

Technická zpráva číslo 39/2016

**STANOVENÍ CEC A
VYMĚNITELNÝCH KATIONTŮ
NA VZORKU B-S-36-3**

Autoři: RNDr. Radek Červinka, Ing. Kateřina
Kolomá, Ph.D.

ÚJV Řež, a. s.

Praha, duben 2016

Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: Verifikace metodiky pro stanovení kationtové výměnné kapacity bentonitu (metoda Cu-trien)

Název dílčí etapové zprávy: Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů na vzorku B-S-36-3

Závěrečná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SO2014-061/4.1.3.5a/ SURAO-2015-1307

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2015-ZL-S1307-019-CECBentonit -160407

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s.

Autoři: RNDr. Radek Červinka, Ing. Kateřina Kolomá, Ph.D.

Schválil				
Funkce	Instituce	Jméno	Datum	Podpis
Osoba poskytovatele zodpovědná za technické řešení	ÚJV Řež, a. s.	RNDr. Radek Červinka		
Osoba poskytovatele zodpovědná za koordinaci projektu	ÚJV Řež, a. s.	RNDr. Václava Havlová, Ph.D.		
Osoba objednatele zodpovědná za technické řešení	SÚRAO	RNDr. Irena Hanusová, Ph.D.		
Osoba objednatele zodpovědná za koordinaci projektu	SÚRAO	Ing. Antonín Vokál, CSc.		

Obsah

1	Úvod	6
2	Metodika stanovení CEC a vyměnitelných kationtů.....	7
3	Odběr vzorků z B-S-36-3.....	7
4	Výsledky	12
5	Citace a seznam literatury.....	13

Seznam obrázků:

Obr. 1 Dodaný vzorek B-S-36-3 / The sample B-S-36-3. a) přední strana / front side, b) zadní strana / back side, c) pravá strana / right side, d) levá strana / left side. 8

Obr. 2 Malá vrtná korunka (materiál: nástrojová korozivzdorná ocel) / Small core drill bit (material: tool stainless steel). 9

Seznam tabulek:

Tab. 1 Tabulka odebraných vzorků z B-S-36-3 spolu s provedenými analytickými pracemi / Summary table with sub-samples from B-S-36-3 and analytical works. X – koordináty / coordinates, Y – koordináty / coordinates, D – hloubka / depth, I – interval odběru od povrchu / sampling interval from surface..... 9

Tab. 2 Tabulka s výsledky / table with results. CEC_{VIS} – kationtová výměnná kapacita změřená pomocí úbytku barevného komplexu spektrofotometricky / cation exchange capacity measured by drop of color complex using spectrophotometry, CEC_{Cu} – kationtová výměnná kapacita změřená pomocí úbytku mědi - AAS / cation exchange capacity measured by drop of copper using AAS, CEC_{SUM} – kationtová výměnná kapacita jako suma změřených kationtů / cation exchange capacity as sum of measured cations.....12

Seznam textových příloh:

Příloha č. 1 Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a vyměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem – certifikovaná metodika

Příloha č. 2 Protokoly ÚJV-2402-CECBentonit-2015-GCH-1-B-S-36-3_vlhkost, ÚJV-2402-CECBentonit-2015-CEC-2-B-S-36-3, ÚJV-2402-CECBentonit-2016-CEC-4-B-S-36-3, ÚJV-2402-CECBentonit-2016-CEC-5-B-S-36-3

Příloha č. 3 Protokoly ÚJV-2402-CECBentonit-2015-AAS-3-B-S-36-3, ÚJV-2402-CECBentonit-2016-AAS-6-B-S-36-3 (CEC 4,5)

Seznam použitých zkratk:

AAS	Atomová absorpční spektroskopie / Atomic absorption spectroscopy
AITEMIN	Asociace firem a institucí, které provádějí výzkumné a inovační činnosti v odvětví těžebním, stavebnictví, energetiky a životního prostředí / Association of companies and official institutions which carries out research and innovation activities mainly in the extractive, construction, energy, and environmental sectors.
CEC	Kationtová výměnná kapacita / Cation exchange capacity
ČVUT	České vysoké učení technické / Czech Technical University
FEBEX	Španělský bentonit – přeneseně zátěžový experiment inženýrských bariér v reálném měřítku (FEBEX) v Grimsel Test Site / Spanish bentonite - by extension Full-scale Engineered Barriers Experiment (FEBEX) in Grimsel Test Site
RAO	Radioaktivní odpad / Radioactive waste
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů / Radioactive Waste Repository Authority
ÚJV	Oddělení Chemie palivového cyklu, ÚJV Řež, a. s. / Fuel Cycle Chemistry Department, ÚJV Řež, a. s.
UOS	Ukládací obalový soubor / Disposal canister - overpack
UV/Vis	Spektrofotometrie ve viditelném světle a UV / Spectrofluorimetry in visible light and UV
VJP	Vyhořelé jaderné palivo / Spent nuclear fuel

Abstrakt

Závěrečná zpráva shrnuje výsledky měření kationtové výměnné kapacity a vyměnitelných kationtů na vzorku bentonitu s označením B-S-36-3 v rámci projektu FEBEX II Dismantling the Plug – (Grimsel Test Site) pomocí metody s Cu(II)-trienem.

Klíčová slova


Kationtová výměnná kapacita, vyměnitelné kationty, bentonit, Cu(II)-trien

Abstract

The final report summarizes results from cation exchange capacity and exchangeable cations measurement on bentonite sample B-S-36-3 within the project FEBEX II Dismantling the Plug – (Grimsel Test Site) using Cu(II)-trien method.

Keywords

Cation exchange capacity, exchangeable cations, bentonite, Cu(II)-trien

 SÚRAO	Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů na vzorku B-S-36-3	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 39/2016

1 Úvod

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

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

Cílem tohoto dílčího projektu s názvem „*Verifikace metodiky pro stanovení kationtové výměnné kapacity bentonitu (metoda Cu-trien)*“ je zejména srovnání metodik stanovení CEC na vzorcích bentonitu z projektu FEBEX II Dismantling the Plug – (Grimsel Test Site) a to konkrétně metody Cu(II)-trien s jinými metodami stanovení. Nicméně vlastní srovnání (verifikace metodiky) není součástí tohoto projektu.

Cílem této závěrečné zprávy je shrnutí výsledků stanovení CEC a vyměnitelných kationtů pomocí metody s Cu(II)-trienem.

2 Metodika stanovení CEC a vyměnitelných kationtů

Standardně používaná metodika pro půdy dle české technické normy ČSN ISO 11260 vychází z původní práce Gillmana (1979). Tato metodika přes některé své výhody je poměrně časově náročná a není zcela vhodná pro rutinní stanovování CEC bentonitů. Výrazným problémem rovněž může být přítomnost některých minerálů, které ruší stanovení CEC (např. přítomnost kalcitu, sádrovce či dobře rozpustných solí nadhodnocuje výsledky stanovení výměnných kationtů i CEC oproti skutečnosti). Proto jsou v současnosti využívány další metody, mezi nejrozšířenější patří amonium acetátová, Ag–thiomočovinnová a metody využívající tvorbu komplexů kovů s aminy např.: chlorid hexaamminkobaltitý (Ciesielski a Sterckeman 1997) – dle této metodiky byla zavedena nová česká technická norma ČSN EN ISO 23470, Ni(II)-ethylendiamin, Cu(II)-ethylendiamin (Bergaya a Vayer 1997), Cu(II)triethylentetramin, Cu(II)tetraethylenpentamin a Cu(II)pentaethylenhexamin (Meier a Kahr 1999). Podrobněji se srovnáním těchto komplexů pro stanovení kationtové výměnné kapacity zabývali Ammann et al. (2005) a Hrušková (2008). Použitá metodika je kompilací těchto posledních tří prací a zabývá se především komplexem Cu(II)triethylentetraminem (Cu(II)-trien).

Podstata stanovení spočívá v kontaktu komplexu Cu(II)-trienu s pevnou fází (bentonitem), při které dochází k výměně kationtů, vázaných elektrostatickými silami, z pevné fáze za komplex mědnatých iontů v roztoku. Úbytek komplexu je úměrný kationtové výměnné kapacitě pevné fáze a je možné ho stanovit spektrofotometricky ve viditelné oblasti světla. Reakce a tudíž i stanovení je velmi rychlé, což je hlavní výhodou této metodiky. Vyměnitelné ionty je možné stanovit přímo v roztoku. Více viz certifikovaná metodika č.j. SÚJB/ONRV/15452/2014 (Příloha č. 1).

Analyticky byl úbytek komplexu stanoven jednak spektrofotometricky (UV/Vis spektrofotometr Specord 205 – 222A358, fy Analytic Jena Co., Německo) a dále měřením koncentrace mědi atomovým absorpčním spektrometrem (AAS SavantAA, fy GBC, Austrálie). Pomocí AAS byly měřeny i koncentrace kationtů v roztoku (Na, K, Mg, Ca). Více viz protokoly (Příloha č. 2 a Příloha č. 3).

3 Odběr vzorků z B-S-36-3

Na začátku října 2015 byl dodán první vzorek s označením B-S-36-3 (viz Obr. 1) z projektu FEBEX II Dismantling the Plug – (Grimsel Test Site) a spolu s ním instrukce o nakládání se vzorkem, které zahrnovaly:

- 1) Po příjmu vzorků se prosím ujistěte, zda jste obdrželi správný vzorek (zajistilo SÚRAO).
- 2) Ujistěte se, že vzorek není poškozen (zajistilo SÚRAO).
- 3) Před odstraněním obalu se prosím ujistěte, že jste si zaznamenali číslo a orientaci vzorku, která není uvedena na vzorku samotném (bylo provedeno).
- 4) Nafoťte vzorek před a po jakémkoli úkonu, protože nemusí být zajištěno, že fotka daného vzorku byla udělána na místě odběru (bylo provedeno).
- 5) Pakliže budete dělit dodaný vzorek, pořiďte souřadnice těchto odebraných sub-vzorků pomocí fotky/zákresu s uvedením vzdálenosti k okrajům. Bude to využito pro pozdější lokalizaci v souřadnicovém systému. Sub-vzorky označte číslem vzorku s příponou “–NOXX“, kde XX je číslo sub-vzorku (bylo provedeno).

- 6) Obdržíte rovněž záznam ze vzorkování, jakmile AITEMIN dokončí pasportizaci všech vzorků. Zde naleznete detailní informace pro každý vzorek (šablona pasportu byla distribuována v dokumentu "NAB 15-14 – FEBEX-DP Full Dismantling Sampling Plan" p. 104/105) (nebylo SÚRAO dodáno a není součástí dílčího projektu).
- 7) V příštích týdnech obdržíte šablonu pro vložení změřených dat. Rovněž budou zaslány další informace. Později budou všechny vzorky / analýzy uloženy v jedné hlavní tabulce (nebylo SÚRAO dodáno a není součástí dílčího projektu).



a



b



c



d

Obr. 1 Dodaný vzorek B-S-36-3 / The sample B-S-36-3. a) přední strana / front side, b) zadní strana / back side, c) pravá strana / right side, d) levá strana / left side.

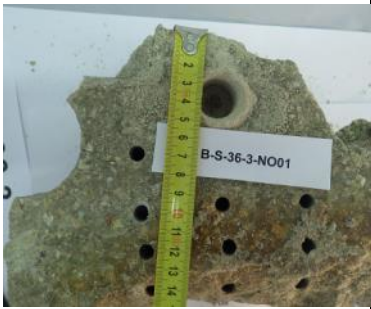
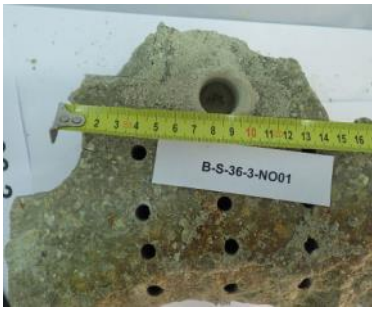




V původním plánu tohoto dílčího projektu bylo z každého dodaného vzorku odebrat 2 sub-vzorky. Nicméně koordinátor projektu FEBEX II Dismantling the Plug – (Grimsel Test Site) dodal pouze jediný vzorek **B-S-36-3**. Dle dohody ze strany SÚRAO byly nakonec všechny zbylé odběry provedeny na tomto dodaném vzorku. Pro vlastní odběr vzorků byla použita malá vrtná korunka (materiál: nástrojová korozivzdorná ocel) upnutá do klasické ruční vrtačky (viz Obr. 2).





















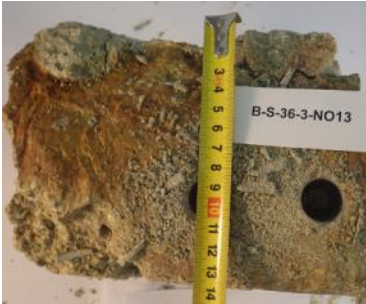

Obr. 2 Malá vrtná korunka (materiál: nástrojová korozivzdorná ocel) / Small core drill bit (material: tool stainless steel).


Vrtná jádérka byla dále zpracována na požadované analýzy. Celkem bylo odebráno 13 sub-vzorků z toho 3 na stanovení vlhkosti a dalších 10 na stanovení CEC a vyměnitelných kationtů. Seznam odebraných vzorků je uveden v Tab. 1.

Tab. 1 Tabulka odebraných vzorků z B-S-36-3 spolu s provedenými analytickými pracemi / Summary table with sub-samples from B-S-36-3 and analytical works. X – koordináty / coordinates, Y – koordináty / coordinates, D – hloubka / depth, I – interval odběru od povrchu / sampling interval from surface.

Vzorek / Sample ID	X (cm)	Y (cm)	D (cm)	I (cm)	FOTO-X	FOTO-Y
	analýza / analysis					
B-S-36-3-NO01	3,5	8,5	3	1,5-3		
	vlhkost / water content					
B-S-36-3-NO02	11	15	3	0,5-3		
	vlhkost / water content					
B-S-36-3-NO03	3,5	16	4	2-3		
	vlhkost / water content					

Vzorek / Sample ID	X (cm)	Y (cm)	D (cm)	I (cm)	FOTO-X	FOTO-Y
	analýza / analysis					
B-S-36-3-NO04	8,5	12	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO05	6,5	13,5	5	0-5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO06	9,5	10,5	3	0-3		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO07	4,5	10,5	4,5	0-4,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO08	3,5	7	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					

Vzorek / Sample ID	X (cm)	Y (cm)	D (cm)	I (cm)	FOTO-X	FOTO-Y
	analýza / analysis					
B-S-36-3-NO09	6,5	5,5	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO010	11	14	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO011	6,5	9,5	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO012	9,5	11,5	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					
B-S-36-3-NO013	9,5	15,5	3,5	0-3,5		
	CEC a vyměnitelné kationty / CEC and exchangeable cations					

 SÚRAO	Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů na vzorku B-S-36-3	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 39/2016

4 Výsledky


Orientačně byla změřena vlhkost dle ČSN CEN ISO/TS 17892-1 (2005) tří sub-vzorků B-S-36-3-NO01 (24,42 váh. %), B-S-36-3-NO02 (24,41 váh. %) a B-S-36-3-NO03 (22,68 váh. %). Váhová vlhkost je pouze orientační, jelikož vzorek byl dodán od SÚRAO již otevřený. Následující Tab. 2 uvádí výsledky stanovení CEC pomocí metody s Cu(II)-trienem pro dodaný vzorek B-S-36-3.

Tab. 2 Tabulka s výsledky / table with results. CEC_{VIS} – kationtová výměnná kapacita změřená pomocí úbytku barevného komplexu spektrofotometricky / cation exchange capacity measured by drop of color complex using spectrophotometry, CEC_{Cu} – kationtová výměnná kapacita změřená pomocí úbytku mědi - AAS / cation exchange capacity measured by drop of copper using AAS, CEC_{SUM} – kationtová výměnná kapacita jako suma změřených kationtů / cation exchange capacity as sum of measured cations.

Vzorek / Sample ID	[meq/100g]						
	CEC_{VIS} (n = 3)	CEC_{Cu} (n = 3)	K	Na	Mg	Ca	CEC_{SUM}
B-S-36-3-NO04	102,5 ± 4,7	106,8 ± 0,6	3,09	26,92	41,80	37,42	109,23
B-S-36-3-NO05	96,4 ± 6,6	104,0 ± 3,2	3,44	26,30	41,64	31,11	102,48
B-S-36-3-NO06	99,1 ± 6,6	102,8 ± 1,8	3,21	26,30	45,43	42,97	117,90
B-S-36-3-NO07	97,3 ± 21,2	103,1 ± 23,3	3,89	28,74	44,46	40,49	117,58
B-S-36-3-NO08	97,0 ± 6,4	101,6 ± 5,5	4,21	27,61	44,97	41,13	117,92
B-S-36-3-NO09	100,9 ± 4,4	103,9 ± 1,9	3,72	27,74	49,65	40,75	121,86
B-S-36-3-NO010	96,0 ± 8,7	99,3 ± 7,4	3,89	27,73	48,05	35,25	114,92
B-S-36-3-NO011	96,6 ± 5,8	101,4 ± 3,5	3,93	27,09	46,25	37,42	114,69
B-S-36-3-NO012	94,9 ± 4,9	100,7 ± 1,6	3,43	27,88	43,63	38,93	116,86
B-S-36-3-NO013	95,4 ± 18,7	99,5 ± 13,3	3,34	25,51	45,21	38,17	112,24

Poznámka / note: [meq/100g] je přepočítána na suchou váhu bentonitu (105 °C) / [meq/100g] is recalculated to bentonite dry weight (105 °C)

Principiálně musí být výsledky CEC_{VIS} a CEC_{Cu} téměř stejné, rozdíly v jejich hodnotách náleží různým technikám měření. Pro sub-vzorky ze vzorku B-S-36-3 jsou oboje hodnoty CEC velmi podobné a liší se v rámci nejistot (každý sub-vzorek byl měřen 3x a nejistota je počítána jako 95% interval spolehlivosti). Hodnoty dosahují průměrně z deseti měření $97,6 \pm 1,8$ meq/100g pro CEC_{VIS} a $102,3 \pm 1,6$ meq/100g pro CEC_{Cu} . Pro srovnání Fernández et al. (2001) uvádí hodnotu 102 ± 4 meq/100g. V rámci měření se vyskytly i náhodné chyby, které byly ponechány v souboru dat (vysoké nejistoty pro B-S-36-3-NO07 a B-S-36-3-NO013). Hodnota CEC_{SUM} je počítána jako suma kationtů a většinou se neshoduje (bývá vyšší) s CEC_{VIS} a CEC_{Cu} z důvodu rozpouštění pevných fází během analýzy a chybou analytického stanovení. Nicméně z obsazení kationtů je zřejmé, že se jedná o Mg-Ca bentonit, konkrétně K^+ ($3,6 \pm 0,3$ meq/100g), Na^+ ($27,2 \pm 0,7$ meq/100g), Mg^{2+} ($45,1 \pm 1,8$ meq/100g) a Ca^{2+} ($38,4 \pm 2,4$ meq/100g). Pro srovnání Fernández et al. (2001) uvádí hodnotu K^+ ($2,5 \pm 0,3$ meq/100g), Na^+ (25 ± 2 meq/100g), Mg^{2+} (32 ± 2 meq/100g) a Ca^{2+} (42 ± 3 meq/100g).

 SÚRAO	Stanovení CEC a vyměnitelných kationtů na vzorku B-S-36-3	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 39/2016

5 Citace a seznam literatury

- AMMANN L., BERGAYA F., LAGALY G. (2005): Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Minerals*. 40, 441-453.
- BERGAYA F., VAYER M. (1997): CEC of clays: measurement by adsorption of copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* 12, 275-280.
- CIESIELSKI H., STERCKEMAN T. (1997): A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie* 17, 9-16.
- ČSN CEN ISO/TS 17892-1 (2005). *Geotechnický průzkum a zkoušení – Laboratorní zkoušky zemín – Část 1: Stanovení vlhkosti zemín*. Praha: Český normalizační institut. 11 s.
- ČSN EN ISO 23470 (2012). *Kvalita půdy – Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu hexaamminkobaltitého*. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. 19 s.
- ČSN ISO 11260 (1998). *Kvalita půdy – Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého*. Český normalizační institut. 13 s.
- FERNÁNDEZ A. M., CUEVAS J., RIVAS P. (2001): Pore water chemistry of the Febex bentonite, Scientific Basis XXIV, Sydney 2000, Materials Resource Society Symposium Proceeding, Vol. 663, 573–588.
- GILLMAN G. P. (1979): A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. *Australian Journal of Soil Resources* 17, 129-139.
- HRUŠKOVÁ M. (2008) : *Analytical Characterization of the Surface Properties of Clay Minerals – A critical evaluation of the Cu-trien method for CEC determination*. Thesis. Charles University in Prague, Faculty of Natural Science, Department of Analytical chemistry, 141 s.
- MEIER L.P., KAHR G. (1999): Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraetylenepentamine, *Clays and Clay Minerals* 47, 386-388.

