

TRANSFORMACE BENTONITU V PODMÍNKÁCH ÚLOŽIŠTĚ RADIOAKTIVNÍHO ODPADU: GEOCHEMICKÝ MODEL

Bentonite transformation under conditions of radioactive waste disposal: geochemical model

Dana Hanuláková^{1,2}, Josef Zeman¹

¹Ústav geologických věd PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: hanulakova@seznam.cz

²Ústav nových technologií a aplikované informatiky, TUL, Studentská 2, 461 17 Liberec 1

Key words: montmorillonite transformation, bentonite, Mock-Up-CZ, geochemical modeling

Abstract

Geochemical modeling is (1) one of the ways how to assess bentonite stability and (2) an effective method to define key processes of a bentonite transformation. A simulation of bentonite transformation was performed for various physical and chemical conditions. The influence of pore water and mineral composition was theoretically studied. The modeling has shown that the most important factor which influences stability of bentonite is initial water composition and the presence of accessory minerals such as pyrite and calcite. The type of montmorillonite that forms the main part of bentonite did not play a key role in the bentonite transformation. Initial mixture of Na-, K-, Ca-, montmorillonites was transformed mainly into Mg- and Ca-montmorillonites. Totally 3 to 9 wt. % of initial bentonite was transformed to the secondary minerals.

Úvod

Řešení problematiky ukládání radioaktivních odpadů vyžaduje specifický přístup. Jedinečnost je vyvolána multidisciplinarností řešené problematiky a především požadavkem na extrémně dlouhodobou bezpečnou funkci (tisíce až statisíce let) navržené konstrukce. Právě požadavky extrémně dlouhé životnosti multibariérové konstrukce jsou rozhodující pro výběr základního materiálu geotechnické části inženýrské bariéry – bentonitu. Bentonitem se rozumí reziduální, nepřemístěná jílovitá hornina tvořená smektity, s vysokou sorpční schopností, vysokou hodnotou kationové výměnné kapacity, expandability a plastičnosti (Acros et al. 2006, Karnland – Birgersson 2006). U velmi kvalitních bentonitů je podíl smektitů (především montmorillonitů) až 80 %. Bentonit může obsahovat různý podíl dalších jílových minerálů jako je beidelit, illit nebo kaolinit. Typickými akcesorickými minerály bentonitu jsou živce, křemen, cristobalit, sádrovec, kalcit a pyrit. Tyto minerály mohou mít zásadní vliv na přeměnu bentonitu a následně ovlivnit transport radionuklidů v případě poškození kanálu (Karnland et al. 2006).

Na stavební fakultě ČVUT byl realizován experiment Mock-Up-CZ jako součást několikaletého výzkumu materiálů na bázi bentonitů určených pro inženýrskou bariéru hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. Experiment Mock-Up-CZ simuloval vertikální způsob ukládání radioaktivního odpadu v hlubinném úložišti podle švédského systému KBS-3 (Acros et al. 2006). Průvodním jevem při uložení kontejneru s radioaktivním odpadem v hlubinném úložišti je vývoj tepla. Tento jev byl při experimentu simulován topným tělesem zasazeným do kontejneru. Topné těleso pak bylo obestavěné bariérou z bentonitových tvárnic, a uzavřeno ve válcovitém ocelovém plášti. Vnitřní strana ocelového pláště byla opatřena zavodňovacím systémem. Ten umožnil dlouhodobé rovnoměrné sycení bentonitové

bariéry syntetickou granitickou vodou, které simulovalo působení podzemní vody v úložišti. V průběhu 37 měsíců trvajících experimentu docházelo k zahřívání bentonitové bariéry a v prostoru kolem topného tělesa bylo dosaženo teplot těsně pod 100 °C. Cílem této studie je na základě geochemického modelování (1) posoudit jednotlivé vlivy na míru transformace bentonitu a (2) odvodit reakční cesty změn v bentonitu.

Metodika

V tab. 1 je uvedeno výchozí složení bentonitového substrátu, který byl získán smíšením bentonitu z lokality Rokle s křemenným pískem a grafitem. Byly zhotoveny 3 paralelní analýzy z různých částí lisované tvárnice pro

vzorek	1	2	3
složka	hm. %	hm. %	hm. %
-H ₂ O	7.5	7.55	7.31
+H ₂ O	4.61	4.58	5.48
SiO ₂	47.41	46.73	42.78
TiO ₂	3.1	3.14	3.45
Al ₂ O ₃	11.28	11.48	12.08
Fe ₂ O ₃	9.81	10.02	10.72
FeO	0.27	0.21	0.41
MnO	0.16	0.16	0.18
CaO	4.53	4.54	5.34
MgO	2.31	2.33	2.54
K ₂ O	0.85	0.81	0.9
Na ₂ O	0.59	0.58	0.69
S	0.02	0.04	0.04
CO ₂	2.46	2.5	2.7
P ₂ O ₅	0.58	0.52	0.66
C	4.84	4.89	4.72
Celkem	100.32	100.08	100

Tab. 1: Složení bentonitového substrátu.

Tab. 1: Composition of the bentonite buffer.

ověření homogenity a variability složení materiálu, které je uvedeno ve sloupcích 1–3.

Pro syčení bentonitového substrátu v kontejneru bylo použito syntetické granitické vody (viz tab. 2). Stejná voda byla použita i pro sledování interakcí mezi bentonitem a vodným prostředím v zadání geochemického modelu.

parametr	hodnota	jednotky
T	22	°C
Eh (SHE)	465	mV
pH	6.95	
vodivost	454	µS/cm
Ca ²⁺	14.92	mg/l
Mg ²⁺	5.22	mg/l
K ⁺	4.46	mg/l
Na ⁺	68	mg/l
SO ₄ ²⁻	9.87	mg/l
Cl ⁻	77.72	mg/l
HCO ₃ ⁻	107.99	mg/l

Tab. 2: Složení granitické vody.

Tab. 2: Granitic water composition.

Ke geochemickému modelování byl použit program Geochemist's Workbench (Bethke 2005 a, b, c).

Geochemický model transformace čistého bentonitu

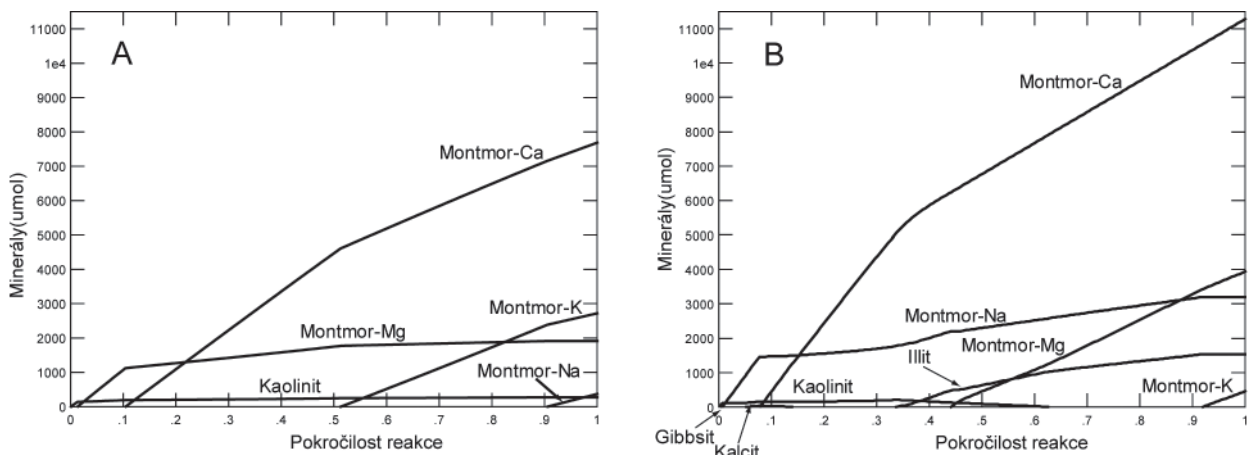
Jako reaktanty byly použity koncové členy Na-, K- a Ca-montmorillonitové řady [vápenatý montmorillonit je uložený v databázi Geochemist's Workbench jako Ca_{0,165}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si₄O₁₀(OH)₂, draselný montmorillonit jako K_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si₄O₁₀(OH)₂ a sodný montmorillonit jako Na_{0,33}Mg_{0,33}Al_{1,67}Si₄O₁₀(OH)₂]. Podle chemických analýz bentonitové směsi byl poměr těchto členů roven Na : K : Ca = 30 : 27 : 43 (hm. %). Vzhledem k tomu, že zatím nejsou k dispozici spolehlivá termodynamická data, nebyl do modelu zahrnut montmorillonit obsahující železo. Transformace probíhala při experimentálně zjištěném pH = 6,95 a Eh = 465 mV. Geochemický model simuloval postupné rozpouštění celkové směsi 30 g Na-montmorillonitu, 27 g K-montmorillonitu a 43 g Ca-montmorillonitu v 1 kg granitické vody (se složením v tab. 2). Směs se do roztoku přidávala po krocích, celkový počet kroků byl

1000. Začátek simulace odpovídal pokročilosti reakce = 0,0, konec simulace pokročilosti = 1,0. V každém kroku bylo do granitické vody přidáno 30 mg Na-montmorillonitu, 27 mg K-montmorillonitu a 43 mg Ca-montmorillonitu. Program počítal rovnováhu pro každý nový stav systému způsobený přidáním reaktantů. Pokud bylo v některém kroku dosaženo přesycení roztoku vůči určitému minerálu, bylo odpovídající množství složky přesahující rovnovážnou koncentraci vysráženo v podobě tohoto minerálu. Směs interagovala s granitickou vodou až po dosažení celkové termodynamické rovnováhy. Prezentovány jsou modely při 25 a 95 °C, které pokrývají rozsah teplotních podmínek při experimentu Mock-Up-Cz.

Při 25 °C se hned na začátku transformace granitická voda nasytila vůči gibbsitu (v grafu není kvůli přehlednosti vynesena) a následně dosáhla nasycení vůči Mg-montmorillonitu a kaolinitu (obr. 1A). Znamená to, že jsou všechny ostatní členy montmorillonitové řady rozpouštěny, zatímco se sráží Mg-montmorillonit. Při pokročilosti reakce kolem 0,1 se roztok stal přesycený vzhledem k Ca-montmorillonitu a od tohoto okamžiku byla část montmorillonitu s alkalickými kovy transformována na Ca-Mg-montmorillonit. Od pokročilosti reakce kolem 0,5 se roztok stal nasycený kromě Ca-montmorillonitu i vůči K-montmorillonitu. Od pokročilosti reakce kolem 0,9 se roztok stal nasycený vůči poslednímu koncovému členu montmorillonitové řady – sodnému montmorillonitu – a transformace směsi končí.

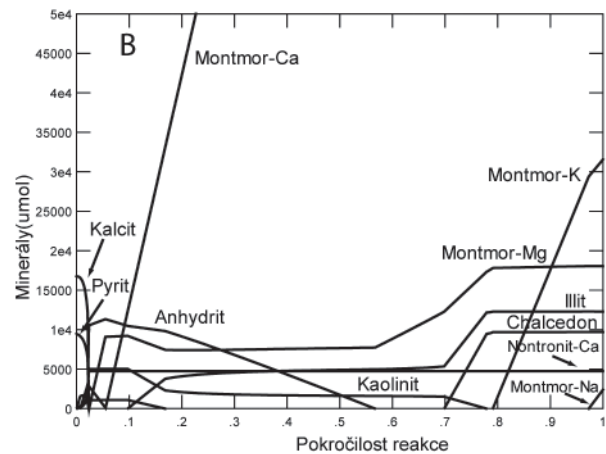
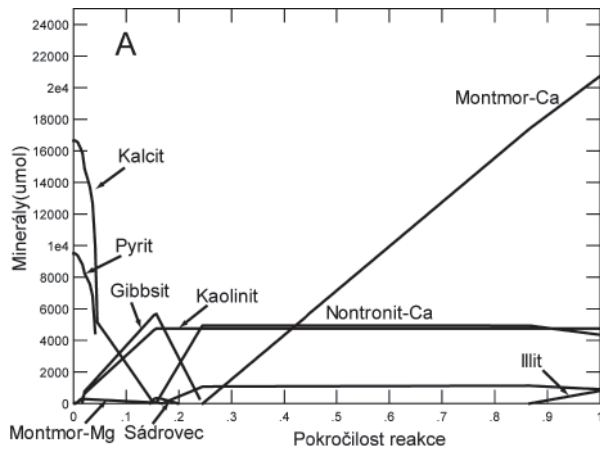
Při 95 °C je mechanismus transformace směsi koncových členů montmorillonitové řady v principu stejný, avšak sodný člen se stává stabilnější ve srovnání s draselným členem (obr. 1B). Narozdíl od předchozího případu vzniká při této vyšší teplotě nový minerál – illit (pokročilost reakce kolem 3,5). Během reakce se rozpustí celkem 0,261 g vápenatého montmorillonitu, 1,94 g draselného montmorillonitu a 1,02 g sodného montmorillonitu. pH se při této teplotě ustaví na hodnotě 7,85.

Změny v mechanismu transformace měly samozřejmě vliv na složení vodné fáze. V první fázi transformace rostl poměr koncentrací Ca/Mg stejně jako poměr koncentrací alkalických kovů vůči kovům alkalických zemin.



Obr. 1: Transformace směsi montmorillonitů při interakci s vodou při teplotě 25 °C (A) a 95 °C (B).

Fig. 1: Transformation of montmorillonite mixture at interaction with water at 25 °C (A) and 95 °C (B).



Obr. 2: Transformace směsi montmorillonitů při interakci s vodou v přítomnosti pyritu a kalcitu při teplotě 25 °C (A) a 95 °C (B).
 Fig. 2: Transformation of montmorillonite mixture at interaction with water in the presence of pyrite and calcite at 25 °C (A) and 95 °C (B).

Tyto poměry jsou závislé nejen na pokročilosti reakce, ale také na teplotě. Tzn., že rozdílná stabilita koncových členů montmorillonitové řady a změny v transformačním mechanismu v důsledku rozdílných teplot přirozeně ovlivňují poměry koncentrací kovů v roztoku.

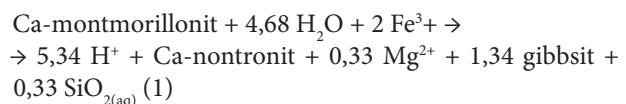
Transformace směsi montmorillonitů s přidávkou kalcitu a pyritu

Jako reaktanty byly použity následující minerály: vápenatý montmorillonit, draselný montmorillonit a sodný montmorillonit. Vzájemné poměry montmorillonitů byly opět odvozeny ze silikátové analýzy bentonitu z lokality Rokle. Na rozdíl od předchozí modelové situace byl k reagujícím montmorillonitům přidán i kalcit a pyrit. Jejich množství odpovídalo 0,6 hm. % u pyritu a 2,4 hm. % u kalcitu. Směs byla transformována v granitické vodě při teplotě 25 a 95 °C. Jak je patrné z obr. 2A, způsobí přítomnost kalcitu a pyritu transformaci většího množství montmorillonitu, než je tomu v případě, kdy v systému kalcit a pyrit chybí. Koncentrace sodných ionů v roztoku se nedostane na hodnoty nutné k přesycení vůči sodnému montmorillonitu, i když se jejich množství v roztoku stále zvyšuje a nejsou spotřebovány žádným jiným vznikajícím minerálem. Ionty draslíku jsou spotřebovávány vznikajícím illitem a roztok se tak nemůže nasytit ani vůči draselnému montmorillonitu. Vápenatý montmorillonit je jediným reaktantem, vůči kterému se roztok v průběhu rozpouštění přesytí. Železo uvolněné v průběhu reakce je spotřebováváno vznikajícím nontronitem.

Zvýšení teploty na 95 °C při stejném zastoupení kalcitu a pyritu vede k výrazně pokročilejší transformaci montmorillonitu (obr. 2B). V průběhu reakce dojde k přesycení vůči všem reaktantům. Během této reakce se rozpustí 0,4 g vápenatého montmorillonitu, 1,7 g draselného montmorillonitu a 7 g sodného montmorillonitu.

Přítomnost pyritu a kalcitu má značný vliv i na průběh pH, které dosáhne nižší hodnoty. Při teplotě 25 °C se pH ustaví na konečné hodnotě 7,7. Při teplotě 95 °C je konečné pH pouze 6,97 (zde je však třeba poznamenat, že neutrální pH je při této teplotě 6,2). Výsledky modelování transformace úplné bentonitové bariéry včetně odpovídajícího množství pyritu a kalcitu potvrzují základní mecha-

nismus, že železo uvolněné postupnou oxidací pyritu se plně účastní transformace a je zabudovááno do dalšího produktu transformace – vápenatého nontronitu. Vápenatý nontronit vzniká proto, že je uvolňováno značné množství vápenatých ionů do roztoku souběžným rozpouštěním kalcitu. Tuto přeměnu můžeme vyjádřit rovnicí 1.



Závěry

Geochemické modelování potvrdilo, že bentonitová směs složená z Na-K-Ca-montmorillonitu, je při interakci s granitickou vodou zčásti transformována na Ca-Mg montmorillonit. Jen malá část původního materiálu se přemění na kaolinit a při nejvyšších teplotách i illit. Na sekundární produkty bylo transformováno od 3 do 9 hm. % původního bentonitového substrátu. Hmotnostní bilance složení pórové vody i geochemické modelování transformace ukazují, že jen malé množství bentonitové směsi zůstane v pórové vodě ve formě rozpuštěných složek (kolem 0,1 hmotnostního %). O stabilitě bentonitové směsi rozhoduje hlavně složení interagující vody a množství přítomného pyritu: každý mol pyritu způsobil transformaci 0,7 molu montmorillonitu, hmotnostně pak 1 g pyritu způsobil transformaci zhruba 3,4 g montmorillonitu. Vlastní složení bentonitu (typ montmorillonitu) hraje až druhořadou a v principu zanedbatelnou roli.

Poděkování

Tento výzkum byl finančně podpořen Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu MSM 0021622412 (INCHEMBIOL) a Správou úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO).

Literatura

- Acros, D. – Grandia, F. – Domènech, C. (2006): Geochemical evolution of the near field of a KBS-3 repository. – SKB TR 06-16, 97 pp, Stockholm.
- Bethke, C. M. (2005a): The Geochemist's Workbench® Release 6.0. GWB essentials guide. University of Illinois, 76 pp.
- Bethke, C. M. (2005b): The Geochemist's Workbench® Release 6.0. Reaction modeling guide. University of Illinois, 74 pp.
- Bethke, C. M. (2005c): The Geochemist's Workbench® Release 6.0. Reference manual. University of Illinois, 241 pp.
- Karnland, O. – Birgersson, M. (2006): Montmorillonite stability with special respect to KBS-3 conditions. – SKB TR 06-11, 38 pp. Stockholm.
- Karnland, O. – Olsson, S. – Nilsson, U. (2006): Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. – SKB TR-06-30, 117 pp. Stockholm.