# 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

Autor: **RNDr. Radek Hanus** Školitel: doc. Ing. Milan Hokr, Ph.D. Konzultant: doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.

V Liberci, 1. 5. 2010

# Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou dizertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejm. § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé dizertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li dizertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL, v tomto případě má právo TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Dizertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím dizertační práce a konzultanty.

Datum

Podpis

# 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 jílů. 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 UK PřF.

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 bentonitlů a montmorillonitem bohatých jílů 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,  $S_{micro}$  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<sub>x-1</sub>).

Montmorillonitické jíly vykazují nižší hodnoty CEC,  $S_{micro}$  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,  $S_{micro}$  173 m<sup>2</sup>/g and CEC 65.07 mmol/100 g) were detected in bentonite s.s. from the Stránce deposit. According to the TPD curves (absorption, desorption and dilatation) the Stránce bentonite is comparable to the international standard of Ca-Mg montmorillonite (ST<sub>x-1</sub>).

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

# Obsah

Prohlášení	2
Poděkování	3
Abstrakt	4
Abstract	5
Obsah	6
1. Úvod	11
1.1 Koncepce dlouhodobého ukládání radioaktivních odpadů	11
1.2 Přírodní materiály v izolačních zónách hlubinného úložiště	12
1.3 Cíle a přínos práce	14
2. Smektity a vznik průmyslově využitelné akumulace	16
3. Stabilita smektitem bohatých hornin a jejich chování při zátěži	18
4.1 Typy možných materiálů využitelných jako backfill	22
4.2 Charakteristika materiálů z vybraných lokalit	22
4.2.1 Bentonity s.s.	22
4.2.2 Sedimentární jíly	26
4.3 Charakteristika studovaných materiálů	27
5. Metodika	28
5.1 Rtg. fázová analýza	28
5.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	29
5.3 Těžké minerály	29
5.4 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází	29
5.5 Specifický povrch	29
5.6 Silikátové analýzy	30
5.7 Kationtová výměnná kapacita	30
5.8 Zrnitostní analýza	31
5.9 Vodorozpustné soli	32
5.10 Laboratorní stanovení gama aktivity	33
6. Výsledky a jejich interpretace	35
6.1 Rtg. fázová analýza	35
6.1.1 Rtg. fázová analýza vzorků s neupravovanou zrnitostí	35
6.1.2 Rtg. fázová analýza jílové frakce	36
6.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	37
6.3 Těžké minerály	38
6.4 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází	39
6.5 Specifický povrch	39
6.6 Silikátové analýzy	41
6.7 Kationtová výměnná kapacita	43
6.8 Zrnitostní analýza	44
6.9 Vodorozpustné soli	45
6.10 Laboratorní stanovení gama aktivity	47
7. Výzkum podmínek vzniku studovaných bentonitů	50
7.1 Separace, úprava vzorků a analytické metody	50
7.2 Interpretace izotopových dat	50
8. Experimentální výzkum sorpce vodní páry a dilatace	55
8.1 Popis vzorků a předexperimentální úprava	55
8.2 Popis aparatury	55
8.3 Popis měření	55
8.4 Vyhodnocování naměřených dat	56
8.5 Výsledky a diskuse	57

8.6 Interpretace experimentálních dat	66
9. Závěr.	67
10. Použitá literatura	69
11. Přílohy	77

- A Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočiřík M., Přikryl R., Jelínek E. a Zikánová A. (2005): Simultánní měření dilatace a sorpce na přírodních materiálech bohatých montmorillonitem. Chemické listy, 99, 246 – 249.
- B Kolaříková I., Přikryl R., Hanus R. a Jelínek E. (2005): Thermal loading of smectite – rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. – Applied Clay Science, 29, 3 – 4, 215 – 223, Elsevier.
- C Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). – Chemie der Erde – Geochemistry, 68, 1, 61 – 68.
- D Hanus R., Kolaříková I. a Přikryl 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.
- E Calson L. a Keto P. eds. Přikryl R., Kolaříková I., Hanus R., Vejsada J., Brabec L. Kuula-Väisänem P., Karnland O. a Pacovský J. (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays, Summary Report on Czech Montmorillonitic Clays – Working Report. – POSIVA OY, Olkiluoto.

# Seznam obrázků

Obr. 1. Schéma hlubinného úložiště v granitoidních horninách (Kolaříková I., nepubliková	no)
	. 11
Obr. 2. Měděný kanistr (Onkalo, Finsko)	.11
Obr. 3. Detail měděného kanistru	.11
Obr. 4. Geografická pozice jednotlivých ložisek	. 22
Obr. 5. Kumulativní zrnitostní křivka studovaných vzorků	. 45
Obr. 6. Obsah Ca <sup>2+</sup> [hm. %] v jílových materiálech studovaných ložisek	. 46
Obr. 7. Graf závislosti obsahu K na Th pro jednotlivé studované lokality	. 48
Obr. 8. Graf závislosti obsahu U na Th pro jednotlivé studované lokality	. 49
Obr. 9. Izotopické složení smektitů z bentonitů a sedimentárních jílů	. 51
Obr. 10. Schéma aparatury: vzorek (1), frita (2), mřížka (3), kovová tyčinka (4), katetometr	r
(5), čtyřcestný ventil (6), probublávačka (7), hygrometr (8)	. 56
Obr. 11. Dilatační křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice -	Tr,
Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD)	. 58
Obr. 12. Dilatační křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů	. 59
Obr. 13. Desorpční křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice -	-
Tr, Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD)	. 61
Obr. 14. Desorpční křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů	. 62
Obr. 15. Absorpční křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice	-
Tr, Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD)	. 64
Obr. 16. Absorpční křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů	. 65
Obr. 17. Korelace bobtnacích charakteristik (SI a dilatace) s obsahem smektitu	. 66

# Seznam tabulek

Tab. 1 Vztah mezi funkcí a vlastnostmi bentonitové bariéry (koncept KBS – 3) (upraveno dle
Savage et al., 1999)
Tab. 2 Hlavní krystalické fáze ve studovaných vzorcích bez upravované zrnitosti,
Tab. 3 Rtg. fázová analýza jílové frakce bentonitů a sedimentárních montmorillonitických jílů
Tab. 4 Minerální fáze identifikované na základě FTIR (KBr)
Tab. 5 Identifikované těžké akcesorické minerály ve studovaných vzorcích
Tab. 6 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází. Data byly vypočteny
programem CQPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %
Tab. 7 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází v jílové frakci (< 2 μm). Data byly vypočteny programem COPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %
Tab. 8 Výsledky specifického povrchu a mikroporozity studovaných vzorků. Data Ge SV, GE
<ul> <li>ST a GE-SP byla převzata z práce Ryndové (2001). S<sub>BET</sub> je specifický povrch</li> </ul>
makro a mezopórů (> 2 nm), S <sub>micro</sub> o je specifický povrch mikropórů (< 2 nm), V <sub>micro</sub>
je objem mikropórů, V <sub>mm</sub> je objem makro a mezopórů, n.s. je nestanoveno
Tab. 9 Výsledky silikátových analýz studovaných vzorků. Data z ložiska Skalná (GE-SV, GE-
ST a GE-SP) byla převzata z práce Ryndové (2001). Výsledky jsou uvedeny
v hmotnostních procentech, n.s. – nebylo stanoveno, ZZ – ztráta žíháním
Tab. 9 (pokračování) Výsledky silikátových analýz studovaných vzorků. Data z ložiska
Skalná (GE-SV, GE-ST a GE-SP) byla převzata z práce Ryndové (2001). Výsledky
jsou uvedeny v hmotnostních procentech, n.s. – nebylo stanoveno, ZZ – ztráta žíháním

Tab. 10 Výsledky silikátových analýz jílové frakce (zrnitost pod 2 µm) studovaných vz	zorků.
Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech, ZZ – ztráta žíháním	
Tab. 11 Kationtová výměnná kapacita M <sup>+</sup> kationtů (stanoveno sorpcí Cs <sup>+</sup> ) a M <sup>++</sup> kation	ntů
(stanovených sorpcí Ca <sup>2+</sup> a Mg <sup>2+</sup> ). Hodnoty jsou přepočteny na meqv/100 g. D	ata pro
GE-SV, GE-ST a GE-SP jsou převzata z práce Ryndové, 2001	43
Tab. 12 Zrnitostní analýza obsahu pelitické (< 0,002 mm) a aleuritické frakce	44
Tab. 13 Obsah vodorozpustných solí stanovených iontovou chromatografií	
Tab. 14 Výsledky laboratorní gama spektrometrie studovaných jílových materiálů	47
Tab. 15 Izotopické složení vybraných českých smektitů	51
Tab. 16 Zastoupení smektitů v bentonitech a sedimentárních jílech (frakce $< 2\mu$ m)	54
Tab. 17 Jednotlivé hodnoty dilatací z měřených ložisek	59
Tab. 18 Hodnoty časových maxim sorpce jednotlivých ložisek	62
Tab. 19 Jednotlivé hodnoty absorbované vody z měřených ložisek	65
Tab. 20 Korelace mezi jednotlivými měřenými veličinami	66
Tab. 21 Přehled základních měřených fyzikálně chemických parametrů	67

#### Seznam zkratek

Ro 1 (2, 3) – Vzorek z ložiska Rokle z odběrného místa č. 1 – svrchní část produktivní vrstvy (resp. Ro 2 – střední část produktivní vrstvy, Ro 3 – spodní část produktivní vrstvy).

Ro av. – Průměrný vzorek z ložiska Rokle odebraný z deponie suroviny.

- Ne 1 (2, 3) Vzorek z ložiska Nepomyšl z odběrného místa č. 1 svrchní část produktivní vrstvy (resp. Ne 2 střední část produktivní vrstvy, Ne 3 spodní část produktivní vrstvy).
- Ce 1 (2, 3) Vzorek z ložiska Černý vrch z odběrného místa č. 1 svrchní část produktivní vrstvy (resp. Ce 2 střední část produktivní vrstvy, Ce 3 spodní část produktivní vrstvy).
- Ma 1 (2, 3) Vzorek z ložiska Maršov z odběrného místa č. 1 svrchní část produktivní vrstvy (resp. Ma 2 střední část produktivní vrstvy, Ma 3 spodní část produktivní vrstvy).
- KD 1 Vzorek z ložiska Krásný Dvůr.
- Sk Vzorek z ložiska Skalná.
- Sk av. Průměrný vzorek z ložiska Skalná.
- Ge-SV Vzorek ze svrchní polohy ložiska Skalná. Data pro tento vzorek byly převzaty z práce Ryndová, 2001.
- GE-ST Vzorek ze střední polohy ložiska Skalná. Data pro tento vzorek byly převzaty z práce Ryndová, 2001.
- GE-SP Vzorek ze spodní polohy ložiska Skalná. Data pro tento vzorek byly převzaty z práce Ryndová, 2001.

St – Vzorek z ložiska Stránce.

- Tr Průměrný vzorek z ložiska Vysoké Třebušice.
- Tr 11,6 (22,7 31,2 40,0 41,5) Vzorky odebrané z vrtu z hloubky 11,6 m (resp. 22,7 m 31,2 m 40,0 m 41,5 m).

Dn – Průměrný vzorek 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. Vzorky odebrané ze čtyř různých vrtů (první číslo před lomítkem označuje číslo vrtu, druhé číslo označuje polohu ve vrtu.

mmt – montmorillonit

ill – illit

kaol – kaolinit

q – křemen

calc-kalcit

TPD – teplotně programovatelná desorpce

MWL – Meteorická linie vod (meteoric water line)

eU (Ra) [ppm] – ekvivalent uranu, jednotky jsou ppm

# 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.



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

Výstavba hlubinného úložiště radioaktivního odpadu v České republice (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).



Obr. 2. Měděný kanistr (Onkalo, Finsko)



Obr. 3. Detail měděného kanistru

Vyhořelé palivo bude uzavřeno do válcovitých grafitových obalů, které budou vloženy do ocelových/měděných kanistrů (obr. 2 a 3). Ty zajistí izolaci paliva od okolního prostředí.

Konkrétní technické řešení tvaru úložiště bude přizpůsobeno modelovým výpočtům, zohledňujících zejména množství ukládaného materiálu, tedy počet kontejnerů a jejich teplotu v době uložení. Dalším důležitým vstupním parametrem jsou typy a tvar kontejnerů, způsob jejich ukládání (horizontální vs. vertikální) a způsob dopravy materiálu z povrchu do podzemí (šachta vs. svážná štola) (Behrenz a Hannerz, 1978, Werme, 1998 aj.).

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). Z těchto důvodů se musí celý prostor úložiště izolovat vhodnými materiály.

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

Uměle vytvořená izolační zóna mezi kontejnery a okolním horninovým prostředím se označuje jako inženýrská bariéra (Behrenz a Hannerz, 1978 aj.). Tato bariéra plní řadu funkcí (tab. 1). 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 – těsnící zónou (angl. buffer) a zásypem (angl. backfill) (Bucher a Müller – Vonmoos, 1989). Pro těsnící 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 (kationtová výměnná kapacita, sorpční schopnost (Marimon 2002, Kolaříková et al., 2005 (příloha b), Hanus et al., 2006 (příloha c) apod.)), fyzikální vlastnosti (pórovitost, hydraulická vodivost, specifický povrch Kolaříková et al., 2005 (příloha b)) a mechanické vlastnosti (tvar částic, plasticita a reologické vlastnosti).

Funkce	Vlastnosti				
Funkce izolační					
Obálka kontejneru	Bobtnací schopnost, reologické vlastnosti, odolnost vůči alteračním procesům				
Udržet kontejner v dané poloze	Bobtnací tlak, reologické vlastnosti				
Zabránit průniku podzemní vody	Hydraulická vodivost, nízká pórovitost				
Odvádět teplo	Tepelná vodivost				
Odolávat chemickým změnám	Chemické složení, hydraulická vodivost				
Chránit kontejner před pohyby hornin	Bobtnací schopnost, reologické vlastnosti				
Retardační funkce					
Zabránit průniku podzemní vody	Hydraulická vodivost, nízká pórovitost				
Odolávat chemickým transformacím	Chemické složení, hydraulická vodivost				
Filtrace koloidů	Parametry pórového prostoru				
Umožnit migraci plynům	Obsah vody, pórovitost, hydraulická vodivost, difúzní vlastnosti				

Tab. 1 Vztah mezi funkcí a vlastnostmi bentonitové bariéry (koncept KBS – 3) (upraveno dle Savage et al., 1999)

Z dostupných materiálů se nejčastěji uvažuje o bentonitech, které obsahují smektity (zejména montmorillonit) se sodným kationtem v pozici výměnného hydratovaného kationtu (Elzea a Murray, 1994). Tento typ bentonitů, označovaných též jako sodné bentonity, jižní bentonity nebo též typ Wyoming (Elzea a Murray, 1994), jsou však dostupné jen v omezené míře, protože ekonomicky využitelná ložiska leží pouze v několika státech USA (Elzea a Murray, 1994). Z tohoto se odvíjí poměrně vysoká cena, která determinuje omezené použití i v rámci tak náročné stavby, jakou je hlubinné úložiště radioaktivního odpadu. Přírodní sodné bentonity budou slisovány do tvarovek předepsaných rozměrů, které budou mezi sebou těsně spojeny. Problematika využití vysoce bobtnavých Na-bentonitů, jejich vlastností a využití pro hlubinné úložiště, je rozsáhle studována v posledních desetiletích (Pacovský et al., 2004, Pusch a Svemar, 2004, apod.).

Pozornost se zaměřila jak na jejich fyzikální a mechanické vlastnosti (Pacovský et al., 2004, Anttilla et al., 1999), tak i na chemickou resp. termodynamickou stabilitu (Herbert a Kasbohm, 2004, Herbert et al., 2004, Mazurek et al., 2003, Pytte a Reynolds, 1989).

Zásypová zóna, vyplňující prostor přístupových chodeb, je z hlediska objemu potřebných materiálů mnohonásobně větší než těsnící zóna, ale z hlediska bezpečnosti (tedy izolační a retardační funkce) méně kritická (Savage et al., 1999). Objem vyrubaných prostor se odhaduje na několik set tisíc m<sup>3</sup>, což bude vyžadovat 1–2 milióny tun zásypu (Přikryl et al., 2003a). 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). Výzkumu materiálů pro zásypovou zónu se věnovala výrazně menší pozornost, avšak i zde existují studie, zaměřené na chování např. směsí bentonitu nebo smektitem bohatých sedimentárních jílů a písku nebo drcených žul (např. Přikryl et al., 2003a, Přikryl et al., 2003b, Ryndová, 2001, Chapman a Sargent, 1984, Buckley et al., 1983).

#### **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 jílů. 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) Přikryl et al., 2004, Přikryl et al., 2003b, Přikryl 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. přeplavené sedimentární jíly) vykazují shodné vlastnosti, které by zaručovaly jejich použitelnost v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu. Toto studium má zásadní ekonomický význam, zejména vzhledem k nižší ceně sedimentárních smektitem bohatých jílů (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 teplotně programovatelně desorpce (TPD).

V rámci experimentální části práce byly studovány sorpční vlastnosti vodních par pomocí teplotně programovatelné desorpce (TPD) u vybraných bentonitů a sedimentárních montmorillonitických jílů. Tyto parametry nebyly ještě nikdy na jílovém materiálu měřeny. Tato relativně rychlá, přesná a finančně nenáročná metoda by měla umožnit určení genetického typu jílového 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 jílů byly porovnány s hodnotami mezinárodních standardů MX 80 a ST<sub>x-1</sub> (Hanus et al., 2006 – příloha c).

# 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).

Minerály, které se obecně vyskytují v bentonitech, lze rozdělit do tří skupin: na vulkanického původu pocházející z matečných hornin (illit, kaolinit, relikty živců, pyroxeny, biotit, křemen, zirkon), sekundární minerály vzniklé zvětráváním a diagenezí (karbonáty, sádrovec, opál, zeolity, atd.) a minerály, které kontaminovaly bentonit. Z těchto minerálů bývá zastoupen především pyrit, limonit, magnetit, apatit a částečně alterovaná vulkanická skla (Elzea a Murray, 1994).

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

Vznik ložisek smektitem bohatých hornin je vázán na některou z následujících možností (Weiss a Kužvart, 2005):

- Alterace (argilitizace) efuziv, zvláště dacitů, ryolitů a jejich tufů na místě v alkalickém marinním nebo lakustrinním prostředí. Jde především o podmínky, v nichž dochází k rozpadu vulkanického skla a uvolňování alkálií do prostředí zahřátého mj. působením teplého popela, napadaného do mělkých vodních nádrží. Mezi důkazy tohoto procesu patří relikty vulkanitů v bentonitech, fragmenty vulkanického skla substituované smektitem a chemické složení bentonitů (včetně obsahu vzácných zemin), které odpovídá matečnému vulkanismu.
- Dlouhodobé diagenetické působení podzemních vod na hluboko uložené polohy sopečného tufu, kdy uvolněný SiO<sub>2</sub> může silicifikovat podloží vzniklého bentonitu.
- Povrchové zvětrávání poloh tufů a tufitů nebo biotitem bohatých eluvií vyvřelin a metamorfitů, na velkých plochách.
- Hydrotermální přeměny v hloubce nebo v alkalickém jezeře s horkými prameny (bohatými na Mg, Li, F), vyvětrávajícími na dně (např. ložisko hektoritu – Hector, Kalifornie, konverze zeolitů vzniklých alterací tufů).

 Přeplavení primárních zvětralin, odnos smektitu v suspenzi a druhotná sedimentace jílů bohatých smektitem.

Sedimentární jíly v ČR se dají dělit na čtyři základní typy v závislosti na jejich prostorové vazbě k předpokládanému zdroji zvětralých vulkanických hornin obsahujících smektity (Kužvart et al., 1983, Kužvart et al., 1992).

I. in situ zvětrávající typ, který má jasnou spojitost s terciérní vulkanickou činností (Kužvart et al., 1983, Kužvart et al., 1992).

II. sedimentární typ vykazující úzké prostorové vazby k vulkanickým oblastem (Chebská pánev) (Kužvart et al., 1983, Kužvart et al., 1992).

III. sedimentární typ bez jasného prostorového vztahu k vulkanickým oblastem (terciérní relikty kolem Plzně, Karpatská předhlubeň) (Kužvart et al., 1983, Kužvart et al., 1992).

IV. ložiska nejasné geneze (v jihočeských pánvích – např. Maršov), se vztahem k mafickým plutonickým horninám jsou nomenklatoricky zpravidla přiřazována k sedimentárním typům (Kužvart et al., 1983, Kužvart et al., 1992).

# 3. Stabilita smektitem bohatých hornin a jejich chování při zátěži

Použití smektitem bohatých materiálů v inženýrských bariérách hlubinného úložiště radioaktivního odpadu vychází nejen z příznivých fyzikálně-chemických vlastností smektitů, ale rovněž předpokládá jejich dlouhodobou stabilitu.

Dlouhodobé chování izolačních materiálů není možné studovat v reálném čase laboratorních experimentů. Ke studiu se proto využívají tzv. přírodní analogy, tj. geologické formace, kde byly bentonity či smektitem bohaté sedimentární jíly vystaveny účinkům některých činitelů – teplota (Kamei et al., 2005, Kamei et al., 1999), radioaktivita, salinní roztoky (Kolaříková a Hanus, 2008, Pusch a Kashbohm, 1989) atd.

Jako jeden z přírodních analogů byla vybrána a následně studována lokalita Ishirini v centrální Libyi v severní Africe. Předmětem výzkumu bylo studium kontaktní zóny bentonitu pliocenního stáří, jenž byl teplotně ovlivněn intrudující bazaltovou žílou během pleistocénu. Intruzi doprovázela hydrotermální aktivita, projevující se cirkulací hypersalinních fluid. Teplota působící bazaltové intruze byla určena pomocí pyroxenové termometrie (Lindsley, 1983) v rozmezí 830 – 900 °C. Intruze vyprodukovala výraznou zónu silicifikace 20 cm mocnou, kterou lze rozdělit na tři části podle vzdálenosti od samotné intruze. Zóna I a II (nejblíže kontaktu je charakterizována teplotami v rozmezí 430 – 470 °C resp. 295 – 300 °C. Vysoce salinní fluida obsahovala CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. V třetí zóně se vyskytovala málo salinní nízkoteplotní fluida (120 – 150 °C). Analytické postupy a interpretace získaných dat jsou podrobněji diskutovány v práci Kolaříková a Hanus (2008) – příloha d.

Určitá korelace byla pozorována mezi hypersalinním prostředím, zvýšenou teplotou a přítomností smíšených struktur illit - smektit. Obsah illitu ve smíšených illit - smektitových strukturách byl výrazně vyšší blíž ke kontaktu, kde působila vyšší salinita a teplota. Určitý objem montmorillonitu byl transformován na kaolinit v důsledku působení hypersalliních fluid. Takováto reakce byla pozorována také při laboratorních experimentech (Kasbohm et al., 2002), za podmínek blízkých přírodnímu ložisku Ishirini. Vysoce temperovaná salinní fluida (typu CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O) způsobila také změny v důležitých fyzikálně chemických parametrech bentonitu – snížení schopnosti výměny iontů a pokles mikropórovitosti. Analytické postupy a interpretace získaných dat jsou podrobněji diskutovány v článku Kolaříková a Hanus (2008) – příloha d.

Z evropského hlediska je významným přírodním analogem lokalita Cabo de Gata ve Španělsku.

Detailní výzkum výchozových profilů Mg a Ca/Mg bentonitů ve vulkanickém regionu Cabo de Gata poskytl kvalifikaci a kvantifikaci důležitých efektů jako působení lithostatického tlaku (Caballero et al., 1991), termálního gradientu (Pérez et al., 2005, Arcos et al., 1999), vysoké salinity pórových vod (Caballero et al., 1985) apod.

Kromě nejčastěji popisovaných minerálních transformací jakou je např. illitizace (Dunoyer de Segognac, 1970, Elliot et al., 1991) byly zaznamenány i procesy rozpouštění akcesorických minerálů, druhotná cementace a redistribuce pórových vod. Změny v mineralogickém složení vedly ke snížení řady důležitých fyzikálně-chemických parametrů (bobtnací tlak, hydraulické a mechanické vlastnosti, kationtová výměnná kapacita, specifický povrch a objem pórů apod. (Pusch a Kashbohm, 1989)).

V hlubinném úložišti radioaktivního odpadu bude zvýšená teplota, saturace vodou atd., a proto se předpokládá, že dojde v jílové bariéře k minerálním transformacím.

Krátkodobé laboratorní experimenty simulují prostředí na kontaktu kontejneru a bufferu. Změny v krátkodobých experimentech jsou mnohem progresivnější než v přírodních analozích. V těchto testech se zkouší mnohem razantnější podmínky, než se předpokládají v hlubinném úložišti (např. teplota nad 100 °C, vysoká salinita až 30 % NaCl, vysoká tlaková zátěž, změny způsobené syntetickou granitickou vodou s vysokým obsahem draslíku).

Minerální transformace, které přímo ovlivňují fyzikálně-chemické a mechanické parametry byly popsány řadou autorů. Pravděpodobně nejdůležitější z nich je illitizace vznikající přes tzv. smíšené struktury illit - smektit. Ta byla poprvé popsána Grunerem (1934) a Šutovovou et al. (1969) na vzorcích z Karagandské pánve (Kazachstán).

Obecně lze transformační procesy rozdělit do 2 skupin:

(1) transformace smektitů v pevném stavu (Šutova et al., 1969)

(2) krystalizace z materiálu vznikajícího při rozpouštění původních smektitů.

Transformace v pevném stavu předpokládá existenci polarizace smektitu při obsazování mezivrstevních poloh draslíkem. Po zakotvení  $K^+$  v mezivrství dochází k reorientaci  $(OH)^-$  skupin a tím pádem vzniká kladný náboj v sousedních mezivrstvích. Draslík má tedy tendenci vstupovat do každého druhého mezivrství, které má vyšší hustotu záporného náboje (Pusch a Karnland, 1996).

Hower et al. (1976) vysvětluje vznik illitových vrstev fixací draslíku ve smektitovém mezivrství. Tento proces vyvolá následnou zvýšenou substituci Al<sup>3+</sup> za Si<sup>4+</sup> v tetraedrické pozici, která vede ke zvýšení vrstevního náboje. Přeměna smektitu na smíšené illit - smektit

struktury nastává již za nízkých teplot, které ve studovaném přírodním analogu odpovídaly 50 - 80 °C (Kolaříková et al., 2005 - příloha b).

V uzavřeném systému dochází za zvýšené teploty ke vzniku illitu pouze po krystalografické stránce, protože k faktickému vzniku je třeba nahradit Na<sup>+</sup> resp. Ca<sup>2+</sup> a  $Mg^{2+}$  ve struktuře montmorillonitu draslíkem, který v uzavřeném systému nemusí být k dispozici. V přírodních podmínkách je draslík v dostatečném množství uvolňován např. z alterovaných draselných živců. Pokud není přítomen interní zdroj, může draslík migrovat z externích zdrojů, jako je např. granitická voda, nebo pozvolným uvolňováním z granitické horniny. Rychlost této alterace je závislá na mnoha faktorech: teplotní faktor (čím vyšší je teplota tím rychlejší je illitizace (Pytte a Reynolds, 1989), pH a Eh podmínky (Zeman a Hanuláková, 2007) koncentrace draslíku (Pusch a Karnland, 1996), hydratace systému (Pusch a Karnland, 1988) dále též na náboji na vrstvě smektitu (Herbert a Kasbohm, 2007).

Jestliže je v celém systému málo draslíku, vzniká brammalit. Brammalit byl popsán z přírodních analogů v pouštních oblastech, kde je nedostatek draslíku a vzniká tento neexpandabilní ekvivalent illitu se sodíkem v mezivrství.

Termální transformace jílových minerálů je ireverzibilní děj, tj. nově vzniklá struktura si v sobě uchovává informaci o nejvyšší teplotě, kterou prošla (Weiss a Kužvart, 2005). Termální ovlivnění a s tím spojený vznik smíšených struktur illit - smektit mohou být v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu velmi negativním jevem, protože smíšená struktura illit - smektit má mnohem menší bobtnací schopnost a zhoršují se též další fyzikálně-chemické vlastnosti (Pusch a Karnland, 1996).

Kaolinitizace je proces, který probíhá především při zvýšené salinitě (již při 5 hm. % NaCl), nezanedbatelný je též teplotní faktor. Kaolinizace je spjata s migrací SiO<sub>2</sub> ve formě gelovité hmoty. Při změně podmínek v systému může dojít k vysrážení gelu a vzniku tenké silicifikované zóny (Herbert a Kasbohm, 2007). Tato zóna výrazně narušuje homogenitu celého systému. Kaolinit vzniklý výše popsanými procesy má nízkou krystalinitu.

Pyrofylitizace je proces, při kterém dochází v oktaedrických pozicích k substituci Mg za Al. Složení tetraedrické sítě zůstává téměř beze změn (ideálně blízko k  $Al_{10}Si_4O_{10}$ ). Tyto substituční procesy redukují náboj v mezivrství (z > 0,3 k 0,2 a nižším). Pyrofylitizace probíhá pouze v uzavřených systémech (Kasbohm et al., 2002), dosud nebyla popsána v žádném přírodním analogu.

Beidilizace je jediný proces, který není destruktivní z hlediska fyzikálně-chemických vlastností. Je to proces, kdy dochází s substituci  $Mg^{2+}$  za  $Al^{3+}$  v oktaedrických pozicích

(Herbert et al., 2004), ale vznikající minerál (beidellit) je jinak strukturně téměř schodný s výchozím montmorillonitem.

Z hlediska stability a fyzikálně-chemických vlastností je beidellitizace nejméně ničivá po ní následuje illitizace (závisí na tom, kolik je ve smíšené struktuře smektitových vrstev - tzn. jestli proces dospěl až do terminálního stádia nebo ne). Nejvíce negativních dopadů má kaolinitizace a pyrofylitizace.

Popsané procesy jsou transformacemi pouze mezi majoritně zastoupenými fylosilikáty, poměrně velmi významnou roli budou též hrát v hlubinném úložišti radioaktivního odpadu akcesorické minerály díky své nehomogenní distribuci v rámci systému.

# 4. Studované materiály

#### 4.1 Typy možných materiálů využitelných jako backfill

V podmínkách v České republice se uvažuje s využitím jílů 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.

### 4.2 Charakteristika materiálů z vybraných lokalit

#### 4.2.1 Bentonity s.s.

#### **Rokle:**

Ložisko leží 4,5 km jv. od Kadaně a 15 km jjz. od Chomutova mezi obcemi Rokle, Úhošťany a Blov, v místě, které se nazývá "V roklích" (obr. 4). Dnešní ložisko Rokle vzniklo spojením původního ložiska Rokle, Blovu a Krásného Dvorečku.

Vlastní ložisko je situováno na sv. periferní části terciérního doupovského stratovulkánu. Podloží ložiska je tvořeno značně kaolinizovaným oháreckým krystalinikem (Zahradník a Křišťan, 1969).



Obr. 4. Geografická pozice jednotlivých ložisek

Krystalinikum je překryto několika metry bazálních oligocenních sedimentů (převážně kaolinitické jíly, písky, pískovce až křemence, které pravděpodobně odpovídají bazálnímu souvrství terciéru u Podbořan). Vulkanogenní souvrství, které následuje po oligocenních sedimentech, je 40 – 110 m mocné a je tvořeno jemnozrnnými pyroklastiky. V tomto souvrství jsou (kromě bazální části) nepravidelně roztroušeny proplástky uhelných jílů a polohy sladkovodních vápenců (Zahradník a Křišťan, 1969).

Souvrství tufitů, které je matečnou horninou bentonitů, je v celé své mocnosti postiženo montmorillonitizací.

Nadloží bentonitů je tvořeno kvartérními sedimenty - jílovitými až písčito - jílovitými hlínami, místy jsou též přítomny sprašové návěje a přeplavené spraše (Zahradník a Křišťan, 1969).

#### Nepomyšl:

Ložisko se nachází 3 km západně od Podbořan a 14 km jz. od Žatce (obr. 4).

Podloží ložiska tvoří silně kaolinitizované arkozovité pískovce líňského souvrství (sv. červené souvrství permokarbonského stáří). Intenzita kaolinitizace klesá s rostoucí hloubkou, proto se mění i barva – směrem do podloží přibývá šedé, do nadloží pak bílé. Svrchní, cca 1 m mocná poloha, je tvořena přeplaveným materiálem (Fulka a Fulková, 1996).

Arkozovité pískovce jsou překryty starosedelským a střezovským souvrstvím. Starosedelské souvrství (v průměru 3 – 4 m mocné) je reprezentováno jílovitými písky, místy tmelenými do pískovců až slepenců. Lokálně však toto souvrství zcela chybí (Fulka a Fulková, 1996).

V nadloží starosedelského souvrství se nachází střezovské souvrství, které je zastoupeno pestrou škálou pyroklastik a hornin bazaltového typu (aglomerátové tufy, vulkanické břidlice apod.). Tyto horniny podlehly různému stupni argilitizace. Nejvyšší horizont je tvořen čistým bentonitem (Fulka a Fulková, 1996).

Jižní část ložiska je překryta bazaltovou deskou o mocnosti přibližně 10 m.

Kvartérní sedimenty jsou zastoupeny zejména štěrkovitými hlínami a kamenitou sutí. Mocnost těchto uloženin nezřídka přesahuje 10 m (Fulka a Fulková, 1996).

#### Krásný Dvůr:

Ložisko bentonitů se nachází 1,5 km západně od obce Krásný Dvůr a 3,5 km ssz. od Podbořan mezi obcemi Krásný Dvůr, Kaštice, Široké – Třebčice a Podbořany (obr. 4).

Ložisko Krásný Dvůr se nachází v Žihelské pánvi. Bazální část tvořená kladenským souvrstvím se vyskytuje v silně redukovaných mocnostech a místy i chybí (Tauchman a Höschl, 1988).

Týnecké souvrství je reprezentováno narůžovělými až nafialovělými hrubozrnnými arkózami s polohami slepenců (Tauchman a Höschl, 1988).

Slánské souvrství tvořené šedými aleuropelity je v širším okolí vyvinuto značně nepravidelně (Tauchman a Höschl, 1988).

Líňské souvrství (až 1000 m mocné) je tvořeno zejména aleuropelity červené barvy, místy jsou zastoupeny také pískovce a slepence (Tauchman a Höschl, 1988).

Výskyt bentonitů je vázán na vulkanogenní (střezovské) souvrství. Bazální pyroklastika jsou tvořena převážně tufity a tufy. Báze tufitů je výrazně argilitizována, biotitické tufity obsahují často prouhelněné vložky případně proplástky uhelných jílů. Ve spodních částech souvrství jsou místy zastoupeny i nepravidelné vložky sladkovodních vápenců. Tufy postižené montmorillonitizací se nachází jednak v bazálním pyroklastickém souvrství, ale i v explozivně efuzivním komplexu (Tauchman a Höschl, 1988).

#### Stránce:

Ložisko leží u města Most mezi obcemi Škyřice, Židovice, Vtelno a Stránce, na katastru obcí Židovice a Vtelno (obr. 4).

Ložisko se nachází na jv. okraji mostecké části Severočeské hnědouhelné pánve.

Oligocenní křemencové ložisko v podloží bentonitů je vyvinuto jako lavice o různém stupni prokřemenění, která má značně kolísavou mocnost (Kapitán et al., 1969). Silicifikace je nejintenzivnější ve svrchní části polohy, směrem dolů přechází křemenec až v křemenný písek.

Nejstarším členem vulkanické série v dané oblasti je poloha tufů a tufitů značného plošného rozšíření. Průměrná mocnost polohy se pohybuje kolem 16 m, směrem k JZ se zmenšuje. Tufy, tufity a tufogenní jíly šedozelených, modrozelených a hnědočervených barev mají místy zvýšený obsah sideritu (Kapitán et al., 1969).

Mladší fáze vulkanogenních uloženin odpovídá výlevům olivinického leucititu. Větší část vulkanogenních hornin je silně postižena argilitizací. Montmorillonitem bohaté partie vznikly za podmínek autohydrotermální argilitizace tufů a tufitů (Kapitán et al., 1969).

Pokryvné útvary jsou v oblasti reprezentovány sprašemi, sprašovými hlínami, svahovými hlínami, štěrkopískovými terasami a bazaltovými sutěmi (Kapitán et al., 1969).

#### Černý vrch:

Ložisko se nalézá v Ústeckém kraji v bývalém okrese Most. Vlastní ložisko je situováno 700 m jz. od Braňan a 6 km sv. od Mostu (obr. 4).

Rozsah ložiska bentonitů je dán výskytem pyroklastických hornin třetihorního vulkanického komplexu.

Báze bentonitu je dána výskytem slabě zvětralých, většinou načervenalých nebo jinak barevných tufů, tufogenních jílovců, případně výskytem spodní bazaltové polohy. Tato vrstva, která místy chybí, je tvořena pevným olivinickým bazaltem, jehož mocnost je 11 – 14 m.

Spodní poloha bentonitu (převážně modré barvy) dosahuje mocnosti kolem 10 m.

Svrchní bazaltová poloha je tvořena místy pevným, tvrdým a zpravidla slabě navětralým olivínickým bazaltem černé, šedočerné a nazelenalé barvy. Bazalt, který je křehce deformován obsahuje povlaky limonitu, kalcitu, případně je vyhojen bílým kalcitem. Výskyt bazaltu je přerušován čočkami a vložkami navětralých tufů. Mocnost svrchní bazaltové polohy je až 11 m, místy však chybí (Chvátal et al., 2002).

Pod nadložím kvartérních hlín, štěrků a případně spraší, jejichž celková mocnost jen zřídka přesahuje 2 m, se vyskytuje svrchní poloha bentonitu (Chvátal et al., 2002).

#### Vysoké Třebušice:

Toto území náleží Severočeskému kraji, zaujímá východní předhůří Doupovských hor. Území lze ohraničit spojnicí obcí Nové Třebušice, Široké Třebušice, Vysoké Třebušice, Buškovice, Brody a Chotěbudice (obr. 4).

Z výsledků vrtů zdokumentovaných v závěrečné zprávě Vysoké Třebušice – bentonity (Čech a Krutský, 1990) lze vyslovit hypotézu o existenci "třebušického stratovulkánu". Původně šlo patrně o maarovou strukturu, v níž se střídala explozivní a efuzívní činnost, která byla zakončena vyplněním sopouchu leucitickým magmatem (Franče, 1992, Čech a Krutský, 1990, Franče, 1985). Periklinální stavba pyroklastického materiálu svrchní části sopky potvrzuje předpoklad nasypaného sopečného kužele s rozsáhlou základnou. Této představě odpovídá i uložení bentonitů, neboť vrstvy zapadají pod úhlem několika stupňů k východu.

Úložné poměry jsou velice příznivé, protože argilitizované tufy vystupují téměř na povrch, s mocností místy více než 50 m (Čech a Krutský, 1990).

Směrem k sopečnému kráteru jsou tufy více zpevněné a mají větší zrnitost. Na ložisku byly vzorky odebrány pomocí vrtu, který provedla firma Keramost.

#### 4.2.2 Sedimentární jíly

#### Skalná:

Ložisko se nalézá 1,5 km jv. od Skalné v severních Čechách a 0,75 km zjz. od Zelené (obr. 4). Vlastní ložisko se nachází v ochranném balneologickém pásmu Františkovy Lázně.

Cyprisová série s maximální mocností 170 m je tvořena zelenošedými jíly a jílovci illitického charakteru, které mohou mít slabší kolísající příměs montmorillonitu i kaolinitu (Koutský et al., 1968). Cyprisové jíly, které jsou v Chebské pánvi rozšířeny v podloží vonšovských vrstev, se v dřívějších dobách používaly pro svou zelenou barvu jako zemité barvivo a pro svou thixotropii na přípravu výplachových roztoků. Tyto jíly jsou také již řadu let využívány ve slévárenství pro svoji vysokou plasticitu (Koutský et al., 1968).

GE (Grüne Erde) jíly (tak je označována místní surovina), mají v původním stavu nejrůznější odstíny zelených barev. Některé spodní polohy, které mají již břidličnatý charakter, jsou charakteristické vyššími obsahy písku (Koutský et al., 1968).

#### Maršov:

Ložisko montmorillonitických jílů leží mezi obcemi Maršov a Obora, 8 km jjz. od Tábora při okresní silnici Tábor – Zeleč (obr. 4).

Dno sedimentační pánve je většinou tvořeno pyroxenickým syenitem s vrostlicemi biotitu, který je součástí malšické apofýzy táborského masívu. Pouze v okrajových partiích na západě a východě je možné předpokládat moldanubickou biotitickou pararulu, případně migmatit s větším podílem ortosložky, které se vyskytují v těsné blízkosti ložiska (Rambousek, 1966).

Charakteristická pro ložisko Maršov je cyklická sedimentace. Cyklus začíná hrubozrnnějším jílovitým pískem, případně oblázky až valouny křemene nebo v menší míře i rozvětralým, silně se rozpadajícím pegmatitem. Hrubě zrnitý písek přechází v jemnozrnnější, dále potom silně písčitý, středně písčitý až slabě nebo téměř nepísčitý jíl. Tento sled, jak uvádí Rambousek (1966), není úplný ve všech vrtech provedených v roce 1964 (Ma 1 – Ma 10). Příčinou je patrně poloha v sedimentační pánvi, tj. vzdálenost od přínosového toku do oblasti a na splachu materiálu z boku sedimentační pánve (zvláště z jihu) (Rambousek, 1966).

#### 4.3 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 jílů 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 diplomové práce Lukschové (2004).

### 5. 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. Metodické postupy jednotlivých stanovení jsou uvedeny v kompendiu Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.

#### 5.1 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.

Difrakční data byla pořízena pomocí difraktografu Philips (Bragg – Brentan). Podmínky měření: rentgenová lampa CuKα

- napětí 40 kV
- proud 30 mA
- krok 0,05 °
- <sup>o</sup> doba setrvání na jednom skanu 4 s.

Preparáty pro difrakční analýzu byly připravované jako neorientované a bazálně sedimentované. Pro odlišení minerálů skupiny chloritů a skupiny smektitů bylo využito ethylen glykolu, který minerály ze skupiny smektitů interkaluje, čímž dojde k posunu prvního píku na difraktogramu na nižší hodnotu 2  $\theta$  (vyšší hodnotu d).

K identifikaci vybraných minerálů ze skupiny smektitů lze použít Green – Kelly test (Green Kelly (1953 a) a Green Kelly (1953 b)). Tento test slouží k odlišení beidellitu od montmorillonitu.

Rentgenografická data byla vyhodnocena pomocí programu ZDS (Ondruš, 1997).

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

#### 5.2 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.

Infračervená absorpční spektra studovaných materiálů byla pořízena metodou KBr v Centrálních chemických laboratořích VŠCHT v Praze. Operátorem byla Ing. M. Novotná, CSc. Vyhodnocení bylo provedeno podle srovnávacích dat uveřejněných v práci Farmer (1974) a za pomoci interní databáze VŠCHT.

Z nakvartovaného, reprezentativního, homogenního vzorku bylo odebráno 0,5 – 1 mg na vlastní analýzu. Vzorek byl umlet v laboratorním kulovém mlýnu spolu s vysušeným KBr, poté byla ze směsi vylisována tableta o průměru 0,5 cm a vložena do nosiče přístroje. Vlastní měření bylo prováděno na přístroji FTIR spectrometer Nicolet 740 při rozlišení 2 cm<sup>-1</sup> a počtu akumulací 32 skanu. Nujolová technika nebyla využita, protože dochází k nežádoucí interkalaci vrstevnatých struktur. FTIR spectrometer Bruker IFS 66v/F ve spojení s mikroskopem Hyberion s patnáctinásobným zvětšením (transmitanční mód rozlišení 4 cm<sup>-1</sup>, počet skanů 128, pozadí čisté křemíkové okénko) byl využit k rychlé identifikaci studovaných surovin.

#### 5.3 Těžké minerály

Těžké minerály byly separovány pomocí methyltribromidu o specifické hustotě 2,8910 g.cm<sup>-3</sup> (při 20 °C 2,8890 g.cm<sup>-3</sup>). Získaný těžký podíl byl promyt ethanolem a redestilovanou vodou. Těžký podíl byl následně oddělen pomocí permanentního magnetu. Těžká frakce byla potom prohlédnuta v UV světle ve dvou vlnových délkách (366 a 254 nm).

### 5.4 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.

#### 5.5 Specifický povrch

Pórová struktura studovaných materiálů byla charakterizována pomocí sorpčních analýz za použití aparatury SORPTOMATIC 1800 (Carlo Erba). Vzorky byly odplyněny do dosažení konstantní hmotnosti za tlaku méně než  $10^{-6}$  Pa a teploty 333 K. Specifický povrch S<sub>BET</sub>, který charakterizuje specifický povrch mezo a makropóru s poloměrem větším než dva nanometry byl určen pomocí BET metody z adsorpční izotermy dusíku (Brunauer et

al., 1938). Struktura mikropóru s póry většími než 2 nanometry byla získána z izoterem  $CO_2$  za teplot 298 K a tlakovém rozmezí 0 – 1000 mbar (Dubinin, 1967, Medek, 1977). Měření byla realizována na Ústavu struktury a mechaniky hornin AV ČR, operátorem měření byla Ing. Z. Weisshauptová, DrSc.

# 5.6 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.

Vzorky byly homogenizovány, kvartovány a namlety v kulových mlýnech s následným dotřením v achátových miskách na velikost zrna pod 0,063 mm.

Takto připravený vzorek byl navážen a po smíchání se směsí uhličitanu sodného a draselného vytaven v platinovém kelímku. Tavenina byla vyloužena kyselinou chlorovodíkovou. Jednotlivé analýzy byly provedeny následovně:

Ztráta žíháním – gravimetricky v muflové peci

- <sup>o</sup> SiO<sub>2</sub> gravimetricky po odkouření SiO<sub>2</sub> s kyselinou fluorovodíkovou (HF)
- °  $Al_2O_3$  titračně ze zásobního roztoku po stanovení SiO<sub>2</sub>
- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fotometricky s kyselinou sulfosalicylovou ze zásobního roztoku
- ° TiO<sub>2</sub> fotometricky s tironem ze zásobního roztoku
- CaO titračně ze zásobního roztoku
- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fotometricky s molybdenanem amonným ze zásobního roztoku
- Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, a MnO stanovení bylo provedeno metodou atomové absorpční spektrometrie, plamennou technikou po rozkladu vzorku směsí kyseliny dusičné, chloristé a fluorovodíkové
- FeO titrační stanovení roztokem dichromanu draselného po rozkladu vzorku kyselinou sírovou a fluorovodíkovou
- ° CO<sub>2</sub> coulometrická titrace na coulometrickém titrátoru Ströhlein
- SO<sub>3</sub> celk. gravimetricky po tavení s Eschkovou směsí (ZnO + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a vysrážení chloridem barnatým

Všechny silikátové analýzy byly provedeny firmou Gematest, spol s.r.o – s laboratořemi v Černošicích (operátorem byl Ing. A. Manda).

# 5.7 Kationtová výměnná kapacita

Vzorky byly připraveny podle interního postupu akreditovaných laboratoří Ústavu energetiky VŠCHT:

- 1. Navážení 1,5 g předem nakvartovaného průměrného vzorku.
- 2. Kvantitativní převedení vzorku do PE vzorkovnice.
- 3. Přelití vzorku roztokem 1M NaCl (na 1 g vzorku připadá 50 ml roztoku).
- 4. Převedení vzorku do Na<sup>+</sup> formy třepání do nastolení rovnováhy po dobu 24 h.
- Zfiltrování a sušení vzorku na vzduchu do konstantní hmotnosti (kontrola opakovaným převážením s přesností 0,000X g).
- 6. Převedení vzorku do Cs<sup>+</sup> formy (0,5 g vzorku se třepe s 25 ml 0,01 M roztoku CsCl po dobu 24 h.) resp. převedení vzorku do Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup> formy (0,005 M MgSO<sub>4</sub> . 7H<sub>2</sub>O a 0,005 M CaCl<sub>2</sub>, třepání 24 hodin, 0,5 g vzorku se třepe s 25 ml roztoku). Experiment je třeba pro kontrolu přesnosti 2 x opakovat.
- 7. Analýza filtrátu stanovení koncentrace  $Na^+ a Cs^+$ , resp.  $Ca^{2+} a Mg^{2+}$ .
- Výpočet rovnovážné výměnné kapacity jílu pro systém Na<sup>+</sup> Cs<sup>+</sup>, resp. Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> podle vzorce

	Kvýměnná kapacita [mmol/g]
$K = \frac{(C_o - C_R)}{C_{Na}} = \frac{C_{Na}}{C_{Na}}$	C <sub>0</sub> vstupní koncentrace Cs <sup>+</sup> [mmol/g]
m = m	$C_R$ koncentrace $Cs^+$ ve filtrátu [mmol/g]
	$C_{Na}$ koncentrace $Na^+$ ve filtrátu [mmol/g]
	mnavážka vzorku

Stanovení koncentrace Na, Ca a Mg v roztoku bylo provedeno metodou AAS, stanovení Cs v roztoku metodou ICP.

Měření kationtové výměnné kapacity bylo provedeno na VŠCHT v Laboratoři molekulové spektrometrie. Operátory měření byly Ing. M. Novotná, CSc. a Ing. H. Parschová, Ph.D.

#### 5.8 Zrnitostní analýza

Zrnitost studovaných materiálů byla stanovena v laboratoři mechaniky zemin (Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, pí. Jarmilou Strakovou a autorem práce) podle normy ČSN 72 1127. Zrnitost je vyjádřena pomocí kumulativní zrnitostní křivky, jejíž každý bod udává, kolik procent z celkové hmotnosti vzorku činí hmotnost zrn menších než určitý průměr zrna v mm. Pro stanovení zrnitostní křivky byly použity dva základní laboratorní postupy, které na sebe navazovaly.

 sítový rozbor provedený proséváním materiálu za sucha písčité a hrubší frakce na sítech normované řady. hustoměrná metoda pro jílovou a prachovou zrnitostní frakci (tedy pro částice velikosti menší než 50 mm) vycházející ze Stokesova zákona udávajícího vztah mezi průměrem zrn a rychlostí jejich usazování v kapalině podle:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{\rho_s - \rho_w}{\eta} \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2$$

v je rychlost klesání částice v kapalině [m/s],

g je gravitační konstanta  $[m/s^2]$ ,  $\rho_s$  je měrná hmotnost zrn zeminy  $[kg/m^3]$ ,  $\rho_w$  je měrná hmotnost vody  $[kg/m^3]$ ,  $\eta$  je dynamická viskozita vody [Pa.s], d je průměr zrna [m].

#### 5.9 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 jílů v hlubinném úložišti (Mazurek et al., 2003).

Vzorek rozdrceného materiálu (1 g) byl přelit 100 ml Ultrapur čisté vody a 12 hodin macerován.

Ve výluhu byla orientačně změřena vodivost v  $\mu S$  pro eventuální ředění před chromatografickým stanovením.

Vzorky byly přefiltrovány do vialek přes filtrační membránu 0,45 µm (acetát celulózy).

Stanovení vodorozpustných solí bylo realizováno firmou WATREX s.r.o., operátorem byl Ing. I. Vinč, CSc.

#### Stanovení aniontů iontovou chromatografií:

Obsah aniontů ve výluhu geologických a stavebních materiálů se provádí iontovou chromatografií za následujících experimentálních podmínek:

- ° čerpadlo, Delta-chrom SDS030
- ° dávkovač, AS1000 Thermo Separation Products
- ° kolona, WATREX 150 x 3 mm IC Anion II
- <sup>o</sup> detektor, SHODEX CD-5 Conductivity Detector, polarita kladná, rozsah 0,1

- supresor, Sequant
- ° mobilní fáze 1 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 8 mM NaHCO<sub>3</sub>, průtok 0,5 ml/min
- teplota 20 °C
- <sup>o</sup> supresní činidlo 9 mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, průtok 2 ml/min

Metoda iontové chromatografie separuje a detekuje následující anionty: F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a  $PO_4^{-3-}$ .

Kvantitativní obsah jednotlivých aniontů byl vypočten z kalibrační přímky standardů naměřených za shodných chromatografických podmínek.

#### Stanovení kationtů iontovou chromatografií:

Obsah kationtů ve výluhu geologických a stavebních materiálů je prováděn iontovou chromatografií za následujících experimentálních podmínek:

- ° čerpadlo, Delta-chrom SDS030
- ° dávkovač, AS1000 Thermo Separation Products
- ° kolona, WATREX 150 x 3 mm IC Universal Cation I, II
- <sup>o</sup> detektor, SHODEX CD-5 Conductivity Detector, polarita záporná, rozsah 0,1
- mobilní fáze 1 mM kyselina pikolinová, 5 mM kyselina citrónová, průtok 1 ml/min
- teplota 20 °C

Metoda iontové chromatografie separuje a běžně detekuje jedno- a dvojmocné kationty:  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$ .

Kvantitativní obsah jednotlivých kationtů byl vypočten z kalibrační přímky standardů naměřených za shodných chromatografických podmínek.

#### 5.10 Laboratorní stanovení gama aktivity

Slouží ke kvantitativnímu stanovení izotopů, které podléhají samovolnému jadernému rozpadu. Ten je doprovázen gama zářením. Kvantum gama záření dopadajícího do aktivního prostoru sondy vyvolá emisi světelných fotonů. Tento "záblesk" je po zesílení fotonásobičem převeden na elektrický impulz, jehož velikost je přímo úměrná energii dopadajícího gama kvanta. Elektrické impulzy jsou převedeny do digitální podoby a ve formě spektra záření gama ukládány přímo do paměti přístroje.

Měření bylo prováděno v radiometrické laboratoři ÚGMNZ, která je vybavena 4096 kanálovým analyzátorem Canberra Series 10 se scintiblokem Harshaw (NaI(Tl) 76 \* 76 mm). Tato metodika je zaměřena na určování obsahu K, U, Th a Ra v horninových vzorcích.

Pro stanovení koncentrace přírodních radioizotopů jsou používány standardy IAEA.

Měření je prováděno v Marinelliho nádobách o objemu 0,5 l. Vzorek je nutno před měřením rozdružit na velikost zrna pod cca 2 mm a v hermetizovaných nádobách ponechat po dobu 20 dnů pro dosažení radioaktivní rovnováhy.

# 6. Výsledky a jejich interpretace

### 6.1 Rtg. fázová analýza

#### 6.1.1 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. Výsledky analýz pro jednotlivé vzorky jsou uvedeny v tab. 2 a v kompendiu Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.

Vzorek	Smektit	Kaolinit	Illit	Živce	Kalcit	Křemen
Ro1	+	+	+		+	
Ro2	+	+	+			
Ro3	+		+		+	
Ro(av)	+	+	+			
Ne1	+	+	+		+	
Ne2	+		+			
Ne3	+	+	+		+	
KD1	+	+	+			+
Ce1	+		+			
Ce2	+		+			
Ce3	+	+	+		+	
St1	+	+	+			
St(av)	+		+			+
Ge-SV	+	+	+	+		+
Ge-ST	+	+	+	+		+
Ge-SP	+	+	+	+		+
Sk(av)	+	+	+	+		
Ma1	+		+	+		+

Tab. 2 Hlavní krystalické fáze ve studovaných vzorcích bez upravované zrnitosti, určováno XRD.

Vzorek	Smektit	Kaolinit	Illit	Živce	Kalcit	Křemen
Ma2	+	+	+	+	+	+
Ma3	+	+	+		+	+
Dn1/1	+	+	+	+		+
Dn2/2	+	+	+	+		+
Dn2/3	+	+	+	+		+
Dn2/4	+	+	+	+		
Dn2/5	+	+	+	+		
Dn3/7	+	+	+	+		
Dn3/8	+	+	+	+		
Dn3/9	+	+	+	+		
Dn4/10	+	+	+	+		
Dn4/11	+	+	+	+		+
Dn4/12	+	+	+	+		+

#### 6.1.2 Rtg. fázová analýza jílové frakce

V jílové frakci (< 2 µm) 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. Křemen byl identifikován ve dvou vzorcích bentonitu Černý vrch a Krásný Dvůr. Zajímavostí je, že křemen byl detekován i ve vzorku z ložiska Černý vrch (Ce3), protože u tohoto vzorku nebyl křemen potvrzen v hrubé frakci. V žádném vzorku nebyly nalezeny zeolity charakteristické pro bentonity z Mediteránní oblasti (Christidis, 1998, Christidis a Scott, 1996). Výsledky z rtg. fázové analýzy jílové frakce jsou uvedeny v tab. 3 a v kompendiu Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.

Tab. 3 Rtg. fázová analýza jílové frakce bentonitů a sedimentárních montmorillonitických jílů

T Y' 1	Identifikované minerální fáze								
Lozisko	Smektit	Kaolinit	Illit	Živce	Křemen				
Rokle (Ro2)	+	+	+						
Nepomyšl (Ne1)	+								
Ložisko	Identifikované minerální fáze								
----------------------	-------------------------------	----------	-------	-------	--------	--	--	--	--
	Smektit	Kaolinit	Illit	Živce	Křemen				
Krásný Dvůr (KD1)	+	+	+		+				
Skalná (Sk(av))	+	+	+						
Maršov (Ma1)	+		+	+	+				
Dnešice (Dn3/9)	+	+	+						

# 6.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Kvalitativní mineralogické složení (tab. 4 a kompendium Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.) bylo získáno z výsledků z infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Ani v jediném případě se nepodařilo nalézt vulkanické sklo nebo jeho relikty.

Vzorek	Montmoril.	Illit	Kaolinit	Křemen	Kacit	$Fe_xO_y(OH)_z$
Ma 1	+	+	+	+	+	+
Ma 2	+	+	+	+	+	+
Ma 3	+	+	+	+	+	+
Ro 1	+	+			+	+
Ro 2	+	+				
Ro 3	+	+			+	+
Ro av.	+	+		+	+	
Ne 1	+	+			+	
Ne 2	+	+			+	
Ne 3	+	+			+	
KD 1	+	+			+	
Ce 1	+	+			+	+
Ce 2	+	+			+	+

Tab. 4 Minerální fáze identifikované na základě FTIR (KBr)

Vzorek	Montmoril.	Illit	Kaolinit	Křemen	Kacit	$Fe_xO_y(OH)_z$
Ce 3	+	+			+	+
St av.	+	+		+		+
Sk	+	+		+	+	+

# 6.3 Těžké minerály

Identifikace akcesorických těžkých minerálů byla provedena vizuálně v binokulární lupě, sporné nebo nejednoznačné minerály byly identifikovaný pomocí rtg. difrakce.

Vzorek	Obsah [obj. %]	Amfiboly	Biotit	Fluorit	Ilmenit	Olivín	Pyrit	Pyroxeny	Rutil/ anatas	Titanit	Turmalin	Zirkon
Ro1	0,006				+	+		+		+		+
Ro2	0,004				+	+		+		+		+
Ro3	0,504				+	+		+		+		+
Ro(av)	0,007				+			+	+	+		+
Ne1	0,062		+				+	+		+		
Ne2	0,224		+				+	+		+		
Ne3	0,104		+				+	+		+		
KD1	0,498						+		+		+	
Ce1	0,080	+		+				+	+			
Ce2	0,016	+		+				+	+			
Ce3	0,032	+	+	+				+	+			
St1	0,160	+					+	+	+			
St(av)	0,019	+							+			
Ma1	0,010	+	+	+			+	+	+		+	+
Ma2	0,010	+	+	+			+	+	+		+	+
Ma3	0,014	+	+	+			+	+	+		+	+
Sk(av)	0,028	+	+				+	+	+			+
Dn3/9	0,099	+	+		+		+		+	+		+

Tab. 5 Identifikované těžké akcesorické minerály ve studovaných vzorcích.

Identifivané těžké minerály jsou uvedeny v tab. 5 a v kompendiu Calson a Keto eds. (2006) – příloha e. Časté Ti bohaté akcesorické fáze odrážejí relativně vysoký obsah TiO<sub>2</sub> zjištěný v průběhu silikátových analýz (viz kapitola 6.6 silikátové analýzy). 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).

# 6.4 Výpočet semikvantitativního zastoupení jednotlivých fází

Výsledky obsahu hlavních komponent v hrubé frakci jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tab. 6 a v kompendiu Calson a Keto eds. (2006) (příloha e). V tab. 7 a práci Calson a Keto eds. (2006) (příloha e) jsou uvedeny obsahy hlavních komponent v jílové frakci.

		Ložisko									
Minerál. fáze	Rokle (Ro2)	Nepomyšl (Ne1)	Černý vrch (Ce3)	Krásný Dvůr (KD1)	Stránce (St(av))	Skalná (Sk(av))	Maršov (Ma2)	Dnešice (Dn 4/12)	Třebušice (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. 6 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází. Data byly vypočteny<br/>programem CQPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %.

Tab. 7 Semikvantitativní mineralogie hlavních minerálních fází v jílové frakci (< 2 μm). Data byly vypočteny programem CQPA. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních %.

		Ložiska										
Minerál. fáze	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	-					

# 6.5 Specifický povrch

Výsledky specifického povrchu a porózity uvedené v tab. 8 korelují s obsahem jílových minerálů ve studované surovině a zároveň s její zrnitostí.

Tab. 8 Výsledky specifického povrchu a mikroporozity studovaných vzorků. Data Ge SV, GE – ST a GE-SP byla převzata z práce Ryndové (2001). S<sub>BET</sub> je specifický povrch makro a mezopórů (> 2 nm), S<sub>micro</sub> o je specifický povrch mikropórů (< 2 nm), V<sub>micro</sub> je objem mikropórů, V<sub>mm</sub> je objem makro a mezopórů, n.s. je nestanoveno.

Vzorek	$S_{BET}[m^2/g]$	$S_{\text{micro}}[m^2/g]$	$V_{\text{micro}} [\text{mm}^3/\text{g}]$	$V_{mm} [mm^3/g]$
Ro1	95	185	66	45
Ro2	75	119	45	94
Ro3	101	204	72	75
Ro(av)	98	123	46	129
Ne1	75	113	43	114
Ne2	63	236	93	90
Ne3	78	137	52	86
Ce1	80	274	108	81
Ce2	82	217	85	52
Ce3	94	220	84	51
KD1	62	139	52	55
St(av)	82	173	66	79
Ma1	125	88	32	121
Ma2	112	87	32	107
Ma3	115	155	58	48
Ge-SV	120	115	n.s.	n.s.
Ge-ST	145	149	n.s.	n.s.
Ge-SP	94	178	n.s.	n.s.
Sk(av)	111	79	n.s.	118
Dn3/7	42	109	42	43
Dn3/8	67	134	52	84
Dn3/9	69	109	42	92
Dn4/10	66	102	40	92
Dn4/11	37	58	22	40
Dn4/12	35	44	16	37

Ze srovnání měřených dat s teoretickými daty (Morlog a Highley, 1991) vyplývá, že specifický povrch studovaných materiálů odpovídá absolutnímu specifickému povrchu illitu nebo směsi illitu a smektitu. Přičemž měření specifického povrchu reálných vzorků je ovlivněno dalšími faktory např. přítomností fází s nízkým specifickým povrchem (kaolinit, křemen, živce atd.).

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

## 6.6 Silikátové analýzy

Silikátové analýzy byly provedeny pouze na homogenizovaných vzorcích s neupravovanou zrnitostí a dále na jílové frakci (zrnitost pod 2 µm) získané z těchto vzorků. Výsledky silikátových analýz jsou uvedeny v tab. 9, tab. 10 a v práci Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.

Ge-Ge-Ge-Ne3 Vzorek Ro1 Ro3 KD1 Ce1 Ce2 Ce3 St1 Ro2 Ro(av) Ne1 Ne2 St(av) SV ST SP SiO<sub>2</sub> 50,90 33,16 33,71 45,72 37,88 43,40 44,03 48,19 54,15 49,08 51,47 56,62 52,32 50,96 53,46 50,62 2,64 3,26 3,32 3,67 4,71 3,93 2,52 2,91 4,94 3,36 4.49 5,65 3,56 1,00 1,10 TiO<sub>2</sub> 1,18 15,72 13,58 9,69 9,53 15,01 11,25 12,45 13,46 14,69 14,76 15,23 13,51 17,38 15,51 17,08 16,97  $Al_2O_3$ 11,03 9,37 9,57 14,66 10,31 13,37 11,71 12,56 8,10 12,65 10,17 11,50 13,88 8,08 9,55 10,25 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1,22 1,14 0,79 1,08 7,70 5,31 0,29 1,50 0,29 0,18 0,33 0,63 0,48 0,33 FeO n.s. n.s. MnO 0,18 0,16 0,18 0,23 0,16 0,18 0,16 0,02 0,03 0,17 0,30 n.s. 0,07 0,06 0,05 0,04 4,50 2,72 4,05 3,29 2,22 2,54 MgO 8,36 5,96 5,42 4,81 4,56 3,26 3,46 2,09 3,18 1,69 CaO 5,89 15,02 16,98 5,89 13,19 6,14 6,38 4,65 3,01 3,81 3,67 2,90 1,04 1,23 1,35 1,46 0,71 0,13 0,12 0,05 0,06 0,15 0,09 0,20 0,13 0.09 0,09 0,22 0,15 Na<sub>2</sub>O 0,11 0,13 0,12 0,69 0,85 0,59 0,59 0,50 0,67 0,94 3,25 2,73  $K_2O$ 0,42 0,61 0,68 0,65 0,80 0,60 2,15 0,87  $P_2O_5$ 0,65 0,60 0,62 0,68 0,69 0,59 0,72 0,43 0,78 0,61 0,82 0,69 0,36 0,15 0,10 0,04 0.03 0,02 0,02 0,04 0,02 0,08 0,09 < 0,01 0,01 0,07 < 0,05  $SO_3$ 0.01 0,01 0,01 < 0.05 0,90 12,80 11,68 8,93 8,67 7,99 1,52 1,99 1,48 0,21 0,49 0,40 0,36  $CO_2$ n.s. n.s. n.s. ΖZ 7,23 19,07 18,10 9,02 15,48 9,09 9,47 8,59 8,27 7,88 14,88 14,32 7,77 n.s. n.s. n.s.

Tab. 9 Výsledky silikátových analýz studovaných vzorků. Data z ložiska Skalná (GE-SV, GE-ST a GE-SP) byla převzata z práce Ryndové (2001). Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech, n.s. – nebylo stanoveno, ZZ – ztráta žíháním

Tab. 10 (pokračování) Výsledky silikátových analýz studovaných vzorků. Data z ložiska Skalná (GE-SV, GE-ST a GE-SP) byla převzata z práce Ryndové (2001). Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech, n.s. – nebylo stanoveno, ZZ – ztráta žíháním

Vzorek	Ma1	Ma2	Ma3	Sk(av)	Dn 1/1	Dn 2/2	Dn 2/3	Dn 2/4	Dn 2/5	Dn 3/7	Dn 3/8	Dn 3/9	Dn 4/10	Dn 4/11	Dn 4/12	Tr40
SiO <sub>2</sub>	54,04	53,57	54,03	53,03	69,18	47,76	49,37	56,29	51,32	62,86	47,78	46,67	50,02	67,38	61,36	52,31
TiO <sub>2</sub>	0,93	0,88	0,85	1,26	0,80	1,42	1,52	1,08	1,16	1,07	1,42	1,25	1,39	1,19	1,01	3,97
$Al_2O_3$	21,22	21,29	21,11	20,01	10,96	21,85	24,52	18,42	21,99	14,22	22,69	25,23	22,36	12,70	15,37	13,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,98	7,12	7,09	12,48	6,55	8,93	4,77	5,48	4,22	5,65	8,49	7,03	7,48	5,58	5,95	9,42
FeO	5,24	5,54	5,77	n.s.	0,72	0,24	0,31	0,77	0,96	0,45	0,12	0,19	0,18	0,29	0,44	1,32
MnO	0,03	0,03	0,03	0,044	0,09	0,02	0,01	0,07	0,04	0,10	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,15
MgO	3,56	3,68	3,84	2,05	0,89	1,47	1,33	1,28	1,17	1,39	1,37	1,27	1,46	1,08	1,66	4,09
CaO	0,71	0,72	0,72	0,82	0,67	0,69	0,48	0,66	0,69	1,06	0,68	0,67	0,68	0,69	0,75	3,62
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,10	0,08	0,12	1,06	0,08	0,11	0,79	0,49	1,19	0,07	0,05	0,08	0,20	1,16	0,11
K <sub>2</sub> O	1,96	2,16	2,20	1,67	1,31	0,86	1,18	1,68	1,44	2,10	1,45	1,38	1,95	0,67	1,54	0,87
$P_2O_5$	0,16	0,18	0,17	0,37	0,12	0,02	0,01	0,04	0,05	0,04	0,12	0,08	0,11	0,09	0,08	0,59
$H_2O^-$	n.s.	n.s.	n.s.	0,12	1,82	5,70	5,34	3,98	4,02	3,64	5,28	4,92	4,32	3,76	4,20	n.s.
$H_2O^+$	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	3,28	10,21	8,96	7,12	7,69	3,96	9,22	10,35	8,15	5,69	5,18	n.s.
SO <sub>3</sub>	0,17	0,12	1,16	n.s.	<0,05	< 0,05	<0,05	0,40	0,34	<0,05	< 0,05	0,06	< 0,05	<0,05	0,19	0,03
CO <sub>2</sub>	0,11	0,13	0,14	n.s.	2,06	0,33	1,62	1,53	3,92	1,73	0,67	0,36	1,27	0,20	0,62	1,48
ZZ	9,10	8,99	8,75	7,55	n.s.	n.s.	n.s.	8,01								

Tab. 11 Výsledky silikátových analýz jílové frakce (zrnitost pod 2 μm) studovaných vzorků. Výsledky jsou uvedeny v hmotnostních procentech, ZZ – ztráta žíháním

Vzorek	Ro(av)	Ne1	Ce2	KD1	St(av)	Ma1	Sk(av)
SiO <sub>2</sub>	48,33	35,61	54,89	45,11	51,97	53,26	52,09
TiO <sub>2</sub>	5,23	4,51	3,23	3,99	3,02	0,86	1,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,03	13,35	18,64	16,75	16,65	22,00	18,54
$Fe_2O_3$ tot.	14,23	13,09	8,54	11,97	13,45	7,53	13,39
MnO	0,07	0,15	0,02	0,02	0,09	0,03	0,05
MgO	2,66	6,25	3,18	3,57	2,32	2,81	2,39
CaO	2,27	15,17	0,65	4,21	1,15	0,64	0,94
Na <sub>2</sub> O	0,21	0,11	0,05	0,18	0,21	0,09	0,10
K <sub>2</sub> O	0,56	0,63	0,72	0,54	0,68	3,73	1,60
$P_2O_5$	0,64	0,57	0,49	0,68	0,81	0,18	0,28
SO <sub>3</sub>	0,11	0,01	0,07	0,03	0,03	0,12	0,16
ZZ	9,45	17,57	8,23	8,98	8,65	7,96	8,58

Zajímavým výsledkem (viz tab. 10) je velmi vysoký obsah  $Fe_2O_3$ , který se pohybuje od 7 – 14 hm. % v jílové frakci. Nižší, ale stále signifikantní je obsah  $Fe_2O_3$  (od 5 – 10 hm. %) v celkových vzorcích sedimentárních smektitem bohatých jílů. 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).

## 6.7 Kationtová výměnná kapacita

Zjištěná kationtová výměnná kapacita v rozsahu 35-90 meqv/100 g ukazuje na jílový materiál, který ma vysoký obsah smektitu. Obdobné výsledky byly obdrženy pro mnoho rozdílných typů smektitem bohatých hornin (Christidis a Scott, 1996) z různých částí světa. Absolutní hodnota CEC je jen těžko srovnatelná s publikovanými daty vzhledem k různé použité metodice (Calson a Keto, 2006, Mokrejš, 2004), trendy křivek ale zůstávají stejné.

Výsledky kationtové výměnné kapacity jsou prezentovány v tab. 11 a díle Calson a Keto eds. (2006) – příloha e.

Vzorek	$M^+$	M <sup>++</sup>	Σ
Ro1	41,47	26,80	68,27
Ro2	44,52	24,34	68,86
Ro3	33,29	19,83	53,12
Ro(av)	16,02	30,94	40,96
Ne1	49,92	24,63	74,55
Ne2	49,59	24,58	74,17
Ne3	52,96	26,48	79,44
Ce1	47,75	23,88	71,63
Ce2	39,19	24,97	64,16
Ce3	40,95	24,72	65,67
KD1	43,54	15,75	59,29
St1	50,47	27,26	77,73
St(av)	24,79	40,28	65,07
Ma1	38,05	18,69	56,74
Ma2	38,98	18,89	57,87
Ma3	38,44	18,88	57,32
Ge-SV	44,90	33,00	77,90
Ge-ST	43,70	32,95	76,65

Tab. 12 Kationtová výměnná kapacita M<sup>+</sup> kationtů (stanoveno sorpcí Cs<sup>+</sup>) a M<sup>++</sup> kationtů (stanovených sorpcí Ca<sup>2+</sup> a Mg<sup>2+</sup>). Hodnoty jsou přepočteny na meqv/100 g. Data pro GE-SV, GE-ST a GE-SP jsou převzata z práce Ryndové, 2001.

Vzorek	$M^+$	M <sup>++</sup>	Σ
Ge-SP	53,70	35,05	88,75
Sk(av)	13,23	25,28	38,51
Dn3/8	13,54	24,32	37,86
Dn3/9	17,77	28,38	46,15
Dn4/10	24,87	25,71	50,58
Dn4/11	13,06	22,10	35,16
Dn4/12	15,49	24,21	39,70

Na vysokých hodnotách CEC se podílejí také zeolity (Christidis, 1998; Christidis a Scott, 1996), které se však v českých bentonitech a montmorillonitických jílech vyskytují pouze ve stopovém množství.

# 6.8 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. Výsledky z granulometrie jsou uvedeny v tab. 12, v práci Calson a Keto eds. (2006) – příloha e a na obr. 5.

Vzorek	< 0,002 [mm]	0,002-0,063 [mm]
Ro1	74,1	17,7
Ro2	52,9	38,5
Ro3	70,0	21,9
Ro(av)	25,0	24,8
Ne1	78,3	14,7
Ne2	74,8	17,9
Ne3	70,0	22,5
Ce1	80,0	12,9
Ce2	77,1	15,0
Ce3	67,3	24,5
KD1	72,8	20,2
St1	69,9	22,1
St(av)	29,4	15,8
Ma1	63,8	28,4

*Tab. 13 Zrnitostní analýza obsahu pelitické (< 0,002 mm) a aleuritické frakce (0,002-0,063 mm) ve studovaných vzorcích* 

Vzorek	< 0,002 [mm]	0,002-0,063 [mm]
Ma2	65,0	26,0
Ma3	73,2	19,8
Sk(av)	29,9	34,9
Dn3/7	31,2	44,2
Dn3/8	28,1	35,1
Dn3/9	23,0	50,2
Dn4/10	36,3	42,5
Dn4/11	28,9	42,3
Dn4/12	26,4	38,1
Dn(av)	32,3	39,7



Obr. 5. Kumulativní zrnitostní křivka studovaných vzorků

# 6.9 Vodorozpustné soli

# Stanovení aniontů a kationtů iontovou chromatografií:

Stanovené koncentrace vodorozpustných solí (tab. 13 a Calson a Keto eds. (2006) – příloha e) 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 (obr. 6). Vysoká koncentrace  $SO_4^{2-}$  ve vzorku z Dnešic (Dn3/9) odráží zvýšený obsah již z části alterovaných pyritů ve vzorku jílu.

Vzorek	$\mathbf{K}^{+}$	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{NH_4^+}$	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$	CI.	F <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> -	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>
Ro1	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Ro2	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ro3	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Ro(av)	0,01	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ne1	0,00	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Ne2	0,01	0,00	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Ne3	0,01	0,01	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
KD1	0,00	0,01	0,00	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Ce1	0,04	0,01	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01
Ce2	0,04	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Ce3	0,04	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
St1	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
St(av)	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ma1	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ma2	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ma3	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
Sk(av)	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Dn3/9	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03

Tab. 14 Obsah vodorozpustných solí stanovených iontovou chromatografií. Obsah je uveden v hm. %



*Obr. 6. Obsah Ca*<sup>2+</sup> [hm. %] v jílových materiálech studovaných ložisek

# 6.10 Laboratorní stanovení gama aktivity

Všechny naměřené vzorky vykazují relativně nízké obsahy U, Th a K (tab. 14, obr. 7, obr. 8 a práce Calson a Keto eds. (2006) – příloha e), což odpovídá jejich genezi (alterované efuziva). Jedinou výjimkou jsou vzorky jílů z ložiska Maršov a Skalná. Tento materiál je relativně nabohacen 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 (vzorek byl v souboru měřených vzorků označen jako Ma – aplit).

Vzorek	U [ppm]	Th [ppm]	eU (Ra) [ppm]	K [%]
Ma 1	1,9	8,4	1,2	3,1
Ma 2	1,9	8,3	1,3	3,3
Ma 3	1,8	8,2	1,1	3,0
Ma "aplit"	2,3	14,8	1,2	0,8
Ro 1	1,5	6,6	0,6	0,8
Ro 2	1,7	6,3	0,2	0,6
Ro 3	1,8	5,3	0,7	0,5
Ne 1	1,1	5,3	0,6	0,4
Ne 2	1,0	4,9	0,6	0,6
Ne 3	0,0	5,8	0,8	0,6
KD 1	1,9	8,9	2,4	0,9
Ce 1	4,0	5,6	3,2	0,6
Ce 2	2,5	4,4	1,6	0,4
Ce 3	0,2	5,5	1,0	0,6
St	2,1	6,7	1,2	0,6
Tr 11,6	1,7	6,5	1,1	0,7

Tab. 15 Výsledky laboratorní gama spektrometrie studovaných jílových materiálů

Vzorek	U [ppm]	Th [ppm]	eU (Ra) [ppm]	K [%]
Tr 22,7	1,9	6,5	1,2	0,7
Tr 31,2	2,0	7,2	1,2	0,7
Tr 41,5	2,7	8,0	1,3	0,9
Sk	9,8	14,2	5,3	1,6



Obr. 7. Graf závislosti obsahu K na Th pro jednotlivé studované lokality



Obr. 8. Graf závislosti obsahu U na Th pro jednotlivé studované lokality

# 7. Výzkum podmínek vzniku studovaných bentonitů (stabilní izotopy)

## 7.1 Separace, úprava vzorků a analytické metody

Obsah smektitu u většiny studovaných vzorků českých bentonitů a montmorillonitických jílů přesahoval 65 %. Stabilní izotopy byly měřeny na frakci < 1 $\mu$ 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 SiO<sub>2</sub>. Chemické čištění vzorků, které bylo použito, neovlivňuje izotopické složení studovaných smektitů (Jioneck, 1995 a Bird a Longstaffe, 1992).

Čisté smektity byly ve vakuu zahřívány na teplotu 180 °C po dobu 8 hodin, aby byla odstraněna mezivrstevní voda. Vzorky byly následně upravovány metodou podle Aspreye (1976) a Taylora a Epsteina (1961).

Pro přípravu vzorku k analýze vodíkového izotopického poměru bylo využito indukční pece. Smektity byly zahřívány ve vakuu na teplotu ~ 1300 °C, aby došlo k uvolnění strukturně vázané vody (Godfrey, 1962). Zbytková voda byla redukována na vodík procesem, který uvádí Bigleisen et al. (1952).

Analýzy byly prováděny na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT s přesností měření  $\pm 0,2$  °/<sub>00</sub> pro  $\delta^{18}$ O a  $\pm 1,0$  °/<sub>00</sub> pro  $\delta$ D. Měření bylo provedeno v Laboratoire de Minéralogie – Cristallographie v Paříži.

Na materiálu z každého ložiska byla prováděna tři měření, aby byla potvrzena správnost stanovení.

#### 7.2 Interpretace izotopových dat

Nově vznikající jílové minerály jsou přednostně obohacovány <sup>18</sup>O. Frakcionace vodíkových izotopů mezi jílovými minerály a vodou je založena na principu, že lehčí izotop vstupuje preferenčně do nově vznikajícího minerálu. Izotopová frakcionace mezi jílovými minerály a vodou v izotopové rovnováze je vždy funkcí teploty. Změny v izotopickém složení jsou zanedbatelné obzvláště, když lze předpokládat velké objemy proudící vody během raného stádia alterace (Yeh a Savin, 1977).

 $\delta^{18}$ O a  $\delta$ D pro různé smektity jsou prezentovány v tab. 15, na obr. 9 a v práci Calson a Keto eds. (2006) – příloha e. Izotopické poměry kyslíku a vodíku jsou vztaženy relativně ke standardu SMOW (Standard Mean Ocean Water).



Obr. 9. Izotopické složení smektitů z bentonitů a sedimentárních jílů

Vzorek	δ <sup>18</sup> O SMOW ( <sup>°</sup> / <sub>00</sub> )	$\delta D SMOW (^{o}/_{oo})$
	Bentonity	
Ro	+18,1	-51,9
Ro	+17,9	-51,9
Ro	+18,2	-52,0
Ce	+18,3	-44,2
Ce	+18,0	-44,1
Ce	+18,5	-44,0
KD	+17,5	-62,8
KD	+17,4	-62,7
KD	+17,8	-63,0
Ne	+17,7	-65,1

Tab. 16 Izotopické složení vybraných českých smektitů

Vzorek	$\delta^{18}$ O SMOW ( $^{\circ}/_{oo}$ )	$\delta$ D SMOW ( $^{\circ}/_{00}$ )					
Bentonity							
Ne	+18,1	-64,9					
Ne	+18,1	-64,8					
St	+18,5	-60,0					
St	+18,2	-59,8					
St	+18,6	-60,1					
Sedimentární montmorillonitické jíly							
Sk	+24,0	-73,0					
Sk	+23,9	-73,4					
Sk	+24,0	-73,4					
Dn	+24,8	-79,9					
Dn	+24,9	-80,0					
Dn	+24,8	-80,1					
Jíly nejasného původu							
Ma	+21,7	-67,1					
Ma	+21,9	-67,4					
Ma	+21,6	-67,2					

Hodnoty  $\delta^{18}$ O českých smektitů se pohybovaly od + 17,4 do + 24,9 a hodnoty  $\delta$  D od - 80,1 do - 44,1 °/<sub>00</sub> SMOW.

Stanovením izotopického složení smektitických jílů lze určit teplotu jejich vzniku a charakterizovat složení a původ formačních vod. Předpokladem ale je, aby si minerály zachovaly stejné izotopické složení, které získaly během svého vzniku. V přírodních systémech je za nízkých teplot výměna strukturně vázaného kyslíku a vodíku v jílech velmi pomalá (Jioneck, 1995 a Sheppard a Gilg, 1996).

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).

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

 Meteorická voda s průměrným izotopickým složením blízko k meteorické linii vod. Voda z geotermálního zdroje vzniklá Rayleigho destilací mořské vody doprovázené částečnou reekvilibrací s lávou. Průměrné hodnoty δ <sup>18</sup>O a δ D těchto vod jsou + 3 ‰ až + 1 ‰ (Mattoni Co., nepublikovaná data).

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  $\delta^{18}$ 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  $\delta$  <sup>18</sup>O kolem 12 ‰ (Kolaříková a Hanus, 2008 – příloha d, Kolaříková a Hanus (2003).

Vzorek	Ca/Mg montmorillonit Nontronit						
Bentonit							
Ro	+	-					
Ne	+	-					
KD	+	-					
Ce	+	-					
St	+	-					
Sed	limentární montmorillonitické jíl	y					
Dn	+	-					
Sk	-	+					
	Jíly nejasného původu						
Ma	+	-					

Tab. 17 Zastoupení smektitů v bentonitech a sedimentárních jílech (frakce  $< 2 \mu m$ )

Izotopické složení mohou zásadně ovlivnit dva hlavní faktory (Decher et al., 1996):

 Podle Savina a Lee (1988) může přítomnost Al (Fe) v tetraedrické pozici ve struktuře smektitu silně ovlivnit izotopovou frakcionaci. Smektit, který neobsahuje Fe, by měl v porovnání s nontronitem vykazovat rozdíly v hodnotách  $\delta^{18}$ O kolem 5 °/<sub>00</sub>. Variabilita chemického složení studovaných smektitů je velmi nízká (tab. 9), nontronit byl identifikován pouze v jednom vzorku (ložisko Skalná). Mineralogické složení českých smektitů by tedy nemělo mít výraznější vliv na izotopické složení.

2. Teplota významně ovlivňuje izotopické složení dešťové vody. Pokles teploty o 1 °C způsobí pokles v hodnotách  $\delta^{18}$ O o 0,7 °/<sub>00</sub> a o 5,6 °/<sub>00</sub> u hodnot  $\delta$ D (Dansgaard, 1964).

Na vzniku bentonitů (materiál z ložisek Černý vrch, Rokle, Stránce, Krásný Dvůr a Nepomyšl) se podílely formační roztoky, jejichž teplota se pohybovala v rozmezí  $35 \text{ }^{\circ}\text{C} - 55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ložiska sedimentárních montmorillonitických jílů (Skalná a Dnešice) vznikla za mnohem nižších teplot (< 20  $^{\circ}\text{C}$ ). Na rozhraní obou genetických typů stojí ložisko Maršov.

# 8. 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). Dosud se měření vodní sorpce (voda byla ve stavu kapalném) provádělo na syntetických zeolitech zejm. klinoptiolitu (Bogoslovskaya, 1987, Hunger, 1997, Siriwardana, 2003 a další).

Měření teplotně programovatelné desorpce (TPD) tak, jak je v práci Hanus et al., (2005) – příloha a a v práci Calson a Keto eds. (2006) – příloha e popsáno, nebylo dosud aplikováno na přírodních ani syntetických bobtnavých materiálech jakými jsou bentonity či montmorillonitické jíly.

Veškerá měření proběhla na Ústavu fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky pod vedením Dr. L. Brabce.

## 8.1 Popis vzorků a předexperimentální úprava

U měřených vzorků nebyla upravována zrnitost, pouze byly odstraněny částice větší než 5,0 mm (vyschlé kusy jílu, které se po saturaci vodou samovolně po čase rozpadnou), neboť U-trubice, do níž se vzorek pro měření vkládá, má průměr 5,0 mm.

Vzorky byly předsušeny v sušárně při 40 °C po dobu tří dnů.

#### **8.2 Popis aparatury**

Schéma aparatury je znázorněno na obr. 10. Vzorek (1) byl umístěn na hruboporézní fritě (2) v U-trubici o průměru 5 mm a 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 – příloha a).

#### 8.3 Popis měření

První fází měření byl TPD experiment, při němž došlo k odstraňování vody ze vzorku dusíkem o průtoku 40 ml/min. U-trubice byla přitom umístěna ve vertikální elektrické odporové peci, zahřívané v teplotním programu: ohřev 2 °C /min na teplotu 115 °C, udržování této teploty 12 h. Po vyjmutí U-trubice se vzorkem z pece došlo ke spontánnímu chlazení na teplotu 30 °C.

Druhá fáze měření spočívala ve vložení U-trubice do vodního termostatu, nastaveného na konstantní teplotu 30 °C. Přepnutím čtyřcestného ventilu (6) byl proud suchého dusíku

zaměněn za proud dusíku syceného vodní parou z probublávačky (7) termostatované na 20 °C. Absolutní vlhkost syceného dusíku se pohybovala kolem 15 g/m<sup>3</sup> v závislosti na teplotě místnosti. Průtok syceného dusíku (rovněž 40 ml/min) byl kontrolován bublinkovým průtokoměrem. Absolutní vlhkost byla měřena hygrometrem - SMART HG-121 (Sensorika) (8) a zaznamenávána v intervalech 15 s doplňkovým softwarem hygrometru v PC. 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 (KM-6, LOMO) vizuálně odečítala poloha ukazatele výšky vrstvy na studovaném vzorku (Hanus et al., 2005 – příloha a).



*Obr.* 10. Schéma aparatury: vzorek (1), frita (2), mřížka (3), kovová tyčinka (4), katetometr (5), čtyřcestný ventil (6), probublávačka (7), hygrometr (8)

## 8.4 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 Fi se rovná výstupní rychlosti Fe, tj. Fi = Fe = F. Pak hmotnost vody desorbované ( $m_D$ ) a vody absorbované ( $m_A$ ) získáme z těchto vztahů (Hanus et al, 2005 – příloha a):

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

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

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

## 8.5 Výsledky a diskuse

#### Dilatační křivky

Dilatace vrstvy je důsledkem sorpce vody do mezivrství jílových minerálů (pouze u minerálů skupiny smektitů, illit ani kaolinit resp. jeho polytypy nejsou schopny do svého mezivrství přijímat vodu). Dilatace jednotlivých úseků vrstvy narůstá do okamžiku, kdy je každý úsek rovnovážně nasycen vodou. Na obr. 11 jsou zobrazeny dilatační křivky bentonitů z ložisek Krásný Dvůr, Rokle, Nepomyšl, Černý vrch, Třebušice a Stránce. Výsledky z ložisek montmorillonitických jílů Maršov a Skalná jsou uvedeny na obr. 12. Jednotlivé hodnoty dilatací jsou uvedeny v tab. 17. 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 velice nízká dilatace (0,94 %  $\Delta$ L/L). Tato odlehlá hodnota by mohla být způsobena např. přítomností smíšených struktur, nehomogenitou vzorku, popř. rozdílnou zrnitostní distribucí jednotlivých frakcí.



*Obr. 11. Dilatační křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice - Tr, Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD).* 



*Obr. 12. Dilatační křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů (ložiska: Skalná – Sk, Maršov – Ma)* 

Tab. 18 Jednotlivé hodnoty dílataci z měřených ložise	h ložisek	iých	měřen	itací z	dila	hodnoty	é.	Iednotlivé	18	Tab.
---	-----------	------	-------	---------	------	---------	----	------------	----	------

Lokality	Dilatace [% $\Delta L/L$ ]
Krásný Dvůr	0,94
Rokle	2,38
Nepomyšl	1,44
Černý vrch	1,88
Třebušice	1,80
Stránce	3,26
Maršov	1,05
Skalná	1,2

#### 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 (viz obr. 13), 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 (viz obr. 14). Hodnoty časových maxim jsou uvedeny v tab. 18. Odlehlou hodnotou je vzorek z ložiska Krásný Dvůr (21,55 min.). Odlehlost je pravděpodobně způsobena, stejně jako při dilatačních měřeních např. přítomností smíšených struktur, nehomogenitou vzorku, popř. rozdílnou zrnitostní distribucí jednotlivých frakcí.



*Obr. 13. Desorpční křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice - Tr, Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD).* 



Obr. 14. Desorpční křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů (ložiska: Skalná – Sk, Maršov – Ma)

Lokality	Hodnoty časových maxim [min]
Krásný Dvůr	21,55
Rokle	51,57
Nepomyšl	43,55
Černý vrch	41,32
Třebušice	51,32
Stránce	40,85
Maršov	22,77
Skalná	34,29

Tab. 19 Hodnoty časových maxim sorpce jednotlivých ložisek

#### Absorpční (průnikové) křivky

Příklady průnikových křivek na ložích s montmorillonitickým materiálem temperovaným na 30 °C jsou uvedeny na obr. 15 a 16. 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. Jednotlivé hodnoty absorbované vody pro měřené lokality jsou uvedeny v tab. 19.



Obr. 15. Absorpční křivky bentonitů (ložiska: Černý vrch - Ce, Nepomyšl - Ne, Třebušice - Tr, Rokle - Ro, Stránce - St a Krásný Dvůr - KD).



*Obr. 16. Absorpční křivky smektitem bohatých sedimentárních jílů (ložiska: Skalná – Sk, Maršov – Ma)* 

Tab. 20 Jednotlivé hodnoty absorbované vody z měřených ložisek

Lokality	Absorbovaná voda [mg]
Krásný dvůr	44,8
Rokle	60,3
Nepomyšl	64,0
Černý vrch	42,1
Třebušice	59,3
Stránce	56,4
Maršov	53,0
Skalná	38,0

#### 8.6 Interpretace experimentálních dat

Pro relevantnost výsledků získaných touto metodou 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 – příloha c). Naměřené hodnoty byly korelovány s ostatními parametry – jako např. mineralogické složení, kationtová výměnná kapacita, specifický povrch mikro a makropórů (tab. 20). Nejlepší korelaci vykazuje dilatace s obsahem smektitové složky ve studovaném materiálu. Na obr. 17 je pro porovnání vynesena dilatace vs. obsah smektitu a swell index (SI) vs. obsah smektitu. Swell indexy (Pacovský et al., 2004) byly měřeny na všech studovaných českých jílech a srovnány se standardem MX 80.

Obsah smektituCECSwell indexDesorpce0,580,790,71Dilatace0,920,920,94Absorpce0,760,700,69

Tab. 21 Korelace mezi jednotlivými měřenými veličinami



Obr. 17. Korelace bobtnacích charakteristik (SI a dilatace) s obsahem smektitu

# 9. 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  $S_{BET}$  a  $S_{micro}$
- 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. 21). Bentonity z tohoto ložiska vykazují vysoký obsah smektitové komponenty, vysokou hodnotu swell indexu a specifického povrchu  $S_{micro}$ . I přes vysoký podíl montmorillonitu byla zjištěna nižší kationtová výměnná kapacita než např. u ložiska Nepomyšl.

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
St av	78	65,07	2,27	82	173
Tr 40	72	nestanoveno	2,16	nestanoveno	nestanoveno
Sk	55	38,51	2,00	111	79

Tab. 22 Přehled základních měřených fyzikálně chemických parametrů

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

V běžné inženýrsko-geologické praxi se rozsáhle studuje sorpce vody na jílové materiály sloužící jako injektážní a tamponážní směsi. Sorpce vodní páry byly detailněji popsány pouze u syntetických zeolitů a FeO(OH)<sub>x</sub> oxohydroxidů. 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.

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

- 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.

68

## 10. Použitá literatura

- [1] Anttilla P., Ahokas H., Front K., Hinkkanen H., Johansson E., Paulamäki S., Riekkola R., Saari J., Saksa B., Snellman M., Wikström L. a Öhberg A. (1999): Final disposal of spent nuclear fuel in finish bedrock – Olkiluoto site report, POSIVA 99–10.
- [2] Arcos D., Bruno J., Chapman N., Hernán P., Linares J. a Pérez del Villar L. (1999): Bentonites from Cabo de Gata (Almería, Spain), as natural analogues, Synthesis Document and Preliminary Results of the BARRA project. – MS., ENRESA.
- [3] Asprey L. B. (1976): The preparation of very pure fluorine gas. J. Fluorine Chem. 7, 359 361.
- [4] Behrenz P. a Hannerz K. (1978): Criticality in Spent Fuel Repository in Wet Crystalline Rock. – KBS Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- [5] Bigleisen J., Perlman M. L. a Prosser H. C. (1952): Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. – Anal. Chem. 24, 1356 – 1357.
- [6] Bird M. I. a Longstaffe F. J. (1992): Oxygen-isotope systematics in a multiphase weathering system in Haiti. – Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 2831 – 2838.
- [7]Bogoslovskaya N. S., Ustinova E. A. a Seballo A. A., (1987): Dynamics of water desorption from a zeolite by a heated stream of inert gas. – Journal of Applied Chemistry of the USSR, 60, 12, 2479 – 2483.
- [8] Brunauer S., Emmett P. H. a Teller E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. – J. Am. Chem. Soc., 60, 309 – 324.
- [9] 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.
- [10] Buckley L. P., Arbique G. M., Tosello N. B. a Woods B. L. (1983): Evaluation of Backfill Materials for a Shalow – Depth Repository. Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-9337, Chalk River.
- [11] Caballero E., Reyes E., Huertas F., Linares J. a Puzzuoli A. (1991): Early stage smectite from pyroclastic rocks of Almería (Spain). – Chem. Geol. 89, 353 – 358.
- [12] Caballero E., Reyes E., Linares J. a Huertas F. (1985): Hydrothermal solution related to bentonite genesis, Cabo de Gata region, Almería, SE Spain. – Miner. Petrogr. Acta. 29 – A: 187 – 196.

- [13] 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.
- [14] Calson L. a Keto P. eds. Přikryl R., Kolaříková I., Hanus R., Vejsada J., Brabec L. Kuula-Väisänem P., Karnland O. a Pacovský J. (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays, Summary Report on Czech Montmorillonitic Clays Working Report. POSIVA OY, Olkiluoto.
- [15] Čech F. a Krutský J. (1990): Vysoké Třebušice bentonit. MS, Geoindustria GMS, Proboštov.
- [16] Dansgaard W. (1964): Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436 468.
- [17] 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.
- [18] Dietrich V., Nuesch R. a Balanti D. (1992): The origin of the Milos bentonite deposits. –
   Abstr. 6<sup>th</sup> Congr. Geol. Soc. Greece, 31 33.
- [19] Dubinin M. M. (1967): Adsorption in micropores. J. Coll. Interface Sci., 23, 487.
- [20] Dunoyer de Segognac G. (1970): The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a rewiew. Sedimentology 15, 281 346.
- [21] Elliot W., Aronson J., Matisoff G. a Gautier D. (1991): Kinetics of the smectite to illite transformation in the Dovetr basin: clay mineral, K-Ar data and mathematical model results. – American Association of Petroleum Geologists Bulletin 75, 436 – 462.
- [22] 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.
- [23] Farmer V. C. (1974): The Infra-Red Spectra of Minerals. Mineralogical Society, London.
- [24] Franče J. (1985): Geologie ložisek bentonitu ve východní části Doupovských hor, metodika jejich průzkumu a prognóz. – Kandidátská disertační práce, MS, PřF UK, Praha.
- [25] Franče J. (1992): Bentonity ve východní části Doupovských hor. Sborník geol. věd, Ložisk. geol., minerál., 30, 43 – 90. Praha.

- [26] Fulka J. a Fulková J. (1996): Závěrečná zpráva geotechnického a hydrogeologického průzkumu Nepomyšl – otvírka lomu, číslo úkolu 95029. – INGEP, Karlovy Vary.
- [27] 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.
- [28] Green Kelly R. (1953 a): Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. Clay Minerals Bulletin, 2, 52 – 56.
- [29] Green Kelly R. (1953 b): The identification of montmorillonoids. Journal of Soil Science, 4, 233 – 237.
- [30] Grim R. E. a Kulbicky G. (1961): Montmorillonite: High temperature reaction and clasification. – Am. Min. 46, 1329 – 1369.
- [31] Grunerem J. W. (1934): The structure of vermiculite and their collapse by dehydratation.Am. Min., 19,557 575.
- [32] Hanus, R., Kolaříková, I., Brabec, L., Kočiřík, M., Přikryl, R., Jelínek, E. a Zikánová, A. (2005): Simultánní měření dilatace a sorpce na přírodních materiálech bohatých montmorillonitem. Chemické listy, 99, 246 – 249.
- [33] Hanus, R., Kolaříková, I. a Přikryl, 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.
- [34] Harben P. W. a Kužvart M. (1996): A Global Geology, Industrial Minerals. Industrial Minerals Information Ltd. Metal Bulletin PLC, London.
- [35] Herbert H. J. a Kasbohm J. (2004): Mineralogical behaviour of bentronites in open and closed systems. Final Proc. Int. Conf. Stability and buffering capacity of the geoshere for long-term isolation for radioactive waste, application to argillaceous media. OECD NEA, Braunschweig, 179 – 182.
- [36] Herbert H. J. a Kasbohm J. (2007): Alteration of montmorillonites in saline solutions. –
   Clays in natural and engineered barriers for Radioactive waste confinement,
   Nagra, Ondraf, SKB, Lille, 163 164.
- [37] Herbert H. J., Kasbohm J., Moog H. C. a Henning K. H. (2004): Long-term behaviour of the Wyoming bentonite MX-80 in high saline solutions. – Applied Clay Science 26, 275 – 291.

- [38] Hower J., Eslinger E. V., Hower M. E. a Perry E. A. (1976): Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment. Mineralogical and chemical evidence.
   Geol. Soc. Am. Bull., 87, 725 737.
- [39] Hunger B., Matysik S., Heuchel M., Geidel E., Toufar H. (1997): Adsorption of water on zeolites of different types. – Journal of Thermal Analysis, 49, 1, 553 – 565.
- [40] Chapman N. A. a Sargent F. P. (1984): The Geochemistry of Hight Level Waste Disposal in Granitic Rocks. – Atomic Energy of Canada Limited Report, AECL-8361, Pinawa.
- [41] Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J. a Stráník Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – Academia, Praha.
- [42] Christidis G. E. (1998): Physical and chemical properties of some bentonite deposits of Kimolos Island, Greece. – Applied Clay Science, 13, 79 – 98.
- [43] 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.
- [44] Chvátal P., Bartoš J. a Popelka M. (2002): Výpočet zásob bentonitů na ložisku Braňany –
   Černý vrch. MS, Keramost, Most.
- [45] Jioneck M. (1995): Vorschriften f
  ür die Probenahme f
  ür die Isotopenanalyse. MS. Geological Survey, Marktredwitz.
- [46] Kamei G., Mitsui M. S., Futakuchi K., Hashimoto S. a Sakuramoto Y. (2005): Kinetics of long-term illitization of montmorillonite – a natural analogue of thermal alteration of bentonite in the radioactive waste disposal system. – Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66, 2 – 4, 612 – 614.
- [47] Kamei G., Oda O., Mitsui S, Shibata M. a Shinozaki T. (1999): Fe(II)–Na ion exchange at interlayers of smectite: adsorption–desorption experiments and a natural analogue –Engineering Geology, 54, 1 – 2, 15 – 20.
- [48] Kasbohm J., Herbert H., J. a Henning K. (2002): Long-time stability of montmorillonite in high saline solutions. – In Final Proc. of the Clay Microstructures, Lund, Sweden 1 – 6.
- [49] Kapitán J., Vacek J. Dech F. a Čtyroký V (1969): Stránce Závěrečná zpráva úkolu. Surovina křemenec, bentonit. – MS Geoindustria, Praha.
- [50] Klika Z. a Weiss Z. (1993): CQPA, Program for Chemical Quantitative Phase Analysis, Central Analytical Laboratory. – Technical University of Mining and Metallurgy, Ostrava.
- [51] Kolaříková I., Adamcová J. a Přikryl R. (in review): mineralogical changes in bentonite barrier within MOCK-UP-CZ experiment. – Appl. Clay Science
- [52] Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Simultaneous measurement of expansion and water humidity sorption on montmorillonitic clays. GeoProc.
- [53] Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). – Chemie der Erde – Geochemistry, 68, 1, 61 – 68.
- [54] Kolaříková, I., Přikryl, R., Hanus, R. a Jelínek, E. (2005): Thermal loading of smectite rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. Applied Clay Science, 29, 3 4, 215 223, Elsevier.
- [55] Kolaříková I. a Hanus R. (2003): Bentonites from Ishirini (Libya) as natural analogues. Final Proc., Int. Conf. T-H-M-C coupled processes in geosystems: Fundaments, modelling, experiments and applications, Stockholm, 13 – 15.
- [56] Koutský J., Mazancová M., Pechová J., Šindelář J. a Svoboda Z. (1968): Skalná.
  Surovina: GE jíly, stav ke dni 19. 12. 1967. MS, Geoindustria, Praha.
- [57] Kužvart M., Čtyroký V., Fabík M., Franče J., Gabriel M., Grünnerová E., Grym V., Hošlar O., Hejtmánek D., Klement K., Kopecký L., Kovařík J., Kouřimský J., Krejčíř M., Krutský N., Kruťa T., Křelina B., Kvaček M., Květoň P., Macoun J., Mátl V., Mrázek I., Novák F., Polášek S., Procházka J., Reichmann F., Rybařík V., Ryšavý P., Švenek J., Tichý L., Voda O., Vohanka L., Voldán J. a Žůrek V. (1983): Ložiska nerudních surovin ČSR. – Universita Karlova, Praha.
- [58] Kužvart M., Bárta J., Belej C., Brunnerová Z., Bufka J., Duda J., Fengl M., Haberta P. Hájek M., Harazim S., Hrubeš J., Chrt P., Chvátal P., Jetel J., Jeriová J., Jiránek J., Jurák J., Kadounová Z., Kalný M., Kouřimský J., Kovařík J., Kraus I., Krečíř M., Krutský J., Krutský N., Křelina B., Kříbek B., Malecha A., Marek M., Mátl D., Matýsek D., Mrázek I., Nedomlel A., Nesrovnal J., Nosek P., Pavlík J., Procházka J. (Brno), Procházka J. (Praha), Přikryl R., Pták J., Raus M., Rezek K., Staněk S., Starý J. Strnad D., Šarbach M., Ševčík J., Špaček K., Šefek V., Štrouf R., Tichý L., Vohanka L. a Woller F. (1992): Ložiska nerudních surovin ČSR II. (nové poznatky za léta 1975 1990) Nakladatelství a vydavatelství JP, Universita Karlova, Praha.
- [59] Lindsley H. D. (1983): Pyroxene thermometry. Am. Min. 68, 47 493.

- [60] Lukschová Š. (2004): Vybrané vlastnosti montmorillonitických jílů z ložiska Dnešice z pohledu využitelnosti inženýrské bariéry hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. – DP, MS, PřF UK, Praha.
- [61] Marimon M. M. (2002): On the sorption and diffusion of radionuclides in bentonite clay.– Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm.
- [62] Mazurek M., Pearson F. J., Volkaert G. a Bock H., (2003): Features, Events and Processes Evaluation Catalogue for Argillaceous Media. – OECD, NEA 4437, Moulineaux, France.
- [63] Medek J. (1977): Posibility of micropour analyses of coal and coke from carbon dioxide isotherm. – Fuel, 56, 131.
- [64] Mokrejš P. (2004): Sorpce vodní páry a vybraných těžkých kovů na bentonitech a jílových materiálech. – DP, MS, PřF UK, Praha.
- [65] Moorlock B. S. P. a Highley D. E. (1991): An appraisal of fuller's earth resources in England and Wales. – British Geological Survey Technical Report WA/92/75, 87.
- [66] Ondruš P. (1997): ZDS sofware for X ray powder diffraction analysis. ZDS Systems Inc., Praha.
- [67] Pacovský J., Kudrnáčová I., Čechová Z., Svoboda J. a Zapletal L. (2004): Verification of substitution bentonite by montmorillonitic clays (No.: 101 502). – MS, CEC ČVUT, Praha, archiv SURAO.
- [68]Pérez L. del Villar, Delgado A., Reyes E., Pelayo M., Fernández-Soler J. M., Cózar J. S., Tsige M. a Quejido A. J. (2005): Thermochemically induced transformations in Al-smectites: A Spanish natural analogue of the bentonite barrier behaviour in a radwaste disposal. – Applied Geochemistry, 20, 12, 2252 – 2282.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] Přikryl 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.

- [72] Přikryl 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.
- [73] Pusch R. a Karnland O. (1996): Physico/chemical stability of smectite clays. –
  Engineering Geology, 41, 1 4, 73 85.
- [74] Pusch R. a Kashbohm O. (1989): Hydrothermal effects on montmorillonite. A preliminary study. – SKB Technical Report 88-15. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm.
- [75] Pusch R. a Svemar Ch. (2004): ÄSPÖ Hard rock laboratory Proceeding from task force
   related meeting on buffer and backfill modelling. Lund.
- [76] Pytte A. M. a Reynolds R. C. (1989): The thermal transformation of smectite to illite. In thermal history of sedimentary basins: methods and case history. In: Mc Culloh, Naesser (Ed.) – Springer Verlag, 133 – 140.
- [77] Rambousek J. (1966): Úložné poměry a geneze montmorillonitických jílů v okolí Maršova JZ od Tábora. – DP, MS, PřF UK, Praha.
- [78] Ryndová T. (2001): Materiálová charakteristika a fyzikální vlastnosti výplňových jílů v úložišti radioaktivního odpadu. – DP, MS, PřF UK, Praha.
- [79] Savage D., Lind A. a Arthur R.C. (1999): Review of the properties and uses of bentonite as a buffer and backfill material. – SKI Report 99:9. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm.
- [80] 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.
- [81] Sheppard S. M. F. a Gilg H. A. (1996): Stable isotope geochemistry of clay minerals. Clay Minerals 31, 1, 1 – 24.
- [82] Siriwardane R. V., Shen M. S. a Fisher E. P. (2003): Adsorption of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> on natural zeolites. – Energy & Fuels, 17, 3, 571 – 576.
- [83] Šutova V. D., Drits V. A. a Scharov B. A. (1969): On the mechanism of a postsedimentary transformation of montmorillinite into hydromica. – In proc. int. clay conf., Tokyo, 1, Heller L., Weiss A. (ed.), Israel Prog. sci. transf., Jerusalem 523 – 532.
- [84] Tauchman J. a Höschl V. (1988): Závěrečná zpráva úkolu Doupovské hory bentonit 01782342. – MS, Geoindustria GMS, Praha.

- [85] Taylor H. P. a Epstein S. (1961): Relation between oxygen isotope ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks, I. Principles and experimental results. – Bull. Geol. Soc. Am. 37, 461 – 480.
- [86] www.rawra.cz
- [87] Weiss Z. a Kužvart M. (2005): Jílové minerály jejich nanostruktura a využití. Karolinum, Praha.
- [88] Werme L. (1998): Design Premises for canister for Spent Nuclear fuel. SKI Report TR
  -98 08. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company, Stockholm.
- [89] Yeh H. W. a Savin S. M. (1977). Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. Bull. Geol. Soc. Am. 88, 1321 – 1330.
- [90] Zahradník K. a Křišťan V. (1969): Studie bentonity II. UNS Kutná Hora.
- [91] Zeman J. a Hanuláková D. (2007): Bentonite buffer barrier geochemistry during longterm interaction with synthetic granitic water within Mock – Up – CZ experiment. – Long-term performance of smectitic clays embedding canisters with highly radioactive waste. Int. Workshop in Lund, Sweden, 60 – 69.

[92] ČSN 72 1127 - Stanovení zrnitosti keramických látek sedimentací (1983)

## 11. Přílohy

- A Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočiřík M., Přikryl R., Jelínek E. a Zikánová A. (2005): Simultánní měření dilatace a sorpce na přírodních materiálech bohatých montmorillonitem. Chemické listy, 99, 246 – 249.
- B Kolaříková I., Přikryl R., Hanus R. a Jelínek E. (2005): Thermal loading of smectite rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. Applied Clay Science, 29, 3 4, 215 223, Elsevier.
- C Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). – Chemie der Erde – Geochemistry, 68, 1, 61 – 68.
- D Hanus R., Kolaříková I. a Přikryl 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.
- E Calson L. a Keto P. eds. Přikryl R., Kolaříková I., Hanus R., Vejsada J., Brabec L. Kuula-Väisänem P., Karnland O. a Pacovský J. (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays, Summary Report on Czech Montmorillonitic Clays – Working Report. – POSIVA OY, Olkiluoto.

Pozn. autora předkládané práce

Jelikož na přiložených článcích (viz příloha 11) spolupracovalo více autorů, považuji za morální vyjádřit se ke svému autorskému podílu na jednotlivých článcích.

A - Hanus R., Kolaříková I., Brabec L., Kočiřík M., Přikryl R., Jelínek E. a Zikánová A. (2005): Simultánní měření dilatace a sorpce na přírodních materiálech bohatých montmorillonitem. Chemické listy, 99, 246 – 249.

Tento článek jsem z větší části napsal sám, korekce textu před publikováním provedl L. Brabec, data v článku jsem naměřil samostatně pod metodickým dohledem L. Brabce. Vyhodnocení naměřených dat jsem provedl dohromady s I. Kolaříkovou. Materiál, který byl testován jsem z části v terénu odebral s R. Přikrylem, a sám jsem provedl předexperimentální úpravu vzorku.

B - Kolaříková I., Přikryl R., Hanus R. a Jelínek E. (2005): Thermal loading of smectite – rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. – Applied Clay Science, 29, 3 – 4, 215 – 223, Elsevier.

Na napsání článku a laboratorních experimentech jsem se podílel pouze v omezené míře. Provedl jsem společně s I. Kolaříkovou (pouze na naše společné finanční náklady) odběr vzorku v terénu – východní Líbye, a dále geologickou dokumentaci odběrného místa.

Dále jsem se podílel na separacích vzorku a přípravě vzorků k měření a částečně na interpretacích získaných dat.

C - Kolaříková I. a Hanus R. (2008): Geochemistry and mineralogy of bentonites from Ishirini (Libya). – Chemie der Erde – Geochemistry, 68, 1, 61 – 68.

Na napsání článku a laboratorních experimentech jsem se podílel pouze v omezené míře. Provedl jsem společně s I. Kolaříkovou (pouze na naše společné finanční náklady) odběr vzorku v terénu – východní Líbye, a dále geologickou dokumentaci odběrného místa. Částečně jsem se podílel na analytických přípravách vzorů a na interpretacích získaných dat.

D - Hanus R., Kolaříková I. a Přikryl 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.

Tuto kapitolu v knize jsem z větší části napsal sám, korekce textu před publikováním provedl E. Jelínek a částečně R. Přikryl, data v článku jsem naměřil samostatně pod metodickým dohledem L. Brabce. Vyhodnocení naměřených dat jsem provedl dohromady s I. Kolaříkovou. Materiál, který byl testován jsem (na vlastní fin. náklady) v terénu odebral společně s R. Přikrylem, a sám jsem provedl předexperimentální úpravu vzorku.

E - Calson L. a Keto P. eds. Přikryl R., Kolaříková I., Hanus R., Vejsada J., Brabec L.
 Kuula-Väisänem P., Karnland O. a Pacovský J. (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays, Summary Report on Czech Montmorillonitic Clays – Working Report. – POSIVA OY, Olkiluoto.

Tato práce je obsáhlým kompilátem získaných dat třech na sobě nezávisle pracujících skupin (skandinávská skupiny (Geological Survey of Finland – vedoucí L. Carlson, SROY – vedoucí P. Keto, Tampere University of Technology – vedoucí P. Kuula-Väisänen a Clay Technology AB – vedoucí O. Karnland), UK PřF – vedoucí R. Přikryl, ČVUT – vedoucí J. Pacovský). Vlastní práce má celkem 9 kapitol, z nichž jsem se podílel pouze na dvou z nich a to na kapitole č. 2 (Studied localities and sampling) odběrem vzorku v terénu a předanalytickou přípravou pro jednotlivé stanovení a experimenty. Dále na kapitole č. 5 (Experiments on water humidity and dilatation). Tuto kapitolu jsem z větší části napsal sám, korekci textu před publikováním provedla I. Kolaříková s E. Jelínkem a částečně R. Přikryl, data v článku jsem naměřil samostatně pod metodickým dohledem L. Brabce. Vyhodnocení naměřených dat jsem provedl dohromady s I. Kolaříkovou. Materiál, který byl testován jsem (na vlastní fin. náklady) v terénu odebral společně s R. Přikrylem, a sám jsem provedl předexperimentální úpravu vzorku.

RNDr. Radek Hanus