

Oponentský posudek

Disertační práce RNDr. Václavy Havlové

„Geochemické studium procesů, relevantních pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště radioaktivních odpadů: Formy uranu a scénáře jeho retence v prostředí sedimentárních hornin na lokalitě přírodního analogu Ruprechtov“.

Oponent: Tomáš Pačes

Disertační práce je předložena v angličtině a sestává ze souhrnného textu (49 str.) a šesti originálních publikací. Z těchto publikací 3 vyšly v mezinárodních impaktových časopisech a 3 v sbornících, resp. Technickém reportu, sestavených z výsledků mezinárodních konferencí. Všechny práce jsou kolektivním dílem. Ve třech pracích je Dr. Havlová hlavním autorem.

Práce obsahuje originální výsledky studia uranu v žule a nadložních jílovito-lignitových písčitéch sedimentech na lokalitě Ruprechtov v Sokolovské pánvi. Tato lokalita slouží jako analog úložišti jaderného odpadu, které je umístěno v žule, ale je překryto jílovými horninami, které obsahují organickou hmotu.

Autorka v souhrnném textu stručně, ale výstižně popisuje geologickou a hydrogeologickou situaci na lokalitě a výskyt uranu. Dále uvádí použitou metodiku sekvenční extrakce různých forem, resp. vazeb uranu v hornině, odkazuje na výsledky měření izotopického poměru $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ a stanovení oxidačního stavu uranu U(IV) a U(VI). Tento laboratorní výzkum prováděla ve spolupráci se zahraničními kolegy na Helsinské univerzitě.

Hlavní výsledky definují poměrné zastoupení uranu v sedimentární hornině ve snadno vyměnitelné formě, uranu vázaného na aluminosilikáty a v karbonátových komplexech, uranu vázaného na oxidy Fe a Mn, uranu v redukované formě a uranu v reziduu po extrakci.

Vztah koncentrace extrahovaného uranu k ostatní prvkům je řešen klastrovou analýzou. Její výsledky jsou v textu popsány na str. 18. Nenalezl jsem však dobrou shodu této interpretace („clear correlation between U and P...“ a dále „no direct interrelation between U and ...S“ s dendrografy na obr. 10. Na dendrogramech lze totiž vidět v jednom případě sblížení U s K, As a P a v druhém případě s As, pak s P a také s S. Není tedy jasné z čeho autorka soudí, že největší sblížení je mezi U a fosforem. Později, v závěrech pak zmiňuje jako významnou korelaci mezi uranem a arsenem..

Zajímavými výsledky jsou souvislosti mezi údaji sekvenční analýzy a izotopickými poměry uranu (Fig. 11), které jsou podrobně popsány v článku III v dodatku.

Dalším novým příspěvkem jsou výsledky studia stárnutí uranu v sedimentech na základě tříletého experimentu. Změny v izotopickém složení uranu jsou graficky zpracovány na obr. 13 a 14 a ukazují na poměrně rychlé změny způsobené jeho oxidací během méně než dvou let. Potom již ke změně prakticky nedochází. Souhlasím s autorčiným názorem, že obecnou teorií, která by vysvětlila pozorované chování izotopů uranu v jednotlivých frakcích oddělených extrakcím nelze dosud formulovat a autorka předpokládá, že se tento problém bude dále řešit.

Zajímavým výsledkem je, zjištění nízkého poměru uranu $^{234}/^{238}$ v jílovito-lignitovém souvrství, který svědčí o geologicky dlouhodobé stabilitě redukované formy uranu. Tyto

výsledky pak vedou k tvorbě modelu mobilizace a fixace uranu v redukčním prostředí sedimentů, který je prezentován v článcích IV a V v dodatku.

Studium uranu v sedimentech přináší celkem překvapivé výsledky, na př., přesto, že se předpokládá, že organická hmota je dobrý sorbent uranu, tento prvek není ve studovaném souvrství akumulován v organických vrstvách. Autorka poukazuje na to, že vysoké obsahy organické hmoty v sedimentu se neodrážejí ve zvýšené koncentraci organické hmoty v podzemní vodě. Řešením tohoto problému se zabývají částečně práce IV až VI v dodatku. Při řešení byly využity jak analýzy vod tak měření izotopického složení H, O, C a S a také charakterizace organické hmoty pomocí „Time of flight mass spectrometry (MALDIO TOF). Touto metodou se ukázalo, že do roztoku přecházejí pouze látky huminového charakteru. Tyto látky překvapivě nejsou s uranem v komplexech vázány, jak ukázala práce Cervinky et al. (2010). Autorka disertace je spoluautorkou této práce. Koncepční model mobilizace a fixace uranu je založen na rozdílech v složení stabilních izotopů uhlíku a síry (fig. 15, 18 a 19). Prezentovaná data ukazují, že sedimentární organická hmota v granitech bez mikrobiální oxidace je charakterizována hodnotou kolem $\delta^{13}\text{C}$ -27‰. Není mi jasné, proč v práci není uveden graf $\delta^{13}\text{C}$ vs. 1/DOC a místo toho je uveden graf v závislosti na 1/DIC, který má pro model menší význam.

Izotopické složení síry v jílovito-lignitovém souvrství podle autorky naznačuje, že tam pravděpodobně dochází k mikrobiologické redukci síranů. K přímému důkazu by však bylo zapotřebí změřit i izotopické složení kyslíku v síranech. Prezentovaná data nejsou dostatečná k formulování takového závěru, i když je tento závěr pravděpodobný.

Na str. 34 autorka provedla stručnou syntézu izotopických dat a koncentrace DOC, NO_3^- a PO_4^{3-} . S její interpretací souhlasím. Jen se mi nezdá, že by koncentrace několika mg/l nitrátů (jediná koncentrace dosahuje 7 mg/l, ostatní jsou kolem 2 mg/l) byla „extraordinary high“ Proč se autorka domnívá, že jde o extrémní koncentraci, zejména když připouští možnost antropogenního znečištění?

Kapitola 5 se zabývá modelem mobilizace a fixace uranu na lokalitě Ruprechtov. Tento model vychází z komplexní interpretace všech dat a je podrobně popsán v publikovaných pracích IV, V a VI v dodatku. V disertaci na str. 38 a 39 autorka uvádí stručně, ale výstižně hlavní charakteristiky modelu.

Odborná kvalita práce je podpořena publikacemi ve významných časopisech, kde výsledky prošly kvalifikovaným recenzním řízením. Vlastní souhrnný text práce však má několik formálních nedostatků, které uvádím v edičních poznámkách. Určitým problémem pro oponenta je, že autorka nspecifikuje svůj podíl v kolektivních pracích. V disertaci měla jasně specifikovat, co byl její vlastní výzkum a které jsou její nové výsledky. Předpokládám, že její podíl na publikovaných pracích je specifikován v dokumentaci k této obhajobě.

Závěr

V disertaci jsou prezentovány výsledky výzkumu autorky a jejích spoluřešitelů. Tyto výsledky byly publikovány v recenzovaných časopisech a to je zárukou jejich seriózního posouzení s kladným výsledkem. Za klad práce považují, že je předložena v angličtině. Až na drobné nedostatky s používáním členů je angličtina dobrá a práce je napsána srozumitelně.

Výsledky práce jsou zajímavé jak z teoretického tak praktického hlediska. Jejich využití bude při bezpečnostní analýze geologického úložiště vyhořelého jaderného paliva. Zatímco publikované práce jsou dobře editované, souhrnná stať (str. 1 až 49) trpí řadou edičních nesrovnalostí. Ty uvádím v dodatku k posudku. V práci postrádám jednoznačné specifikování podílu autorky na kolektivních výsledcích.

Disertaci doporučuji k obhajobě s tím, že podíl autorky na výsledcích bude při obhajobě objasněn.

Ediční poznámky

V obsahu i textu je chybné číslování sekce 3.1.1.

Str. 6, obr. 3: omylem je v obrázku zahrnut obr. 6 místo zjednodušeného geologického profilu avizovaného na str. 7 (3. ř. shora)

Str. 7. U obrázku 4 chybí vysvětlivka čárkovaného podloží jílovito-lignitových písků. Jde o starosedelské pískovce?

Str. 8: psát „granitic water“ je dost slangové. Je lépe psát „groundwater from granite“

Str. 8 5 ř. textu: Rozdíly mezi koncentrací U ve vodách z granitu a sedimentárních vrstev jsou zmíněny jako „(see below)“ Ale níže jsem žádný komentář k tomu nenalezl. Když si to čtenář chce vyhledat v tabulce 2 a 3, tak je to velmi obtížné, protože v tabulce 2 s uranem nejsou uvedeny zdrojové horniny a čtenář to musí obtížně dosazovat z tabulky 3. Také rozdílná orientace obou tabulek činí při jejich studiu potíže.

V tabulkách 2 a 3 chybí údaj buď o iontové síle, o které se píše v textu, nebo o celkové mineralizaci.

Str. 12, obr. 7: není vidět zakroužkování uvedené v titulku.

Obr 17. Na str. 31 je v titulku chyba - dvakrát se opakuje „inorganic“ místo „organic“ v případě DOC.

Str. 17, obr. 9: tyto výsledky v práci II v Dodatku, na které je odkazováno, nejsou. Obrázek je stejný, jako obr. 12. Pravděpodobně tam má být obrázek, který je uveden v autoreferátu jako Fig. 1.

Str. 22: V práci je používán termín „bound in aluminosilicates/as carbonate complexes“ Co se pod touto vazbou myslí není definováno. Jde o specifickou adsorpci na povrchu aluminosilikátů? O jaké karbonátové komplexy se jedná? . Jsou to formy uranu v roztoku, nebo to jsou formy uranu v pevné fázi? Prosím o vysvětlení.