L – RADIOAKTIVNÍ ODPADY

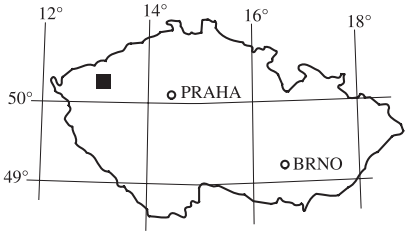
ZMĚNY VYBRANÝCH VLASTNOSTÍ BENTONITŮ PŘI TEPELNÉ A SALINNÍ ZÁTĚŽI

Changes of selected physico-chemical properties of bentonites under the heat and saline treatment

JANA ADAMCOVÁ

Česká geologická služba, Geologická 6, 152 00 Praha 5
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Albertov 6, 128 43 Praha 2

(11-22 Kadaň)



Key words: bentonite, illitization, beidellitization, kaolinization, cation exchange capacity, swell index

Abstract: Changes of selected physico-chemical properties of bentonites under the heat and saline treatment were examined considering their possible use as an engineered barrier (buffer, backfill) in the nuclear waste repository. Four sets of samples were used in the experiment. Each set contained nine samples (Rokle bulk and MX 80). The samples were treated for two months for 6–8 hours a day, one set at 40 °C, second at 60 °C, third at 90 °C and the last set at 120 °C. Saline environment was simulated by 30 wt. % NaCl solution. After two months the cation exchange capacity (CEC) of monovalent and divalent cations and swell indexes (SI) were determined. Structural changes in the bentonite were identified using X-ray diffraction (oriented and glycolated samples). A significant decrease in CEC and SI values was observed after heat treatment. Samples in high saline environment showed more rapid decrease of CEC and SI (even at the lowest temperature, 40 °C). The three main transformation processes (illitization, beidellitization and kaolinization) changing the significant amount of smectites in the bentonite were identified.

V rámci tohoto výzkumu byly studovány změny vlastností bentonitů při tepelné a salinní zátěži s ohledem na jejich využití jako geotechnické bariéry v hlubinných úložištích jaderného odpadu. K experimentům byly využity dva druhy materiálů – mezinárodní standard Na bentonitu MX 80 a Ca/Mg bentonit. Cílem bylo určit vliv tepelné a salinní zátěže na vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti (kationtová výměnná kapacita, swell index), identifikovat procesy transformace probíhající v bentonitu a porovnat získaná data se standardem MX 80.

Studované materiály

Studovanými materiály byly Ca/Mg bentonit z ložiska Rokle u Kadaně (dále jen Ro) a mezinárodní standard Na bentonitu označený MX 80. Ložisko Rokle se nachází v sv. okrajové části doupovského stratovulkánu. Mineralogické složení tohoto bentonitu je v tabulce 1.

Volclay MX 80 je sodný bentonit těžený ve třech hlavních oblastech vedoucích napříč státy Wyoming, Montana a Jižní Dakota v USA. Mineralogické složení bentonitu MX 80 je v tabulce 2.

Metodika

Pro experimenty byly připraveny celkem čtyři sady vzorků. Každá ze sad obsahovala celkový homogenizovaný vzorek (Ro bulk), vzorek Ro jílové frakce (velikost zrn menší než 2 μm) a sodný standard MX 80. Každý vzorek v sadě byl ve třech různých exemplářích: suchý, hydratovaný a zalitý 30% roztokem NaCl; celkem 9 vzorků na jednu sadu. Vysoká (30%) salinita byla zvolena proto, že v hlubinném úložišti, které bude umístěno do granitoidních hornin, lze očekávat interakci s hypersalinními roztoky (PAČES et al. 2001). Také při výzkumech v podzemní la-

Tabulka 1. Mineralogické složení bentonitu z ložiska Rokle určené v laboratořích Univerzity Karlovy (PŘIKRYL et al. in press)

minerál	smektit	kaolinit	illit	karbonát	křemen	goethit	anatas	cristobalit	pyrit
(%)	76	1	23	0	0	0	0	0	0

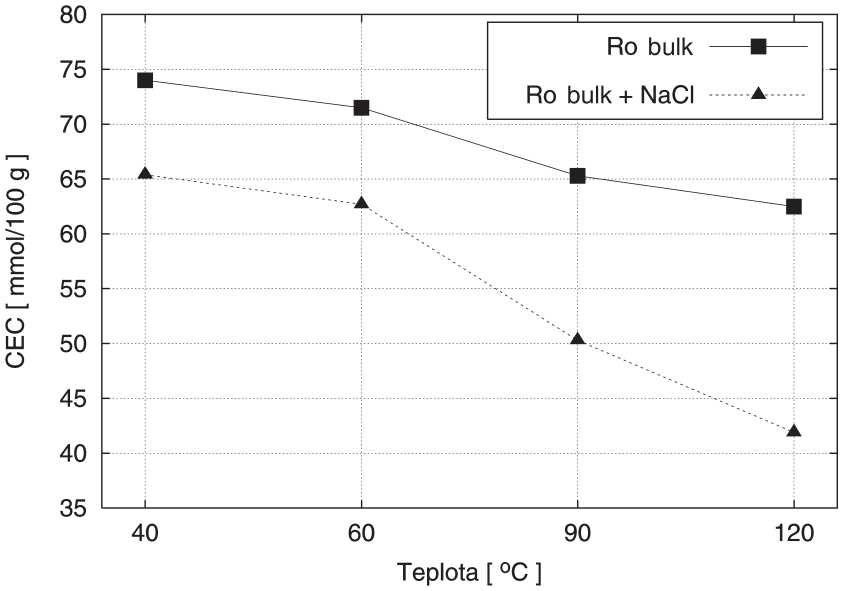
Tabulka 2. Mineralogické složení standardu MX 80 (SAUZEAT et al. 2001)

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

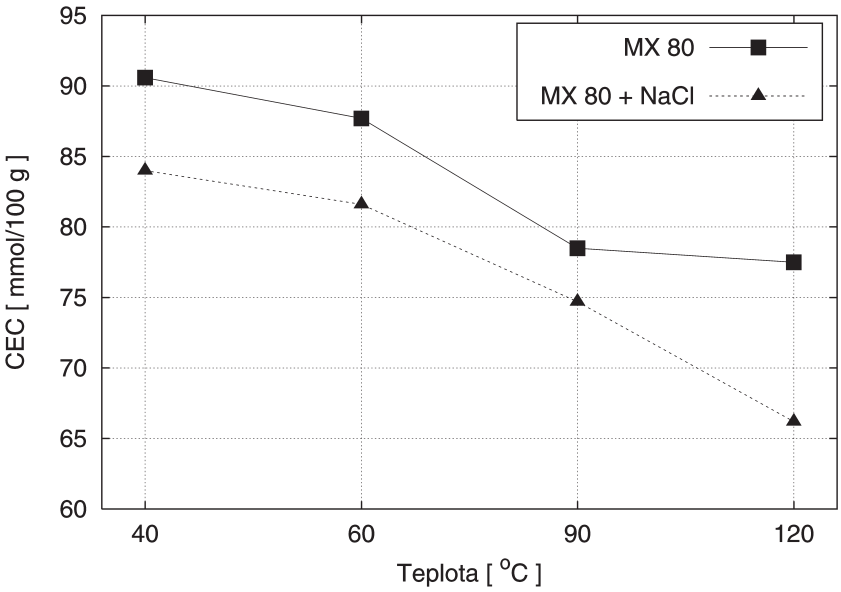
boratoři (Olkiluoto, Finsko), která simuluje podmínky hlubinného úložiště, se pracuje v hypersalinním prostředí ~ 30% (ANTTILA et al. 1999).

Vzorky byly volně nasypány do Petriho misek. Nebyly mleté, podrcené ani upěchované, aby nepůsobil tlak na specifický povrch a aby nebyla porušena vrstevnatá struktura fylosilikátů. Poté byly zality 800 ml vody nebo 800 ml 30% roztoku NaCl. Všechny vzorky byly temperovány po dobu dvou měsíců, a to vždy šest až osm hodin denně. Jedna sada na 40 °C, druhá na 60 °C, třetí na 90 °C a čtvrtá na 120 °C. Experiment simuloval dehydratačně-rehydratační podmínky, které se v úložišti očekávají na styku kontejneru s bentonitovým bufferem, proto byly vzorky vždy po tepelné zátěži vyndány ze sušičky, resp. pece na vzdušnou vlhkost, kde rehydratovaly.

Kationtová výměnná kapacita byla stanovena za účelem zjištění vlivu tepelné a salinní zátěže na schopnost bentonitu vyměňovat ionty s okolním prostředím. Vzorky byly před měřením upraveny podle interní normy VŠCHT. Stanovení koncentrace Na v roztoku bylo provedeno metodou AAS, stanovení Cs v roztoku metodou ICP. Swell index vyjadřuje schopnost materiálu bobtnat. Byl měřen na ÚGMNZ podle normy ČVUT (PACOVSKÝ et al. 2004), která substituuje časově a finančně náročné měření oedometrem. Rentgenová difrakční analýza byla použita pro zjištění fázových změn výchozího materiálu po tepelné a salinní zátěži.



Obr. 1. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro Ro bulk.



Obr. 2. Suma kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů pro MX 80.

Výsledky

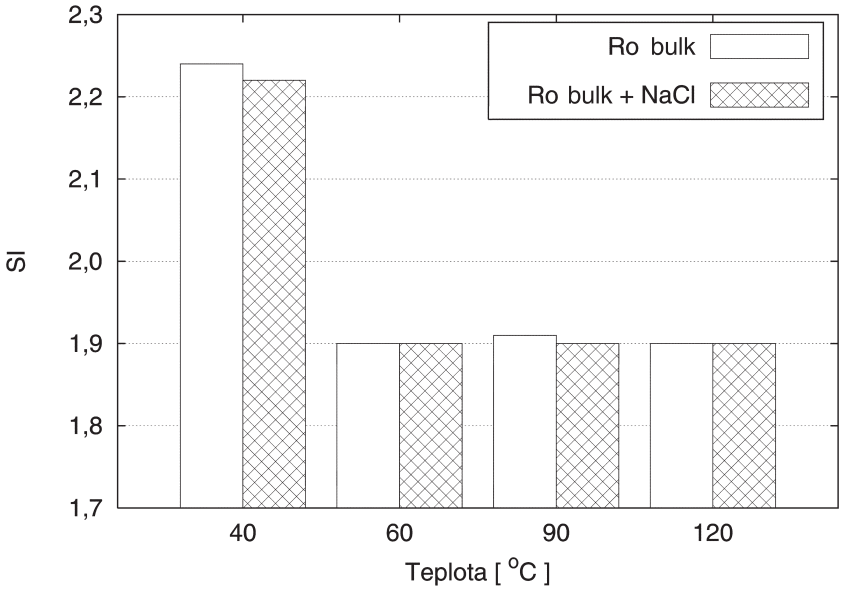
Sumární hodnoty kationtových výměnných kapacit (CEC) jednomocných a dvojmocných iontů byly zpracovány do grafů (obr. 1 a 2).

U sum kationtových výměnných kapacit jednomocných a dvojmocných iontů byl se stoupající teplotou u Ro bulk (viz obr. 1) zaznamenán pokles ze 74,0 mmol/100 g na 62,5 mmol/100 g, u Ro bulk + NaCl pokles z 65,4 mmol/100 g na 41,9 mmol/100 g. U standardu MX 80 (obr. 2) poklesla hodnota z 90,6 mmol/100 g na 77,5 mmol/100 g a u MX 80 + NaCl byl pokles z 84,0 mmol/100 g na 66,2 mmol/100 g. Ze všech grafů je zřejmé, že salinita má na schopnost vyměňovat ionty velký vliv už za teploty 40 °C, kdy od počátku snižuje hodnoty CEC jak jednomocných, tak dvojmocných iontů.

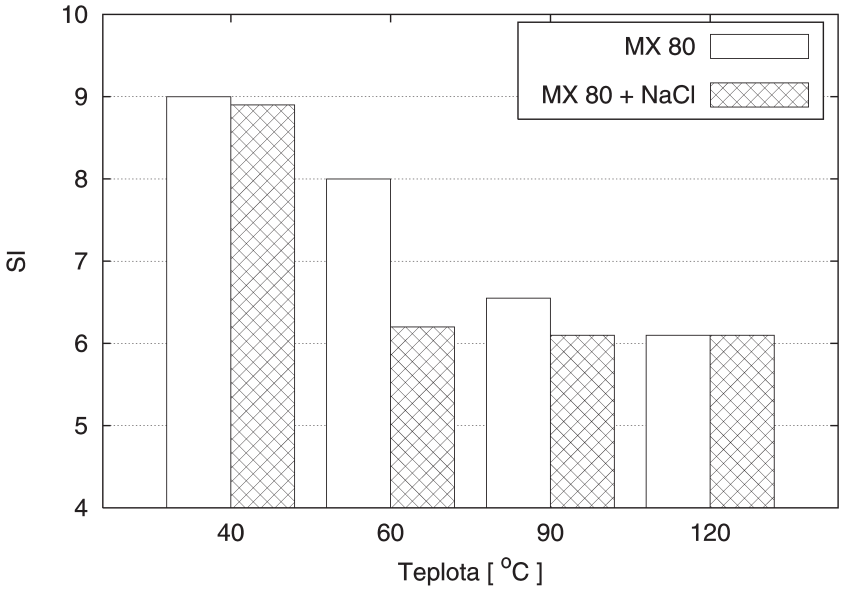
Výsledné hodnoty swell indexu (SI) jsou zobrazeny v grafech (obr. 3 a 4).

U hodnot swell indexu byl se stoupající teplotou u vzorků Ro bulk zaznamenán pokles z 2,24 na 1,90, u Ro bulk + NaCl pokles z 2,22 na 1,90. U standardu MX 80 poklesla hodnota SI z 9,00 na 6,10 a u MX 80 + NaCl z 8,90 na 6,10. Z grafu je zřejmé, že u vzorků Ro bulk ovlivnil roztok NaCl hodnotu swell indexu jen u teploty 40 °C, za vyšších teplot jsou hodnoty téměř stejné jak u vzorků salinních, tak i zalitých vodou. Schopnost bobtnat u bentonitu MX 80 byla roztokem NaCl nejvíce ovlivněna za teploty 60 °C, naopak za teploty 120 °C byly hodnoty swell indexu salinního vzorku i vzorku zavodněného shodné.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly zaznamenány tři hlavní transformační procesy, které budou v bufferu probíhat: illitizace, beidellitizace a kaolinizace. Jaké procesy probíhaly u jednotlivých vzorků, je zapsáno v tabulce 3. Z tabulky je zřejmé, že v mezinárodním standardu



Obr. 3. Hodnoty swell indexu (SI) pro nesalinní a salinní vzorky Ro bulk.



Obr 4. Hodnoty swell indexu (SI) pro nesalinní a salinní vzorky MX 80.

bentonitu byly zaznamenány dva transformační procesy – u nesalinních vzorků kaolinizace, u salinních illitizace, a to za všech teplot. U vzorků bentonitu z ložiska Rokle neměly probíhající procesy tak jednotný charakter jako u bentonitu MX 80. Vzorky Ro bulk vykazovaly se zvyšující se teplotou kaolinizaci a za nejvyšší teploty illitizaci, u vzorků Ro bulk + NaCl probíhala illitizace, kaolinizace, beidellitizace a za nejvyšší teploty opět kaolinizace.

Diskuse

Se vzrůstající teplotou vznikají během transformačních procesů v bentonitovém bufferu fáze, které degradují jeho vlastnosti jako je schopnost vyměňovat ionty a expandovat. Mnohem negativnější vliv na některé z těchto vlastností má salinní prostředí (viz obr. 1 a 2, prudký pokles CEC). Schopnost vyměňovat ionty u obou druhů materiálů klesala se vzrůstající teplotou. Vzorky zalité roztokem NaCl měly již za teploty 40 °C nižší hodnoty CEC než vzorky nezatížené salinitou. Do teploty 60 °C je pokles hodnot CEC mírný, ale již tato teplota velmi negativně ovlivňuje buffer, protože od ní je pokles hodnot strmý u obou druhů bentonitů. Tento trend byl zaznamenán i při velmi krátkodobém, jednodenním experimentu (60 minut temperováno na 25 °C až 200 °C, 24 hodin rehydratace; Kolaříková et al. 2005).

Z hodnot SI pro Ro bulk vyplývá, že salinní prostředí ovlivňuje expandabilitu tohoto bentonitu pouze za teploty 40 °C, za vyšších teplot jsou všechny hodnoty dále téměř konstantní. Jedinou výjimku tvoří téměř zanedbatelná odchylka hodnoty SI u vzorku Ro bulk temperovaného na 90 °C, která je pravděpodobně způsobena nehomogenitou vzorku. Na rozdíl od Ca/Mg bentonitu jsou Na bentonity velmi citlivé na zvyšující se teplotu. Hodnoty SI neustále klesají z 9,00 na 6,10. U vzorků MX 80 v salinním prostředí jsou od 90 °C hodnoty SI konstantní a se zvyšující se teplotou se pak již dále nemění (zůstávají na hodnotě 6,10). Naměřené hodnoty SI nezatížených bentonitů (SI = 2,24 pro Ro, SI = 9,00 pro MX 80) odpovídají hodnotám zjištěným v předešlých výzkumech, například Hanus et al. (2006; SI = 2,23 pro Ro, SI = 8,90 pro MX 80).

Při dlouhodobé experimentální zátěži byly v bentonitech identifikovány tři transformační procesy (illitizace, beidellitizace a kaolinizace), odpovídající procesům probíhajícím v otevřených systémech, které popisují Herbert a Kasbohm (2003). Beidellitizace je proces poměrně raritní vzhledem k illitizaci a kaolinizaci. V tomto experimentu proběhla pouze v salinním prostředí u Ca/Mg bentonitu temperovaného na 90 °C. Beidellitizaci v otevřených systémech identifikovali Herbert a Kasbohm (2003) po 30 dnech za teploty 100 °C a v salinním prostředí (10 % NaCl a 20 % NaCl) byla popsána Puschem a Kasbohmem (2002) za teploty 110 °C. Kaolinizace byla zaznamenána u největšího počtu vzorků, v salinním (u Ca/Mg bentonitu) i nesalinním (u Ca/Mg bentonitu i Na bentonitu) prostředí. Popsána byla také v přírodních podmínkách, které byly analogické s experimenty, a to na lokalitě Ishirini, Jabal al Hasawnah v Libyi (Kolaříková et al. 2005; Kolaříková, Hanus in press). Illitizace je příznivější degradační proces než kaolinizace (illit má vyšší hodnoty CEC i SI než kaolinit). Salinní vzorky

Tabulka 3. Identifikované procesy v jednotlivých vzorcích

vzorek	teplota [°C]	proces
MX 80	40	výchozí stav
MX 80 + NaCl	40	počínající illitizace
MX 80	60	kaolinizace
MX 80 + NaCl	60	illitizace
MX 80	90	kaolinizace
MX 80 + NaCl	90	illitizace
MX 80	120	kaolinizace
MX 80 + NaCl	120	illitizace
Ro bulk	40	výchozí stav
Ro bulk + NaCl	40	illitizace
Ro bulk	60	kaolinizace
Ro bulk + NaCl	60	kaolinizace
Ro bulk	90	kaolinizace
Ro bulk + NaCl	90	beidellitizace
Ro bulk	120	illitizace
Ro bulk + NaCl	120	kaolinizace

MX 80 vykazují přítomnost illitizace za všech teplot, zatímco nesalinní přítomnost kaolinizace. V granitoidních horninách je typicky zvýšená salinita podzemních vod (PAČES et al. 2001). Z experimentu vyplývá, že bariéry z bentonitu MX 80 tato zvýšená salinita poškozuje nejméně, protože v nich za takových podmínek bude probíhat právě illitizace. U vzorků bentonitu z ložiska Rokle žádný takovýto jednoznačný závěr není možné vyvodit, protože výskyt transformačních procesů je velmi variabilní.

Závěr

Z výsledků experimentu probíhajícího po dobu dvou měsíců je naprosto zřejmý negativní vliv tepelné a salinní zátěže na bentonitové bariéry hlubinného úložiště jaderného odpadu. Byla zjištěna následující rizika: výrazná redukce schopnosti iontové výměny a snížení expandability, obojí v důsledku vzniku produktů při třech hlavních probíhajících transformačních procesech (illitizaci, beidellitizaci a kaolinizaci). Nejčastějším zaznamenaným procesem u sodných i vápenato-hořečnatých bentonitů byla kaolinizace. U sodných bentonitů probíhala pouze v nesalinním prostředí, u vápenato-hořečnatých v prostředí salinním i nesalinním. Proces prográdní illitizace byl zaznamenán u obou druhů materiálu, v salinním i nesalinním prostředí. Beidellitizace byla zaznamenána pouze u jediného vzorku, vápenato-hořečnatého bentonitu v salinním prostředí, temperovaného na 90 °C.

Porovnáním hodnot CEC i SI vzorků mezinárodního standardu a vzorků z ložiska Rokle byl zjištěn velmi podobný trend v chování obou materiálů. Výchozí hodnoty jsou u MX 80 výrazně vyšší, ale následné zatížení jak tepelné, tak salinní tyto hodnoty sníží o podobný interval jako hodnoty u Ro bulk. I když byly stanoveny jen vybrané vlastnosti bentonitů, je možné na základě těchto výsledků usoudit, že bentonit z ložiska Rokle by mohl být vhodnou alternativou mezinárodnímu standardu MX 80.

Literatura

ANTTILA, P. – AHOKAS, H. – FRONT, K. – HINKKANEN, H. – JOHANSSON, E. – PAULAMÄKI, S. – RIEKKOLA, R. – SAARI, J. – SAKSA, P. – SNELLMAN, M. – WIKSTRÖM, L. – ÖHBERG, A. (1999): Final Dispozal of Spent Nuclear Fuel in Finnish Bedrock – Olkiluoto site report. – Posiva report 99-10, Helsinky, Finland, 206 str.

HANUS, R. – KOLAŘÍKOVÁ, I. – PŘIKRYL, R. (2006): Water Sorption and Dilatation of Bentonites and Montmorillonite-rich Clays. In: Expansive soils: recent advances in characterization and treatment. – Chapter 8, 22 s.

HERBERT, H. J. – KASBOHM, J. (2003): Mineralogical Behaviour of Bentonites in Open and Closed Systems. In: Proceedings of An IGSC "Geosphere Stability" Workshop, Stability and Buffering Capacity of the Geosphere for Long Term Isolation of Radioactive Waste: Application to Argillaceous Media, Braunschweig (Germany), December 9–11, 2003, str. 179–182.

KOLAŘÍKOVÁ, I. – HANUS, R. (in press): Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). – Chem. D. Erde – Geochem.

KOLAŘÍKOVÁ, I. – PŘIKRYL, R. – HANUS, R. – JELÍNEK, E. (005): Thermal loading of smectite-rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. – Appl. Clay Sci., 29, (3–4), 215–223.

PACOVSKÝ, J. – KUDRNÁČOVÁ, I. – ČECHOVÁ, Z. – SVOBODA, J. – VAŠÍČEK, R. (2004): Verification of substitution bentonite by montmorillonitic clays. – ČVUT, Stavební fakulta, 16 str.

PAČES, T. – MÖELLER, P. – FUGANTI, A. – MORTEANI, G. – PĚČEK, J. (2001): Sparkling mineral water at western rim of the Doupovské hory Mountains (Czech Republic): genesis by water-rock interaction and deep-seated CO_2. – Bull. Czech Geol. Survey, 76, 189–202.

PŘIKRYL, R. – KOLAŘÍKOVÁ, I. – HANUS, R. – BRABEC, L. – VEJSADA, J. – PACOVSKÝ, J. – KUDRNÁČOVÁ, I. – KARNLAND, O. – CARLSON, L. – KETO, P. (in press): Verification of substitution of bentonites by montmorillonitic clays – summary report on czech montmorillonitic clays. – Posiva report, Helsinky, Finland, 150 str.

PUSCH, R. – KASBOHM, J. (2002): Alteration of MX-80 by hydrothermal treatment under high salt content conditions. – Techn. Rep., Stockholm, 39 str.

SAUZEAT, E. – GUILLAUME, D. – NEAMAN, A. – DUBESSY, J. – FRANÇOIS, M. – PFEIFFERT, C. – PELLETIER, M. – RUCH, R. – BARRES, O. – YVON, J. – VILLÉRAS, F. – CATHELINEAU, M. (2001): Caractérisation minéralogique, cristallochimique et texturale de l'argile MX 80. – Rep. ANDRA No. CRP0ENG 01-001, 82 str.