak náročné stavby, jakou je hlubinné úložiště radioaktivního odpadu.

Zásypová zóna, vyplňující prostor přístupových chodeb, je z hlediska objemu potřebných materiálů mnohonásobně větší než těsnicí zóna, ale z hlediska bezpečnosti (tedy izolační a retardační funkce) méně kritická (Savage et al., 1999). Nicméně i v této zóně bude vyžadována hydraulická nepropustnost a retardační funkce. Pro tuto zónu bude zřejmě přípustné využití hornin bohatých smektity, které mají v pozici výměnného kationtu vápník nebo hořčík (tzv. Ca-bentonity, Ca-Mg bentonity, Mg-bentonity) (Elzea a Murray, 1994).

### 1.3 Cíle a přínos práce

Tato práce se zaměřila na srovnání vybraných vlastností dvou geneticky odlišných typů smektitem bohatých hornin: pravých bentonitů, jež vznikají alterací vulkanických tufů in situ a sedimentárních jílu. Experimentální studium bylo zaměřeno na vlastnosti, které mají potenciálně vliv na použití těchto surovin jako těsnících materiálů v hlubinném úložišti. Kromě podrobného mineralogického studia a chemických rozborů byly podrobně studovány fyzikálně-chemické vlastnosti (kationtová výměnná kapacita, vodorozpustné soli) a fyzikální vlastnosti (gama aktivita, bobtnací charakteristiky, specifický povrch) Příkryl et al., 2004, Příkryl et al., 2003a, Příkryl et al., 2003b, Příkryl et al., 2003c. Některá z těchto stanovení byla již dříve různými autory realizována, nebyla však vždy použita stejná metodika stanovení, a proto jsou jednotlivé analýzy jen těžko srovnatelné.

Předkládaná práce se zabývá tím, zda jílové materiály nacházející se v odlišných genetických podmínkách (in situ zvětrávání – bentonity vs. přepravené sedimentární jíly) vykazují shodné vlastnosti,

kteře by zaručovaly jejich použitelnost v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu. Toto studium má zásadní ekonomický význam, zejména vzhledem k nižší ceně sedimentárních smektitem bohatých jíílů (obsahujících Ca-Mg smektity).

V rámci studia stabilních izotopů byly detailně vypřesněny genetické vztahy na osmi vybraných ložiscích. Získaná data byla mimo jiné využita pro potvrzení experimentálních výsledků z TPD.

V rámci experimentální části práce byly studovány sorpční vlastnosti vodních par pomocí teplotně programovatelné desorpce (TPD) u vybraných bentonitů a sedimentárních montmorillonitických jíílů. Tyto parametry nebyly ještě nikdy na jíílovém materiálu měřeny. Tato relativně rychlá, přesná a finančně nenáročná metoda by měla umožnit určení genetického typu jíílového materiálu a odhad obsahu smektitové komponenty. Z absorpčních křivek lze získat podrobné údaje o rovnovážné sorpci vody a o kinetice sorpce. Změřené parametry a průběhy křivek českých bentonitů a sedimentárních jíílů byly porovnány s hodnotami

mezinárodních standardů MX 80 a ST<sub>x-1</sub> (Hanus et al., 2006).



## **2. Smektity a vznik průmyslově využitelné akumulace**

Smektity bohaté jílové materiály lze rozdělit na dvě genetické skupiny: bentonity s. s. a montmorillonitem bohaté sedimentární jíly.

Bentonit je hornina, na jejímž složení se především podílí minerály ze skupiny smektitu (montmorillonit, beidellit, nontronit, saponit a hektorit). Tyto minerály vznikly argilitizací mafických minerálů (např. biotitu) různých hornin a křemičitých efuziv in situ, zejm. dacitů a ryolitů a jejich pyroklastik (Harben a Kužvart, 1996).

Montmorillonitické jíly jsou horniny vzniklé přeplavením bentonitů, obsahují vyšší procento illitu a kaolinitu a více detritické složky (křemen, živce, kalcit a těžké minerály).

### **3. Studované materiály**

#### **3.1 Typy možných materiálů využitelných jako backfill**

V podmínkách v České republice se uvažuje s využitím jílu jako backfill, protože pouze bentonity a montmorillonitem bohaté jíly mají z geologického hlediska dostatečně dlouhou životnost a v přírodním prostředí se jich nalézá dostatečné množství.

#### **3.2 Charakteristika studovaných materiálů**

Pro vlastní studium bylo vybráno šest reprezentantů bentonitových ložisek: Rokle (vzorky označené jako Ro1 (ze svrchní polohy), Ro2 (ze střední polohy), Ro3 (ze spodní polohy) a homogenizací vzniklý vzorek Ro av.), Nepomyšl (Ne1 (ze svrchní polohy), Ne2 (ze střední polohy), Ne3 (ze spodní polohy)), Krásný Dvůr (KD1), Černý vrch (Ce1 (ze svrchní polohy), Ce2 (ze střední polohy), Ce3 (ze spodní polohy)), Vysoké Třebušice (Tr11,6 Tr22,7 Tr31,2 TR40,0 Tr41,5) – vzorky odebrané z vrtu z hloubky 11,6 m (resp. 22,7 m 31,2 m 40,0 m 41,5 m) a Stránce (St) a dva zástupci ložisek sedimentárních montmorillonitem bohatých jílu Skalná (Sk) a Maršov (Ma1 (ze svrchní polohy), Ma2

(ze střední polohy) a Ma3 (ze spodní polohy)). Některá stanovení byla realizována též na vzorcích z ložiska Dnešice (Dn1/1, Dn2/2, Dn2/3, Dn2/4, Dn2/5, Dn3/7, Dn3/8, Dn3/9, Dn4/10, Dn4/11, Dn4/12), které byly předmětem práce Lukschové (2004).

## **4. Metodika**

Detailní mineralogická charakteristika byla provedena pomocí rtg. difrakce (neorientované, bazálně orientované a glykolované preparáty), infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, silikátových analýz a procentuálního rozpočtu jednotlivých fází. Účelem těchto charakteristik bylo zjistit zastoupení jednotlivých minerálních složek (především minerálů ze skupiny smektitu) ve studované surovině.

### **4.1 Rtg. fázová analýza**

Všechny studované vzorky byly podrobeny rtg. fázové analýze, která umožňuje identifikovat hlavní minerální fáze ve vzorku. Dále byla rtg. fázová analýza využita pro identifikaci fází v jílové frakci.

Semikvantitativní zastoupení hlavních minerálních fází ve studovaném vzorku bylo získáno výpočtem pomocí programu CQPA (Klika a Weiss, 1993). Tento software využívá k výpočtu kombinace výsledků rtg. difrakce a silikátových analýz.

## **4.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)**

Pomocí infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací lze určit nedifraktující (vulkanické sklo resp. jeho relikty) nebo špatně difraktující fáze („limonity“). Infračervená spektrometrie byla použita jako doplňková metoda k rtg. difrakci.

## **4.3 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází**

Semikvantitativní zastoupení hlavních minerálních fází (> 1 hm. %) ve studovaných vzorcích bylo získáno výpočtem pomocí programu CQPA (Klika a Weiss, 1993). Tento software využívá k výpočtu kombinace výsledků rtg. difrakce, FTIR a silikátových analýz. Akcesorické fáze (< 1 hm. %) nebyly do výpočtu zahrnuty.

## **4.4 Specifický povrch**

Pórová struktura studovaných materiálů byla charakterizována pomocí sorpčních analýz.

## **4.5 Silikátové analýzy**

Silikátové analýzy hrubé a jílové frakce byly stanoveny za účelem specifikace chemického složení studovaných vzorků. Výsledky analýz slouží jako jeden z hlavních podkladů pro výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází.

## **4.6 Kationtová výměnná kapacita**

Kationtová výměnná kapacita (CEC) charakterizuje surovinu z pohledu sorpce vhodných jednomocných a dvoumocných kationtů do mezivrstev a na povrch.

## **4.7 Zrnitostní analýza**

Zrnitostní analýza byla provedena za účelem objasnění distribuce zrna mezi jednotlivými frakcemi. Obecně platí u jílového materiálu, že čím jemnější je surovina, tím vhodnější vlastnosti má.

## **4.8 Vodorozpustné soli**

Vodorozpustné soli díky svému stopovému obsahu ve studovaném materiálu nemohou být zjištěny klasickými detekčními metodami, a proto bylo využito iontové chromatografie. Zvýšený obsah těchto solí může

být limitujícím faktorem pro využití některých jílu v hlubinném úložišti (Mazurek et al., 2003).

#### **4.9 Laboratorní stanovení gama aktivity**

Slouží ke kvantitativnímu stanovení izotopů, které podléhají samovolnému jadernému rozpadu.

## **5. Výsledky a jejich interpretace**

### **5.1 Rtg. fázová analýza**

#### **5.1.1 Rtg. fázová analýza vzorků s neupravovanou zrnitostí**

Téměř všechny analyzované vzorky vykazují obsah minerálů skupiny smektitu, illit a kaolinit. Křemen, stejně tak jako draselné živce jsou charakteristické především pro sedimentární montmorillonitem bohaté jíly, v mnohem menší míře i pro bentonity.

#### **5.1.2 Rtg. fázová analýza jílové frakce**

V jílové frakci ( $< 2 \mu\text{m}$ ) jsou především jílové minerály, přičemž dominantní je obsah minerálů smektitové řady. Illit byl detekován ve všech vzorcích kromě materiálu pocházejícího z ložiska Nepomyšl (Ne1), kaolinit se vyskytl jen u některých vzorků z ložisek Rokle, Krásný Dvůr, Skalná a Dnešice.

### **5.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)**

Kvalitativní mineralogické složení bylo získáno z výsledků z infračervené spektroskopie s Fourierovou



transformací. Ani v jediném případě se nepodařilo nalézt vulkanické sklo nebo jeho relikty. Detekovány byly pouze minerály zaznamenané při rtg. analýze a  $\text{Fe}_x\text{O}_y$   $(\text{OH})_z$ .

### **5.3 Těžké minerály**

Časté Ti bohaté akcesorické fáze odrážejí relativně vysoký obsah  $\text{TiO}_2$  zjištěný v průběhu silikátových analýz. Navíc ve vzorcích z Krásného Dvora (KD) byl detekován staurolit, ve vzorcích ze Stránců (St1 a St(av)) apatit. Ve vzorku St(av) bylo také zjištěno ojedinělé zrno granátu (almandin). Velmi důležité z hlediska dlouhodobé stability jílových materiálů v prostředí granitické vody je množství pyritu (identifikován ve větším množství u vzorků z Maršova a především z Dnešic).

### **5.4 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází**

Výsledky obsahu hlavních komponent v hrubé frakci jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tab. 1. V tab. 2 jsou uvedeny obsahy hlavních komponent v jílové frakci.

*Tab. 1 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází. Data byly vypočteny programem CQPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %.*

Minerál. fáze	Ložisko								
	Rokle (Ro2)	Nepomyšl (Ne1)	Černý vrch (Ce3)	Krásný Dvůr (KD1)	Stránce (St(av))	Skalná (Sk(av))	Maršov (Ma2)	Dnešice (Dn 4/12)	Třebošice (Tr40)
Smektit	76	63	68	55	78	55	57	66	72
Kaolinit	1	4	4	13	-	35	10	-	11
Illit	23	19	19	28	21	9	18	7	16
Křemen	-	-		4	1		2	16	1
Kalcit	-	14	9	-	-		6	-	-
Živce	-	-	-	-	-	< 1	7	9	-
Chlority	-	-	-	-	-	-	-	< 5	-

*Tab. 2 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází v jílové frakci (< 2 μm). Data byly vypočteny programem CQPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %.*

Minerál. fáze	Ložiska						
	Rokle (Ro2)	Černý vrch (Ce3)	Krásný Dvůr (KD1)	Stránce (St(av))	Skalná (Sk(av))	Maršov (Ma1)	Dnešice (Dn 3/9)
Smektit	79	86	74	79	75	77	66
Kaolinit	<1	-	20	-	5	-	<1
Illit	20	12	4	21	20	17	34
Křemen	-	2	2	-	-	5	-
Živce	-	-	-	-	-	<1	-

## 5.5 Specifický povrch

Výsledky specifického povrchu a poróznosti korelují s obsahem jílových minerálů ve studované surovině a zároveň s její zrnitostí.

Byly zaznamenány rozdíly mezi bentonity s.s. a sedimentárními smektitem bohatými jíly. Pro bentonity je charakteristická vyšší poróznost (< 2 nm), což je způsobeno vyšším obsahem minerálů ze skupiny smektitu. Bentonity vykazují také vyšší hodnotu specifického povrchu.

## 5.6 Silikátové analýzy

Zajímavým výsledkem je velmi vysoký obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , který se pohybuje od 7 – 14 hm. % v jílové frakci. Nižší, ale stále signifikantní je obsah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (od 5 – 10 hm. %) v celkových vzorcích sedimentárních smektitem bohatých jílu. Z těchto výsledků vyplynulo, že české bentonity obsahují Fe bohaté členy smektitové skupiny blízké Fe-montmorillonitu. Podle nomenklatury publikované Grimem a Kulbickym (1961) lze jako Fe-montmorillonit označit montmorillonit, u něhož je obsah Fe v oktaedrické pozici nad 0,3. Obsah Fe

v montmorillonitech z Rokle je pouze 0,27 (Kolaříková et al., in review).

## **5.7 Kationtová výměnná kapacita**

Zjištěná kationtová výměnná kapacita v rozsahu 35-90 meqv/100 g ukazuje na jílový materiál, který má vysoký obsah smektitu. Obdobné výsledky byly obdrženy pro mnoho rozdílných typů smektitem bohatých hornin (Christidis a Scott, 1996) z různých částí světa.

## **5.8 Zrnitostní analýza**

Ve studovaných vzorcích výrazně dominuje pelitická frakce, aleuritická a psamitická frakce je přítomna pouze v podřízeném množství. Toto zjištění zcela koreluje s výsledky semikvantitativního rozpočtu jednotlivých minerálních fází.

## **5.9 Vodorozpustné soli**

Stanovené koncentrace vodorozpustných solí se pohybují pod hodnotou 0,01 hm. % kromě draslíku (0,04 hm. %) na ložisku Černý vrch. Vysoké koncentrace byly naměřeny pouze u vápníku a to pro vzorky z ložiska Nepomyšl. Vysoká koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  ve vzorku z Dnešic

(Dn3/9) odráží zvýšený obsah již z části alterovaných pyritů ve vzorku jílu.

### **5.10 Laboratorní stanovení gama aktivity**

Všechny naměřené vzorky vykazují relativně nízké obsahy U, Th a K, což odpovídá jejich genezi (alterované efuziva). Jedinou výjimkou jsou vzorky jílu z ložiska Maršov a Skalná. Tento materiál je relativně nabožen izotopy draslíku. Toto zjištění potvrzuje hypotézu, že ložisko Maršov vzniklo rozvětráním syenitu. V souboru dat z Maršova byl také studován vzorek jílu tvořící v lomové stěně útvar podobný žíle a od ostatních vzorků se výrazně lišil i bíločervenou barvou. Mohlo by se pravděpodobně jednat o alterovaný aplit.

## **6. Výzkum podmínek vzniku studovaných bentonitů (stabilní izotopy)**

### **6.1 Separace, úprava vzorků a analytické metody**

Stabilní izotopy byly měřeny na frakci  $< 1\mu\text{m}$ , ve které smektity výrazně dominují (ověřeno rtg. difrakcí).

Před samotnou separací jemné jílové frakce byly chemicky odstraněny některé nežádoucí příměsi – např. karbonáty nebo hmoty  $\text{SiO}_2$ .

Pro přípravu vzorku k analýze vodíkového izotopického poměru byly smektity zahřívány ve vakuu, aby došlo k uvolnění strukturně vázané vody (Godfrey, 1962). Zbytková voda byla redukována na vodík procesem, který uvádí Bigleisen et al. (1952).

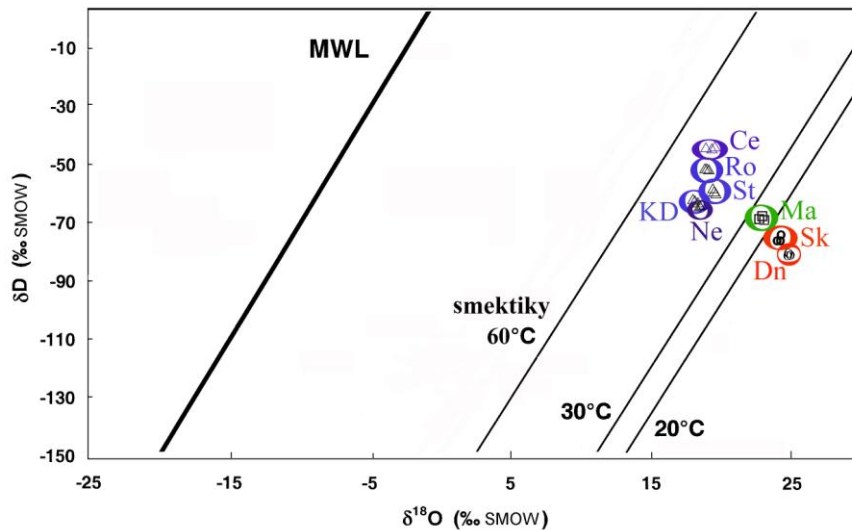
### **6.2 Interpretace izotopových dat**

Hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  českých smektitů se pohybovaly od + 17,4 do + 24,9 a hodnoty  $\delta\text{D}$  od - 80,1 do - 44,1 ‰ SMOW.

Stanovením izotopického složení smektitických jíílů lze určit teplotu jejich vzniku a charakterizovat složení a původ formačních vod.

Pro výpočet izotopického složení vod v rovnováze se smektity za různých teplot byl využit systém frakcionačního vztahu kyslíku (resp. vodíku) a teploty v systému voda – smektit (Savin a Lee, 1988 a Capuano, 1992).





○ smektity z bentonitů    ○ smektity ze sedimentárních jíľ    ○ smektity nejasné geneze

Obr. 2. Izotopické složení smektitů z bentonitů a sedimentárních jíľ

Ve studované oblasti mohou být rozlišeny dva koncové členy vod (Decher et al., 1996):

1. Meteorická voda s průměrným izotopickým složením blízko k meteorické linii vod.
2. Voda z geotermálního zdroje vzniklá Rayleighho destilací mořské vody doprovázené částečnou reekvilibrací s lávou. Průměrné hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  a  $\delta\text{D}$  těchto vod jsou + 3 ‰ až + 1 ‰.

Izotopické složení vod, které byly v rovnováze se smektity (z bentonitů) by mělo být blízké meteorické linii vod za teplot mezi 40 °C až 50 °C. Za nižších teplot (< 20 °C) by hodnota  $\delta^{18}\text{O}$  přesahovala 24 ‰ (sedimentární jíly).

Alterace vodami, které jsou derivovány z hlubokého hydrotermálního zdroje (Dietrich et al., 1992) není pravděpodobná, protože smektity vznikající za působení těchto fluid za teplot nad 200 °C by měly hodnoty  $\delta^{18}\text{O}$  kolem 12 ‰ (Kolaříková a Hanus, 2003).

Z výsledků stanovení tedy vyplývá, že na vzniku bentonitů (materiál z ložisek Černý vrch, Rokle, Stránce, Krásný Dvůr a Nepomyšl) se podílely formační roztoky,

jejichž teplota se pohybovala v rozmezí 35 °C – 55 °C. Ložiska sedimentárních montmorillonitických jíílů (Skalná a Dnešice) vznikla za mnohem nižších teplot (< 20 °C). Na rozhraní obou genetických typů stojí ložisko Maršov.

## **7. Experimentální výzkum sorpce vodní páry a dilatace**

Jednou z možností, jak detailněji charakterizovat přírodní i syntetické bobtnavé materiály, je měření teplotně programovatelná desorpce (sorbovaným mediem je dusík sycený vodní párou).

Měření teplotně programovatelné desorpce (TPD) tak, jak je v práci Hanus et al., (2005) popsáno, nebylo dosud aplikováno na přírodních ani syntetických bobtnavých materiálech jakými jsou bentonity či montmorillonitické jíly.

### **7.1 Popis aparatury**

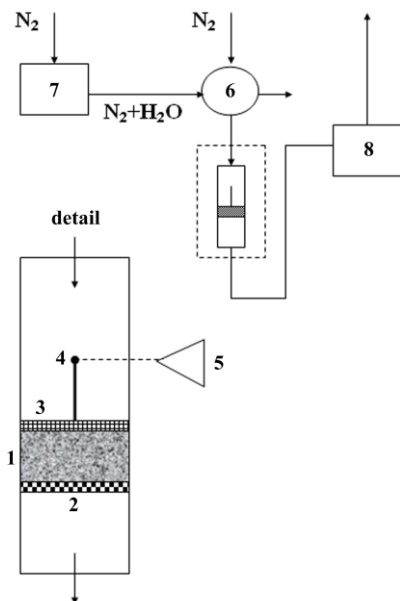
Schéma aparatury je znázorněno na obr. 3. Vzorek (1) byl umístěn na hruboporézní fritě (2) v U-trubicí tak, aby tvořil sloupec o výšce cca 10 mm (při navážce 0,5 g). V jemné mřížce (3), propustné pro tok plynu a nepropustné pro částice vzorku, byla ukotvena kovová tyčinka (4), na jejíž vrchol byl zaměřen katetometr (5), kterým se zjišťovala dilatace ve směru

kolmém na povrch vrstvy měřeného materiálu (Hanus et al., 2005).

## 7.2 Popis měření

První fází měření byl TPD experiment, při němž došlo k odstraňování vody ze vzorku dusíkem. U-trubice byla přitom umístěna ve vertikální peci (ohřev  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  na teplotu  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ , udržování této teploty 12 h). Po vyjmutí U-trubice se vzorkem z pece došlo ke spontánnímu chlazení na teplotu  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Druhá fáze měření spočívala ve vložení U-trubice do vodního termostatu, nastaveného na konstantní teplotu  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Přepnutím čtyřcestného ventilu (6) byl proud suchého dusíku zaměněn za proud dusíku syceného vodní parou z probublávačky (7) termostatované na  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Absolutní vlhkost syceného dusíku se pohybovala kolem  $15\text{ g}/\text{m}^3$  v závislosti na teplotě místnosti. Průtok syceného dusíku byl kontrolován bublinkovým průtokoměrem. Absolutní vlhkost byla měřena hygrometrem a zaznamenávána v intervalech 15 s.



*Obr. 3. Schéma aparatury: vzorek (1), frita (2), mřížka (3), kovová tyčinka (4), katetometr (5), čtyřcestný ventil (6), probublávačka (7), hygrometr (8)*

Časovou závislost vlhkosti plynu po dobu adsorpčního experimentu až do rovnovážného nasycení sorbentu představuje tzv. průniková křivka. Současně probíhalo po celou dobu adsorpce vody měření dilatace, a to tak, že se na stupnici katetometru vizuálně odečítala

poloha ukazatele výšky vrstvy na studovaném vzorku (Hanus et al., 2005).

### 7.3 Vyhodnocování naměřených dat

Lze předpokládat, že průtoková rychlost dusíku je přibližně stejná při nulové i stoprocentní relativní vlhkosti při pokojové teplotě. Lze tedy předpokládat, že vstupní rychlost plynu  $F_i$  se rovná výstupní rychlosti  $F_e$ , tj.  $F_i = F_e = F$ . Pak hmotnost vody desorbované ( $m_D$ ) a vody absorbované ( $m_A$ ) získáme z těchto vztahů (Hanus et al, 2005):

$$m_D = F \cdot \int_0^{t_k} g dt ,$$

$$m_A = F \cdot (g_{\max} \cdot t_k - \int_0^{t_k} g dt) ,$$

kde  $g$  je absolutní vlhkost v  $[\text{g}/\text{m}^3]$  a  $g_{\max}$  je absolutní vlhkost vstupního plynu. Vztah je třeba integrovat v časovém intervalu odpovídajícím době měření vlhkosti hygrometrem.

## **7.4 Výsledky a diskuse**

### **Dilatační křivky**

Dilatace jednotlivých úseků vrstvy (která je důsledkem sorpce do mezivrství) narůstá do okamžiku, kdy je každý úsek rovnovážně nasycen vodou. Bentonity díky vyššímu obsahu smektitové skupiny vykazují větší schopnost dilatace (od 1,44 – 3,26 %  $\Delta L/L$ ) než montmorillonitické jíly (1,05 – 1,20 %  $\Delta L/L$ ). Výjimkou je vzorek bentonitu z lokality Krásný Dvůr, u kterého byla změřena nízká dilatace. Tato odlehlá hodnota by mohla být způsobena např. přítomností smíšených struktur, nehomogenitou vzorku apod.

### **Průběh TPD-křivek**

Tvar TPD-křivek odpovídá dvěma fázím desorpčního procesu. V první fázi desorpce narůstá, avšak rychlost desorpce klesá tak, jak klesá hnací síla pro desorpci (gradient koncentrace vodní páry mezi vzorkem a protékajícím plynem). V maximu TPD-křivky dochází ke zlomu, při němž došlo k úniku posledních zbytků mezivrstevní vody ze vzorku a jímž počíná druhá fáze desorpčního procesu – úbytek vodní páry z plynné fáze



obklopující vzorek. Konstantní teploty 115 °C bylo dosaženo za 45 minut (čas  $t^*$ ). U vzorku z Rokle začíná pokles TPD-křivky až po této době, zatímco obsah vody v druhém vzorku Skalná je natolik nízký, že ke zlomu dochází již při teplotě kolem 100 °C. U vzorků bentonitů začíná pokles TPD křivek po 40,85 – 51,77 minutách, zatímco u montmorillonitických jílu dochází ke zlomu mnohem dříve, již po 22,77 min. (Maršov) resp. 34,29 min. (Skalná). Obsah vázané vody v montmorillonitických jílech je výrazně nižší než u bentonitů, což dokumentují polohy maxim v TPD křivkách. Odlehlou hodnotou je vzorek z ložiska Krásný Dvůr. Odlehlost je pravděpodobně způsobena, stejně jako při dilatačních měřeních např. přítomností smíšených struktur, nehomogenitou vzorku, popř. rozdílnou zrnitostní distribucí jednotlivých frakcí.

### **Absorpční (průnikové) křivky**

Na obsah montmorillonitu ve studovaném materiálu se dá usuzovat z délky intervalu, během něhož je vlhkost výstupního plynu nulová. Při částečném nasycení vzorku vodou začíná vlhkost výstupního plynu narůstat a asymptoticky se blížit vlhkosti plynu na vstupu

U-trubice. Bentonity vykazují výrazně vyšší množství absorbované vody než montmorillonitické jíly. Výjimku tvoří pouze vzorek pocházející z ložiska Maršov, který dosahuje hodnoty 53,0 mg absorbované vody.

## **7.5 Interpretace experimentálních dat**

Pro relevantnost výsledků byly všechny průběhy křivek naměřeny i na 2 mezinárodních standardech – Na-bentonitu MX 80 a Ca-Mg montmorillonitu ST<sub>x-1</sub> (detailněji v článku Hanus et al., 2006, Kolaříková a Hanus, 2008). Naměřené hodnoty byly korelovány s ostatními parametry – jako např. mineralogické složení, kationtová výměnná kapacita, specifický povrch mikro a makropórů (tab. 3). Nejlepší korelaci vykazuje dilatace s obsahem smektitové složky ve studovaném materiálu.

*Tab. 3 Korelace mezi jednotlivými měřenými  
veličinami*

	Obsah smektitu	CEC	Swell index
Desorpce	0,58	0,79	0,71
Dilatace	0,92	0,92	0,94
Absorpce	0,76	0,70	0,69

## 8. Závěr

Jílové materiály využitelné jako bufer/backfill musí splňovat následující základní parametry:

- vysoký obsah smektitů
- vysoká hodnota kationtové výměnné kapacity
- vysoká hodnota swell indexu
- vysoká hodnoty  $S_{\text{BET}}$  a  $S_{\text{micro}}$
- nízký obsah nežádoucích akcesorií

Ze studovaných českých bentonitů s.s. a montmorillonitických jílů je na základě získaných dat nejvhodnější jíl z ložiska Stránce (viz tab. 4). Bentonity z tohoto ložiska vykazují vysoký obsah smektitové komponenty, vysokou hodnotu swell indexu a specifického povrchu  $S_{\text{micro}}$ . I přes vysoký podíl montmorillonitu byla zjištěna nižší kationtová výměnná kapacita než např. u ložiska Nepomyšl.

Montmorillonitické jíly oproti bentonitům vykazovaly nižší hodnoty kationtové výměnné kapacity, swell indexu a  $S_{\text{micro}}$  a vyšší obsah nežádoucích akcesorií (živce, zirkon, pyroxeny, amfiboly, rutil, atd.).

TPD kombinovaná technika měření sorpce vodní páry umožňuje simultánní stanovení adsorpčních, desorpčních a dilatačních parametrů, jež lze velmi dobře korelovat s množstvím smektitové složky ve studovaném materiálu. Míra sorpčních schopností je rovněž ovlivněna typem odlišných podmínek vzniku smektitem bohatých hornin.

*Tab. 4 Přehled základních měřených fyzikálně chemických parametrů*

Ložiska	Obsah smektitu [%]	CEC [mmol/100 g]	Swell index	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	S <sub>micro</sub> [m <sup>2</sup> /g]
Ma 2	57	57,87	1,97	112	87
Ro 2	76	68,86	2,23	75	119
Ne 1	63	74,55	2,02	75	113
KD 1	55	59,29	1,92	62	139
Ce 3	68	65,67	2,13	94	220
<b>St av</b>	78	65,07	2,27	82	173
Tr 40	72	nestanoveno	2,16	nestanoveno	nestanoveno
Sk	55	38,51	2,00	111	79

Z uvedených dat získaných měřením teplotně programovatelné desorpce je zřejmé, že tato metoda má široké uplatnění:

- I. Jednoduché a rychlé přibližné určení genetického typu studované jílové suroviny.
- II. Z průběhu dilatačních křivek lze odhadnout relativní obsah vysoce bobtnavých složek (skupina smektitu) v surovině, což je nezbytné znát při využití bentonitů a montmorillonitických jílů v úložištích radioaktivního odpadu.
- III. Sumarizací obou výše uvedených bodů je potom možné odhadnout další fyzikální, chemické a technické chování suroviny.

Experimentální studium sorpčních schopností potvrdilo, že bentonity z ložisek Stránce a Rokle mají vysokou dilatační schopnost a průběh jejich TPD křivek odpovídá mezinárodnímu standardu  $ST_{x-1}$ .

Vzhledem k možnosti získání dat o ekvilibriu sorpce vodní páry a o sorpční kinetice z absorpčně-desorpčních cyklů by bylo žádoucí stanovit jednotlivé kalibrační křivky pro méně časté smíšené struktury (jako

jsou např. aliettit, corrensit, dozyit, kulkeit, rektorit a tosudit).

Naměřené dilatační křivky by pak umožnily zjistit míru expandability jednotlivých struktur.



## **9. Použitá literatura**

- [1] Behrenz P. a Hannerz K. (1978): Criticality in Spent Fuel Repository in Wet Crystalline Rock. – KBS Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- [2] Bigleisen J., Perlman M. L. a Prosser H. C. (1952): Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. – Anal. Chem. 24, 1356 – 1357.
- [3] Bucher F. a Müller – Vonmoos M. (1989): Bentonite as a containment barrier for the disposal of highly radioactive wastes. – Appl. Clay Sci. 4, 157 – 177.
- [4] Capuano R. M. (1992): The temperature dependence of hydrogen isotope fractionation between clay minerals and water: Evidence from a geopressured system. – Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2547 – 2554.
- [5] Calson L. a Keto P. eds. (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays, Summary Report on Czech

Montmorillonitic Clays – Working Report. –  
POSIVA OY, Olkiluoto.

- [6] Decher A., Bechtel A., Echle W., Friedrich G. a  
Hoernes S. (1996): Stable Isotope Geochemistry  
of Bentonites from the Island of Milos (Greece). –  
Chemical Geology, 129, 101 – 113.
- [7] Elzea J. a Murray H. H. (1994): Bentonite. – in: Carr  
D. D. (ed.) (1994): Industrial Minerals and Rocks.  
Society for Mining, Metalurgy and Exploration.  
Littleton, pp. 233 – 246.
- [8] Godfrey J. O. (1962): The deuterium content of  
hydrous minerals from the east-central Sierra  
Nevada and Yosemite National Park. –  
Geochimica et Cosmochimica Acta 26, 1215 –  
1245.
- [9] Grim R. E. a Kulbicky G. (1961): Montmorillonite:  
High temperature reaction and clasification. –  
Am. Min. 46, 1329 – 1369.
- [10] Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočířík M.,  
Přikryl R., Jelínek E. a Zikánová A. (2005):  
Simultánní měření dilatace a sorpce na přírodních

materiálech bohatých montmorillonitem. Chemické listy, 99, 246 – 249.

- [11] Hanus R., Kolaříková I. a Prikryl R. (2006): Water sorption and dilatation of bentonites and montmorillonite-rich clays. – Book of Expansive soils: Recent advances in characterization and treatment. Sultan Qaboos University, Oman, A. A. Balkema Publishers, 101 – 113.
- [12] Harben P. W. a Kužvart M. (1996): A Global Geology, Industrial Minerals. – Industrial Minerals Information Ltd. Metal Bulletin PLC, London.
- [13] Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J. a Stráník Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – Academia, Praha.
- [14] Christidis G. E. a Scott P. W. (1996): Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Milos Island, Greece. – Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B: Applied earth science, 105, B165-B174.
- [15] Klika Z. a Weiss Z. (1993): CQPA, Program for Chemical Quantitative Phase Analysis, Central

Analytical Laboratory. – Technical University of Mining and Metallurgy, Ostrava.

- [16] Kolaříková I., Adamcová J. a Přikryl R. (in review): Mineralogical changes in bentonite barrier within MOCK-UP-CZ experiment. – *Appl. Clay Science*
- [17] Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Simultaneous measurement of expansion and water humidity sorption on montmorillonitic clays. – *GeoProc.*
- [18] Mazurek M., Pearson F. J., Volkaert G. a Bock H. (2003): Features, Events and Processes Evaluation Catalogue for Argillaceous Media. – OECD, NEA 4437, Moulinaux, France.
- [19] Přikryl R., Hanus R., Kolaříková I. a Vejsada J. (2004): Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays: structural, chemical, geochemical, and mineralogical parameters - FINAL REPORT. – MS, Archiv SURAO.
- [20] Přikryl R., Hanus R., Kolaříková I. (2003a): Genesis of Czech bentonites related to their use in engineered barriers for nuclear waste disposal. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)* 112, 2, 138 – 140.

- [21] Příkryl R., Hanus R. a Kolaříková I. (2003b):  
Verification of substitution of bentonites by  
montmorillonitic clays – Stage I Preliminary  
characterisation of material from czech deposits –  
MS, Archiv SURAO.
- [22] Příkryl R., Hanus R., Kolaříková I. a Vejsada J.  
(2003c): Verification of substitution of bentonites  
by montmorillonitic clays - Progress report of the  
2nd stage – MS, Archiv SURAO.
- [23] Savin S. M. a Lee M. (1988): Isotopic studies of  
phyllosilicates. In: S. W. Bailey (Ed.), Hydrous  
phyllosilicates. – Mineral. Soc. Am., Rev.  
Mineral. 19, 189 – 223.
- [24] [www.rawra.cz](http://www.rawra.cz)