Technická zpráva číslo 419/2019

KOMPLETNÍ CHARAKTERIZACE BENTONITU BCV 2017

Autoři: RNDr. Radek Červinka, Ing. Radek Vašíček, Ph.D.

a kolektiv

ÚJV Řež, a. s. Praha, říjen 2018





Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: *Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry*

Název dílčí etapové zprávy: Kompletní charakterizace bentonitu BCV 2017

Průběžná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 419/2019

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2019-PZ-S2565-013-Transport3_Charakterizace _BCV_2017

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, CEG FSv ČVUT v Praze ²

Autoři: RNDr. Radek Červinka ¹, Ing. Radek Vašíček, Ph.D. ²

Autorský kolektiv: Radek Červinka¹, Petr Večerník¹, Vlastislav Kašpar¹, Radek Vašíček²





Obsah

1	Úvo	od1	0
2	Geo	ochemické vlastnosti1	11
	2.1	Ověření homogenity materiálu	11
	2.2	Silikátová analýza	11
	2.3	TC, TOC, TIC, TS	12
	2.4	Fázová analýza (XRD)	13
	2.4.1	ÚACH AV ČR v.v.i., Řež	13
	2.4.2	ČGS, Barrandov	16
	2.4.3	Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Suchdol	17
	2.4.4	Srovnání výsledků fázové analýzy ze tří pracovišť	18
	2.5	Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů	20
	2.6	Stanovení specifického povrchu metodikou EGME	20
	2.7	Batch experimenty	21
	2.8	Bentonitová pórová voda – sukční lysimetr2	22
3	Geo	otechnické vlastnosti2	25
	3.1	Hydraulická vodivost a bobtnací tlak	25
	3.2	Mez tekutosti	27
	3.3	Tepelná vodivost	28
	3.4	Stanovení hustoty bentonitu	31
	3.5	Stanovení retenčních křivek pomocí blokové a komorové metody	31
4	Ref	erence	36
5	Ele	ktronické přílohy	38

Seznam obrázků:

Obr. 1 Sedimentačně separovaná frakce nejen těžkých minerálů v PP lahvi (vlevo) a mikrofotografie této frakce pořízená na stereomikroskopu Leica S6 D (vpravo). Makroskopicky lze odlišit křemen, muskovit a goethit. Orientačně byl na této fázi proveden test na Fe pomocí krevní soli (modrá sraženina) s pozitivním výsledkem13
Obr. 2 Srovnání rentgenogramů vzorků BCV 2017 pytel 1, sedimentačně oddělená jíl. frakce < 2 μm BCV 2017 a těžká frakce BCV 201714
Obr. 3 Rtg difrakční záznam vzorku BCV 2017, pytel 1 s vyznačenými píky od detekovaných fází (CuKα záření). Záznam s naváženým 15 hm. % ZnO16
Obr. 4 Piperův diagram zastoupení hlavních kationtů a aniontů pro bentonity BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 201021

Obr. 5 Aparatura pro získání pórové bentonitové vody pomocí sukčních lysimetrů, fáze 1 – sycení
Obr. 6 Aparatura pro získání pórové bentonitové vody pomocí sukčních lysimetrů, fáze 2 – extrakce
Obr. 7 Závislost hydraulické vodivosti na vysušené objemové hmotnosti, porovnání s BaM 201426
Obr. 8 - Závislost hydraulické vodivosti na vysušené objemové hmotnosti, porovnání BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 201026
Obr. 9 Závislost bobtnacího tlaku na vysušené objemové hmotnosti, porovnání s BaM27
Obr. 10 - Závislost bobtnacího tlaku na vysušené objemové hmotnosti, porovnání BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 201027
Obr. 11 - Porovnání hodnot meze tekutosti BCV 2017 s BaM 2014, B75 2010 a S65 2010. 28
Obr. 12 Závislost součinitele tepelné vodivosti BCV_2017 na vysušené objemové hmotnosti; vlhkosti materiálu 12 a 27%29
Obr. 13 Porovnání retenčních čar BCV a BaM při různých suchých objemových hmotnostech. 35

Seznam tabulek:

Tab. 1 Orientační sítová analýza. Procentuelní hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí...11

Tab. 2 Výsledky silikátové analýzy pro české bentonity. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013), N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno. Hodnoty v závorce byly stanoveny samostatně a nejsou započteny do sumy silikátové analýzy. Tab. 3 Výsledky analýzy TC, TOC, TIC a TS pro české bentonity. Reference: a) Červinka et al. (2017), N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno. BaM 2014-P3 je bentonit BaM Tab. 4 Výsledky kvantitativní rentgenové práškové difrakce. N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno......15 Tab. 5 Rtg semikvantitativní fázová analýza vzorku BCV 2017 pytel 1. Goethit, detekovaný v kvalitativní fázové analýze v množství na hranici limitu detekce, nebyl do výpočtu zahrnut. Jeho obsah se pohybuje mezi cca 1 - 2 hm. %.17 Tab. 6 Semikvantitativní odhad obsahu minerálů v práškových vzorcích BCV 2017 pytel 1 a BCV 2017 pytel 1 jílová frakce < 2 μm......17 Tab. 7 Semikvantitativní odhad obsahu minerálů v orientovaných vzorcích BCV 2017 pytel 1 Tab. 8 Porovnání mikroabsorpčních koeficientů pro vybrané fáze vzorku BCV 2017 pytel 1 a oxidu zinečnatého při použití Cu-Kα a Co-Kα záření18 Tab. 9 Výsledky kvantitativní rentgenové práškové difrakce pro vzorky komerčních produktů bentonitů. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013), c) odhadnuté množství goethitu nebylo zahrnuto do výpočtu, N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno......19

Tab. 10 Kationtové výměnné kapacity bentonitů a obsazení hlavních kationtů na výměnných místech jílových minerálů ze skupiny smektitu. Hodnota CEC je stanovená z úbytku mědi pomocí UV-Vis nebo AAS a kationty pomocí AAS. Hodnota CEC nemusí odpovídat Σ (Na, K, Ca, Mg). Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013).20 Tab. 11: Specifické povrchy stanovené pomocí metody EGME. N.A. – neanalyzováno.

Seznam elektronických příloh:

Příloha 1 Materiálový list BENTONIT BCV Příloha 2 Silikátová analýza Příloha 3 Stanovení TC, TOC, TIC a TS Příloha 4 Fázová analýza Příloha 5 Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů Příloha 6 SA EGME Příloha 7 Batch experimenty Příloha 8 Sukční lysimetry Příloha 8 Sukční lysimetry Příloha 9 Hydraulická vodivost a bobtnací tlak Příloha 10 Mez tekutosti Příloha 11 Součinitel tepelné vodivosti Příloha 12 Specifická hustota Průběžná zpráva

Seznam použitých zkratek:

AAS	Atomic absorption spectrometry, atomová absorpční spektrometrie
BaM / B75 / S65	Bentonity – komerční produkty firmy KERAMOST, a. s. (Bentonit a
	Montmorilionit / Bentonit /5 / Sabenii 65)
CEC	Cation exchange capacity, Kationtová výměnná kapacita
CEG FsV ČVUT	Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební, České vysoké učení
	technické v Praze
EGME	Ethylenglykol-monomethylether
HÚ VJP a VAO	Hlubinné úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysokoaktivních odpadů
SSA	Specific surface area, Specifický povrch
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
ÚJV	Oddělení Chemie palivového cyklu, ÚJV Řež, a. s.
XRD	Rentgenová difrakční analýza



Abstrakt

Tato průběžná zpráva je samostatnou přílohou 3. průběžné zprávy ZL Transport3, která zpracovává kompletní základní charakterizaci bentonitu BCV 2017 pro potřeby výběru kandidátních materiálů bentonitové inženýrské bariéry hlubinného úložiště VJP a RAO.

Klíčová slova

bentonit BCV 2017, bentonitové těsnění, charakterizace, materiálové vlastnosti

Abstract

This interim report is a separate annex to the 3rd interim report of subproject Transport3 compile the basic physico-chemical characteristic of the bentonite BCV 2017 for the selection of buffer candidate material within the deep geological repository for SNF and HLW.

Keywords

bentonite BCV 2017, buffer, characterization, material properties



1 Úvod

Tato zpráva byla zpracována v rámci projektu SÚRAO "Výzkumná podpora bezpečnostního hodnocení hlubinného úložiště", který je součástí přípravy hlubinného úložiště radioaktivních odpadů (dále jen HÚ). Cílem projektu je získat vybraná data, modely, argumenty a další informace potřebné pro zhodnocení potenciálních lokalit pro umístění HÚ z hlediska dlouhodobé bezpečnosti. Na základě veřejného zadávacího řízení byla v červenci 2014 uzavřena čtyřletá smlouva s ÚJV Řež, a. s. a jeho subdodavateli: Českou geologickou službou; ČVUT v Praze; Technickou univerzitou v Liberci; Ústavem Geoniky AV ČR, v.v.i.; a společnostmi SG Geotechnika a.s.; Progeo, s.r.o.; Chemcomex, a.s. a Centrum výzkumu Řež s.r.o. o poskytování výzkumné podpory hodnocení dlouhodobé bezpečnosti v následujících oblastech:

- i. Chování VJP a forem RAO, nepřijatelných do přípovrchových úložišť, v prostředí hlubinného úložiště;
- ii. Chování ukládacích obalových souborů (UOS) VJP a RAO v prostředí hlubinného úložiště;
- iii. Chování tlumících, výplňových a dalších konstrukčních materiálů v prostředí hlubinného úložiště;
- iv. Řešení úložných vrtů a jejich vliv na vlastnosti obklopujícího horninového prostředí;
- v. Chování horninového prostředí;
- vi. Transport radionuklidů z úložiště;
- vii. Další charakteristiky lokalit potenciálně ovlivňující bezpečnost úložiště.

Tato průběžná zpráva je samostatnou přílohou 3. průběžné zprávy ZL Transport3, která zpracovává kompletní základní charakterizaci bentonitu BCV 2017 pro potřeby výběru kandidátních materiálů bentonitové inženýrské bariéry hlubinného úložiště VJP a RAO.

V listopadu 2017 byly od SÚRAO převzaty čtyři pytle bentonitu s označením BCV (r. 2017) pro detailní charakterizaci. Pytle byly označeny 1 až 4. Jedná se o komerční produkt firmy Keramost, a. s. (materiálový list viz Příloha 1). Bentonit pochází z ložiska Černý vrch a je zpracován standardními metodami v provozu Obrnice. Pro srovnání jsou ve zprávě uvedeny obdobné bentonity firmy Keramost, a. s. použité v probíhajících či předchozích projektech. Jedná se o bentonity Bentonit 75 (B75 r. 2010) a Sabenil 65 (S65, r. 2010), oba ložisko Rokle a dále Bentonit a montmorillonit (BaM, r. 2014) z ložiska Černý vrch.

2 Geochemické vlastnosti

2.1 Ověření homogenity materiálu

Přestože je dodaný bentonit zpracováván na lince v dávkách a jeho homogenita by měl být tímto zaručena, bylo provedeno její ověření na vzorcích z pytle 1 až 4 odebraných z palety. Provedena byla vizuální sedimentační zkouška, orientační sítová analýza a ověření obsahu smektitu přes kationtovou výměnnou kapacitu. Vizuální sedimentační zkouška spočívala ve smíchání bentonitu s vodou a odsazení různých minerálních fází na základě jejich hustoty. Ukázalo se, že ve všech vzorcích se vyskytuje nezanedbatelná frakce tmavší barvy vyšší hustoty něž mají smektitické jíly (viz Obr. 1). Orientační sítová analýza byla provedena na vibrační sítovačce (AS 300 control, Retsch) s finálními frakcemi $f_1 > 125 \mu m$, $f_2 = 125 - 63 \mu m$ a f₃ < 63 µm. Procentuelní hmotnostní zastoupení frakcí uvádí Tab. 1, ze které je patrné obdobné zastoupení jednotlivých frakcí s výjimkou pytle 4, kde však došlo při zkoušce ke ztrátě materiálu, což ovlivnilo výsledné procentuální zastoupení. Cca 10 % je zastoupena frakce f₂ = 125 – 63 µm, přičemž tato frakce se vyznačuje nabohacením o minerály vyšší hustoty něž mají smektitické jíly a tmavším zabarvením, což bylo ověřeno na stereomikroskopu Leica S6 D. Zjištěné hodnoty jsou pod deklarovanou hodnotou v materiálovém listě (zbytek na sítě 63 µm za sucha, max. 30 %). Obsahy smektitu, odvozené z lineární závislosti mezi obsahem jílových minerálů a kationtovou výměnnou kapacitou (viz odstavec 2.5), jsou ve vzorcích pytle 1 až 4 téměř identické a shodují se s deklarovaným minimálním obsahem montmorillonitu na materiálovém listě (min. 60 %). Na základě těchto poznatků lze materiál celé palety považovat za dostatečně homogenní.

Frakce (% hm.)	BCV 2017, pytel 1	BCV 2017, pytel 2	BCV 2017, pytel 3	BCV 2017, pytel 4
f1 > 125 µm	1	1	0	1
f2 = 125 – 63 µm	12	10	11	19
f3 < 63 µm	87	89	89	79
Celkem	100	100	100	100

Tab. 1 Orientační sítová analýza. Procentuelní hmotnostní zastoupení jednotlivých frakcí.

2.2 Silikátová analýza

Silikátová analýza na mokré cestě byla provedena na vzorku dodaného bentonitu (BCV 2017, pytel 1) v laboratořích firmy Gematest spol. s.r.o. (protokol silikátové analýzy viz Příloha 2). Analýza je shrnuta v Tab. 2. Ze stanovení celkové síry (SO₃ celk.) a síranové síry (SO₃ síran) lze odvodit sulfidickou síru, která se pohybuje okolo 0,04 % hm. (BCV 2017) a 0,02 % hm. (BaM 2014).

Tab. 2 Výsledky silikátové analýzy pro české bentonity. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013), N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno. Hodnoty v závorce byly stanoveny samostatně a nejsou započteny do sumy silikátové analýzy.

SÚRAO TZ 419/2019

Oxidy	BCV 2017	BaM 2014 ^a	B75 2010 ^b	S65 2010 ^b
(% hm. suš.)				
SiO ₂	49,75	49,99	51,91	49,52
Al ₂ O ₃	14,80	14,56	15,52	14,50
Fe ₂ O ₃	11,11	12,22	8,89	11,92
TiO ₂	3,04	3,10	2,28	3,08
FeO	(<0,10)	(4,79)	2,95	0,65
MnO	0,21	0,12	0,11	0,08
MgO	2,50	3,16	2,22	2,18
CaO	3,10	3,11	4,60	4,21
Na ₂ O	0,34	0,19	1,21	2,03
K₂O	1,15	0,90	1,27	0,59
P ₂ O ₅	0,86	0,70	0,40	0,44
CO ₂	(2,29)	(4,53)	(5,15)	(3,89)
SO₃ síran	0,30	0,08	0,09	0,08
SO₃ celk.	0,34	0,10	N.A.	N.A.
H₂O⁺	9,71	11,26	10,65	9,85
Celkem	97,21	99,49	102,10	99,13

2.3 TC, TOC, TIC, TS

Stanovení celkového organického uhlíku (TOC), celkového anorganického uhlíku (TIC) a spalitelné síry (TS) bylo provedeno na ČGS Brno. Dodán byl vzorek BCV 2017, pytel 1. Protokol viz Příloha 3. Analýza je shrnuta v Tab. 3. Nejdůležitější hodnotou je obsah organického uhlíku, který je u bentonitu BCV 2017 poměrně nízký na rozdíl od bentonitu BaM. Je nutné si uvědomit, že při objemové hmotnosti bentonitu 1600 kg·m⁻³ je při 1 % hm. TOC obsah 16 kg organické hmoty na krychlový metr.

Tab. 3 Výsledky analýzy TC, TOC, TIC a TS pro české bentonity. Reference: a) Červinka et al. (2017), N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno. BaM 2014-P3 je bentonit BaM z palety č. 3.

% (m/m)	BCV 2017	BaM 2014 ^a	BaM 2014-P3ª	B75 2010 ^a	S65 2010ª
тс	0,56 ± 0,04	$1,\!24\pm0,\!06$	$0,70\pm0,05$	1,58 ± 0,08	N.A.
тос	0,08 ± 0,01	1,17 ± 0,08	$0,\!56\pm0,\!04$	<0,05	N.A.
TIC	0,48 ± 0,07	0,06 ± 0,01	0,15 ± 0,02	1,54 ± 0,19	N.A.
TS	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	N.A.



2.4 Fázová analýza (XRD)

Fázová analýza byla provedena na třech nezávislých pracovištích (laboratoř ČGS byla vybrána zadavatelem):

- ÚACH AV ČR v.v.i., Řež (laboratoře RTG analýzy)
- ČGS, Barrandov (laboratoře RTG analýzy)
- Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Suchdol (laboratoře RTG analýzy)

K fázové analýze byly dle požadavků každé laboratoře dodány následující vzorky bentonitu BCV 2017. Jednalo se o surový vzorek pytel 1, sedimentačně separovanou jílovou frakci < 2 μm a dále sedimentačně separovaný podíl nejen těžkých minerálů (Obr. 1).



Obr. 1 Sedimentačně separovaná frakce nejen těžkých minerálů v PP lahvi (vlevo) a mikrofotografie této frakce pořízená na stereomikroskopu Leica S6 D (vpravo). Makroskopicky lze odlišit křemen, muskovit a goethit. Orientačně byl na této fázi proveden test na Fe pomocí krevní soli (modrá sraženina) s pozitivním výsledkem.

2.4.1 ÚACH AV ČR v.v.i., Řež

Rentgenová prášková difraktometrie – difraktometr PANalytical X'PertPRO

Rentgenové práškové difraktogramy neorientovaných vzorků byly měřeny na přístroji PANalytical X'PertPRO (PANalytical b.v., Almelo, NL). Bylo použito CoKα záření (napětí 40 kV, proud 30 mA), a detektor X'Celerator. Rozsah měření byl 4 až 100° 2Θ s krokem 0,0167° a dobou načítání na krok 1050 s. Použili jsme masku 15 mm, Sollerovu clonu 0,02 rad, divergenční clonu 1/4 stupně a protirozptylovou clonu 1/2 stupně v primárním svazku. V difraktovaném svazku byla taktéž Sollerova clona 0,02 rad, protirozptylová clona 5,0 mm a Fe beta filtr. Celková doba analýzy činila 12,5 hodiny.

Kvalitativní a kvantitativní fázová analýza

Naměřené difraktogramy jsme vyhodnotili pomocí programu HighScorePlus, verze 4.7 (PANalytical, Almelo, Holandsko, 2017) srovnáním s databázovými údaji obsaženými v databázi JCPDS PDF4 release 2018, International Centre for Diffraction Data, Newton



Square, Pennsylvania, U.S.A., 2017. Odhady hmotnostních zlomků (QPA) jednotlivých krystalických fází jsme provedli pomocí Rietveldovy metody programy BGMN a/nebo DiffracPlus Topas, verze 4.2. Použili jsme modely získané z databáze ICSD, release 2017/2 (FIZ Karlsruhe, SRN) a American Mineralogist Crystal Structure Database.

Odhad poměrného zastoupení jednotlivých krystalických fází včetně odhadu množství amorfního podílu byl proveden následujícím způsobem. Ke známému množství vzorku (cca 2 gramy) bylo přidáno známé množství vnitřního standardu (ZnO, 0,5 gramu, odpovídá 20 %). Vzorek byl promíchán v achátové třecí misce v suspenzi s acetonem po dobu cca 10 minut. Po odpaření veškerého rozpouštědla byl vzorek připraven k analýze rentgenovou práškovou difrakcí. Výpočet hmotnostních zlomků byl opět proveden pomocí Rietveldovy metody za použití strukturních modelů získaných z databáze ICSD. Metodika je dokumentována např. v pracích Hradil et al. 2016 a 2017.

Orientované preparáty a glykolace

Orientované preparáty byly připravovány nanesením suspenze materiálu ze vznosu po sedimentaci cca 15 minut na skleněnou destičku. Po zaschnutí takto připravené vrstvy na vzduchu bylo provedeno měření v úhlovém oboru 2,6 až 40° 2O s dobou načítání na krok 100 s, což představuje analýzu cca 30 minut. Geometrie přístroje byla shodná s výše uvedenou. Poté byly orientované preparáty umístěny v parách ethylenglykolu při 70°C po dobu 5 hodin. Ihned po vyjmutí vzorku z par ethylenglykolu byla provedena stejná analýza.

<u>Výsledky</u>

Srovnání rentgenogramů je na Obr. 2 a výsledky kvantitativní rentgenové práškové difrakce v Tab. 4. Celkové výsledky jsou uvedeny v Příloha 4.

Obr. 2 Srovnání rentgenogramů vzorků BCV 2017 pytel 1, sedimentačně oddělená jíl. frakce < 2 μm BCV 2017 a těžká frakce BCV 2017



Tab. 4 Výsledky kvantitativní rentgenové práškové difrakce. N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno.

Minerál	BCV 2017	BCV 2017	BCV 2017
(% hm.)	pytel 1	jíl. frakce < 2 µm	těžká frakce
Smektit	58,3	78,8	19,7
K-slídy	4,4	4,7	4,5
Kaolinit	2,3	3,7	3,1
Fáze SiO ₂	8,9	6,0	18,3
Kalcit	2,1	N.A.	7,9
Anatas	4,3	5,6	0,9
Fe-oxidy, Goethit	10,1	0,7	37,1
(Mg)-siderit	N.A.	0,6	3,0
Ankerit	0,4	N.A.	4,4
Analcim	0,4	N.A.	1,2
Amorfní fáze	8,8	N.A.	N.A.
Celkem (%)	100,0	100,1	100,1



2.4.2 ČGS, Barrandov

<u>Metodika</u>

K dodanému vzorku BCV 2017 pytel 1 bylo naváženo 15, 30 a 45 % ZnO jako interní standard, analyzován byl také původní vzorek. Vzorky byly důkladně homogenizovány mletím v mlýnu McCrone. Vzorky pro rtg difrakci byly připraveny metodou tzv. bočního plnění, která snižuje přednostní orientaci vrstevnatých minerálů. Rtg difrakční záznamy byly pořízeny na rtg práškovém difraktometru Bruker D8 Advance za použití CuKα záření, Sollerových clon s divergencí 2.5° v primárním a sekundárním svazku a detektoru Lynx Eye XE. Záznamy byly pořízeny s automatickou divergenční clonkou (ADS, 10 mm) v rozsahu 3-80° 2θ, s krokem 0.015° 2θ a 0.8 sec načítacím časem na krok. Záznamy byly kvalitativně vyhodnoceny pomocí software Diffrac EVA 2015 (Bruker AXS 2015) a databáze PDF 2 (ICDD 2002).

Semikvantitativní fázová analýza byla provedena pomocí metody PONCKS (Partial Or No Known Crystal Structure) (Scarlett and Madsen 2006) v programu Topas 5 (Bruker AXS 2014). V této metodě jsou nejílové minerály, kaolinit a illit stanoveny pomocí Rietveldovy metody (Bish and Post 1989) na základě strukturních modelů těchto minerálů převzatých ze strukturní databáze ICSD (FIZ 2016). Intenzity difrakcí odpovídající smektitu nejsou generovány z jeho strukturního modelu; jsou získány ze směsi standardu smektitu obsahujícího 30 % ZnO. Tzv. kalibrační konstanta (ZM) byla získána ze směsi standardu smektitu s obsahem 30 % ZnO. V závěrečné fázi výpočtu (Rietveldově fitu) byly přesněny škálové faktory všech identifikovaných fází, mřížkové parametry kalcitu a sideritu. Byla použita March-Dollasova korekce na přednostní orientaci kalcitu podle směru [104], kaolinitu podle [001].

<u>Výsledky</u>

Vzorek BCV 2017, pytel 1 obsahuje jako majoritní fázi minerál ze skupiny smektitu (v Obr. 3 označen jako montmorillonit). Jako minoritní fáze byl detekován křemen, v menším množství kalcit, kaolinit, anatas a pravděpodobně goethit. Nelze vyloučit obsah minerálu ze skupiny slíd v množství blízkém limitu detekce. Výsledné složení uvádí Tab. 5 a protokol je v Příloha 4.



Obr. 3 Rtg difrakční záznam vzorku BCV 2017, pytel 1 s vyznačenými píky od detekovaných fází (CuKα záření). Záznam s naváženým 15 hm. % ZnO.

Tab. 5 Rtg semikvantitativní fázová analýza vzorku BCV 2017 pytel 1. Goethit, detekovaný v kvalitativní fázové analýze v množství na hranici limitu detekce, nebyl do výpočtu zahrnut. Jeho obsah se pohybuje mezi cca 1 - 2 hm. %.

Minerál (hm. %)	Smektit	Křemen	Anatas	Kalcit	Kaolinit
BCV 2017 pytel 1	86	9,5	1,5	2	1

2.4.3 Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Suchdol

<u>Metodika</u>

Mineralogické složení bylo stanoveno na základě rentgenografických analýz práškového přírodního vzorku BCV 2017 pytel 1 (označen B1) a BCV 2017 pytel 1 jílová frakce < 2 µm (označen B2), dále analýz orientovaných preparátů připravených sedimentační metodou z vodní suspenze sedimentací na sklíčko. Pro určení typu jílových minerálů byly preparáty analyzovány v přírodním stavu, dále sycené ethylenglykolem při teplotě 80 °C po dobu 4 hodin a žíhané při teplotě 550 °C po dobu 4 hodin. Analýzy byly provedeny na rentgenovém difraktografu Bruker D8 Discover za následujících podmínek: záření CuK α , napětí 40 kV, proud 40, popř 55 mA, posun goniometru 1°·min⁻¹, rozsah analýz 3 - 70° 2 θ u práškových preparátů a 3 - 35° 2 θ u orientovaných preparátů. Získané rentgenové záznamy byly kvalitativně vyhodnoceny pomocí software Diffrac EVA 2015 a databáze PDF 2 (2002). Semikvantitativní výpočet byl proveden metodou podle Melky (2015) z ploch píků a koeficientů příslušných minerálů.

<u>Výsledky</u>

Vzorek BCV 2017 pytel 1 obsahuje převážně minerál ze skupiny smektitu (montmorillonit) z dalších pak byl identifikován křemen, v menším množství illit, kaolinit, anatas, goethit, siderit a ankerit. Vzorek BCV 2017 pytel 1 jílová frakce < 2 µm obsahuje převahu minerálu ze skupiny smektitu (montmorillonit), dále pak v malém množství illit, kaolinit, goethit, křemen, anatas a draselný živec (viz Tab. 6 a Tab. 7). Kompletní výsledky jsou uvedeny v Příloha 4.

Tab. 6 Semikvantitativní odhad obsahu minerálů v práškových vzorcích BCV 2017 pytel 1 a BCV 2017 pytel 1 jílová frakce < 2 μm

Minerál (hm. %)	Smektit	Illit	Kaolinit	Goethit	Křemen	Anatas	Siderit	Ankerit
BCV 2017 pytel 1	53,5	4	2,5	4	26,5	5,5	2	2
BCV 2017 pytel 1 jíl. fr. < 2 μm	83	1	3	3	5	5	0	0

Tab. 7 Semikvantitativní odhad obsahu minerálů v orientovaných vzorcích BCV 2017 pytel 1 a BCV 2017 pytel 1 jílová frakce < 2 μm

Minerál (hm. %)	Smektit	Illit	Kaolinit	Goethit	Křemen	K-živec	Anatas
BCV 2017 pytel 1	69	5	6	3	11	4	2
BCV 2017 pytel 1 jíl. fr. < 2 μm	88	2	3	1	3	1	2

2.4.4 Srovnání výsledků fázové analýzy ze tří pracovišť

Srovnání výsledků semikvantitativní fázové analýzy všech tří pracovišť ukazuje Tab. 10. Je všeobecně známo, že u komplikovaných minerálních asociací, kam bentonit beze sporu patří, není možné brát výsledky semikvantitativní fázové analýzy za absolutní hodnoty. Při srovnávání výsledků kvantitativní fázové analýzy je třeba brát ohled na způsob stanovení (např. byly použity všechny metodiky – orientované vs. neorientované preparáty, stanovení expandabilních struktur, práškový vzorek vs. separovaná jílová frakce, odhad podílu nekrystalických či špatně krystalických látek, typ záření CuK α vs. CoK α apod.) a rovněž na metodiku výpočtu (Rietveldova metoda apod.).

Volba použitého záření

V případě vzorků obsahujících fáze bohaté železem je vhodné použít Co-K α záření z důvodu potlačení případné fluorescence Fe na Cu-K α záření a potlačení efektů mikroabsorpce. To lze demonstrovat i na mikroabsorpčních koeficientech vybraných minerálních fází ze vzorku BCV 2017 pytel 1 a oxidu zinečnatého, který byl použit jako vnitřní standard (Tab. 8).

Minerální fáze	MAC _{Cu}	MAC _{Co}
Goethit	202,3	41,47
Montmorillonit	25,13	39,13
Křemen	33,58	52,24
Siderit	157,1	34,78
Ankerit	133,9	90,12
Zincit	47,23	74,18

Tab. 8 Porovnání mikroabsorpčních koeficientů pro vybrané fáze vzorku BCV 2017 pytel 1 a oxidu zinečnatého při použití Cu-K α a Co-K α záření

Rietveldova metoda (BGMN)

Výpočet Rietveldovou metodou může někdy v případě, kdy se překrývají difrakční linie úspěšněji rozdělit příspěvky těchto linií než pouhý odhad z výšky linií. Zde u vzorku BCV 2017 pytel 1 dochází k tomuto efektu právě okolo 25° 20, kde se překrývá "difúzní pás" montmorillonitu s liniemi goethitu, křemene a dalších minorit. V tomto případě je



pravděpodobně přesnější výpočet Rietveldovou metodou, který provede ke "správnějšímu rozdělení intenzit mezi jednotlivé fáze".

Zhodnocení výsledků

Srovnání výsledků vede k těmto závěrům:

- Obsah smektitu (motmorillonit) se bude nacházet v rozmezí 60-70 % hm. Výrazně vyšší hodnoty nejsou u přírodních bentonitů českého původu z těchto lokalit prakticky možné. Vysoké obsahy u vzorků bentonitů BaM 2014, B75 2010 a S65 2010 jsou významně nadhodnocené a odpovídají použité metodice (např. nebyl zahrnut podíl nekrystalických či špatně krystalických látek tj. zejména fáze obsahující Si, Al a Fe do výpočtu). Orientačně mohou rovněž posloužit výsledky kationtově výměnné kapacity, které lineárně korelují s obsahem jílových minerálů ze skupiny smektitu (viz odstavec 2.5).
- Obsah goethitu se bude pohybovat do 10 % hm. Tento závěr podporuje orientační sítová analýza, sedimentační separace nejen těžkých minerálů a orientační zkouška na železo v těchto separovaných frakcích.

Tab. 9 Výsledky kvantitativní rentgenové práškové difrakce pro vzorky komerčních produktů bentonitů. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013), c) odhadnuté množství goethitu nebylo zahrnuto do výpočtu, N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno.

Minerál (% hm.)	ÚACH, Řež BCV 2017	ČGS, Barrandov	GÚ, Suchdol	BaM 2014 ^a	B75 2010⁵	S65 2010⁵
	pytel 1	BCV 2017	BCV 2017			
		pytel 1	pytel 1			
Smektit	58,3	86	53,5	87,8	75,5	89,1
K-slídy	4,4	N.A.	4	N.D.	3,9	1,0
Kaolinit	2,3	1	2,5	N.D.	3,1	2,5
Fáze SiO ₂	8,9	9,5	26,5	5,3	9,5	2,1
Kalcit	2,1	2	N.D.	N.D.	3,1	1,4
Anatas	4,3	1,5	5,5	3,9	2,6	2,5
Fe-oxidy, Goethit	10,1	(1-2) ^c	4	N.D.	N.D.	N.D.
(Mg)-siderit	N.A.	N.D.	2	3,1	1,8	1,2
Ankerit	0,4	N.D.	2	N.D.	0,5	N.D.
Analcim	0,4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Amorfní fáze	8,8	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Celkem (%)	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	99,8



Průběžná zpráva

2.5 Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů

Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů bylo provedeno pomocí certifikované metodiky s Cu(II)-trienem (Červinka 2014) a výsledky jsou uvedeny v Tab. 10 a Příloha 5. Z výsledků plyne jasné dominantní zastoupení hořčíku a vápníku na výměnných pozicích smektitických jílů bentonitu BCV 2017. Rovněž hodnota CEC a Σ (Na, K, Ca, Mg) je velmi podobná, což značí na čistotu materiálu (žádná aktivační činidla, málo dobře rozpustných solí). Změřené hodnoty celkové kationtové výměnné kapacity nevybočují z trendů pro bentonity z ložisek Rokle a Černý vrch.

Tab. 10 Kationtové výměnné kapacity bentonitů a obsazení hlavních kationtů na výměnných místech jílových minerálů ze skupiny smektitu. Hodnota CEC je stanovená z úbytku mědi pomocí UV-Vis nebo AAS a kationty pomocí AAS. Hodnota CEC nemusí odpovídat Σ (Na, K, Ca, Mg). Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka a Hanuláková (2013).

(mmol+ · 100g ⁻¹)	CEC	Na	К	Ca	Mg
BCV 2017 pytel 1	63,7 ± 2,2	6,6±0,5	1,5 ± 0,1	15,1 ±1,8	42,0 ± 0,6
BCV 2017 pytel 2	63,7 ± 0,7	6,5 ± 1,2	1,6 ± 0,1	15,2 ± 1,8	42,0 ± 0,8
BCV 2017 pytel 3	$63,5\pm0,5$	$6,5\pm0,6$	1,6 ± 0,1	15,2 ± 1,8	$\textbf{42,5} \pm \textbf{0,4}$
BCV 2017 pytel 4	$60,9\pm0,7$	8,3 ± 0,5	1,5 ± 0,1	14,6 ± 1,7	40,2 ± 0,4
BaM 2014 ^a	61,2 ± 2,0	5,3 ± 1,0	4,1 ± 0,1	17,4 ± 5,3	47,9 ± 1,0
B75 2010⁵	56,8 ± 1,2	32,0 ± 0,0	3,6 ± 0,1	2,0 ± 0,9	19,3 ± 0,6
S65 2010⁵	71,5 ± 0,7	52,1 ± 1,2	2,6 ± 0,2	0,2*	16,8 ± 0,5

*) nejistoty nebylo možné stanovit, počet měření n = 1

2.6 Stanovení specifického povrchu metodikou EGME

Pomocí adsorpce monovrstvy molekul polární kapaliny (zde Ethylenglykol-monomethylether, tzv. EGME) byl stanoven vnější i vnitřní (mezivrství) povrch jílových částic dvou vzorků BCV 2017 pytel 1 a 2. Metodika vychází z práce Carter et al. (1986) a byla dále upravena, viz Brázda a Červinka (2016). Výsledky udává Tab. 11 a protokol je v Příloha 6. Změřené hodnoty jsou konzistentní.

Tab. 11: Specifické povrchy stanovené pomocí metody EGME. N.A. – neanalyzováno. Reference a) Červinka et al. (2015).

SA					
(m ² · g ⁻¹)	BCV 2017 pytel 1	BCV 2017 pytel 2	BaM 2014ª	B75 2010ª	S65 2010
SA	438 ± 6	434 ± 12	516 ± 3	485 ± 5	N.A.



2.7 Batch experimenty

Do polyethylenových lahví (reakčních nádob) o objemu 1 l bylo odváženo dané množství (18,6; 27,9; 37,2; 62,5; 100; 125 g) bentonitu (o přirozené vlhkosti ~ 11 hm. %) a přidán 1 l deionizované vody. Reakční nádoby byly protřepány tak, aby byl veškerý sypký bentonit smočen a dále byly umístěny na překlopnou míchačku (po dobu 28 dní). Rychlost překlopné míchačky byla nastavena tak, aby docházelo k rovnoměrnému promíchávání směsi bentonitu s deionizovanou vodou (7 ot./min). Následně byla oddělena kapalná fáze od pevné fáze pomocí sedimentace. Kapalné fáze získané z jednotlivých reakčních nádob byly postupně přefiltrovány přes filtrační papír (K2, FILPAP) a následně přes 0,45 µm membránový filtr. V jednotlivých extraktech byly stanoveny základní kationty (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ a železo) a anionty (Cl⁻, NO₃⁻. HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻) a pH s el. vodivostí (Tab. 12). Kationty byly stanoveny na plamenném atomovém absorpčním spektrometru (FAAS, GBC SavantAA), anionty byly stanoveny pomocí iontové chromatografie (IC, Dionex ICS 1000, Thermo Scientific), kromě uhličitanů, které byly měřeny titračně dle ČSN EN ISO 9963-1 a výpočet dle ČSN 75 7373. Elektrochemické veličiny byly změřeny na přístroji WTW 3630 IDS se sondami SenTix 940(-P) a TetraCon 925-P. Srovnání s ostatními výluhy je zobrazeno na Obr. 4. Protokol je v Příloha 7.

BCV	BCV-186	BCV-279	BCV-372	BCV-625	BCV-1000	BCV-1250	
Vzorek			DOT 012				
m/V	186	279	372	625	1000	1250	g/l
Ca ²⁺	5,6	4,0	3,2	2,5	5,0	4,5	mg/l
Mg ²⁺	4,6	3,4	3,6	4,4	5,8	6,9	mg/l
Na⁺	20,9	33,7	37,9	51,4	65,1	70,8	mg/l
K+	4,5	5,2	5,2	6,1	7,3	8,3	mg/l
Fe(tot)	<lod< td=""><td>0,067</td><td><lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,074</td><td>0,070</td><td>mg/l</td></lod<></td></lod<></td></lod<>	0,067	<lod< td=""><td><lod< td=""><td>0,074</td><td>0,070</td><td>mg/l</td></lod<></td></lod<>	<lod< td=""><td>0,074</td><td>0,070</td><td>mg/l</td></lod<>	0,074	0,070	mg/l
Cl-	0,28	0,47	0,45	1,36	1,84	1,29	mg/l
NO ₃ -	0,41	0,23	1,22	2,03	3,76	3,88	mg/l
SO4 ²⁻	4,71	6,74	9,1	15,6	24,2	30,3	mg/l
F ⁻	0,25	0,45	0,55	0,86	1,48	1,3	mg/l
HCO ₃ -	99,6	105,0	116,1	142,1	178,4	202,0	mg/l
bilance kat./an.	-2,2	4,5	1,9	1,9	1,8	-0,3	%
рН	8,2	8,3	7,9	8,0	8,3	8,3	-
el. vodivost	173	184	209	273	369	420	µS/cm
typ vody	Na-Mg-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	Na-HCO3	-

Tab. 12: Chemické složení roztoků pro různé poměry kapalné a pevné fáze (BCV 2017).

Obr. 4 Piperův diagram zastoupení hlavních kationtů a aniontů pro bentonity BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 2010.



Z diagramu na Obr. 4 je vidět podobnost výluhů mezi bentonity BCV 2017 a BaM 2014 a dále mezi bentonity B75 2010 a S65 2010, které se téměř překrývají. Ve výluzích BCV 2017 a BaM 2014 je větší podíl hořčíku a vápníku oproti sodíku než ve výluzích B75 2010 a S65 2010. Nicméně téměř všechny výluhy jsou typu Na-HCO3.

2.8 Bentonitová pórová voda – sukční lysimetr

Batch experimenty (viz 2.7) byly doplněny o stanovení chemického složení pórové vody kompaktovaného bentonitu pomocí aparatury se sukčním lysimetrem (obecný popis viz 3. průběžná zpráva). Lze předpokládat, že takto získaná pórová voda kompaktovaného bentonitu odpovídá svým složením prvotní vodě po plné saturaci bentonitu (není zde zahrnut faktor vlivu tepla z UOS). Toto složení se bude dále v čase vyvíjet (zejména díky difuzi látek ve směru hlavních koncentračních gradientů) do postupné termodynamické rovnováhy systému.

V první fázi byl kompaktovaný bentonit BCV 2017 (1600 kg·m⁻³) nasycen sytícím médiem (zde destilovaná voda) a ponechán ekvilibrovat (87 dní). V průběhu sycení byly pro kontrolu v nepravidelných intervalech měřeny elektrochemické veličiny (pH a ORP) sytící vody v kontaktu s bentonitem. Uspořádání je patrné z Obr. 5.

Obr. 5 Aparatura pro získání pórové bentonitové vody pomocí sukčních lysimetrů, fáze 1 – sycení.



Průběžná zpráva



Fáze 1 - sycení

měření elektrochemických veličin

Následně byl odpojen okruh pro měření elektrochemických veličin a připojen externí zdroj tlaku (Enterprise Level Presssure/Volume Controller, GDS, UK) a postupně zvyšován tlak až na 500 kPa. Zároveň byl pravidelně evakuován sukční lysimetr, aby se pórová voda dostala do sběrné nádoby (Obr. 6). Odebráno bylo 5 vzorků, které byly přefiltrovány přes 0,45 µm stříkačkový membránový filtr Millipore a stanoveny základní kationy (AAS SavantAA, GBC), anionty (CE 7100, Agilent Technologies), alkalinita pomocí potenciometrické titrace a elektrochemické parametry jako je pH, ORP, vodivost a teplota (WTW MULTI 3630 IDS, WTW). Analýzy jednotlivých vzorků jsou uvedeny v Tab. 13 a Příloha 8.

Obr. 6 Aparatura pro získání pórové bentonitové vody pomocí sukčních lysimetrů, fáze 2 – extrakce.



GDS Enterprise Level Pressure/Volume Controller

Z výsledků je patrné, že v získaných pórových vodách dominuje především sodík, sírany a hydrogenuhličitany (dominuje typ Na-SO4-HCO3). Hodnoty pH se pohybují od 8,7 do 9,0. V koncentracích některých prvků (Na, Ca, Mg, SO4) je vidět postupný pokles s časem odběru, někde dochází k nárůstu koncentrace (K, Cl). Změny koncentrací souvisí jednak s postupným vymýváním dobře rozpustných složek z bentonitu a dále se srážením či rozpouštěním některých fází. Obecně jsou výsledné roztoky přesyceny vůči karbonátům. lontová síla roztoků postupně klesá od 0,025 mol/l do 0,015 mol/l. Celkově bylo odebráno 35 ml pórové vody, což při objemu aparatury bez lysimetru (825 ml) a porozitě při dané suché objemové hmotnosti (ε = 0,42) odpovídá cca desetině pórového objemu bentonitu.



Tab. 13 Stanovení chemického složení bentonitové pórové vody pro bentonit BCV 2017, pytel č. 1, objemová hmotnost cca 1600 kg·m⁻³. < DL pod detekčním limitem, N.D. nedetekováno.

Koncentrace(mg·l ⁻¹)	20.8.2018	31.8.2018	11.9.2018	19.9.2018	24.9.2018
рН (-)	8,7	8,9	9,0	8,9	8,9
el. vodivost (µS⋅cm⁻¹)	938	449	1500	1469	1508
Na ⁺	322,3	298,7	291,0	247,7	239,0
K+	24,6	22,8	23,8	45,2	34,6
Ca ²⁺	22,1	16,4	14,3	13,8	3,5
Mg ²⁺	47,3	35,9	6,6	5,7	4,9
Fe(tot)	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Cl-	16,1	19,1	13,8	28,7	56,3
F-	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
SO4 ²⁻	595,1	446,9	351,8	305,1	243,1
HCO3 ^{-*)}	384,1	396,7	418,0	391,0	403,1
NO ₃ -	3,3	4,8	3,1	2,1	1,2
NO ₂ -	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
bilance kat/an (%)	1,2	2,7	-0,3	-2,0	-5,6
typ vody	Na-Mg-SO4-HCO3	Na-SO4-HCO3	Na-SO4-HCO3	Na-HCO3-SO4	Na-HCO3-SO4

*) Alkalinita vyjádřená jako HCO3-



3 Geotechnické vlastnosti

V rámci geotechnické charakterizace BCV byly provedeny zkoušky hydraulické vodivosti, bobtnacího tlaku, meze tekutosti, součinitele tepelné vodivosti, doplněné o stanovení mineralogické hustoty a retenčních čar.

3.1 Hydraulická vodivost a bobtnací tlak

Stanovení hydraulické vodivosti k [m.s⁻¹] bylo provedeno v CEG FSv ČVUT podle neakreditovaného postupu (interní metodiky) OL 182/21. Postup vychází z ČSN CEN ISO/TS 17892-11 Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemin - Část 11: Stanovení propustnosti zemin při konstantním a proměnném spádu. Stanovení bobtnacího tlaku σ_{sw} bylo provedeno souběžně se stanovením hydraulické vodivosti, tj. na totožných vzorcích a to podle interní metodiky OL182/22.

Stanovení k a σ_{sw} [MPa] bylo provedeno pro pět vzorků - pět různých objemových hmotností sušiny v rozsahu cca 1,4 – 1,8 g.cm⁻³. Aplikovaný, konstantní, sytící tlak při zkoušce byl cca 1 MPa. Výsledky jsou uvedeny v protokolech P619 - P621, P626, P637 (Příloha 9). Níže jsou shrnuty výsledky do tabulky a grafů závislostí zjišťovaných parametrů na vysušené objemové hmotnosti.

Obr. 7 zobrazuje výsledné hodnoty hydraulické vodivosti v závislosti na hmotnosti sušiny vzorku a porovnání s podobným materiálem - BaM 2014 (Vašíček 2017). Obr. 8 ukazuje vodivosti všech čtyř porovnávaných českých bentonitů. Obdobně Obr. 9 a Obr. 10 prezentují výsledky bobtnacího tlaku v závislosti na hmotnosti sušiny vzorku. Hodnoty pro B75 2010 a S65 2010 jsou převzaty ze závěrečné zprávy Podetapy 4.2 projektu MPO TIP FR-TI1/362 (Vašíček et al. 2013).

č. protokolu	vysušená objemová hmotnost	objemová hmotnost	vlhkost při ukončení zk.	součinitel hydraulické vodivosti	bobtnací tlak
	ρ _d [g.cm⁻³]	ρ [g.cm ⁻³]	W _{sat} [%]	k [m.s⁻¹]	σ _{sw} [MPa]
P619	1,391	1,913	37,5%	5,02E-13	1,32
P620	1,471	1,937	31,6%	2,26E-13	3,72
P626	1,597	2,086	27,4%	1,44E-13	6,875
P621	1,633	2,014	23,4%	1,45E-13	16,63
P637	1,803	2,161	19,9%	4,55E-14	24,31





Obr. 7 Závislost hydraulické vodivosti na vysušené objemové hmotnosti, porovnání s BaM 2014.



Obr. 8 - Závislost hydraulické vodivosti na vysušené objemové hmotnosti, porovnání BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 2010.



Obr. 9 Závislost bobtnacího tlaku na vysušené objemové hmotnosti, porovnání s BaM.



Obr. 10 - Závislost bobtnacího tlaku na vysušené objemové hmotnosti, porovnání BCV 2017, BaM 2014, B75 2010 a S65 2010.

3.2 Mez tekutosti

Stanovení meze tekutosti bylo provedeno jako akreditovaný postup OL182/5 dle ČSN CEN ISO/TS 17892-12: Stanovení konzistenčních mezí. Stanovení bylo provedeno na jednom vzorku. Zkouška byla provedena jako akreditovaná s protokolem o zkoušce č. 182001/2018, výsledky jsou uvedeny na záznamu wL058 (Příloha 10). Rozšířená kombinovaná nejistota pro k = 2: Uk = 1,6 %.

Výsledná mez tekutosti (BCV 2017) je w_L = 140 \pm 2%.

Hodnoty pro další české bentonity jsou:

• BaM 2014: w_L = 124% (Vašíček 2017)



Obr. 11 - Porovnání hodnot meze tekutosti BCV 2017 s BaM 2014, B75 2010 a S65 2010.

3.3 Tepelná vodivost

Stanovení součinitele tepelné vodivosti bylo provedeno jako neakreditovaný postup dle interní metodiky OL 182/30, přístrojem ISOMET 2114. Postup odpovídá normovým postupům dle ASTM D 5334-08 - Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Soil and Soft Rock by Thermal Needle Probe Procedure a ASTM D 5930-09 Standard Test Method for Thermal Conductivity of Plastics by Means of Transient Line-Source Technique,

Měření byla provedena pro dvě různé vlhkosti materiálu (cca 12 a 27%) a vždy pět různých objemových hmotností sušiny v rozsahu cca 0,6 – 1,6 g.cm⁻³. Pro každý vzorek bylo provedeno šest měření. Výsledky jsou uvedeny v protokolech lc111-lc114 (Příloha 11). Níže jsou shrnuty výsledky a zobrazena závislost součinitele tepelné vodivosti na vysušené objemové hmotnosti. V grafu jsou uvedeny průměry měření na každém vzorku.



Obr. 12 Závislost součinitele tepelné vodivosti BCV_2017 na vysušené objemové hmotnosti; vlhkosti materiálu 12 a 27%.



č. záznamu		Vlhkost	Objemová hmotnost	Objemová hmotnost sušiny		Soι	učinitel tep	elné vodiv	osti		průměr
		w [%]	ρ [g.cm ⁻³]	ρ _d [g.cm⁻³]	1	2	3	4	5	6	λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]
lc114	měření 1	27,15	1,987	1,563	1,327	1,333	1,333	1,338	1,327	1,319	1,329
lc114	měření 2	27,15	1,844	1,451	1,151	1,160	1,165	1,162	1,162	1,162	1,160
lc113	měření 1	27,15	0,751	0,591	0,189	0,188	0,188	0,188	0,188	0,188	0,188
lc113	měření 2	27,15	0,840	0,661	0,264	0,262	0,260	0,259	0,258	0,257	0,260
lc113	měření 3	27,15	0,929	0,730	0,266	0,263	0,262	0,261	0,261	0,260	0,262
lc112	měření 1	12	0,933	0,833	0,147	0,145	0,144	0,143	0,143	0,143	0,144
lc112	měření 2	12	0,990	0,884	0,158	0,157	0,156	0,156	0,156	0,156	0,156
lc112	měření 3	12	1,103	0,984	0,195	0,195	0,195	0,194	0,194	0,194	0,195
lc111	měření 1	12	1,820	1,625	0,675	0,674	0,674	0,674	0,674	0,677	0,674
lc111	měření 2	12	1,820	1,625	0,655	0,657	0,658	0,657	0,658	0,656	0,657
lc111	měření 3	12	1,566	1,398	0,444	0,446	0,446	0,446	0,447	0,446	0,445
lc111	měření 4	12	1,566	1,398	0,447	0,448	0,449	0,450	0,449	0,451	0,449

Tab. 15 Přehled zkoušek a výsledků součinitele tepelné vodivosti (BCV 2017).

3.4 Stanovení hustoty bentonitu

Specifická hustota se stanovuje částečně modifikovanou metodikou dle ČSN EN ISO 17892-3 (721007). Je to ve své podstatě celková hmotnost jednotlivých pevných částic bentonitu vysušených při teplotě 105 - 110 °C vztažená k jejich objemu. Pro velmi bobtnavé materiály, jako je bentonit, je vhodné metodiku modifikovat a bobtnání potlačit. Například přidáním elektrolytu daného kationtu, který má největší zastoupení v mezivrství smektitických minerálů obsažených v bentonitu nebo jiné kapaliny, např. ethanolu. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 16 a protokol viz Příloha 12.

Tab. 16: Specifické hustoty stanovené modifikovanou metodikou dle ČSN CEN ISO/TS 17892-3. Reference a) Červinka et al. (2015).

Specifická hustota (kg · m ⁻³)	BCV 2017 pytel 1	BaM 2014	B75 2010 ^a	S65 2010ª
Specifická hustota	2758 ± 17	2735 ± 31	2870	2850

3.5 Stanovení retenčních křivek pomocí blokové a komorové metody

Retenční čáry byly po dohodě stanoveny pomocí blokové metody (Villar 2007, Večerník et al. 2014). Metoda spočívá v tom, že se do připravených retenčních cel nalisuje vzorek bentonitu o stanovené suché objemové hmotnosti a stanovené hmotnostní vlhkosti, a do tohoto vzorku se instaluje sonda relativní vlhkosti, která zároveň zaznamenává aktuální teplotu. Z naměřených hodnot relativní vlhkosti a teploty se pomocí Kelvinovy rovnice vypočítá sací tlak, retenční křivka se poté vynese jako závislost sacího tlaku na hmotnostní vlhkosti.

Retenční čáry byly stanoveny pro bentonit BCV 2017 nalisovaný na tři různé suché objemové hmotnosti: 1400 kg·m⁻³, 1600 kg·m⁻³ a 1800 kg·m⁻³. Dále jsou tyto vzorky označeny BCV 1400, BCV 1600 a BCV 1800. Retenční čáry byly pro každý z těchto vzorků z důvodu ověření stanoveny ve trojím opakování. Výsledky jsou shrnuty v následující tabulce (Tab. 17).

Bentonit	hmotnostní vlhkost	sací tlak	relativní vlhkost	teplota
	[%]	[MPa]	[%]	[°C]
CV 00 – érie °ení	8,9	160,3	30,6	20,4
BC 14C 1. s měì	9,1	155,1	31,8	20,5

Tab. 17 Naměřené body retenčních čar.



Kompletní charakterizace bentonitu BCV 2017 Průběžná zpráva

Bentonit	hmotnostní vlhkost	sací tlak	relativní vlhkost	teplota
	[%]	[MPa]	[%]	[°C]
	11,9	90,7	51,2	20,5
	11,9	89,7	51,5	20,5
	13,9	58,8	64,8	20,5
	15,8	38,8	75,1	20,5
	17,6	26,5	82,2	20,5
	19,8	15,8	89,0	20,5
	7,0	209,7	21,4	21,7
ení	8,9	155,9	31,6	20,3
měř	11,9	93,0	50,5	21,7
;érie	11,9	89,7	52,5	20,1
	13,9	70,7	59,5	21,7
- 00	15,6	40,1	74,5	21,7
< 16	17,6	26,5	82,3	21,7
BC	19,6	16,5	88,5	21,7
	22,6	8,1	94,2	20,2
	7,0	212,4	20,8	20,6
êní	9,0	147,6	33,6	20,3
měř	11,9	87,9	52,2	20,1
ŝérie	12,1	87,3	52,5	20,6
- -	14,3	58,3	65,0	20,5
- 00	16,2	37,8	75,7	20,3
< 18	17,8	27,0	81,9	20,4
BC	20,0	15,4	89,2	20,4
	22,5	7,8	94,4	20,3
<u>e</u>	6,5	220,5	19,6	20,3
. séri	8,9	159,7	30,7	20,1
) – 2. ření	11,6	90,7	51,2	20,7
1400 měì	11,9	89,7	51,5	20,0
Š	13,5	74,9	57,5	20,4
Ê	16,4	36,2	76,6	21,3



Kompletní charakterizace bentonitu BCV 2017 Průběžná zpráva

Bentonit	hmotnostní vlhkost	sací tlak	relativní vlhkost	teplota
	[%]	[MPa]	[%]	[°C]
	17,5	26,7	82,2	21,9
	18,8	20,9	85,7	21,1
	22,7	7,9	94,3	20,2
`_	6,5	219,2	19,8	20,3
ěřen	8,9	149,6	33,1	20,1
e B	11,8	90,8	51,1	20,1
. sér	11,8	87,6	52,4	20,8
- 2	13,4	60,0	64,2	20,4
1600	16,5	33,6	78,1	21,1
No.	17,4	26,7	82,2	21,7
œ	19,2	18,2	87,5	21,0
` —	6,6	208,6	21,4	20,3
ěřen	9,0	145,5	34,1	20,2
ē.	11,6	86,8	52,7	20,7
. sér	11,9	86,9	52,6	20,1
- 2	13,5	71,4	59,0	20,5
1800	16,3	33,0	78,4	21,1
Š	17,6	28,2	81,2	21,6
Ê	19,0	20,1	86,2	21,4
	6,3	245,4	16,3	20,2
` —	11,9	102,1	47,0	20,2
ěřen	12,6	71,5	59,1	21,7
ie D	14,4	47,5	70,5	21,7
. sér	16,9	28,0	81,4	21,7
- 3	19,3	12,8	91,0	21,6
1400	19,5	17,8	87,7	21,4
Š	20,3	16,3	88,7	21,3
Ш	22,2	8,1	94,2	20,3
	24,9	4,8	96,5	20,2
$\square \bigcirc - < \bigcirc \square$	6,2	241,3	16,8	20,2



Kompletní charakterizace bentonitu BCV 2017 Průběžná zpráva

SÚRAO TZ 419/2019

Bentonit	hmotnostní vlhkost	sací tlak	relativní vlhkost	teplota
	[%]	[MPa]	[%]	[°C]
	12,0	87,2	52,5	20,2
	12,5	69,0	60,2	21,8
	14,5	48,1	70,2	21,7
	16,9	29,5	80,5	21,9
	19,2	14,9	89,6	21,6
	19,5	18,5	87,3	21,5
	20,5	16,6	88,5	21,4
	22,2	9,5	93,2	20,3
	24,8	5,1	96,3	20,3
BCV 1800 – 3. série měření	6,3	229,7	18,3	20,2
	11,9	87,9	52,2	20,1
	12,6	84,0	53,9	21,7
	14,5	49,3	69,6	21,8
	16,7	30,2	80,1	21,8
	19,1	17,1	88,2	21,5
	19,3	19,7	85,6	21,5
	20,3	11,3	92,0	21,3
	22,1	11,7	91,7	20,2
	24,7	4,5	96,7	20,2

Retenční čáry byly vyneseny jako závislost sacího tlaku na hmotnostní vlhkosti a následně byly porovnány s dříve stanovenými retenčními čarami pro bentonit BaM 2014 (Večerník et al. 2017). Výsledky jsou shrnuty v následujícím grafu (Obr. 13).



Obr. 13 Porovnání retenčních čar BCV a BaM při různých suchých objemových hmotnostech.

Z výsledků vyplývá, že se retenční čáry bentonitu BCV v závislosti na hmotnostní vlhkosti v podstatě neliší. Dále vyplývá, že bentonit BCV dosahuje při nízkých vlhkostech vyšších sacích tlaků než bentonit BaM; při vyšších vlhkostech jsou sací tlaky srovnatelné.





4 Reference

- ASTM D5334-08, Standard Test Method for Determination of Thermal Conductivity of Soil and Soft Rock by Thermal Needle Probe Procedure, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org
- ASTM D5930-09, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Plastics by Means of a Transient Line-Source Technique, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009, www.astm.orgBRADA L., ČERVINKA R. (2016): Determination of specific surface area of clay minerals by EGME method. Deliverable D6.14. Proceedings from second workshop, final conference of the BELBaR project, Berlin, 3-4 February 2016, 61-64.
- BISH D. L., POST J. E. (1989): Quantitative analysis, in Modern Powder Diffraction, Review in Mineralogy, vol. 20, Bish, D. L., Post, J. E. (Eds), Mineralogical Society of America, Washington, USA.
- BRÁZDA L., ČERVINKA R. (2016): Determination of specific surface area of clay minerals by EGME method in Proceedings from second workshop, final conference of the BELBaR project. Berlin, 3-4 February 2016. Deliverable D6.14.
- CARTER, D. L.; MORTLAND, M. M.; KEMPER, W. D. (1986): Specific Surface. Methods of Soil Analysis, Part 1. Physical and Mineralogical Methods, 2nd ed.; American Society of Agronomy–Soil Science Society of America: Madison, USA, Chapter 16, pp 413–423.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2015): Modelování pórové vody kompaktovaného bentonitu BaM. Projekt ÚOS č. 14E1054. ÚJV-14407.
- ČERVINKA R., HANULÁKOVÁ D. (2013): Laboratorní výzkum tlumících, výplňových a konstrukčních materiálů. Geochemické modelování bentonitová pórová voda. Zpráva ÚJV Řež, a. s., 14269, 111 s.
- ČERVINKA R., VOPÁLKA D., ADAM R., BRÁZDA L., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., KITTNEROVÁ J., RAMEŠOVÁ L. REIMITZ D., ŠIMÚTHOVÁ Z., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A. (2015): Transport radionuklidů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry, 1. průběžná zpráva. Technická zpráva č. 2015/18, SÚRAO.
- ČERVINKA, R. (2014): Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem. Certifikovaná metodiky. Č.j. SÚJB/ONRV/15452/2014.
- ČERVINKA, R., GONDOLLI, J., KLAJMON, M., TOMÁŠOVÁ, Z., RUKAVIČKOVÁ, L., ŘIHOŠEK, J., PACHEROVÁ, P., ZEMAN, J., VENCELIDES, Z. (2017): Chování horninového prostředí/Příprava geochemického modelu úložiště – Definice vstupních dat a příprava modelů, průběžná zpráva. – Technická zpráva číslo 125/2017. SÚRAO, 118 str.
- ČSN 75 7373 (757373) Jakost vod Výpočet forem výskytu oxidu uhličitého. Český normalizační institut, květen 2001.
- ČSN CEN ISO/TS 17892-11 Geotechnický průzkum a zkoušení Laboratorní zkoušky zemin - Část 11: Stanovení propustnosti zemin při konstantním a proměnném spádu (platná duben 2005 + Oprava 1 květen 2005). Český normalizační institut, 2005.
- ČSN CEN ISO/TS 17892-12 (721007) Stanovení konzistenčních mezí (datum účinnosti: 2005-05-01. Český normalizační institut, 2005.
- ČSN EN ISO 17892-3 (721007) Geotechnický průzkum a zkoušení Laboratorní zkoušky zemin - Část 3: Stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemin pomocí pyknometru. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, květen 2016.



- ČSN EN ISO 9963-1 (757371) Jakost vod. Stanovení kyselinové neutralizační kapacity (KNK). Část 1: Stanovení KNK4,5 a KNK8,3. Evropská komise pro normalizaci, prosinec 1995.
- HRADIL D., BEZDIČKA P., HRADILOVÁ J., VAŠUTOVÁ V. (2016): Microanalysis of clay-based pigments in paintings by XRD techniques. Microchemical Journal, 125, 10-20.
- HRADIL D., HRADILOVÁ J., BEZDIČKA P., MATULKOVÁ I. (2017): Kaolinite-alunite association in late Gothic white grounds from Slovakia: A local peculiarity in painting technology. Applied Clay Science, 144, 79-87.
- SCARLETT N.V.Y., MADSEN I.A. (2006): Quantification of phases with partial or no crystal structures. Powder Diffraction. 21(4), 278-284.
- VAŠÍČEK, R. (2017). Zpráva zakázky Laboratorní zkoušky na bentonitu BaM. Zak. SÚRAO č. BAM 0V2017-6132, Centrum experimentální geotechniky Fakulta stavební ČVUT v Praze, 2017.
- VAŠÍČEK, R.; LEVOROVÁ, M., ČERVINKA, R., HAUSMANNOVÁ, L.; KAISR, Z.; VENKRBEC, Z. (2013Závěrečná zpráva řešení Podetapy 4.2 projektu FRTI1/362: Výzkum vlastností materiálů pro bezpečné ukládání radioaktivních odpadů a vývoj postupů jejich hodnocení FR-TI1/362. Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební ČVUT.
- VEČERNÍK P., HOFMANOVÁ E., PECKOVÁ A., KAŠPAR V., TRPKOŠOVÁ D. (2017): Vývoj aparatur pro charakterizaci materiálů inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva TA04021378. Zpráva ÚJV Řež, a. s. číslo 14671.
- VEČERNÍK P., TRPKOŠOVÁ D., HOFMANOVÁ E. (2014): Vývoj aparatur pro charakterizaci materiálů inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva TA04021378. Zpráva ÚJV Řež, a. s. číslo 14422.
- VILLAR, M. V. (2007): Water retention of two natural compacted bentonites. Clays and Clay Minerals, vol. 55, No. 3, 311-322.



5 Elektronické přílohy

Příloha 1 Materiálový list BENTONIT BCV

- Příloha 2 Silikátová analýza
- Příloha 3 Stanovení TC, TOC, TIC a TS
- Příloha 4 Fázová analýza
- Příloha 5 Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů
- Příloha 6 SA EGME
- Příloha 7 Batch experimenty
- Příloha 8 Sukční lysimetry
- Příloha 9 Hydraulická vodivost a bobtnací tlak
- Příloha 10 Mez tekutosti
- Příloha 11 Součinitel tepelné vodivosti
- Příloha 12 Specifická hustota

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



Správa úložišť radioaktivních odpadů Dlážděná 6, 110 00 Praha 1 Tel.: 221 421 511, E-mail: info@surao.cz www.surao.cz