

MASARYKOVA UNIVERZITA V BRNĚ

Přírodovědecká fakulta



PODMÍNKY VZNIKU KOLOIDŮ V PRŮBĚHU INTERAKCE BENTONITŮ S VODOU

REŠERŠE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

VYPRACOVALA: ELIŠKA DUCHKOVÁ

VEDOUcí BAKALÁŘSKÉ PRÁCE: DOC. RNDR. JOSEF ZEMAN, CSc.

V BRNĚ DNE 16. 3. 2012

OBSAH

1. ÚVOD.....	4
2. BENTONIT.....	4
2.1 Základní charakteristika bentonitu.....	4
2.1.2 Hlavní minerály bentonitu.....	4
2.2 Historie dobývání bentonitu.....	8
2.3 Dělení bentonitu.....	8
2.4 Využití bentonitu.....	9
2.5 Ložiska bentonitu na našem území.....	9
2.5.1 Ložiska bentonitu v Českém středohoří.....	9
2.5.2 Ložiska bentonitu na východním okraji Doupovských hor.....	10
2.5.3 Ložiska na západním a severozápadním okraji Doupovských hor.....	10
2.6 Bentonit jako ochranná bariéra při ukládání radioaktivního odpadu.....	11
2.6.1 Geotechnické požadavky na bentonitovou bariéru.....	11
3. JADERNÁ ÚLOŽIŠTĚ.....	13
3.1 Radioaktivní odpady.....	13
3.1.1 Dělení radioaktivních odpadů.....	13
3.2 Úprava a zpracování radioaktivního odpadu.....	14
3.3 Ukládání radioaktivních odpadů.....	14
3.3.1 Povrchová úložiště – ukládání nízko a středně aktivního odpadu.....	15
3.3.2 Ukládání vysoce aktivního odpadu.....	15
3.4 Koncepce hlubinného úložiště v České republice.....	15
3.5 Systém bariér hlubinného úložiště.....	16
3.6 Transformace bentonitů v podmínkách hlubinného úložiště.....	16
3.6.1 Mock-Up-CZ.....	16
3.6.2 Geochemické změny v podmínkách hlubinného jaderného úložiště.....	16
4. KOLOIDNÍ DISPERZE.....	18
4.1 Disperzní systémy.....	18
4.2 Dělení koloidních disperzí.....	19
4.3 Kinetické vlastnosti koloidních disperzí.....	20
4.3.1 Tepelný pohyb.....	20
4.3.2 Difúze.....	20
4.3.3 Sedimentace.....	21
4.3.4 Osmóza.....	22
4.4 Optické vlastnosti koloidních disperzí.....	22
4.4.1 Rozptyl světla.....	22
4.4.3 Optické metody studia koloidních disperzí.....	23
4.5 Elektrické vlastnosti koloidních disperzí.....	24
4.5.1 Elektrická dvojvrstva.....	25
4.5.2 Elektrokinetický potenciál.....	25
4.5.3 Elektrokinetické jevy.....	26
4.6 Stabilita koloidních disperzí.....	26
4.6.1 Stabilizace elektrickou dvojvrstvou.....	26
4.6.2 Sterická stabilizace.....	27
3.6.3 Zánik koloidních disperzí – koagulace a flokulace.....	27
4.7 Jevy na fázovém rozhraní – adsorpce.....	27
4.7.1 Adsorpce molekulová.....	27
4.7.2 Adsorpce iontová.....	28
4.8 Lyofobní koloidní soustavy.....	28
4.8 Stavba lyofobní koloidní částice.....	28

4.3 Příprava lyofobních koloidních soustav	29
4.3.1 Dispergace	29
4.3.2 Kondenzace	29
4.7 Koloidy bentonitu a jejich nebezpečí	30
5. ZÁVĚR.....	30
Literatura:	31

1. ÚVOD

Bentonit byl vybrán jako vhodný přírodní materiál, který je uvažován jako bariéra při budování hlubinného jaderného úložiště. Především by měl zabránit průniku vody ke kontejneru s vyhořelým jaderným palivem a v případě porušení kontejneru sorbovat uniklé radionuklidy. Laboratorní experimenty ukazují, že v průběhu interakce bentonitu s vodou dochází ke vzniku koloidních částic, což může ohrozit funkčnost bariéry.

Cílem bakalářské práce je na základě laboratorních experimentů posoudit, za jakých podmínek dochází ke vzniku koloidních částic a následně ze získaných dat doporučit podmínky a postupy, které zabrání přechodu bentonitu do koloidního stavu.

2. BENTONIT

2.1 Základní charakteristika bentonitu

Bentonit je reziduální, nepřemístěná jílovitá hornina, technologicky jílovitá zemina vzniklá argilitizací (tzn. zjílověním) efuzív, především sopečných tufů a tufitů, méně pak andezitů, bazaltů a ryolitů. Mezi charakteristické vlastnosti bentonitu patří vysoká sorpční schopnost, vysoká hodnotou výměny kationtů, plastičnost a schopnost bobtnat. Tyto vlastnosti jsou způsobeny hlavními minerály bentonitu, kterými jsou především montmorillonit, vzácněji kaolinit a illit.

2.1.2 Hlavní minerály bentonitu

K hlavním složkám bentonitu patří minerály montmorillonit, dále také beidelit, kaolinit a illit. Všechny tyto minerály patří do velké skupiny silikátů, konkrétně fylosilikátů.

2.1.2.1 Fylosilikáty

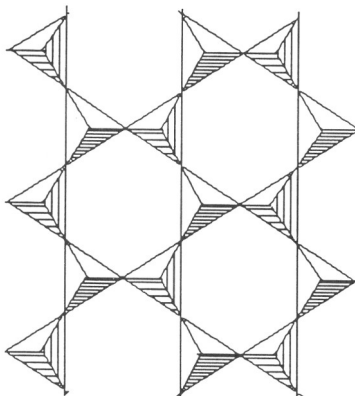
Jako fylosilikáty označujeme minerály s charakteristickou vrstevní stavbou tetraedrů SiO_4 . Často se v rámci této skupiny silikátů setkáváme s termínem „jílové minerály“. Takto se označují fylosilikáty, ale i některé oxidy, hydroxidy a karbonáty, jejichž velikost zrn nepřevyšuje $2 \mu\text{m}$, velikostně tedy spadají do tzv. jílové frakce. Jednotlivé částice mohou mít pravidelnou krystalovou strukturu, mohou ale být i amorfni. Typickými představiteli jílových minerálů jsou montmorillonit a kaolinit.

2.1.2.1.1 Struktura fylosilikátů

Základní strukturou fylosilikátů jsou rovinné sítě tetraedrů SiO_4 , které jsou vzájemně spojeny třemi vrcholovými (bazálními) kyslíky. Přes apikální kyslíky jsou pak tyto tetraedrické sítě spojeny se sítěmi oktaedrickými (Vávra a Losos, 2011).

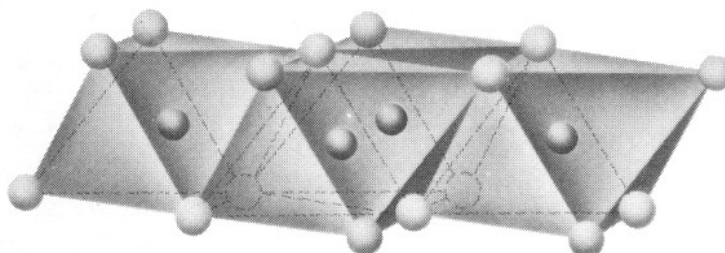
Ve struktuře tetraedrické sítě fylosilikátů jsou tetraedry SiO_4 uspořádány do vrstev, přičemž se každý tetraedr váže třemi vrcholy, tzv. bazálními kyslíky, na tetraedry sousední. Čtvrtý

vrchol, který je tvořen apikálními kyslíky, směřuje kolmo nad rovinu sítě a ve většině případů jsou orientovány na stejnou stranu. Sít' s tímto uspořádáním tetraedrů má pak hexagonální symetrii (obr. 1). Může se ale stát, že do tetraedrických pozic vstoupí atomy Al, pak již symetrie sítě nebude hexagonální, bude zpravidla nižší.



Obr. 1 Schéma tetraedrické sítě, uspořádání hexagonální (Moor a Reynolds 1997).

Oktaedrická sít' jen napojena přes apikální kyslíky na sít' tetraedrickou. Hlavní strukturální jednotkou oktaedrické sítě jsou koordinační oktaedry, které jsou mezi sebou spojovány nejen vrcholy, ale i hranami (obr. 2). Středů koordinačních oktaedrů jsou obsazeny především Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ale i Al^{3+} .



Obr. 2 V oktaedrické vrstvě jsou oktaedry položeny plochou kolmo k [001], takže vzniká horní a dolní vrstva aniontů kyslíku a mezi nimi je uložena vrstva kationtů (Klein a Hurlbut 1993).

Dále je možné dle obsazení strukturálních pozic v oktaedrické síti rozlišit trioktaedrickou a dioktaedrickou sít'.

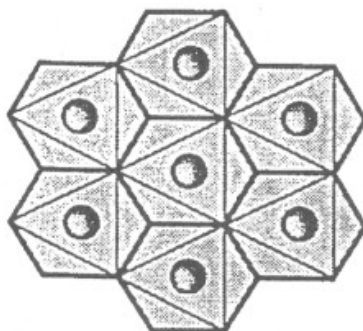
a) Trioktaedrické sítě

Trioktaedrická sít' (obr. 3) je tvořena vzájemně rovnoběžnými trioktaedrickými sítěmi vázanými k sobě van der Waalsovou silou. Středů tetraedrů jsou obsazeny dvojmocnými kationty, především Mg^{2+} , ale i Fe^{2+} . Dříve byla tato struktura označována jako brucitová vrstva, protože stejnou strukturu vykazuje minerál brucit $Mg(OH)_2$.

b) Dioktaedrická sít'

V případě dioktaedrické sítě jsou dvě třetiny oktaedrických pozic obsazeny trojmocnými kationty, nejčastěji se zde nachází Al^{3+} . Struktura dioktaedrické sítě odpovídá struktuře

minerálu gibbsitu, proto byla dioktaedrická síť označována jako gibbsitová vrstva (Vávra a Losos, 2011).



Obr. 3 Trioktaedrická síť (Weiss a Kužvart 2005).

Jednotlivé sítě mohou být mezi sebou ve struktuře fylosilikátů propojeny hned několika způsoby. Například tetraedrické sítě mohou být spojeny přes bazální kyslíky prostřednictvím van der Waalových sil, nebo mezivrstevními kationy. Přes apikální kyslíky dochází ke vzájemnému navázání oktaedrické a tetraedrické sítě. Ke spojení může ale také dojít pomocí vodíkových můstků mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě s hydroxylovými skupinami oktaedrické sítě.

Na základě způsobu vzájemného navázání tetraedrických a oktaedrických sítí přes apikální kyslíky rozlišujeme dva typy vrstev. Toto rozdělení je důležité kritérium pro další klasifikaci fylosilikátů.

Fylosilikáty typu 1:1 (také dvojrstevné fylosilikáty) jsou tvořeny vrstvami, ve kterých se nachází jedna tetraedrická a jedna oktaedrická síť. Jedná se o vrstvu typu 1:1, nebo také t-o vrstvu. Pokud se k oktaedrické straně vrstvy typu 1:1 přiloží další tetraedrická síť s apikálními kyslíky otočenými k oktaedrické síti, vzniká vrstva typu 1:2, neboli t-o-t vrstva. Tuto strukturu vykazují tzv. trojvrstevné fylosilikáty.

2.1.2.1.2 Klasifikace fylosilikátů

Klasifikace fylosilikátů je založena na několika kritériích – typ vrstvy (1:1, 1:2), náboj vrstvy, typ oktaedrické sítě (zda se jedná o di- nebo trioktaedrickou síť), chemické složení (Chvátal, 2005).

Základní klasifikace fylosilikátů

- a) skupina serpentinitu-kaolinitu (kaolinit)
- b) skupina mastku-pyrofylitu
- c) skupina slíd (illit)
- d) skupina smektitů (montmorillonit, beidelit)
- e) skupina vermikulitu
- f) skupina chloritů

(zpracováno podle Chvátala, 2005).

2.1.2.1.3 Minerály bentonitu a jejich zařazení v systému fylosilikátů

a) Montmorillonit

Montmorillonit je hlavní složkou bentonitů (65–80 % obsahu) (CEG, 2011), je tedy nositelem charakteristických vlastností bentonitu jako je sorpční schopnost, plastičnost a bobtnavost. Je řazen do skupiny smektitů, někdy je ale tato skupina nazývána skupinou montmorillonitu, protože právě tento minerál je z této skupiny v přírodě nejvíce zastoupen.

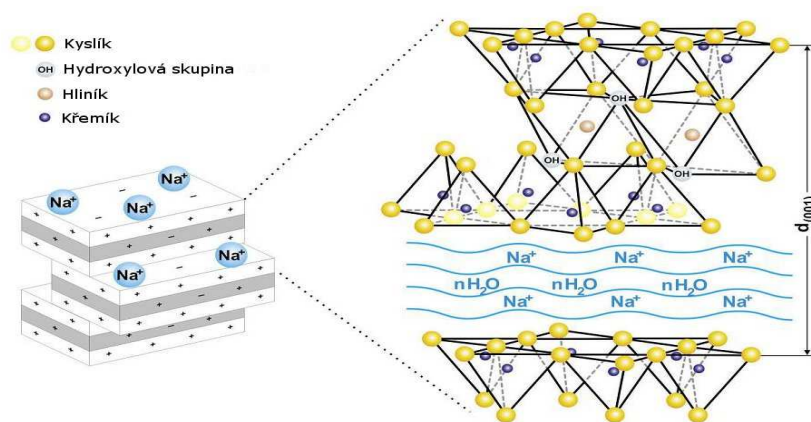
Struktura (obr. 4) je tvořena dvěma tetraedrickými vrstvami SiO_4 , mezi nimi je před apikální kyslíky navázána jedna vrstva oktaedrická. Jedná se o fylosilikát typu 1:2. V rámci tetraedrů dochází k substituci Al^{3+} za Si^{4+} a v oktaedrech jsou substituovány kationy Fe^{3+} , Fe^{2+} nebo Mg^{2+} za Al^{3+} . Právě v důsledku nahrazení Al a Si kationy s jiným mocenstvím vznikají volné vakance, na něž se poté mohou navázat vyměnitelné ionty Na, Ca, K, Li nebo H. Vazba mezi trojvrstvím je uskutečňována přes kyslíky a není příliš pevná, proto do struktury pronikají molekuly vody, dochází k expanzi strukturní mřížky a důsledkem je bobtnání. Disponuje vysokými hodnotami kationtové výměnné kapacity, která je charakterizována adsorpční kapacitou pro dané ionty. Vyznačují se velkým specifickým povrchem, který má negativní náboj právě v důsledku substituce kationů s vyšší valencí za kationy s valencí nižší (Šrámek a Zeman, 2004).

Montmorillonit s Na^+ kationty ve struktuře bobtná obecně více, než montmorillonit s Ca^{2+} či Mg^{2+} (Kužvart, 1984).

Má monoklinickou symetrii, tvoří jemné agregáty složené z velmi malých nepravidelných destiček. Většinou je bělavé, narůžovělé, žlutavé či šedé barvy. Barva vrypu je bílá. $T = 1,5\text{--}2$, $h = 2,0\text{--}2,7$.

Vzniká zejména zvětráváním bazaltových tufů, popelů a skel. Dále je hojný v hadcích a jílových horninách a půdách. Může též vznikat vysrážením z horkých pramenů.

Montmorillonit se v České republice vyskytuje hlavně jako součást bentonitu. Hlavní ložiska se nacházejí v Českém středohoří a Doupovských horách (Sejkora a Kouřimský, 2005).



Obr. 4 Struktura montmorillonitu. Upraveno podle Certech (2011).

c) Illit

Illit patří do skupiny slíd. Je monoklinický, většinou celistvý, částice jsou velmi jemnozrnné. Barva je většinou bílá, ale může nabývat různých světlých odstínů. $T = 1-2$; $h = 2,6-2,9$. Illit převažuje v břidlicích a dalších sedimentárních horninách, dále byl popsán na hydrotermálních rudních ložiscích a kolem horkých pramenů.

V České republice se vyskytuje v Barrandienu, v permokarbonu kolem Trutnova, ale také v cyprisovém souvrství chebské pánve (Sejkora a Kouřimský, 2005).

d) Kaolinit

Minerál kaolinit patří do skupiny serpentinitu-kaolinitu. Je to fylosilikát typu 1:1. Symetrie triklinická. Nejčastěji tvoří šupinky, které jsou dokonale štěpné dle báze, častěji je však nacházen ve formě masivních agregátů. Barva bílá až nažloutlá, vryp má bílou barvu. $T = 1,5-2$; $h = 2,6$. Pokud se dostanu do kontaktu s vodou, stává se plastickým.

Kaolinit je hlavní složkou kaolínu, který vzniká rozkladem živců (Al bohatých silikátů) kyselých magmatických hornin a arkóz.

V České republice jsou ložiska kaolínu situována v okolí Karlových Varů, dále u Horní Břízy a Kaznějova.

Kaolinit se využívá převážně pro výrobu porcelánu a keramiky (Sejkora a Kouřimský, 2005).

2.2 Historie dobývání bentonitu

První zmínky o těžbě bentonitu spadají do období začátku našeho letopočtu z Britských ostrovů. Od počátku 19. století byl, rovněž ve Velké Británii, bentonit využíván k odbarvování tuků a olejů. Název bentonit pochází z konce 19. století. Pojmenování použil poprvé Knight v roce 1898 podle ložiska bentonitů u Fort Benton (USA). Postupem času byla ložiska nacházena na dalších místech jak v USA, tak i v Evropě.

Od poloviny 20. století je bentonit využíván v řadě průmyslových odvětví, je využíván ve slévárenství, stavebnictví, dále v keramickém, chemickém či potravinářském průmyslu.

Na našem území došlo k hlavnímu rozvoji těžby, úpravy a využití bentonitu v 50. letech minulého století. Na ložisku u obce Brňany na Mostecku byl v letech 1945–1950 prováděn intenzivní mineralogický a technologický výzkum, zkoumala se především možnost využití bentonitu ve slévárenství. V roce 1953 byla pak uvedena do provozu úpravna bentonitu v Libkovicích u Mostu. Později byla započata těžba na ložisku Černý vrch, vzdáleném 2 km od ložiska Brňany.

V současné době jsou již ložiska Brňany a Černý vrch vytěžena, hlavní oblast těžby se přesunula na ložisko Rokle u Kadaně (CEG, 2011).

2.3 Dělení bentonitu

Bentonity je možné dle složení rozdělit do dvou hlavních skupin :

1. *Silně bobtnající Na-bentonit*, neboli bentonit wyomingského typu, tzv. „pravé bentonit“. S tímto typem bentonitu se můžeme setkat především v USA, v ČR se ložiska tohoto typu nevyskytují.
2. *Méně bobtnající Ca-Mg bentonit*, neboli bentonit mississippského typu. Průmyslově se obohacují sodíkem, tzv. aktivace bentonitu, ovšem i poté nedosahují takových kvalit jako bentonit sodné (CEG, 2011).

2.4 Využití bentonitu

Bentonit se využívá již několik desítek let v řadě průmyslových odvětví. Můžeme se s ním setkat ve slévárenství, kde se používá jako pojivo pro zhotovování slévárenských forem.

Ve stavebnictví se využívá jako těsnění skládek, tunelů, přehrad a jiných vodních děl, ale i při ochraně spodních vod. Dále se také přidává do betonů a omítek.

Své uplatnění našel i při výrobě barev a laků. Je přidáván jako plastifikátor (způsobuje plastičnost) keramických hmot, stejně tak se využívá ve farmacii, kde působí jako plastifikátor mastí, prášků a dalších léčiv. Dále se používá jako zahušťovadlo nátěrových hmot.

Setkáme se s ním i v chovatelství, kde se z bentonitu vyrábí hygienická podestýlka, která je určena k sorpci nečistot. Je používán jako sorbent ropných nečistot, těžkých kovů a barvicích pigmentů při čištění odpadních vod. Další využití bentonitu je jako pohlcovač vzdušné vlhkosti (schopnost sorpce).

V posledních desítkách let se zkoumá možnost využití bentonitů jako ochranné bariéry při ukládání radioaktivního odpadu (CEG, 2011).

2.5 Ložiska bentonitu na našem území

Ložiska bentonitu (viz obr. 5) mají charakter stratigraficky stálých horizontů nebo čoček (Kužvart, 1984).

Bentonit je na našem území těžen ve třech hlavních oblastech:

1. oblast Českého středohoří, především oblast Mostecka
2. východní část Doupovských hor
3. západní a severozápadní okraj Doupovských hor

Bentonitová ložiska v těchto oblastech vznikla argilitizací efuzivních hornin především bazanitů, olivinických čedičů, tufů a tufitů. K těmto ložiskovým oblastem řadíme i montmorillonitové jíly z terciérních pánví (Chebská a Třeboňská pánev). Jíly jsou využitelné v zemědělství a ve slévárenství. Mocnost ložisek bentonitů je několik desítek metrů (Čtyroky et al., 1983).

2.5.1 Ložiska bentonitu v Českém středohoří

Ložiska této oblasti jsou nejvýznamnější a jsou vázána na bazické vulkanity. Podloží je tvořeno vápnatými jíly až slíny křídového stáří. Bentonit, které jsou technologicky

využitelné, tvoří polohy zjilovělých tufů, tufitů a bazaltů. Můžeme rozlišit tři základní typy bentonitu:

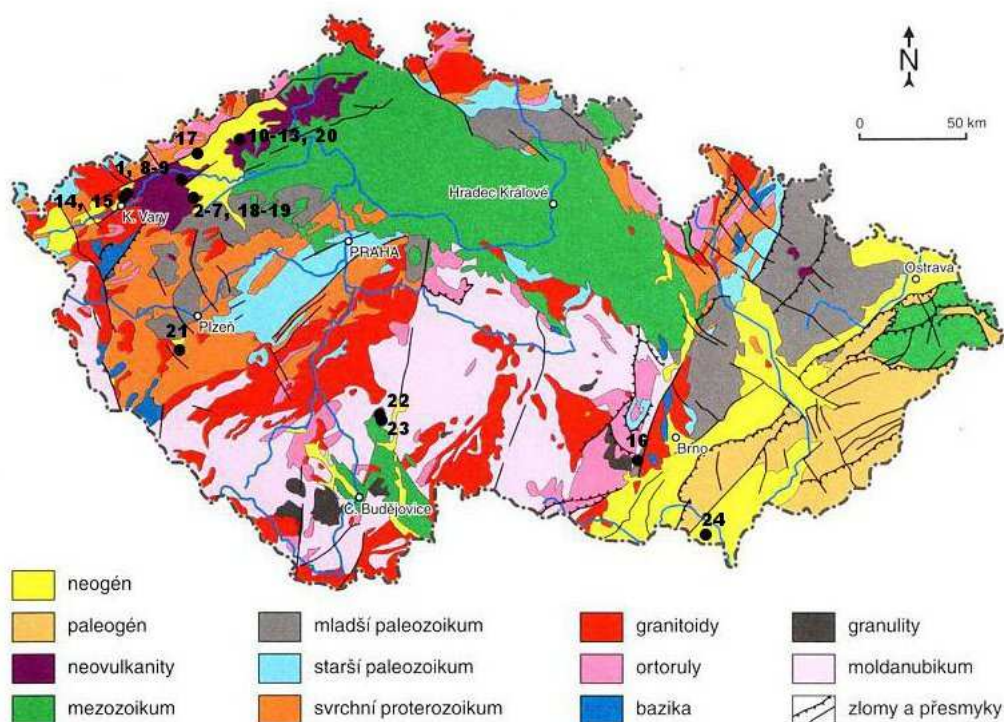
- a) *Zelené bentonity*, které jsou nejrozšířenějším typem. Nachází se v horní části profilu. Základní minerály jsou montmorillonit a kaolinit.
- b) *Šedozelelé bentonity*, tmavší, se světlejšími vtrošeninami uhličitánů. Tento typ bentonitu má vysokou sorpční schopnost, využívá se k výrobě vysoušedla – dehydrosilu.
- c) *Modré bentonity* jsou využívány v chemickém průmyslu k bělení.

2.5.2 Ložiska bentonitu na východním okraji Doupovských hor

Ložiska v této oblasti jsou situována především v okrajové části Doupovských hor mezi Kadaní a Krásným Dvorem. V podloží montmorillonitizovaných tufů a tufitů se nacházejí hlavně pyroklastika, která byla uložena ve vodném prostředí spolu s neovulkanogenními sedimenty před začátkem efuzivní činnosti. Bentonity ložiska jsou méně kvalitní než ložiska Českého středohoří.

2.5.3 Ložiska na západním a severozápadním okraji Doupovských hor

Bentonity této oblasti jsou pestře zbarvené, od temně zelené, zelenomodré až po fialovou a rudou. Hlavním minerálem je opět montmorillonit, doprovázený kaolinitem, křemenem a sideritem (Čtyroky et al., 1983).



1 - Blov-Krásný Dvoreček, 2 - Blšany 2, 3 - Krásný Dvůr, 4 - Krásný Dvůr-Vys.Třebošice 1, 5 - Nepomyšl, 6 - Nepomyšl-Velká, 7 - Podbořany-Letov, 8 - Rokle, 9 - Vlkaň, 10 - Braňany-Černý vrch, 11 - Liběšice, 12 - Stránce, 13 - Střimice 1, 14 - Hroznětín-Velký Rybník 2, 15 - Všebořovice, 16 - Ivančice-Réna, 17 - Chomutov-Horní Ves, 18 - Krásný Dvůr-Vys. Třebošice, 19 - Račetice, 20 - Obrnice-Vteln-Rudolice, 21 - Dnešice-Plzeňsko-jih, 22 - Maršov, 23 - Rybova Lhota, 24 -

2.6 Bentonit jako ochranná bariéra při ukládání radioaktivního odpadu

Do budoucna se s bentonitem, popřípadě materiálem na bázi bentonitu (směs), počítá jako s inženýrskou bariérou, jež by měla zabraňovat možnému úniku radioaktivních částic z kontejneru s vysoce radioaktivním odpadem do přírodní bariéry a dále do okolního prostředí. Bentonit byl zvolen jako nejvhodnější materiál na základě dlouhodobých studií obdobných přírodních materiálů pro své neměnné reologické vlastnosti.

Inženýrská bariéra musí být schopna zadržovat radionuklidy po dobu až 100 000 let. Z tohoto důvodu jsou na bentonitovou bariéru kladeny vysoké geotechnické nároky (CEG, 2011).

2.6.1 Geotechnické požadavky na bentonitovou bariéru

Propustnost

Bentonit sám je poměrně nepropustný materiál, používá se jako těsnění při stavbě vodních děl. Nebezpečí představují plochy nespojitostí, které mohou představovat potenciální cesty úniku radioaktivních látek. Plochy nespojitosti mohou vzniknout přepravou stavebního materiálu, během výstavby bariéry anebo během dlouhodobého provozu hlubinného úložiště. V případě úložiště je vznik trhlin spojován s objemovými změnami (bobtnáním, nebo naopak smršťováním, dále tepelnou roztažností), opakovaným působením jednotlivých jevů nebo reologickou nestálostí systému (stárnutím systému).

Podle modelových propočtů by měla být v blízkosti kontejnerů prvních 5 až 7 let po uložení odpadu teplota v rozmezí 70 až 140 °C, proto by mohlo být nebezpečí vzniku trhlin spojen s tepelným namáháním bariéry.

Bobtnací schopnost

Bobtnací schopnost je jednou z předních vlastností bentonitů. Je důležitá z hlediska nutnosti uzavírání ploch nespojitosti (trhlin) při jejich kontaktu s podzemní vodou v prostředí úložiště. Bobtnací schopnost je popisována velikostí bobtnacího tlaku a měla by být regulována různými přísadami. Bobtnací tlak nesmí porušovat konstrukci kontejneru nebo funkci inženýrské bariéry.

Plastičnost

Plasticita je definována jako rozsah vlhkosti meze plasticity (w_p) a meze tekutosti (w_l), tento rozsah je vyjádřen pomocí indexu plasticity $I_p = w_l - w_p$ [%]. Pro samohojení trhlin je důležité, aby hodnota indexu plasticity byla co nejvyšší, znamená to, že i při zvýšení vlhkosti nad mez plasticity bude materiál nadále plastický a nebude přecházet do tekutého stavu. V takovém stavu může bariéra nejlépe splňovat těsnící funkci.

Dle normy ČSN 731001 je oblast extrémně vysoké plasticity pokud $I_p > 50\%$ a $w_l > 90\%$.

Tepelná vodivost

Bentonitová bariéra musí být navržena tak, aby co nejúčinněji odváděla teplo vyzařovaného kontejnerem do okolí. Odvod tepla je usnadňován přidáním grafitu do směsi bentonitů.

Reologické stálost systému:

Řešení tohoto výzkumu je poměrně složité, je nutné využít experimentálního výzkumu, fyzikální a matematické modelování a studium přírodních materiálů podobajících se vlastnostmi bentonitu. Je nutné provést řadu laboratorních zkoušek, zkoušek „in situ“, ale také terénních měření. Zkoušky budou prováděny v podmínkách co nejvíce odpovídajících podmínkám skutečným (CEG, 2011).

3. JADERNÁ ÚLOŽIŠTĚ

S odpady nejrůznějšího druhu se setkáváme každý den, vznikají při každé lidské činnosti. Nebezpečí radioaktivních odpadů tkví v jejich následných radioaktivních přeměnách, které mají za následek vyzáření určitého kvanta energie do okolí v podobě radioaktivního záření. Toto záření musí být velmi dobře izolováno od okolního životního prostředí. K tomu slouží právě jaderná úložiště, která jsou tvořena systémem bezpečnostních bariér, které by měly předejít kontaminaci okolního prostředí produkty radioaktivních odpadů. Jedna z těchto bariér bude tvořena i bentonitem (SÚRAO, 2011).

3.1 Radioaktivní odpady

Problematika ukládání radioaktivního odpadu má dlouhou historii. První polovina 20. století byla obdobím rozsáhlého jaderného zbrojení, které pokračovalo ještě několik desítek let poté. Hlavním impulsem pro řešení ukládání radioaktivního odpadu byl však až prudký rozvoj jaderných elektráren v šedesátých a sedmdesátých letech, kdy bylo nutné vzniklý odpad zneškodnit tak, aby nebyl nebezpečný pro člověka.

3.1.1 Dělení radioaktivních odpadů

Radioaktivním odpadem se rozumí jakýkoliv materiál, pro který se neplánuje žádné další užití a jehož charakter a úroveň radioaktivity jsou takové, že z hlediska radiační bezpečnosti neumožňují jeho bezprostřední rozptýlení do životního prostředí (CEG, 2011).

Velká většina radioaktivních odpadů je tvořena štěpnými produkty uzavřenými v palivových článcích, které vznikají při provozu jaderné elektrárny. Dále jsou to radioaktivní látky vzniklé pohlcením neutronů a tzv. reaktorové radioaktivní odpady. Tyto odpady však nevznikají jen v rámci jaderné energetiky, producenty mohou být i zdravotnictví, průmysl či výzkumná činnost.

Radioaktivní odpady se dělí do tří skupin. Hlavními kritérii jsou intenzita záření a doba, po kterou toto záření odpad produkuje.

3.1.1.1 Nízkoaktivní odpad

Tvoří asi 90 % odpadů. Patří sem látky z radioaktivních provozů, jako jsou kontaminované drtě, kovy, papírové a plastické obaly a ochranné oděvy. Tyto odpady obsahují malé množství radionuklidů, není nutné je odstiňovat či chladit. Mohou být ukládány do povrchových úložišť. Pokud je to možné, jsou tyto odpady zneškodněny zpopelněním. Poločas rozpadu tohoto typu látek je asi 30 let.

3.1.1.2 Středně aktivní odpad

Do této kategorie patří takové látky, které nelze zařadit do skupiny nízkoaktivního odpadu, zároveň však nevyžadují speciální zacházení jako látky spadající do kategorie vysoce

aktivního odpadu. Jsou sem řazeny povlaky paliva, konstrukční materiály palivových souborů, nečistoty ve formě kalů, náplně kolon chemické úpravny chladiv a další (CEG, 2011).

Při přepravě tohoto typu odpadu je již nutné stínění. Část z těchto odpadů musí být uloženo v hlubinném úložišti, zbylá část je skladována v povrchových úložištích.

3.1.1.3 Vysoce aktivní odpad

Hlavní nebezpečí tohoto druhu odpadu spočívá v obsahu radionuklidů s velice dlouhým poločasem rozpadu. Musí tedy být velmi dobře izolován od okolí a to po dobu několika tisíců let v hlubinném úložišti.

Převážná část tohoto typu odpadu je tvořena vyhořelými palivovými články z jaderných elektráren. Jsou to hlavně štěpné produkty, které vznikají ozářením jaderného paliva v reaktoru.

Z celkové produkce vysoce radioaktivního odpadu představují poměrně malou část (1 %), na druhou stranu však obsahují 99 % veškeré aktivity (CEG, 2011).

3.2 Úprava a zpracování radioaktivního odpadu

Závěrečná fáze palivového cyklu (zpracování a následné uložení odpadu) v současné době stále představuje technické problémy. Hlavním cílem této fáze je upravit a zpracovat radioaktivní odpad před konečným uložením. Záleží však na typu a skupenství odpadu. Kapalně odpady se převedou do stabilní nerozpustné formy, pevné odpady se lisují a pokud možno se spalují.

Další možností je přepracování a opětovné využití odpadu. V současné době se však ukazuje že z finančního hlediska je tento způsob znovupoužití odpadů zatím nedosažitelný.

Problém představuje vyhořelé jaderné palivo, které není možné jednoduše zpracovat. Palivo musí být po dobu jednoho až tří let skladováno a hlavně chlazeno v nádržích s vodou. Za tuto dobu dojde k rozpadu krátkodobých a střednědobých radionuklidů a sníží se tak tedy radioaktivita paliva celkově. Poté je palivo přesunuto do meziskladu, v případě jaderné elektrárny Dukovany je mezisklad vyhořelého paliva přímo součástí areálu elektrárny. V meziskladu dochází k chladnutí a dalšímu snižování aktivity. Palivo je ukládáno do speciálních kontejnerů, ve kterých je poté definitivně uloženo v hlubinném úložišti.

3.3 Ukládání radioaktivních odpadů

Po fázi úpravy a zpracování radioaktivního odpadu následuje poslední fáze, tedy uložení odpadu. Existují dva typy úložišť:

- a) povrchové
- b) hlubinné

3.3.1 Povrchová úložiště – ukládání nízko a středně aktivního odpadu

Vzhledem k tomu, že tyto druhy odpadů nejsou tolik nebezpečné, není nutné je ukládat do hlubinných úložišť. Velkou část odpadů je možné zpopelnit, zbytek je uzavírán do bezpečnostních obalů a následně uzavřen do 500 litrových sudů. Tyto sudy jsou pak následně uloženy do povrchových nebo podpovrchových úložišť a zacementovány. Musí být dostatečně chráněny od okolního prostředí, před možnou korozí či tepelným pnutím.

U nás je tento odpad ukládán v lomu Alkazar, v dolech Richard II a Bratrství. Tímto způsobem je ukládán tzv. institucionální odpad, kam patří odpady vzniklé provozem zdravotnických a výzkumných zařízení a zemědělství.

Podobně je ukládán i radioaktivní materiál z jaderných elektráren, jedná se o servisní materiály, tedy takové, které se dostaly do styku s radioaktivními látkami. Pokud je to možné, jsou také zpopelněny a následně lisovány. Zbylá část je ukládána v povrchovém úložišti. Takové úložiště se nachází v rámci areálu jaderné elektrárny Dukovany (CEG, 2011).

3.3.2 Ukládání vysoce aktivního odpadu

Vysoce radioaktivní odpad je nutné izolovat od životního prostředí po dobu několika desítek tisíc let, z tohoto důvodu se jako nejbezpečnější varianta jeví ukládání do hlubinných úložišť.

V rámci České republiky zatím neexistuje takové hlubinné úložiště, vyhořelé palivo je skladováno v meziskladech v areálu jaderné elektrárny Dukovany.

3.4 Koncepce hlubinného úložiště v České republice

V dokumentu „Koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem“ z roku 2002 je formulována dlouhodobá strategie České republiky v oblasti zneškodňování vysoce radioaktivního odpadu. Jako nejbezpečnější varianta je zde navrženo hlubinné úložiště.

Již v roce 1990 byla zahájena příprava hlubinného jaderného úložiště. Počátkem roku 2003 bylo na základě bezpečnostních a legislativních kritérií doporučeno 6 lokalit. Ve stejném roce byl uskutečněn základní geofyzikální průzkum s cílem získat podrobnější informace

o jednotlivých lokalitách. Další geologicko-průzkumné práce byly následně ukončeny z důvodu negativního postoje obyvatelstva vybraných lokalit.

Geologický průzkum vybraných lokalit má tři fáze. V první, vyhledávací fázi, bude uskutečněno podrobné geofyzikální a geochemické mapování. Tato fáze by měla probíhat v rozmezí let 2010–2015 a na jeho základě bude zpracováno technické řešení stavby hlubinného úložiště. Cílem této fáze bude určení jedné lokality jako hlavní a druhé jako záložní. V následující, ověřovací, fázi, která bude probíhat v letech 2015–2025, bude ověřena vhodnost a charakter lokality. V letech 2025–2035 bude probíhat poslední fáze – fáze podrobného průzkumu, kdy bude započata stavba podzemní části úložiště a nadále bude probíhat výzkum horninového prostředí. Pokud bude potvrzena bezpečnost lokality, v roce 2065 by měl být zahájen provoz hlubinného úložiště.

Hlubinné úložiště by mělo být vybudováno jako nové zařízení, není možné využít již vzniklá zařízení, jako jsou staré doly či lomy. Je velmi pravděpodobné, že takováto díla jsou poškozena výbuchy trhavin při získávání nerostných surovin. Přítomnost takto vzniklých puklin je nežádoucí, byla by to potenciální cesta, kudy by se mohla do úložiště dostat voda (CEG, 2011).

3.5 Systém bariér hlubinného úložiště

Vysoce aktivní odpad ukládaný do hlubinného jaderného úložiště je třeba velmi důkladně izolovat od okolního životního prostředí a minimalizovat tak možnost úniku radionuklidů do prostředí. K ochraně odpadu bude sloužit systém bariér, přírodních (hornina, ve které bude úložiště vybudované) i inženýrských (umělých, kovové kontejnery a bentonitová bariéra).

Již samotné palivové články jsou velice odolné vůči vnějším podmínkám, musejí snést poměrně vysoké teploty, které panují v prostředí jaderných reaktorů. Palivové články jsou umístěny v systému tzv. palivových proutků, které by mohla být považována za jednu z bariér. Další bariérou bude kovový kontejner, do kterého budou uloženy palivové proutky. Kontejner bude vyroben ze speciální slitiny, jež bude antikorozi a chemicky velmi odolná.

Kontejner s vyhořelým jaderným palivem bude následně uložen do bentonitové bariéry a celý tento komplex bude zasazen do komory, jež bude vytvořena v hornině, ve které bude úložiště vybudované.

3.6 Transformace bentonitů v podmínkách hlubinného úložiště

V prostředí hlubinného jaderného úložiště dochází po určité době k chemickým změnám ve struktuře bentonitu. Studium dějů, probíhajících při interakci bentonitové bariéry s vodou, je důležité z hlediska posouzení dlouhodobé bezpečnosti jaderného úložiště.

3.6.1 Mock-Up-CZ

Za účelem výzkumu bentonitové bariéry byl na stavební fakultě ČVUT realizován experiment Mock-Up-CZ. Simuluje vertikální způsob ukládání kontejneru s radioaktivním odpadem podle systému KBS-3, který je používán ve Švédsku (Svoboda a Vašíček, 2010). Topné těleso, jež nahrazuje kontejner s radioaktivním odpadem, je obestavěné bariérou tvořenou bentonitovými tvárnici. Bariéru je možné sytit vodou, čímž je simulováno působení podzemní vody v prostředí úložiště. Topné těleso zase bariéru tepelně zatěžuje. Celá konstrukce je zasazena do válcové ocelové nádoby, která odolá vysokému tlaku, který vzniká při bobtnání bentonitu (CEG, 2010).

3.6.2 Geochemické změny v podmínkách hlubinného jaderného úložiště

Bentonit je složen z převážné části z montmorillonitu (65–80%), dále pak z kaolinitu, illitu a beidelitu. Na složení se podílejí i akcesorické minerály, jako jsou křemen, živce, sulfidy (především pyrit), sádrovec a karbonáty, kdy je nejvíce zastoupen je kalcit (Arcos et al.,

2003). Modely ukazují, že právě akcesorické minerály a složení interagující vody mohou mít zásadní vliv na transformaci bentonitu (Hanuláková a Zeman, 2009).

Za nejdůležitější geochemické změny během interakce bentonitu s vodou jsou považovány kationtové výměny ve struktuře hlavní složky bentonitu, montmorillonitu, a vodou (Arcos et al., 2003). Jedná se především o ionty vápenaté, hořečnaté, draselné a sodné. Dalším významným procesem je illitizace, při kterém se do struktury montmorillonitu váže draslík (Karnland a Birgerrson, 2006). Během interakce dochází také ke změnám v hodnotách pH, které jsou ovlivňovány přítomností vápenatých iontů, které jsou obsaženy jednak v akcesorických minerálech (kalcitu a sádrovci), ale také ve vodě (Arcos et al., 2003). Jaké ionty budou substituovány záleží na konkrétním typu bentonitu a složení vody. Modely ukazují, že stabilitu bentonitu ovlivňuje právě především voda, složení bentonitu samotného není natolik podstatné (Hanuláková a Zeman, 2009). Složení vybraných typů bentonitu jsou shrnuty v tabulce 1.

Tab. 1 Silikátová analýza vybraných typů bentonitů (Křížová et al., 2010).

složka	Rokle [hm %]	Febex [hm %]
- H ₂ O	9,83	6,13
+ H ₂ O	6,71	6,73
SiO ₂	43,72	56,46
TiO ₂	4,17	0,28
Al ₂ O ₃	13,85	17,54
Fe ₂ O ₃	14,47	3,07
FeO	0,11	0,20
MnO	0,14	0,04
CaO	2,66	1,54
MgO	2,13	4,78
K ₂ O	0,94	1,00
Na ₂ O	0,26	1,25
Li ₂ O	0,0021	0,0132
S	0,01	0,02
CO ₂	0,25	0,25
P ₂ O ₅	0,83	0,00
C	0,00	0,00
Celkem	100,08	99,30

4. KOLOIDNÍ DISPERZE

Jako koloid označujeme látku schopnou samovolně tvořit koloidní disperze, je to zároveň označení pro disperzní soustavy, které obsahují částice dané velikosti (Bartovská a Šišková, 2005a).

Pojem koloid použil Thomas Graham již v roce 1861. Označil takto látky, jejichž chování je podobné chování klíhu (řecky klíh znamená „kolla“). Graham se zabýval studiem rychlosti difúze různých látek přes pergamenovou membránu. Na základě výzkumu rozdělil látky na krystaloidy, jež přes membránu snadno difundují a v tuhém stavu se vyskytují v krystalické formě. Druhou skupinou látek byly právě koloidy, které přes membránu již difundovaly obtížněji. O několik desítek let později, na základě studia koloidních částic, dospěl W. Oswald k závěru, že koloidní vlastnosti nevykazují jen některé látky, ale že je možné uvést do koloidního stavu teoreticky jakoukoli látku. Hlavní a jedinou podmínkou je stupeň rozptýlení jedné látky v druhé.

4.1 Disperzní systémy

Disperzní systémy obecně se skládají ze dvou fází (složek), přičemž jedna fáze je rozptýlena (tzv. disperzní podíl) a druhá fáze tvoří prostředí, ve kterém je disperzní podíl rozptýlen (tzv. disperzní prostředí). Jednotlivé fáze můžeme považovat za homogenní. Disperzní systémy lze dělit podle řady kritérií. Dělení dle velikosti částic je uvedeno v tab. 2.

Tab. 2 Dělení disperzního systému dle velikosti částic. Upraveno dle Bartovské, 2005

	Analytické disperze (pravé roztoky) $d < 10 \text{ nm}$	Koloidní disperze $10 \text{ nm} < d < 10 \text{ }\mu\text{m}$	Hrubé disperze $d > 10 \text{ }\mu\text{m}$
viditelnost	v elektronovém mikroskopu	v elektronovém mikroskopu či ultramikroskopu	pouhým okem či v mikroskopu
průchod filtračním papírem/membránou	procházejí jak filtračním papírem, tak i membránami	průchod filtračním papírem a některými membránami	neprocházejí filtračním papírem ani membránami
termický pohyb	velmi intenzivní tepelný pohyb	slabší tepelný pohyb oproti pravým roztokům	velmi slabý či žádný tepelný pohyb
difúze	rychle difundují	pomaleji difundují	nedifundují
sedimentace	nesedimentují ani v ultracentrifuze	sedimentace pomalá	sedimentují rychle
vznik	rozpouštěním	dle typu koloidu	disperzací či srážením
stabilita	stabilní	dle typu koloidu	nestabilní

Dělení dle počtu molekul v disperzní částici:

- a) monomolekulární
- b) polymolekulární

Dělení dle interakcí mezi disperzními částicemi

- a) volné – systémy s izolovanými částicemi bez struktury, částice mají schopnost se nezávisle přemisťovat vlivem tepelného pohybu. Takové systémy se nazývají soly.
- b) vázané – systémy se spojitou strukturou disperzního podílu, tzv. gely.

Dělení dle skupenství disperzního prostředí a disperzního podílu je uvedeno v tab. 3.

Tab. 3 Dělení disperzních systémů dle skupenství. Upraveno dle Malíjevský, 2000 & Bartovská, 2005).

<i>Disperzní prostředí</i>	<i>Disperzní podíl</i>	<i>Hrubé disperze</i>	<i>Koloidní disperze</i>
plynné	kapalný	mlha	aerosoly (mlha)
	tuhý	dým (prach)	aerosoly (dým)
kapalné	plynný	pěna	pěna
	kapalný	emulze	emulze
	tuhý	suspenze	lyosol
tuhé	plynný	tuhá pěna	tuhá pěna
	kapalný	tuhá emulze	tuhá emulze
	tuhý	tuhý sol	tuhý sol

V následujícím textu jsou podrobněji rozebrány koloidní disperze.

4.2 Dělení koloidních disperzí

Koloidy lze dělit podle povrchových vlastností do tří skupin:

- *Lyofobní (fázové) koloidy* – představují heterogenní systémy, kde disperzní podíl a disperzní prostředí jsou dvě různé fáze oddělené fázovým rozhraním. Na fázovém rozhraní se mění vlastnosti jednotlivých fází skokem (Kvítek a Panáček, 2007). Částice jsou polymolekulární. Mohou vznikat dispergací z hrubých disperzí, nebo srážením z pravých roztoků. Jsou charakteristické termodynamickou nestabilitou, což má za následek zvětšování velikosti částic a následnou sedimentaci. Vyznačují se velkou plochou fázového rozhraní, která narůstá se stupněm disperzity.
- *Lyofilní koloidy (roztoky makromolekul)* – jsou to roztoky makromolekul, kde disperzní prostředí a disperzní podíl představují stejnou fázi. Jedná se o homogenní systémy, vyznačující se stabilitou. Vznikají rozpouštěním. Jsou považovány za homogenní.
- *Asociativní (micelární) koloidy* – jedná se molekulární látky koloidních rozměrů, které mají amfipatickou strukturu – částice obsahují skupiny, jež jsou lyofilní, tedy rozpustné v daném prostředí a skupiny lyofobní, jež jsou naopak nerozpustné v daném

prostředí. Vznikají asociací z pravých roztoků. Takovéto systémy vytvářejí tzv. micely (Bartovská a Šišková, 2005b).

V případě, že je disperzní prostředí vodné, se potom lyofilní či lyofobní koloidy označují jako hydrofilní, respektive hydrofobní.

4.3 Kinetické vlastnosti koloidních disperzí

Kinetické vlastnosti koloidních disperzí jsou dány tepelným pohybem částic. Právě tepelný pohyb částic ovlivňuje další kinetické vlastnosti, jako jsou difúze, sedimentace či osmóza.

4.3.1 Tepelný pohyb

Pro částice koloidních rozměrů je charakteristický neustálý, neuspořádaný tepelný pohyb částic, nazvaný, dle svého objevitele Roberta Browna, Brownův pohyb. Právě tepelným pohybem částic jsou dány kinetické vlastnosti systému. Tepelný pohyb je způsoben srážkami koloidů s částicemi disperzního prostředí. Je ovlivňován teplotou prostředí, ale také velikostí částic. Tepelný pohyb částic koloidních rozměrů je možné pozorovat v ultramikroskopu.

4.3.2 Difúze

Difúze je projevem tepelného pohybu částic. Hlavní hnací silou difúze je rozdíl koncentrací difundující látky (tedy koncentrační gradient, rozdíl chemických potenciálů). Difúze probíhá vždy ve směru koncentračního gradientu, z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s koncentrací nižší a závisí také na hodnotě koncentračního gradientu $\left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)$ v určitém místě a v určitém čase. Koncentrační gradient udává změnu koncentrace se vzdáleností od určitého bodu v systému. Tato závislost je vyjádřena I. Fickovým zákonem

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}$$

kde D_i je difúzní koeficient, nebo také koeficient úměrnosti, který je popsán v Einsteinově rovnici

$$D_i = \frac{k_B T}{f_i}$$

kde k_B je Boltzmanova konstanta, T je termodynamická teplota a f_i je koeficient tření, jež je dán viskozitou prostředí.

Z Einsteinovy rovnice vyplývá, že s rostoucí teplotou roste hodnota difúzního koeficientu a klesá se zvyšující se viskozitou a rostoucí velikostí částic. Z toho vztahu lze odvodit, že rychlost difúze v koloidních systémech je mnohem nižší než v případě pravých roztoků. V hrubě disperzních systémech pak není měřitelná vůbec (Novák, 2011).

4.3.3 Sedimentace

Vlivem působení gravitační síly se částice pohybují ve směru jejího působení, dochází k sedimentaci částic. Zda budou částice sedimentovat, závisí na stupni dispergace systému. Vysoce dispergované systémy (pravé roztoky) nesedimentují. V případě částic koloidních rozměrů dochází vlivem působení gravitačního pole k sedimentaci, která je ovšem mnohem pomalejší než v případě hrubých disperzí. Sedimentaci částic ovlivňuje i teplota prostředí (Bartovská a Šišková, 2005b).

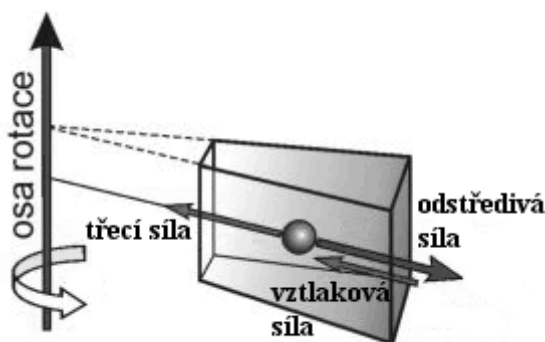
Sedimentace koloidních částic v gravitačním poli. Na koloidní částice sedimentující v gravitačním poli působí kromě síly gravitační také síla vztlaková a třecí tak, jak je patrné z obr. 6.



Obr. 6 Rozložení sil při sedimentaci částice v gravitačním poli. Upraveno podle Bartovská a Šišková, 2005a.

Při sedimentaci vzniká v systému koncentrační gradient, jež vyvolá difúzi působící proti gravitační síle. Po určité době dojde k ustavení rovnovážného rozložení částic v disperzním prostředí, v systému se vytvoří tzv. sedimentační rovnováha. Ve stavu sedimentační rovnováhy je rychlost sedimentace rovna rychlosti difúze.

Sedimentace koloidních částic v odstředivém poli (obr. 7). Na částice v odstředivém poli působí síla třecí, vztlaková, ale především odstředivá síla, která způsobuje, že se sedimentační rovnováha v systému ustaví mnohem rychleji. K urychlení sedimentace je možné použít ultracentrifugy.



Obr. 7 Rozložení sil působících na částici sedimentující v odstředivém poli. Upraveno podle Bartovská a Šišková, 2005a.

4.3.4 Osmóza

K vyrovnávání různých koncentrací roztoků, které jsou oddělené polopropustnou (semipermeabilní) membránou, dochází díky ději osmóze. Přes polopropustnou membránu mohou procházet pouze molekuly disperzního prostředí (rozpouštědla), nikoli však disperzní částice, protože jejich velikost převyšuje velikost pórů membrány.

Při osmóze dochází k toku rozpouštědla směrem z méně koncentrovaného prostředí do koncentrovanějšího, tedy opačným směrem než při difúzi. Hlavní snahou děje je vyrovnání koncentrací (chemických potenciálů). Molekuly rozpouštědla jsou uváděny do pohybu tzv. osmotickým tlakem.

4.4 Optické vlastnosti koloidních disperzí

Při průchodu světla disperzní soustavou dochází ke snižování intenzity světla v důsledku

- *pravé adsorpce*, při které pohlcené záření zvyšuje vnitřní energii molekul a přeměňuje se na teplo
- *rozptylu světla*, ke kterému dochází na částicích disperzního podílu, záření je emitováno ve formě světelné energie, projevuje se opalescencí
- *lom a odrazu světla* na částicích disperzního podílu (Bartovská a Šišková, 2005 a Vojuckij, 1984).

V pravých roztocích se uplatňuje především pravá adsorpce, zatímco v koloidních disperzích se uplatňuje hlavně rozptyl světla, který je pro tento druh částic charakteristický.

4.4.1 Rozptyl světla

Rozptyl světla se projevuje pouze v systémech, kde disperzní podíl a disperzní prostředí mají různé indexy lomu.

Rozměry částic v koloidních disperzích jsou srovnatelné s vlnovou délkou viditelného světla, proto se v tenkých vrstvách v procházejícím světle jeví jako čiré. Teprve v silnějších vrstvách nebo při pohledu ze strany můžeme pozorovat jemný zákal – opalescenci (Bartovská a Šišková, 2005a). Opalescenci pozoroval již Faraday (1857), důkladněji se jí ale zabýval až Tyndall (1896 in Vojuckij, 1984).

V důsledku rozptylu světla na částicích koloidních rozměrů jsou procházející světelné paprsky při bočním pozorování viditelné. Paprsky mají tvar kužele, vytvářejí tzv. *Tyndallův kužel*, jehož vrchol leží v místě, kde světlo vstupuje do heterogenního koloidního systému. Rozšiřuje se ve směru postupu paprsků. Pokud jsou rozměry částic dostatečně veliké, mohou být pozorovány na temném pozadí jako zářící body, nastává tak tzv. *Tyndallův jev* (Bartovská a Šišková, 2005a).

V určitých směrech šíření rozptýleného světla dochází k interferenci záření, což má za následek zvýšení intenzity rozptýleného světla. Tento jev je navíc ovlivňován difúzí částic, jež způsobuje kolísání intenzity rozptýleného světla kolem průměrné hodnoty. Tento jev je

označován jako dynamický rozptyl světla. Na tomto principu pracuje řada přístrojů, které jsou využívány především pro určení velikosti částic (Kvítek a Panáček, 2007).

4.4.3 Optické metody studia koloidních disperzí

Koloidní disperze lze studovat řadou metod. V této kapitole jsou zmíněny pouze běžně využívané metody.

4.4.3.1 Ultramikroskopie

Ultramikroskopie využívá Tyndallova jevu. Do objektivu ultramikroskopu je přiváděno světlo rozptýlené na částicích. Částice se na temném pozadí jeví jako zářící body. Uspořádání ultramikroskopu nedovoluje pozorovat částice přímo, nelze tedy stanovit jejich tvar ani velikost. Je však možné dokázat jejich přítomnost, protože jsou zdrojem rozptýleného záření.

Disperzní systém musí splňovat několik podmínek, aby bylo možné jej pod ultramikroskopem pozorovat:

- disperzní systém musí být dostatečně zředěný, pak je docíleno toho, že je vzdálenost mezi částicemi větší, než je rozlišovací schopnost ultramikroskopu
- další podmínkou je dostatečný rozdíl v indexech lomu disperzního podílu a disperzního prostředí (Novák, 2011).

4.4.3.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

K přímému pozorování velikosti a tvaru koloidních částic je možné využít rastrovací elektronové mikroskopie.

Elektronová mikroskopie využívá, narozdíl od ultramikroskopie, svazku rychle letících elektronů. Zdrojem těchto elektronů je žhavená katoda (wolframové vlákno). Elektrony jsou následně urychlovány vysokým napětím a usměřňovány elektromagnetickými kondenzory. Po dopadu elektronového paprsku na povrch částice dochází k emisi sekundárních elektronů, zároveň dochází ke zpětnému odrazu primárních elektronů a k jejich detekci.

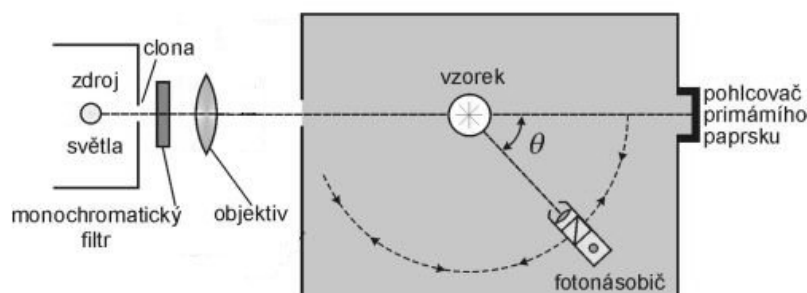
Primární elektronový paprsek může být vychylován tzv. rastrovacím zařízením a může tak rastrovat (skenovat po řádcích) určitou část povrchu částice (Faimon, 1992).

4.4.3.3 Nefelometrie a turbidimetrie

Na měření rozptylu světla jsou založeny metody nefelometrie a turbidimetrie. V případě nefelometrie je měřena intenzita rozptýleného světla. Turbidimetrií je naopak měřena intenzita světla procházejícího. K zeslabení intenzity primárního paprsku dochází v důsledku rozptylu světla na částicích.

Schéma uspořádání přístroje k měření rozptylu je patrné z obr. 8. Světelné paprsky ze zdroje jsou usměřňovány clonou. Dále procházejí přes monochromatický filtr, který ze spektra viditelného světla izoluje pouze určitou vlnovou délku. Objektiv usměrní paprsky

světla do rovnoběžného svazku, který poté dopadá na fotonásobič, kde je měřena intenzita rozptýleného světla. Fotonásobič je upevněn na pohyblivém rameni.



Obr. 8. Schéma přístroje pro měření rozptylu světla.

Pro měření intenzity procházejícího paprsku (turbidimetrii) je možné využít standardní spektrofotometr (Bartovská a Šišková, 2005b). Turbidimetrie je využívána pro měření v systémech s vyšší koncentrací, pro systémy s nižší koncentrací je vhodné využít nefelometrii (Čůta et al., 1986).

4.4.3.4 Rentgenografie

Rentgenografie je využívána ke studiu krystalických látek. Touto metodou je však možné studovat i disperzní systémy. Běžně je využívána tzv. Debyeova-Scherrerova metoda, při níž odrážející se paprsky musí splňovat Braggovu rovnici: $n\lambda = 2d \sin \vartheta$, kde $n\lambda$ je celistvým násobkem vlnové délky d (Bartovská a Šišková, 2005b).

Na studované vzorky, které jsou ve formě slisovaného prášku, dopadá monochromatické rentgenovo záření. Vznikají charakteristické obrazce, sestávající ze soustředných kruhů či oblouků. Látky amorfni vytvářejí pouze difúzní kruhy. Tak lze rozlišit látky krystalické a amorfni. Právě na základě rentgenografického studia lyosolů byla u některých objevena krystalická struktura jejich disperzních částic. Rentgenografie tedy poskytuje informace o vnitřní struktuře částic.

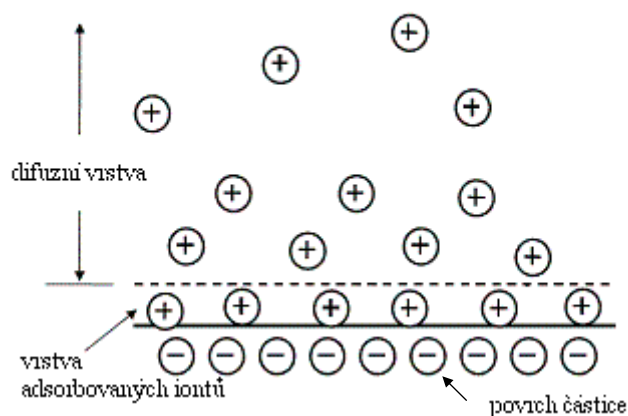
4.5 Elektrické vlastnosti koloidních disperzí

V heterogenních koloidních systémech ve vodném disperzním prostředí nese obvykle fázové rozhraní elektrický náboj. Elektrický náboj má za následek stabilitu koloidního systému.

Náboj na fázovém rozhraní může vzniknout několika způsoby. Jedním z nich je například ionizace povrchových vrstev, dále pak přednostní rozpouštění některých iontů, či naopak přednostní adsorpce iontů z prostředí. V případě jílových minerálů, vzniká náboj v důsledku izomorfní substituce v rámci minerální struktury (Bartovská, 2005), například v rámci struktury montmorillonitu substituce Al^{3+} za Si^{4+} .

4.5.1 Elektrická dvojvrstva

Nabitý povrch částice přitahuje z roztoku ionty opačného náboje, tzv. protiionty, které kompenzují náboj vzniklý na povrchu. Vzniká tak útvar tvořený dvěma vrstvami – elektrická dvojvrstva. Vnitřní vrstva elektrické dvojvrstvy je buď přímo součástí pevného povrchu nebo může být tvořena vrstvou iontů adsorbovaných z roztoku. Vnitřní vrstva přitahuje z roztoku další ionty – protiionty, jež jsou opačně nabitě a tvoří druhou část dvojvrstvy, tzv. vnější vrstvu nebo také Sternovu vrstvu. Obě vrstvy jsou k sobě poutány adsorpčními silami. Množství iontů vnější vrstvy však nestačí k neutralizaci náboje vzniklého na vrstvě vnitřní, z tohoto důvodu se ve větší vzdálenosti kumulují další ionty, jež jsou vázány elektrostatickými silami a vzniká tak difúzní vrstva (Rieder, 1997).



Obr.9 Elektrická dvojvrstva. Upraveno podle Santiago (2011).

4.5.2 Elektrokinetický potenciál

Při pohybu částice s elektrickou dvojvrstvou vzhledem k roztoku (disperznímu prostředí), dojde k rozdělení elektrické dvojvrstvy. Vnitřní a vnější část dvojvrstvy se pohybuje s pevnou fází, difúzní vrstva je naopak součástí nepohyblivého disperzního prostředí (roztoku). Rozhraní mezi pohyblivou a nepohyblivou částí elektrické dvojvrstvy se označuje jako pohybové rozhraní (Kvítek a Panáček, 2007). Na pohybovém rozhraní vzniká elektrokinetický potenciál, nebo také ζ -potenciál. Smysl znaménka ζ -potenciálu je závislý na typu adsorbovaných iontů. Velikost je určována jednak adsorbovanými ionty, ale především iontovou silou roztoku. Je ovlivňován množstvím elektrolytu a to již v malých koncentracích. Pokud koncentrace elektrolytu roste, opačně nabitě ionty z difúzní vrstvy se pohybují směrem k vnitřní části elektrické dvojvrstvy, dochází tak ke zmenšování difúzní vrstvy a hodnota ζ -potenciálu se snižuje (Kvítek a Panáček, 2007 a Vojuckij, 1984).

4.5.3 Elektrokinetické jevy

Jevy, které nastávají při pohybu částice s elektrickou dvojrůstvou vzhledem k roztoku, se označují jako elektrokinetické jevy. Jsou způsobeny existencí ζ -potenciálu na fázovém rozhraní pevné částice s disperzním prostředím (roztokem).

Pokud dochází k pohybu částic vlivem vnějšího elektrického pole, hovoříme o *elektroforéze*. Elektrické pole působí na částice s elektrickou dvojrůstvou v roztoku obsahující elektrolyt tak, že náboj částice s pevněji přilnutou částí dvojrůstvy se pohybuje k jedné elektrodě, zatímco difúzní vrstva se pohybuje k elektrodě druhé. Elektroforéza je založena na principu pohybu částic v prostředí s konstantní hodnotou elektrického potenciálu, kdy se částice v elektrickém poli se na základě různé pohyblivosti pohybují různou rychlostí (Kvítek a Panáček, 2007).

Opačným jevem k elektroforéze je *sedimentační potenciál*. Vzniká při jednosměrném pohybu elektricky nabitých částic v roztoku, elektrický potenciál je v tomto případě vytvářen právě pohybem částic s nábojem. Může být měřen jako rozdíl potenciálů mezi elektrodami v různých výškách sloupce sedimentujících částic (Bartovská a Šišková, 2005).

4.6 Stabilita koloidních disperzí

Vlastnosti koloidních disperzí jsou primárně určovány vlastnostmi fázového rozhraní, jež je definováno jako hranice mezi jednotlivými fázemi. Lyofobní (fázové) koloidy disponují vysokými kladnými hodnotami Gibbsovy (povrchové) energie v důsledku velkého povrchu fázového rozhraní, což je činí termodynamicky nestabilní. Naopak lyofilní koloidy jsou termodynamicky stabilní. Vznikají rozpouštěním makromolekul v roztoku. Při procesu rozpouštění dochází ke snižování hodnoty povrchové energie a tedy ke stabilizaci systému (Yariv a Cross 1979).

Dle kinetických představ je stabilita koloidního systému podmíněna silami, jež působí mezi částicemi. Síly mohou být buď přitažlivé, nebo odpudivé. Přitažlivé síly mají charakter van der Waalových sil. Naopak silami odpudivými mohou být elektrické síly, které mohou na fázovém rozhraní vznikat v důsledku adsorpce iontů z roztoku.

Přitažlivé síly mají za následek spojování částic, čímž dochází ke snižování celkové disperzity a především ke snižování povrchové energie. Pokud není účinek přitažlivých sil potlačován, dochází k tomuto jevu spontánně.

Koloidní systém je možno stabilizovat buď elektrickou dvojrůstvou nebo vrstvou adsorbovaných molekul.

4.6.1 Stabilizace elektrickou dvojrůstvou

Při stabilizaci elektrickou dvojrůstvou se částice přiblíží natolik, že dojde k částečnému překryvu difúzních vrstev jejich elektrických dvojrůstev, což má za následek nové uspořádání iontů. Při dalším přibližování částic dochází k desorpci iontů a tím i ke zvýšení Gibbsovy energie. Mezi částicemi vzniknou odpudivé síly, tepelný pohyb způsobí vzdalování částic a systém je stabilizovaný.

Stabilita je charakterizována velikostí elektrokinetického potenciálu (ζ -potenciálu). Jeho hodnota se snižuje, stejně jako intenzita odpudivých sil, v důsledku stlačování elektrické dvojvrstvy při přibližování částic. Hodnota elektrokinetického potenciálu může být ovlivněna přidáním elektrolytu, koncentrací disperzního prostředí či teplotou (Bartovská a Šišková, 2005b).

4.6.2 Sterická stabilizace

Při sterické stabilizaci je povrch koloidních částic pokryt vrstvou molekul. Molekuly musí být na povrchu částice velmi silně adsorbované a musí pokrývat celý povrch částice. Zároveň však musí být rozpustná v disperzním prostředí.

3.6.3 Zánik koloidních disperzí – koagulace a flokulace

Při procesu koagulace dochází k interakcím mezi částicemi, což má za následek jejich vzájemné spojování. Částice jsou k sobě poutány velmi silnými přitažlivými silami. V tomto případě není možné částice převést zpět do koloidního stavu. Pokud jsou přitažlivé síly mezi částicemi slabé, dochází k flokulaci. Částice je poté možno převést zpět do koloidního stavu. Pojmy koagulace a flokulace jsou obecně označovány jako agregace (Kvítek a Panáček, 2007).

4.7 Jevy na fázovém rozhraní – adsorpce

Fázové rozhraní určuje vlastnosti koloidu, je tedy jeho nejdůležitější částí. Nejdůležitějším jevem na fázovém rozhraní pevné látky a roztoku je adsorpce.

Mezimolekulové síly působí na částice v oblasti fázového rozhraní nevyrovnaně. To je důsledek nevyváženého působení mezimolekulových sil. V případě, že je jedna z fází mobilní, látka je v plynné či v kapalně fázi, dochází na fázovém rozhraní k jevu, který se označuje jako adsorpce. Proces, při kterém jedna složka fáze proniká do jiné, je označován jako absorpce, dochází zde ke změnám ve struktuře i chemickém složení látek. Ne vždy je možné rozlišit tyto dva procesy, z tohoto důvodu se používá termín sorpce, který popisuje oba děje.

Při adsorpci dochází ke koncentrační změně oproti koncentraci v objemových fázích, což následně vede ke snížení energie na fázovém rozhraní. K adsorpci může docházet na jakémkoli typu fázového rozhraní, v této části je diskutována především adsorpce na fázovém rozhraní pevná látka-kapalina (Novák, 2011).

4.7.1 Adsorpce molekulová

Při molekulové adsorpci se na povrchu pevného adsorbentu zachycují celé molekuly. Uplatňují-li se síly fyzikální povahy, pak se jedná o fyzikální adsorpci. V případě, kdy mezi adsorbentem a složkami roztoku vznikají vazby chemické, jedná se o chemisorpci.

4.7.2 Adsorpce iontová

Může se jednat buď o prostou adsorpci, kdy je na povrch adsorbentu vázán jeden druh ionu a povrch tak získává náboj, nebo při adsorpci ionu z roztoku dochází zároveň k dějům, které způsobí, že náboj pevného adsorbentu zůstává stejný. Hovoříme o výměnné adsorpci.

- *Prostá adsorpce.* V tomto případě záleží především na charakteru pevné fáze. Ionty, které jsou polarizovatelné (vykazují náboj), se budou adsorbovat na povrchu, který je tvořen polárními molekulami nebo ionty. Povrch pevné fáze pak bude z roztoku adsorbovat ionty opačně nabitě než je povrch pevné fáze a vzniká tak elektrická dvojvrstva, která je podrobněji diskutována v kapitole 3.3.1.

Pro adsorpci iontů platí, že čím je jejich poloměr vyšší, tím se zvyšuje polarizovatelnost a zároveň při stejné hodnotě náboje se snižuje jeho hydratace. Hydratace může představovat pro adsorpci překážku, protože existence hydratačního obalu snižuje elektrické vlastnosti (Novák, 2011).

- *Výměnná iontová adsorpce.* Pokud jsou již na povrchu pevné fáze adsorbovány iony, může docházet k jejich postupné výměně jinými ionty adsorbovanými z roztoku. Při iontové výměnné adsorpci může docházet ke změnám pH prostředí, kdy pevná fáze nahrazuje vodíkový nebo hydroxylový ion za kation či anion z roztoku. Pokud dochází k výměně iontu za kation, pH roztoku klesá, pokud je za anion, pH roztoku naopak roste (Novák, 2011).

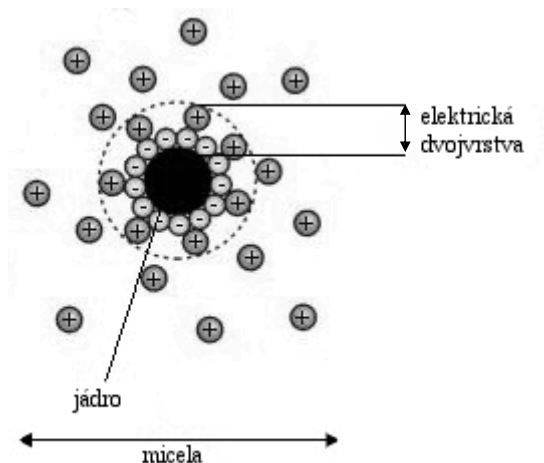
Mezi látky s velkou výměnnou kapacitou přírodního charakteru patří minerály ze skupiny silikátů – zeolity. Také hlavní složka bentonitu, montmorillonit, disponuje vysokou kationtovou výměnnou kapacitou.

4.8 Lyofobní koloidní soustavy

Protože se bakalářská práce zabývá koloidními částicemi bentonitu, jež spadají do kategorie lyofobních koloidů, budou následující kapitoly věnovány právě tomuto typu koloidních disperzí.

4.8 Stavba lyofobní koloidní částice

Lyofobní koloid je tvořen dvěma částmi – jádrem a obalovou vrstvou. Jádro je tvořeno tuhou látkou, která je v daném disperzním prostředí nerozpustná. Na jádro navazuje obalová vrstva koloidu. Její hlavní funkcí je zabránit agregování částic, tedy jejich zániku. Pokud částice vykazují náboj, obalová vrstva může být tvořena elektrickou dvojvrstvou. V jiném případě je obalová vrstva tvořena makromolekulami, které jsou na tuhý povrch vázány adsorpčními silami. Obalovou vrstvou mohou tvořit i molekuly samotného disperzního prostředí, pak je obalová vrstva nazývána lyosférou (Bartovská, 2005). Celý útvar bývá označován jako micela.



Obr.10 Struktura lyofobního koloidu s obalovou vrstvou tvořenou elektrickou dvojitvou. Upraveno podle Bartovská a Šišková (2005).

4.3 Příprava lyofobních koloidních soustav

Lyofobní koloidy lze principiálně připravovat dvěma metodami

- dispergací z hrubých disperzí
- kondenzací z analytických disperzí (pravých roztoků).

4.3.1 Dispergace

Při dispergaci dochází mechanickými nebo fyzikálně-chemickými postupy ke zmenšování rozměru částic až na koloidní rozměry. K dosažení požadovaných rozměrů lze dojít několika způsoby:

- mletím v kulových mlýnech* – hlavní součástí kulového mlýnu je koule, jež zabírá asi 30–40 % objemu mlýna. Při mletí jsou přidány pomocné látky. Nebezpečí v tomto případě představuje možná kontaminace vzorku otíráním o stěny koule.
- ultrazvukem* – při vysokých frekvencích dochází v látkách k periodickému stlačování a expanzi materiálu, což může vyvolat vznik trhlin a následný rozpad částic až na koloidní rozměr.
- elektrickým rozprašováním* – při kterém jsou od sebe částice oddělovány elektrickým obloukem vzniklým mezi elektrodami. Tato metoda představuje spojení metod dispergačních a kondenzačních, protože při ní dochází jednak k vypařování částic na elektrodách, ale i k následné kondenzaci.
- laserovou ablací* – používá se laserový paprsek s vysokou energií, kterým se působí na povrch pevné látky. V místě působení paprsku dochází k přehřátí povrchu a následnému odtržení částice. Také u této metody dochází zároveň k odpařování a následné kondenzaci (Kvítek a Panáček, 2007).

4.3.2 Kondenzace

Částice koloidních rozměrů mohou vznikat kondenzací z pravých roztoků. Toho lze dosáhnout pouze v přesycených systémech. K přesycení dochází změnou fyzikálně-

chemických podmínek, tedy změnou teploty, tlaku či složením rozpouštědla nebo chemickými reakcemi – srážením, oxidací, redukcí či hydrolyzou (Bartovská a Šišková, 2005b).

4.7 Koloidy bentonitu a jejich nebezpečí

Koloidy bentonitu představují lyofobní typ koloidní disperze, jedná se o pevné částice bentonitu rozptýlené ve vodném prostředí. Jsou tvořené především minerálem ze skupiny fylosilikátů, montmorillonitem, a dalšími minerály kaolinitem, illitem, beidelitem a akcesorickými minerály jako je křemenem, živce, sádrovec, sulfidy či karbonáty (Arcos et al., 2006).

Laboratorní experimenty prokázaly, že přítomnost koloidů bentonitu v prostředí hlubinného úložiště může představovat riziko. Díky vysoké kationové výměnné kapacitě a sorpčním vlastnostem montmorillonitu na sebe mohou koloidní částice vázat radionuklidy, které mohou uniknout z kontejneru. Pokud jsou stabilní, následnou difúzí póry horniny, tvořící úložiště, mohou migrovat a dostat se mimo prostor úložiště do životního prostředí, které tak kontaminují.

Bylo zjištěno, že koloidní částice jsou stabilní v podmínkách nízké koncentrace elektrolytu – 1×10^{-3} M a alkalických vodách ($\text{pH} \geq 8$) (Mizzana et al., 2003). Stabilita koloidních částic je také ovlivňována teplotou (García-García et al., 2006). Vyšší teplota způsobí intenzivnější tepelný pohyb částic, což má za následek jejich pomalejší sedimentaci, zůstávají tedy déle ve vznosu.

5. ZÁVĚR

S bentonitem je do budoucna počítáno jako s inženýrskou bariérou v hlubinném jaderném úložišti. Byl vybrán pro výborné vlastnosti, jako jsou vysoká sorpční schopnost, vysoká hodnota výměny kationtů, plastičnost a schopnost bobtnat.

Nebezpečí pro životní prostředí představuje přechod bentonitu do koloidního stavu. Koloidní částice bentonitu mohou na svůj povrch sorbovat radionuklidy, jež mohou uniknout z porušeného kontejneru, a následnou migrací póry horniny se mohou dostat z prostoru úložiště a tak kontaminovat okolní prostředí.

Literatura:

- Arcos, D., Bruno, J., Karnland, O. (2003): Geochemical model of the granite-bentonite-groundwater interaction at Äspto HRL (LOT experiment). – *Applied Clay Science* 23, 219–228.
- Bartovská, L., Šišková, L. (2005a): Elektronická publikace „Co je co v povrchové a koloidní chemii“, verze 1.0. – On-line:
http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/motor/main.obsah.html, dne 4. 2. 2012.
- Bartovská, L., Šišková, L. (2005b): *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. – Vysoká škola chemicko-technologická. Praha.
- Centrum experimentální geotechniky (CEG) ČVUT, Stavební fakulta (2011): Bentonit. – On-line: <http://ceg.fsv.cvut.cz/vyzkum/bentonit>, dne 29. 10. 2011.
- Čtyroký, V., Fabík, M., Franče, J., Gabriel, M., Grünerová, E., Grym, V., Hašler, O., Hejtmánek, D., Klement, K., Kopecký, L., Kovařík, J., Kouřimský, J., Krejčíř, M., Krutský, N., Kruřa, T., Křelina, B., Kužvart, M., Kvaček, M., Květoň, P., Macoun, J., Mátl, V., Mrázek, I., Novák, F., Polášek, S., Procházka, J., Reichmann, F., Rybařík, P., Ryšavý, P., Švenek, J., Tichý, L., Voda, O., Vohanka, L., Voldán, J., Žůrek, V. (1983): *Ložiska nerudných surovin ČSR*. – Univerzita Karlova. Praha.
- Čůta, F., Hejtmánek, M., Karlík, M., Ksandr, Z., Kučera, Z., Polej, B., Volka, K. (1986): *Instrumentální analýza*. – SNTL - Nakladatelství technické literatury. Praha.
- Faimon, J. (1992): *Základní metody analytické geochemie*. – Masarykova univerzita. Brno.
- García-García, J., Jonnson, M., Wold, S. (2006): Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water. – *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 694–705.
- Geologická encyklopedie (2011): Argilitizace. – On-line:
<http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?argilizace>, dne 29. 10. 2011
- Hanuláková, D., Zeman, J. (2009): Transformace bentonitu v podmínkách úložiště radioaktivního odpadu: geochemický model. – *Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, 14, 131–134.
- Chvátal, M. (2005): *Úvod do systematické mineralogie*. – Silikátový svaz.
- Karnland, O., Birgersson, M. (2006): Montmorillonite stability with special respect to KBS-3 conditions. – SKB TR-06-11.

- Kužvart, M. (1984): *Ložiska nerostných surovin*. – Academia. Praha.
- Kvítek, L., Panáček, A. (2007): *Základy koloidní chemie*. – VUP Olomouc. Olomouc.
- Maliževský, A. (2000): *Breviář z fyzikální chemie*. – Vysoká škola chemicko-technologická. Praha.
- Mizzana, T., Alfonso, Ú., Turerro, M. J. (2003): Generation and stability of bentonite at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository. – *Journal of Contaminant Hydrology* 16, 17–31.
- Vávra, V., Losos, Z. (2011): Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium (2011): Fylosilikáty. – On-line:
<http://www.sci.muni.cz/mineralogie/index.htm>, dne 31. 10. 2011
- Novák, J. (2011): *Fyzikální chemie – bakalářský a magisterský kurz*. – Vysoká škola chemicko-technologická. Praha.
- Rieder, M., Povondra, P. (1997): *Fázové rovnováhy v geologii*. – Karolinum. Praha.
- Sejkora, J., Kouřimský, J. (2005): *Atlas minerálů České a Slovenské republiky*. – Academia. Praha.
- Správa úložišť radioaktivního odpadu (SÚRAO) (2011): Úložiště radioaktivního odpadu. – On-line: <http://www.rawra.cz/cze/Uloziste-radioaktivnich-odpadu>, dne 8. 11. 2011.
- Svoboda, J., Vašíček, R. (2010): Preliminary geotechnical results from the Mock-Up-CZ experiment. – *Applied Clay Science* 47, 139–146.
- Šráček, O., Zeman, J. (2004): *Introduction to Environmental Hydrogeochemistry*. – Masaryk University. Brno.
- Vojuckij, S. S. (1984): *Kurs koloidní chemie*. – SNTL - Nakladatelství technické literatury. Praha.
- Yariv, S., Cross, H. (1979): *Geochemistry of Colloid System: for Earth Scientists*. – Springer-Verlag. Berlin.
- Zimák J. (2005): *Systematická mineralogie*. – Skripta UP Olomouc. Olomouc.