

Technická zpráva číslo 430/2019

**TRANSPORTNÍ VLASTNOSTI
CEMENTOVÝCH MATERIÁLŮ –
ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA**

Autoři: Petr Večerník, Barbora Drtinová
a kolektiv

ÚJV Řež, a. s.

Praha, prosinec 2019



SÚRAO

Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: *Transport radionuklidů z úložiště / Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu*

Název dílčí etapové zprávy: *Transportní vlastnosti cementových materiálů – závěrečná zpráva*

Závěrečná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 430/2019

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2019-ZZ-S2368-024-Transport5

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, FJFI ČVUT v Praze ²

Autoři: Petr Večerník ¹, Barbora Drtinová ²

Autorský kolektiv: Jan Bárta², Lukáš Brázda¹, Eva Galeková¹, Václava Havlová¹, Eva Hofmanová¹, Vlastislav Kašpar¹, Kateřina Kolomá¹, Jana Kittnerová², Tomáš Rosendorf^{1,2}, Dušan Vopálka²

Horní indexy u jmen autorů odkazují na výčet institucí výše.





SÚRAO

Obsah

1	Úvod	13
2	Experimentální plán a provedené práce	14
2.1	Práce provedené v ÚJV Řež, a. s.	15
2.2	Práce provedené na FJFI ČVUT	16
3	Příprava materiálů, vzorků a roztoků	17
3.1	CEM I 42,5 R	17
3.2	CEM II/A-S 42,5 R	18
3.3	CEM III/B 32,5 N-SR	18
3.4	Beton ÚJV	18
3.5	Beton Richard	19
3.6	Experimentální roztoky	19
4	Charakterizace materiálů	21
4.1	Termická analýza vzorků betonu a cementové pasty	22
4.2	Porozita	25
4.3	Pevnost v tlaku	26
5	Difúzní experimenty	28
5.1	Uspořádání experimentů	28
5.2	Vyhodnocení průnikových difúzních experimentů	29
5.3	Difúzní experimenty se stopovači ^3H , ^{36}Cl a ^{125}I	30
5.3.1	Difúze HTO	31
5.3.2	Difúze $^{125}\text{I}^-$	33
5.4	Difúzní experimenty se stopovačem ^{14}C	34
5.5	Shrnutí difúzních experimentů	36
6	Sorpční experimenty	37
6.1	Sorpční experimenty s radiem, stronciem a uranem	38
6.1.1	Sorpční experimenty se stronciem	41
6.1.1.1	Rovnovážné experimenty a stanovení K_d	42
6.1.2	Sorpční experimenty s radiem	45
6.1.2.1	Rovnovážné experimenty	46
6.1.2.2	Izotermy	49
6.1.3	Vliv složení kapalné fáze	51
6.1.4	Sorpční experimenty s uranem	57
6.1.5	Závěry k sorpčním experimentům s radiem, stronciem a uranem	59
6.2	Sorpční experimenty s ^{125}I	61

6.2.1	Určení doby experimentu	61
6.2.2	Sorpční izoterma	62
6.2.3	Desorpce.....	63
6.2.4	Porovnání výsledků pro jednotlivé cementové materiály	63
6.2.5	Shrnutí sorpčních experimentů s $^{125}\text{I}^-$	65
6.3	Sorpční experimenty s ^{14}C	65
7	Modelování rozpustnosti radionuklidů v cementovém prostředí	67
7.1	Popis modelu	67
7.2	Geochemické podmínky a vlastnosti systému	68
7.3	Výsledky.....	69
7.3.1	Uran	69
7.3.2	Radium	70
7.3.3	Stroncium.....	71
7.3.4	Vápník.....	71
7.3.5	Kobalt.....	71
7.3.6	Cesium.....	72
7.3.7	Nikl.....	72
8	Interakce s podzemní vodou – kolonové experimenty	73
9	Alternativní buffer materiál – směs bentonitu a cementu	78
9.1	Směsi BaM-CEM II a B75-CEM II.....	78
9.1.1	Hodnoty pH výluhů	78
9.2	Směsi BCV-CEM I.....	78
9.2.1	Testy bobtnacího tlaku bentonit-cementové směsi BCV-CEM I.....	79
9.2.2	Testy sycení bentonit-cementových směsí BCV-CEM I.....	79
9.2.1	Hodnoty propustnosti ABM.....	80
9.2.2	Hodnoty pH výluhů a chemismus ABM – batch testy.....	81
9.2.3	Hodnoty pH výluhů a chemismus ABM – kolonové testy	82
9.2.4	Difúzní experimenty s ABM	84
10	Návrhy dalších prací zaměřených na transportní vlastnosti cementových materiálů.....	86
11	Citace a seznam literatury.....	88

Seznam obrázků:

Obr. 1 : Krychlová tělesa (50×50×50 mm) z betonu Richard uchovávaná při vysoké vzdušné vlhkosti	17
Obr. 2 : IR spektrum vzorků nehydratovaného cementu CEM II/A-S 42,5R (označeno cement CEM II) a vytvrdlé cementové pasty CEM II	21
Obr. 3 : Heat Flow vzorků Beton Richard, Beton ÚJV a vytvrdlé cementové pasty CEM II s různou dobou hydratace	23
Obr. 4 : Porovnání Heat Flow a DTG pro materiál Beton Richard	24
Obr. 5: Pevnost v tlaku na vzorcích o rozměrech 50 × 50 × 50 mm	27
Obr. 6 Uspořádání experimentální difúzní cely	28
Obr. 7 Srovnání efektivních difúzních koeficientů získaných z průnikových experimentů.....	32
Obr. 8 Srovnání hodnot porozity získaných při fitování experimentálních dat analytickým řešením	32
Obr. 9: Profilová analýza aktivity ^{125}I ve vzorcích čisté cementové pasty a cementové pasty s pískem z materiálu CEM I, korekce na radioaktivní rozpad, $c_0 = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	34
Obr. 10 : Průnikové křivky difúze ^{14}C ve formě octanu sodného přes cementovou pastu CEM I (vzorky A, B, C) a směs CEM I s pískem (vzorky 1, 2, 3).....	35
Obr. 11: Vývoj aktivit ^{14}C stopovače v cílových rezervoárech difúzních experimentů na vzorcích založených na cementu CEM III	35
Obr. 12 : Kinetika sorpce Sr na prášku z vytvrdlé cementové pasty CEM II	42
Obr. 13 : Závislost nasorbovaného množství Sr na jeho koncentraci v kapalně fázi v systému CEM II – cementový výluh – rovnovážné body proloženy K_d -modelem.....	43
Obr. 14 : Závislost K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro Sr a materiály CEM I a CEM III v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vlevo) nebo NaOH (vpravo) při 22 °C	44
Obr. 15 : Kinetika sorpce Ra na vytvrdlé cementové pastě CEM II (vzhledem k beznosičovému uspořádání experimentu je c_{rel} - množství Ra nasorbovaného na cementový materiál vyjádřeno relativně, vztažené na vstupní aktivitu Ra) v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo RPCW2.	45
Obr. 16 : Kinetika sorpce Ra na CEM II za různých podmínek	45
Obr. 17 : Závislost K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$).pro Ra a cementové materiály v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo RPCW2 za různých teplot. a) závislost pro CEM I, CEM II, CEM III, Beton ÚJV a Beton Richard v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za laboratorní teploty; b) závislost pro CEM II, Beton ÚJV a Beton Richard v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při teplotě 80 °C; c) závislost pro CEM II v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za různých teplot a d) závislost pro CEM II v RPCW2 za různých teplot	47
Obr. 18 : Závislost K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro Ra a pro materiály CEM I a CEM III v NaOH při 22 °C.....	49
Obr. 19 : Proložení experimentu Beton ÚJV v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při 22 °C dvěma nelineárními modely sorpční izotermy	51
Obr. 20 : Závislost koncentrace Ca, Sr, Na a K ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro materiály CEM I a CEM III v ekvilibrovaných roztocích po 96 hodinách kontaktu pevné a kapalně fáze (NaOH nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$) při 22 °C.....	54

Obr. 21 : Závislost normované koncentrace Ca, Sr, Na a K ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro cementové materiály v ekvilibrovaných roztocích po 96 hodinách kontaktu pevné a kapalné fáze (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo DEMI voda) při 22 °C	57
Obr. 22 : Závislost K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro U a vytvrdlou cementovou pastu CEM II v roztoku NaOH ($0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) za laboratorní teploty	58
Obr. 23: Časový vývoj rozdělovacího koeficientu R_d pro ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S (a) a pro ^{36}Cl na cementovou pastu CEM I (b)	61
Obr. 24: Sorpce ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S pro různé hodnoty c_0 ($t = 56$ dní)	62
Obr. 25: Proložení experimentálních bodů Langmuirovou (červená) a Freundlichovou (modrá) sorpční izotermou – ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S ($t = 56$ dní).....	62
Obr. 26: Výsledky sorpčních experimentů s ^{125}I ve formě retardačních koeficientů při dvou různých počátečních koncentracích nosiče ($c_0 = 10^{-4}$ a $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$)	64
Obr. 27 : E_h -pH diagramy uranových specií a fází při teplotě 25 °C při různých vstupních koncentracích uranu $c_{\text{U-total}}$ ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) v referenční cementové vodě NaOH.....	70
Obr. 28: Porovnání hodnot pH, vodivosti, koncentrace vápníku a křemičitanů ve výluzích z kolonových experimentů	76
Obr. 29 Vnitřní část kolony s materiálem CEM II/A-S po kolonovém interakčním experimentu s SGW2.....	77
Obr. 30 XRD difraktogramy vzorků po interakci s roztokem SGW2 (C-1 = vtok do kolony, C-3 = střed kolony, C-6 = výtok z kolony) a porovnání s původním vzorkem cementové pasty CEM II/A-S	77
Obr. 31 : Průběh sycení bentonit-cementových materiálů v průběhu prvních 35 dní.....	80
Obr. 32 : Vývoj hodnot vodivosti v kapalných fázích po interakci SGW3 s ABM v závislosti na čase (nahore) a proteklém objemu (dole)	82
Obr. 33: Vývoj koncentrací sodných a hořečnatých iontů v kapalných fázích po interakci SGW3 s ABM v závislosti na proteklém objemu	83
Obr. 34 : Profily aktivity stopovače ve vzorcích BCV, ABM-2 a ABM-10 po provedených difúzních experimentech na materiálech o suché objemové hmotnosti $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^3$	84

Seznam tabulek:

Tab. 1: Náplň prací jednotlivých etap projektu Transport 5	14
Tab. 2: Složení betonu ÚJV	18
Tab. 3: Složení betonu Richard	19
Tab. 4: Teoretické chemické složení syntetické granitické vody SGW2, referenční pórové cementové vody RPCW2, nasyceného roztoku portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a syntetické granitické vody SGW3 (vypočteno v programu PhreeqC)	20
Tab. 5: Vyhodnocení vibrací zaznamenaných pomocí IR pro vzorky vytvrdlé cementové pasty CEM II a nehydratovaného cementu CEM II/A-S 42,5R (označeno cement CEM II).	22
Tab. 6: Děje pozorované ve vzorcích cementových materiálů s rostoucí teplotou.	24
Tab. 7: Procentuální zastoupení sloučenin v jednotlivých cementových materiálech	25
Tab. 8: Hodnoty porozity cementových materiálů stanovené různými metodami (ve složené závorce je uveden počet testovaných vzorků)	26
Tab. 9: Stanovené hodnoty pevnosti v tlaku pro všechny testované materiály	27
Tab. 10: Aktualizované hodnoty efektivních difúzních koeficientů (ve složené závorce je uveden počet testovaných vzorků, ND = nebyl detekován průnik stopovače)	31
Tab. 11: Hodnoty efektivních difúzních koeficientů při zvýšené počáteční koncentraci jodidu ($c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, vyhodnoceno metodou time-lag)	33
Tab. 12: Hodnoty difúzních koeficientů ^{14}C ve formě octanu	36
Tab. 13: Složení a pH vody SGW2 v sorpčních experimentech s Ra a Sr	40
Tab. 14 : Stanovené parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro systém Sr – CEM II – cementový výluh	42
Tab. 15 : Hodnoty K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro daný poměr fází pro systém Sr – CEM II – cementový výluh v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	43
Tab. 16 : Distribuční koeficienty K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro Sr v přítomnosti cementových materiálů CEM I a CEM III v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	44
Tab. 17: Distribuční koeficienty K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro Ra a cementové materiály v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro dvě teploty v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	46
Tab. 18 : Distribuční koeficienty K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro Ra a materiál CEM II pro různé teploty a kapalně fáze v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	48
Tab. 19 : Distribuční koeficienty K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro Ra v přítomnosti cementových materiálů CEM I a CEM III v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	48
Tab. 20 : Parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy a hodnoty v jednotlivých proloženích	50
Tab. 21 : Koncentrace kationtů ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za laboratorní teploty v závislosti na V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	52

Tab. 22 : Koncentrace kationtů ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s roztokem NaOH o koncentraci $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ za laboratorní teploty v závislosti na V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$).....	53
Tab. 23 : Normované koncentrace vybraných kationtů ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) – vztaženo na hmotnost pevné fáze) ve výluzích z cementových materiálů v obou studovaných kapalných prostředích v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)	55
Tab. 24 : Hodnoty pH a koncentrace kationtů [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo s DEMI vodou za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m [$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$]. Údaje pro vzorky Beton ÚJV a Beton Richard jsou vztaženy k odpovídající hodnotě koncentrace daného prvku pro vzorek CEM I nebo CEM III a jsou vyjádřeny v procentech.....	56
Tab. 25: Desorbované množství ^{125}I z cementových past.....	63
Tab. 26 : Složení referenční cementové pórové vody připravené dle Havlová et al. (2016) ..	68
Tab. 27 : Rozpustnosti uranu s_U ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) v RPCW2 za různých podmínek	69
Tab. 28 : Rozpustnosti uranu s_U ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) v roztocích RCW-Na(0,3) a RCW-Na(0,03) za různých podmínek	70
Tab. 29: Parametry interakčních experimentů	73
Tab. 30: Porovnání normalizovaných rychlostí rozpouštění/srážení jednotlivých složek získaných vyhodnocením dat o změně kumulativního množství složek (beton Richard, beton ÚJV, pasta CEM II/A-S)	75
Tab. 31 : Hodnoty pH výluhů pro směsi bentonitu BaM a cementu CEM II při dvou různých poměrech kapalně a pevné fáze.....	78
Tab. 32: Přirozená vlhkost vstupních materiálů a připravených bentonit-cementových směsí	79
Tab. 33 : Hodnoty bobtnacího tlaku pro BCV a AMB 50 % ($1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	79
Tab. 34 : Výsledky testů propustnosti materiálu ABM 10 % o suché objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pro tloušťku vzorku 5 a 10 mm	81
Tab. 35 : Hodnoty pH výluhů v destilované a SGW3 vodě v batch uspořádání.....	81
Tab. 36 : Složení kapalných fází získaných po sycení bentonit-cementových směsí (<DL – pod detekčním limitem)	81
Tab. 37 : Hodnoty teoretické a experimentální suché objemové hmotnosti společně s hodnotami zdánlivých difúzních koeficientů vzorků BCV, ABM-2 a ABM-10	85

Seznam textových příloh:

Příloha 1: Příklad vstupního souboru pro modelování limitních rozpustností radionuklidů do PhreeqC

Příloha 2: Příklad vstupního souboru pro tvorbu Eh-pH diagramu v PhreePlot

Seznam použitých zkratk:

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ABM	Alternativní buffer materiál
BaM	Bentonit a montmorillonit
BCV	Bentonit Černý Vrch
B75	Bentonit 75
CE	Kapilární elektroforéza
CSH	Kalcium-silikátový hydrát
ČSN	Česká státní norma
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
DEMI	Demineralizovaná voda
DL	Detekční limit
DSC	Diferenční skenování kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	Diferenční termogravimetrie
EN	Evropská norma
FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně-inženýrská ČVUT
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HCP	Vytvrdlá cementová pasta
HÚ	Hlubinné úložiště
IC	Iontová chromatografie
IR	Infračervená spektroskopie
KJCH	Katedra jaderné chemie FJFI
PVP	Podzemní výzkumné pracoviště
RAO	Radioaktivní odpady
RPCW	Referenční pórová cementová voda
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
SGW	Syntetická granitická voda
TDB	Termodynamická databáze
TG	Termogravimetrie
UOS	Ukládací obalový soubor
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná
ÚJV	ÚJV Řež, a. s.
ÚRAO	Úložiště radioaktivních odpadů
VBK	vláknobetonový kontejner
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
XRD	Rentgenová difrakce
XRF	Rentgenová fluorescence
ZL	Zadávací list

Abstrakt

Cement a cementové materiály budou jedním z materiálů tvořících inženýrské bariéry budoucího hlubinného úložiště VJP a RAO. Použití těchto materiálů lze rozdělit na použití jako matrice RAO, těsnící a výplňové materiály, materiály ukládacích obalových souborů a materiály konstrukční. Při kontaktu cementových materiálů s vodou dochází vlivem loužení jejich složek k výraznému zvýšení pH vodného prostředí a změně jeho chemického složení. To může v důsledku znamenat negativní ovlivnění jak vlastností bentonitové bariéry, tak transportních vlastností (sorpce, difúze) radionuklidů uvolněných z ukládacích souborů, ve kterých bude uložen radioaktivní odpad.

V této závěrečné zprávě jsou shrnuty údaje o chemických, fyzikálních, mechanických a transportních vlastnostech cementových materiálů získané v průběhu řešení projektu. Studovanými materiály byly vytvrdlé cementové pasty z cementů třídy CEM I, CEM II/A-S a CEM III/B, dva typy betonů definovaných v zadání projektu a bentonit-cementové směsi s různými poměry bentonitu a cementu. Experimenty byly zaměřeny zejména na studium chemismu interakce cementových materiálů a vody, studium vlivu prostředí na migrační chování stopovačů a studium difúzních a sorpčních procesů.

Klíčová slova

cement, beton, výluh, difúze, sorpce, bentonit-cementová směs


Abstract

Cement and cementitious materials are planned to be used as engineered barrier system materials in the deep repository of spent nuclear fuel and radioactive waste. Those will be used as a waste matrix, as a part of the sealing materials, as a container material and as a structural material for repository construction. When cementitious material is in contact with water, significant increase in pH of the aqueous medium occurs due to the cement leaching. This may result in the negative impact on both the properties of bentonite barrier and transport properties (sorption, diffusion) of radionuclides released from the radioactive waste.

This final report summarizes information obtained about the chemical, physical, mechanical and transport properties of cementitious materials. The studied materials were cement pastes prepared from CEM I, CEM II and CEM III cements, two types of concrete defined at the beginning of the project and bentonite-cement mixtures with different bentonite and cement ratios. The experiments focused mainly on the study of chemical interactions of cementitious materials and water, the study of the influence of the environment on the migration behaviour of the tracers and the study of diffusion and sorption processes.

Keywords

cement, concrete, leaching, diffusion, sorption, bentonite-cement mixture

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

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 tlumicích, 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 projektu je stanovit transportní vlastnosti různých typů cementových materiálů s uvážením změny vlastností cementových materiálů v důsledku jejich stárnutí v prostředí úložišť radioaktivních odpadů a připravit databázi transportních vlastností cementových materiálů (difúze, sorpce, rozpustnost radionuklidů) pro bezpečnostní rozbory.

Předmětem řešení tohoto dílčího projektu je:

1. Analýza poznatků o transportních vlastnostech cementových materiálů využívaných při ukládání radioaktivních odpadů;
2. Příprava vzorků a zařízení pro experimenty;
3. Experimentální stanovení difúzních a sorpčních koeficientů vybraných cementových materiálů;
4. Interpretace výsledků, příprava databáze transportních parametrů radionuklidů v cementových materiálech a návrh dalších prací zaměřených na upřesnění transportních vlastností cementových materiálů.

Cílem tohoto ZL a technických zpráv je shromáždění relevantních informací, které zahrnují přehled o základních charakteristikách a vlastnostech cementových materiálů, o jejich bezpečnostních funkcích či zařazení do konceptu HÚ, vlastnostech ve vztahu k migraci radionuklidů a shrnutí transportních vlastností cementových materiálů, relevantních pro podmínky České republiky.


 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

2 Experimentální plán a provedené práce

Dle zadávacího listu, Dodatku 1 a Dodatku 2 tohoto dílčího projektu byly zadány a prováděny práce souhrnně uvedené v Tab. 1. Tyto práce byly rozděleny do etap 1-20 a byly řešeny na pracovištích ÚJV Řež, a. s. a Fakulty jaderné a fyzikálně-inženýrské Českého vysokého učení technického v Praze. V průběhu projektu bylo zpracováno celkem 5 průběžných zpráv: Technická zpráva číslo 42/2016; Technická zpráva číslo 82/2016; Technická zpráva číslo 209/2017; Technická zpráva číslo 365/2019 a Technická zpráva číslo 428/2019 (Večerník et al. 2016a, 2016b, 2017, 2019a, 2019b).

Tab. 1: Náplň prací jednotlivých etap projektu Transport 5

Etapa	Náplň	Zodpovědnost (tučně) a další činnosti
1	Rešerše transportních vlastností cementových materiálů a experimentální program	ÚJV, FJFI
2	Shromáždění vzorků cementových matric, příprava vzorků, případně zařízení pro experimentální práce	ÚJV
4	Charakterizace cementových matric, definice experimentálního prostředí	ÚJV, FJFI
5	Difúzní experimenty	ÚJV
6	Sorpční experimenty	FJFI
7	Modelovací práce (rozpuštnost radionuklidů v prostředí cementových matric)	FJFI
8	Difúzní experimenty	ÚJV
9	Sorpční experimenty	FJFI
10	Modelovací práce (rozpuštnost radionuklidů v prostředí cementových matric)	FJFI
11	Návrh dalších prací zaměřených na upřesnění transportních vlastností cementových materiálů, zpracování výsledků	ÚJV
12	Difúzní experimenty s ^3H a interakční experimenty - fáze I.	ÚJV
13	Stanovení porozity	ÚJV, FJFI
14	Interakční a difúzní experimenty s ^{14}C - fáze I.	ÚJV
15	Alternativní buffer materiál - fáze I.	ÚJV
16	Interakční a difúzní experimenty s ^3H - fáze II.	ÚJV
17	Interakční a difúzní experimenty s ^{14}C - fáze II.	ÚJV
18	Interakční a difúzní experimenty s ^{125}I	ÚJV
19	Sorpční experimenty na cementových složkách studovaných betonů	FJFI
20	Alternativní buffer materiál (bentonit + cement) - fáze II.	ÚJV

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

2.1 Práce provedené v ÚJV Řež, a. s.

Řešitelé z ÚJV Řež, a. s. byli zodpovědní za shromáždění vzorků cementů, betonů a ostatních materiálů, přípravu vzorků pro experimentální práce a výrobu experimentálních těles. Experimentální práce provedené v ÚJV Řež, a. s. byly zaměřeny na charakterizaci cementových materiálů (etapy 4 a 13), studium sorpčních a difúzních a interakčních procesů (etapy 5, 6, 8, 9, 12, 14, 16, 17, 18) pomocí radioaktivních stopovačů ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{125}I a studium vlastností alternativního buffer materiálu (etapy 15 a 20).


Vlastnosti cementových materiálů byly studovány se zaměřením na pevnosti základních materiálů (cementové pasty CEM I, CEM II/A-S a CEM III/B, beton Richard a beton ÚJV), stanovení porozity a porovnání různých přístupů stanovení porozity na cementových materiálech (etapa 13), RTG mineralogické analýzy.

Difúzní experimenty na cementových materiálech studované v rámci etap 5, 8, 12, 14, 16, 17 a 18 byly vedeny průnikovou metodou (through diffusion method) s využitím diskových těles o tloušťce 10 mm (Večerník 2016b), kdy na začátku experimentu je do zdrojového rezervoáru aplikován stopovač a v průběhu času je sledován nárůst aktivity stopovače v cílovém rezervoáru, který na začátku experimentu obsahuje pouze čistou kapalnou fázi, a pokles aktivity stopovače ve zdrojovém rezervoáru. Z experimentálních dat byl po ukončení experimentu vyhodnocen difúzní koeficient pomocí difúzního modulu EVALDIF programu GoldSim a pomocí analytického řešení (Večerník 2016b, 2017, 2019a, 2019b).

Sorpční experimenty na studovaných cementových materiálech byly prováděny spolu s difúzními experimenty pro doplnění znalostí migračního chování stopovačů ^{125}I , ^{36}Cl , ^{14}C (Večerník 2017, 2019a, 2019b).

Ke studiu interakce cementových materiálů s vodou byly navrženy kolonové experimenty, které simulují přítok podzemní vody do prostoru úložiště. V průběhu experimentů byl zaznamenáván objem proteklé kapalné fáze, která byla následně podrobována chemické analýze, měření pH a vodivosti. Pro chemické analýzy kapalné fáze byly využívány metody atomové absorpční spektrometrie (AAS) kapilární elektroforézy (CE), iontové chromatografie (IC), UV/VIS spektrometrie a titrační metody. Po skončení interakčního experimentu byl materiál v koloně pomalu vysušen, poté byly materiály z kolon analyzovány za účelem stanovení chemického složení (pomocí XRF) a fázového složení (pomocí XRD) (Večerník 2016b, 2017, 2019a, 2019b).

Při studiu alternativního buffer materiálu (směsi bentonitu a cementu) byly testovány směsi bentonitů BaM, B75 a BCV s cementy CEM II/A-S a CEM I (etapy 15 a 20). Na studovaných směsích byly sledovány zejména pH výluhů a chemické složení kapalných fází po interakci s vodou (Večerník et al. 2017, 2019, 2019b). Difúzní experimenty na alternativním buffer materiálu v etapě 20 byly provedeny s využitím metody nesymetrického planárního zdroje a stopovače ^3H (Večerník et al. 2019b).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

2.2 Práce provedené na FJFI ČVUT

Experimentální práce provedené na Katedře jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze (dále jen KJCH) byly zaměřeny na charakterizaci cementových materiálů (etapy 4 a 13), studium sorpce Ra, Sr a U na vybraných cementových materiálech (etapy 6, 9 a 19) a na modelování rozpustnosti vybraných radionuklidů v prostředí cementových matric (etapy 7 a 10).

Vlastnosti cementových materiálů byly studovány vedle běžných metod (Kittnerová 2015, 2016; 2017; Drtinová et al. 2016) rovněž pomocí infračervené spektrometrie (etapa 4, Večerník et al. 2016b) a termoanalyticky (etapa 13, Večerník et al. 2017).

Vzorky cementových materiálů pro experimentální práce na KJCH byly připraveny v ÚJV Řež, a. s. Zpočátku, v etapách 4, 6, a také 9 a 13 byly experimenty prováděny s vytvrdlou cementovou pastou CEM II/A-S 42,5 R (dále značeno CEM II, případně doplněno o údaj o době hydratace). K tomuto materiálu byly přidány v rámci etap 9 a 13 vzorky betonů – „Beton ÚJV“ obsahující cement CEM I 42,5 a „Beton Richard“ s cementem CEM III/B 32,5 SV. Na závěr, v etapě 19 byly studovány i vytvrdlé cementové pasty z cementů obsažených v obou betonech (značeno CEM I a CEM III). Všechny vzorky byly nadrceny a pro všechny experimenty byla použita frakce <0,4 mm.

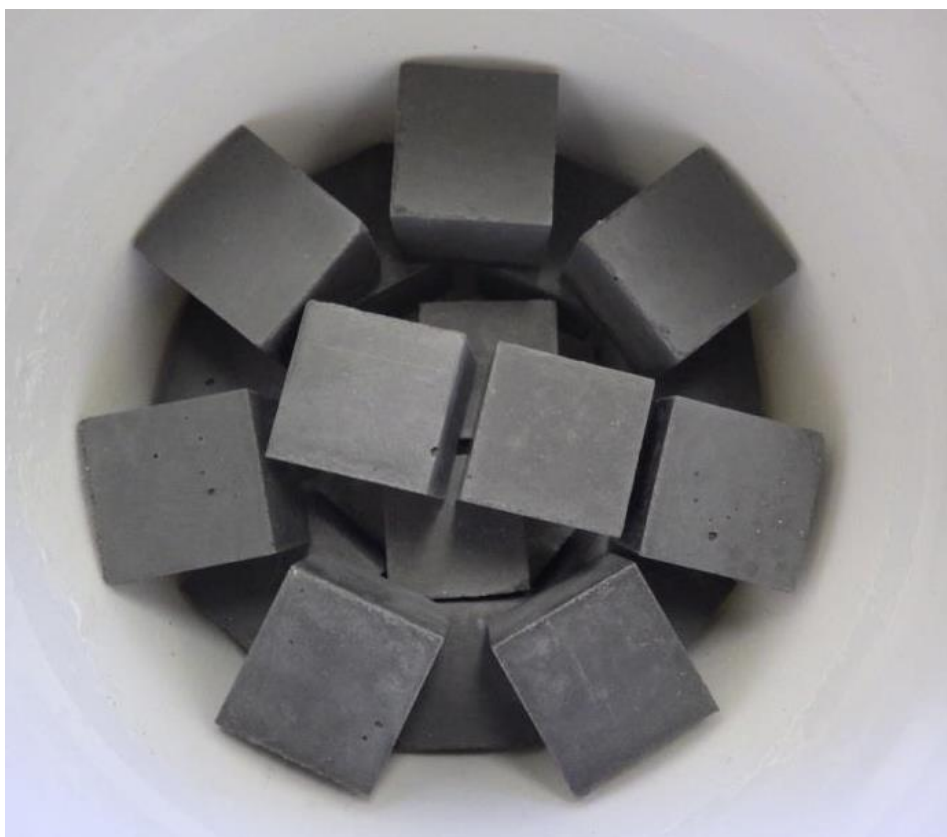
Obsáhlejší práce byla věnována problematice sorpce radia (etapy 6, 9 a 19), uranu (etapa 9) a doplňkově stroncia (etapy 6 a 19) na cementových materiálech (Večerník et al. 2016b, 2017, 2019a, Drtinová et al. 2016, 2019a, 2019b). Jedním z hlavních cílů bylo získat data pro vývoj modelů interakce Ra s cementovými bariérovými materiály, které by měly vést k přípravě metodiky potřebné pro případovou studii úložiště středně a nízkoaktivního odpadu Bratrství. Vzhledem k tomuto cíli byly vybrány z hlediska současného směru evropského výzkumu méně tradiční cementové materiály, které jsou již při ukládání nízko a středněaktivního aktivního odpadu v ČR dlouhodoběji používány. Původně plánované použití izotopu ^{226}Ra bylo vzhledem k bezpečnosti a hygieně práce s tímto izotopem přehodnoceno a nahradil jej na KJCH dostupný izotop ^{223}Ra získávaný pomocí generátoru $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$ (Kozempel et al. 2015), jehož dceřiný produkt ^{219}Rn má poločas rozpadu pouze 4 s a práce s ním je tedy zatížena daleko menším rizikem.

Modelování rozpustnosti relevantních radionuklidů pro bezpečnostní hodnocení úložiště radioaktivních odpadů (U, Ra, Sr, Ca, Co, Cs, Ni) v prostředí cementových matric při teplotách 15 a 25 °C (etapy 7 a 10, Večerník et al. 2016b, 2017) bylo provedeno pomocí programu PhreeqC 3.3.12.

3 Příprava materiálů, vzorků a roztoků

V experimentálních pracích projektu byly využívány následující materiály: cementy CEM I, CEM II/A-S a CEM III/B, beton Richard a beton ÚJV. Testované materiály obsahovaly klasický portlandský cement. Z jednotlivých cementů byly připraveny cementové pasty s poměrem vody k cementu $w/c = 0,5$ a směsi cementu a referenčního normového písku s hmotnostním poměrem 1:3 a poměrem $w/c = 0,5$ dle normy ISO 679:2009. Směsi s pískem byly po přelití do forem zhutněna na vibračním stolku.

Při přípravě vzorků a experimentálních těles byly ponechány ve formách minimálně 24 hodin (ne však déle než několik dní) a poté byly z forem vyjmuty a vloženy do uzavíratelné nádoby se 100% vzdušnou vlhkostí, kde pokračovalo vyzrávání vzorků (ukázka těles na Obr. 1). Minimální doba zrání vzorku byla 28 dní.




Obr. 1 : Krychlová tělesa (50×50×50 mm) z betonu Richard uchovávaná při vysoké vzdušné vlhkosti

3.1 CEM I 42,5 R

Cement skupiny CEM I obsahuje pouze portlandský slínek, eventuálně s přídavkem sádrovce maximálně do 5 %.

Cement CEM I 42,5 R byl získán jako samotná cementová složka z betonu ÚJV. Cement pochází z Cementárny Prachovice (CEMEX Cement k. s.). Dále byl získán vzorek cementu CEM I 42,5 R z Cementárny Radotín (Českomoravský cement, a. s.).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

3.2 CEM II/A-S 42,5 R

Cement skupiny CEM II/A může obsahovat 80–94 % portlandského slínku, které doplňuje 6–20 % přísad, v tomto případě se jedná o vysokopecní strusku (S).

Materiál CEM II/A-S 42,5 R je používán v ÚJV Řež, a. s., k solidifikaci kapalných odpadů nebo jako cementová zálivka obsahu sudů s radioaktivním odpadem v Centru nakládání s odpady. Materiál byl získán z cementárny firmy Lafarge Cement, a. s., v Čížkovicích a byl využíván jako referenční materiál již v dřívějších projektech. Z cementu byla připravena čistá cementová pasta s poměrem vody a cementu $w/c = 0,6$.

V pozdější fázi projekty byly z důvodu porovnatelnosti výsledků s jinými druhy cementů připraveny vzorky z cementové pasty s poměrem $w/c = 0,5$ a vzorky z mixu cementu a referenčního normového písku s hmotnostním poměrem 1:3 a poměrem $w/c = 0,5$.

3.3 CEM III/B 32,5 N-SR

V cementu ze skupiny CEM III/B již není hlavní složkou portlandský slínek, jehož zastoupení je v rozmezí od 20 do 35 %. Majoritní hydraulickou složkou je tak vysokopecní struska s obsahem 65–80 %. Tyto cementy mají zvýšenou odolnost vůči agresivnímu prostředí (tzv. síranovzdorné cementy).


Cement CEM III/B 32,5 N-SR byl získán jako samotná cementová složka z betonu používaného v ÚRAO Richard. Cement pochází z Cementárny Prachovice (CEMEX Cement k. s.).

3.4 Beton ÚJV

Jedná se o betonovou směs, používanou v ÚJV Řež, a. s., ke stabilizaci odpadu při ukládání systémem sud v sudu – vnitřní menší 100l sud naplněný RAO je vložen do většího sudu o objemu 216 l. Prostor mezi vnitřním a vnějším sudem je vyplněn zkoumanou betonovou směsí. Základem je portlandský cement CEM I 42,5 R, složení betonové směsi je uvedeno v Tab. 2. „Suchou“ betonovou směs dodává Betonárna Klecany (CEMEX Czech Republic, s. r. o.) a pro účely experimentů byla odebrána na pracovišti Centra nakládání s radioaktivními odpady. Při přípravě vzorků bylo přidáno takové množství vody, aby byl poměr w/c přibližně roven 0,6.

Tab. 2: Složení betonu ÚJV

	m (kg)	x (hm. %)
CEM I 42,5 R	410	15,4
elektrárenský popílek	95	4,1
kamenivo 0/4	790	34,2
kamenivo 8/16	850	36,8
plastifikátor	4,2	0,2
voda (+ přídavek vody na $w/c = 0,6$)	213	9,2
1 m ³	2362	

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Vzhledem k tomu, že betonová směs obsahuje i frakci kameniva větších rozměrů, byla připravena upravená betonová směs odsítováním frakce kameniva o rozměrech 8–16 mm, zejména pro účely difúzních experimentů, kde tloušťka diskového vzorku je pouze 10 mm a průměr 50 mm.

3.5 Beton Richard

Tento beton je používán v ÚRAO Richard jako materiál pro zaplňování úložných komor. Požadavky na vyplnění úložných komor betonem jsou uvedeny v řízeném dokumentu SÚRAO (ŘP.18.03/Ri, 2008). Pro potřeby tohoto projektu byla dne 19. 1. 2016 odebrána již hotová betonová směs při vyplňování komor. Dodavatelem této betonové směsi byla společnost CEMEX Czech Republic, s. r. o., směs je založena na vysokopecním síranovzdorném cementu CEM III B/32,5 SV. Kompletní složení betonové směsi je uvedeno v Tab. 3. Poměr vody a cementu v již připravené betonové směsi byl přibližně 0,5.

Tab. 3: Složení betonu Richard

	m (kg)	x (hm. %)
CEM III/B 32,5 SV	410	17,5
elektrárenský popílek (Ledvice)	180	7,7
kamenivo 0/4 Dobříň	700	29,8
kamenivo 4/8 Dobříň	850	36,2
plastifikátor Stachement 2000	4,5	0,2
plastifikátor Stacheplast MV	2,0	0,1
voda	200	8,5
1 m ³	2347	


3.6 Experimentální roztoky

Pro interakční kolonové experimenty byla použita syntetická granitická voda SGW2. Koncentrace iontů v syntetické granitické vodě je založena na průměrném složení vod v hlubším oběhu podzemních vod v podzemní laboratoři Bukov (PVP Bukov) v hloubce přibližně 600 m (Červinka et al. 2016).

Na difúzní experimenty byla použita referenční pórová cementová voda RPCW2. Chemické složení této vody (viz Tab. 4) je dáno ekvilibrací syntetické granitické vody SGW2 s portlanditem Ca(OH)₂ (Havlová et al. 2016). Při použití referenční cementové vody je předpokládána minimalizace loužení cementových vzorků.

Sorpční experimenty se stopovačem ¹²⁵I pak byly provedeny v nasyceném roztoku Ca(OH)₂, aby byl eliminován vliv chloridových iontů obsažených v SGW2 na sorpci jodidů.

Pro interakce směsných bentonit-cementových materiálů bylo zadavatelem požadováno použití syntetické granitické vody SGW3, která je vybraným zástupcem pro hlubší oběh podzemní vody (1000–1200 m), kdy bylo zvoleno průměrné složení podzemní vody z dolu Rožná, jež je ve stejném horninovém prostředí jako PVP Bukov (Červinka et al. 2016).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

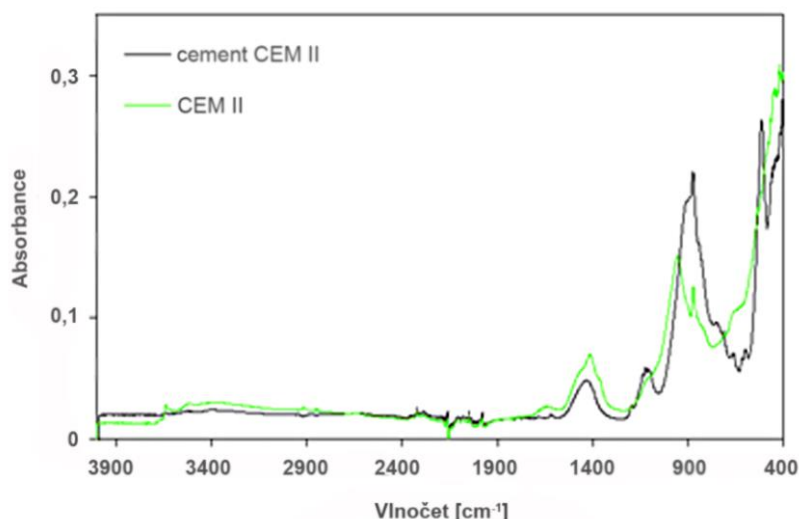
Tab. 4: Teoretické chemické složení syntetické granitické vody SGW2, referenční pórové cementové vody RPCW2, nasyceného roztoku portlanditu Ca(OH)_2 a syntetické granitické vody SGW3 (vypočteno v programu PhreeqC)

	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	OH ⁻
		(mg·l ⁻¹)								
SGW2	8,2	16,5	2,1	34,6	8,3	168,7	3,3	21,0	–	–
RPCW2	12,4	16,5	2,1	596,4	0,0	–	3,3	21,0	–	468,9
Ca(OH)₂	12,5	–	–	634,5	–	–	–	–	–	482,0
SGW3	9,4	89,4	0,7	1,3	0,1	163,5	18,7	10,5	9,9	–

4 Charakterizace materiálů

Cementové materiály byly na FJFI studovány v rámci etapy 4 běžnými metodami jako jsou pyknometrická metoda, B.E.T. a rentgenová difrakce a z méně používaných metodou FTIR. Materiály se liší zejména ve specifickém povrchu a složení.

Hustota vytvrdlé cementové pasty vyrobené z CEM II/A-S 42,5 R byla stanovena jako rovná $2177 \pm 44 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pyknometrickou metodou na drceném materiálu. Hodnota specifického povrchu získaná pomocí metody rychlého dynamického toku pro stanovení jednobodového B.E.T. byla $20,1 \pm 0,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Porovnání měřeného spektra získaného rentgenovou difrakcí s databází ICDD PDF-2 (verze 2013) umožnilo identifikovat čtyři minerální fáze, konkrétně kalcit CaCO_3 , portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hydrotalcit $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ a ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Rovněž byla stanovena charakteristika obou betonových materiálů (Beton ÚJV a Beton Richard). Pomocí rentgenové difrakce byla potvrzena přítomnost portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a křemíku ve formě SiO_2 . Hodnota specifického povrchu byla $12,7 \pm 1,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pro Beton ÚJV a pro CEM I v něm obsažený $10,7 \pm 0,7 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; pro Beton Richard $8,37 \pm 0,2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ a pro CEM III $21,9 \pm 0,8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.



Obr. 2 : IR spektrum vzorků nehydratovaného cementu CEM II/A-S 42,5R (označeno cement CEM II) a vytvrdlé cementové pasty CEM II

Spektra FTIR byla získána technikou Attenuated Total Reflection (ATR) v rozsahu skenování $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ na spektrometru Nicolet iS-50 FT-IR Spectrometer (Thermo Scientific) a vyhodnocena pomocí programu OMNIC 9.0. Na Obr. 2 je IR spektrum vzorků cementu CEM II/A-S 42,5 R jako nehydratovaného cementového prášku (označeno jako „cement CEM II“) a vytvrdlé cementové pasty CEM II (s 19-denní dobou hydratace) ve střední oblasti. Zobrazené vibrace a vazby, které jim náleží, jsou uvedeny v Tab. 5. U obou vzorků cementu byl nalezen rovněž mírný zlom odpovídající vibračním vazeb hliníku (hliník byl potvrzen i metodou XRD jako trikalciumaluminát).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Tab. 5: Vyhodnocení vibrací zaznamenaných pomocí IR pro vzorky vytvrdlé cementové pasty CEM II a nehydratovaného cementu CEM II/A-S 42,5R (označeno cement CEM II).

Pás (cm^{-1})	Vibrace	Sloučenina	Vzorek
3600–3300	OH	H_2O nebo $\text{Ca}(\text{OH})_2$	CEM II
2000–1900	×	Diamant	CEM II, cement CEM II
1414, 870	CO_3^{2-}	CaCO_3	CEM II, cement CEM II
1200–1100	SO_4^{2-}	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	cement CEM II
1100–950	OH a Si-O	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ a SiO_2	CEM II, cement CEM II
1084, 712	CO_3^{2-}	CaCO_3	cement CEM II
650	Si-O	SiO_2	CEM II, cement CEM II

V pásu 1100–950 cm^{-1} se jedná o sumační vibrace.

Porovnáním se spektry z různých zdrojů (např. Ylmén et al. 2014) nebo se spektrem získaným metodou IR-DRIFT (Hughes et al. 1995) bylo zjištěno, že námi měřené spektrum CEM II odpovídá publikovaným spektrům. Spektra z obou studií také vykazují pásy v oblasti 3600–3300 cm^{-1} příslušející O-H vazbám z vody a $\text{Ca}(\text{OH})_2$, další shodou jsou pásy CaCO_3 v oblasti 1500–1300 cm^{-1} a okolo 880 cm^{-1} . Studie (Ylmén et al. 2014) také uvádí sumační vibrace O-H a Si-O v oblasti 1100–950 cm^{-1} .

Rozdíly ve spektrech CEM II a nehydratovaného cementu (Obr. 2) jsou spojeny se změnami cementového materiálu v důsledku jeho hydratace.

4.1 Termická analýza vzorků betonu a cementové pasty

Termická analýza pevných vzorků betonu a cementové pasty v proudu argonu (čistota 4.8) byla provedena na přístroji Setaram Labsys Evo v režimu simultánní termogravimetrie (TG) a diferenční skenování kalorimetrie (DSC). Pro analýzu byl použit držák vzorku TG/DSC 800 °C s termočlánkem chromel/konstantan, použitelný nad 500 °C pouze v neoxidující atmosféře, a dva korundové 100 μl kelímky. V referenčním korundovém kelímku byl umístěn inertní standard (59 mg korundu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, předem vyžíhaného při 1400 °C po dobu 6 hodin). Pro stanovení bylo použito vždy přibližně 80–100 mg materiálu nadrceného a přesíťovaného na velikost menší než 0,4 mm. Během měření byla zaznamenávána teplota pece, teplota vzorku, hmotnost vzorku a teplotní zabarvení procesů.

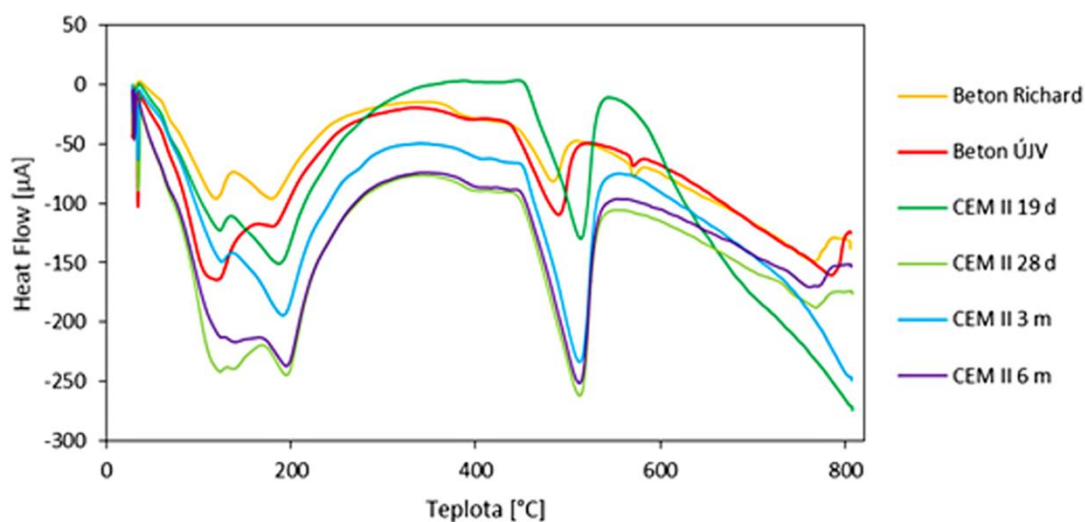
Teplotní režim měření zahrnoval evakuaci prostoru pece a jeho následné napuštění argonem při 30 °C (opakováno 2×), následované zahříváním pece na 700 °C (teplota vzorku 800–810 °C) s rychlostí nárůstu teploty 10 °C·min⁻¹; v intervalu 70–120 °C byla rychlost nárůstu teploty snížena na 5 °C·min⁻¹ za účelem částečného oddělení procesů odpařování volné vody a dehydratace pevných materiálů. Po dosažení cílové teploty pece (700 °C) následovalo chladnutí rychlostí 25 °C·min⁻¹.

Vyhodnocovanými parametry byla změna hmotnosti vzorku (TG) s její derivací (DTG), naznačující probíhající rozkladné či oxidační procesy, a veličina Heat Flow [μA] (v DSC odpovídající energii dodané vzorku, aby byla jeho teplota identická s referenčním materiálem, v DTA vyjadřující aktuální rozdíl teplot vzorku a referenčního materiálu), jež určuje tepelné zabarvení procesu. Pík na křivce Heat Flow směřující do záporných hodnot

u použitého přístroje označuje endotermický proces, pík v obráceném směru značí exotermický proces.

Naměřené křivky Heat Flow a DTG byly u daného vzorku vzájemně porovnány a byly určeny teploty, kterým náleží píky v jedné či v obou těchto závislostech. Z plochy píků DTG byl programem Calisto Processing verze 1.062 určen pokles hmotnosti vzorku, ze kterého bylo vypočítáno přibližné procentuální zastoupení stanovených látek. Tento postup byl zvolen proto, že během celého zahřívání docházelo k úbytku hmotnosti v důsledku rozkladu fáze CSH (Calcium Silicate Hydrates) a tímto způsobem byl nejlépe oddělen úbytek ostatních látek od dehydratace CSH.

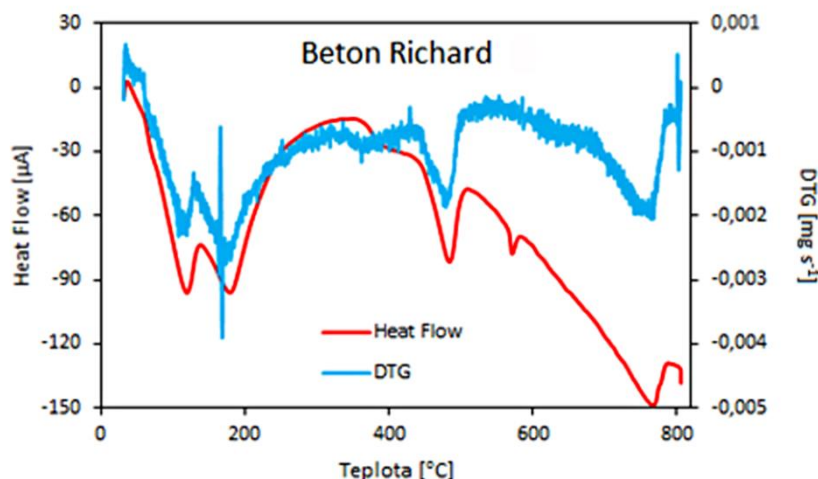
Kromě materiálů Beton Richard a Beton ÚJV byly porovnávány také vytvrdlé cementové pasty CEM II s různou dobou hydratace (19 dní, 28 dní, 3 měsíce, 6 měsíců). Porovnání křivek Heat Flow je na Obr. 3.



Obr. 3 : Heat Flow vzorků Beton Richard, Beton ÚJV a vytvrdlé cementové pasty CEM II s různou dobou hydratace

Ve všech vzorcích se vyskytují výrazné endotermické procesy podobného charakteru – představují je odstranění vlhkosti nebo volně vázané vody kolem 120 °C, dehydratace hydrátů (uvolnění vázané vody) s maximem kolem 200 °C a dehydratace portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ s maximem přibližně při 500 °C. Při teplotách kolem 750 °C se nachází maximum procesu rozkladu uhličitanu vápenatého $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ (Chaipanich a Nochaiya 2010). Všechny tyto procesy jsou doprovázeny ztrátou hmotnosti pozorovanou ve stejné teplotní oblasti. V celém rozsahu měření probíhá pozvolná ztráta hmotnosti spojená pravděpodobně s rozkladem hydratovaného křemičitanu vápenatého (CSH) (hodnoty DTG < 0) (Zhang a Ye 2012). Na Obr. 3 jsou z důvodu přehlednosti uvedeny pouze křivky Heat Flow, porovnání Heat Flow a DTG např. pro materiál Beton Richard je na Obr. 4.

Děj pozorovaný u obou betonů při teplotě přibližně 570 °C na DTA křivce a bez ztráty hmotnosti je spojen s fázovou přeměnou křemene z trigonálního $\alpha\text{-SiO}_2$ na hexagonální $\beta\text{-SiO}_2$ (dle Mec et al. 2013 nastávající okolo 573 °C), který se v cementové pastě nevyskytuje. To je způsobeno přítomností písku (tj. křemene) v betonu.



Obr. 4 : Porovnání Heat Flow a DTG pro materiál Beton Richard


Teploty odpovídající maximům pozorovaných píků na DTA křivce jsou shrnuty v Tab. 6 i s přiřazením probíhajícího procesu. Všechny uvedené děje jsou endotermické a doprovázené ztrátou hmotnosti (s výjimkou fázové přeměny křemene). Každý z procesů probíhá v určitém teplotním rozmezí podél uvedeného maxima, jehož pozice může být výrazně ovlivněna měrným povrchem, zrnitostí, specifickou hmotností a tepelnou vodivostí materiálu. Teplota vzorku uvnitř kelímku může být na základě fyzikálních a mechanických parametrů zpožděná oproti teplotě udávané termočlánkem – při nižší reálné tepelné vodivosti či vyšší rychlosti zahřívání se tyto píky posouvají k vyšším teplotám.

U materiálu CEM II – 6 měsíců je v oblasti 125 °C křivka Heat Flow zvlněná (pravděpodobně kvůli přítomnosti dalšího dehydratačního procesu pozorovatelného i u CEM II – 28 dní) a pik vypaření volné vody tak není dobře patrný, proto není uveden v Tab. 6.

Tab. 6: Děje pozorované ve vzorcích cementových materiálů s rostoucí teplotou.

Materiál	Beton Richard	Beton ÚJV	CEM II 6 m	CEM II 3 m	CEM II 28 d	CEM II 19 d	Děj
Teplota (°C)	120	125	×	126	125	125	Ztráta volné vody
	169	180	195	194	196	190	Ztráta vázané vody
	484	491	512	514	514	516	Dehydratace Ca(OH) ₂
	570	572	×	×	×	×	Fázová přeměna SiO ₂
	767	785	764	×	767	×	Rozklad vápence CaCO ₃

Absence maxima procesu rozkladu CaCO₃ u vzorků CEM II - 3 měsíce a 19 dní nebyla přesvědčivě vysvětlena – jednou z možností je, že v těchto materiálech nebylo přítomno dostatečné množství CaCO₃, aby bylo na DTA pozorováno. Druhou, pravděpodobnější, možností je posun maxima tohoto rozkladu nad hranici 800 °C, buď kvůli nižší tepelné vodivosti vzorku, nebo naopak kvůli výrazně vyššímu obsahu uhličitánů – pak bude pozorovatelný jen začátek tohoto procesu (teplota 800 °C je hraniční pro použití daného senzoru). Tomu by

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

nasvědčovala současná výrazná ztráta hmotnosti v této oblasti oproti vzorkům, u nichž bylo maximum rozkladu uhličitánu vápenatého pozorováno (viz níže).

V Tab. 7 jsou uvedeny hodnoty procentuálního zastoupení vody, hydroxidu vápenatého a uhličitánu vápenatého ve vzorcích vypočítané na základě úbytků hmotnosti v oblasti jejich rozkladu, při respektování stechiometrie procesů uvedených výše. Z výsledků je patrný rozdíl mezi betony a cementovou pastou v úbytku jednotlivých sloučenin, ale zejména v celkovém hmotnostním úbytku. To je dáno především velkým obsahem plniva (písek), které nepodléhá tepelnému rozkladu. Sloupec $m \text{ H}_2\text{O}$ v Tab. 7 se vztahuje jen k hmotnosti vody uvolněné při žihání do 300 °C, nikoliv k vodě pocházející z Ca(OH)_2 nebo CSH.

Tab. 7: Procentuální zastoupení sloučenin v jednotlivých cementových materiálech

Materiál	$m \text{ H}_2\text{O}$ (%)	$m \text{ Ca(OH)}_2$ (%)	$m \text{ CaCO}_3$ (%)
Beton Richard	3,1	1,7	3,0
Beton ÚJV	3,4	3,3	5,8
CEM II 6 m	9,2	11,6	4,8
CEM II 3 m	7,0	11,7	14,2
CEM II 28 d	9,8	12,1	3,8
CEM II 19 d	4,9	9,5	20,4

Výsledky v Tab. 7 korelují s rozdíly ve složení betonů a vytvrdlé cementové pasty (betony jsou míchány s méně než 20 % cementu).

4.2 Porozita


Stanovení porozit na cementových, resp. betonových vzorcích metodou osychání je popsáno ve 3. průběžné zprávě (Večerník et al. 2017). Jiná metoda stanovení porozit výměnou vody v nasyceném vzorku za methanol je popsána v 5. průběžné zprávě (Večerník et al. 2019b).

Výsledky stanovení porozity jsou shrnuty v Tab. 8.

Hodnoty získané metodou osychání lze rozdělit do dvou skupin:

- 1) čisté cementové pasty, jejichž porozity se nezávisle na typu cementu pohybují pro poměr $w/c = 0,5$ v rozmezí od 33 do 36 %;
- 2) cementové směsi s pískem a betony kdy stanovené porozity dosahují hodnot od 14 do 19 %.

Hodnoty získané výměnou voda-methanol jsou pro vzorky betonů a cementových směsí s pískem porovnatelné s hodnotami získanými metodou nasycení a osychání. Jedinou výjimkou jsou vzorky směsi CEM II/A-S s pískem, kde ale došlo k nestandardnímu chování vzorků a výsledky tak nelze považovat za relevantní. U vzorků čistých cementových past CEM I a CEM II/A-S jsou hodnoty porozity získané výměnou voda za methanol vyšší než hodnoty z metody osychání, naopak tomu bylo u vzorku cementové pasty CEM III/B. Protože ale bylo proměřeno jen malé množství vzorků čistých cementových past (jeden až dva pro každý materiál), nelze z výsledků udělat jednoznačné závěry.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Na vzorku cementové pasty CEM II/A-S ($w = 0,6$) byla stanovena porozita také metodou rtuťové porozimetrie. Výsledná hodnota dobře koresponduje s hodnotou získanou z metody osychání. Tato metoda však není použitelná pro cementové směsi s pískem a pro betony, protože vzorek pro měření rtuťové porozity musí mít malé rozměry (v řádu mm) a materiál s kamenivem by proto byl příliš nehomogenní, pokud by se ho vůbec v daných rozměrech povedlo připravit. Další potenciální nevýhodou metody je použití vysokých tlaků rtuti, která by mohla porušit vnitřní jemnou strukturu pórů (Day a Marsh 1988).

Tab. 8: Hodnoty porozity cementových materiálů stanovené různými metodami (ve složené závorce je uveden počet testovaných vzorků)

(%)	metoda osychání	výměna voda-methanol	rtuťová porozimetrie
CEM I	35,6 ± 1,5 {3}	43 ± 9 {1}	–
CEM I + písek	15,2 ± 1,1 {4}	14,9 ± 5,6 {3}	–
CEM II/A-S (w/c = 0,6)	39,8 ± 2,0 {7}	45,1 ± 6,1 {3}	38,7 ± 3,1 {2}
CEM II/A-S (w/c = 0,5)	32,7 ± 3,2 {6}	42,9 ± 8,4 {2}	–
CEM II/A-S + písek	13,9 ± 1,1 {7}	6,5 ± 6,5 {2}	–
CEM III/B	35,8 ± 1,4 {2}	29 ± 6 {1}	–
CEM III/B + písek	16,9 ± 2,3 {3}	16,9 ± 3,5 {3}	–
beton ÚJV	18,7 ± 0,7 {8}	16,9 ± 1,6 {5}	–
beton Richard	15,9 ± 0,5 {8}	14,6 ± 1,4 {5}	–

4.3 Pevnost v tlaku

Pevnost betonu v tlaku je nejběžnější z destruktivních zkoušek. V laboratoři ÚJV Řež, a. s. jsou testy pevnosti v tlaku prováděny jako orientační laboratorní zkouška v lisu FORM+TEST MEGA 11 se softwarem PROTEUS. Přestože je testovací zařízení řádně kalibrováno, prováděné testy nejsou certifikovanou/akreditovanou zkouškou, neboť probíhají na tělesech s nenormovými rozměry. Výsledky testů jsou tedy považovány pouze za provozní pracovní výsledky. Zkoušky pevnosti byly provedeny na vyzrálých vzorcích ve tvaru krychle o rozměrech 50×50×50 mm. Od každého materiálu bylo testováno 9 kusů. Detailněji jsou prováděné test popsány v průběžných zprávách (Večerník et al. 2016b a 2019a). V Tab. 9 jsou shrnuty výsledky měření pevnosti v tlaku z provedených testů. Z výsledků je patrné, že

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

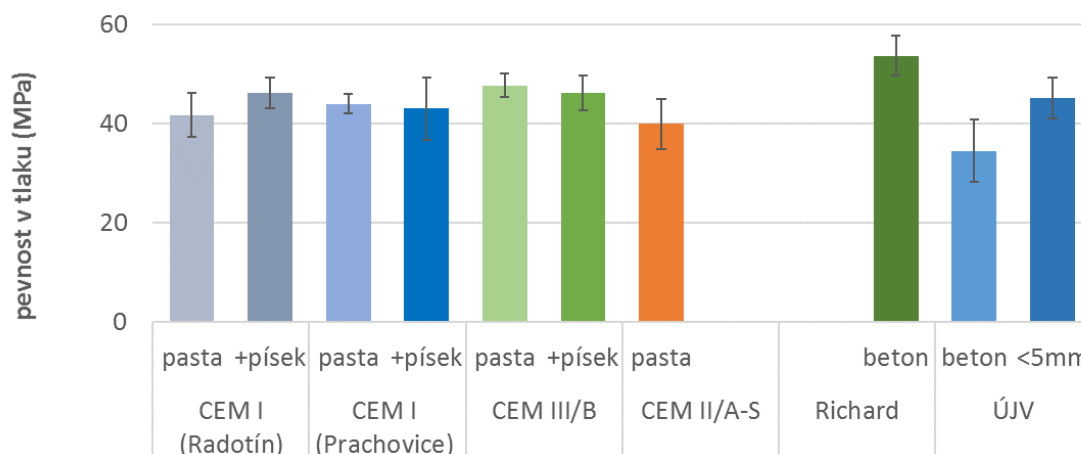
z hlediska pevnosti v tlaku není mezi jednotlivými typy cementů významný rozdíl, a to ani pokud porovnáváme čistou vytvrdlou cementovou pastu nebo směs cementu s pískem. Významnější rozdíl v pevnosti směrem k vyšším hodnotám je možné vidět u betonu z ÚRAO Richard po 44 dnech zrání, naopak nejmenších hodnot pevnosti bylo dosaženo pro beton ÚJV s původním kamenivem a cementovou pastu CEM II po 3 měsících zrání.

Tab. 9: Stanovené hodnoty pevnosti v tlaku pro všechny testované materiály

	Doba zrání (dny)	Pevnost v tlaku (MPa)	
		pasta	+písek
cementy			
CEM I (Radotín)	28	41,7 ± 4,5	46,1 ± 3,1
CEM I (Prachovice)	28	43,9 ± 2,0	43,0 ± 6,3
CEM II/A-S	42	39,9 ± 5,1	–
CEM II/A-S	91	31,3±12,8	–
CEM III/B	28	47,7 ± 2,3	46,1 ± 3,5
betony			
Richard	44	53,6 ± 4,1	
Richard	94	42,9±10,5	
ÚJV	41	34,5 ± 6,3	
ÚJV (kamenivo < 5 mm)	41	45,1 ± 4,0	

Jak již bylo uvedeno, provedené testy pevnosti používaly nenormová tělesa a výsledky testů jsou tedy považovány pouze za provozní pracovní výsledky, které poskytují pouze orientační hodnoty a jsou pouze podkladovou či doplňující informací pro další testy a analýzy.

Graficky jsou shrnuty výsledky měření pevnosti v tlaku shrnuty na Obr. 5.



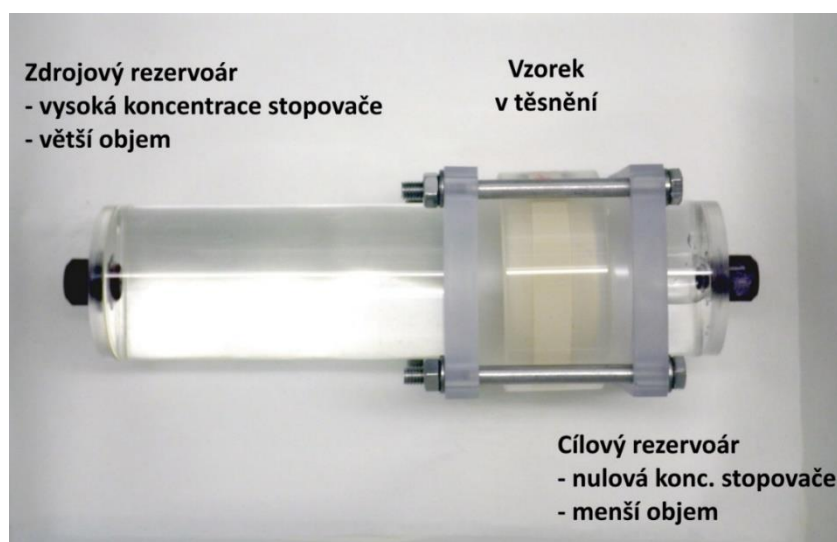
Obr. 5: Pevnost v tlaku na vzorcích o rozměrech 50 × 50 × 50 mm

5 Difúzní experimenty

Pro popis transportu difundující látky skrz pórový prostor materiálu se využívá Fickových zákonů. Difúzní koeficienty byly stanoveny za rovnovážného stavu systému pomocí tzv. průnikových difúzních experimentů. Pro experimenty byly vybrány stopovače, které se pro horninové materiály považují za nesorbující se nebo velmi slabě se sorbující specie – ^3H ve formě tritované vody, ^{36}Cl ve formě chloridu, ^{125}I ve formě jodidu (např. Palágyi a Štamberk 2014, Štamberk et al. 2014) a ^{14}C ve formě octanu. Jak ale ukázaly první experimenty, pro chloridové a zejména pro jodidové ionty tento předpoklad u cementových materiálů neplatí.

5.1 Uspořádání experimentů

Uspořádání cely pro průnikové experimenty (*through diffusion*) je uvedeno na následujícím obrázku (Obr. 6). Použité uspořádání vychází z geometrie podle Skagius a Neretnieks (1986). V průběhu experimentálních prací došlo k úpravě uspořádání některých difúzních cel, která spočívala v použití rozdílné velikost rezervoárů – jednak kvůli zachování konstantní aktivity stopovače ve zdrojovém rezervoáru (snížení počáteční aktivity menší než 5 %), jednak kvůli možnosti sledovat menší množství prodifundovaného stopovače v cílovém rezervoáru o menším objemu.



Obr. 6 Uspořádání experimentální difúzní cely

Difúzní cely je vyrobena z polymetylmetakrylátu (PMMA), v jejím středu je umístěno těsnění ze silikonové pryže se vzorkem testovaného materiálu. Jedna strana vzorku je ve styku s roztokem obsahujícím stopovač ve vstupním rezervoáru, druhá strana vzorku s neznačeným roztokem ve výstupním rezervoáru. Pro tento typ cely je možné použít vzorek tvaru disku o průměru 42–50 mm a tloušťce 8–12 mm. Objem vstupního rezervoáru je 160–165 ml, výstupní rezervoáry mají nižší objem (55–59 ml).

Aktivita ve zdrojové nádrži nebyla udržována na konstantní hodnotě. Aktivita klesala tak, jak stopovač difundoval vzorkem ve směru vyrovnání koncentračního gradientu, případně se sorboval na materiál vzorku. Pro analytické řešení difúzních rovnic (včetně *time-lag* metody) lze považovat zdroj za konstantní, jestliže pokles aktivity ve vstupním rezervoáru není větší než 5 % původní aktivity. Ve výstupním rezervoáru byl v průběhu experimentu sledován nárůst

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

koncentrace stopovače. V pravidelných intervalech byly z obou rezervoárů odebírány vzorky roztoku a měřeny dle typu stopovače. Na základě nárůstu aktivity stopovače ve výstupním rezervoáru byla následně vyhodnocena průniková křivka a vypočítán difúzní koeficient.

5.2 Vyhodnocení průnikových difúzních experimentů

Vyhodnocení experimentů bylo provedeno fitováním celkové prodifundované aktivity (resp. látkového množství) v závislosti na čase t (s) pomocí analytického řešení 2. Fickova zákona:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\alpha} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right), \quad (1)$$

kde C ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ nebo $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) je koncentrace nebo objemová aktivita v pórové vodě, D_e ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) je efektivní difúzní koeficient a α je kapacitní faktor, definovaný jako:

$$\alpha = \varepsilon + \rho_d \cdot K_d, \quad (2)$$

s porozitou ε (–), objemovou hmotností ρ_d ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a rovnovážným distribučním koeficientem K_d ($\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$).

Pro nesorbující specii ($K_d = 0$) je kapacitní faktor roven transportní porozitě. Počáteční a okrajové podmínky jsou dány následovně:

- $C(x, t) = 0 \quad t = 0; \quad x \neq 0,$
- $C(x, t) = C_0 \quad x = 0; \quad t \geq 0,$
- $C(L, t) = 0 \quad x = L; \quad t > 0,$

kde L (m) je tloušťka vzorku a C_0 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ nebo $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) je počáteční koncentrace nebo objemová aktivita ve vstupním rezervoáru.

Analytické řešení průnikového difúzního experimentu (TD, *through diffusion*) je dáno řešením rovnice (1) s počátečními a okrajovými podmínkami danými výše a za předpokladu, že tok stopovače J ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ nebo $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) ve výstupním rezervoáru na konci vzorku ($x = L$) je dán vztahem:

$$J(L, t) = -D_e \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=L}. \quad (3)$$

Výpočet efektivního difúzního koeficientu a porozity je pak dán analytickým řešením (Crank 1975, Jakob et al. 2004):

$$Q(t) = S \cdot L \cdot C_0 \cdot \left[\frac{D_e \cdot t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} - \frac{2\alpha}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{D_e \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{L^2 \cdot \alpha}\right) \right], \quad (4)$$

kde $Q(t)$ (mol nebo Bq) je celkové prodifundované látkové množství (nebo aktivita) v čase t skrz vzorek o tloušťce L a ploše S , C_0 je vstupní koncentrace (nebo objemová aktivita) sledované látky, která je během experimentu považována za konstantní.

Pakliže difúzní tok dojde do ustáleného stavu ($t \rightarrow \infty$), potom je řešení rovnice redukováno do tvaru:

$$\frac{Q(t)}{S \cdot C_0} = \frac{D_e \cdot t}{L} - \frac{\alpha \cdot L}{6}, \quad (5)$$

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

kde lze difúzní koeficient D_e určit ze směrnice závislosti $Q(t)/(S \cdot C_0)$ na čase t a z úseku kapacitní faktor α . Tento způsob vyhodnocení se nazývá metoda *time-lag*. Podrobnější popis vyhodnocování průnikových difúzních experimentů a limity vyhodnocovacích metod je možné najít v Červinka et al. (2015) nebo Van Loon et al. (2003).

Tyto metody vyhodnocení dat se běžně používají i v případech, kdy nejsou striktně dodrženy výše zmíněné okrajové podmínky. Obecně jsou pro použití těchto metod přijímány podmínky, kdy vstupní koncentrace C_0 by neměla klesnout pod hodnotu 95 % z počáteční koncentrace $C_0 (t = 0, x = 0)$ a do cílového rezervoáru by nemělo prodifundovat více než 5 % z počáteční zdrojové koncentrace (García-Gutiérrez et al. 2006). Tyto podmínky nebylo možné dodržet kvůli sorpci stopovače ^{125}I (a částečně ^{36}Cl), kde ale také zároveň nebyl zaznamenán průnik stopovače do cílového rezervoáru.

Hledání optimálních hodnot D_e a α bylo provedeno fitováním experimentálních dat na model analytického řešení (4) metodou nejmenších čtverců. Dalšími jednoduchými úpravami je možné dopočítat ostatní parametry, jako je geometrický faktor $G (-)$ a formační faktor $F_f (-)$, při znalosti tabulkových hodnot referenčních difuzivit $D_w (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ pro nekonečné zředění.

$$D_e = \varepsilon \cdot D_p = \varepsilon \cdot D_w \cdot G = F_f \cdot D_w \quad (6)$$


Způsob vyhodnocení metodou *time-lag*, bylo výhodnější použít v případě difúze ^{125}I . Z důvodů delší časové prodlevy od počátku experimentu po zaznamenání průniku stopovače ^{125}I do cílového rezervoáru bylo proložení experimentálních dat modelem zjednodušeného analytického řešení (viz rovnice (4)) problematické a poskytovalo nadsazené hodnoty efektivního difúzního koeficientu. Proto pro tyto případy bylo vzhledem k lineárnímu vývoji množství prodifundovaného stopovače v cílovém rezervoáru přistoupeno k vyhodnocení dat pomocí metody *time-lag* (rovnice (5)).

5.3 Difúzní experimenty se stopovači ^3H , ^{36}Cl a ^{125}I

Pro všechny difúzní experimenty byla použita syntetická granitická voda SGW2 v rovnováze s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (RPCW2). Průměrné chemické složení RPCW2 vody je uvedeno dříve v Tab. 4. Za účelem sledování transportního chování vzorků byly pro difúzní experimenty na cementových/betonových vzorcích použity dva typy zdrojových roztoků označených stopovači:

- 1) Směs stopovačů ^3H a ^{36}Cl , kdy přibližná aktivita stopovače ^3H ($T_{1/2} = 12,32$ let) byla 4 kBq ml^{-1} a stopovače ^{36}Cl ($T_{1/2} = 301\,300$ let) přibližně $2,5 \text{ kBq ml}^{-1}$ s nosičovým preparátem ve formě NaCl (o koncentraci přibližně $0,016 \text{ mol l}^{-1}$), s detekcí β^- přeměn kapalinovým scintilačním počítačem na přístroji Hidex 300 SL (Hidex Oy).
- 2) Nejprve roztok se samotným stopovačem ^3H viz výše, následně byl zdrojový roztok nahrazen roztokem se stopovačem ^{125}I ve formě NaI ($T_{1/2} = 59,4$ dne) o přibližné aktivitě $1,1\text{--}2,0 \text{ kBq ml}^{-1}$ s detekcí emitovaných fotonů pocházejících z elektronového záchytu na detektoru NaI aktivovaným thaliem na přístroji 1480 WIZARD 3“, případně 2480 WIZARD2 (Wallac Oy). Do roztoku RPCW2 byl přidán nosič CaI_2 , aby výsledná koncentrace jodidu byla $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ nebo $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ a roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pro potlačení oxidace jodidu. Při pozdějších experimentech byla nastavena vyšší koncentrace jodidu ($c = 0,05 \text{ mol l}^{-1}$) pomocí KI .

V Tab. 10. a v grafu na Obr. 7 jsou shrnuty získané hodnoty efektivních difúzních koeficientů vypočtených pomocí zjednodušeného analytického řešení z experimentálních dat.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Tab. 10: Aktualizované hodnoty efektivních difúzních koeficientů (ve složené závorce je uveden počet testovaných vzorků, ND = nebyl detekován průnik stopovače)

(m ² s ⁻¹)	D_e ³ H	D_e ³⁶ Cl	D_e ¹²⁵ I
CEM I	$(5,9 \pm 0,7) \times 10^{-12}$ {2}	–	ND {2}
CEM I + p	$(2,3 \pm 0,6) \times 10^{-12}$ {2}	–	ND {1}
CEM II/A-S (w/c = 0,6)	$(11,3 \pm 1,6) \times 10^{-12}$ {5}	$(4,4 \pm 0,1) \times 10^{-12}$ {1}	ND {4}
CEM II/A-S (w/c = 0,5)	$(3,7 \pm 2,0) \times 10^{-12}$ {3}	–	ND {2}
CEM II/A-S + p	$(2,3 \pm 1,2) \times 10^{-12}$ {3}	–	ND {2}
CEM III/B	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-13}$ {1}	–	ND {1}
CEM III/B + p	$(4,5 \pm 0,3) \times 10^{-14}$ {2}	–	ND {1}
beton ÚJV	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{-12}$ {5}	$(1,7 \pm 0,6) \times 10^{-13}$ {1}	ND {2}
beton Richard	$(3,7 \pm 2,1) \times 10^{-13}$ {4}	$(1,3 \pm 0,2) \times 10^{-14}$ {1}	ND {2}

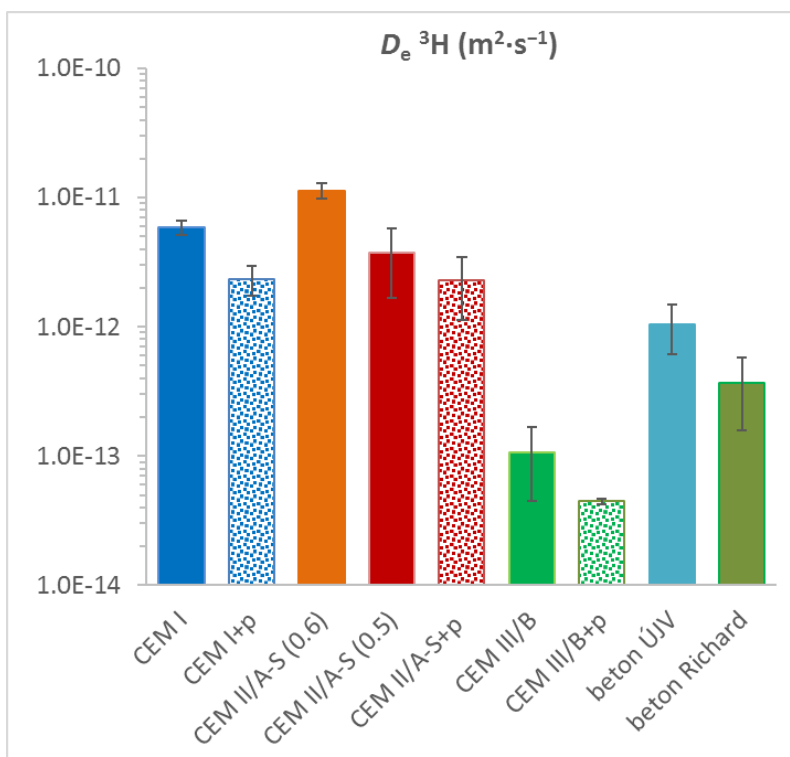
Detailnější popis výsledků experimentů je uveden v předchozích průběžných zprávách (Večerník et al. 2016b, 2017, 2019, 2019b).

5.3.1 Difúze HTO

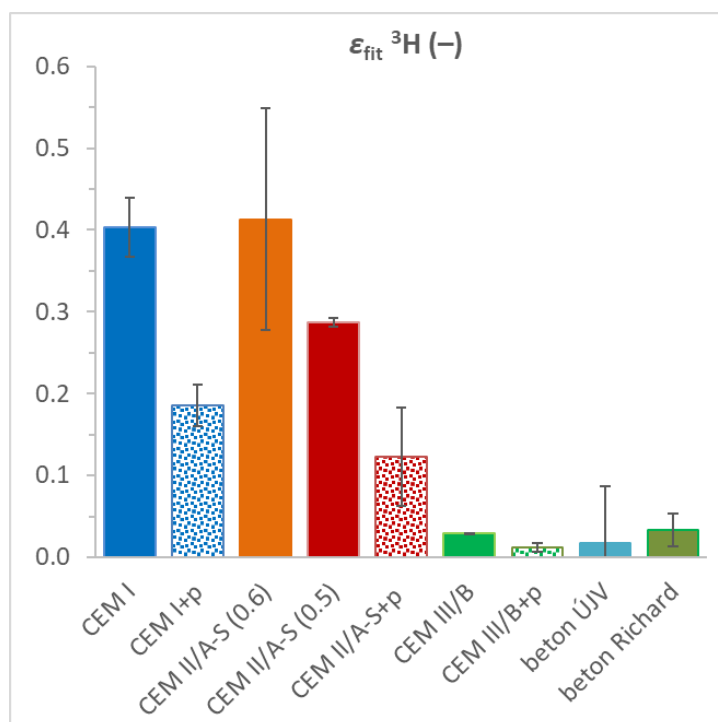
Nejvyšší difuzivita tritia byla pozorována u cementové pasty CEM II/A-S s poměrem w/c = 0,6. Tento materiál vykazoval také nejvyšší porozitu (viz Tab. 8). Přibližně poloviční až třetinové hodnoty efektivních difúzních koeficientů pro ³H byly stanoveny u vzorků z cementové pasty CEM I a CEM II/A-S s poměrem w/c = 0,5. Nižší hodnoty efektivních difúzních koeficientů u vzorků ze směsi cementu a písku a betonových vzorků pak korespondují s nižšími hodnotami porozity.

Výrazně nižší hodnoty D_e pro ³H byly pak vyhodnoceny pro vzorky z cementu CEM III/B (jak pro čistou pastu, tak pro směs s pískem). Tento pokles však již nelze vysvětlit pouze rozdílem v celkové porozitě, která se podle výsledků gravimetrického stanovení (viz Tab. 8) nijak zvlášť neodchyluje od ostatních sledovaných materiálů. Rozdíl by však mohl být v distribuci velikosti pórů (směrem k menším pórům) a tortuozitě. Při fitování experimentálních dat na model analytického řešení (4) nebylo možné použít hodnoty porozit získané metodou osychání, porozita tak byla dalším fitovaným parametrem (viz Obr. 8). Ačkoli je potřeba brát výsledky fitování porozity s opatrností, protože jsou fitovány zároveň dva koeficienty (G a ϵ), které jsou spolu svázány přes rovnici (6), tak výsledné hodnoty pro materiály z cementů CEM I a CEM


II/A-S poměrně dobře korespondují s výsledky porozit z metody osychání. Naopak u vzorků z cementu CEM III/B a betonů je efektivní porozita výrazně nižší.



Obr. 7 Srovnání efektivních difúzních koeficientů získaných z průnikových experimentů



Obr. 8 Srovnání hodnot porozity získaných při fitování experimentálních dat analytickým řešením

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

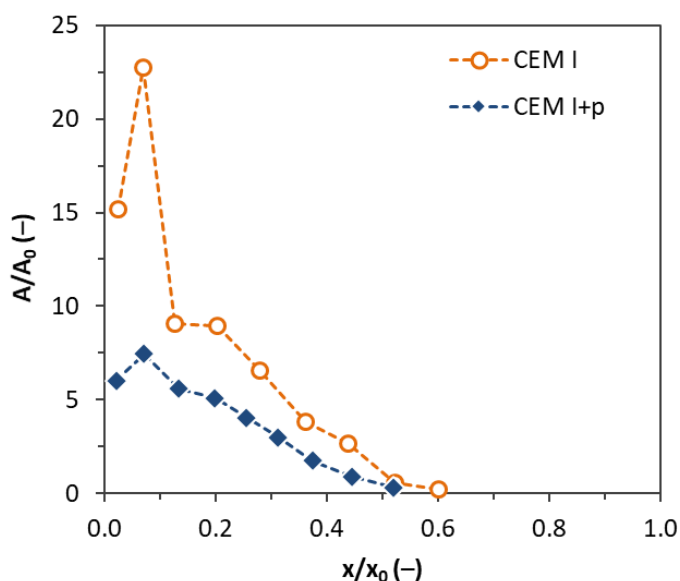
5.3.2 Difúze $^{125}\text{I}^-$

Jak bylo uvedeno dříve, při experimentech s ^{125}I s počáteční koncentrací jodidu $c_0 = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ nebyl zaznamenán průnik stopovače do cílového rezervoáru pro žádný z testovaných materiálů. V případě vzorků z cementů CEM I a CEM II/A-S byl však pozorován výrazný pokles aktivity ve zdrojovém rezervoáru během experimentu. V reakci na tyto výsledky byla přidána série experimentů, kdy počáteční koncentrace jodidu ve zdrojovém rezervoáru byla výrazně navýšena na $c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Toto množství stopovače ve zdrojovém rezervoáru již bylo dostatečné, aby byla nasycená sorpční místa podél transportní dráhy vzorkem, takže již bylo možné pozorovat průnik stopovače do cílového rezervoáru. Hodnoty efektivních difúzních koeficientů pro jodid jsou za těchto podmínek srovnatelné s difúzí ^3H , jak je vidět v Tab. 11. Výjimkou z popsaného chování jsou opět vzorky obsahující cement CEM III/B, kde ani po 165 dnech nebyl zaznamenán průnik stopovače. Vývoj aktivity ^{125}I ve zdrojovém rezervoáru (stabilní hodnoty bez poklesu) ukázal, že nedochází ani k sorpci jodidu ve vzorcích, tj. materiál je tak i při zvýšené počáteční koncentraci stopovače pro něj neprostupný.

U několika vzorků po průnikových experimentech s nižší počáteční koncentrací jodidu byla zkušebně provedena profilová analýza průřezem vzorku. Disk z cementového vzorku po konci difúzního experimentu byl postupně obroušován, v jednotlivých obroušených frakcích byla změřena aktivita ^{125}I a vynesena do grafu v závislosti na úbytku hmotnosti/tloušťky vzorku. Ukázka profilové analýzy dvou vzorků z materiálu CEM I (čistá cementová pasta vs. cementová pasta s pískem) je v grafu na Obr. 9. Na ose x je vynesena relativní tloušťka vzorku, na ose y potom relativní aktivita vzorku získaná jako podíl aktivity vztažené na 1 cm^3 obroušeného vzorku k aktivitě 1 cm^3 roztoku na počátku experimentu, vše s přihlédnutím k radioaktivnímu rozpadu ^{125}I a rozdílné geometrii měření. Z grafu je patrná výrazná sorpce ^{125}I na testované vzorky. Maxima je v obou případech dosaženo ve vrstvě těsně pod povrchem a poté postupně klesá. Za daných experimentálních podmínek došlo k průniku jodidu lehce za polovinu tloušťky vzorků. Samotné sorpci jodidu na cementové materiály se pak věnuje následující kapitola.

Tab. 11: Hodnoty efektivních difúzních koeficientů při zvýšené počáteční koncentraci jodidu ($c_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, vyhodnoceno metodou time-lag)

$(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_e \text{ } ^{125}\text{I}$	$D_e \text{ } ^3\text{H}$
beton ÚJV	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$(0,5 \pm 0,2) \times 10^{-12}$
CEM I + p	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$(2,1 \pm 0,6) \times 10^{-12}$
CEM II/A-S	$(2,8 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$(5,6 \pm 1,3) \times 10^{-12}$
CEM II/A-S + p	$(1,7 \pm 0,1) \times 10^{-12}$	$(2,5 \pm 0,4) \times 10^{-12}$
CEM III/B	N.D.	$(1,1 \pm 0,6) \times 10^{-13}$
CEM III/B + p	N.D.	$(4,5 \pm 0,3) \times 10^{-14}$



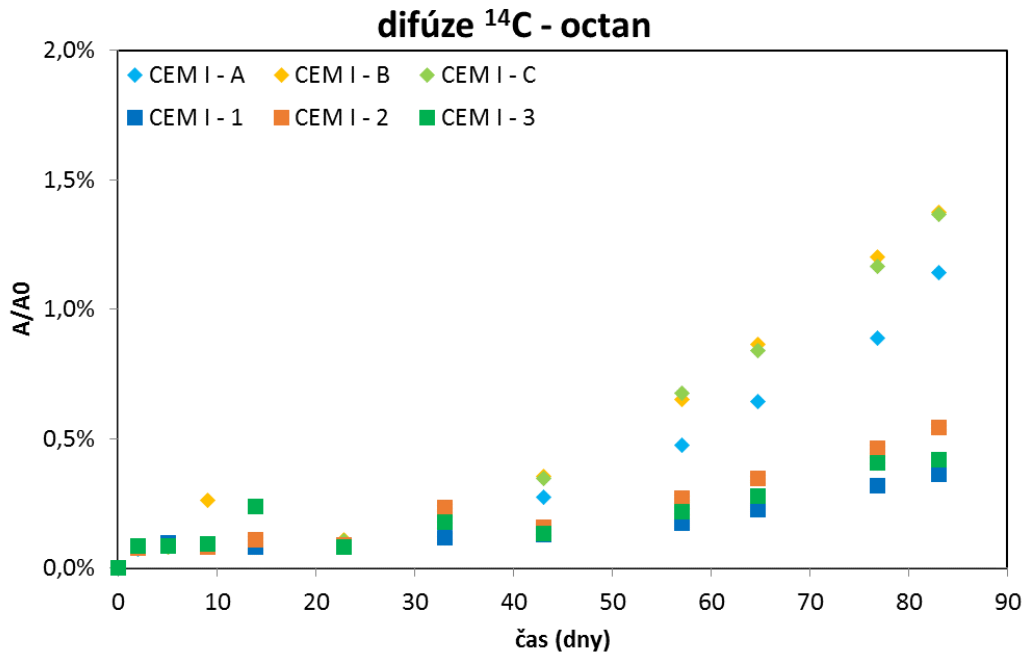
Obr. 9: Profilová analýza aktivity ^{125}I ve vzorcích čisté cementové pasty a cementové pasty s pískem z materiálu CEM I, korekce na radioaktivní rozpad, $c_0 = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

5.4 Difúzní experimenty se stopovačem ^{14}C

Pro difúzní experimenty byla použita tělesa ve tvaru disků o průměru 50 mm a výšce 10 mm. Testovací vzorky byly před difúzním experimentem nasyceny SGW2 v rovnováze s rozpuštěným $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlanditem), který představuje zjednodušenou cementovou fázi. Tato kapalná fáze byla použita jako nejjednodušší přiblížení podzemní vodě po interakci s cementovým materiálem. Stejný typ roztoku byl použit jako kapalná fáze v difúzních experimentech, v nichž byl jako stopovač použit značený octan sodný ($\text{CH}_3^{14}\text{COONa}$) s neaktivním nosičem o koncentraci $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

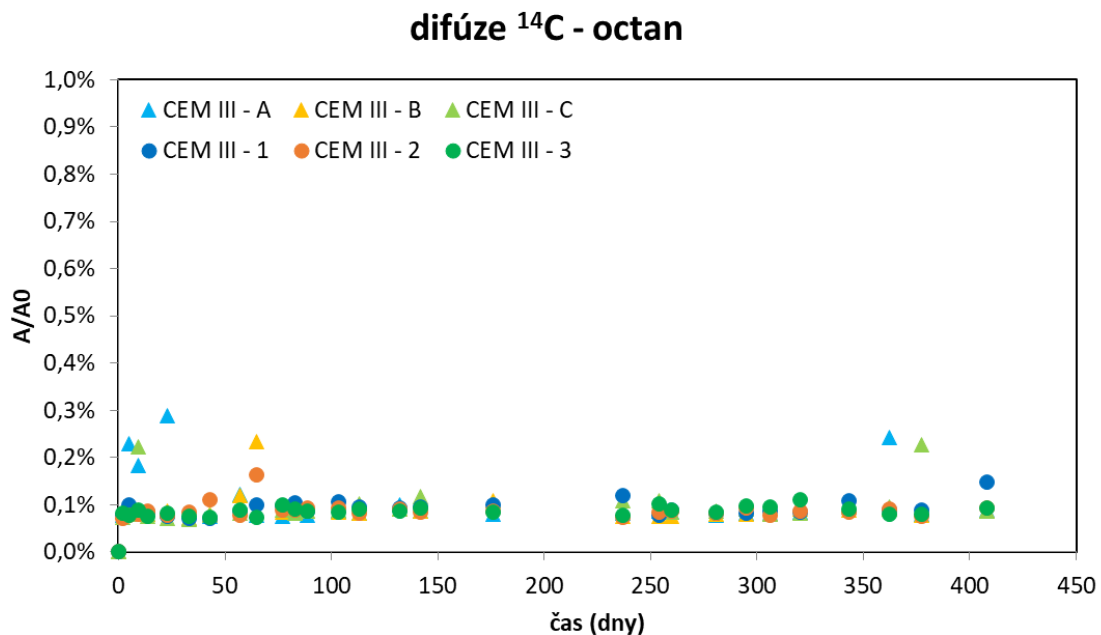
Pro difúzní experimenty na materiálu CEM I 42,5 R byly připraveny vzorky ze samotné cementové pasty (v grafu na Obr. 10 označeny jako CEM I - A, B, C) a směsi s normovým pískem (v grafu na Obr. 10 označeny jako CEM I - 1, 2, 3). Ze získaných experimentálních bodů byly vypočteny hodnoty difúzního koeficientu D_e (viz Tab. 12).

Pomalý průnik stopovače ^{14}C ve formě octanu je pozorován u materiálů založených na CEM II/A-S 42,5, ať již jako čisté cementové pastě nebo směsi cementu a normového písku. U všech experimentálních vzorků založených na cementu CEM II/A-S došlo dosud k průniku pouze $\sim 0,5\%$ z celkové vstupní aktivity a dosavadní průniková data nejsou dostatečná pro plné vyhodnocení těchto difúzních experimentů. Z dosud získaných dat je pouze možno odhadnout výslednou hodnotu difúzních koeficientů na materiálech CEM II/A-S v řádu $1\cdot 10^{-13} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.



Obr. 10 : Průnikové křivky difúze ^{14}C ve formě octanu sodného přes cementovou pastu CEM I (vzorky A, B, C) a směs CEM I s pískem (vzorky 1, 2, 3)

V experimentech založených na vzorcích z cementu CEM III/B 32,5N-SR, tj. na vzorcích čisté cementové pasty a na vzorcích cementové pasty s normovým pískem, za dobu více než 400 dní pozorován měřitelný průnik stopovače přes tyto materiály. Aktivity měřené ve vzorcích roztoků odebraných z cílových rezervoárů se pohybují na úrovni pozadí (Obr. 11). Hodnoty efektivních difúzních koeficientů ^{14}C stopovače ve formě octanu tak nejsou prozatím vyhodnotitelné. Je pouze možno je odhadnout, že výsledná hodnota difúzních koeficientů na materiálech CEM III bude $D_e < 10^{-14} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.



Obr. 11: Vývoj aktivit ^{14}C stopovače v cílových rezervoárech difúzních experimentů na vzorcích založených na cementu CEM III

Tab. 12 shrnuje hodnoty difúzních koeficientů vypočtených pro experimenty provádění na cementové pastě CEM I a pastě CEM I s pískem. Pro materiály založené na CEM II a CEM III (samotné pasty a směsi s pískem) jsou uvedeny pouze odhady hodnot, protože experimenty stále probíhají, neboť nedošlo k vyhodnotitelnému průniku stopovače přes studované vzorky (viz Obr. 11).

Tab. 12: Hodnoty difúzních koeficientů ^{14}C ve formě octanu

Materiál	D_e ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
CEM I	$1,99-2,70 \cdot 10^{-12}$
CEM I + písek	$0,61-1,05 \cdot 10^{-12}$
CEM II	$\sim 1-2 \cdot 10^{-13}$
CEM II + písek	$<2 \cdot 10^{-13}$
CEM III	$<10^{-14}$
CEM III + písek	$<10^{-14}$

Na materiálech CEM II a CEM III a jejich směsích s pískem difúzní experimenty stále probíhají a je uveden pouze odhad D_e .

5.5 Shrnutí difúzních experimentů

Pro získání kontextu a porovnání hodnot je možné nahlédnout např. do zprávy Bukovská et al. (2017), která obsahuje informace o efektivních difúzních koeficientech zkoumaných hornin z Českého masivu. Vzorky cementových materiálů ve směsi s pískem a betonu ÚJV dosahují podobných hodnot D_e pro tritium jako nejvíce propustné horniny z lokality Hrádek ($D_e \approx 1-2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). V případě materiálu z cementu CEM III/B pak byly stanoveny hodnoty efektivního difúzního koeficientu ještě menší, než jaké vykazovaly horniny z PVP Bukov nebo URC Josef (nejnižší $D_e \approx 1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

Cementové materiály se navíc ukázaly jako účinná bariéra proti transportu jodidů, což je důležité vzhledem k izotopu ^{129}I , který je jako štěpný produkt je v referenčních hodnoceních považován za kritický radionuklid především kvůli jeho dlouhému poločasu rozpadu ($T_{1/2} = 1,57 \times 10^7$ let), značné rozpustnosti ve vodách a nízké sorpci na jiné inženýrské bariéry (horniny, bentonity). V technické zprávě Trpkošová a kol. (2018) autoři uvádějí, že příspěvek samotného ^{129}I k roční efektivní dávce na reprezentativní osobu v biosféře (v počátečním intervalu modelového hodnocení od 0 do 10 250 let) je přibližně 98 %.

6 Sorpční experimenty

Statický sorpční experiment je založen na interakci známého množství pevné fáze (sorbentu) a objemu kapalné fáze o dané koncentraci/aktivitě sorbující se látky c_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Suspenze, obsahující pevnou fázi, kapalnou fázi a radionuklid, je umístěna po určitou dobu v uzavíratelné vzorkovnici a je pravidelně promíchávána (třepačka, rotační míchačka). Po uplynutí daného časového intervalu jsou od sebe pevná a kapalná fáze odděleny (centrifugací, případně filtrací) a je stanovena koncentrace (aktivita) sorbující se látky v kapalně fázi. Sorpce je popisována hodnotami rozdělovacího distribučního koeficientu R_d a výtěžku sorpce η_{sorpce} , které jsou dány vztahy:

$$R_d = \frac{(c_0 - c) \cdot V}{c \cdot m}, \quad (7)$$

$$\eta_{\text{sorpce}} = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \cdot 100, \quad (8)$$

kde c_0 je počáteční koncentrace sledované látky ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), c je koncentrace sledované látky ve vodné fázi ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) na konci sorpčního experimentu, V je objem kapalné fáze (l) a m je hmotnost pevné fáze (g).

Koncentrace radionuklidu, která přešla z roztoku do pevné fáze c_p ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) byla pro všechny vzorky a všechna měření vypočítána podle vzorce (9).

$$c_p = c_0 - \frac{A - P}{A_{\text{VZ}} - P} \cdot c_0, \quad (9)$$

kde c_0 ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je počáteční koncentrace radionuklidu v kapalně fázi, A je naměřená aktivita vzorku, A_{VZ} je aktivita vztažného vzorku a P je aktivita pozadí.

Všechna stanovení koncentrace radionuklidu v kapalně fázi provedená paralelně byla opatřena odhadem směrodatné odchylky průměru podle vzorce (10)

$$s = k_n \cdot R \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

kde k_n je tabelovaný koeficient, R je rozpětí výsledků a n je počet výsledků. Stejným způsobem byla stanovena neurčitost koncentrace vypočítané z rovnováhy.

Pro koncentrační souřadnice c ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) (v kapalně fázi) a q ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$) (v pevně fázi) jednotlivých bodů izoterem byly použity následující přepočty:

$$c = \frac{A}{A_0} \cdot c_0 \quad (11)$$

$$q = (c_0 - c) \cdot \frac{V}{m} \quad (12)$$

kde A je aktivita vzorku po dosažení rovnováhy vrácená do času t_0 rozpadovým zákonem a A_0 aktivita pracovního roztoku v čase t_0 , a V je objem kapalné fáze (l) a m je navážka pevně fáze (kg).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Distribuční koeficient K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) byl vypočítán pomocí vztahu:

$$q = K_d \cdot c \quad (13)$$

U rovnovážných experimentů byl testován způsob jejich vyhodnocení pomocí rovnovážných izoterm, jejichž parametry byly zjištěny po linearizaci (rovnice (14) – Langmuirova izoterma a (15) – Freundlichova izoterma) proložením přímkou.

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{c}{q_{\max}} \quad (14)$$

$$\ln q = \ln K_F + p \cdot \ln c \quad (15)$$

U Langmuirovy rovnice je K_L rovnovážná konstanta adiční reakce a q_{\max} maximální dosažitelná koncentrace sledované složky v pevné fázi, v případě Freundlichovy izotermy jsou K_F a p empirické koeficienty. Pro Freundlichovu izotermu bylo použito vyhodnocení hledáním parametrů exponenciální závislosti na základě minimalizace hodnoty χ^2 (doplňkem Řešitel v MS EXCEL).

Vhodnost proložení jednotlivých datových řad izotermami je determinována pomocí hodnoty veličiny χ^2/df , kde χ^2 a df (*degrees of freedom*, stupně volnosti) jsou počítány podle vztahů (16) a (17) (např. Červinka et al. 2011):

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(q_i - \bar{q}_i)^2}{s_q^2} \quad (16)$$

kde n je počet datových bodů, q_i je experimentální hodnota kapacity v bodě i , \bar{q}_i je hodnota kapacity v i -tém bodě určená příslušným modelem, tedy jednou z izoterm, s_q je odhad směrodatné odchylky stanovení q_i , který byl určen na základě kritického hodnocení širšího souboru měření při použití zákona o šíření chyb a stanovení chyb způsobených např. sorpcí na stěny ampulí. Tento odhad, v relativním vyjádření, činil 13 % ze stanovených hodnot q_i .

$$df = n - a \quad (17)$$

Ve vztahu (17) je a počet proměnných parametrů ($a = 2$).


Pro stanovení počáteční koncentrace q_0 je třeba znalost absolutní koncentrace stroncia v roztoku, která byla stanovena metodou AAS a použita k výpočtu počáteční koncentrace v pevné fázi podle vzorce:

$$q_0 = \frac{c(V + K_d \cdot m) - c_0 \cdot V}{m} \quad (18)$$

kde c_0 je počáteční koncentrace sledované složky v kapalně fázi, V je objem kapalně fáze, m je hmotnost pevné fáze a c je rovnovážná koncentrace v kapalně fázi.

6.1 Sorpční experimenty s radiem, stronciem a uranem

Vzorky cementových materiálů pro experimentální práce na KJCH byly připraveny v ÚJV Řež, a. s. Všechny vzorky byly nadrceny a pro všechny experimenty byla použita frakce <0,4 mm. Hmotnost pevné fáze použitá ve všech experimentech byla korigována na obsah


 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

vlhkosti (stanoveno po 3 dnech sušení při 105 °C). Navážená hmotnost byla násobena faktorem 0,9014 pro Pastu CEM II (stanoveno s odhadem směrodatné odchylky $s = 0,0001$); 0,9375 pro Beton ÚJV ($s = 0,0005$); 0,9682 pro Beton Richard ($s = 0,0005$); 0,912 pro CEM I ($s = 0,002$) a 0,882 pro CEM III ($s = 0,002$). Experimenty byly nasazovány vždy ve dvou paralelních sadách. Směrodatné odchylky paralelních stanovení jsou pro větší přehlednost grafů uvedeny v odpovídajících tabulkách, případně jsou odchylky tak malé, že nejsou v příslušných grafech viditelné.

K problematice sorpčního chování Ra, které bylo hlavním zájmovým prvkem, v přítomnosti cementových materiálů není k dispozici mnoho literárních dat. Za analog radia je obvykle považováno stroncium (Berner, 2003; Tits et al., 2006b), které tedy bylo zvoleno jako vhodný prvek pro předběžnou metodologickou sorpční studii na vytvrdlé cementové pastě, což odpovídá přístupu dalších laboratoří. Cílem bylo získat zkušenosti a znalosti o optimálních experimentálních podmínkách a postupech při práci s vytvrdlymi cementovými pastami. Sorpční experimenty pak byly prováděny shodně pro Sr i Ra.

Pro orientační a srovnávací experimenty se Sr byly použity následující chemikálie: ^{85}Sr – chlorid stronťatý v 0,5M kyselině chlorovodíkové, Perkin Elmer (vzhledem k poločasu rozpadu použito více různých vstupů); SrCl_2 – chlorid stronťatý hexahydrát, p.a., DORAPIS; HCl – kyselina chlorovodíková 35 %, p.a., lach:ner; CaCl_2 – chlorid vápenatý bezvodý, p.a., PENTA.

Sorpční experimenty s Ra byly provedeny s využitím těchto chemikálií: beznosičové ^{223}Ra v 0,1M kyselině dusičné, aktivita po eluci z generátoru $^{227}\text{Ac}/^{227}\text{Th}/^{223}\text{Ra}$ byla 100–200 kBq·ml⁻¹ (použito několik různých vstupů). Vzhledem k beznosičovému provedení experimentu jsou některé koncentrační údaje o Ra uváděny relativně. Pro sorpční experimenty byly používány aktivity přibližně od 400 do 1500 kBq ve 2 ml roztoku, což podle výpočtu odpovídá koncentraci ^{223}Ra $4,7 \cdot 10^{-13}$ až $1,8 \cdot 10^{-12}$ mol·l⁻¹. Tato koncentrace je však mnohonásobně menší než množství radia, které pravděpodobně bude v úložišti (v jednom kontejneru s volným objemem asi 200 litrů, kde je cca 1000 kg uranu, je na začátku případného modelování transportu po 10000 letech od uložení cca 6 GBq ^{226}Ra , což odpovídá maximální koncentraci radia $3,6 \cdot 10^{-6}$ mol·l⁻¹). V beznosičovém uspořádání není možné při použití izotopu ^{223}Ra pracovat s odpovídajícími koncentracemi, protože by takový pracovní roztok měl značnou aktivitu a práce s ním tedy není realizovatelná z hlediska bezpečnosti i technického vybavení laboratoře. Vyhodnocení sorpčních experimentů bylo také komplikováno relativně krátkým poločasem přeměny izotopu ^{223}Ra (11,4 dne). Bylo nutné oddělit poklesy radioaktivity v odebíraných vzorcích kapalné fáze po kontaktu s cementovým materiálem způsobené sorpcí od úbytku radioaktivity vlastní přeměnou izotopu. K této korekci byl použit postup využívající rozpadového zákona. Všechna naměřená data byla převedena do stejného času t_0 odpovídajícímu počátku experimentu. Kromě korekce na radioaktivní rozpad a sušinu materiálu byla ještě provedena korekce na sorpci radionuklidu na stěny experimentální ampule (z důvodu velmi nízké koncentrace pracovního radionuklidu a nepřilíš velkého měrného povrchu cementových materiálů). Sorpce na stěny byla bez přítomnosti cementového materiálu stanovena na 7,75 %. V rovnováze je tedy 92,25 % radionuklidu v kapalné fázi a 7,75 % na stěnách (5,8 % v případě Sr), což odpovídá 8,4 % radionuklidu v kapalné fázi. Pro stanovení distribučního koeficientu bylo tedy potřeba snížit hodnotu koncentrace radionuklidu v pevné fázi s uvážením předpokladu, že látkové množství sledovaného nuklidu v kapalné fázi se snižuje o 8,4 %. Povrch ampulí použitých při sorpčních experimentech byl asi 56 cm², což odpovídá až 12 % povrchu přítomné pevné fáze pro nejvyšší poměr fází V/m 1000 l·kg⁻¹, tedy význam sorpce na stěny je pro vysoké poměry fází významný.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Jako kapalná fáze sloužilo několik různých roztoků. Nejprve byl jako kapalná fáze použit výluh vytvrdlé cementové pasty CEM II ($V/m = 5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, doba kontaktu 1 měsíc, $\text{pH} = 12,8$). Obsah důležitých kationtů byl určen metodou AAS; jejich koncentrace byly $5,88\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}^+$, $23,8\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ K}^+$, $13,5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ca}^{2+}$ a $0,35\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Sr}^{2+}$. Obsah stroncia ve výluhu byl předpokládán, s ohledem na přítomnost stroncia v horninových materiálech, za relativně vysoký, proto bylo stanoveno vyměnitelné množství q_0 Sr v pevné fázi ($(4,04 \pm 0,26)\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). Nebyla nalezena žádná závislost stanoveného q_0 na poměru fází, proto nebylo používáno k přepočtu výsledků rovnovážných výsledků získaných vyhodnocením změn aktivity značkovače v kapalně fázi. Toto zjištění bylo naopak zohledňováno při uvádění koncentrace Sr, kdy do výluhu bylo přidáváno takové množství SrCl_2 , až byla získána požadovaná koncentrace v rozmezí $(0,35\text{--}2)\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a pracovní roztok byl pak označen izotopem ^{85}Sr .

Pro stanovení q_0 byla koncentrace neaktivního Sr měřena metodou AAS, ke stanovení pro výpočet potřebné hodnoty K_d byl použit radioaktivní značkovač. Byly použity poměry fází 3, 10 a $30 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ a počáteční koncentrace stroncia $3,5\cdot 10^{-4}$, $1\cdot 10^{-3}$ a $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.


Tab. 13: Složení a pH vody SGW2 v sorpčních experimentech s Ra a Sr

Kation	$c \text{ (mg}\cdot\text{l}^{-1})$	$c \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1})$	Anion	$c \text{ (mg}\cdot\text{l}^{-1})$	$c \text{ (mol}\cdot\text{l}^{-1})$
Na^+	16,3	$7,1\cdot 10^{-4}$	Cl^-	3,01	$8,5\cdot 10^{-5}$
K^+	2	$5,1\cdot 10^{-5}$	F^-	0,4	$2,1\cdot 10^{-5}$
Mg^{2+}	8,6	$3,5\cdot 10^{-4}$	HCO_3^-	164,5	$2,7\cdot 10^{-3}$
Ca^{2+}	35,4	$8,8\cdot 10^{-4}$	SO_4^{2-}	17,8	$1,9\cdot 10^{-4}$
pH	8,2		NO_3^-	2	$3,2\cdot 10^{-5}$
			PO_4^{3-}	4	$4,2\cdot 10^{-5}$

Pro zjednodušení bylo dále pracováno s tzv. portlanditovou vodou (nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$; hydroxid vápenatý, p.a., LACHEMA N.P. Brno, jehož pH se pohybovalo v rozmezí 12,4–12,6).

Část experimentů byla provedena i v syntetické cementové vodě RPCW2 (referenční cementová pórová voda) připravené nasycením vody SGW2 (syntetická podzemní voda), dodané z ÚJV Řež, hydroxidem vápenatým. Složení experimentální vody SGW2 je uvedeno v Tab. 13 (Červinka et al. 2016). Po přidání $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tab. 26) došlo k nárůstu pH na hodnotu okolo 12,4. Pro srovnání, a vzhledem k mezi rozpustnosti uranu (viz dále) v portlanditové vodě, byl jako alternativní kapalná fáze použit i roztok NaOH (hydroxid sodný, p.a., Merck) o koncentraci $0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, jehož pH bylo podle výpočtu 12,41 (reálně 12,2), a $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ s $\text{pH} = 13,34$.

Při orientačních pokusech bylo studováno chování systému obsahujícího Sr a nadrcenou vytvrdlou pastu připravenou z cementu CEM II/A-S 42,5 R. Kapalnou fází kontaktovanou s cementovým materiálem během sorpce byl výluh získaný ze stejného materiálu. Do výluhu byl přidáván SrCl_2 pro získání požadované koncentrace nosičového Sr a značkovač ^{85}Sr . Z kinetických experimentů byl určen čas potřebný pro dosažení rovnováhy. Navazující rovnovážné experimenty byly vyhodnoceny více způsoby. Na tyto orientační experimenty

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

navázal vlastní sorpční experimenty, nejprve se Sr a pak s Ra, které byly prováděny podle stejného postupu.

Plastové ampule se vzorky s poměrem fází V/m v rozmezí $3\text{--}1000 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ byly uzavřeny, vloženy do sáčku a umístěny na třepačku Yellowline OS/RS 10 (IKA) a třepány s frekvencí $120 \text{ kmitů}\cdot\text{min}^{-1}$. V určených časových intervalech byly příslušné ampule vyjmuty, umístěny do centrifugy MPW 350R (MPW Med. Instruments), odstředovány po dobu 10 minut s frekvencí $3000 \text{ otáček}\cdot\text{min}^{-1}$ a poté byly odebrány 2 ml roztoku nad pevnou fází do měřicí ampule. Odebraný vzorek byl změřen na studnovém scintilačním detektoru NaI(Tl) po dobu 100 s pomocí měřicího zařízení Analyzátor JKA300 RS 232 (TEMA), poté byl vzorek podle určení vrácen do ampule k pevné fázi nebo vylit. Pokud byla do ampulí vrácena po skončení měření odebíraná kapalná fáze, byly vzorky dále třepány. Ke každé sadě byla připravena měřicí ampule s 2 ml nulového roztoku ($0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$) a ampule s 2 ml vztažného roztoku, tedy stejně značeného roztoku, jaký byl použit pro sorpci, kvůli eliminaci poklesu aktivity radioaktivní přeměnou. Na závěr experimentu bylo měřeno pH vzorků na elektrodě pro měření v silně alkalické oblasti (HC 139, Théta '90, pH2011-8, Radiometer analytical).

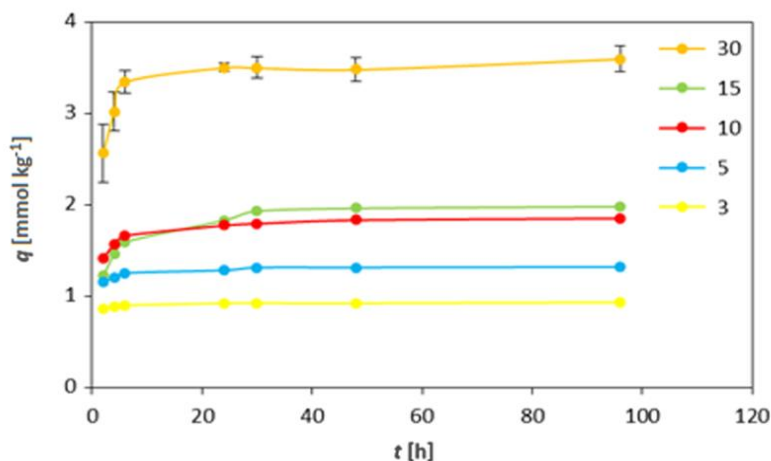
Po orientačních experimentech byl nejprve proveden kinetický experiment s koncentrací stroncia v roztoku $3,6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, s cílem stanovit dobu nutnou pro dosažení rovnováhy. Následně bylo nasazeno několik rovnovážných experimentů s koncentracemi stroncia v roztoku od $3,5\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ do $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a poměry kapalná a pevná fáze 3, 5, 10, 15 a $30 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ (stejně poměry fází byly použity i při kinetickém experimentu), kapalná fáze bylo vždy 6 ml, u několika rovnovážných experimentů byl přidán poměr $100 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$.

V případě Ra bylo, i s ohledem na beznosičové uspořádání, experimentální studium sorpce rozšířeno o sledování vlivu teploty (laboratorní, 50 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$) s cílem získat data pro případnou formulaci sorpčního modelu. Proměnnými parametry tedy bylo složení kapalná fáze, typ pevná fáze a teplota. Vzorky byly třepány s frekvencí $120 \text{ kmitů}\cdot\text{min}^{-1}$ v termostátované třepačce s vodní lázní FALC WB – MF 24, FALC INSTRUMENTS. V jiných aspektech se provedení sorpčního experimentu nelišilo.

Studium sorpčního chování uranu ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, G. R.) bylo provedeno v prostředí portlanditové vody a také v roztoku NaOH s oběma výše zmíněnými koncentračními úrovněmi pouze s přírodním uranem. Stanovení U(VI) bylo realizováno třemi nezávislými metodami – upravenou spektrofotometrickou metodou (Slovák a Slováková 1978, Khan et al. 2006) využívající vlastností činidla Arsenazo III na přístroji Varian Cary 100 UV-Vis, metodou využívající laserové zařízení pro TRLFS (časově rozlišená laserem indukovaná fluorescenční spektrometrie) a pomocí ICP MS (Agilent 7500). Jedinou odchylkou od provedení sorpčních experimentů byla skutečnost, že odebranou kapalnou fází nebylo možné po stanovení do ampulí vracet, sorpční experimenty tedy byly prováděny tak, že pro každý čas odběru a kombinaci ostatních parametrů existovaly 2 paralelní vzorky.

6.1.1 Sorpční experimenty se stronciem

Pozorovaná kinetika sorpce ^{85}Sr s nosičem o koncentraci $3,6\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Obr. 12), nezávisle na poměru V/m , byla relativně rychlá a rovnováha nastala po 1 dni (ověřeno po dobu 4 dnů).



Obr. 12 : Kinetika sorpce Sr na prášku z vytvrdlé cementové pasty CEM II

S menším poměrem fází, tedy ve vzorcích obsahujících více pevné fáze, dochází k menší změně nasorbovaného množství stroncia q a rychlejšímu ustavení rovnováhy. Čím je poměr fází větší, tím více stroncia na jednotku hmoty se nasorbuje. Získané body jsou opatřeny chybovou úsečkou stanovenou podle vzorce (10) pouze pro řadu $30 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, protože u ostatních je chyba stanovení příliš malá a nebyla by v grafu patrná.

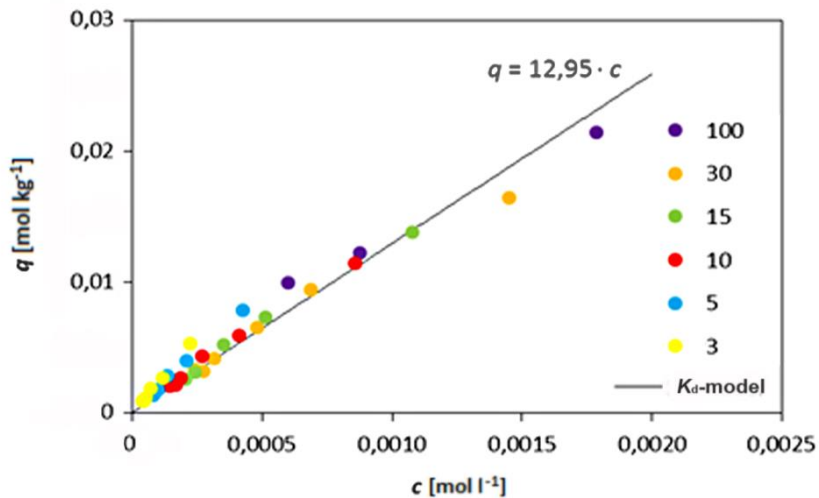
Podle studie Tits et al. (2006a), která zkoumala sorpci stroncia na CSH, je kinetika sorpce Sr velmi rychlá, přibližně jeden den, což v podstatě odpovídá závislostem na Obr. 12.

6.1.1.1 Rovnovážné experimenty a stanovení K_d

Na základě výsledků kinetického experimentu byl zvolen čas odběru vzorků pro rovnovážný experiment (96 hodin). Ze získaných rovnovážných dat byla následně sestavena závislost nasorbovaného množství stroncia na jeho koncentraci v kapalně fázi. Tuto závislost lze proložit jednou ze známých rovnovážných izoterem. Na Obr. 13 je proložení K_d -modelem. Směrnice přímky proložení hodnot pro všechny poměry fází na Obr. 13 přímo určuje distribuční koeficient jako $K_d = 12,95 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Parametry nejčastěji používaných sorpčních izoterem jsou uvedeny v Tab. 14. Pro posouzení vhodnosti proložení byly použity hodnoty koeficientu determinace R^2 pro linearizované tvary modelů izoterem (rovnice (14), (15)). Vyhodnocením Langmuirovy izotermy byl získán R^2 rovný 0,9097 a Freundlichovy 0,9384. Navíc je hodnota adiční konstanty Langmuirovy izotermy značně vysoká, což by mohlo poukazovat na nesplnění podmínek, které tato izoterma předpokládá, a tedy k nevhodnosti jejího použití.

Tab. 14 : Stanovené parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro systém Sr – CEM II – cementový výluh

	K_F (-)	s_{kF} (-)	ρ (-)	s_p (-)
Freundlichova izoterma	3,92	0,92	0,83	0,03
	K_L ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)	s_{kL} ($\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$)	q_{\max} ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$s_{q\max}$ ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)
Langmuirova izoterma	351	85	0,050	0,012



Obr. 13: Závislost nasorbovaného množství Sr na jeho koncentraci v kapalně fázi v systému CEM II – cementový výluh – rovnovážné body proloženy K_d -modelem

Ze získaných hodnot K_d pro různé koncentrace a poměry fází byla vykreslena závislost K_d na poměru fází. Kromě bodů příslušejících poměru fází $100 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ je tato závislost obecně rostoucí s poklesem poměru fází, i když do poměru fází $10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ se dají hodnoty považovat za konstantní vzhledem k jejich rozptýlu. S menším poměrem fází jsou stanovená K_d také více rozptýlena. Hodnoty distribučních koeficientů jsou shrnuty v Tab. 15. Nepříliš velký rozptyl sledovaných koncentrací ($3,51\cdot 10^{-4}$ – $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je způsoben přítomností stroncia v cementovém materiálu, a tedy i v pracovním výluhu ($3,51\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Součástí rovnovážných experimentů bylo měření pH výchozích roztoků a roztoků po reakci s cementem po dosažení rovnováhy. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí 12,5–13,2. Rovnovážné sorpční experimenty prokázaly nárůst pH během ustavování rovnováhy, a to tím více, čím více bylo přítomno cementu ve vzorku, i přes vysoké počáteční pH výluhu (tedy pokračující rozpouštění portlanditu a ostatních alkalických složek).

Tab. 15: Hodnoty K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro daný poměr fází pro systém Sr – CEM II – cementový výluh v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

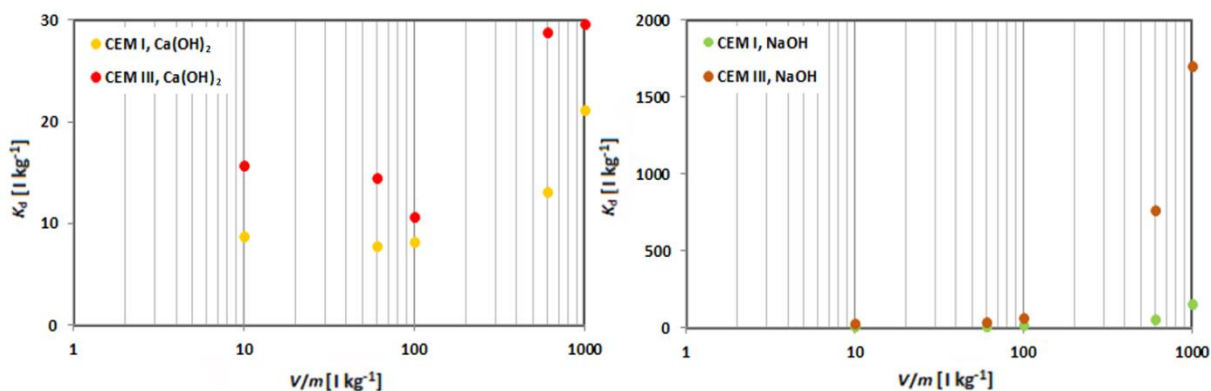
Sr	$K_d\dots(s) (\text{l}\cdot\text{kg}^{-1})$							
	$c_0(\text{Sr})$	$2,0\cdot 10^{-3}$	$1,0\cdot 10^{-3}$	$7,0\cdot 10^{-4}$	$4,5\cdot 10^{-4}$	$3,8\cdot 10^{-4}$	$3,53\cdot 10^{-4}$	$3,51\cdot 10^{-4}$
V/m	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
3	24 (1)	23 (1)	26 (1)	22 (2)	22 (1)	23 (4)	24 (1)	
5	18 (1)	19 (1)	21 (1)	17 (1)	18 (1)	18 (1)	18 (1)	
10	13 (1)	14 (1)	16 (1)	14 (1)	13 (1)	15 (1)	14 (1)	
15	13 (1)	14 (1)	15 (1)	13 (1)	13 (1)	14 (1)	14 (1)	
30	11 (1)	14 (1)	14 (1)	13 (1)	12 (1)	14 (1)	13 (1)	
100	12 (1)	14 (1)	17 (1)	x	x	x	x	

Velmi podobných zjištění bylo v rámci etapy 19 dosaženo i při studiu sorpčního chování Sr v kontaktu s vytvrdilými cementovými pastami CEM I a CEM III v prostředí nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Obr. 14, vlevo). Průměrné hodnoty K_d z paralelních měření i s odhady směrodatných odchylek jsou uvedeny v Tab. 16.

Tab. 16 : Distribuční koeficienty K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro Sr v přítomnosti cementových materiálů CEM I a CEM III v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a NaOH za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Sr		$\text{Ca}(\text{OH})_2$		NaOH	
Materiál V/m		CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
		10	K_d (s)	9 (1)	16 (1)
60	K_d (s)	8 (1)	14 (1)	15 (1)	39 (1)
100	K_d (s)	8 (1)	11 (5)	16 (1)	64 (2)
600	K_d (s)	13 (1)	29 (1)	59 (9)	765 (10)
1000	K_d (s)	21 (8)	30 (2)	157 (4)	1700 (370)

Velmi zajímavé výsledky byly zjištěny při studiu chování CEM I a CEM III v prostředí s NaOH jako alternativní kapalnou fází (Tab. 16). Při srovnání závislostí K_d na poměru fází na Obr. 14 je vidět extrémní nárůst hodnot rozdělovacích koeficientů v roztoku NaOH oproti prostředí portlanditové vody, zejména pro vyšší hodnoty V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$).

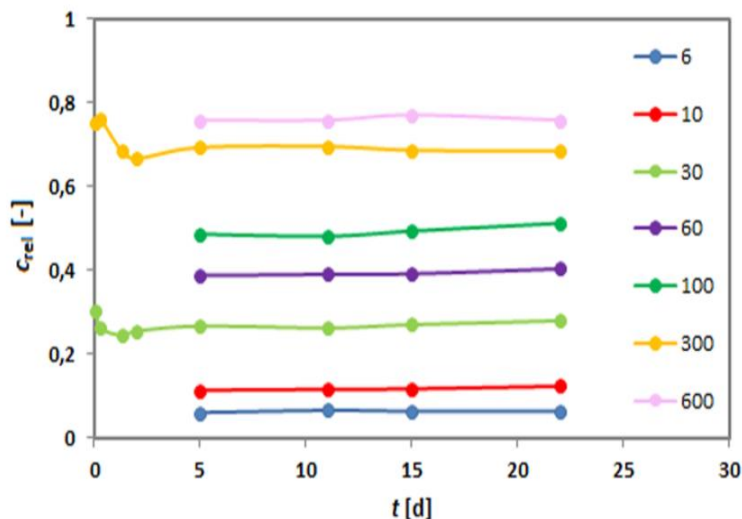


Obr. 14 : Závislost K_d ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro Sr a materiály CEM I a CEM III v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vlevo) nebo NaOH (vpravo) při 22 °C

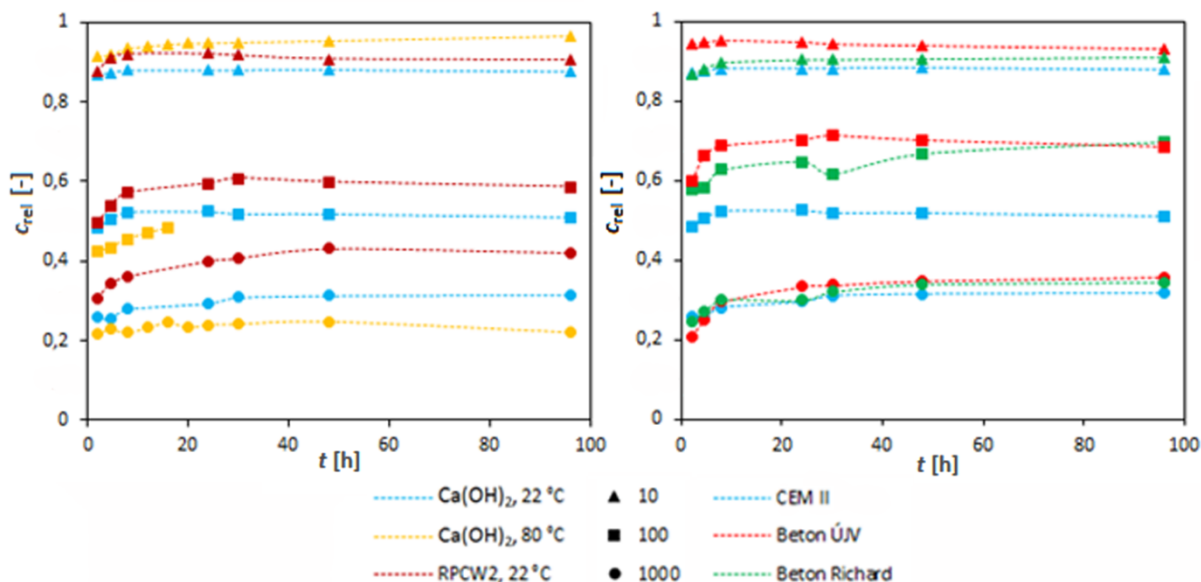
Z literatury (Li a Pang 2014) lze získat K_d pro jednotlivé složky nebo fáze cementu např. CSH, tato data jsou ovšem získána za různých podmínek (Ca/Si poměr, iontová síla roztoku). V uvedené studii se jako střední hodnota K_d z literatury pro CSH uvádí $K_d = 160 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, což je desetkrát víc, než hodnoty uvedené v Tab. 15 a Tab. 16 pro prostředí portlanditové vody. Rozdíl je samozřejmě způsoben tím, že hodnoty získané vyhodnocením našich experimentů jsou pro vytvrdlou cementovou pastu, nikoliv pouze pro fázi CSH. Pro HCP (Hardened Cement Paste) a při sorpci $^{90}\text{Sr}^{2+}$ se K_d uvedené v této studii pohybují ve velkém rozsahu 1–100 $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$, do něhož spadají i výsledky uvedené v této zprávě.

6.1.2 Sorpční experimenty s radiem

Po orientačních experimentech se stronciem byly provedeny sorpční experimenty s radiem. Nejprve byla studována kinetika sorpce radia na CEM II v závislosti na poměru fází (Obr. 15). Vzhledem k rozšíření podmínek experimentů o změnu teploty a studium na jiných cementových materiálech, bylo otestováno kinetické chování radia podrobněji i za změněných podmínek (Obr. 16).



Obr. 15 : Kinetika sorpce Ra na vytvrdlé cementové pastě CEM II (vzhledem k beznosičovému uspořádání experimentu je c_{rel} - množství Ra nasorbovaného na cementový materiál vyjádřeno relativně, vztažené na vstupní aktivitu Ra) v prostředí $Ca(OH)_2$ nebo RPCW2.



Obr. 16 : Kinetika sorpce Ra na CEM II za různých podmínek

Z Obr. 16 je oproti předpokladu patrné, že vyšší teplota experimentu nemá jednoznačný vliv na kinetiku sorpce. Může to být způsobeno tím, že teplota ovlivňuje dílčí chemické děje různým způsobem, např. rychlost chemické reakce s teplotou zpravidla roste, ale vyšší teplota také podporuje desorpci. Zajímavá zjištění se ukázala také při studiu změn složení pracovních

roztoků, které byly v kontaktu s pevnou fází po dobu 96 hodin (viz dále). Veličina c_{rel} (-) na Obr. 15 a Obr. 16 je relativní množství radia nasorbovaného na cementový materiál, vztažené na celkovou vstupní aktivitu ^{223}Ra (nejedná se o koncentraci, experiment je prováděn beznosičově).

Ukázalo se, že chování Sr a Ra je velmi podobné a navazující rovnovážné experimenty proto byly odebrány také v čase 96 hodin.

U všech cementových materiálů bylo dosaženo rovnováhy během jednoho dne, což odpovídá studii Tits et al. (2006b), v níž byla prováděna sorpce radia na HCP (Hardened Cement Paste) nebo CSH. V této studii byl ovšem poté v delším časovém intervalu pozorován další nárůst distribučního koeficientu při sorpci na čerstvou HCP. V našich podmínkách by tedy bylo vhodné ověřit kinetiku sorpce radia za podobných podmínek, což je ale vzhledem k využití pouze jedenáctidenního ^{223}Ra problematické.

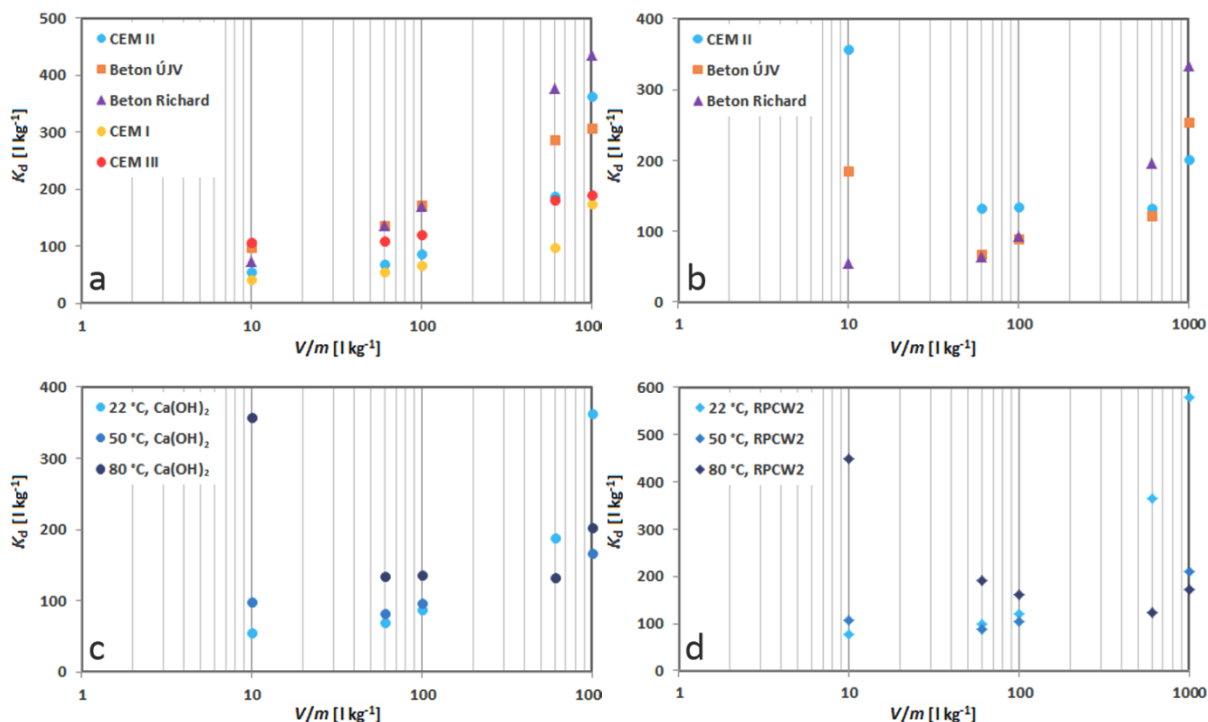
6.1.2.1 Rovnovážné experimenty

Získané distribuční koeficienty byly porovnávány pro různé materiály, různé teploty a kapalná prostředí (Tab. 17, Tab. 18 a Tab. 19). U všech získaných závislostí (Obr. 17 a Obr. 18) je patrný výrazný nárůst K_d se zvyšováním poměru fází, který je možno vysvětlit iontově výměnným charakterem zachytu sledovaného kationtu na povrchu pevné fáze (Wieland et al. 2008).

Podle závislostí na Obr. 17a a Obr. 17b ovlivňuje poměr fází nejvíce sorpci na Betonu Richard. Ale při 80 °C se zde neprojevuje trend, který je při této teplotě patrný u zbylých dvou materiálů, tedy nejprve pokles a poté nárůst K_d s nárůstem poměru fází. Zmiňovaný trend se u materiálu CEM II výrazně projevil i ve vodě RPCW2 (Obr. 17d). Distribuční koeficienty všech materiálů u vysokých poměrů fází vykazují pokles s nárůstem teploty, u nižších poměrů fází není patrný jednotný posun (viz Tab. 17).

Tab. 17: Distribuční koeficienty K_d ($l \cdot kg^{-1}$) pro Ra a cementové materiály v prostředí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro dvě teploty v závislosti na poměru fází V/m ($l \cdot kg^{-1}$)


Ra		$\text{Ca}(\text{OH})_2$, 22 °C		$\text{Ca}(\text{OH})_2$, 80 °C	
Materiál		Beton ÚJV	Beton Richard	Beton ÚJV	Beton Richard
V/m					
10	$K_d \dots (s)$	99 (1)	73 (6)	185 (1)	55 (4)
60	$K_d \dots (s)$	138 (1)	136 (8)	68 (1)	63 (2)
100	$K_d \dots (s)$	172 (10)	170 (8)	89 (10)	93 (4)
600	$K_d \dots (s)$	287 (12)	377 (55)	122 (4)	196 (7)
1000	$K_d \dots (s)$	306 (27)	436 (26)	254 (1)	333 (19)



Obr. 17 : Závislost K_d (l.kg⁻¹) na poměru fází V/m (l.kg⁻¹), pro Ra a cementové materiály v Ca(OH)₂ nebo RPCW2 za různých teplot. a) závislost pro CEM I, CEM II, CEM III, Beton ÚJV a Beton Richard v Ca(OH)₂ za laboratorní teploty; b) závislost pro CEM II, Beton ÚJV a Beton Richard v Ca(OH)₂ při teplotě 80 °C; c) závislost pro CEM II v Ca(OH)₂ za různých teplot a d) závislost pro CEM II v RPCW2 za různých teplot

Na základě předchozích zjištění byla ověřena sorpce ²²³Ra na CEM II také při 50 °C. Experimenty při této teplotě vykazují nejmenší rozdíly v K_d při různých poměrech fází (Obr. 17c a Obr. 17d). U experimentů prováděných v prostředí syntetické cementové vody RPCW2 je navíc patrný nárůst K_d oproti prostředí Ca(OH)₂ (Obr. 17d, Tab. 18).

Je zajímavé, že pro vzorky vytvrdlých cementových past vyšly hodnoty K_d oproti předpokladu nižší než pro betony obsahující stejný cement. V cementové pastě by mělo být ve srovnání s betonem k dispozici více CSH fáze, která je podle literatury zodpovědná za sorpci Ra (Tits et al. 2006a). Tedy zde pravděpodobně ovlivňují sorpci Ra i další složky obsažené v betonech, např. popílek. U dvojice CEM I a Beton ÚJV byl poměr hodnot K_d téměř konstantní, pohybující se kolem hodnoty 0,43. U druhé dvojice, materiálů CEM III a Beton Richard, došlo k snižování poměru hodnot K_d ze 1,46 pro poměr fází 10 až po 0,44 u V/m 1000 l.kg⁻¹. Srovnání s chováním vytvrdlé pasty CEM II za stejných podmínek nevnaší do problematiky žádný vysvětlující prvek.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Tab. 18 : Distribuční koeficienty K_d ($l \cdot kg^{-1}$) pro Ra a materiál CEM II pro různé teploty a kapalné fáze v závislosti na poměru fází V/m ($l \cdot kg^{-1}$)

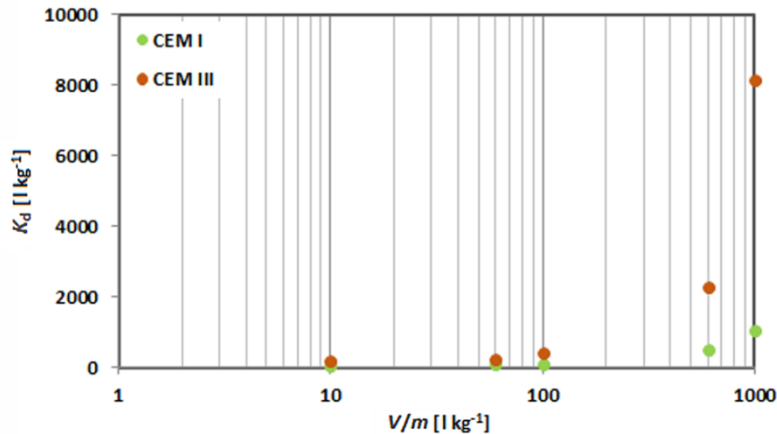
Ra		CEM II, Ca(OH) ₂			CEM II, RPCW2		
Teplota		22 °C	50 °C	80 °C	22 °C	50 °C	80 °C
V/m							
10	$K_d \dots (s)$	55 (5)	98 (9)	358 (3)	78 (1)	106 (1)	448 (7)
60	$K_d \dots (s)$	69 (2)	82 (1)	134 (9)	99 (6)	89 (3)	191 (1)
100	$K_d \dots (s)$	87 (7)	96 (1)	135 (1)	120 (1)	103 (1)	160 (10)
600	$K_d \dots (s)$	187 (2)	×	132 (18)	364 (26)	×	123 (15)
1000	$K_d \dots (s)$	363 (4)	166 (12)	202 (4)	580 (15)	210 (36)	173 (28)

Zajímavější jsou opět výsledky získané pro kapalné prostředí tvořené roztokem NaOH o srovnatelném pH (Tab. 19), zejména pro CEM III. Z Tab. 19 je evidentní, že hodnoty K_d jsou v tomto pracovním roztoku vyšší oproti systémům v prostředí portlanditové vody nejméně o 65 %. Materiál CEM III opět vykazuje o něco vyšší hodnoty K_d ve srovnání s CEM I.

Tab. 19 : Distribuční koeficienty K_d ($l \cdot kg^{-1}$) pro Ra v přítomnosti cementových materiálů CEM I a CEM III v prostředí Ca(OH)₂ a NaOH za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m ($l \cdot kg^{-1}$)

Ra		Ca(OH) ₂		NaOH	
Materiál		CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
V/m					
10	$K_d \dots (s)$	43 (1)	107 (7)	71 (3)	177 (2)
60	$K_d \dots (s)$	56 (4)	110 (2)	85 (3)	237 (5)
100	$K_d \dots (s)$	68 (1)	121 (10)	118 (4)	400 (2)
600	$K_d \dots (s)$	98 (1)	183 (38)	500 (6)	2270 (170)
1000	$K_d \dots (s)$	175 (10)	190 (11)	1030 (120)	8160 (700)

Charakter závislosti K_d na V/m je v tomto případě odlišný oproti systému s Ca(OH)₂, což by mohlo naznačovat odlišný charakter záchytu v obou studovaných prostředích. Mohlo by to být např. vysvětlováno větší afinitou Ca²⁺ k povrchovým místům „sorbentu“ ve srovnání s afinitou Na⁺, což by implikovalo pohodlnější obsazování iontově výměnných míst sledovaným iontem Ra²⁺ (což platí i pro Sr²⁺) v systému s dominantním Ca(OH)₂, případně i rozdílnými hodnotami iontové síly v obou sledovaných systémech.



Obr. 18 : Závislost K_d ($l \cdot kg^{-1}$) na poměru fází V/m ($l \cdot kg^{-1}$) pro Ra a pro materiály CEM I a CEM III v NaOH při 22 °C

Distribuční koeficient ^{226}Ra o koncentraci řádově $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na HCP typu CEM I byl stanoven na $140 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro degradovanou HCP (poměr fází $200 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$) při pH 12,5, a na přibližně $400 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ pro čerstvou HCP (poměr fází $500 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$) při pH 13,3 (Tits et al. 2006a). Stejný typ cementu byl použit pro výrobu Betonu ÚJV, který při těchto poměrech fází vykazuje K_d okolo $226 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (V/m $100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$) a $377 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (V/m $600 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$), oboje při 22 °C, což je ve shodě se studií (Tits et al. 2006a). K_d pro CEM I jsou ovšem až třikrát nižší (Tab. 19), což může být způsobeno použitím odlišné kapalně fáze. Na základě těchto výsledků lze usuzovat, že přes velmi nízkou koncentraci je použití ^{223}Ra relevantní. Kromě sorpce na HCP se studie (Tits et al. 2006a) také zabývala sorpcí na CSH za různých podmínek (poměr fází $50\text{--}10000 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$; různý poměr $\text{CaO}:\text{SiO}_2$). K_d pro sorpci Ra na CSH se pohybují v hodnotách $10^2\text{--}10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, tvoří tedy podstatnou složku odpovědnou za sorpci radia. Další studium by tedy mělo být směřováno na čisté fáze, zejména na CSH. Námi studované cementové materiály jsou příliš heterogenní, aby bylo možné vyslovit jednoznačnější závěry.

Výše zmiňovaná práce o sorpci Ra na cementové materiály (Tits et al. 2006a) je ojedinělá, proto lze zmínit i výsledky získané na jiných typech materiálů, než jsou cementové, např. pro bentonit nebo půdu. Podle (Tachi et al. 2001) jsou pro Ra hodnoty K_d pro sorpci na bentonit v řádech $10^2\text{--}10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je srovnatelné s CSH. Pro půdu může K_d podle (Vandenhove et al. 2009) nabývat hodnot od desítek do statisíců $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$.

6.1.2.2 Izotermy

Interakční izotermy ^{223}Ra na cementových materiálech byly sestaveny na základě vyhodnocení naměřených dat, která poskytují rovnovážné koncentrace ^{223}Ra pro podmínky jednotlivých experimentů.

Podle tvaru závislostí K_d na poměru fází lze usoudit, že pro izotermy není vhodné použití K_d -modelu. Proložení tedy bylo testováno pomocí Langmuirovy a Freundlichovy izotermy.

Získané parametry KQ , K_L , K_F a p a hodnoty χ^2/df pro obě izotermy jsou uvedeny v Tab. 20.

Zvolený způsob vyhodnocení (Tab. 20) neposkytl jednoznačné výsledky. Porovnáním hodnot kritéria χ^2/df , které má při úspěšném fitu ležet v intervalu od 0,1 do 20 (např. Červinka et al. 2011), pro jednotlivé modely lze dospět k závěru, že pro většinu experimentů je vhodnější popsat rovnováhu Langmuirovým modelem, zejména tam, kde parametry Langmuirovy

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

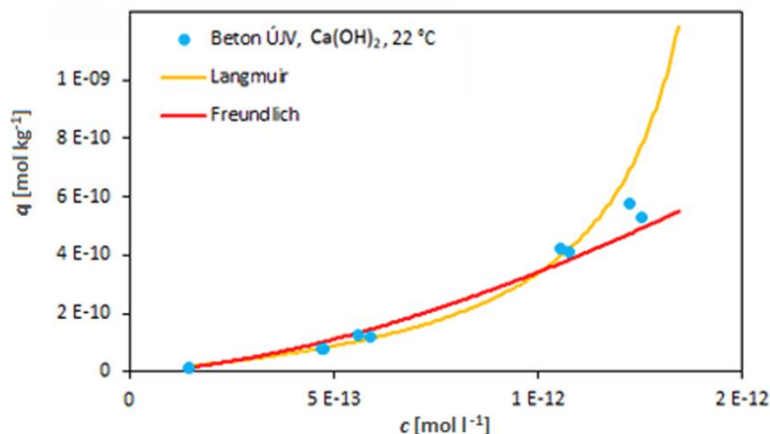
izotermy odpovídají konvexnímu tvaru (záporné K_L). Popis Freundlichovou izotermou, který vzhledem k parametru $p < 1$ odpovídá konkávnímu tvaru, lépe vyhovuje u experimentů s CEM II při 80 °C a také s Betonem ÚJV při 80 °C.

Podle hodnot kritérií χ^2/df uvedených v Tab. 20 se nejlépe podařilo proložit experiment s Betonem ÚJV v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při 22 °C. Proložení oběma izotermami je uvedeno na Obr. 19 : Proložení experimentu Beton ÚJV v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při 22 °C dvěma nelineárními modely sorpční izotermy, z něž je evidentní, že Langmuirova izoterma má v tomto případě konvexní tvar, u Freundlichovy izotermy není tvar příliš patrný. Na rozdíl od ostatních závislostí v této kapitole jsou zde zobrazeny oba paralelní experimentální body pro zvýšení názornosti proložení.

Při studiu sorpce analogu radia – stroncia – na CEM II byla závislost q na c naopak proložitelná K_d -modelem (19denní hydratace cementové pasty) nebo Langmuirovou izotermou (91denní hydratace) (Drtinová et al. 2016).

Tab. 20 : Parametry Langmuirovy a Freundlichovy izotermy a hodnoty v jednotlivých proloženích

Izoterma	Parametr	CEM II, $\text{Ca}(\text{OH})_2$			Beton ÚJV	
		22 °C	50 °C	80 °C	22 °C	80 °C
Langmuir	KQ	51,7	93,8	235,4	120,9	133,7
	K_L	$-1,7 \cdot 10^{12}$	$-1,2 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{11}$	$-6,4 \cdot 10^{11}$	$-5,3 \cdot 10^{11}$
	χ^2/df	5,0	3,2	8,6	1,7	16,9
Freundlich	K_F	$1,2 \cdot 10^{11}$	$8,6 \cdot 10^3$	0,3	$6,9 \cdot 10^9$	0,3
	p	1,7	1,1	0,8	1,6	0,8
	χ^2/df	11,9	6,3	5,8	2,0	13,3
Izoterma	Parametr	CEM II, RPCW2			Beton Richard	
		22 °C	50 °C	80 °C	22 °C	80 °C
Langmuir	KQ	73,0	100,6	320,0	92,4	55,4
	K_L	$-2,8 \cdot 10^{12}$	$-1,3 \cdot 10^{12}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$-2,9 \cdot 10^{12}$	$-1,6 \cdot 10^{12}$
	χ^2/df	4,4	3,9	5,9	66,4	4,6
Freundlich	K_F	$8,5 \cdot 10^9$	$5,9 \cdot 10^3$	0,1	$8,4 \cdot 10^{15}$	$6,4 \cdot 10^{10}$
	p	1,6	1,1	0,7	2,1	1,7
	χ^2/df	14,5	7,4	2,6	2,5	12,9



Obr. 19 : Proložení experimentu Beton ÚJV v Ca(OH)_2 při 22 °C dvěma nelineárními modely sorpční izotermy

6.1.3 Vliv složení kapalné fáze

Pro bližší porozumění chování systému při sorpčních experimentech bylo rovněž provedeno stanovení obsahu vybraných kationtů – Ca, Na, K, Mg a Sr v tzv. ekvilibrovaných roztocích (pouze pro systémy studované v etapě 19), tedy ve vodné fázi o dále popsaném složení, která byla po dobu odpovídající ustavení rovnováhy při sorpčních experimentech v kontaktu s různými navážkami cementových materiálů podle zvolených poměrů fází V/m .

Významné zvýšení hodnot K_d pro oba studované prvky v prostředí NaOH oproti Ca(OH)_2 vedlo k doplnění sorpčních výsledků o stanovení koncentrací zájmových kationtů (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) a Sr^{2+}) metodou AAS v kapalné fázi v sorpčních vzorcích po 96 hodinách (označovaných v textu jako ekvilibrované), což odpovídá času odběru vzorků v rovnovážných experimentech, v portlanditové vodě (Tab. 21) a NaOH (Tab. 22).

Označení Ca(OH)_2 v Tab. 21 přísluší koncentraci kationtů v nasyceném výchozím roztoku portlanditové vody, vůči které lze porovnávat koncentrace jednotlivých prvků ve výluzích cementových materiálů. Tentýž přístup je použit pro systémy výluhů do NaOH (Tab. 22, stejný postup platí i v následujících tabulkách).

Ukazuje se, že koncentrační hladina vápníku se v portlanditové vodě při vyšších poměrech fází V/m neudrží. Může to znamenat překročení meze rozpustnosti Ca(OH)_2 , i vlivem ostatních přítomných látek, nebo i iontovou výměnu vápníku za jiné kationty na cementovém materiálu. Nejspíše se jedná o kombinaci obou jevů. Precipitace Ca(OH)_2 však nebyla pomocí termické analýzy potvrzena.

U hořčíku se stanovovaná koncentrace pohybovala řádově kolem 10^{-6} až 10^{-5} mol·l⁻¹. U stroncia, sodíku a draslíku lze konstatovat, že nezávisle na použitém výchozím roztoku se tyto prvky z cementového materiálu vyluhovaly (včetně sodíku v prostředí NaOH). V grafických závislostech (Obr. 20) jsou pro srovnání vyneseny i koncentrace sledovaných kationtů ve výchozích kapalných fázích.

Tab. 21 : Koncentrace kationtů ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za laboratorní teploty v závislosti na V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)		10	60	100	600	1000
Prvek – materiál		c ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)				
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,99\cdot 10^{-2}$				
	CEM I	$1,71\cdot 10^{-2}$	$2,02\cdot 10^{-2}$	$1,96\cdot 10^{-2}$	$1,89\cdot 10^{-2}$	$1,89\cdot 10^{-2}$
	CEM III	$1,38\cdot 10^{-2}$	$1,66\cdot 10^{-2}$	$1,74\cdot 10^{-2}$	$1,82\cdot 10^{-2}$	$1,91\cdot 10^{-2}$
Sr^{2+}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,05\cdot 10^{-6}$				
	CEM I	$8,86\cdot 10^{-5}$	$2,66\cdot 10^{-5}$	$1,76\cdot 10^{-5}$	$4,03\cdot 10^{-6}$	$2,80\cdot 10^{-6}$
	CEM III	$6,99\cdot 10^{-5}$	$2,74\cdot 10^{-5}$	$1,74\cdot 10^{-5}$	$4,15\cdot 10^{-6}$	$3,05\cdot 10^{-6}$
Mg^{2+}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,56\cdot 10^{-6}$				
	CEM I	$1,27\cdot 10^{-5}$	$5,97\cdot 10^{-6}$	$7,31\cdot 10^{-6}$	$1,34\cdot 10^{-6}$	$1,33\cdot 10^{-5}$
	CEM III	$2,72\cdot 10^{-5}$	$2,66\cdot 10^{-5}$	$1,34\cdot 10^{-5}$	$7,76\cdot 10^{-6}$	$2,83\cdot 10^{-6}$
Na^+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,75\cdot 10^{-4}$				
	CEM I	$5,55\cdot 10^{-3}$	$1,11\cdot 10^{-3}$	$7,34\cdot 10^{-4}$	$2,66\cdot 10^{-4}$	$2,47\cdot 10^{-4}$
	CEM III	$5,54\cdot 10^{-3}$	$1,20\cdot 10^{-3}$	$7,31\cdot 10^{-4}$	$2,62\cdot 10^{-4}$	$2,34\cdot 10^{-4}$
K^+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,47\cdot 10^{-5}$				
	CEM I	$1,58\cdot 10^{-2}$	$2,62\cdot 10^{-3}$	$1,56\cdot 10^{-3}$	$2,92\cdot 10^{-4}$	$1,92\cdot 10^{-4}$
	CEM III	$9,77\cdot 10^{-3}$	$1,66\cdot 10^{-3}$	$1,03\cdot 10^{-3}$	$2,04\cdot 10^{-4}$	$1,39\cdot 10^{-4}$

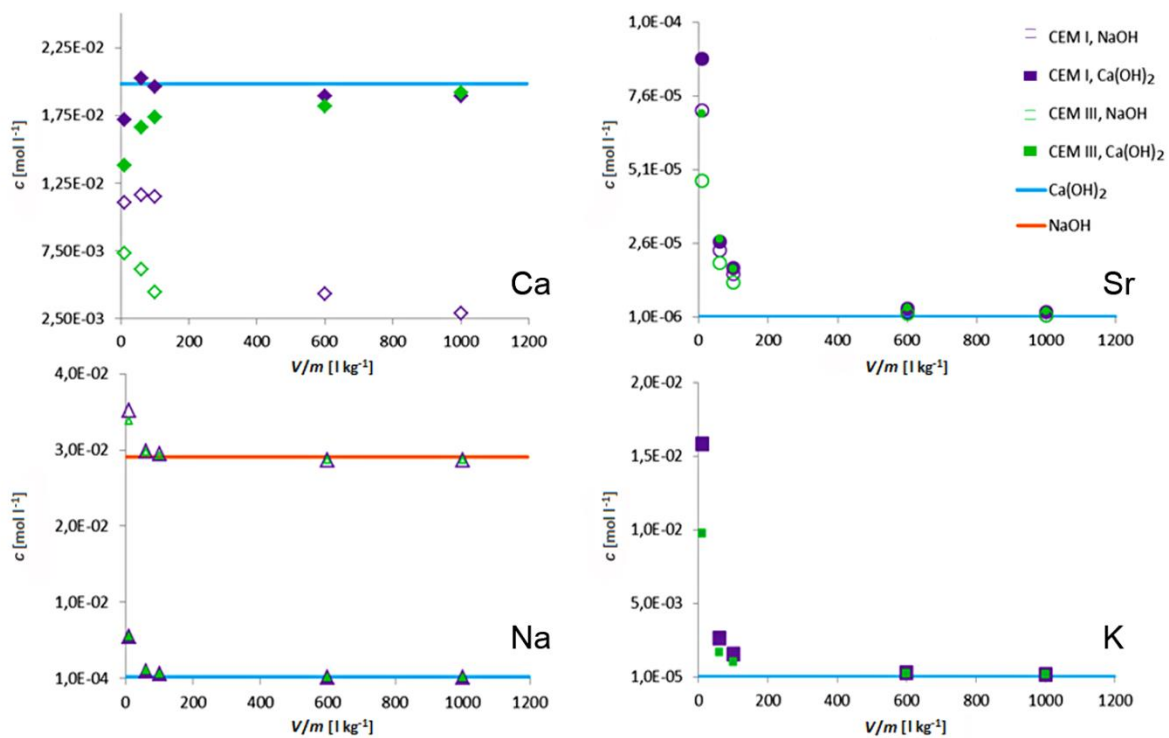
Významnější odchylky v chování lze nalézt pouze u Ca a Na, jejichž množství je ovlivněno přítomností těchto prvků ve vysoké koncentraci ve výchozích pracovních roztocích (Obr. 20). U draslíku a stroncia neexistuje větší závislost na použité kapalně fázi (v případě K dokonce na Obr. 20 nejsou uvedena experimentální data pro prostředí NaOH, protože se v pro jednotlivé cementové materiály zcela překrývají s daty pro $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Tab. 21 a Tab. 22). Na Obr. 20 je pozoruhodné, že rozdíl mezi koncentrací Na v portlanditové vodě a v roztoku NaOH je $(2,87 \pm 0,04)\cdot 10^{-2}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ nezávisle na poměru fází, což je vzhledem k relativně nízké koncentraci Na ve vzorcích s portlanditovou vodou i hodnota, k níž limituje koncentrace sodíku v prostředí NaOH. Lze tedy konstatovat, že v případě Na použitý výchozí roztok, tedy portlanditová voda nebo NaOH, nemá vliv na jeho vyluhování.

Tab. 22 : Koncentrace kationtů ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s roztokem NaOH o koncentraci $0,03 \text{ mol l}^{-1}$ za laboratorní teploty v závislosti na V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)		10	60	100	600	1000
Prvek – materiál		c ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)				
Ca^{2+}	NaOH	$1,92\cdot 10^{-5}$				
	CEM I	$1,11\cdot 10^{-2}$	$1,16\cdot 10^{-2}$	$1,15\cdot 10^{-2}$	$4,35\cdot 10^{-3}$	$2,87\cdot 10^{-3}$
	CEM III	$7,29\cdot 10^{-3}$	$6,11\cdot 10^{-3}$	$4,44\cdot 10^{-3}$	$1,21\cdot 10^{-3}$	$8,30\cdot 10^{-4}$
Sr^{2+}	NaOH	$3,17\cdot 10^{-8}$				
	CEM I	$7,11\cdot 10^{-5}$	$2,37\cdot 10^{-5}$	$1,58\cdot 10^{-5}$	$2,77\cdot 10^{-6}$	$1,65\cdot 10^{-6}$
	CEM III	$4,72\cdot 10^{-5}$	$1,94\cdot 10^{-5}$	$1,29\cdot 10^{-5}$	$2,26\cdot 10^{-6}$	$1,76\cdot 10^{-6}$
Mg^{2+}	NaOH	$1,17\cdot 10^{-6}$				
	CEM I	$2,03\cdot 10^{-5}$	$1,92\cdot 10^{-5}$	$1,18\cdot 10^{-5}$	$4,69\cdot 10^{-6}$	$6,01\cdot 10^{-6}$
	CEM III	$6,22\cdot 10^{-5}$	$1,12\cdot 10^{-5}$	$1,30\cdot 10^{-5}$	$9,20\cdot 10^{-6}$	$7,51\cdot 10^{-6}$
Na^{+}	NaOH	$2,92\cdot 10^{-2}$				
	CEM I	$3,53\cdot 10^{-2}$	$2,99\cdot 10^{-2}$	$2,95\cdot 10^{-2}$	$2,87\cdot 10^{-2}$	$2,87\cdot 10^{-2}$
	CEM III	$3,39\cdot 10^{-2}$	$2,98\cdot 10^{-2}$	$2,93\cdot 10^{-2}$	$2,87\cdot 10^{-2}$	$2,88\cdot 10^{-2}$
K^{+}	NaOH	x				
	CEM I	$1,57\cdot 10^{-2}$	$2,59\cdot 10^{-3}$	$1,56\cdot 10^{-3}$	$2,74\cdot 10^{-4}$	$1,72\cdot 10^{-4}$
	CEM III	$9,31\cdot 10^{-3}$	$1,65\cdot 10^{-3}$	$9,94\cdot 10^{-4}$	$1,78\cdot 10^{-4}$	$1,09\cdot 10^{-4}$

Z normovaných koncentrací uvedených v Tab. 23 je možné vyvodit, že rozdíl v chování CEM I a CEM III v prostředí NaOH je pravděpodobně nejvíce vyvolán změnami koncentrací vápníku, protože u koncentrací sodíku není v podstatě rozlišitelný vliv CEM I a CEM III.

Drobné rozdíly lze najít u draslíku a stroncia. Sorpční chování obou dvoumocných radionuklidů ^{223}Ra a ^{85}Sr ve studovaných kapalných prostředích je pak zřejmě ovlivněno opět zejména koncentrací Ca^{2+} . Zdá se totiž, že druhý dominantní kationt, sodík, se chová v portlanditové vodě stejně jako v roztoku NaOH, jen jeho celková koncentrační úroveň je určena použitou kapalnou fází. Draslík se chová téměř nezávisle na kapalně fázi a množství navážky, a tedy zřejmě příliš nezasahuje do sorpčních dějů.



Obr. 20 : Závislost koncentrace Ca, Sr, Na a K ($mol \cdot l^{-1}$) na poměru fází V/m ($l \cdot kg^{-1}$) pro materiály CEM I a CEM III v ekvilibrovaných roztocích po 96 hodinách kontaktu pevné a kapalné fáze (NaOH nebo $Ca(OH)_2$) při $22^\circ C$

Modrou čarou je pro srovnání vynesena koncentrace daného prvku ve výchozím pracovním roztoku – portlanditové vodě; oranžovou čarou v roztoku NaOH.,

Tab. 23 : Normované koncentrace vybraných kationtů ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) – vztaženo na hmotnost pevné fáze) ve výluzích z cementových materiálů v obou studovaných kapalných prostředích v závislosti na poměru fází V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)

	Ca^{2+}		Na^+		Sr^{2+}		K^+	
	NaOH							
V/m	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III	CEM I	CEM III
10	$1,11\cdot 10^{-4}$	$7,29\cdot 10^{-5}$	$3,53\cdot 10^{-4}$	$3,39\cdot 10^{-4}$	$7,11\cdot 10^{-7}$	$4,72\cdot 10^{-7}$	$1,57\cdot 10^{-4}$	$9,31\cdot 10^{-5}$
60	$6,97\cdot 10^{-4}$	$3,67\cdot 10^{-4}$	$1,79\cdot 10^{-3}$	$1,79\cdot 10^{-3}$	$1,42\cdot 10^{-6}$	$1,16\cdot 10^{-6}$	$1,55\cdot 10^{-4}$	$9,89\cdot 10^{-5}$
100	$1,15\cdot 10^{-3}$	$4,44\cdot 10^{-4}$	$2,95\cdot 10^{-3}$	$2,93\cdot 10^{-3}$	$1,58\cdot 10^{-6}$	$1,29\cdot 10^{-6}$	$1,56\cdot 10^{-4}$	$9,94\cdot 10^{-5}$
600	$2,61\cdot 10^{-3}$	$7,24\cdot 10^{-4}$	$1,72\cdot 10^{-2}$	$1,72\cdot 10^{-2}$	$1,66\cdot 10^{-6}$	$1,36\cdot 10^{-6}$	$1,65\cdot 10^{-4}$	$1,07\cdot 10^{-4}$
1000	$2,87\cdot 10^{-3}$	$8,30\cdot 10^{-4}$	$2,87\cdot 10^{-2}$	$2,88\cdot 10^{-2}$	$1,65\cdot 10^{-6}$	$1,76\cdot 10^{-6}$	$1,72\cdot 10^{-4}$	$1,09\cdot 10^{-4}$
	Ca(OH) ₂							
10	$1,71\cdot 10^{-4}$	$1,38\cdot 10^{-4}$	$5,55\cdot 10^{-5}$	$5,54\cdot 10^{-5}$	$8,86\cdot 10^{-7}$	$6,99\cdot 10^{-7}$	$1,58\cdot 10^{-4}$	$9,77\cdot 10^{-5}$
60	$1,21\cdot 10^{-3}$	$9,95\cdot 10^{-4}$	$6,64\cdot 10^{-5}$	$7,19\cdot 10^{-5}$	$1,60\cdot 10^{-6}$	$1,64\cdot 10^{-6}$	$1,57\cdot 10^{-4}$	$9,95\cdot 10^{-5}$
100	$1,96\cdot 10^{-3}$	$1,74\cdot 10^{-3}$	$7,34\cdot 10^{-5}$	$7,31\cdot 10^{-5}$	$1,76\cdot 10^{-6}$	$1,74\cdot 10^{-6}$	$1,56\cdot 10^{-4}$	$1,03\cdot 10^{-4}$
600	$1,13\cdot 10^{-2}$	$1,09\cdot 10^{-2}$	$1,60\cdot 10^{-4}$	$1,57\cdot 10^{-4}$	$2,42\cdot 10^{-6}$	$2,49\cdot 10^{-6}$	$1,75\cdot 10^{-4}$	$1,23\cdot 10^{-4}$
1000	$1,89\cdot 10^{-2}$	$1,91\cdot 10^{-2}$	$2,47\cdot 10^{-4}$	$2,34\cdot 10^{-4}$	$2,80\cdot 10^{-6}$	$3,05\cdot 10^{-6}$	$1,92\cdot 10^{-4}$	$1,39\cdot 10^{-4}$

Tab. 24 : Hodnoty pH a koncentrace kationtů [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] pro ekvilibrované roztoky po 96 hodinách styku cementových materiálů s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo s DEMI vodou za laboratorní teploty v závislosti na poměru fází V/m [$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$]. Údaje pro vzorky Beton ÚJV a Beton Richard jsou vztaženy k odpovídající hodnotě koncentrace daného prvku pro vzorek CEM I nebo CEM III a jsou vyjádřeny v procentech

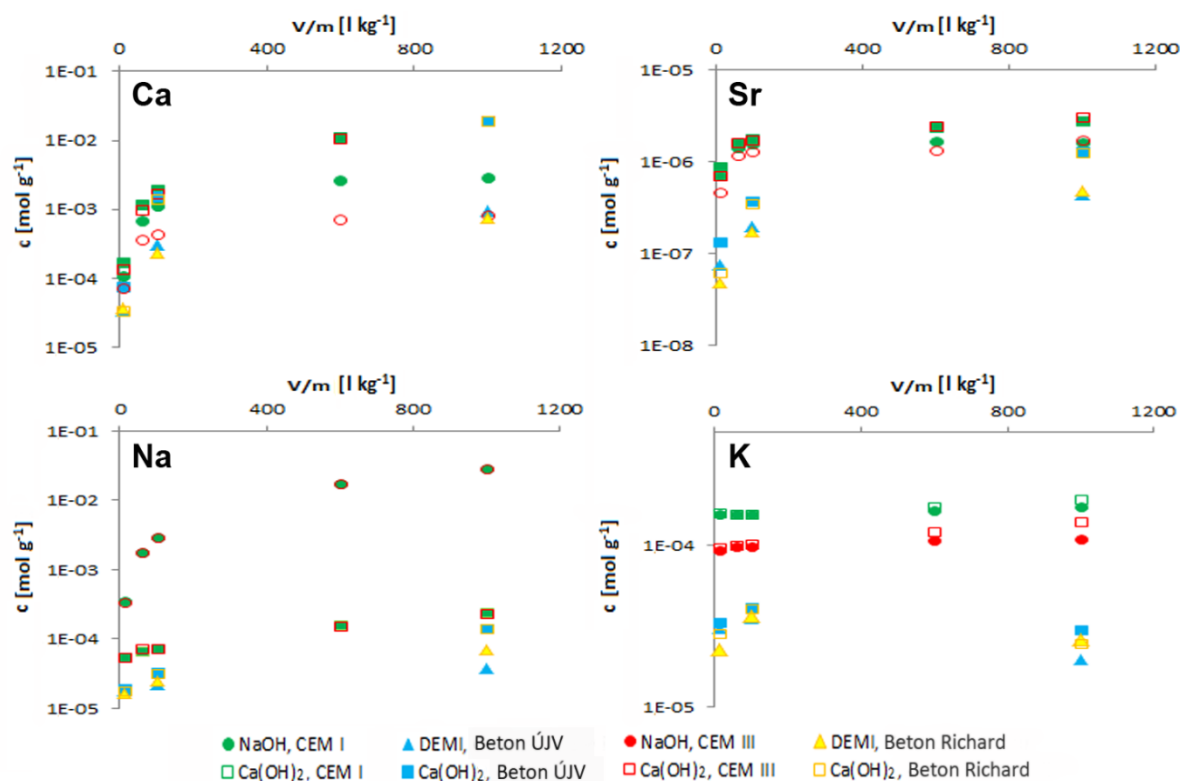
V/m ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)		10	100	1000		10	100	1000
Prvek – materiál		c ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$)						
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,99\cdot 10^{-2}$						
	CEM I	$1,71\cdot 10^{-2}$	$1,96\cdot 10^{-2}$	$1,89\cdot 10^{-2}$	CEM III	$1,38\cdot 10^{-2}$	$1,74\cdot 10^{-2}$	$1,91\cdot 10^{-2}$
	B. ÚJV	44,9 %	80,7 %	104,0 %	B. Richard	25,1 %	81,1 %	99,2 %
	B. ÚJV - DEMI	20,1 %	15,5 %	4,9 %	B. Richard - DEMI	27,5 %	13,7 %	4,0 %
Sr^{2+}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,05\cdot 10^{-6}$						
	CEM I	$8,86\cdot 10^{-5}$	$1,76\cdot 10^{-5}$	$2,80\cdot 10^{-6}$	CEM III	$6,99\cdot 10^{-5}$	$1,74\cdot 10^{-5}$	$3,05\cdot 10^{-6}$
	B. ÚJV	15,2 %	21,4 %	46,2 %	B. Richard	8,7 %	19,8 %	41,3 %
	B. ÚJV - DEMI	8,6 %	11,2 %	15,9 %	B. Richard - DEMI	6,8 %	9,9 %	15,6 %
Na^+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,75\cdot 10^{-4}$						
	CEM I	$5,55\cdot 10^{-3}$	$7,34\cdot 10^{-4}$	$2,47\cdot 10^{-4}$	CEM III	$5,54\cdot 10^{-3}$	$7,31\cdot 10^{-4}$	$2,34\cdot 10^{-4}$
	B. ÚJV	35,3 %	45,6 %	57,7 %	B. Richard	32,9 %	44,0 %	61,7 %
	B. ÚJV - DEMI	32,6 %	30,1 %	15,2 %	B. Richard - DEMI	29,9 %	34,5 %	29,4 %
K^+	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$3,47\cdot 10^{-5}$						
	CEM I	$1,58\cdot 10^{-2}$	$1,56\cdot 10^{-3}$	$1,92\cdot 10^{-4}$	CEM III	$9,77\cdot 10^{-3}$	$1,03\cdot 10^{-3}$	$1,39\cdot 10^{-4}$
	B. ÚJV	21,0 %	26,5 %	15,5 %	B. Richard	29,4 %	39,8 %	17,9 %
	B. ÚJV - DEMI	19,3 %	22,6 %	10,3 %	B. Richard - DEMI	23,3 %	35,7 %	18,6 %
pH	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	12,56			DEMI	$\pm 5,5$		
	B. ÚJV	12,30	12,43	12,55	B. Richard	12,06	12,44	12,57
	B. ÚJV - DEMI	11,81	11,61	10,27	B. Richard - DEMI	11,78	11,39	10,85

Je možné vysledovat ještě jeden zajímavý aspekt týkající se iontové síly v ekvilibrovaných výluzích. Sečtou-li se koncentrace stanovených kationtů (Tab. 21, Tab. 22), vychází pro prostředí portlanditové vody (58 ± 5)% koncentrace těchto kationtů ve srovnání s roztokem NaOH, nezávisle na poměru fází a pro oba cementové materiály CEM I a CEM III. Porovná-li se výchozí kapalná prostředí, vychází tento poměr o 11 % vyšší.

Studium této problematiky bylo rozšířeno o výluhy z Betonu Richard a Betonu ÚJV za stejných podmínek (Tab. 24). S výjimkou vápníku, kde u nejvyššího poměru fází V/m hodnota jeho

koncentrace dosahuje koncentrační úrovně pro cementové vzorky, jsou všechny ostatní koncentrace vždy nižší než pro odpovídající vzorky cementů. Ukázalo se, že koncentrace prvků vyluhujících se do prostředí nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jsou vyšší než do DEMI vody. Nejvýznamnější je tento efekt pro vápník (Tab. 24)

Pokud se hodnoty koncentrace vztáhnou k navázce (Obr. 21), jedná se tedy o normované hodnoty, lze u studovaných prvků vysledovat drobné fluktuace, které by mohly naznačovat důležitost jednotlivých kationtů pro sorpční děj. Signifikantnější rozdíl je patrný pro chování draslíku.



Obr. 21 : Závislost normované koncentrace Ca, Sr, Na a K ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro cementové materiály v ekvilibrovaných roztocích po 96 hodinách kontaktu pevné a kapalné fáze (NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nebo DEMI voda) při 22 °C

Ze souboru dat získaných pro ekvilibrované výluhy, přestože jsou dostatečně konzistentní, zatím není možné vyvodit relevantní závěry, a proto pro lepší porozumění této problematice by bylo vhodné studium sorpčního chování vybraných radionuklidů v korelaci se studiem ekvilibrovaných výluhů rozšířit.

6.1.4 Sorpční experimenty s uranem

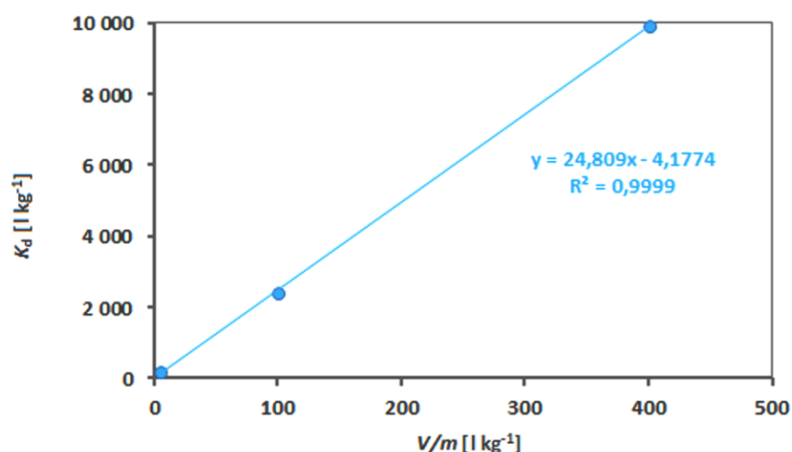
Studium sorpčního chování uranu spadá do problematiky hlubinného ukládání. Zde je propojení s radiem zřejmé; obsah ^{226}Ra jako dceřiného produktu rozpadu ^{238}U ve vyhořelém jaderném palivu (VJP) bude důležitý v horizontu 10^5 let a více. Stroncium je ve VJP přítomno ve formě izotopu ^{90}Sr , který je významným produktem štěpení ^{235}U (pro sorpční studii byl použit izotop ^{85}Sr). Podle v současnosti platného českého pojetí hlubinného úložiště budou cementové materiály použity hlavně pro konstrukční účely a minoritně jako bariérový materiál

v betonkontejnerech. Je však možné, že se role cementu jako bariéry prohloubí kvůli jeho vlivu na omezení koroze.

Studium sorpčního chování uranu v prostředí obsahujícím cementový materiál nebylo vzhledem k podmínkám experimentu a rozpustnosti U(VI) v takto silně alkalickém prostředí (např. Brownsword et al. 1990) úspěšné. Nezávisle na použité metodě stanovení přírodního uranu v portlanditové vodě vzhledem k jeho velmi nízké koncentraci ruší vysoká solnost vzorků a přítomnost vápníku. Proto byl jako alternativní kapalná fáze použit roztok NaOH o srovnatelném pH (roztok NaOH o vyšší koncentraci byl použit jen pro ověření kinetické závislosti). Vlivem vyluhování cementového materiálu zde však také narůstá koncentrace Ca. Zároveň ale dochází k navýšení naměřených hodnot koncentrace uranu vlivem přítomnosti Na (Zavadilová a Drtinová 2015). Jediné, alespoň orientační, výsledky byly získány pomocí modifikované spektrofotometrické metody v prostředí NaOH (Obr. 22).


Stanovená vstupní koncentrace uranu v portlanditové vodě (průměrně $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) dobře odpovídá některým publikovaným datům. Např. experimentálně stanovená mez rozpustnosti U(VI) v ACW (Artificial Cement Pore Water), rovná $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, byla ve výborné shodě s předpovědí provedenou na základě předpokladu, že se uran sráží pouze ve formě CaUO_4 (produkt rozpustnosti $\log_{10} K_{s;0}^0 = 23,1$ (Moroni a Glasser 1995)), jedná se tedy o rozpustnost limitující fázi (Tits et al. 2008). V další studii se objevuje doporučení pro omezení vstupní koncentrace pro uran na CSH v ACW na $7 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a v kapalném prostředí obsahujícím $0,015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ca, pH 12,18 – což je téměř srovnatelné s nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – je doporučeno nepřekročit koncentraci $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tits et al. 2014).

Přes vyšší dosažitelnou vstupní koncentraci uranu v kapalném prostředí obsahujícím NaOH ve srovnání s pokusy v prostředí portlanditové vody, je problematické vyhodnotit dané sorpční experimenty. V rovnováze, která je v případě provedeného experimentu s roztokem NaOH o koncentraci $0,03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ dosažena za tři dny, vychází vzhledem k jeho téměř 100 % sorpci větší část koncentrací uranu v kapalně fázi pod mezí detekce spektrofotometrické metody ($4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).



Obr. 22 : Závislost K_d ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) na poměru fází V/m ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$) pro U a vytvrdlou cementovou pastu CEM II v roztoku NaOH ($0,03 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) za laboratorní teploty

V práci (Wieland et al. 2010) autoři konstatují, že sorpce uranu je řízena přítomnou CSH fází a izoterma je lineární. V jiné práci (Tits et al. 2014) však byla pro uran na CSH v ACW získána nelineární sorpční izoterma, což odpovídá situaci, kdy se na sorpčním ději účastní více mechanismů. Hodnoty R_d (distribuční poměr) pro sorpci uranu na čistých CSH fázích

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

v prostředí ACW při pH 13,3 byly v rozsahu asi 10^3 – $2 \cdot 10^4$ l kg⁻¹, což je srovnatelné dosaženými výsledky (Obr. 22), kdy pro poměry fází *V/m* 5, 100 a 400 l kg⁻¹ se hodnoty K_d pro U a CEM II v prostředí NaOH pohybovaly v rozmezí 10^2 – 10^4 l kg⁻¹. Vliv pracovního roztoku může být zásadní, jak bylo ukázáno výše, proto jsou tato zjištění pouze orientační.

6.1.5 Závěry k sorpčním experimentům s radiem, stronciem a uranem

Studium sorpčního chování Ra a Sr při poměrech fází v rozmezí 3–1000 l·kg⁻¹ přineslo řadu sad výsledků. V případě Ra (beznosičové experimenty) hodnoty K_d rostou s rostoucím poměrem fází *V/m* (l·kg⁻¹) nezávisle na použité kapalně fázi (portlanditová voda nebo roztok NaOH o srovnatelném pH) a pohybují se pro všechny studované cementové materiály v rozmezí 43–580 l kg⁻¹ v prostředí nasyceného Ca(OH)₂ a mezi 71–8160 l·kg⁻¹ v roztoku NaOH pro CEM I a CEM III. Velký rozdíl mezi hodnotami K_d v obou kapalných fázích je nejpravděpodobněji způsoben konkurencí Ca v případě použití portlanditové vody jako vstupního roztoku. V tomto prostředí nedochází k vyluhování vápníku, což ukázaly analýzy změny složení kapalně fáze v čase odběrů vzorků pro vyhodnocení rovnovážné sorpce (96 hodin), a tedy se neuvolňují jíím obsazená sorpční místa.

Nárůst K_d s rostoucím *V/m* lze obecně připisovat zachytu mechanismem iontové výměny. Menší množství pevně fáze méně ovlivní změnu složení kapalně fáze (rozpuštění, iontová výměna makrosložek) a tedy je v roztoku menší koncentrace konkurujících iontů.


Při studiu vlivu teploty na sorpci Ra na cementových materiálech byla nalezena výjimka k předchozímu závěru. Nejvyšší K_d bylo nalezeno pro nejnižší poměr fází pro materiál CEM II v portlanditové vodě i RPCW2 a pro Beton ÚJV v Ca(OH)₂ při 80 °C. Jedině Beton Richard takto nereagoval na zvýšení teploty. Popisovaný trend byl potvrzen chováním systému při teplotě 50 °C.

Sr se sorbuje téměř nezávisle na koncentraci nosiče ($3,5 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ mol·l⁻¹), poměru fází 3–1000 l·kg⁻¹ a na cementovém materiálu. Toto zjištění lze zdůraznit jako důkaz, že v provedených experimentech byla udržována izotopová rovnováha (⁸⁵Sr – stabilní izotopy ⁸⁷Sr a ⁸⁸Sr) a že absorpce Sr nebyla závislá na koncentraci. Hodnoty K_d leží v rozmezí 8–30 l·kg⁻¹ pro 90 % provedených dílčích experimentů. Významně se liší hodnoty pro systém obsahující NaOH v kapalně fázi, v němž byly hodnoty K_d až 7,5krát vyšší pro materiál CEM I a až 60krát pro CEM III. "

Speciace Ca, Sr a Ra je v silně alkalickém prostředí velmi podobná, dominuje forma M²⁺. Ve všech sorpčních experimentech byly podle výsledků modelování použity koncentrace nižší než součin rozpustnosti jednotlivých prvků.

Hodnoty K_d pro Ra nejsou příliš ovlivněny typem pevného materiálu (vytvrdlá cementová pasta vs. beton, který obsahuje méně než 20 % cementu). Sorpční chování Ra a Sr může být tedy významně ovlivněno přítomností dalších složek, které betony obsahují, nejen CSH fází. Zásadní může být zejména obsah a kvalita popílku, který je zastoupen téměř z jedné desetiny v Betonu Richard. U Betonu ÚJV se jedná o necelých 5 %. Nepodařilo se najít korelaci mezi výsledky charakterizace jednotlivých cementových materiálů a výsledky sorpčních experimentů.

Studium sorpce uranu bylo silně limitováno rozpustností uranu v alkalickém prostředí v kombinaci se zvolenými analytickými metodami. Pro kapalnou fázi tvořenou roztokem 0,03 mol·l⁻¹ NaOH a poměry fází *V/m* 5, 100 a 400 l·kg⁻¹ se hodnoty K_d pro U a CEM II

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

pohybovaly v rozmezí 10^2 – 10^4 l·kg⁻¹. Výsledky modelování srážení uranu v alkalickém prostředí se ale neshodují s experimentálně stanovenými údaji.

Studované téma je velmi zajímavé a jeho studium zatím spíše přineslo více otázek než odpovědí. Existuje několik možností, jak s danou problematikou dále pracovat. Pro lepší porozumění mechanismům zachytu radioaktivních kontaminantů na cementových materiálech, a také jako vhodný vstup pro modelování rovnováh i transportu, se nabízí jako ideální způsob studium jednotlivých čistých fází tvořících cementové materiály. V našem případě by se tedy jednalo zejména o CSH fázi. Další alternativou je práce s reálnými starými cementovými materiály. Taková pevná fáze by pravděpodobně lépe odpovídala stavu tohoto materiálu po stovkách let v hlubinném úložišti. Zajímavé by jistě bylo i použití ozařování k ostaření cementových vzorků, případně výzkum vlivu karbonace. Další alternativou může být studium vhodných příměsí do cementů a betonů, které by mohly výrazně ovlivnit nejen sorpční chování těchto materiálů.

V současné době je na pracovišti KJCH FJFI metodika studia sorpce na cementových materiálech plně zavedena, včetně použití rukavicového boxu, v němž je možné provádět experimenty v řízené atmosféře, např. přípravu a studium sorpčního chování fáze CSH. Zkušenosti pracoviště při vyhodnocování a modelování interakčních experimentů, stejně tak jako při tvorbě komplexnějších transportních modelů a interpretaci jejich výsledků, mohou být využity při obou navrhovaných směrech dalšího výzkumu.

6.2 Sorpční experimenty s ^{125}I

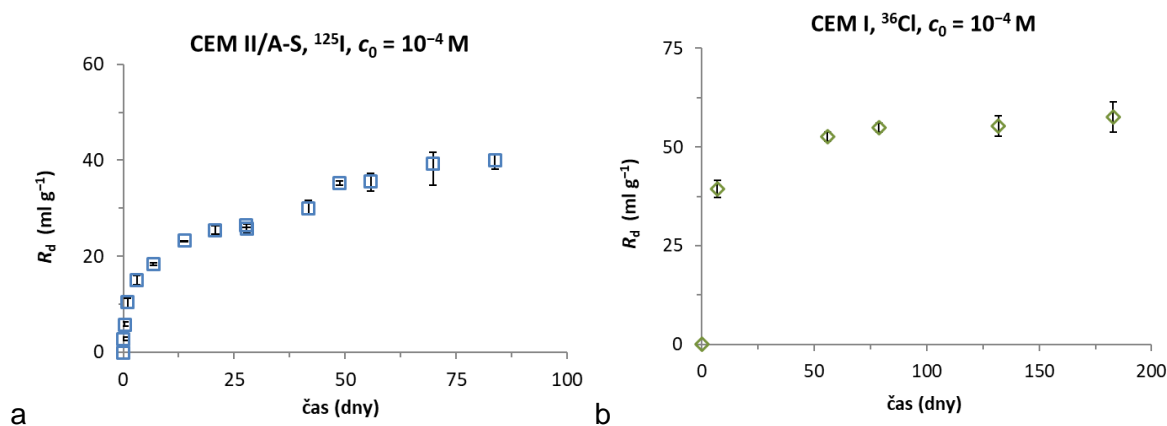
Na základě pozorování zachytu jodidu na cementové materiály při difúzních experimentech bylo přistoupeno k sérii sorpčních experimentů, které se tomuto jevu cíleně věnovaly.

Pro experimenty byl na základě dřívějších zkušeností se sorpčními experimenty na horninách vybrán poměr pevné a kapalné fáze S:L = 1:10 (g ml^{-1}). Pevná fáze byla ve formě drtě o velikosti zrn 0,25–1,0 mm. Zpočátku byl pro sorpční experimenty použit roztok syntetické granitické vody SGW2 v rovnováze s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (RPCW2), jak je uvedeno v předchozí průběžné zprávě (Večerník et al. 2017). Tento roztok obsahuje relativně velkou koncentraci chloridových iontů ($c \approx 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$), které mohou kompeticí významně ovlivnit sorpci jodidových iontů. Pro další sorpční experimenty byl proto použit jednodušší roztok nasyceného hydroxidu vápenatého o $\text{pH} \approx 12,5$. Výhoda proti použití demineralizované vody spočívá v tom, že nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ výrazně snižuje rozpouštění vlastního cementového materiálu. V zásaditém prostředí interakce s cementovými materiály je také stabilní oxidační formou jodid (Bonhoure a kol. 2005).

Jako zdroj jodidových iontů (nosič) posloužil roztok CaI_2 , pomocí kterého byla v experimentálních roztocích nastavena koncentrace jodidu v rozmezí od $5 \cdot 10^{-3}$ do $10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$ (Obr. 24). Pro porovnání sorpčních vlastností jednotlivých materiálů pak byly zvoleny koncentrace $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a $10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Do roztoku byl pak přidán radioaktivní ^{125}I ve formě NaI ($T_{1/2} = 59,4$ dne) o přibližné aktivitě $250\text{--}800 \text{ Bq ml}^{-1}$ a roztok $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ pro potlačení oxidace jodidu.

6.2.1 Určení doby experimentu

Jedním z prvních úkolů při provádění sorpčních experimentů bylo stanovit dobu nutnou k dosažení rovnovážného stavu mezi roztokem a pevným vzorkem. Jak ale bylo zjištěno, ani po 84 dnech interakce jodidu s cementovou pastou CEM II/A-S nedošel systém do rovnovážného stavu (Obr. 23a). To později potvrdil i dodatečný experiment se sorpcí chloridu ($^{36}\text{Cl}^-$) na materiál CEM I po dobu 180 dní (Obr. 23b). Z tohoto důvodu také není pro prezentaci výsledků sorpčních experimentů používán rovnovážný distribuční koeficient K_d , ale rozdělovací koeficient R_d .



Obr. 23: Časový vývoj rozdělovacího koeficientu R_d pro ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S (a) a pro ^{36}Cl na cementovou pastu CEM I (b)

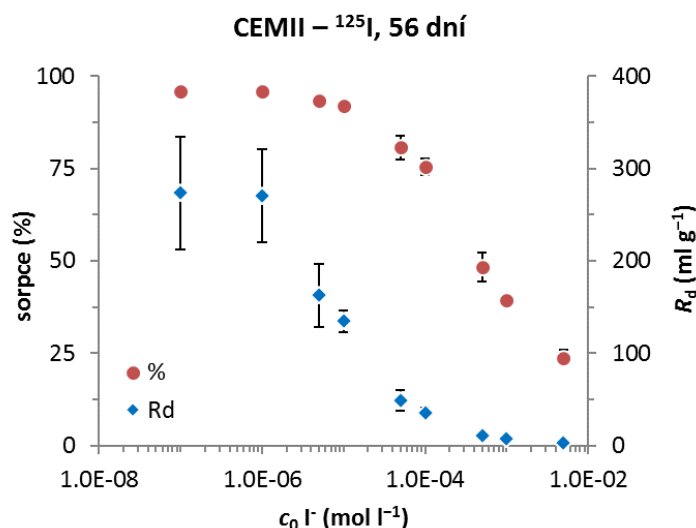
Pro další experimenty byla zvolena referenční doba sorpčního experimentu 56 dní, kdy již nasorbované množství jodidu narůstalo pozvolně. Doba experimentu také odpovídala přibližně jednomu poločasů rozpadu radionuklidu ^{125}I .

6.2.2 Sorpční izoterma

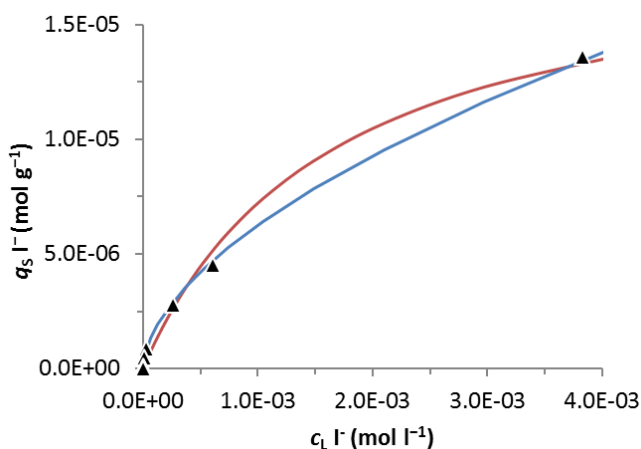
Z experimentů při různých výchozích koncentracích jodidu v roztoku bylo prokázáno, že sorpční izoterma ^{125}I je v testovaném intervalu koncentrací nelineární. Experimentální body byly proloženy jak Langmuirovou, tak Freundlichovou sorpční izotermou (viz Obr. 25). Experimentálním bodům odpovídá lépe Freundlichova izoterma s koeficienty $n = 1,75$ a $K_F = 3,2 \cdot 10^{-4}$ v rovnici

$$q_S = K_F c_L^{1/n}, \quad (19)$$

kde q_S (mol g^{-1}) je látkové množství jodidu nasorbovaného na jednotku hmotnosti pevné fáze a c_L je koncentrace jodidu v roztoku na konci experimentu.



Obr. 24: Sorpce ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S pro různé hodnoty c_0 ($t = 56$ dní)



Obr. 25: Proložení experimentálních bodů Langmuirovou (červená) a Freundlichovou (modrá) sorpční izotermou – ^{125}I na cementovou pastu CEM II/A-S ($t = 56$ dní)

6.2.3 Desorpce

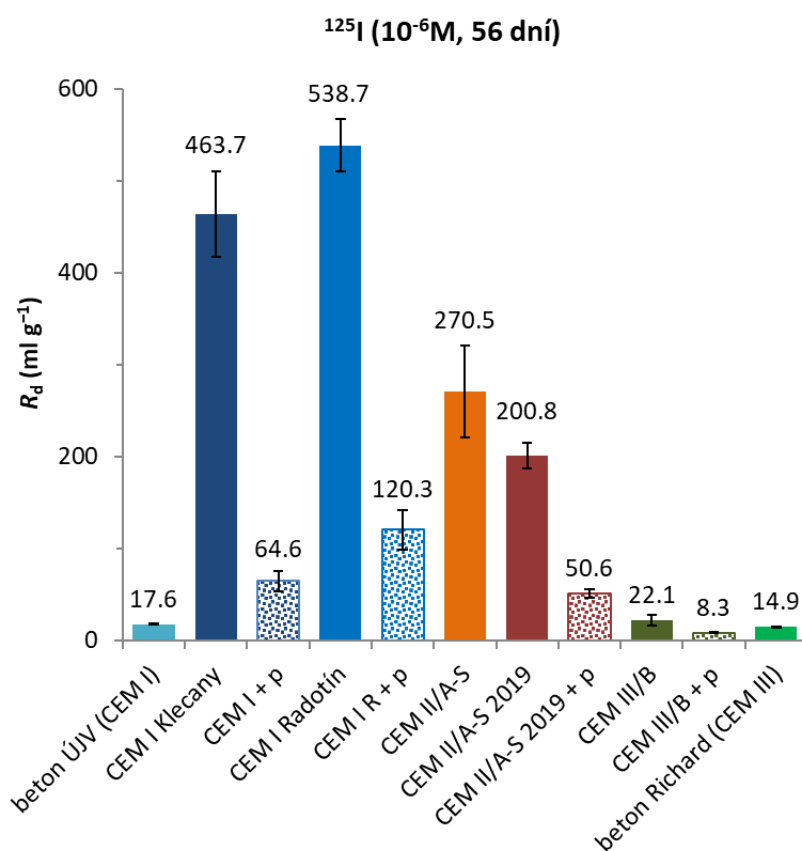
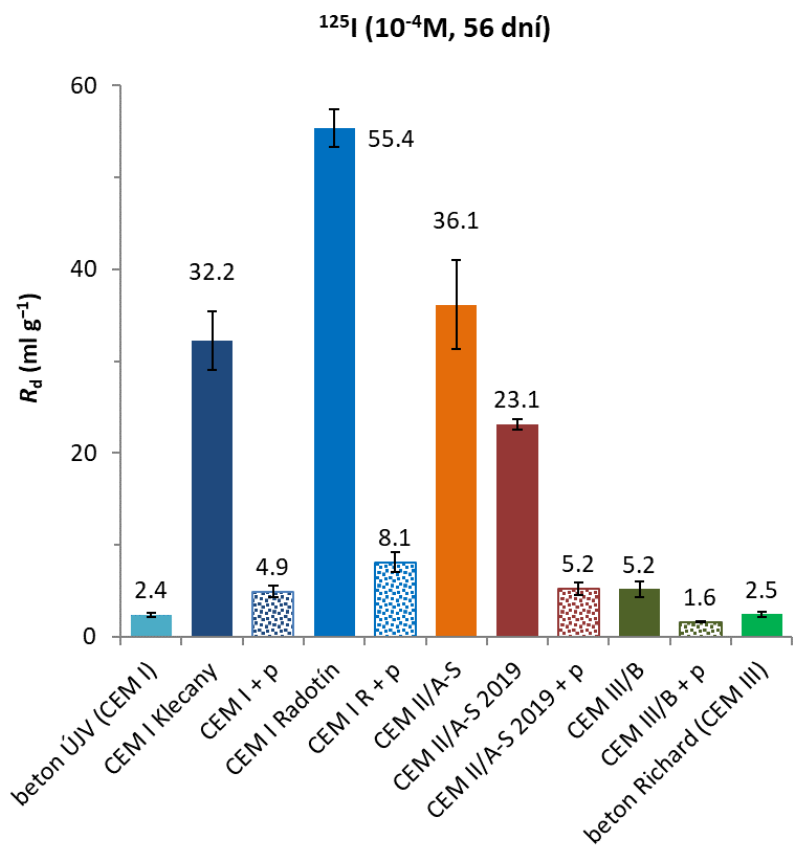
Pro ověření reverzibility záchytu jodidu byly na vzorcích cementových past provedeny také desorpční experimenty do roztoku nasyceného $\text{Ca}(\text{OH})_2$, aby byl eliminován vliv rozpouštění složek z cementové matrice. Nejprve byl proveden standardní sorpční experiment s počáteční koncentrací jodidu $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Poté byl experimentální roztok na dalších 21 dní vyměněn za čistý roztok nasyceného $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Výsledky desorpčních experimentů jako procentuální podíl desorbovaného jodidu k nasorbovanému je uveden v Tab. 25. Část tohoto poklesu lze navíc přisoudit difúzi zbytků původního sorpčního roztoku z pórového prostoru vzorku. Lze tedy konstatovat, že sorpce jodidu na cementové materiály není reverzibilní.

Tab. 25: Desorbované množství ^{125}I z cementových past


	(%)
CEM I	14
CEM I Radotín	11
CEM II/A-S	13
CEM III/B	39

6.2.4 Porovnání výsledků pro jednotlivé cementové materiály

V této kapitole jsou shrnuty výsledky sorpčních experimentů jodidu ve formě CaI_2 (značeného ^{125}I) o dvou různých počátečních koncentracích na všechny testované cementové materiály ve formě rozdělovacího koeficientu R_d (viz grafy na Obr. 26). Z výsledků jasně vyplývá, že nejvyšší hodnoty rozdělovacího koeficientu R_d vykazují čistě cementové materiály, a to v pořadí $\text{CEM I} > \text{CEM II/A-S} \gg \text{CEM III/B}$, tj. v souladu s množstvím portlandského slínku ve složení cementu. Pro nižší počáteční koncentraci jodidu materiály z cementů CEM I a CEM II/A-S vychytaly téměř veškerý dostupný jodid (přes 95 %). Cementové směsi s pískem mají vlivem nižšího obsahu cementové složky nižší sorpční schopnosti.



Obr. 26: Výsledky sorpčních experimentů s ^{125}I ve formě retardačních koeficientů při dvou různých počátečních koncentracích nosiče ($c_0 = 10^{-4}$ a 10^{-6} mol l^{-1})

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

6.2.5 Shrnutí sorpčních experimentů s $^{125}\text{I}^-$

Výsledky sorpčních experimentů, prezentované v této zprávě, dokazují, že cementové materiály mají značný potenciál v zachycení některých kritických radionuklidů ($^{129}\text{I}^-$, $^{36}\text{Cl}^-$), které se na jiné uvažované bariérové materiály, jako jsou horniny Českého masivu nebo bentonity, prakticky nesorbují. I v případě vzorků z cementu CEM III/B, který vykazoval nejhorší sorpční vlastnosti z testovaných materiálů, byl výtěžek sorpce při nižší počáteční koncentraci jodidu ($10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$) 64 %, resp. 44 % pro směs s pískem.

Jako nejpravděpodobnější mechanismus záchytu jodidu se jeví sorpce elektrostatickými silami a/nebo inkorporace. Naopak precipitace ve formě jednoduchých solí není pravděpodobná z důvodu velké rozpustnosti takto vzniklých solí, případně protože nejsou přítomny kationty, se kterými by mohly jodidové anionty vytvořit nerozpustné soli (Glasser 1989).

V případě inkorporace by se mohlo jednat o nahrazení hydroxylových skupin za jodidové ve sloučenině $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ za vzniku $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaI}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Toyohara et al. 2002). Další možností záchytu, kterou popisují Atkins a Glasser (1992) nebo Evans (2008), je substituce síranových aniontů těmi jodidovým monosulfátu (AFm), případně ettringitu (AFt).

Záchyt jodidu na CSH gely s různým poměrem Ca:Si elektrostatickými silami popisuje např. Glasser a kol. (1989). Bylo zjištěno, že sorpce jodidu roste s rostoucím poměrem Ca:Si v gelu. Obecně větší afinitu k CSH gelům než jodid má jodičnan kvůli své složitější struktuře (kyslíky působící jako můstky).

6.3 Sorpční experimenty s ^{14}C

Pro sorpční experimenty s ^{14}C byly jako stopovač použity dvě sloučeniny uhlíku: anorganická - hydrogenuhličitan sodný ($\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$) a organická - octan sodný ($\text{CH}_3^{14}\text{COONa}$). Tyto dvě chemické formy byly vybrány jako reprezentativní zástupci organických a anorganických specií uhlíku pro rozlišení chování různých forem kontaminantů obsahujících ^{14}C .

Interakce hydrogenuhličitanu probíhala dle předpokladu na základě definovaného charakteru prostředí v přítomnosti cementového materiálu (přítomnost vysokých koncentrací Ca^{2+} iontů, vysoké pH). Protože je na základě výše uvedených podmínek prostředí známo, že při těchto podmínkách dochází ke srážení uhličitanu vápenatého, není zcela správné označovat nastalé interakční procesy pouze jako sorpci, neboť dochází k několika fyzikálně-chemickým procesům (srážení, záchytu na pevnou fázi, sorpci...). Protože nelze tyto jevy vzájemně rozlišit, bude tak pro zjednodušení celková interakce hydrogenuhličitanu s cementovým materiálem dále označována jako sorpce. V pilotním experimentu sorpce $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ na vytvrdlé cementové pastě CEM II probíhaly experimenty po dobu 3 hodiny až 7 dní. Z výsledné závislosti hodnot distribučních koeficientů na čase je patrné, že pro tyto experimenty bylo dosaženo rovnovážného stavu po 3 dnech s výtěžky sorpce >99 % (Večerník et al. 2017). Je zřejmé, že k záchytu anorganických forem uhlíku (hydrogenuhličitanu a uhličitanu) na cementových vzorcích dochází díky podmínkám prostředí velmi rychle a velmi vysoké míře. Lze tedy předpokládat, že došlo-li by k interakci anorganických ^{14}C kontaminantů s bariérou tvořenou cementovými materiály, bude migrace těchto kontaminantů výrazně potlačena.

V experimentech studujících sorpci octanu byly testy provedeny na vytvrdlé cementové pastě CEM II (Večerník et al. 2017, 2019a). Testy probíhaly na dvou síťových frakcích o zrnitosti

<100 μm a 100–500 μm . K navážce 0,5 g pasty CEM II bylo přidáno 5 ml roztoku octanu sodného o různých koncentracích stopovače (zvoleny byly koncentrace nosiče 1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$; $1\cdot 10^{-5}$ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ značeného ^{14}C ve formě $\text{CH}_3^{14}\text{COONa}$) a samotný beznosičový stopovač. V týdenním experimentu bylo dosaženo hodnot distribučního koeficientu až $K_d \approx 3 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$ pro stopovač o koncentraci 0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a sítovou frakci 0,1–0,5 mm, u ostatních experimentů byly až na pár výjimek hodnoty K_d výrazně nižší (<0,4 $\text{ml}\cdot\text{g}^{-1}$). Je možné předpokládat, že nenulových sorpčních koeficientů octanu bude dosaženo pro jakýkoli cementový materiál, použitý v HÚ, proto je nutno v bezpečnostních výpočtech zhodnotit míru konzervativního předpokladu pro vybrané radionuklidy a jejich chemické formy. V případě ^{14}C je nutno znát chemickou formu v níž bude radioaktivní kontaminant z odpadů uvolňován a co nejpřesnější popis podmínek a chemismu prostředí cementových materiálů a jejich nejbližšího okolí.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

7 Modelování rozpustnosti radionuklidů v cementovém prostředí

Na základě rovnovážných termodynamických výpočtů byly určeny limity rozpustnosti prvků (U, Ra, Sr, Ca, Co, Cs, Ni) odpovídající vybraným relevantním radionuklidům pro bezpečnostní hodnocení úložiště radioaktivní odpadů v referenční cementové vodě RPCW2 při teplotách 15 a 25 °C (Večerník et al. 2017). Znalost rozpustností kritických radionuklidů a jejich speciace je nutná pro zhodnocení jejich migrace do blízkého i vzdáleného pole interakcí.


7.1 Popis modelu

Koncentrace studovaného chemického prvku (radionuklidu) v cementové vodě bude dosahovat hodnot odpovídajících stavu nasycení vůči limitující pevné fázi. Stav nasycení odpovídá nejvyšší dosažitelné koncentraci – limitní koncentraci s ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) studovaného radionuklidu a lze jej za daných podmínek (teplota, pH, oxidačně-redukční potenciál, složení cementové vody) výpočetně určit pomocí geochemických nástrojů rovnovážné termodynamiky. Na koncentraci rozpuštěného radionuklidu v prostředí pórové vody se bude významně podílet zastoupení kritického radionuklidu v polyizotopickém mixu studovaného prvku, včetně izotopů neradioaktivních, čímž se rozpustnost uvažovaného radionuklidu sníží dle jeho poměrného zastoupení v polyizotopickém mixu.

Na základě termodynamických výpočtů při daných podmínkách se identifikuje pevná fáze, povětšinou amorfní (srážecí rychlosti jsou vůči krystalickým fázím relativně rychlejší a jejich vznik je tak v systému velmi pravděpodobný), která bude svým srážením limitovat koncentraci uvažovaného prvku, resp. radionuklidu. Volba amorfní fáze poskytuje vyšší odhady koncentrací vzhledem k její vyšší rozpustnosti a nabízí tak pesimističtější odhady.

Pro modelování rozpustnosti prvků (radionuklidů) byl využit program PhreeqC 3.3.12 (Parkhurst a Appelo, 2013), implementující programovací jazyky C++ a Python, vybavený termodynamickými databázemi (TDB) zahrnující termodynamické konstanty (rovnovážné konstanty a reakční entalpie, aj.). Volba databáze je zásadní pro správnou interpretaci modelových výsledků, a pro těžké prvky, vyjma uranu, bývá její rozsah omezený. Z termodynamických databází spjatých s problematikou hlubinných úložišť lze uvést ThermoChimie (Blanc et al. 2015, Duro et al. 2012, Giffaut et al. 2014) francouzské agentury pro ukládání radioaktivních odpadů ANDRA, dále pak databázi Cemdata (např. Lothenbach et al. 2019). Databáze Cemdata popisuje cementové minerály, ale neobsahuje námi zamýšlené prvky, zatímco databáze ThermoChimie (verze 9b0) obsahuje složky popisující cementové prostředí, námi zamýšlené prvky a nabízí více variant použití podle zvolených podmínek. Užitá varianta ThermoChimie databáze v této práci je uzpůsobená pro užití Daviesovy rovnice pro výpočet aktivitních koeficientů iontů (Parkhurst a Appelo 2013) platné při iontových silách nižších než $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ukázkové vstupní soubory, včetně komentářů, jsou uvedeny v Příloze 0.

Výběr limitující fáze byl proveden po vykreslení E_h -pH diagramů v programu PhreePlot (Kinniburgh a Cooper 2018), jenž je adaptován na prostředí programu PhreeqC s užitím totožných databází. Ukázkový vstupní soubor je uveden v příloze 0.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

7.2 Geochemické podmínky a vlastnosti systému

a) Složení referenční pórové cementové vody RPCW2

V modelové studii byla použita jako vstupní roztok referenční pórová cementová voda RPCW2 (pH = 12,4, složení experimentálního roztoku viz Tab. 26), jejíž složení bylo navrženo v pracovním dokumentu SÚRAO (Havlová et al. 2016).

Tab. 26 : Složení referenční cementové pórové vody připravené dle Havlová et al. (2016)

pH	(mg·l ⁻¹)						(mol·l ⁻¹)
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	OH ⁻	lontová síla
12,4	16,5	2,1	596,4	3,3	21,0	468,9	0,04

Pro modelování rozpustnosti uranových forem a vzájemnou konfrontaci s laboratorními výsledky byly zvoleny další referenční roztoky NaOH o koncentracích 0,03 mol·l⁻¹ (pH = 12,41), dále RCW-Na(0,03) a 0,3 mol·l⁻¹ (pH = 13,34), dále RCW-Na(0,3).

b) Teplota (T)


Jelikož v reálném geologickém prostředí hlubinného úložiště lze očekávat teploty okolo 15 °C a v databázích jsou standardně uváděny termodynamické konstanty při 25 °C, byly veškeré výpočty provedeny při obou teplotách 15 a 25 °C. I když nelze očekávat výrazné rozdíly, je nutné upozornit, že ke všem reakcím v databázích nemusí být dostupné reakční entalpie nebo empirické koeficienty nutné pro přepočítání rovnovážných konstant, resp. součinů rozpustnosti, ze standardní teploty 25 °C na teplotu nižší. Modelování při teplotě 25 °C je však běžnou praxí ve studiích zaměřených na rozpustnosti radionuklidů, jak je popsáno ve zprávě (Havlová et al. 2017).

Výpočty rozpustnosti uranových forem v referenčních roztocích NaOH byly provedeny pouze pro teplotu 25 °C.

c) Redoxní systém (E_h)

Oxidačně redukční potenciál E_h (mV) systému ovlivňuje oxidační stav redox-senzitivních prvků (v tomto případě se jedná o uran a kobalt), jejich speciaci a v konečném důsledku i výslednou hodnotu rozpustnosti příslušné limitující pevné fáze. Kobalt se vyskytuje v oxidačním stupni +II a +III, v našem pracovním rozsahu E_h je běžný +II (Berner 2003), databáze ThermoChimie s jiným oxidačním stupněm nepočítá.

Pro výpočty koncentrace uranu byl zvolen interval E_h = <-300; 200> mV pro účely citlivostní analýzy, u ostatních prvků -100 mV (Havlová et al. 2017).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

7.3 Výsledky

7.3.1 Uran

a) Rozpustnost U v RPCW2, citlivostní analýza

Ze sestrojených E_h -pH diagramů (Večerník et al. 2017) nelze s určitostí vybrat jedinou limitující fázi. Při studovaných podmínkách se jeví jako velmi pravděpodobné fáze CaUO_4 (uváděná v databázi jako „ $\text{UO}_4\text{Ca}(\text{cr})$ “), $\text{CaU}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nebo diuranát sodný (v databázi jako „ $\text{U}_2\text{O}_7\text{Na}_2(\text{s})$ “), zatímco v zahraničních zdrojích bývají uváděny oxidy typu UO_{2+x} (např. Grivé et al. 2008), některé práce dokonce uvádějí za jistých podmínek i bezlimitní koncentraci uranových forem (Berner 2003). Z toho důvodu byly provedeny výpočty, ve kterých byly uvažovány jako limitní fáze CaUO_4 , diuranát sodný a $\text{UO}_{2,67}$. V silnějším redukčních podmínkách (-300 mV) lze již počítat i s výskytem $\text{UO}_{2,25}$. V oxidičtějších podmínkách uvažováním limitující fáze $\text{UO}_{2,67}$ vychází bezlimitní koncentrace uranu. Hodnoty rozpustností s_U ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) uranu jsou uvedeny v Tab. 27.

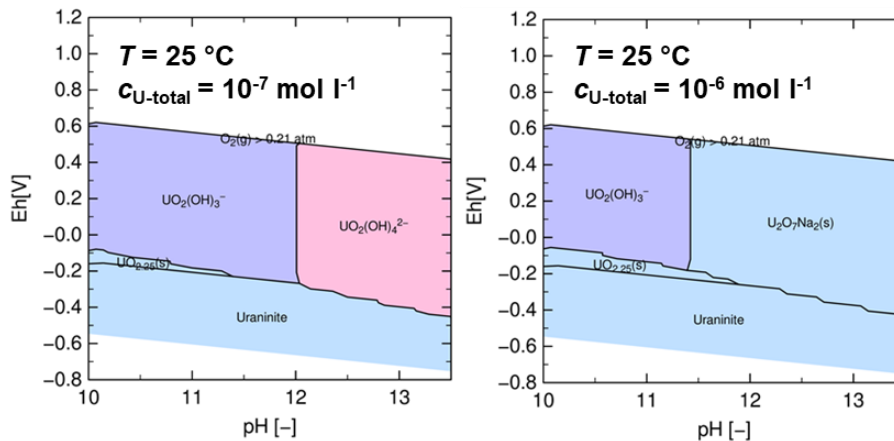
Tab. 27 : Rozpustnosti uranu s_U ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v RPCW2 za různých podmínek

E_h (mV):	-300	-200	-100	0	<100; 200>	Limitní fáze
T (°C)	s_U ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)					
15	$9,5 \cdot 10^{-15}$					$\text{CaUO}_4(\text{cr})$
25	$1,6 \cdot 10^{-14}$					
15	$3,4 \cdot 10^{-6}$					$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7(\text{s})$
25	$9,2 \cdot 10^{-6}$					
15	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	bez limitu	$\text{UO}_{2,67}(\text{s})$
25	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-1}$	bez limitu	

Mezi nejčastější rozpuštěné uranové formy patří hydroxokomplexy uranylu, především pak $(\text{UO}_2(\text{OH})_4)^{2-}$ (72 % a více při uvažování limitujících fází $\text{CaUO}_4(\text{cr})$ a diuranátu sodného při E_h nižším než 0 mV, dalšími formami jsou $(\text{UO}_2(\text{OH})_3)^-$ a $((\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7)^-$.

b) Rozpustnost U v cementových vodách RCW-Na(0,3) a RCW-Na(0,03)

Na základě sestrojených E_h -pH diagramů (Obr. 27) byly za limitující fáze vybrány diuranát sodný a $\text{UO}_{2,25}(\text{s})$. Hodnoty rozpustností s_U ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) uranu jsou uvedeny v Tab. 28. Speciace uranu je za daných podmínek velmi podobná jako v předchozí podkapitole.



Obr. 27 : E_h -pH diagramy uranových specií a fází při teplotě 25 °C při různých vstupních koncentracích uranu $c_{U-total}$ ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v referenční cementové vodě NaOH

Tab. 28 : Rozpustnosti uranu s_U ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v roztocích RCW-Na(0,3) a RCW-Na(0,03) za různých podmínek

E_h (mV):	-300	-200	-100	0	100	200	Limitní fáze
RCW-Na(#)	s ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)						
0,3	2,8 · 10 ⁻⁷						Na ₂ U ₂ O ₇ (s)
0,03	2,1 · 10 ⁻⁷						
0,3	1,5 · 10 ⁻³	3,7 · 10 ⁻¹	←	bez limitu		→	UO _{2,25} (s)
0,03	6,3 · 10 ⁻⁷	2,2 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻¹	← bez limitu		→	

7.3.2 Radium

Databáze radia je malá, jako limitující fáze byla zvolena $\text{RaSO}_4(\text{s})$ s ohledem na vysoké koncentrace sulfátů v RPCW2, viz rovnice (20). Její volba je shodná s prací (Berner 2003). Hodnoty rozpustností radia jsou při teplotě $T = 15 \text{ °C}$ $s_{\text{Ra},15} = 9,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. při $T = 25 \text{ °C}$ $s_{\text{Ra},25} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dominantní specií radia v roztoku je Ra^{2+} (z více jak 94 %), další jsou pak $(\text{RaOH})^+$ a neutrální $\text{RaSO}_4(\text{aq})$.

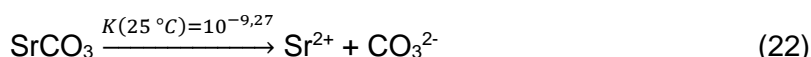
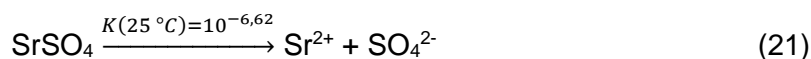


Koncentrace Ra v cementové vodě může být řízena procesem společného srážení s hlavními prvky systému, které jsou jeho analogy (v našem případě hlavně Ca^{2+}), což vede k menším koncentracím rozpuštěného radia, než jsou předpovědi z rozpustnosti pevných látek obsahujících tento prvek jako hlavní složku. V této analýze byly zvažovány pouze čisté pevné fáze bez ohledu na tvorbu smíšených pevných fází, a proto je nutné zmínit tuto nejistotu, která fakticky znamená, že námi získané hodnoty mohou být nadhodnocené.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

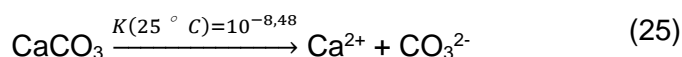
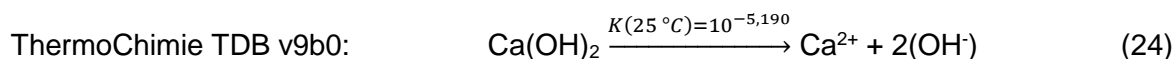
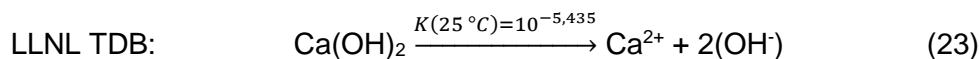
7.3.3 Stroncium

Jako limitní fáze je v našem systému byl zvolen celestite (SrSO_4), viz rovnice (21). Hodnoty rozpustností stroncia jsou při teplotě $T = 15\text{ °C}$ $s_{\text{Sr},15} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. při $T = 25\text{ °C}$ $s_{\text{Sr},25} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dominantní specií stroncia v roztoku je Sr^{2+} (92 % a více), další pak $(\text{SrOH})^+$. Stejně jako tomu bylo u radia, je nutné brát v úvahu, že koncentrace stroncia v cementové vodě může být nižší vzhledem ke společnému srážení s hlavními prvky systému, které jsou jeho analogy (Ca^{2+}). V případě vstupu uhličitánů do systému, lze očekávat snížení rozpustnosti v důsledku srážení strontianitu (SrCO_3) pod úroveň $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, viz rovnice (22).



7.3.4 Vápník

Vápník je esenciálním prvkem pro popis celého systému. Jeho koncentrace je definována rozpustností portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) v referenční pórové cementové vodě RPCW2. Jelikož složení RPCW2 je založeno na modelování s databází LLNL (součást základní nabídky PhreeqC), viz rovnice (23), byly limitní koncentrace vápníku přepočítány s užitím databáze ThermoChimie, viz rovnice (24). Hodnoty rozpustností vápníku jsou při teplotě $T = 15\text{ °C}$ $s_{\text{Ca},15} = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. při $T = 25\text{ °C}$ $s_{\text{Ca},25} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dominantní specií vápníku v systému je Ca^{2+} (95 %), dále pak $(\text{CaOH})^+$, $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$. V případě vstupu karbonátů do systému se počítá s kalcitem (CaCO_3) jako limitující fází, viz reakce (25) a rozpustnost (včetně hodnot pH) klesne.



Tím, že je vápník ve svých stabilních izotopech dominantním prvkem v celém systému, je při ohledu na jeho radioaktivní izotopy třeba uvažovat i rychlost izotopové výměny mezi radioaktivními a stabilními nuklidy vápníku. Reálná koncentrace rozpuštěného radioaktivního vápníku tak bude nižší, než je v našem systému predikována.

7.3.5 Kobalt

Jako limitující fáze je v našem systému volen $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ uváděný v databázi jako „ $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{s},\text{rose}1)}$ “, viz rovnice (26). Hodnoty rozpustností kobaltu jsou při teplotě $T = 15\text{ °C}$ $s_{\text{Co},15} = 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, resp. při $T = 25\text{ °C}$ $s_{\text{Co},25} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Dominantní specií kobaltu v roztoku je neutrální $\text{Co}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ (80 až 90 %, kdy zastoupení roste s klesající teplotou), další potom $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ (10 až 20%), zbylé hydroxokomplexy jsou ve stopových koncentracích.



7.3.6 Cesium

Rozpustnost cesia je považována za bezlimitní (Cs^+), což je ve shodě s jinými pracemi, nejen v prostředí cementové vody, např. (Berner 2003, Grivé et al. 2008, Salah a Wang 2014).

7.3.7 Nikl

Jako limitní fáze byl zvolen $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$, viz rovnice (27).



Hodnoty rozpustností niklu jsou při teplotě $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$ $s_{\text{Ni},15} = 1,1 \cdot 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, resp. při $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ $s_{\text{Ni},25} = 1,5 \cdot 10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Dominantní specíí niklu v roztoku jsou hydroxokomplexy $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ a $\text{Ni}(\text{OH})_{2(aq)}$.

8 Interakce s podzemní vodou – kolonové experimenty

Interakce cementových materiálů s podzemní vodou byly sledovány pomocí dlouhodobých kolonových experimentů, které v porovnání s statickým loužením lépe odpovídají představě průtoku podzemní vody prostorem úložiště. Protože destilovaná voda není vhodná kapalina pro interakční testy pro své agresivní působení na testovaný materiál, byly kolonové experimenty provedeny se syntetickou granitickou vodou SGW2. Byly testovány tři druhy materiálů – cementová pasta CEM II/A-S, beton ÚJV a beton Richard. Celková délka kolonových experimentů byla v případě betonů ÚJV a Richard 20 měsíců, v případě cementové pasty CEM II/A-S pak 24 měsíců.

Koncentrace základních kationtů v experimentálních roztocích (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}) byly stanoveny metodou atomové absorpční spektrometrie na přístroji AAS SavantAA, GBC. Zastoupení některých aniontů (křemičitany – podle ČSN 70 0527-1; sírany) v experimentálních roztocích byl stanovován pomocí UV-VIS spektrometrie na přístroji Specord-205 firmy Analytik Jena AG. V pozdější fázi projektu se naskytla možnost využít ke stanovení aniontů metodu zónové kapilární elektroforézy, proto byla tato metoda použita především jako ověřovací pro stanovení síranů nebo chloridů. Měření probíhalo na přístroji Agilent 7100 CE System firmy Agilent Technologies, Inc. U silně alkalických roztoků (např. v počáteční fázi interakčních kolonových experimentů) byla pomocí neutralizační titrace kyselinou chlorovodíkovou stanovena koncentrace hydroxylových iontů OH^- . U méně alkalických roztoků pak byly stanoveny koncentrace OH^- , HCO_3^- a CO_3^{2-} iontů. Měření byla provedena na titračním systému TitraLab 80 firmy Radiometer analytical.


Popis uspořádání interakčních experimentů a detailní přehled výsledků je možné najít v předchozích průběžných zprávách (Večerník et al. 2017, 2019, 2019b).

V Tab. 29 jsou shrnuty základní parametry kolonových loužicích experimentů. Při porovnání hmotností výplně kolony před a na konci experimentu je patrné, že zatímco u betonových materiálů je celková bilance hmotnosti přibližně vyrovnaná (množství rozpuštěných a zpětně vysrážených složek je podobné), u cementové pasty CEM II/A-S zjevně převládá rozpouštění materiálu. Poměr L/S popisuje celkové množství roztoku proteklého kolonou přepočtené na počáteční hmotnost vzorku v koloně. V posledním sloupci je pak průměrná rychlost průtoku roztoku kolonou (objem roztoku za jeden den přepočtený na jednotkovou hmotnost vzorku).

Tab. 29: Parametry interakčních experimentů

	t	m zavlhlý	m suchý	m konec	V SGW2	L/S	$V/(m \cdot t)$
	(d)	(g)	(g)	(g)	(l)	($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{d}^{-1}$)
Richard	604	190,6	180,2	182,6	86,4	479,5	0,76
ÚJV	604	192,0	183,5	180,8	81,6	445,0	0,75
CEM II/A-S	736	147,2	120,4	95,2	101,1	839,7	0,98

Pro prezentaci výsledků v grafech byl na ose x vynesena parametr L/S ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Tento parametr popisuje celkové množství proteklého roztoku kolonou v daném čase odběru přepočtené na jednotkovou hmotnost vzorku v koloně. Díky tomu je možné přímo porovnat jednotlivé materiály (např. viz Obr. 28), kdy v každé koloně je v důsledku rozdílné hustoty jiné množství materiálu, a také rychlost průtoku roztoku kolonou se mírně liší. Navíc bude možné

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

porovnat výsledky s případnými dalšími experimenty kolonách rozdílným množstvím vzorku nebo průtoku roztoku kolonou.

Podobně jsou v Tab. 30 porovnány normalizované rychlosti rozpouštění, resp. srážení sledovaných specií pro jednotlivé materiály. Při znalosti průtoku roztoku a doby interakce lze snadno spočítat objem roztoku, v kombinaci se znalostí hmotnosti pevné fáze pak lze vypočítat látkové množství složky, která přejde z materiálu do roztoku, případně se naopak vysráží z roztoku do materiálu.

V grafech na Obr. 28 jsou pro studované materiály porovnány některé sledované parametry. Z grafů vývoje pH a vodivosti je patrný výrazný nárůst hodnot u všech tří materiálů ihned po zahájení experimentu. Tento efekt je způsoben počátečním loužením hydroxidů alkalických kovů (Na^+ , K^+), které následně přechází v rozpouštění portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jak postupně dochází k ubývání portlanditu v systému, dochází také k poklesu pH a vodivosti výluhu. Následně se z cementové matrice rozpouští CSH fáze, což se projeví v nárůstu koncentrace křemičitanů. Postupně dochází k poklesu koncentrace vápenatých iontů a vodivosti výluhu pod počáteční hodnoty (v grafech čárkované linie) v syntetické granitické vodě, což spolu s nízkými koncentracemi hořečnatých a hydrogenuhličitanových iontů indikuje zpětné srážení složek z SGW2.

Interakci cementových materiálů tak lze na základě analýzy výluhů rozdělit do tří fází:

fáze I – loužení snadno rozpustných hydroxidů alkalických kovů, počátek rozpouštění portlanditu;

fáze II – převládá rozpouštění portlanditu;

fáze III – převládá rozpouštění CSH fází a srážení složek z roztoku.

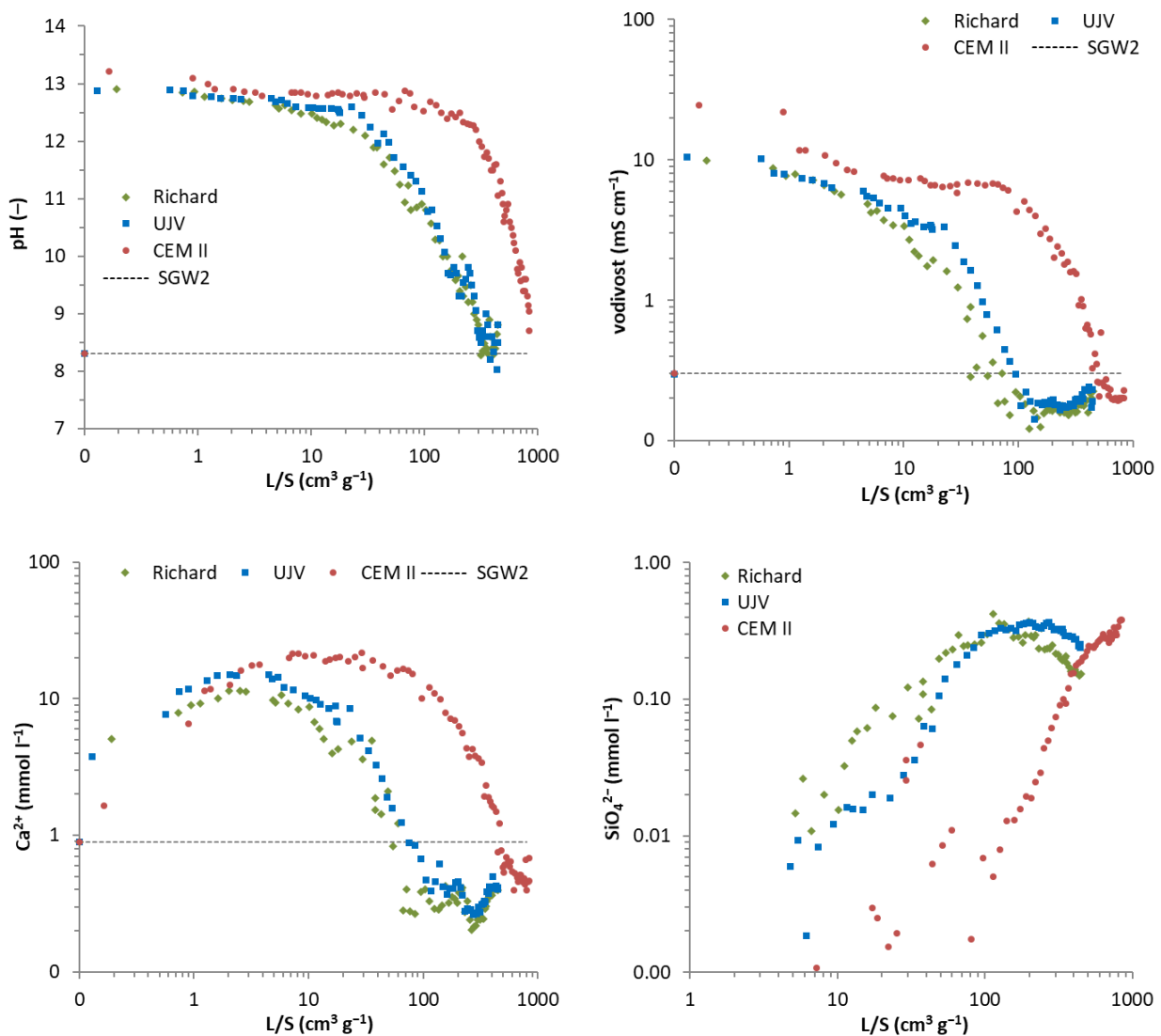
Fáze I je krátká, přechod mezi fázemi II a III je pozvolný (bez jasného ohraničení). Z výsledků měření lze vysledovat, že k výraznějšímu rozpouštění CSH fází (indikované koncentrací křemičitanů) dochází při poklesu pH pod hodnotu 12 a koncentrace vápenatých iontů cca pod 2 mg l^{-1} . Ze srovnání jednotlivých materiálů je zřejmé, že pro cement CEM II/A-S je fáze II výrazně delší než pro dva betonové materiály, což je důsledek přítomnosti čisté cementové matrice oproti betonovým materiálům, kde je naopak cementová matrice minoritní složkou vůči kamenivu.

Vyhodnocení rychlosti rozpouštění/srážení všech sledovaných složek je shrnuto v Tab. 30. Kladné hodnoty značí rozpouštění složky z cementového materiálu do roztoku, záporné hodnoty pak srážení složek z roztoku.

Tab. 30: Porovnání normalizovaných rychlostí rozpouštění/srážení jednotlivých složek získaných vyhodnocením dat o změně kumulativního množství složek (beton Richard, beton ÚJV, pasta CEM II/A-S)

R (mmol·g·cm ⁻³)		beton Richard	beton ÚJV	pasta CEM II/A-S
Ca ²⁺	fáze I	1,37	2,04	2,12
	fáze III	-0,11	-0,10	-0,05*
Mg ²⁺	fáze I	-0,063	-0,062	-0,043
	fáze III	-0,063	-0,062	-0,043
Sr ²⁺	fáze I	0,009	0,001	0,0079
	fáze III	0,000	0,000	0,0000
Na ⁺	fáze I	0,98	1,04	1,13
	fáze III	0,00	0,00	0
K ⁺	fáze I	2,13	1,83	4,13
	fáze III	0,00	0,00	0,00
OH ⁻	fáze I	3,84	5,14	4,71
	fáze III	0,10	0,10	0,08
(SO) ₄ ²⁻	fáze I	-0,022	-0,031	-0,018
	fáze III	0,014	0,014	0,023
(SiO ₄) ⁴⁻	fáze I	0,014	0,003	0,001
	fáze III	0,029	0,051	0,036
(HCO ₃) ⁻	fáze I	–	–	–
	fáze III	-0,31	-0,24	-0,29

*) pravděpodobně ještě nedošlo k úplnému přechodu do fáze III

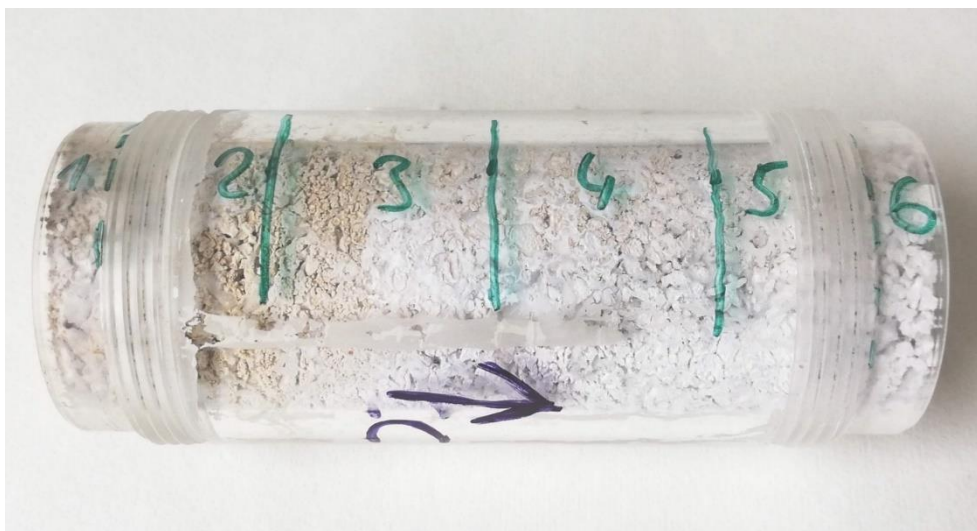


Obr. 28: Porovnání hodnot pH, vodivosti, koncentrace vápníku a křemičitanů ve výluzích z kolonových experimentů

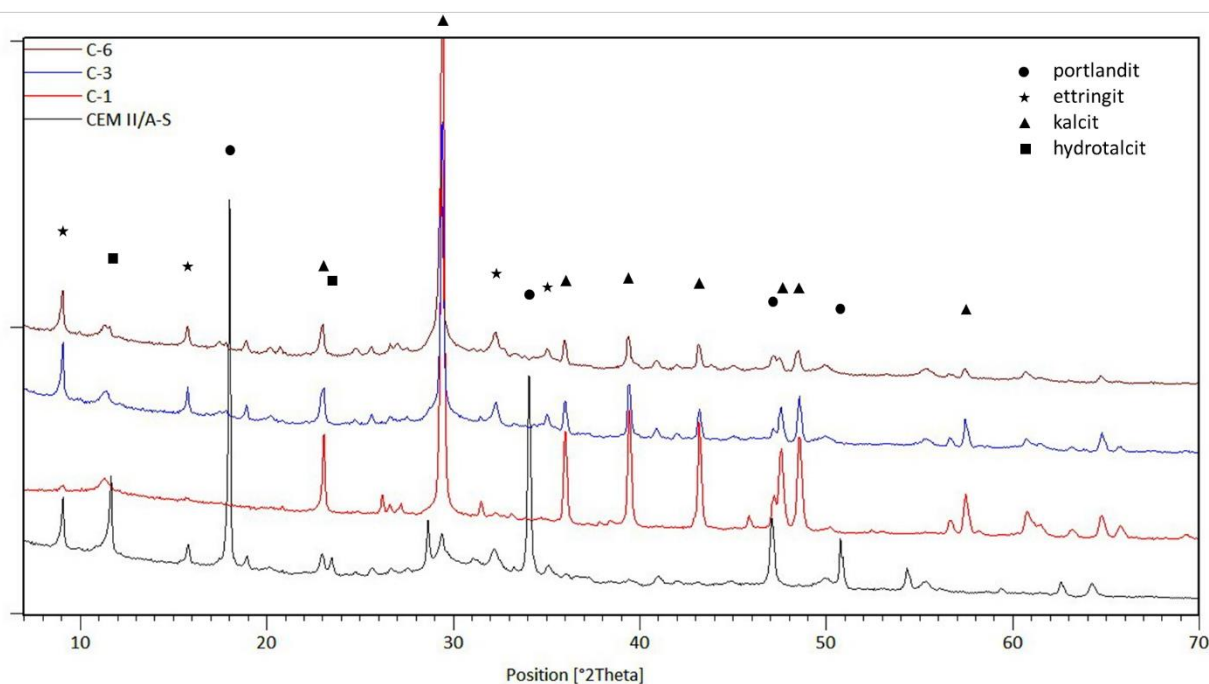
Po skončení interakčního experimentu byl materiál CEM II/A-S v koloně vysušen a rozdělen na šest dílů zhruba v poměru 1:2:3:3:2:1, jak je naznačeno na Obr. 29. V rámci každého dílu byl objem vzorku rozebrán na jemný prach a zhomogenizován. Vzorky byly následně analyzovány za účelem stanovení chemického složení (XRF) a fázového složení (XRD). Detailní výsledky je možné nalézt v průběžné zprávě Večerník et al. (2019b).

Výsledky potvrdily, že došlo k vyloučení prakticky veškerého draslíku v celém objemu materiálu kolony. Naopak v případě hořčíku byla zaznamenána výrazná precipitace (patrně ve formě hydroxidu nebo uhličitanu). U síranů se jedná o kombinaci obou výše popsaných principů. V části kolony, kudy vtékal roztok SGW2, docházelo převážně k rozpouštění síranových aniontů, na opačném konci kolony (výtok) převažovala zpětná precipitace síranů z roztoku dříve obohaceného rozpouštěním. Tento jev je poměrně dobře patrný i ze záznamů rentgenové difrakce na Obr. 30, kdy na difraktogramu původního materiálu CEM II/A-S je patrná přítomnost ettringitu, na difraktogramu ze spodní části kolony (C-1) příslušné píky

prakticky vymizí, aby je poté opět bylo možné nalézt na difraktogramu materiálu z vrchní části kolony (C-6). Pro vápník výsledky naznačují částečný úbytek po interakci s roztokem. Bilanci Ca zejména v počáteční fázi interakčního experimentu negativně ovlivňuje rozpouštění portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, v pozdější fázi pak převládá srážení kalcitu CaCO_3 . Toto je zřejmé také z porovnání příslušných píků na jednotlivých difraktogramech na Obr. 30.



Obr. 29 Vnitřní část kolony s materiálem CEM II/A-S po kolonovém interakčním experimentu s SGW2



Obr. 30 XRD difraktogramy vzorků po interakci s roztokem SGW2 (C-1 = vtok do kolony, C-3 = střed kolony, C-6 = výtok z kolony) a porovnání s původním vzorkem cementové pasty CEM II/A-S

9 Alternativní buffer materiál – směs bentonitu a cementu

Etapy 15 a 20 tohoto ZL byly zaměřeny na studium možného alternativního buffer materiálu na bázi směsi bentonitu a cementu, kdy by tento materiál měl splnit požadavky na bobtnací tlak a hodnoty pH výluhu. Dále byly sledovány fyzikálně-chemické a geotechnické parametry (např. porozita, detailní chemismus, propustnost). Testovanými směsmi bentonitu a cementu byly: bentonit BaM + cement CEM II, bentonit B75 + cement CEM II a bentonit BCV + cement CEM I.

9.1 Směsi BaM-CEM II a B75-CEM II

9.1.1 Hodnoty pH výluhů

Přídavek cementového materiálu k bentonitu výrazně ovlivňuje chemismus kapalné fáze (výluhu) neboť cement je po interakci s vodou výrazným zdrojem OH⁻ iontů. Typ použitého bentonitu (BaM, B75) neovlivnil celkové chování bentonit-cementových směsí. V této zprávě jsou směsi bentonitu BaM a cementu CEM II označeny jako ABMB a směsi bentonitu B75 a cementu CEM II jako ABM75. V průběžných zprávách (Večerník et al. 2017, 2019a) je označení lehce odlišné, ale identifikovatelné dle doprovodného textu. Výrazné množství uvolňovaných OH⁻ iontů z cementu se projevilo zejména u směsí ABMB-10 a ABM75-10 s přídavkem 10 % cementu, kdy hodnoty pH ve výluzích překračovaly hodnoty 12,5 po 14 dnech interakce bentonit-cementové směsi s vodou při poměrech pevná fáze/voda = 1/10 a 1/100. Nižších hodnot pH (v rozmezí 11,5-12,1) bylo dosaženo po 14 dnech interakce pro směsi s 5 % cementu (ABMB-5 a ABM75-5) při poměrech pevná fáze/voda = 1/2, 1/5, 1/10, 1/50 a 1/100. S vyšším poměrem vody hodnoty pH v tomto rozmezí klesají (viz Tab. 31).

Tab. 31 : Hodnoty pH výluhů pro směsi bentonitu BaM a cementu CEM II při dvou různých poměrech kapalné a pevné fáze

Poměr	pH výluhu	
	ABMB-5	ABMB-2
1:100	11,85	11,15
1:10	12,18	11,63

Další experimenty byly prováděny dle dohody se zadavatelem na směsích bentonitu BCV a cementu CEM I. Tyto směsi jsou dále v textu označovány jako ABM s číselným uvedením procentuálního obsahu cementu ve směsi.

9.2 Směsi BCV-CEM I

Pro testy byly připraveny směsi bentonitu BCV (šarže BCV_2017) a cementu třídy CEM I z cementárny Radotín označené jako ABM 2 %, ABM 10 %, ABM 50 % dle množství přidaného cementu (2, 10 a 50 hm. %). Studován byl i samotný cement CEM I (Radotín). Stejně typy bentonit-cementových směsí byly použity v korozních experimentech Zadávacího listu Experimenty UOS.

U připravených směsí i zdrojových materiálů byla stanovena přirozená vlhkost v hmotnostních procentech, viz Tab. 32.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Tab. 32: Přirozená vlhkost vstupních materiálů a připravených bentonit-cementových směsí

Materiál	Vlhkost (hm. %)
CEM I Radotín	0,25
BCV_2017	10,59
ABM 2 %	10,39
ABM 10 %	9,68
ABM 50 %	5,62

9.2.1 Testy bobtnacího tlaku bentonit-cementové směsi BCV-CEM I

Pro pilotní testy vývoje bobtnacího tlaku byla zvolena bentonit-cementová směs ABM 50 % (směs 50 % bentonitu BCV a 50 % cementu CEM I (Radotín)), neboť bylo předpokládáno největší ovlivnění bobtnacích vlastností bentonitu nevyšším přídatkem cementu. Pro srovnání byl proveden i experiment se samotným bentonitem BCV. Navrženo bylo experimentální uspořádání, kdy zhuštěný bentonitový materiál byl obalen nerezovou tkaninou a vložen do experimentální cely se syčením z boku a připojen na snímač síly (detailněji viz Večerník et al. 2019a). Předpokládaná suchá objemová hmotnost materiálu byla $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Po připojení byrety s destilovanou vodou došlo k zaplnění volných prostor a probíhalo samovolné syčení z boku cely. Poté bylo samovolné syčení nahrazeno tlakovým syčením s postupným nárůstem tlaku až na 40 bar. Po ustálení syčícího tlaku a ustálení hodnot síly působící na siloměr byl zdroj tlakové vody odpojen a bentonitový materiál byl ponechán relaxovat. Vývoj bobtnacího tlaku při ustáleném tlaku syčící vody a při relaxaci materiálu bez působení tlaku syčící vody je uveden v Tab. 33. detaily testu jsou popsány v průběžné zprávě Večerník et al. 2019a.

Tab. 33 : Hodnoty bobtnacího tlaku pro BCV a AMB 50 % ($1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

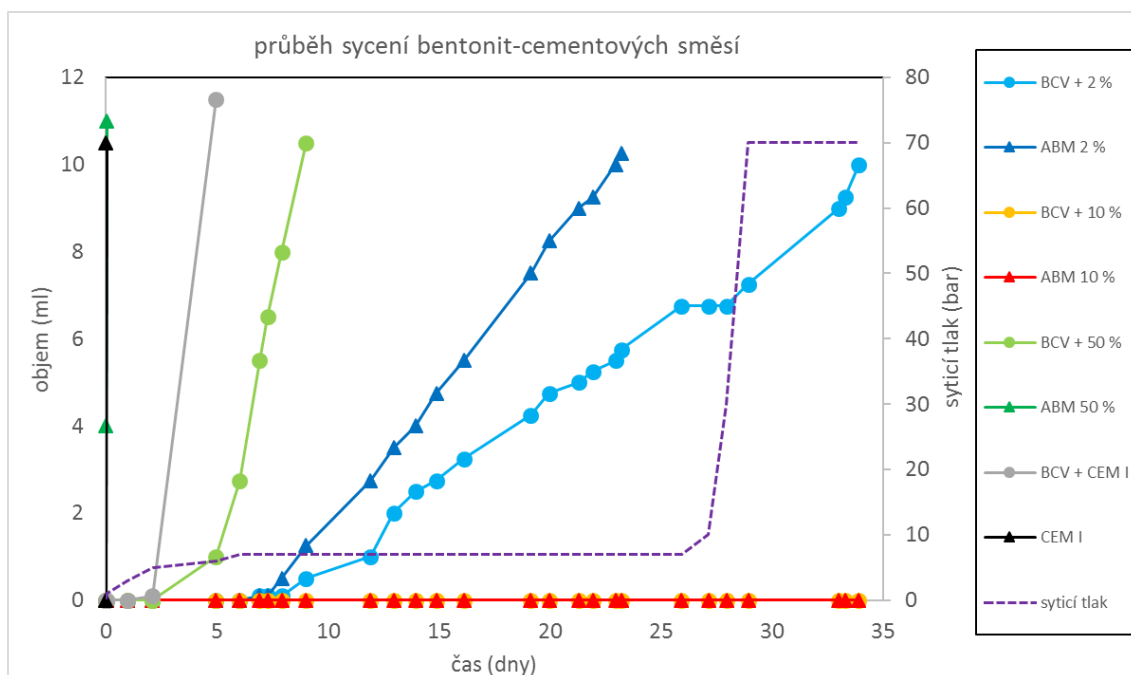
Materiál ($\rho = 1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Bobtnací tlak (MPa) při syčení	Bobtnací tlak (MPa) při relaxaci
BCV_2017	6,5	4,1–3,3
ABM 50 %	4,3	0,7

9.2.2 Testy syčení bentonit-cementových směsí BCV-CEM I

Společně s řešením ZL Experimenty UOS probíhaly testy syčení a propustnosti bentonit-cementových směsí (bentonit BCV + cement CEM I z cementárny Radotín) na samotných směsích a také ve vrstvě s bentonitem BCV. ABM materiály s podílem 2, 10 a 50 % cementu byly nalisovány na hodnotu suché objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, stejně jako samotný cement CEM I a vzorky označené BCV + 2 %, BCV + 10 %, BCV + 50 % a BCV + CEM I, které tvořily vrstva bentonitu BCV o tloušťce 10 mm a vrstva bentonit-cementové směsi o tloušťce 20 mm. Tyto vzorky byly připojeny ke zdroji tlakové vody SGW3, v případě složených vrstev materiálů byl vstup SGW3 vody na straně bentonitu (detailněji viz Večerník et al. 2019a). Tlak syčící vody byl postupně zvyšován dle průběhu syčení jednotlivých vzorků (Obr. 31) a bylo sledováno množství vody proniklé vzorkem. U každého vzorku bylo najímáno přibližně 10 ml kapaliny pro následnou chemickou analýzu. K nasycení vzorků CEM I a ABM 50 % došlo již

při minimálním tlaku (< 1 bar), u vzorků složených vrstev BCV + 50 % a BCV + CEM I došlo k prosycení v průběhu prvního týdne při tlaku < 7 bar. Tři týdny trvalo prosycení a najímání 10 ml kapaliny u vzorku ABM 2 % při tlaku vody 7 bar a více než měsíc u vzorku BCV + 2 %, kdy byl tlak sytící vody zvýšen až na 70 bar.


Směs ABM-10 se průběhem syčení odlišovala od chování ostatních ABM směsí, kdy s rostoucím podílem cementu ve směsi rostla rychlost saturace a následná propustnost materiálu. K prosycování směsi ABM-10 však docházelo výrazně pomaleji. Pro nasycení vzorků ABM-10 a ABM-10 s bentonitovou vrstvou (v grafu na Obr. 31 označeno jako ABM 10 % a BCV + 10 %) byl aplikován tlak sytící vody 100 bar, při kterém trvalo prosycení vzorku více než 3 měsíce. (Večerník et al., 2019a).



Obr. 31 : Průběh syčení bentonit-cementových materiálů v průběhu prvních 35 dní

9.2.1 Hodnoty propustnosti ABM

Protože ABM směs s obsahem 10 % cementu a suché objemové hmotnosti $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ vykazovala při syčení v experimentální cele neobvyklé chování, byla provedena série testů propustnosti na tomto směsném materiálu. Připraveny byly dvě sady experimentálních cel o různých tloušťkách studovaného materiálu (5 a 10 mm). Z lineárních částí obou zaznamenaných křivek byl vyhodnocen součinitel filtrace, pro jednotlivé testy jsou vypočtené hodnoty uvedeny v Tab. 34. Rozptyl dosažených hodnot je pravděpodobně způsoben rozdílnou suchou objemovou hmotností jednotlivých vzorků (kvůli drobným odchylkám v navážkách materiálu nebylo dosaženo přesně $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Přesto se však všechny dosažené hodnoty pohybují v řádu suché objemové hmotnosti $10^{-14} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, což znamená velmi málo propustný materiál (Večerník et al., 2019a).

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

Tab. 34 : Výsledky testů propustnosti materiálu ABM 10 % o suché objemové hmotnosti 1600 kg·m⁻³ pro tloušťku vzorku 5 a 10 mm

Materiál (tloušťka)	Součinitel filtrace (m·s ⁻¹)
ABM 10 % (5 mm)	5,2 · 10 ⁻¹⁴
ABM 10 % (5 mm)	1,0 · 10 ⁻¹⁴
ABM 10 % (10 mm)	5,7 · 10 ⁻¹⁴
ABM 10 % (10 mm)	4,2 · 10 ⁻¹⁴

9.2.2 Hodnoty pH výluhů a chemismus ABM – batch testy

Pro studium pH výluhu bentonit-cementových směsí byly provedeny loužicí testy v batch uspořádání při poměru pevné a kapalné fáze S:L = 1:10 (g·ml⁻¹) s použitím destilované vody a SGW3 vody jako kapalných fází. Dosažené hodnoty pH jsou shrnuty v Tab. 35. Detaily analýz jsou uvedeny ve čtvrté průběžné zprávě (Večerník et al., 2019a) a složení kapalných fází získaných po sycení bentonit-cementových směsí je uvedeno v Tab. 36.

Tab. 35 : Hodnoty pH výluhů v destilované a SGW3 vodě v batch uspořádání

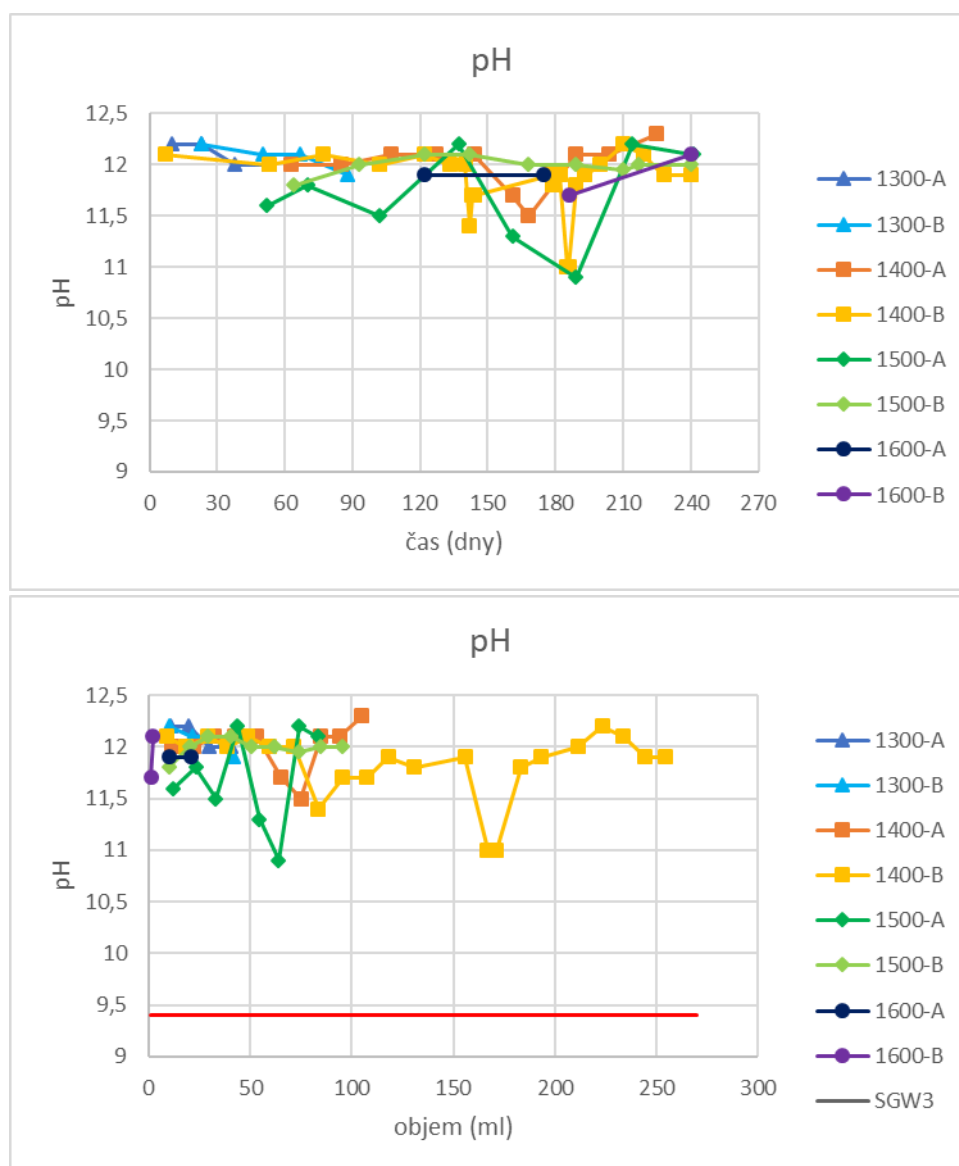
Materiál	pH (destilovaná voda)	pH (SGW3 Bukov)
CEM I	13,0–13,1	12,8–13,0
ABM-50	12,9–13,0	12,7–12,9
ABM-10	12,4–12,5	12,0–12,3
ABM-2	10,3–10,5	9,0–9,7

Tab. 36 : Složení kapalných fází získaných po sycení bentonit-cementových směsí (<DL – pod detekčním limitem)

c (mg·l ⁻¹)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	F ⁻	NO ₃ ⁻
ABM-2	583	37,5	458	12,8	1,2	73,5	1968	2,4	32,3
ABM-10	136	10,3	11,3	0,1	0,1	40,2	47,0	8,1	0,7
ABM-50	1321	700	1046	< DL	4,7	1098	2558	1,3	1,9
CEM I	749	10620	748	< DL	8,3	2033	9944	< DL	0,4
BCV+2%	429	28,9	251	8,9	0,6	53,5	1326	< DL	21,3
BCV+10%	381	27,7	108	< DL	0,8	164,0	317	< DL	1,8
BCV+50%	1605	955	828	< DL	18,3	691,4	1318	< DL	0,1
BCV+CEM I	487	2690	787	< DL	13,4	581,4	2154	< DL	0,4
SGW3	89,3	1,1	0,9	0,1	< DL	19,2	9,7	9,1	0,2

9.2.3 Hodnoty pH výluhů a chemismus ABM – kolonové testy

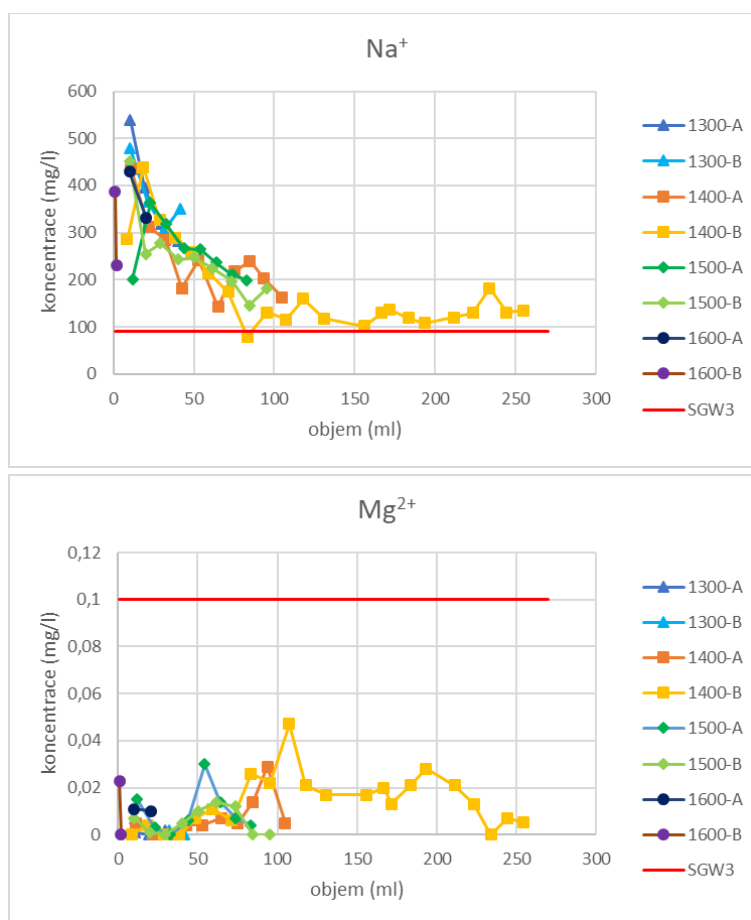
Protože bentonit-cementová směs ABM-10 s obsahem cementu 10 % vykazovala výrazně nižší propustnosti, jeví se jako vhodný materiál s izolační funkcí. Byly proto provedeny testy syčení a interakce s vodou SGW3 na vzorcích ABM-10 o různých suchých objemových hmotnostech (1300, 1400, 1500, 1600 kg·m³). Po průchodu a interakci vody SGW3 se vzorkem ABM-10 je výsledná kapalná fáze jímána do odběrových stříkaček a kapalná fáze je následně podrobena analýzám výluhu (stanovení pH, vodivosti, oxidačně redukčního potenciálu (ORP) a chemického složení), detailněji viz Večerník et al. 2019b. Průběh závislosti hodnot pH na čase a proteklém objemu jsou uvedeny v grafech na Obr. 32.



Obr. 32 : Vývoj hodnot vodivosti v kapalných fázích po interakci SGW3 s ABM v závislosti na čase (nahore) a proteklém objemu (dole)

Jak je z dolního grafu patrné, velmi propustný je vzorek 1400-B, který je stále vzorkován, spolu s dalšími vzorky o suchých objemových hmotnostech 1400, 1500 a 1600 kg·m³, u nichž není průnik SGW2 tak výrazný. U všech vzorků, mimo 1400-B, se projevuje závislost proteklého množství vody na suchých objemových hmotnostech, kdy přes kompaktovanější vzorky prochází méně vody, dle očekávání. V dosud provedených testech se dosud neprojevil pokles hodnot pH v kapalně fázi odebrané po interakci s ABM a pro všechny vzorky se hodnoty pH pohybují okolo 12.

U chemických analýz je patrné že dochází ke vzájemné interakce ABM a SGW3. Pro koncentrace sodných iontů je patrné výrazné loužení do kapalně fáze a s množstvím proteklé kapalně fáze ustalování koncentrací Na⁺ blízkým koncentracím ve vstupní SGW3. Stejný trend je vidět i pro draselné ionty, kdy je zaznamenáváno loužení do kapalně fáze a s množstvím proteklé kapalně fáze ustalování koncentrací K⁺ je však patrné, že ABM je v probíhajícím experimentu stále konstantním zdrojem draselných iontů. U vápenatých iontů a celkového železa přítomného v interagované kapalně fázi se nijak výrazně nemění v čase a koncentrace přibližně odpovídají hodnotám ve vstupní SGW3 vodě. Ukázkové závislosti koncentrací Na⁺ a Mg²⁺ iontů v kapalných fázích po interakci na proteklém objemu jsou na Obr. 33. U analyzovaných aniontů se projevuje rychlé loužení chloridových iontů s ustálením na hodnotách koncentrací vstupní SGW3 a pomalejší loužení síranových iontů, přičemž ABM stále v probíhajícím experimentu slouží jako zdroj síranových iontů.

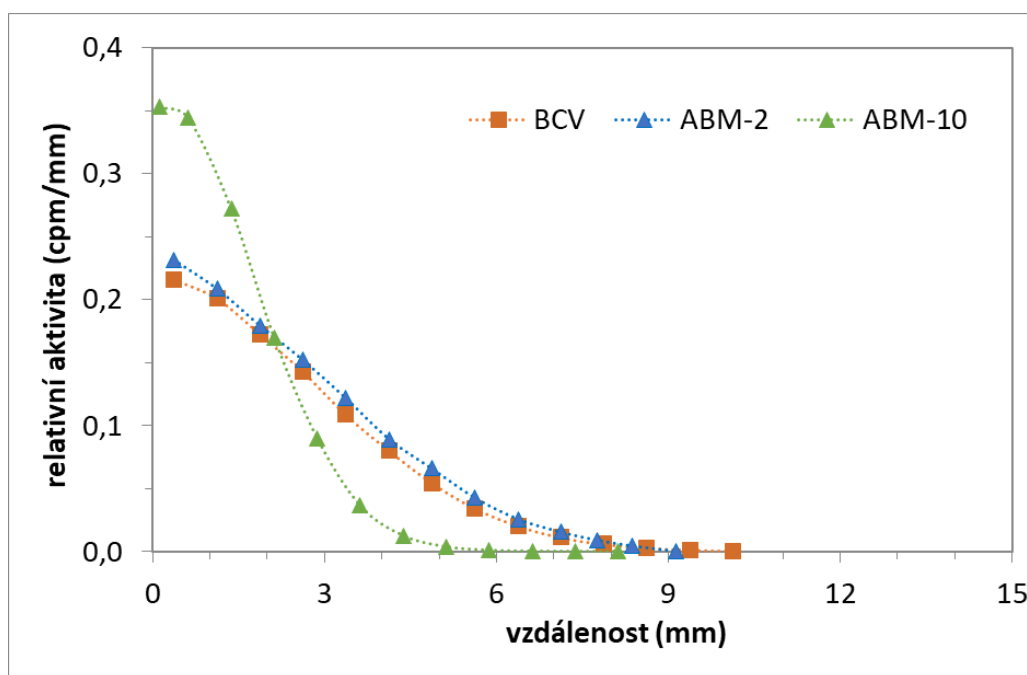


Obr. 33: Vývoj koncentrací sodných a hořčnatých iontů v kapalných fázích po interakci SGW3 s ABM v závislosti na proteklém objemu

Tyto interakční experimenty studující chemismus kapalné fáze vzniklé po kontaktu SGW3 a ABM stále probíhají. Po ukončení by bylo záhodno detailně zanalyzovat pevnou fázi z pohledu chemie a mineralogie, porovnat vstupní materiály ABM a materiály po interakci a identifikovat vznik nových pevných minerálních fází a rozpouštění minerálních fází bentonitu a cementu.

9.2.4 Difúzní experimenty s ABM

Nad rámec zadání ZL byly pro charakterizaci vlastností ABM provedeny difúzní experimenty se stopovačem ^3H pro porovnání difúzních parametrů bentonitu BCV a alternativních buffer materiálů, směsí bentonitu BCV a cementu CEM I o obsahu cementu 2 % (vzorky označeny jako ABM-2) a obsahu cementu 10 % (vzorky označeny jako ABM-10). Materiály BCV, ABM-2 a ABM-10 byly kompaktovány do difúzních cel o rozměrech na objemové hmotnosti 1200, 1400 a 1600 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Každá z cel byla samostatně sycena a byly sledovány parametry sytící vody (Večerník et al. 2019b). Pro difúzní experimenty byla zvolena technika nesymetrického planárního zdroje, kdy stopovač ^3H ve formě HTO byl rovnoměrně napipetován na plochu vzorku na čele difúzní cely. Po provedeném experimentu byly provedena profilová analýza (Obr. 34) obsahu stopovače a vypočteny hodnoty difúzních koeficientů a stanovení specifické hustoty materiálů (Večerník et al. 2019b).




Obr. 34 : Profily aktivity stopovače ve vzorcích BCV, ABM-2 a ABM-10 po provedených difúzních experimentech na materiálech o suché objemové hmotnosti 1200 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

Porovnání hodnot teoretické a reálné suché objemové hmotnosti zjištěné ve vzorcích difúzních experimentů je uvedeno v Tab. 37 společně s hodnotami zdánlivých difúzních koeficientů. Jasně je viditelný trend, ve kterém klesají hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů stopovače ^3H s rostoucím podílem cementu přidávaného k bentonitu. Nejpomalejší difúzní proces na materiálu ABM-10 je pozorovatelný i na difúzních profilech (Obr. 34). Patrný je také pokles hodnot zdánlivých difúzních koeficientů s rostoucí suchou objemovou hmotností u všech tří materiálů, na nichž byly provedeny difúzní experimenty.

Tab. 37: Hodnoty teoretické a experimentální suché objemové hmotnosti společně s hodnotami zdánlivých difúzních koeficientů vzorků BCV, ABM-2 a ABM-10

	teoretická ρ_d	experimentální ρ_d	D_a ($m^2 \cdot s^{-1}$)
BCV 1200	1200	1217 ± 3	$4,91 \cdot 10^{-10}$
BCV 1400	1400	1400 ± 2	$3,63 \cdot 10^{-10}$
BCV 1600	1600	1563 ± 4	$2,54 \cdot 10^{-10}$
ABM-2 1200	1200	1241 ± 3	$4,62 \cdot 10^{-10}$
ABM-2 1400	1400	1409 ± 6	$3,78 \cdot 10^{-10}$
ABM-2 1600	1600	1517 ± 4	$2,86 \cdot 10^{-10}$
ABM-10 1200	1200	1250 ± 4	$1,75 \cdot 10^{-10}$
ABM-10 1400	1400	1445 ± 4	$1,33 \cdot 10^{-10}$
ABM-10 1600	1600	1582 ± 8	$1,17 \cdot 10^{-10}$

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

10 Návrhy dalších prací zaměřených na transportní vlastnosti cementových materiálů

Další výzkum v oblasti interakce kritických radionuklidů s materiály na bázi cementu se jeví důležitý zejména ze dvou aspektů. V prvním případě jde o již zmíněné důkladné studium mechanismu záchytu na dominantních fázích cementových/betonových materiálů, které by mělo pomoci při tvorbě komplexního modelu záchytu vybraných radionuklidů na komplexním (vícefázovém) cementovém materiálu. Podobnou cestou se ubírají přední evropské laboratoře, které se věnují základnímu výzkumu této složité problematiky (odkázat lze na výsledky v tomto roce ukončeného evropského projektu CEBAMA a na plánované práce, kterými by měl být naplněn začínající navazující projekt EJP Eurad, WP COR1).

Jako druhý směr možného studia v této oblasti je možno doporučit, s ohledem na požadavek brzké aplikovatelnosti výsledků výzkumu podporujícího bezpečnostní hodnocení stávajících i připravovaných úložišť radioaktivních odpadů, prohloubení a podrobnější specifikaci poptávky po experimentech (statických i dynamických – tedy průtokových a difúzních) za vybraných podmínek blízkých podmínkám v úložištích. Cílem by bylo uplatnit získané výsledky jako parametry transportních modelů pro vybrané radioaktivní kontaminanty v konkrétních konfiguracích inženýrských bariér.

Autoři zprávy navrhuji, aby další výzkum cementových materiálů pro potřeby HÚ byl zaměřen na následující oblasti:

- přesnou definici a vývoj cementových materiálů a směsí, které budou finálně použity v hlubinném úložišti, ať už jako konstrukční materiály, materiály inženýrské bariéry (zátky, betonkontejnery) nebo matrice pro ostatní typy RAO, které budou ukládány do HÚ
- detailní charakterizaci vybraných cementových materiálů a jejich alterovaných stavů a degradačních produktů (minerologie, mikrostruktura, chemismus, pevnostní charakteristiky...)
- interakce s kovovými materiály, a to jak s konstrukčními prvky v případě použití cementových materiálů v konstrukčních částech HÚ, tak s potenciálními odpady, ukládanými do cementového prostřeí
- studium jednotlivých čistých fází tvořících cementové materiály (zejména CSH fázi). pro lepší porozumění mechanismům záchytu radioaktivních kontaminantů na cementových materiálech a také jako vhodný vstup pro modelování rovnováh i transportu
- další studium migračního chování současně zvolených i dalších vybraných kontaminantů a stopovačů
- vývoj chemismu různých typů vod po interakci s cementovými materiály a vývoj chemismu cementové pórové vody („young cement water“ vs. „equilibrated cement water“) na migrační chování kontaminantů
- studium vhodných příměsí do cementů (aditiv), které by mohly výrazně ovlivnit nejen sorpční a difúzní vlastnosti těchto materiálů, ale i jejich fyzikálně-chemické parametry
- ozařování cementových vzorků s následným studiem chemicko-fyzikálních a migračních parametrů, případně výzkum vlivu karbonatace
- práce se starými cementovými materiály (zde bude obtížné nalezení vhodných vzorků, informací o jejich původních parametrech a jejich charakterizace) jako s antropogenními analogy recentních materiálů. Takové vzorky by lépe odpovídaly, či se alespoň více přiblížily stavu materiálu po stovkách let v hlubinném úložišti.


 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

- pokračování studia vlastností bentonit-cementových směsí jako možného tlumicího materiálu v HÚ. Kromě studia chemicko-fyzikálních vlastností by měl další výzkum studovat vlastnosti geotechnické, strukturní a zejména transportní a migrační (tj. sorpci a difúzi) pro vybrané kontaminanty a stopovače.
- Vliv přítomnosti alkalizujících materiálů na okolní prostředí, zejména horninu (nepříliš známo)

Studiem cementových materiálů jako potenciálních matric pro ukládání ostatních RAO, nesložitelných do přípovrchových úložišť se zabývala i zpráva Touše et al. (2018), která poměrně úzce navazuje na tento ZL a jeho výstupy. V závěru této zprávy je i kapitola s návrhem dalších možných výzkumných prací, zaměřených na potenciální cementové matrice pro ukládání, betonové materiály jako materiály ÚOS (VBK), cementové materiály výplně komor a konstrukční prvky. Tento návrh se s výše prezentovanými návrh dalších prací v některých bodech překrývá.

11 Citace a seznam literatury

- ATKINS M., GLASSER F.P. (1992): Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization, *Waste Management* 12(2–3), 105–131.
- BERNER, U. (2003): Project Opalinus Clay: Radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of an ILW repository. PSI Bericht Nr. 02-26.
- BLANC, P., VIEILLARD, P., GAILHANOU, H., GABOREAU, S., MARTY, N., CLARET, F., MADÉ, B., GIFFAUT, E. (2015): Applied Geochemistry ThermoChimie database developments in the framework of cement/clay interactions. *Applied Geochemistry*, 55, 95–107.
- BONHOURE I., SCHEIDEGGER A.M., WIELAND E., DAEHN R. (2005): Iodine species uptake by cement and CSH studied by I K-edge X-ray absorption spectroscopy, *Radiochimica Acta* 90 (9-11), p. 647-651
- BROWNSWORD M., BUCHAN A.B., EWART F.T., MCCROHON R., ORMEROD G.J., SMITH-BRIGGS J.L., THOMASON, H.P. (1990): The solubility and sorption of uranium(VI) in a cementitious repository. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XIII. Materials Research Society Symposium Proceedings*, 176, 577–582.
- BUKOVSKÁ Z, VERNER K, BRÁZDA L., BURIÁNEK D., DOBEŠ P., DUDÍKOVÁ SCHULMANNOVÁ P., ERBAN V., FRANĚK J., HALODOVÁ P., HANÁK J., HAVLOVÁ V., HOLEČEK J., JAČKOVÁ I., JELÉNEK J., KAŠPAR V., KOLOMÁ K., KOPAČKOVÁ V., KOUČKÁ L., KUČERA P., LAUFEK F., LNĚNIČKOVÁ Z., KOČERGINA J., MYŠKA O., NAHODILOVÁ R., NOVOTNÁ I., PERTOLDOVÁ J., RUKAVIČKOVÁ L., SOEJONO I., ŠVAGERA O., TOMEK F., VESELOVSKÝ F., ZUNA M. (2017): Komplexní geologická charakterizace prostorů PVP Bukov, závěrečná zpráva. Technická zpráva č. 191/2017, SÚRAO, Praha, 2017.
- CRANK J. (1975): *The Mathematics of diffusion*. Second edition. Oxford university press. ISBN 0198533446.
- ČERVINKA R., ŠTAMBERG K., HAVLOVÁ V., NOSECK U. (2011): Humic substances extraction, characterization and interaction with U(VI) at Ruprechtov site (CZ). *Radiochimica Acta*, 99, 167–178.
- ČERVINKA R., VOPÁLKA D., ADAM R., BRÁZDA L., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., KITTNEROVÁ J., RAMEŠOVÁ L., REIMITZ D., ŠIMÚTHOVÁ Z., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A. (2015): Transport radionuklidů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry, 1. průběžná zpráva. Technická zpráva č. 2015/18, SÚRAO, Praha, 2015.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J., HAVLOVÁ V., RUKAVIČKOVÁ L. (2016): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. Výzkumná zpráva TZ 41/2016, SÚRAO, Praha, 30 s.
- ČSN 70 0527-1, Zkušební metody skla. Křemičité sklo. Metody kvantitativního rozboru výluhu z povrchu skleněných výrobků. Stanovení oxidu křemičitého, 1987.
- DAY R.L., MARSH B.K. (1988): Measurement of Porosity in Blended Cement Pastes, *Cement and Concrete Research* 18, 63–73.
- DRTINOVÁ B., KITTNEROVÁ J., VOPÁLKA D. (2016): Characterization of hydrated cement paste (CEM II) by selected instrumental methods and a study of ⁸⁵Sr uptake. *Proceedings of the First Annual Workshop of the HORIZON 2020 CEBAMA Project. KIT Scientific Reports*, 7734, 233–239.
- DRTINOVÁ B., KITTNEROVÁ J., VOPÁLKA D. (2019a): Study of radium uptake by cementitious materials relevant for LILW disposal in the Czech Republic. *Proceedings of the Second Workshop of the HORIZON 2020 CEBAMA Project. KIT Scientific Reports*, 7752, 211–217.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

- DRTINOVÁ B., KITTNEROVÁ J., VOPÁLKA D., BABOROVÁ L. (2019b): Behavior of radium and strontium in contact with cementitious materials relevant for LILW disposal in the Czech Republic. Proceedings of the Third Workshop of the HORIZON 2020 CEBAMA Project. KIT Scientific Reports, v přípravě.
- DURO, L., GRIVÉ, M., GIFFAUT, E. (2012): ThermoChimie, the ANDRA thermodynamic database. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1475.
- EVANS N. D. M. (2008): Binding mechanisms of radionuclides to cement. Cement and Concrete Research 38, 543–553.
- GARCÍA-GUTIÉRREZ, M., CORMENZANA, J. L., MISSANA, T., MINGARRO, M., MOLINERO, J. (2006): Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. J. of Iberian Geology 32(1), 37–53.
- GIFFAUT E., GRIVÉ M., BLANC P., VIEILLARD P., COLÀS E., GAILHANOU H., GABOREAU S., MARTY N., MADÉ B., DURO L. (2014): Andra thermodynamic database for performance assessment: ThermoChimie. Applied Geochemistry, 49, 225–236.
- GLASSER F. P. (1989): Immobilization of Radwaste in Cement Based Matrices. DoE/RW/89.133, Aberdeen University, Scotland.
- GRIVÉ M., MONTOYA V., DURO L. (2008): Assessment of the concentration limits for radionuclides for Posiva. Working Report 2007-103, Posiva, 102 s.
- HAVLOVÁ, V., ČERVINKA, R., VEČERNÍK, P., BRÁZDA, L. (2016): Výběr reprezentativní cementové pórové vody. Pracovní dokument SÚRAO, Praha, 14 s.
- HAVLOVÁ V., KLAJMON M., ČERVINKA R., KOLOMÁ K., RUKAVIČKOVÁ L. (2017): Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin českého masivu. Výzkumná zpráva TZ 104/2017, SÚRAO, Praha, 74 s.
- HUGHES T.L., METHVEN C.M., JONES T.G.J., PELHAM S.E., FLETCHER P., HALL C. (1995): Determining cement composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Advanced Cement Based Materials, 2, 91–104.
- CHAIPANICH A., NOCHAIYA T. (2010): Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 99, 487–493.
- ISO 679:2009, Cement – Test Methods – Determination of strength.
- JAKOB, A. (2004): Matrix diffusion for performance assessment – experimental evidence, modelling assumptions and open issues. PSI Report Nr. 04-08.
- KHAN M.H., WARWICK P., EVANS N. (2006): Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. Chemosphere, 63, 1165–1169.
- KINNIBURGH, D.G., COOPER, D.M. (2018): PhreePlot (version 1). Dostupné na: <http://www.phreeplot.org>.
- KITTNEROVÁ J. (2015): Cementové materiály v bariérách úložišť radioaktivních odpadů. Bakalářská práce, Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT, Praha, 85 s.
- KITTNEROVÁ J. (2016): Sorpce stroncia na vybrané cementové materiály. Výzkumný úkol, Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT, Praha, 61 s.
- KITTNEROVÁ J. (2017): Sorpce radia na vybrané cementové materiály. Diplomová práce, Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT, Praha, 58 s.
- KOZEMPEL J., VLK M., MÁLKOVÁ E., BAJZÍKOVÁ A., BÁRTA J., SANTOS-OLIVEIRA R., MALTA ROSSI A. (2015): Prospective carriers of ²²³Ra for targeted alpha particle therapy. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 304, 443–447.
- LI K., PANG X. (2014): Sorption of radionuclides by cement-based barrier materials. Cement and Concrete Research, 65, 52–57.
- LOTTHENBACH, B., KULIK, D.A., MATSCHI, T., BALONIS, M., BAQUERIZO, L., DILNESA, B., MIRON, G.D., MYERS, R.J. (2019). Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

- Portland cements and alkali-activated materials. *Cement and Concrete Research*, 115, 472–506.
- MEC P., MURÍNOVÁ T., KUBEČKA K. (2013): Možnosti využití termické analýzy v oblasti stavebních materiálů. *Stavební obzor*, 02, 39–43.
- MORONI L.P., GLASSER F.P. (1995): Reactions between cement components and U(VI) oxide. *Waste Management*, 15, 243–354.
- PALÁGYI Š., ŠTAMBERK K. (2014): Transport parameters of I^- and IO_3^- determined in crushed granitic rock columns and groundwater system under dynamic flow conditions, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 302(1), p. 647–653.
- PARKHURST D.L., APPELO C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods.
- ŘP.18.03/R1 (2008): Požadavky na provedení a kontrolu úpravy a vyplňování ukládacích komor na ÚRAO Richard, řídicí postup – řízený dokument SÚRAO.
- SALAH S., WANG L. (2014): Speciation and solubility calculations for waste relevant radionuclides in Boom Clay. External report SCK•CEN-ER-198 (14/Ssa/P-16) - First Full Draft, 154 s.
- SKAGIUS K., NERETNIEKS I. (1986). Porosities and diffusivities of some non-sorbing species in crystalline rocks. *Water Resour. Res.* 22, 389–397.
- SLOVÁK Z., SLOVÁKOVÁ S. (1978): Optimierung der spektralphotometrischen Uran(VI)-Bestimmung mit Arsenazo III in starksauren Lösungen. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 292, 43–44.
- ŠTAMBERK K., PALÁGYI Š., VIDENSKÁ K., HAVLOVÁ V. (2014): Interaction of $^3H^+$ (as HTO) and $^{36}Cl^-$ (as $Na^{36}Cl$) with crushed granite and corresponding fracture infill material investigated in column experiments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 299, p. 1625–1633.
- TACHI Y., SHIBUTANI T., SATO H., YUI M. (2001): Experimental and modeling studies on sorption and diffusion of radium in bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47, 171–186.
- TITS J., FUJITA T., HARFOUCHE M., DÄHN R., TSUKAMOTO M., WIELAND E. (2014): Radionuclide uptake by calcium silicate hydrates: Case studies with Th(IV) and U(VI). PSI Bericht Nr. 14-03, Villingen, Switzerland, 103 s.
- TITS J., FUJITA T., TSUKAMOTO M., WIELAND E. (2008): Uranium(VI) uptake by synthetic calcium silicate hydrates. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 1107, 467–474.
- TITS J., IJIMA K., WIELAND E., KAMEI G. (2006a): The uptake of radium by calcium silicate hydrates and hardened cement paste. *Radiochimica Acta*, 94, 637–643.
- TITS J., WIELAND E., MÜLLER C.J., LANDESMAN C., BRADBURY M.H. (2006b): Strontium binding by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 78–87.
- TOUŠ M., HAVLOVÁ V., ČUBOVÁ K. (2018): Inventarizace RAO nepřijatelných do přípovrchových úložišť – Závěrečná zpráva číslo 230/2018, SÚRAO, Praha
- TOYOHARA M., KANEKO M., MITSUTSUKA N., FUJIHARA H., SAITO N., MURASE T (2002): Contribution to Understanding Iodine Sorption Mechanism onto Mixed Solid Alumina Cement and Calcium Compounds. *Journal of Nuclear Science and Technology* 39(9), 950–956.
- TRPKOŠOVÁ D., HUSTÁKOVÁ H. A KOLEKTIV (2018): Bezpečnostní rozbor dlouhodobé bezpečnosti hlubinného úložiště na lokalitě Kraví hora – závěrečná zpráva, Technická zpráva číslo 334/2018, SÚRAO / ÚJV Řež a. s., Praha, 218 s.

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 430/2019

- VAN LOON L. R., SOLER J. M, JAKOB A., BRADBURY M. H. (2003): Effect of confining pressure on the diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in a layered argillaceous rock (Opalinus Clay): diffusion perpendicular to the fabric. *Applied Geogemistry* 18, 1653-1662.
- VANDENHOVE H., GIL-GARCÍA C., RIGOL A., VIDAL M. (2009): New best estimates for radionuclide solid – liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, 697–703.
- VEČERNÍK P., DRTINOVÁ B., ADAM R., BABOROVÁ L., BRÁZDA L., FILIPSKÁ H., HAVLOVÁ V., KITTNEROVÁ J., KOZEMPEL J., PODOJIL A., VOPÁLKA D., ZAVADILOVÁ A. (2016a): Transportní vlastnosti cementových materiálů, Technická zpráva číslo 42/2016, SÚRAO/ ÚJV Řež, a. s., Praha, 103 s.
- VEČERNÍK P., DRTINOVÁ B., BRÁZDA L., HAVLOVÁ V., KITTNEROVÁ J., KOLOMÁ K., KOZEMPEL J., PODOJIL A., ROSENDORF T., VIŠŇÁK J., VOPÁLKA D. (2016b): Transportní vlastnosti cementových materiálů – průběžná zpráva II, Technická zpráva číslo 82/2016, SÚRAO/ ÚJV Řež, a. s., Praha, 75 s.
- VEČERNÍK, P., DRTINOVÁ, B., BARTA, J., BRÁZDA, L., HAVLOVÁ, V., KITTNEROVÁ, J., KOLOMÁ, K., ROSENDORF, T., VOPÁLKA, D. (2017): Transportní vlastnosti cementových materiálů. Průběžná výzkumná zpráva III. TZ 209/2017, SÚRAO/ÚJV Řež, a. s., Praha, 94 s.
- VEČERNÍK, P., DRTINOVÁ, B., BRÁZDA, L., HAVLOVÁ, V., KAŠPAR, V., KITTNEROVÁ, J., ŠUSTKOVÁ, E., VOPÁLKA, D. (2019a): Transportní vlastnosti cementových materiálů. Průběžná výzkumná zpráva IV. TZ 365/2019, SÚRAO/ÚJV Řež, a. s., Praha, 71 s.
- VEČERNÍK P., BRÁZDA L., HAVLOVÁ V., GALEKOVÁ E., HOFMANOVÁ E., KAŠPAR V. (2019b): Transportní vlastnosti cementových materiálů – průběžná zpráva IV, Technická zpráva číslo 428/2019, SÚRAO / ÚJV Řež, a. s., Praha, 46 s.
- WIELAND E., MACÉ N., DÄHN R., KUNZ D., TITS J. (2010): Macro- and micro-scale studies on U(VI) immobilization in hardened cement paste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, 793–800.
- WIELAND E., TITS J., KUNZ D., DÄHN R. (2008): Strontium uptake by cementitious materials. *Environmental Science and Technology*, 42, 403–409.
- YLMÉN R., JÄGLID U., PANAS I. (2014): Monitoring early hydration of cement by ex situ and in situ ATR-FTIR – a comparative study. *Journal of the American Ceramic Society*, 97, 3669–3675.
- ZAVADILOVÁ A., DRTINOVÁ B. (2015): The matrix influence on the determination of low uranium concentrations by laser induced fluorescence method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 304, 115–122.
- ZHANG Q., YE G. (2012): Dehydration kinetics of Portland cement paste at high temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 153–158.

Příloha 1
Příklad vstupního souboru pro modelování limitních rozpustností radionuklidů do PhreeqC

DATABASE C:\phreeqc\database\ThermoChimie_PHREEQC_Davies_electron_v9b0.dat

TITLE Solubility_limits

Project: TRANSPORT5

Solution 1 RPCW2

temp 25 # °C #settings: 15 / 25

pressure 1.0 #atm

water 1.0 #kgw

pH 12.4

units mol/L

Na 7.182e-04

K 5.375e-05

Ca 1.489e-02

Cl 9.314e-05

S(6) 2.187e-04

C(4) 1e-4 #settings: 0 / 1e-4 / 1e-5

pe -1.69 # Eh = -100 mV

#comment:(-100mV: 25°C: -1.69; 15°C: -1.75 // +200mV: 25°C: 3.38; 15°C: 3.50)

redox pe # Default.

#RN c_init Limiting phase SI

U 1.0E-5 UO2.67(s) 0.0

#varianty: UO4Ca(cr) CaU2O7:3H2O(cr) Clarkeite U2O7Na2(s) UO2.67(s) UO2.25(s)

Ra 1.0E-5 Ra(SO4)(s) 0.0

Sr 1.0E-5 Strontianite 0.0 #varianty: Celestite; Strontianite

Ca 1.0E-5 Calcite 0.0 # varianty: Calcite #Portlandite

Co 1.0E-5 Co(OH)2(s,rose1) 0.0

Cs 1.0E-5 Cs2(SO4)(s) 0.0

Ni 1.0E-5 Ni(OH)2(s) 0.0

KNOBS

-iterations 10000

END

Příloha 2

Příklad vstupního souboru pro tvorbu E_h -pH diagramu v PhreePlot

SPECIATION

```

jobTitle          "Uranium redox and speciation"
  Database         "ThermoChimie_PHREEQC_Davies_electron_v9b0.dat"
  calculationType  "ht1"
  calculationMethod 1
  mainSpecies      "U"
  xmin             10
  xmax             13
  ymin             -80.0
  ymax             0.0
loopmin -16
loopmax -1
loopint 1
looplogvar 1

```

CHEMISTRY

```
include 'ht1.inc'
```

SOLUTION 1

```

temp 25
units mol/l
U <loop>
Na 7.182e-4
K 5.375e-5
Ca 1.489e-2
Cl 9.314e-5
S(6) 2.187e-04

```

```
END
```


```
USE solution 1
```

EQUILIBRIUM_PHASES 1

```

Fix_H+ -<x_axis> Ca(OH)2 10
-force_equality true
O2(g) <y_axis> 0.1
#CO2(g) -3.39 1.0
UO4Ca(cr)      0 0
CaU2O7:3H2O(cr) 0 0
UO2.25(s)      0 0
UO2.34(beta) 0
UO2.67(s)      0 0
UO2:2H2O(am)  0 0
Uraninite      0 0

```

 SÚRAO	Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		<i>SÚRAO TZ 430/2019</i>

END

NAŠE BEZPEČNÁ BUDOUCNOST



SÚRAO

Správa úložišť radioaktivních odpadů

Dlážděná 6, 110 00 Praha 1

Tel.: 221 421 511, E-mail: info@surao.cz

www.surao.cz