

Technická zpráva číslo 104/2017

**MIGRAČNÍ PROCESY
RADIONUKLIDŮ V PROSTŘEDÍ
KRYSTALICKÝCH HORNIN A
MIGRAČNÍ PARAMETRY
HORNIN ČESKÉHO MASIVU**

Václava Havlová
a kolektiv

ÚJV Řež, a.s.

Praha, listopad 2016

MIGRAČNÍ PROCESY RADIONUKLIDŮ V PROSTŘEDÍ KRYSTALICKÝCH HORNIN A MIGRAČNÍ PARAMETRY HORNIN ČESKÉHO MASIVU

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s.¹, ČGS²

Autoři: Martin Klajmon¹, Radek Červinka¹, Václava Havlová¹, Kateřina Kolomá¹, Lenka Rukavičková²

Obsah

Obsah	4
1 Úvod	14
2 Základní vlastnosti vod v horninovém masivu granitických hornin	16
3 Základní soubor relevantních radionuklidů	18
4 Rozpustnost radionuklidů v podzemní vodě	19
4.1 Výpočetní určení rozpustností radionuklidů	19
4.1.1 Úvod do problematiky	19
4.1.2 Použité výpočetní programy a termodynamické databáze.....	20
4.1.3 Geochemické podmínky a vlastnosti systému	21
4.1.4 Metodika výpočtu rozpustností v programu PHREEQC.....	22
4.2 Rozpustnost a speciace radionuklidů v podzemní vodě SGW2	22
4.2.1 Rozpustnost a speciace aktivačních produktů	23
4.2.1.1 Be	23
4.2.1.2 C	23
4.2.1.3 Cl	24
4.2.1.4 Ni	25
4.2.1.5 Zr	25
4.2.1.6 Mo.....	26
4.2.1.7 Nb	27
4.2.1.8 Ag	28
4.2.1.9 Ho	29
4.2.2 Rozpustnost a speciace štěpných produktů	29
4.2.2.1 Se	29
4.2.2.2 Sr	31
4.2.2.3 Tc.....	31
4.2.2.4 Pd	32
4.2.2.5 Sn	33
4.2.2.6 I.....	34
4.2.2.7 Cs	35

Dlážděná 6 | 110 00 Praha 1 | ČR

tel.: +420 221 421 511 | fax: +420 221 421 544 | e-mail: info@suro.cz | www.suro.cz

IČ: 66000769 | Bankovní spojení: ČNB Praha 1, č. ú. 35-64726011/0710

Tato zpráva je výhradně majetkem SÚRAO a její šíření bez vědomí majitele je zakázáno.

Správa úložišť radioaktivních odpadů byla zřízena k 1. 6. 1997 Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR jako státní organizace na základě atomového zákona (§ 26 zákona č. 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření). Od roku 2000 je SÚRAO ve smyslu § 51 zákona č. 219/2000 Sb. organizační složkou státu.

4.2.2.8	Sm	35
4.2.3	Rozpustnost a speciace aktinidů	36
4.2.3.1	Th.....	36
4.2.3.2	Pa	37
4.2.3.3	U	37
4.2.3.4	Np	39
4.2.3.5	Pu	39
4.2.3.6	Am	40
4.2.3.7	Cm.....	41
4.3	Vliv Eh na rozpustnost radionuklidů: citlivostní analýza	43
4.4	Srovnání s výsledky zahraničních studií	44
4.5	Závěr.....	47
5	Literatura	48
	Příloha 1 – Kód vstupního souboru programu PHREEQC pro výpočet rozpustností radionuklidů.....	51
	Příloha 2 – Soubor všech Eh-pH diagramů studovaných radionuklidů.....	53

Dlážděná 6 | 110 00 Praha 1 | ČR

tel.: +420 221 421 511 | fax: +420 221 421 544 | e-mail: info@suro.cz | www.suro.cz

IČ: 66000769 | Bankovní spojení: ČNB Praha 1, č. ú. 35-64726011/0710

Tato zpráva je výhradně majetkem SÚRAO a její šíření bez vědomí majitele je zakázáno.

Správa úložišť radioaktivních odpadů byla zřízena k 1. 6. 1997 Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR jako státní organizace na základě atomového zákona (§ 26 zákona č. 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření). Od roku 2000 je SÚRAO ve smyslu § 51 zákona č. 219/2000 Sb. organizační složkou státu.

Seznam obrázků:

Obr. 1: Eh-pH diagramy Be ve vodě SGW2 při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.	23
Obr. 2: Eh-pH diagramy C ve vodě SGW2 při aktivitě $[HCO_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	24
Obr. 3: Eh-pH diagramy Cl ve vodě SGW2 při aktivitě $[Cl^-] = 8,6 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	24
Obr. 4: Eh-pH diagramy Ni ve vodě SGW2 při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $NiCO_3(cr)$	25
Obr. 5: Eh-pH diagramy Zr ve vodě SGW2: a) převládající specie při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) převládající specie při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-5}$, c) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ se zobrazenými pevnými fázemi, d) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačen $ZrO_2(monoclinic)$	26
Obr. 6: Eh-pH diagramy Mo ve vodě SGW2 při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	27
Obr. 7: Eh-pH diagramy Nb ve vodě SGW2 při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	27
Obr. 8: Eh-pH diagramy Ag ve vodě SGW2 při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačeno $Ag(cr)$ a také sulfidický minerál Acanthite (Ag_2S).	28
Obr. 9: Eh-pH diagramy Se ve vodě SGW2 při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $Se(trigonal)$, d) s pevnými fázemi ve vodě SGW2 doplněné železem o koncentraci 1 mg l^{-1}	30
Obr. 10: Eh-pH diagramy Sr ve vodě SGW2 při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.	31
Obr. 11: Eh-pH diagramy Tc ve vodě SGW2 při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak fáze $TcO_2(cr)$ a $Tc(cr)$ potlačeny.	32
Obr. 12: Eh-pH diagramy Pd ve vodě SGW2 při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze $Pd(cr)$, $PdO(s)$ a $PdS(s)$	33
Obr. 13: Eh-pH diagramy Sn ve vodě SGW2 při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$, a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál Cassiterite(tetragonal).	34
Obr. 14: Eh-pH diagram jodu v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$	34

Dlážděná 6 | 110 00 Praha 1 | ČR

tel.: +420 221 421 511 | fax: +420 221 421 544 | e-mail: info@sura0.cz | www.sura0.cz

IČ: 66000769 | Bankovní spojení: ČNB Praha 1, č. ú. 35-64726011/0710

Tato zpráva je výhradně majetkem SÚRAO a její šíření bez vědomí majitele je zakázáno.

Správa úložišť radioaktivních odpadů byla zřízena k 1. 6. 1997 Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR jako státní organizace na základě atomového zákona (§ 26 zákona č. 18/1997 Sb. o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření). Od roku 2000 je SÚRAO ve smyslu § 51 zákona č. 219/2000 Sb. organizační složkou státu.

Obr. 15: Eh-pH diagram Cs v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$	35
Obr. 16: Eh-pH diagramy Sm ve vodě SGW2 při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	35
Obr. 17: Eh-pH diagramy Th ve vodě SGW2 při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $ThO_2(cr)$	36
Obr. 18: Eh-pH diagramy Pa ve vodě SGW2 při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.....	37
Obr. 19: Eh-pH diagramy U ve vodě SGW2 při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $UO_2(cr)$	38
Obr. 20: Eh-pH diagramy Np ve vodě SGW2 při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $NpO_2(cr)$	39
Obr. 21: Eh-pH diagramy Pu ve vodě SGW2 při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $PuO_2(cr)$	40
Obr. 22: Eh-pH diagramy Am ve vodě SGW2 při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $AmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$	41
Obr. 23: Eh-pH diagramy Cm ve vodě SGW2 při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $CmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$	42
Obr. 24: Eh-pH diagramy Be v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.	53
Obr. 25: Eh-pH diagramy C v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[HCO_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (tato aktivita odpovídá koncentraci HCO_3^- ve vodě SGW2, tj. 168,7 mg l ⁻¹): a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.	54
Obr. 26: Eh-pH diagramy Cl v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[Cl^-] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ (tato aktivita odpovídá koncentraci Cl^- ve vodě SGW2, tj. 3,3 mg l ⁻¹): a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.....	54
Obr. 27: Eh-pH diagramy Ni v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $NiCO_3(cr)$	55
Obr. 28: Eh-pH diagramy Zr v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $ZrO_2(monoclinic)$	56

- Obr. 29: Eh-pH diagramy Mo v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.57
- Obr. 30: Eh-pH diagramy Nb v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.58
- Obr. 31: Eh-pH diagramy Ag v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Ag(cr) a Acanthite.59
- Obr. 32: Eh-pH diagramy Se v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze Se(trigonal), h) s pevnými fázemi ve vodě SGW2 doplněné o Fe o koncentraci 1 mg l^{-1}60
- Obr. 33: Eh-pH diagramy Sr v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.61
- Obr. 34: Eh-pH diagramy Tc v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Tc(cr) a $TcO_2(cr)$62
- Obr. 35: Eh-pH diagramy Pd v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Pd(cr), PdO(s) a PdS(s)...63
- Obr. 36: Eh-pH diagramy Sn v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze Cassiterite(tetragonal).64
- Obr. 37: Eh-pH diagramy I v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.....65
- Obr. 38: Eh-pH diagramy Cs v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi. Při aktivitách $[Cs] = 1 \cdot 10^{-5}$ a $[Cs] = 1 \cdot 10^{-3}$ mají diagramy totožnou podobu jako při $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$, a proto zde nejsou vyobrazeny.....66
- Obr. 39: Eh-pH diagramy Sm v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sm] =$

1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Sm] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Sm] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi.	67
Obr. 40: Eh-pH diagramy Th v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [Th] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze ThO ₂ (cr).....	68
Obr. 41: Eh-pH diagramy Pa v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Pa] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi.	69
Obr. 42: Eh-pH diagramy U v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [U] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál UO ₂ (cr).....	70
Obr. 43: Eh-pH diagramy Np v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [Np] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze NpO ₂ (cr).....	71
Obr. 44: Eh-pH diagramy Pu v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [Pu] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze PuO ₂ (cr).	72
Obr. 45: Eh-pH diagramy Am v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [Am] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze AmCO ₃ OH·0.5H ₂ O(cr).....	73
Obr. 46: Eh-pH diagramy Cm v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻⁷ , b) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻⁷ s pevnými fázemi, c) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻⁵ , d) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, e) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻³ , f) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻³ s pevnými fázemi, g) při aktivitě [Cm] = 1·10 ⁻⁵ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze CmCO ₃ OH·0.5H ₂ O(cr).....	74

Seznam tabulek:

Tab. 1: Navržené chemické složení podzemní vody SGW2 a SGW3 na základě reálných analýz podzemních vod z PVP Bukov a dolu Rožná.	16
Tab. 2: Soubor relevantních radionuklidů pro hodnocení bezpečnosti HÚ (SÚRAO).	18
Tab. 3: Navržené chemické složení a další vlastnosti referenční podzemní vody SGW2.	21
Tab. 4: Speciace Ho a saturační indexy (SI) jeho nejrelevantnějších minerálů při třech aktivitách Ho.	29
Tab. 5: Rozpustnosti různých pevných fází uranu ve vodě SGW2.	38
Tab. 6: Vliv Eh na rozpustnost vybraných redox senzitivních prvků.	44
Tab. 7: Složení a další vlastnosti podzemních vod vybraných pro účely srovnání rozpustností studovaných radionuklidů. Koncentrace látek jsou uvedeny v jednotkách mg l^{-1} , které byly přepočítány z molarit uvedených v originálních zdrojích.	45
Tab. 8: Srovnání rozpustností určených v této práci s výsledky zahraničních studií.	46

Seznam textových příloh:

Příloha 1 – Kód vstupního souboru programu PHREEQC pro výpočet rozpustností radionuklidů

Příloha 2 – Soubor všech Eh-pH diagramů studovaných radionuklidů

Seznam elektronických příloh:

Bez elektronických příloh.

Seznam použitých zkratk:


ČGS	Česká geologická služba
ČR	Česká republika
HÚ	Hlubinné úložiště
NAGRA	National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste (Švýcarsko)
SW	Software
SKB	Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Company
RAO	Radioaktivní odpad
TDS	Celková salinita
UOS	Ukládací obalový soubor
VAO	Vysoce aktivní odpady
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
ZL	Zadávací list

Abstrakt

V této zprávě byly na základě rovnovážných termodynamických výpočtů určeny rozpustnostní limity 24 vybraných relevantních radionuklidů v podzemní vodě SGW2 (Bukov) při teplotě 25 °C. Výpočty byly provedeny v geochemickém programu PHREEQC, verze 3. Pro rozpustnosti většiny studovaných radionuklidů byla aplikována termodynamická databáze MOLDATA. Rozpustnosti radionuklidů jsou vztaženy vůči limitujícím pevným fázím, které byly určeny pomocí Eh-pH diagramů stability vytvořených v prostředí programu The Geochemist's Workbench®. Tyto diagramy informují také o převládajících formách (speciích) radionuklidů v uvažované podzemní vodě za různých podmínek. Získané rozpustnostní limity radionuklidů byly porovnány s výsledky vybraných zahraničních studií zabývajících se stejnou problematikou. V rámci práce byla také provedena studie citlivosti rozpustnosti 5 vybraných radionuklidů na hodnotě redoxního potenciálu (Eh) podzemní vody SGW2.

Klíčová slova

úložiště, radioaktivní odpady, radionuklidy, rozpustnosti, podzemní voda, PHREEQC, geochemické modelování, hodnocení bezpečnosti


 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

Summary

Within this report, solubility limits of 24 relevant radionuclides in groundwater SGW2 (Bukov) at 25 °C were determined on the basis of equilibrium thermodynamic calculations with geochemical program PHREEQC version 3. The thermodynamic database MOLDATA was utilized for most of the studied radionuclides. The solubility limiting solid phases for radionuclides were identified using Eh-pH stability diagrams that were created in the Geochemist's Workbench[®] software. These diagrams provide also information on predominant species of radionuclides in the considered groundwater at various conditions. The obtained radionuclide solubility limits were compared to the results of selected similar studies from the literature. A sensitivity analysis studying the redox-potential (Eh) dependence of solubility of 5 selected radionuclides was also performed within the work.

Keywords

repository, radioactive waste, radionuclides, solubilities, groundwater, PHREEQC, geochemical modeling, safety assessment

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

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, a společnostmi Arcadis CZ a. s., PROGEO, s.r.o. a 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 HÚ;
- (ii) Chování ukládacích obalových souborů (UOS) VJP a RAO v prostředí HÚ;
- (iii) Chování tlumicích, výplňových a dalších konstrukčních materiálů v prostředí HÚ;
- (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 plnění dílčího projektu "Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes horninové prostředí" (oblast Transport radionuklidů z úložiště) je získat vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes horninové prostředí pro podporu pracovníků Objednatele v souladu s výše uvedenou oblastí (vi) Transport radionuklidů z úložiště.

Předmětem řešení tohoto dílčího projektu je:

- Shrnutí a analýza transportních procesů, modelů a výpočetních kódů pro určení transportních cest a hodnocení transportu radionuklidů přes horninové prostředí.
- Výběr vhodných procesních modelů pro popis transportu radionuklidů v krystalinickém prostředí a určení transportních cest na kandidátních lokalitách v návaznosti na přípravu 3D strukturně-geologických a hydrogeologických modelů v dílčích projektech, aktualizace analýz zahraničních poznatků a určení transportních cest pro vybrané lokality podle požadavků SÚRAO.
- Shrnutí a aktualizace odhadu transportních parametrů horninových prostředí pro vybrané lokality podle požadavků Objednatele ve formě databáze parametrů včetně odhadu jejich nejistot na základě analýzy dosavadních poznatků dosažených při přípravě HÚ v ČR a aktualizace analýz zahraničních poznatků.
- Ověření vybraných modelů a implementace výpočetních kódů pro určení transportních cest v potenciálních lokalitách.
- Ověření a srovnání transportních charakteristik dostupných vzorků z různých horninových prostředí uvažovaných pro HÚ v ČR.

Celková náplň projektu, tj. shromáždění, vyhodnocení a případně výpočet hodnot transportních parametrů radionuklidů pro podmínky horninových masivů ČR potenciálně

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

uvažovaných pro umístění HÚ, je pro svou rozsáhlost realizována v několika dílčích zprávách. Koncept těchto dílčích zpráv popisujících odhad transportních parametrů je následující:

- Zpráva 1a – Výpočet rozpustnosti radionuklidů v podmínkách podzemních vod Českého masivu
- Zpráva 1b – **Odhad hodnot transportních charakteristik krystalinických hornin Českého masivu**

Tato dílčí zpráva „Výpočet rozpustnosti radionuklidů v podmínkách podzemních vod Českého masivu“ se zabývá výpočetním určením specií a rozpustností radionuklidů, relevantních pro hodnocení bezpečnosti HÚ v ČR v podmínkách složení podzemních vod granitických masivů v ČR v přibližné hloubce 600 m. Tyto rozpustnosti, odhadnuté na základě rovnovážně termodynamických výpočtů, tedy odpovídají poli vzdálených interakcí (geologickému prostředí).

Dílčí zpráva "**Odhad hodnot transportních charakteristik krystalinických hornin Českého masivu**" se zaměřuje na shrnutí a aktualizace hodnot transportních parametrů horninových prostředí pro vybrané lokality včetně odhadu jejich nejistot, a to na základě analýzy dosavadních poznatků dosažených při přípravě HÚ v ČR a aktualizace analýz zahraničních poznatků.

2 Základní vlastnosti vod v horninovém masivu granitických hornin

Znalost složení podzemní vody je elementárním vstupem pro mnoho oblastí vyhodnocení bezpečnosti HÚ. Základní vlastnosti vod granitických masivů a potenciálních lokalit byly vyhodnoceny ve zprávách Havlová et al. (2015) a Červinka a Gondolli (2016). Komplexní zhodnocení a přehled složení podzemních vod Českého masivu provedla Rukavičková et al. (2009). Chemickým složením podzemních vod na konkrétních potenciálních lokalitách pro HÚ se pak zabývala Havlová et al. (2015). Z uvedených prací plyne, že pro podzemní vody z potenciálních lokalit pro HÚ je dominantní složení Ca-Mg-HCO₃.

Na základě odborné diskuse byly pro další experimentální a modelovací práce zvoleny dvě základní referenční podzemní vody – SGW2 a SGW3, jejichž stručný popis a složení jsou uvedeny níže (Červinka a Gondolli 2016). Chemická složení těchto vod byla navržena na základě analýz podzemních vod z PVP Bukov a dolu Rožná, které se nacházejí v blízkosti lokality Kraví hora. Pro účely výpočtu specií a rozpustností radionuklidů v této dílčí zprávě byla uvažována pouze podzemní voda SGW2.

SGW2 – vychází z analýz podzemní vody na podzemním výzkumném pracovišti Bukov (PVP Bukov, jižní křídlo uranového dolu Rožná, 12p. cca 600 m pod povrchem). Svým složením reprezentuje mělký oběh podzemních vod v puklinovém prostředí krystalických hornin Českého masivu a je typu Ca-HCO₃ (Červinka a Gondolli 2016). Tato voda je generickým zástupcem průměrného složení podzemní vody z PVP Bukov (hloubka 600 m). **SGW3** – vychází z analýz podzemní vody na dole Rožná (22-24p. cca 1000 m pod povrchem). Svým složením reprezentuje hluboký oběh podzemních vod v puklinovém prostředí krystalických hornin Českého masivu, typ Na-HCO₃ (Červinka a Gondolli 2016).

Tab. 1: Navržené chemické složení podzemní vody SGW2 a SGW3 na základě reálných analýz podzemních vod z PVP Bukov a dolu Rožná.


	mg/l									meq/l			
	pH	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	TYP	Kat.	An.	Bilance
SGW2	8,2	16,5	2,1	34,6	8,3	-	3,3	21,0	168,7	Ca-HCO ₃	3,18	3,32	-2,10 %
SGW3	9,2	89,4	0,7	1,3	0,1	9,9	18,7	10,5	163,5	Na-HCO ₃	3,98	3,95	0,40 %

Poznámka: u SGW2 je možné rozdíly bilance kompenzovat snížením koncentrace síranů, u SGW3 snížením koncentrace sodíku

Hodnota oxidačně redukčního potenciálu (Eh) je jedním z jejích nejdůležitějších parametrů podzemní vody. Eh systému ovlivňuje oxidační stav některých radionuklidů (např. Se, U, Np, Tc), jejich specií a v konečném důsledku i výslednou hodnotu rozpustnosti.

In situ hodnota Eh podzemní vody na potenciálních lokalitách není známa. Oxidačně redukční zonálnost je výrazně ovlivňována rozpuštěným O₂, H₂S a CH₄, biologickou oxidací sulfidů a organické hmoty a koexistencí vody s dvojicemi minerálů tvořených např. limonitem (Fe(OH)₃) a sideritem (Fe(CO₃)), nebo hematitem (Fe₂O₃) a magnetitem (Fe₃O₄) (Pačes 1983). Ani informace o přítomnosti těchto složek na lokalitách nejsou známy do větších detailů-

Optimální složení vody z hlediska migrace a interakce v poli vzdálených interakcí nelze přesně definovat. Hlavním předpokladem je, aby pH vody bylo vyšší než 6,5 a nižší než 9,5.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

Mimo tyto limity se výrazně zvyšuje rozpustnost většiny hydroxidů a oxidů potenciálně toxických kovů (Pačes ed. 2012). Hodnota oxidačně redukčního potenciálu Eh by měla být v oblasti hlubinné oxidačně-redukční zóny, jak ji definoval Sato (1960). Tato zóna je charakterizována hodnotami pH a Eh, které se pohybují mezi rovnovážným pH a Eh dvojice hydroxid železitý/siderit a rovnovážným pH a Eh dvojice hematit/magnetit (Pačes, 1972, 1983). Tyto hodnoty jsou dány rovnovážnými rovnicemi (Eh [V]):

Rovnováha $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{FeCO}_3$: Eh = 0,407–0,059 pH

Rovnováha $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$: Eh = 0,221–0,059 pH


Následně na základě studia složení podzemních vod Českého masivu v práci Pačes T. (ed., 2012) byla za optimální rozpětí hodnot pro HÚ navržena hodnota Eh +400 až –100 mV (pH 7–8; koncentrace v mg/l v rozmezí Na 70–145, K 0,5–11, Ca 3,5–25, Mg 0,5–6, Cl 7–12, HCO₃ 100–400, SO₄ 15–20, celková mineralizace (TDS) 250–600 mg/l).

Vycházejí z těchto poznatků po konzultaci s pracovníky NAGRA se zkušenostmi z *in situ* měření Eh v podzemní laboratoři Grimsel a po konzultaci se SÚRAO byla následně pro účely výpočtů rozpustností radionuklidů v rámci tohoto projektu pro podzemní vodu SGW2 zvolena hodnota Eh = –100 mV, která se pohybuje uprostřed intervalu hodnot naměřených při dlouhodobých měřeních ve vrtech v granitickém masivu. Tato hodnota je zcela v souladu s výše uvedeným rozmezím hodnot Eh, uvažovaným pro podzemní vody Českého masivu (Pačes et al. 2009; Pačes ed. 2012). Zvolenou hodnotu potvrzuje ještě např. Pačes ve svých starších pracích (Pačes 1969, 1983), kde pro granitické vody pod posledním 12. patrem štoly Svornost hodnoty Eh klesají pod 0 mV (dle práce více než 600 m pod povrchem).

Nižší hodnoty Eh podzemních vod, odpovídající redukčnímu prostředí, jsou také uvažovány v zahraničních studiích, zabývajících se rozpustnostmi radionuklidů. Například v práci Duro et al. (2006) je pro referenční podzemní granitickou vodu Forsmark (Švédsko, SKB) použita na základě *in situ* měření hodnota Eh –143 mV, pro vodu salinní potom –314 mV. Wersin et al. (2014) uvažují ve studii finské Posivy Eh referenční podzemní salinní vody –222 mV a brakické vody –198 mV. Duro et al. (2010) pak pro výpočty rozpustností radionuklidů v podzemní vodě, odpovídající krystalinickým horninám, uvažuje hodnotu Eh = –194 mV.

Je však nutno připomenout, že je nutno mít jistotu, zda uváděné hodnoty jsou přepočteny ke standardní vodíkové elektrodě, neboť se často setáváme s tím, že jsou data dodávána např. vztažena k referenční argentchloridové elektrodě.

Detailněji se definici podmínek v systému uvažovaném pro výpočty věnuje kapitola 4.1.3.


 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

3 Základní soubor relevantních radionuklidů

Základní soubor relevantní radionuklidů vychází ze zadání Objednatele (SÚRAO) a z předchozích prací jako je např. Aktualizace referenčního projektu (2011). Relevantní radionuklidy jsou shrnuty v Tab. 2.

Tab. 2: Soubor relevantních radionuklidů pro hodnocení bezpečnosti HÚ (SÚRAO).

Aktivační produkty	Aktinidy	Štěpné produkty
Be-10	Th-229 Th-230 Th-232	Se-79
C-14	Pa-231	Sr-90
Cl-36	U-233 U-234 U-235 U-236 U-238	Zr-93
Ca-41	Np-237	Tc-99
Ni-59	Pu-238 Pu-239 Pu-240 Pu-242	Pd-107
Ni-63	Am-241 Am-242m Am-243	Sn-126
Zr-93	Cm-244 Cm-245 Cm-246	I-129
Mo-93		Cs-135
Nb-94		Cs-137
Ag-108m		Sm-151
Ho-166m		

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

4 Rozpustnost radionuklidů v podzemní vodě

V rámci této části projektu byly na základě rovnovážných termodynamických výpočtů určeny rozpustnostní limity prvků odpovídajících vybraným relevantním radionuklidům uvedeným v Tab. 2 v referenční podzemní vodě SGW2 (Červinka a Gondolli 2016) při teplotě 25 °C. Znalost rozpustností jakožto limitujícího faktoru je nutná pro zhodnocení migrace kritických radionuklidů do blízkého i vzdáleného pole interakcí.


4.1 Výpočetní určení rozpustností radionuklidů

4.1.1 Úvod do problematiky

Konceptuální model pro určení rozpustnosti radionuklidů lze popsat následovně: Po selhání izolační funkce ukládacího obalového souboru (UOS) se podzemní voda dostane do kontaktu s palivovou maticí, ze které se do vody budou uvolňovat radionuklidy. Ty následně difundují materiálem bentonitové tlumící bariéry směrem k horninovému prostředí, kde se dostávají do kontaktu s podzemní vodou o složení, jež odpovídá danému horninovému masivu. Koncentrace daného radionuklidu v této podzemní vodě potom může dosáhnout hodnoty odpovídající stavu nasycení vůči určitému minerálu, který se následně začne srážet a tím bude daný radionuklid imobilizovat ve své chemické struktuře. Stav nasycení tedy odpovídá nejvyšší dosažitelné koncentraci (limitní rozpustnosti) daného radionuklidu a lze jej za daných podmínek (teplota systému, pH, Eh a složení podzemní vody) výpočetně určit pomocí nástrojů rovnovážné termodynamiky (Duro et al. 2006; Vaitkevičiene et al. 2009).

Metodika určení rozpustnosti každého radionuklidu sestává z následujících kroků (např. Duro et al. 2006):

1. **Konstrukce Eh-pH diagramů.** Tyto diagramy predominance informují o speciaci sledovaného radionuklidu v podzemní vodě a mapují oblasti termodynamické stability pevných fází, které daný radionuklid obsahují ve své chemické struktuře.
2. **Identifikace pevné fáze limitující rozpustnost radionuklidu.** Na základě Eh-pH diagramů z předešlého kroku a případně dalších termodynamických výpočtů se expertním posouzením vybere pevná fáze, která svým srážením bude limitovat koncentraci radionuklidu. Tato limitující pevná fáze nemusí být tou termodynamicky nejstabilnější, naopak jako limitující se často volí metastabilní, tzv. kineticky preferovaná fáze, jejíž nukleační a srážecí rychlost je relativně vůči ostatním fázím vyšší. Kineticky preferované jsou obvykle méně krystalické či amorfní pevné látky, jejichž srážení lze v systémech velmi pravděpodobně očekávat. Méně krystalické metastabilní fáze mají také obvykle vyšší rozpustnosti – vypočtené hodnoty limitních koncentrací lze tím pádem považovat za pesimistické odhady. Expertní výběr finální limitující fáze vychází z mnoha zdrojů, např. z výsledků laboratorních experimentů nebo studia přírodních systémů (Duro et al. 2006).
3. **Výpočet limitní koncentrace radionuklidu** na bázi ekvibrace odpovídající vybrané limitující pevné fáze s podzemní vodou o daných vlastnostech a složení.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

Uvedený metodický postup byl aplikován v mnoha rozsáhlých studiích zaměřených na výpočetní stanovení rozpustnosti radionuklidů provedených např. pro švédskou společnost SKB (Bruno et al. 1997; Duro et al. 2006; Grivé et al. 2010a), finskou Posivu (Grivé et al. 2008; Wersin et al. 2014), kanadskou NWMO (Duro et al. 2010) nebo belgickou SCK·CEN (Salah a Wang 2014) a byl také detailně recenzován v nedávné práci Bennetta (2014) pro Swedish Radiation Safety Authority (SSM). Z uvedených zahraničních reportů se v této práci přirozeně vycházelo a čerpalo; byla přijata metodika i výpočetní postupy a mnoho jejich aspektů, které jsou v dalším textu popsány detailněji. Uvedené studie také obsahují doporučené pevné fáze limitující rozpustnost radionuklidů, které se napříč reporty příliš neliší. V této práci tak mohla být prošetřena jejich platnost i pro podmínky referenční podzemní vody SGW2.

4.1.2 Použité výpočetní programy a termodynamické databáze

Pro konstrukci Eh-pH diagramů byl použit komerční software The Geochemist's Workbench® Release 10.0 (Bethke a Yeakel 2015), modul Act2 (dále jen GWB), který disponuje uživatelsky přívětivým prostředím pro tvorbu nejen tohoto typu aktivních diagramů. Výpočty rozpustností radionuklidů byly provedeny v geochemickém programu PHREEQC, verze 3 (Parkhurst a Appelo 2013), což je volně šiřitelný a široce využívaný program vyvinutý Americkou geologickou službou (USGS). PHREEQC dovoluje provádět například výpočty speciace, saturačních indexů a především reakčního rovnovážného i kinetického modelování. Reálné chování roztoku bylo v programu PHREEQC s ohledem na možnosti databází termodynamických dat použitých v této práci (viz další text) popsáno pomocí tzv. Daviesovy rovnice pro aktivní koeficienty iontů (Parkhurst a Appelo 2013), která je platná až do iontové síly (I) přibližně $0,5 \text{ mol l}^{-1}$.

Pro geochemické modelování úloh spjatých s problematikou hlubinného ukládání radioaktivního odpadu bylo navrženo mnoho termodynamických databází, za všechny lze uvést např. databázi Andra Thermo-Chimie (Giffaut et al. 2014), PSI/Nagra (Thoenen et al. 2014) nebo JAEA-TDB (Kitamura et al. 2014). Ne každá taková databáze je ovšem dostupná v datových formátech dovolujících její využití v různých výpočetních softwarech. Jelikož byly v této práci použity dva výpočetní programy (GWB a PHREEQC), bylo z důvodu konzistence výpočtů zapotřebí vybrat takovou databázi termodynamických dat, která by byla dostupná ve formátech kompatibilních s oběma programy. Tyto požadavky splňuje databáze MOLDATA vyvinutá v SCK·CEN (Wang et al. 2011, Salah a Wang 2014). Jedná se o velmi rozsáhlou a vnitřně konzistentní databázi, do které byla začleněna data z mnoha jiných osvědčených sbírek (LLNL, Andra Thermo-Chimie, PSI/Nagra nebo NEA-TDB). Jelikož je databáze MOLDATA stále ještě ve fázi testování (použitá verze nese označení MOLDATA_R2.1_PhreeQC_2014-02.dat), není volně dostupná a pro potřeby této práce nám byla na základě personální komunikace laskavě poskytnuta Dr. Soniou Salah ze SCK·CEN.

Jelikož databáze MOLDATA neobsahuje studovaný prvek curium (Cm), byla pro konstrukci jeho Eh-pH diagramů a výpočty rozpustností použita japonská databáze JAEA-TDB, verze 140331c0.tdb (Kitamura et al. 2014; <https://migrationdb.jaea.go.jp>). Databáze JAEA-TDB nebo Andra Thermo-Chimie byly aplikovány jako alternativní také v případech, kdy výpočty s databází MOLDATA nevedly ke spolehlivým výsledkům.

4.1.3 Geochemické podmínky a vlastnosti systému

Teplota systému

Veškeré výpočty byly provedeny při teplotě 25 °C, ačkoliv v reálném geologickém prostředí hlubinného úložiště lze očekávat teploty okolo 15 °C, a to vzhledem ke geotermickému gradientu přibližně 30 °C km⁻¹ (teploty okolo 15 °C byly rovněž naměřeny při odběru podzemních vod na lokalitě Bukov v hloubkách uvažovaných pro HÚ). Teplota 25 °C byla zvolena z toho důvodu, že rovnovážné konstanty (potažmo součiny rozpustnosti) chemických reakcí jsou v termodynamických databázích obvykle vztaženy ke standardní teplotě 25 °C a reakční entalpie, potřebné pro přepočtení rovnovážných konstant na jinou teplotu, nemusí být pro všechny reakce dostupné (Grivé et al. 2008). Tato skutečnost je zvláště nepříjemná v případě chemických reakcí látek obsahujících studované radionuklidy. Volba referenční teploty 25 °C je běžnou praxí ve studiích zaměřených na modelování rozpustností radionuklidů (např. Berner 2002; Duro et al. 2010; Grivé et al. 2010b; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014). Podle Grivé et al. (2008) nebo Salah a Wang (2014) se na intervalu 15–25 °C neočekávají významné rozdíly v hodnotách vypočítaných rozpustností s ohledem na konkrétní zvolenou teplotu.

Chemické složení podzemní vody

Chemické složení granitické podzemní vody SGW2 bylo navrženo na základě reálných analýz podzemních vod z PVP Bukov a dolu Rožná a je uvedeno v Tab. 3 (Červinka a Gondolli 2016). Voda SGW2 je typu Ca-HCO₃. Její iontová síla byla v programu PHREEQC výpočetně stanovena na $I = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.


Tab. 3: Navržené chemické složení a další vlastnosti referenční podzemní vody SGW2.

Složka	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	Eh (mV)	I (mol l ⁻¹)
Konzentrace (mg l ⁻¹)	16,5	2,1	34,6	8,3	3,3	21,0	168,7	8,2	-100	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Redoxní stav podzemní vody

Redoxní stav podzemní vody vyjádřený hodnotou Eh je spolu s pH a teplotou jedním z nejdůležitějších parametrů systému (Savage 1995). Eh systému ovlivňuje oxidační stav redox senzitivních prvků (např. Se, U, Np, Tc), jejich speciací a v konečném důsledku i výslednou hodnotu rozpustnosti příslušné limitující pevné fáze. Pro účely výpočtů rozpustností radionuklidů v rámci tohoto projektu byla pro podzemní vodu SGW2 po konzultaci se SÚRAO zvolena hodnota Eh = -100 mV (redukční prostředí), a to na základě komunikace s NAGRA a jejími zkušenostmi s měření Eh v podzemní laboratoři Grimsel. V rámci práce byla také provedena citlivostní analýza vlivu Eh na rozpustnost 5 vybraných radionuklidů (viz podkapitola 4.3).

Při výpočtech v programu PHREEQC byly na základě metodiky zdokumentované v literatuře (Duro et al. 2010; Bennett 2014) potlačeny redukce sulfátů na sulfidy a karbonátů na methan. Toto potlačení je argumentováno uvažovanou absencí mikrobiální aktivity v systému. Mikrobiální aktivita výrazně zrychluje tyto jinak velmi pomalé redukční procesy a umožňuje jejich průběh i za nižších teplot (SKB 2010). Tento proces však není v současné fázi hodnocení uvažován.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

V této práci byly výpočetně studovány rozpustnosti radionuklidů v podzemní vodě platné pro pole vzdálených interakcí, a tudíž nebyly uvažovány jevy jako koroze kontejneru nebo interakce vody s bentonitem a jejich vliv na podmínky v systému, především Eh, složení a další vlastnosti vodné fáze.

4.1.4 Metodika výpočtu rozpustností v programu PHREEQC

Limitní koncentrace radionuklidu za daných podmínek byla v programu PHREEQC vypočtena zvyšováním koncentrace radionuklidu v roztoku až do takové hodnoty, kdy je dosaženo nasycení vůči limitující pevné fázi. Toho lze v PHREEQC dosáhnout zadáním radionuklidu přímo do datového bloku SOLUTION (Parkhurst a Appelo 2013) ve spojení s příkazem o vypočtení jeho koncentrace odpovídající saturaci vzhledem ke zvolené limitní pevné fázi (saturační index *SI* pevné fáze roven nule). Pro rovnovážné rozpustnosti tedy nebyl využit blok EQUILIBRIUM_PHASES, aby nedocházelo k nežádoucímu ovlivnění vlastností podzemní vody (Bennett 2014). Blok EQUILIBRIUM_PHASES totiž v simulacích „přidává“ do roztoku všechny produkty rozpouštění pevné fáze, tj. například v případě rozpouštění celestitu (SrSO_4) obohacuje roztok jak ionty sledovaného radionuklidu Sr^{2+} , tak i ionty SO_4^{2-} .

V programu PHREEQC byly rovnovážné limitní koncentrace takřka všech radionuklidů vypočítány v jednom běhu programu simultánně (tj. během jednoho výpočtu), což umožňuje zohlednit efekt soutěže radionuklidů o přítomnost ve vytvářených komplexech (Duro et al. 2006). Separátně byly určeny pouze rozpustnosti Cm, Mo a Ho, jelikož při těchto výpočtech byla zapotřebí aplikace jiných databází než MOLDATA.

Vstupní soubor do programu PHREEQC obsahující kód pro výpočet rozpustnosti radionuklidů podle výše popsané metodiky je uveden v Příloze 1 na str. 51.

4.2 Rozpustnost a speciace radionuklidů v podzemní vodě SGW2

V této části jsou prezentovány Eh-pH diagramy studovaných radionuklidů, zvolené limitující pevné fáze a rovnovážné limitní rozpustnosti vypočítané v programu PHREEQC s využitím databáze MOLDATA. Pouze pro prvky Cm a Mo byla použita alternativní databáze JAEA-TDB a pro Ho databáze Andra Thermo-Chimie. Důvody pro aplikaci těchto odlišných databází pro uvedené prvky jsou vysvětleny v příslušných odstavcích.

Eh-pH diagramy byly vykresleny pro 3 hodnoty termodynamické aktivity¹ radionuklidu: $1 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-7}$. Pouze v případě prvků, které jsou přítomny v podzemní vodě SGW2 již iniciálně, tj. uhlíku a chloru, byly Eh-pH diagramy vykresleny jen pro jednu aktivitu odpovídající jejich koncentracím ve vodě SGW2 uvedeným v Tab. 3. Pro každou z uvažovaných aktivit byly diagramy vygenerovány ve dvou provedeních: v jednom zobrazujícím pouze vodné specie, a ve druhém, ve kterém jsou zahrnuty také pevné fáze a zobrazeny oblasti jejich stability.

¹ Tyto bezrozměrné hodnoty aktivit jsou vztaženy relativně ke standardní koncentraci $c_{st} = 1 \text{ mol l}^{-1}$ (Appelo a Postma 2005). Při uvážení relativně nízké iontové síly vody SGW2 (v řádu $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) lze tyto aktivity považovat za zhruba rovny hodnotám molárních koncentrací; iontová síla v tomto řádu vede k hodnotám aktivitních koeficientů podle Daviesovy rovnice asi 0,96 v případě monovalentních iontů, 0,87 v případě bivalentních a 0,73 v případě trivalentních.

Uvážíme-li všechny studované radionuklidy, celkový počet Eh-pH diagramů potom přesahuje jednu stovku. Jsme toho názoru, že takové množství obrázků by tento text nepřiměřeně zahltilo. Kolekce všech Eh-pH diagramů je proto obsahem Přílohy 2 na str. 53, zatímco v následujícím textu jsou u každého radionuklidu uvedeny jen ty diagramy, které mají pro určení limitující pevné fáze a rozpustnosti největší význam.

Eh-pH diagramy a vypočítané rozpustnosti vždy odpovídají teplotě 25 °C a tlaku 101,3 kPa.

Symbol ■ (případně ▶) označuje v diagramech Eh a pH podzemní vody SGW2.

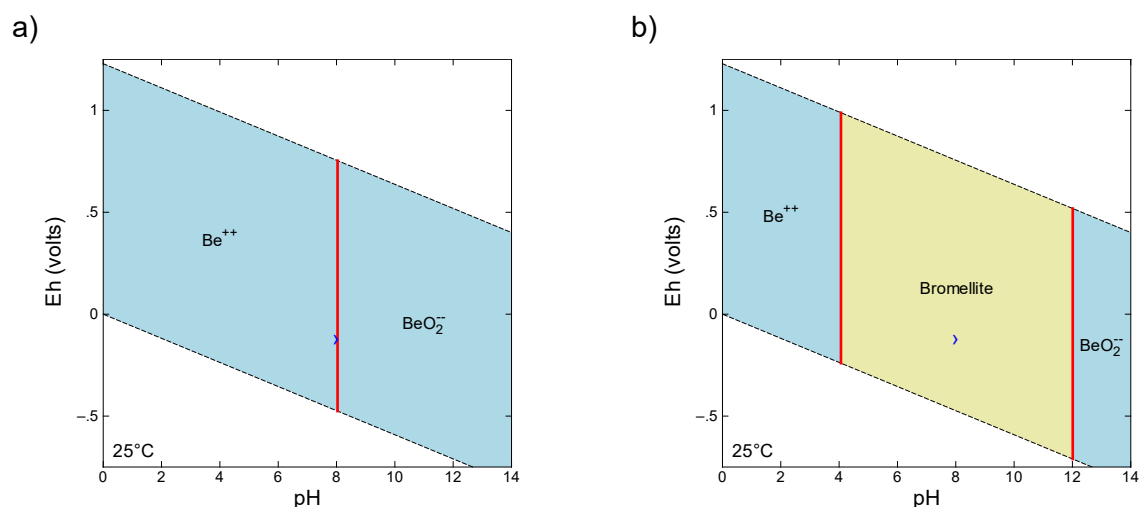
4.2.1 Rozpustnost a speciace aktivačních produktů

4.2.1.1 Be

Při všech uvažovaných aktivitách beryllia v podzemní vodě SGW2 je jeho dominantní specíí iont BeO_2^{2-} a limitující pevnou fází minerál bromellit (viz Obr. 1), v databázi MOLDATA pod označením Bromellite (Salah a Wang 2014).

Limitující pevná fáze: Bromellite

Vypočítaná rozpustnost: $4,00 \cdot 10^{-15} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 1: Eh-pH diagramy Be ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Be}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.

4.2.1.2 C

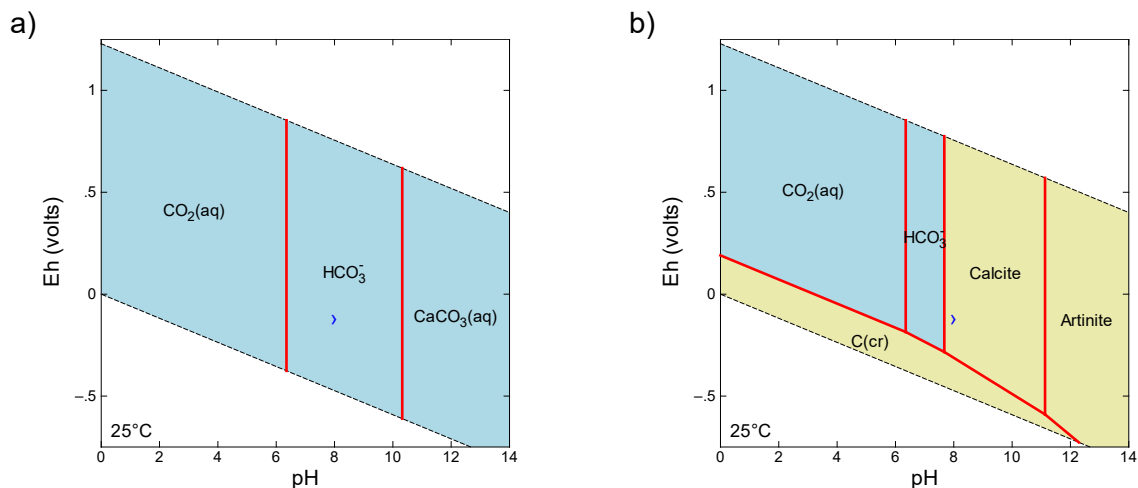
Při $\text{pH} = 8,2$ odpovídající podzemní vodě SGW2 (viz Obr. 2) je dominantní specíí (anorganického) uhlíku HCO_3^- (uvažována aktivita $[\text{HCO}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$, která odpovídá počáteční koncentraci HCO_3^- ve vodě SGW2, tj. 168,7 mg l^{-1}). Za Eh a pH vody SGW2 je termodynamicky nejstabilnější fází obsahující C kalcit (CaCO_3), který také limituje vodnou koncentraci uhlíku (Duro et al. 2010).

Vypočítaná rozpustnost uhlíku $8,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ je nižší než jeho iniciální koncentrace ve vodě SGW2, která je tedy za daných podmínek (25 °C) kalcitem přesycená již na počátku. Toto přesycení je způsobeno především tím, že při návrhu složení vody SGW2 byla

uvažována odlišná teplota a pro výpočty použita jiná termodynamická databáze než v této práci. Doporučená hodnota rozpustnosti pro uhlík je s uvažováním výše uvedeného $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

Limitující pevná fáze: Kalcit

Vypočítaná rozpustnost: $8,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$



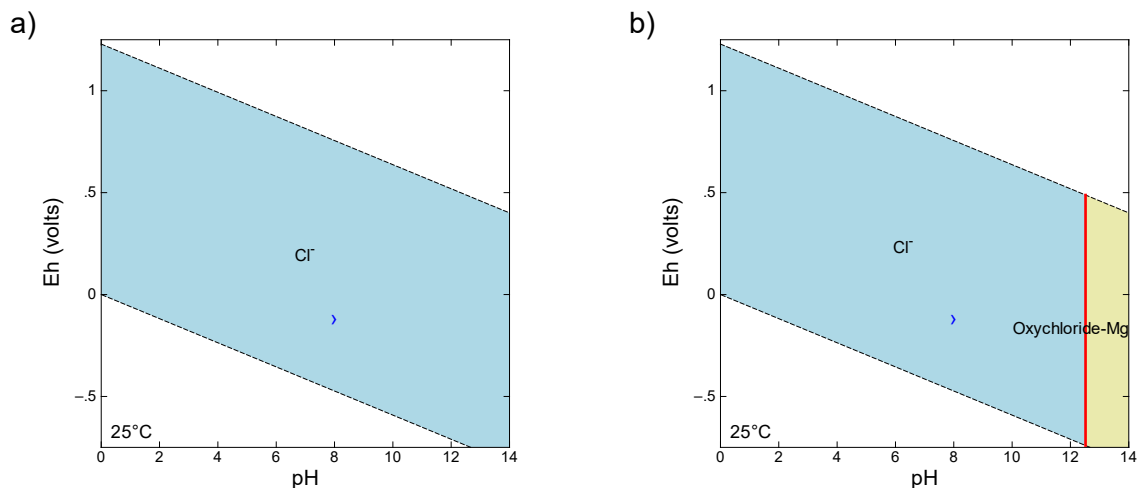
Obr. 2: Eh-pH diagramy C ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{HCO}_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

4.2.1.3 Cl

Při aktivitě chloru $[\text{Cl}] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ (odpovídá počáteční koncentraci Cl ve vodě SGW2, tj. $3,3 \text{ mg l}^{-1}$) je jeho převládající specíí iont Cl^- (Obr. 3). Za podmínek daných podzemní vodou SGW2 není stabilní žádná pevná fáze obsahující chlor, která by limitovala jeho koncentraci. Koncentraci chloru lze tedy považovat za nelimitovanou.

Limitující pevná fáze: Žádná

Vypočítaná rozpustnost: Neomezená



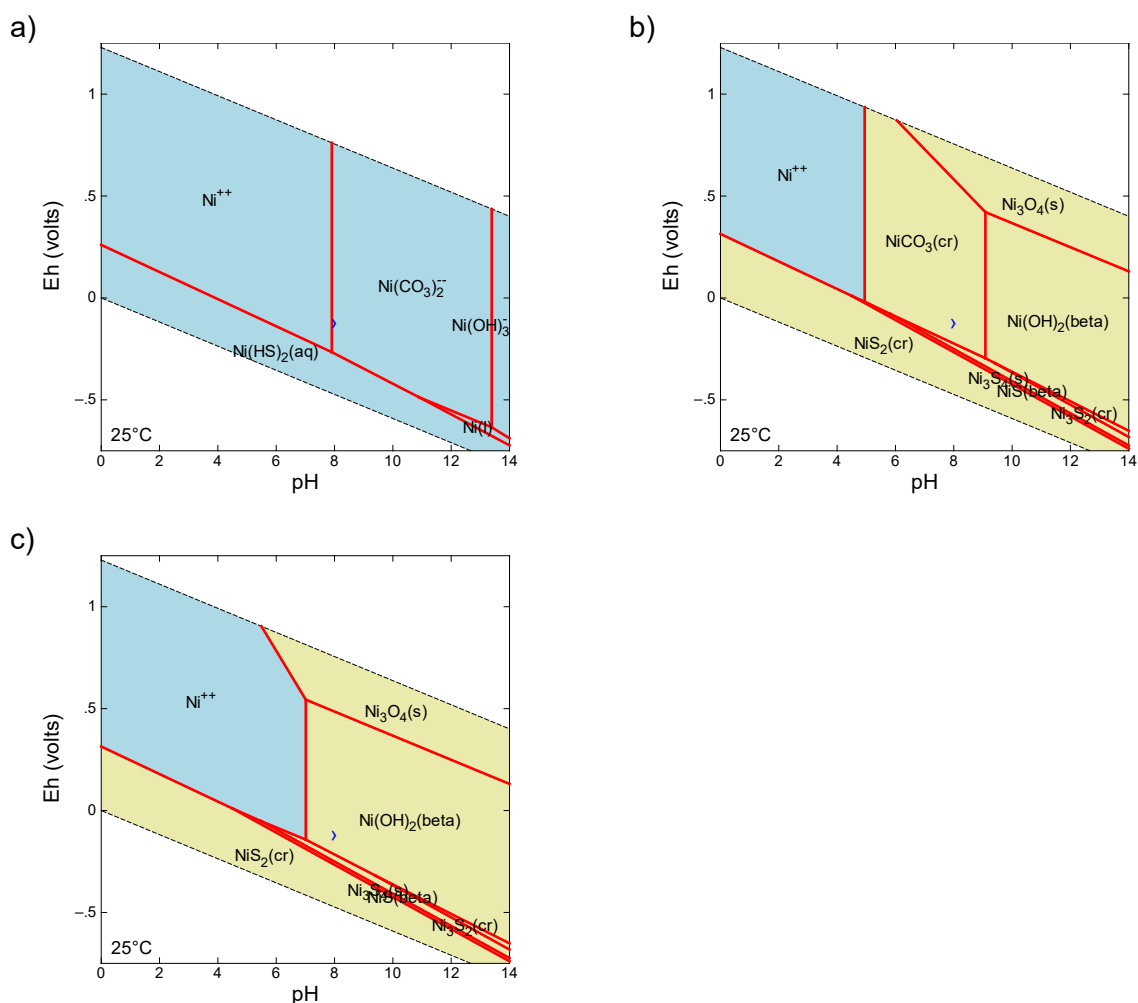
Obr. 3: Eh-pH diagramy Cl ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Cl}^-] = 8,6 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

4.2.1.4 Ni

Při všech uvažovaných aktivitách niklu je za Eh a pH vody SGW2 jeho převládající specií $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Termodynamicky nejstabilnější fází nosoucí Ni je za daných podmínek krystalický $\text{NiCO}_3(\text{cr})$. Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu odpovídajícím aktivitě $[\text{Ni}] = 1 \cdot 10^{-3}$ na Obr. 4c ukazuje, že za Eh a pH vody SGW2 může být metastabilní fází $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{beta})$, který je kineticky preferován díky své nižší krystalinitě a plní tak úlohu fáze limitující rozpustnost Ni (Duro et al. 2006; Salah a Wang 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{beta})$

Vypočítaná rozpustnost: $3,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 4: Eh-pH diagramy Ni ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Ni}] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $\text{NiCO}_3(\text{cr})$.

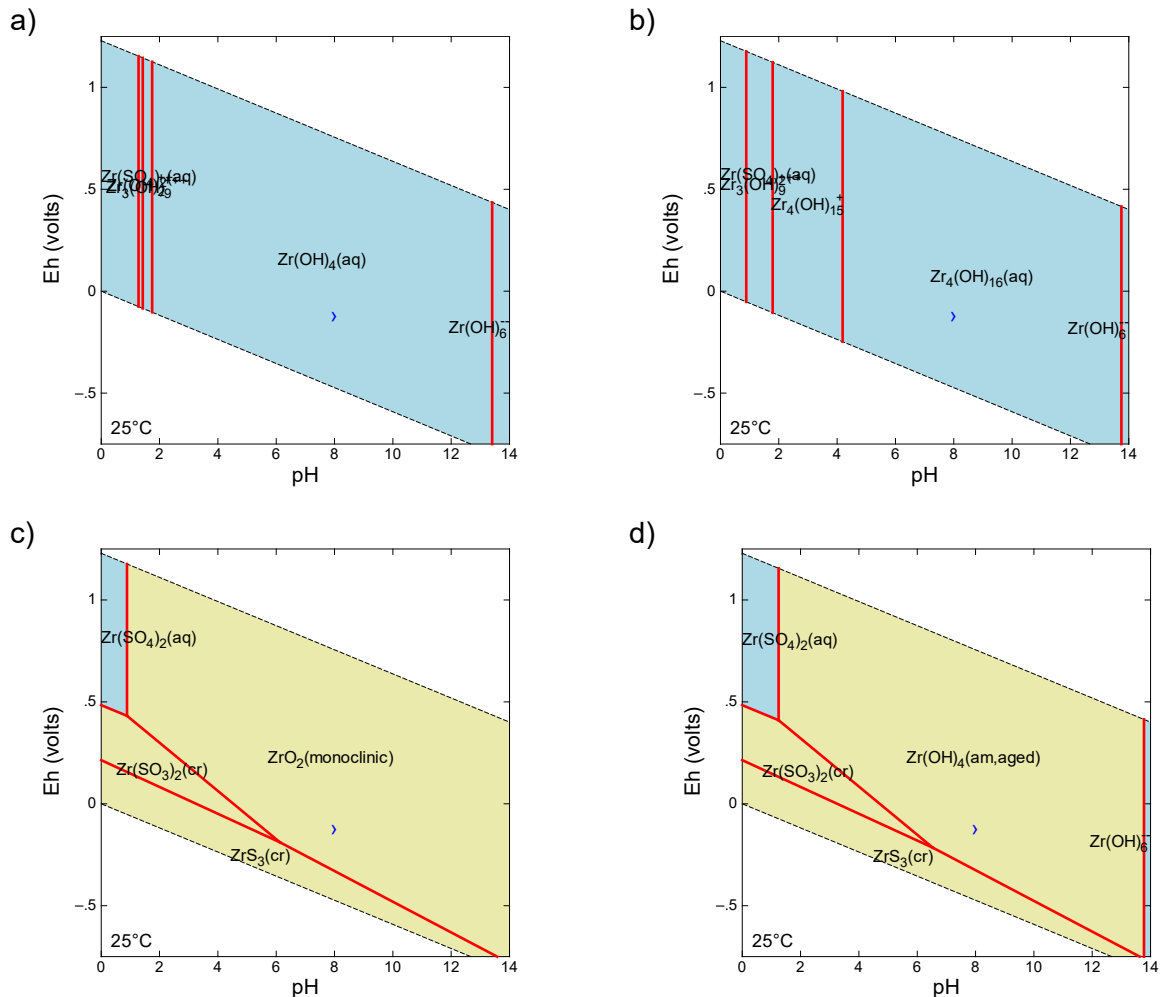
4.2.1.5 Zr

Při aktivitě zirkonia $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-7}$ (Obr. 5a) je jeho převažující specií $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{aq})$, zatímco při aktivitách $1 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-5}$ (Obr. 5b) je to komplex $\text{Zr}_4(\text{OH})_{16}(\text{aq})$. Termodynamicky nejstabilnější fází nosoucí Zr je za Eh a pH vody SGW2 monoklinický ZrO_2 . Potlačení této

fáze v Eh-pH diagramu odhaluje oblast stability amorfního $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am,aged})$ (Obr. 5d), který je díky své nižší krystalinitě považován za kineticky preferovanou fázi limitující rozpustnost Zr (Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{am,aged})$

Vypočítaná rozpustnost: $1,82 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 5: Eh-pH diagramy Zr ve vodě SGW2: a) převládající specie při aktivitě $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) převládající specie při aktivitě $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-5}$, c) při aktivitě $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-7}$ se zobrazenými pevnými fázemi, d) při aktivitě $[\text{Zr}] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačen $\text{ZrO}_2(\text{monoclinic})$.

4.2.1.6 Mo

Z blíže nespecifikovaného důvodu výpočty speciace molybdenu v programech GWB i PHREEQC za použití databáze MOLDATA neposkytovaly spolehlivé výsledky (celý rozsah Eh a pH dominován pouze jedinou specií, žádné stabilní pevné fáze). Z tohoto důvodu byla pro výpočty Mo použita japonská databáze JAEA-TDB.

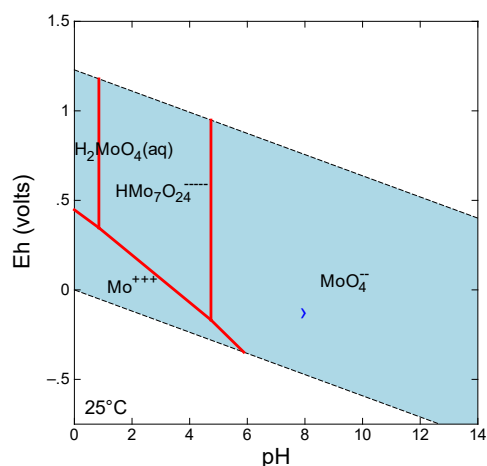
Eh-pH diagramy Mo (Obr. 6) vypočítané s využitím databáze JAEA-TDB ukázaly, že za podmínek podzemní vody SGW2 je při všech uvažovaných aktivitách Mo dominantní

specií molybdenu MoO_4^{2-} . Za Eh a pH vody SGW2 a aktivitě $[\text{Mo}] = 1 \cdot 10^{-3}$ je nejstabilnější fází molybdenu $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$, který také limituje jeho vodnou koncentraci (Obr. 6b).

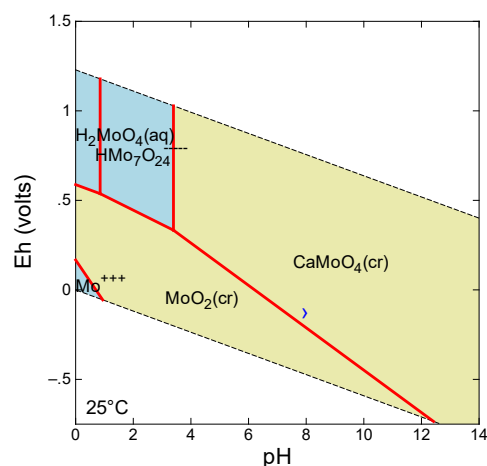
Limitující pevná fáze: $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$

Vypočítaná rozpustnost: $2,35 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$

a)



b)



Obr. 6: Eh-pH diagramy Mo ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Mo}] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

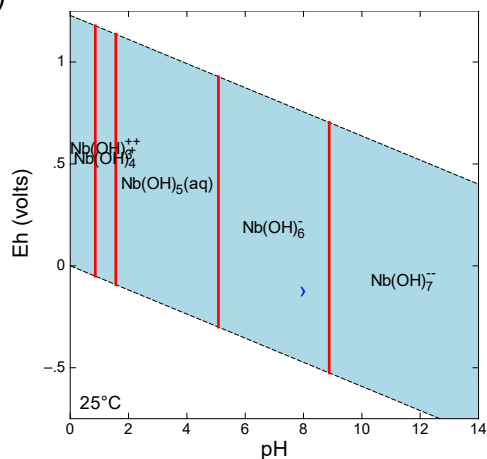
4.2.1.7 Nb

Při všech aktivitách niobu v podzemní vodě SGW2 je jeho dominantní specií $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$. Jak lze vidět na Obr. 7, termodynamicky nejstabilnější pevnou fází nesoucí Nb je za daných podmínek a aktivity $[\text{Nb}] = 1 \cdot 10^{-5}$ minerál $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$, který také limituje jeho koncentraci (Bruno et al. 1997; Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

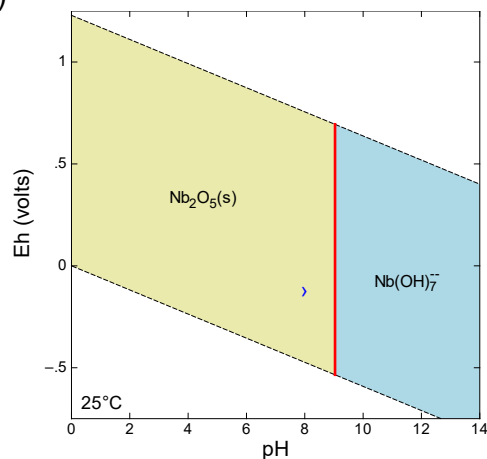
Limitující pevná fáze: $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$

Vypočítaná rozpustnost: $1,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

a)



b)



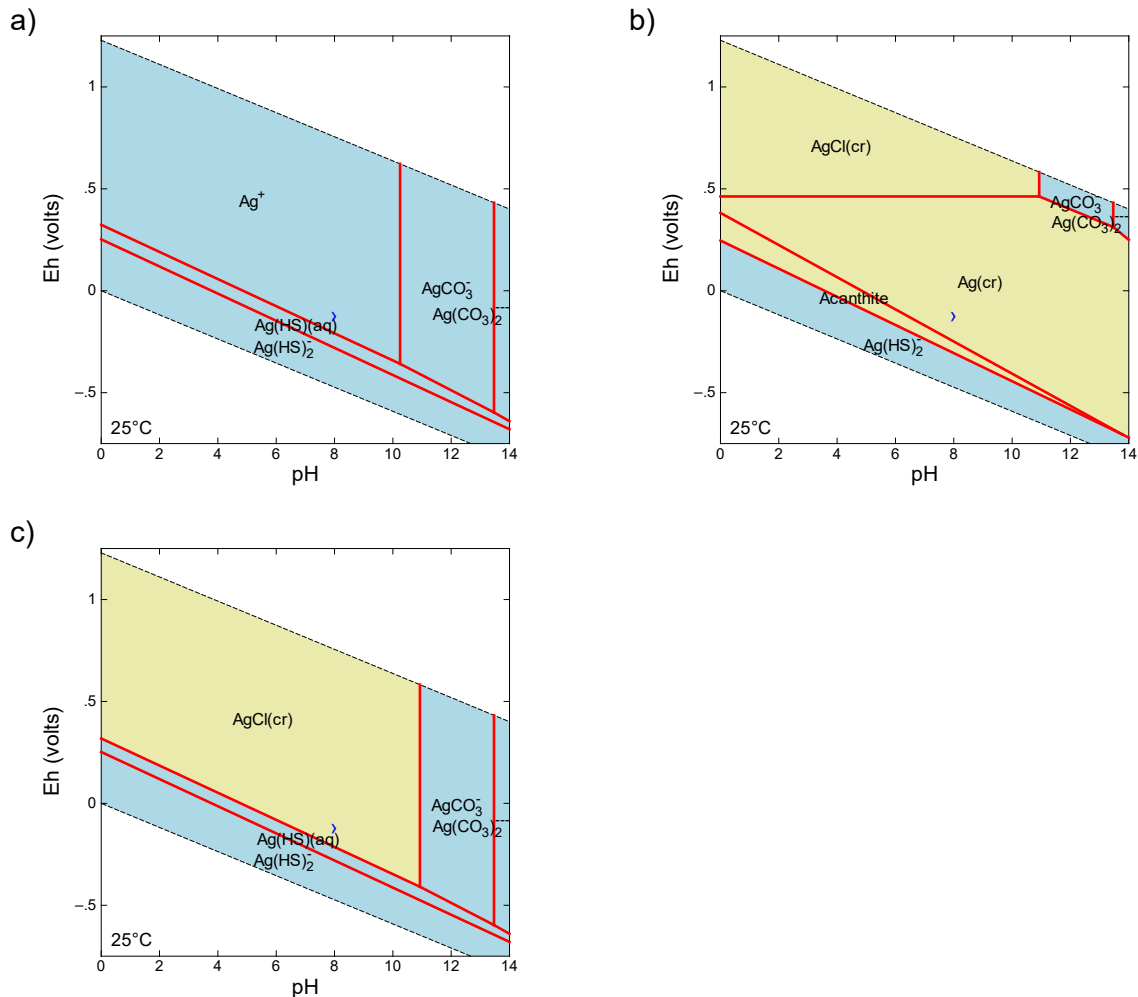
Obr. 7: Eh-pH diagramy Nb ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Nb}] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

4.2.1.8 Ag


Při všech uvažovaných aktivitách stříbra ve vodě SGW2 je jeho dominantní specií Ag^+ a termodynamicky nejstabilnější pevnou fází $\text{Ag}(\text{cr})$, viz Obr. 8a,b. Tvorba kovového stříbra v systému je však vzhledem k pomalé kinetice velmi nepravděpodobná (Wersin et al. 2014). Potlačení $\text{Ag}(\text{cr})$ a také sulfidického minerálu Acanthitu (redukce sulfátů na sulfidy nejsou v systému uvažovány, viz část 4.1.4) v Eh-pH diagramu na Obr. 8c odkrývá oblast stability $\text{AgCl}(\text{cr})$, který je považován za kineticky preferovaný minerál limitující rozpustnost Ag (Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{AgCl}(\text{cr})$

Vypočítaná rozpustnost: $2,62 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 8: Eh-pH diagramy Ag ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Ag}] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačeno $\text{Ag}(\text{cr})$ a také sulfidický minerál Acanthite (Ag_2S).

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

4.2.1.9 Ho

Obdobně jako v případě molybdenu (viz oddíl 4.2.1.6) výpočty speciace holmia v programech GWB i PHREEQC za použití databáze MOLDATA z blíže nespecifikovaných důvodů neposkytovaly spolehlivé výsledky (celý rozsah Eh a pH dominován pouze specií Ho^{2+} , žádné stabilní pevné fáze). Jelikož holmium není obsaženo ani v alternativní databázi JAEA-TDB použitelné v programu GWB, byl pro určení jeho speciace a limitující pevné fáze využit pouze program PHREEQC s aplikací databáze Andra Thermo-Chimie bez vykreslování Eh-pH diagramů.

Výsledky výpočtů speciace Ho a saturačních indexů jeho nejrelevantnějších minerálů v podzemní vodě SGW2 v programu PHREEQC při všech třech studovaných aktivitách Ho jsou obsahem Tab. 4. Dominující specií je $\text{Ho}(\text{CO}_3)^{2-}$ a při aktivitách $[\text{Ho}] = 1 \cdot 10^{-5}$ a $[\text{Ho}] = 1 \cdot 10^{-3}$ termodynamicky nejstabilnějším minerálem $\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$. Při $[\text{Ho}] = 1 \cdot 10^{-3}$ je díky kladnému saturačnímu indexu schůdné také srážení amorfního $\text{Ho}(\text{OH})_3(\text{am})$, který je proto volen jako kineticky preferovaná fáze limitující vodnou koncentraci Ho (Duro et al. 2006).

Limitující pevná fáze: $\text{Ho}(\text{OH})_3(\text{am})$

Vypočítaná rozpustnost: $4,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$

Tab. 4: Speciace Ho a saturační indexy (SI) jeho nejrelevantnějších minerálů při třech aktivitách Ho.

[Ho]	Převládající specie	SI [$\text{Ho}(\text{OH})_3(\text{am})$]	SI [$\text{Ho}(\text{OH})_3(\text{s})$]	SI [$\text{Ho}_2(\text{CO}_3)_3(\text{cr})$]
$1 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ho}(\text{CO}_3)^{2-}$	-3,84	-1,79	-2,34
$1 \cdot 10^{-5}$	$\text{Ho}(\text{CO}_3)^{2-}$	-1,84	0,21	1,67
$1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Ho}(\text{CO}_3)^{2-}$	0,79	2,84	5,81

4.2.2 Rozpustnost a speciace štěpných produktů

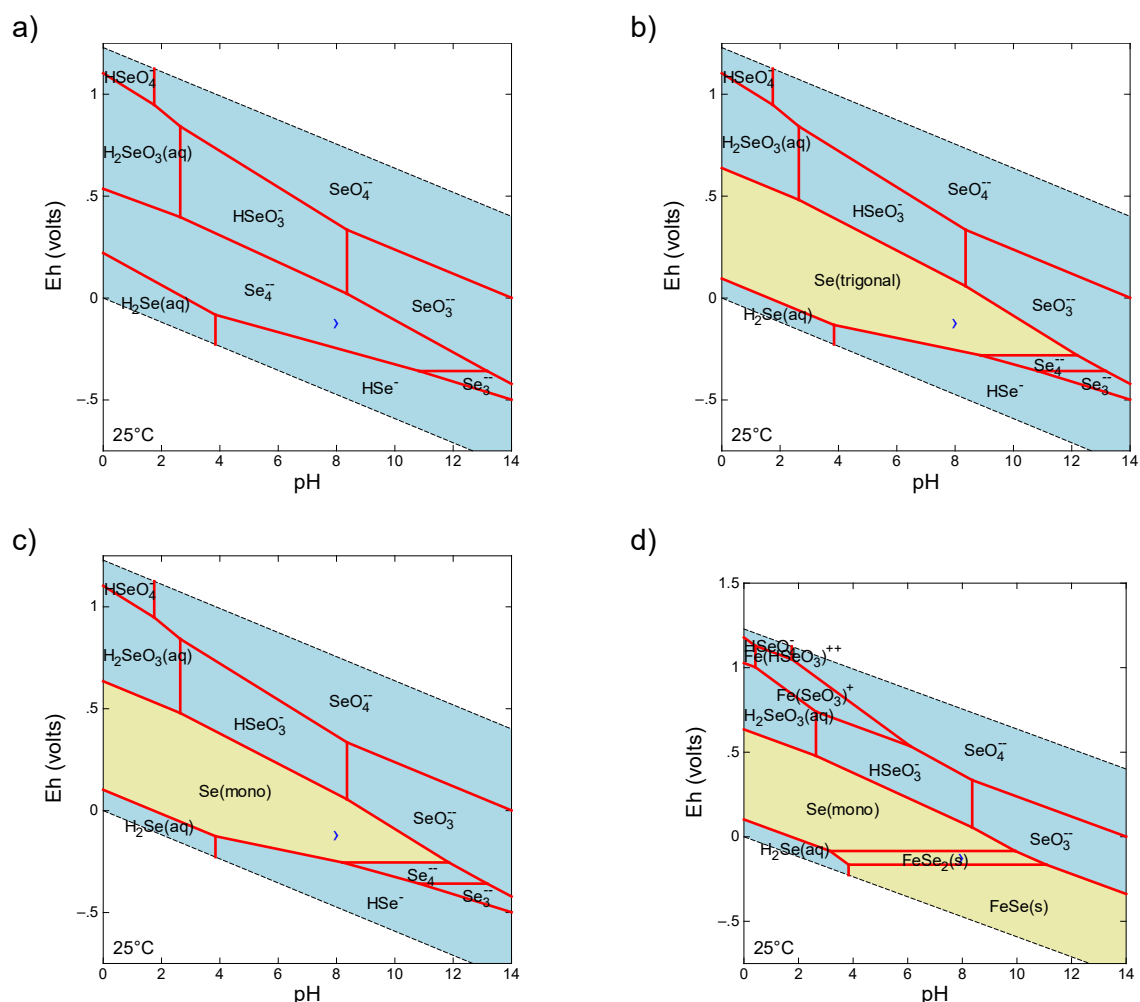
4.2.2.1 Se

Selen je prvkem velmi citlivým na redoxní stav systému (Bruno 1997). Při všech jeho uvažovaných aktivitách ve vodě SGW2 je jeho převládající specií Se_4^{2-} . Termodynamicky nejstabilnější fází je za Eh a pH vody SGW2 elementární selen v trigonální modifikaci (Obr. 9b), potlačení $\text{Se}(\text{trigonal})$ v Eh-pH diagramu na Obr. 9c odhaluje metastabilní monoklinický selen $\text{Se}(\text{mono})$, který byl v této práci vybrán jako fáze limitující vodnou koncentraci Se.

V zahraničních studiích vycházejí jako fáze limitující koncentraci Se zpravidla sloučeniny selenu a železa, např. FeSe_2 . Tyto pevné látky však v námi uvažovaném modelovém systému nemohou vznikat kvůli absenci železa v iniciálním složení referenční vody SGW2. Elementární selen však na druhou stranu není nikterak nerelevantní limitující fází; byl uvažován i např. v práci Bernera (2002) a Duro et al. (2006). Navíc, jak uvádí Pitter (1999, str. 139), „sloučeniny selenu se poměrně snadno redukují na elementární selen, který byl prokázán např. v sedimentech“, což by mohlo poukazovat i na kinetickou schůdnost jeho srážení.

V této práci tedy byly Eh-pH diagramy a rozpustnosti selenu vypočítány pro dva případy: (i) v podzemní vodě SGW2 o standardním složení uvedeném v Tab. 3 a (ii) v podzemní vodě SGW2 doplněné o železo o modelové koncentraci 1 mg l^{-1} . Z Eh-pH diagramu selenu ve vodě obohacené o Fe, který je ilustrován na Obr. 9d, je patrné, že nejstabilnější fází selenu je za daných podmínek $\text{FeSe}_2(\text{s})$, který je také doporučován jako limitující pevná fáze pro Se (Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014). Vypočítané rozpustnosti limity selenu uvedené níže jsou v obou případech stejného řádu.

Limitující pevná fáze (SGW2):	Se(mono)
Vypočítaná rozpustnost (SGW2):	$1,63 \cdot 10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$
Limitující pevná fáze (SGW2 + Fe):	$\text{FeSe}_2(\text{s})$
Vypočítaná rozpustnost (SGW2 + Fe):	$9,73 \cdot 10^{-12} \text{ mol l}^{-1}$



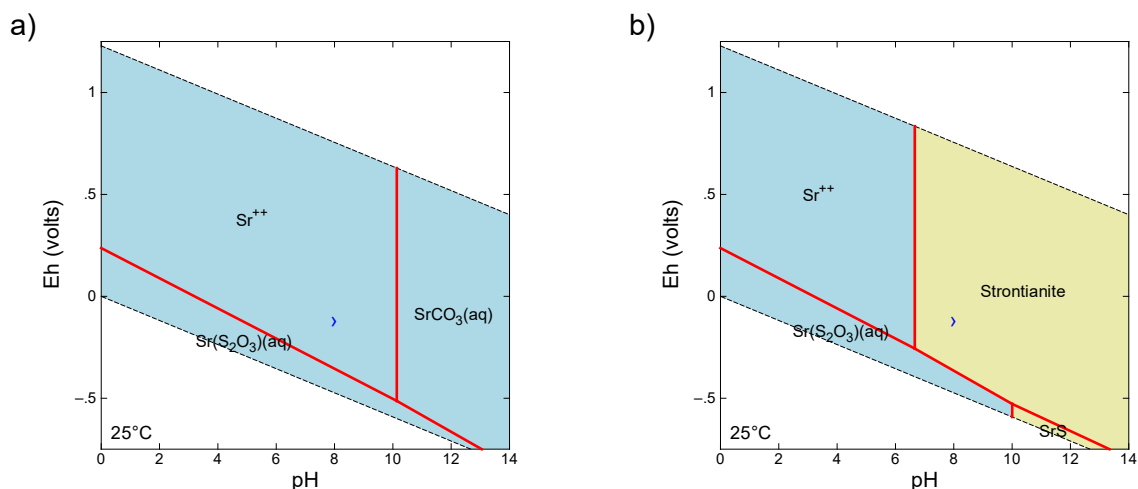
Obr. 9: Eh-pH diagramy Se ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Se}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $\text{Se}(\text{trigonal})$, d) s pevnými fázemi ve vodě SGW2 doplněné železem o koncentraci 1 mg l^{-1} .

4.2.2.2 Sr

Při všech uvažovaných aktivitách stroncia ve vodě SGW2 je jeho dominantní specií kationt Sr^{2+} (Obr. 10). Stabilní pevná fáze obsahující Sr je za Eh a pH vody SGW2 přítomna až za vyšších aktivit Sr ($[\text{Sr}] = 10^{-3}$) a jedná se o minerál strontianit (SrCO_3), který také limituje koncentraci Sr.

Limitující pevná fáze: Strontianite

Vypočítaná rozpustnost: $4,53 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$



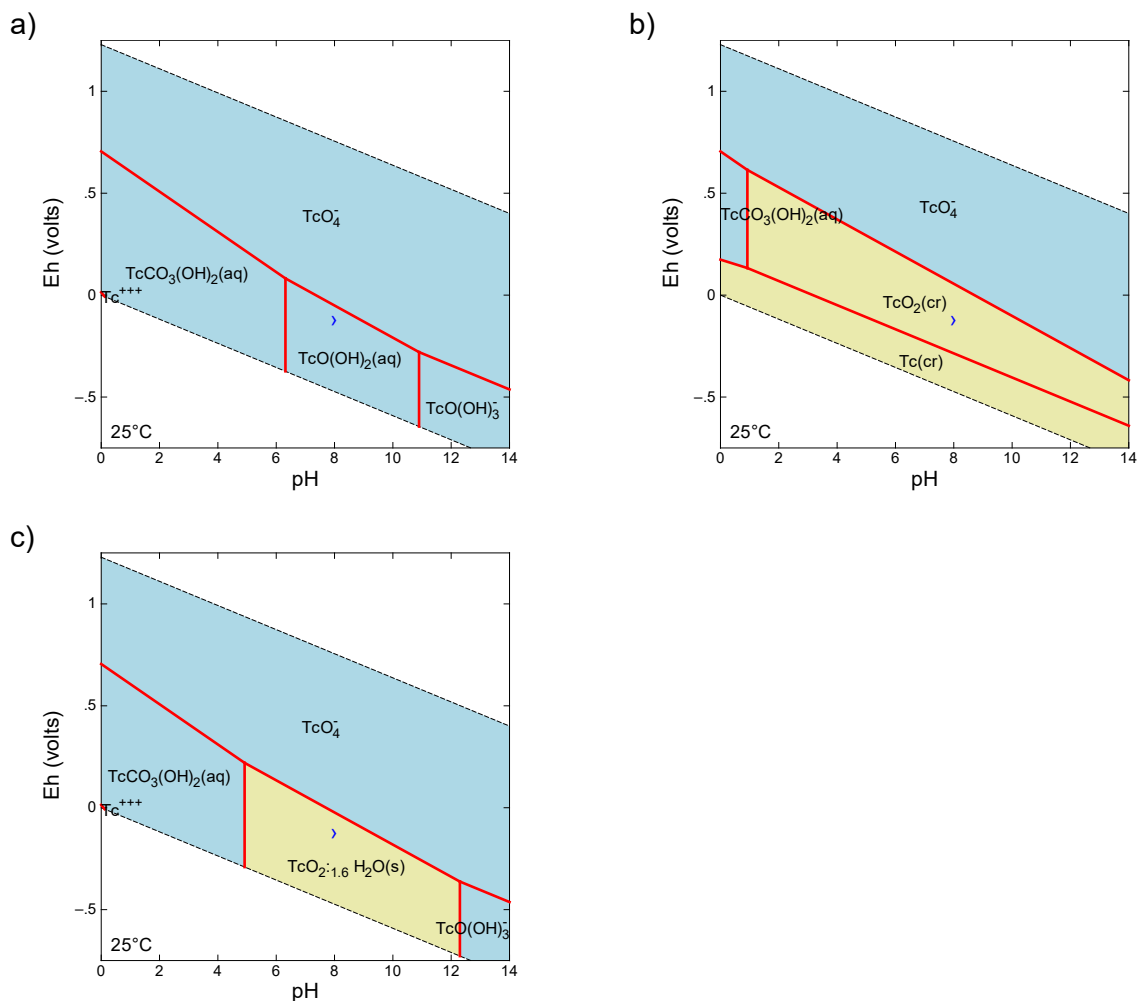
Obr. 10: Eh-pH diagramy Sr ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Sr}] = 1 \cdot 10^{-3}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.

4.2.2.3 Tc

Při všech uvažovaných aktivitách technecia je jeho převládající specií v podzemní vodě SGW2 $\text{TcO}(\text{OH})_2(\text{aq})$. Nejstabilnější fáze jsou $\text{TcO}_2(\text{cr})$ a $\text{Tc}(\text{cr})$, viz Obr. 11b. Potlačení těchto krystalických fází v Eh-pH diagramu na Obr. 11c odhaluje metastabilní hydrát $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, který je volen za kineticky preferovanou fází limitující koncentraci Tc (Bruno et al. 1997; Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{TcO}_2 \cdot 1,6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

Vypočítaná rozpustnost: $4,17 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 11: Eh-pH diagramy Tc ve vodě SGW2 při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak fáze $TcO_2(cr)$ a $Tc(cr)$ potlačeny.

4.2.2.4 Pd

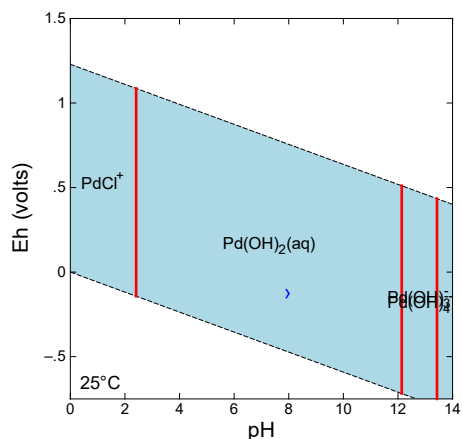
Při všech uvažovaných aktivitách palladia v podzemní vodě SGW2 je jeho dominantní specií neutrální $Pd(OH)_2(aq)$. Termodynamicky nejstabilnější pevnou fází je za daného Eh a pH elementární palladium $Pd(cr)$, viz Obr. 12b. Potlačení $Pd(cr)$ v Eh-pH diagramech odhaluje existenci metastabilní fáze $PdO(s)$ ($PdS(s)$) jakožto sulfidický minerál automaticky potlačen) a následně metastabilního hydroxidu palladnatého $Pd(OH)_2(s)$ (Obr. 12c), který je z kinetických důvodů volen jako fáze limitující koncentraci Pd (Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Poznámka: Při výpočtech byla potlačena tvorba svodné pecie $PdO(aq)$, jejíž konstanta stability v databázi MOLDATA je podle Salah a Wang (2014) chybná a tato chyba je dále šířena do výpočtu rozpustnosti Pd.

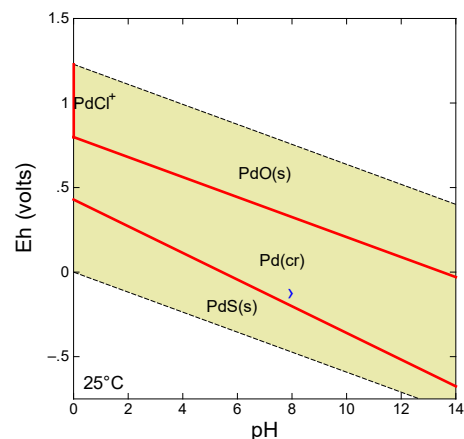
Limitující pevná fáze: $Pd(OH)_2(s)$

Vypočítaná rozpustnost: $3,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

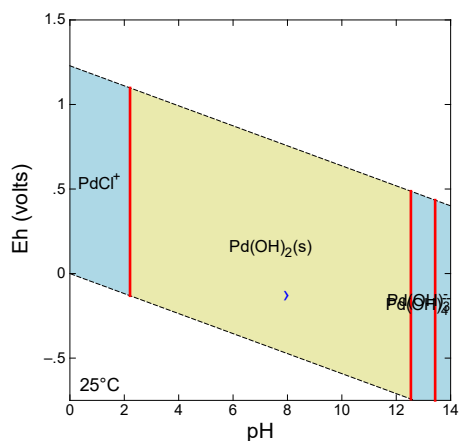
a)



b)



c)



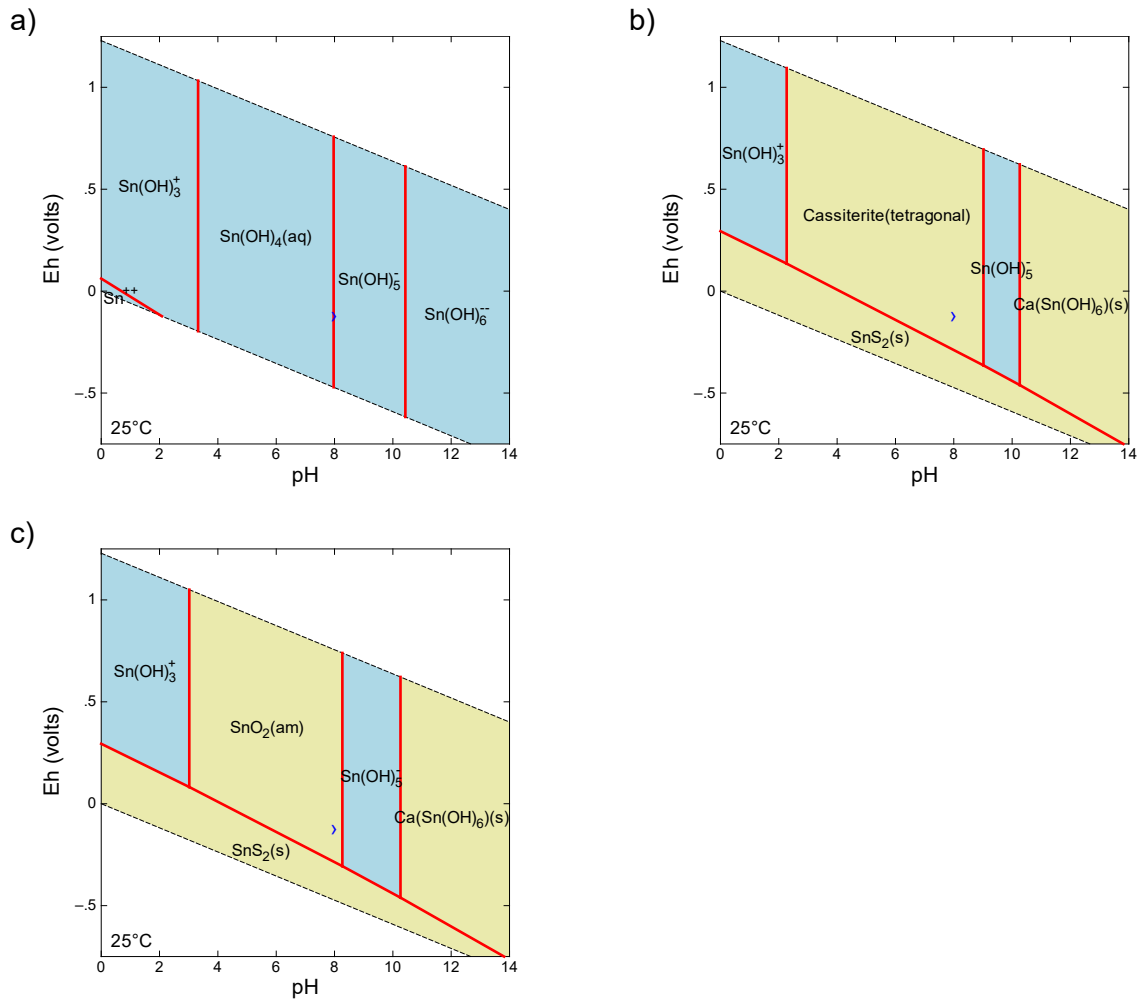
Obr. 12: Eh-pH diagramy Pd ve vodě SGW2 při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Pd(cr), PdO(s) a PdS(s).

4.2.2.5 Sn

Převládající specií cínu ve vodě SGW2 je při všech aktivitách Sn komplex $Sn(OH)_5^-$. Termodynamicky nejstabilnější pevnou fází obsahující Sn je za Eh a pH vody SGW2 fáze Cassiterite(tetragonal) s chemickým vzorcem SnO_2 . Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 13c odhaluje existenci její metastabilní amorfní modifikace $SnO_2(am)$, která je považována za kineticky preferovanou a tudíž limitující vodnou koncentraci Sn (Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Limitující pevná fáze: $SnO_2(am)$

Vypočítaná rozpustnost: $1,43 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$



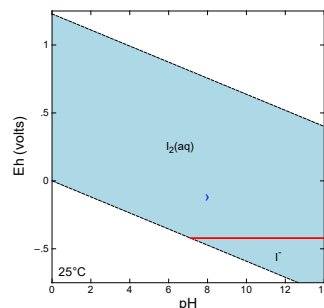
Obr. 13: Eh-pH diagramy Sn ve vodě SGW2 při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$, a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál Cassiterite(tetragonal).

4.2.2.6 I

Za podmínek podzemní vody SGW2 je při všech aktivitách jodu převládající specií neutrální $I_2(aq)$ a současně není stabilní žádná pevná fáze obsahující jod, která by limitovala jeho koncentraci (viz Obr. 14). Koncentraci jodu lze tedy považovat za nelimitovanou.

Limitující pevná fáze: Žádná

Vypočítaná rozpustnost: Neomezená



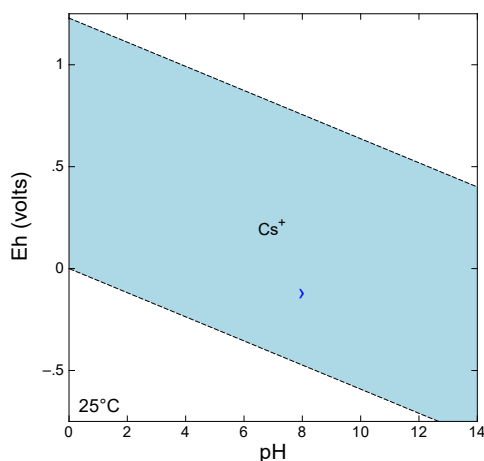
Obr. 14: Eh-pH diagram jodu v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$.

4.2.2.7 Cs

Za podmínek podzemní vody SGW2 je na celém rozsahu Eh a pH při všech studovaných aktivitách cesia převládající specií iont Cs^+ a není stabilní žádná pevná fáze obsahující cesium, která by limitovala jeho koncentraci (viz Obr. 15). Koncentraci cesia lze tedy považovat za nelimitovanou.

Limitující pevná fáze: Žádná

Vypočítaná rozpustnost: Neomezená



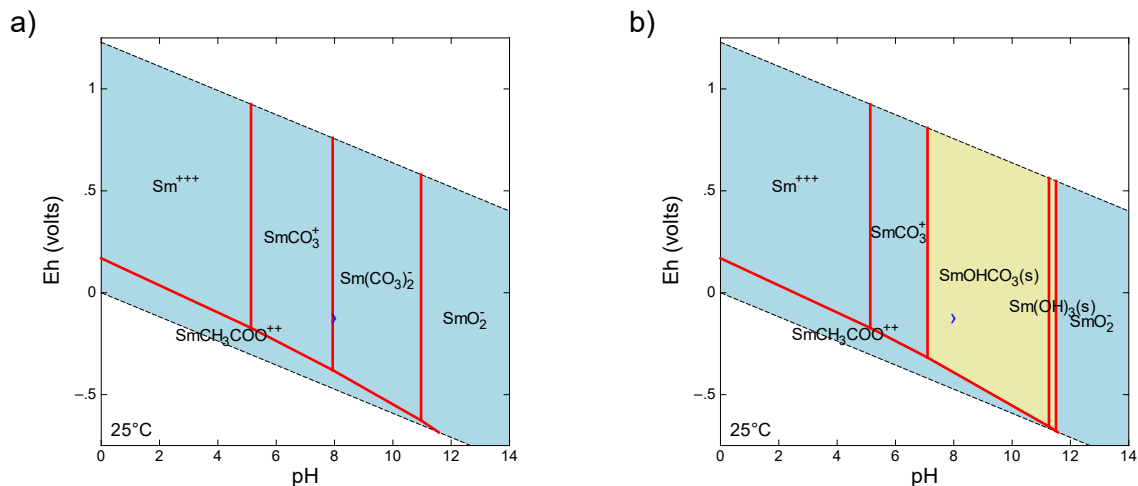
Obr. 15: Eh-pH diagram Cs v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Cs}] = 1 \cdot 10^{-7}$.

4.2.2.8 Sm

Při všech uvažovaných aktivitách samaria ve vodě SGW2 je jeho převládající specií komplex $\text{Sm}(\text{CO}_3)_2^-$, viz Obr. 16. Termodynamicky stabilní pevnou fází nesoucí Sm je za aktivity $[\text{Sm}] = 10^{-7}$ a Eh a pH vody SGW2 $\text{SmOHCO}_3(\text{s})$, která je také zvolena za limitující (Duro et al. 2006; Salah a Wang 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{SmOHCO}_3(\text{s})$

Vypočítaná rozpustnost: $2,41 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 16: Eh-pH diagramy Sm ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Sm}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

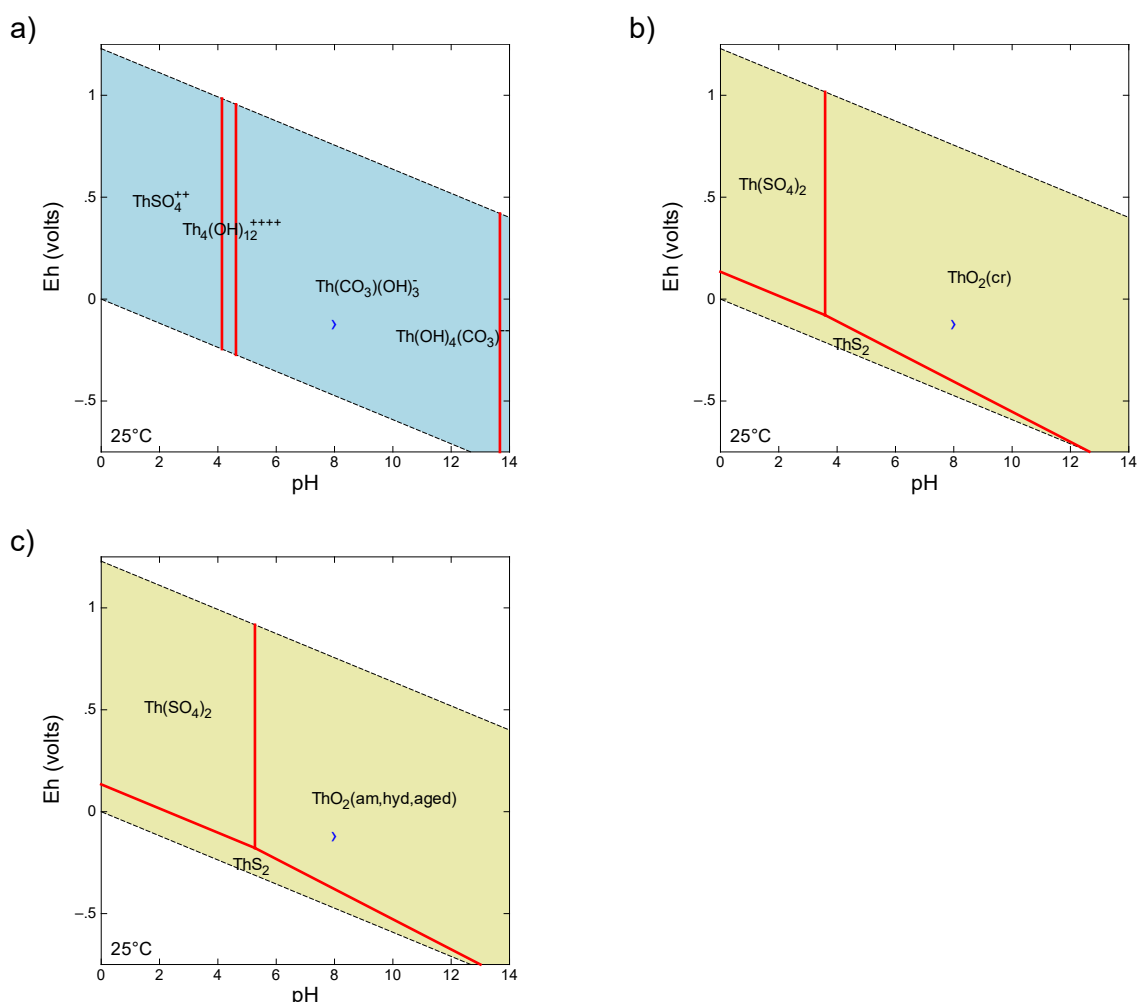
4.2.3 Rozpustnost a speciace aktinidů

4.2.3.1 Th

Při všech uvažovaných aktivitách thorcia ve vodě SGW2 je jeho dominantní specií komplex $\text{Th}(\text{CO}_3)(\text{OH})_3^-$ (Obr. 17a). Termodynamicky nejstabilnější pevnou fází thorcia je za Eh a pH vody SGW2 minerál thorianit, v databázi MOLDATA bod označením $\text{ThO}_2(\text{cr})$. Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 17c odhaluje oblast stability amorfního $\text{ThO}_2(\text{am,hyd,aged})$, který je díky své nižší krystalinitě považován i v zahraničních studiích (Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014) za kineticky preferovanou fázi limitující rozpustnost Th.

Limitující pevná fáze: $\text{ThO}_2(\text{am,hyd,aged})$

Vypočítaná rozpustnost: $4,56 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 17: Eh-pH diagramy Th ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Th}] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $\text{ThO}_2(\text{cr})$.

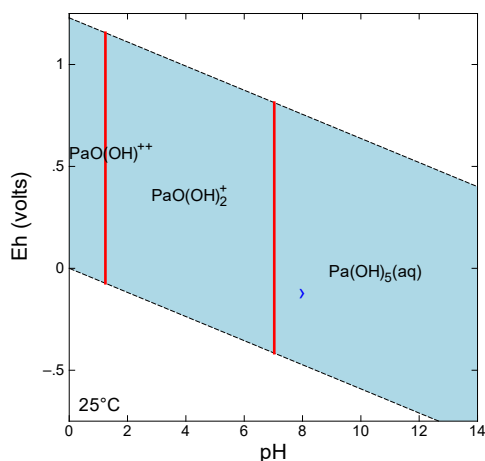
4.2.3.2 Pa

Při všech uvažovaných aktivitách protaktinia ve vodě SGW2 je jeho dominantní specií neutrální $\text{Pa}(\text{OH})_5(\text{aq})$. Jak plyne z Obr. 18b, termodynamicky nejstabilnější pevnou fází protaktinia je za Eh a pH vody SGW2 oxid $\text{Pa}_2\text{O}_5(\text{s})$, který je také volen jako fáze limitující rozpustnost Pa (Duro et al. 2006, 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

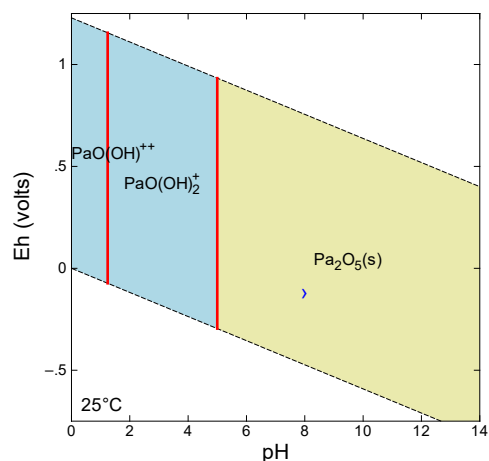
Limitující pevná fáze: $\text{Pa}_2\text{O}_5(\text{s})$

Vypočítaná rozpustnost: $1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$

a)



b)



Obr. 18: Eh-pH diagramy Pa ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Pa}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnou fází.

4.2.3.3 U

Při všech uvažovaných aktivitách uranu v podzemní vodě SGW2 je jeho převládající specií $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$. Termodynamicky nejstabilnější pevnou fází uranu je za Eh a pH vody SGW2 krystalický oxid uranický $\text{UO}_2(\text{cr})$, který ovšem z kinetických důvodů nebývá v zahraniční literatuře volen jako limitující fáze. Databáze MOLDATA (a další podobné databáze) obsahují data pro mnoho pevných fází obsahujících uran, především sloučeniny obecného vzorce UO_{2+x} , které podle Duro et al. (2010) pravděpodobně limitují koncentraci U. Je poněkud nejasné, kterou z těchto fází případně určit za limitující, jelikož podmínky vody SGW2 spadají do oblasti stability mnoha z nich. V zahraničních studiích je obvykle z kinetických důvodů volena jako limitující amorfní fáze $\text{UO}_2(\text{am,hyd})$, např. v Duro et al. (2006), Salah a Wang (2014) nebo Wersin et al. (2014). Podle našich výpočtů však tato fáze může být za podmínek vody SGW2 stabilní buď za poměrně vysokých aktivit U ($[\text{U}] \approx 10^{-3}$), anebo za nižších hodnot Eh (např. -300 mV). Pro úplnost jsou v Tab. 5 rozpustnosti všech potenciálních limitujících fází uranu za podmínek vody SGW2, tj. $\text{pH} = 8,2$ a $\text{Eh} = -100 \text{ mV}$.

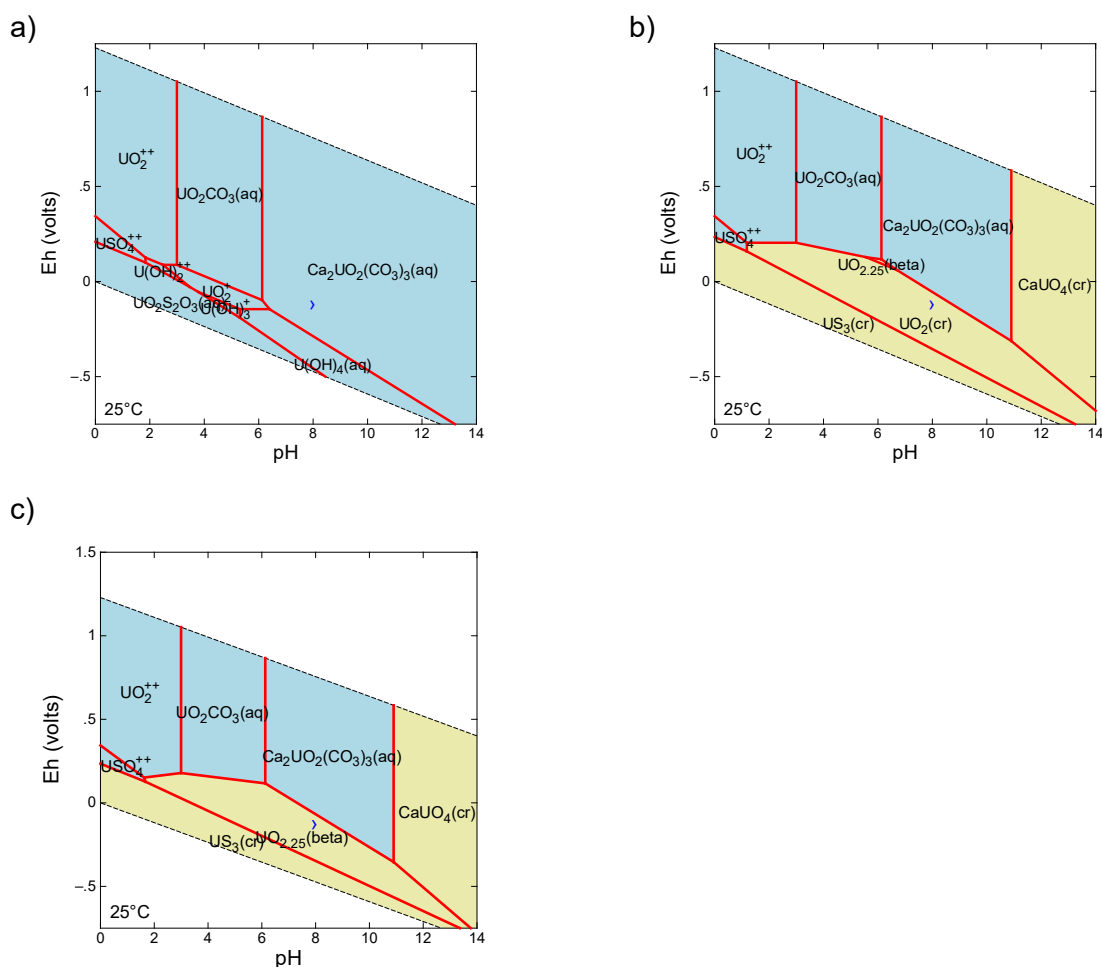
Z Tab. 5 je patrné, že aplikace fáze $\text{UO}_2(\text{am,hyd})$ vede k překvapivě vysoké rozpustnosti uranu v řádu $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. Naproti tomu fáze vzorce UO_{2+x} , např. $\text{UO}_{2.25}(\text{beta})$, poskytují rozpustnosti U o hodnotách korespondujících s výsledky zahraničních studií (převážně v rozsahu 10^{-7} – $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$).

Pro potřeby tohoto projektu byla jako doporučená limitující fáze zvolena pevná látka $\text{UO}_{2.25}$ (beta), tj. druhá nejméně rozpustná, a k ní vztažená rozpustnost U $5,14 \cdot 10^{-8} \text{ mol l}^{-1}$. Limitující fázi a rozpustnost U lze však případně na základě Tab. 5 přehodnotit.

Problematika rozpustnosti uranu jakožto redox senzitivního prvku v závislosti na Eh je potom formou citlivostní analýzy rozebrána v části 4.3.

Tab. 5: Rozpustnosti různých pevných fází uranu ve vodě SGW2.

Pevná fáze	Rozpustnost (mol l^{-1})
$\text{UO}_2(\text{cr})$	1.27E-08
$\text{UO}_{2.25}(\text{beta})$	5.14E-08
$\text{UO}_{2.3333}(\text{beta})$	1.78E-07
$\text{UO}_{2.6667}(\text{cr})$	1.24E-05
Becquerelite synthetic	3.38E-05
$\text{CaUO}_4(\text{cr})$	4.47E-05
$\text{UO}_2(\text{am,hyd})$	1.55E-03



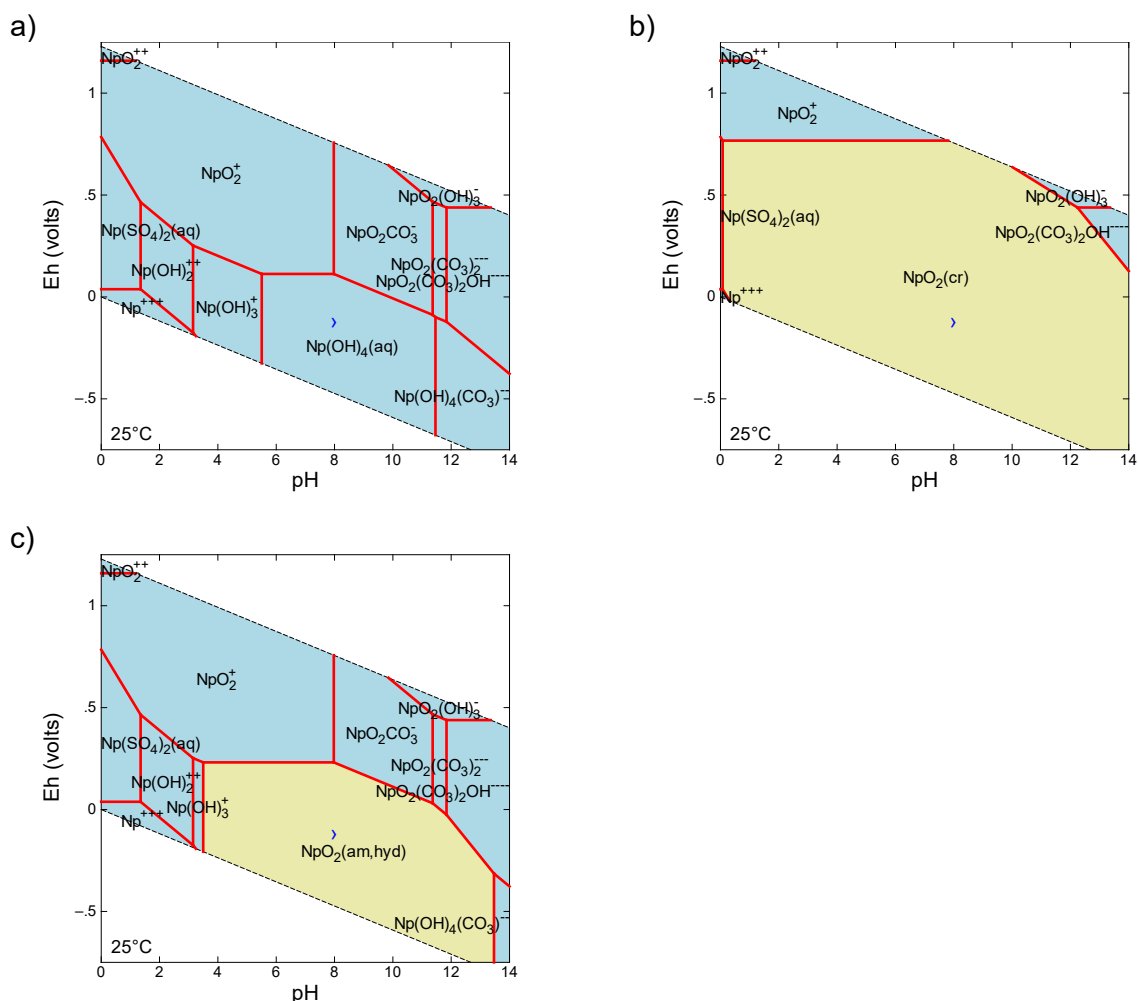
Obr. 19: Eh-pH diagramy U ve vodě SGW2 při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $\text{UO}_2(\text{cr})$.

4.2.3.4 Np

Při všech uvažovaných aktivitách neptunia ve vodě SGW2 je jeho dominantní specií neutrální $\text{Np}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Jak lze vidět na Obr. 20b, termodynamicky nejstabilnější pevnou fází neptunia je za Eh a pH vody SGW2 krystalický $\text{NpO}_2(\text{cr})$. Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 20c odhaluje oblast stability amorfního $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$, který je díky své nižší krystalinitě považován za kineticky preferovanou fázi limitující rozpustnost neptunia (Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$

Vypočítaná rozpustnost: $1,15 \cdot 10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 20: Eh-pH diagramy Np ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Np}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $\text{NpO}_2(\text{cr})$.

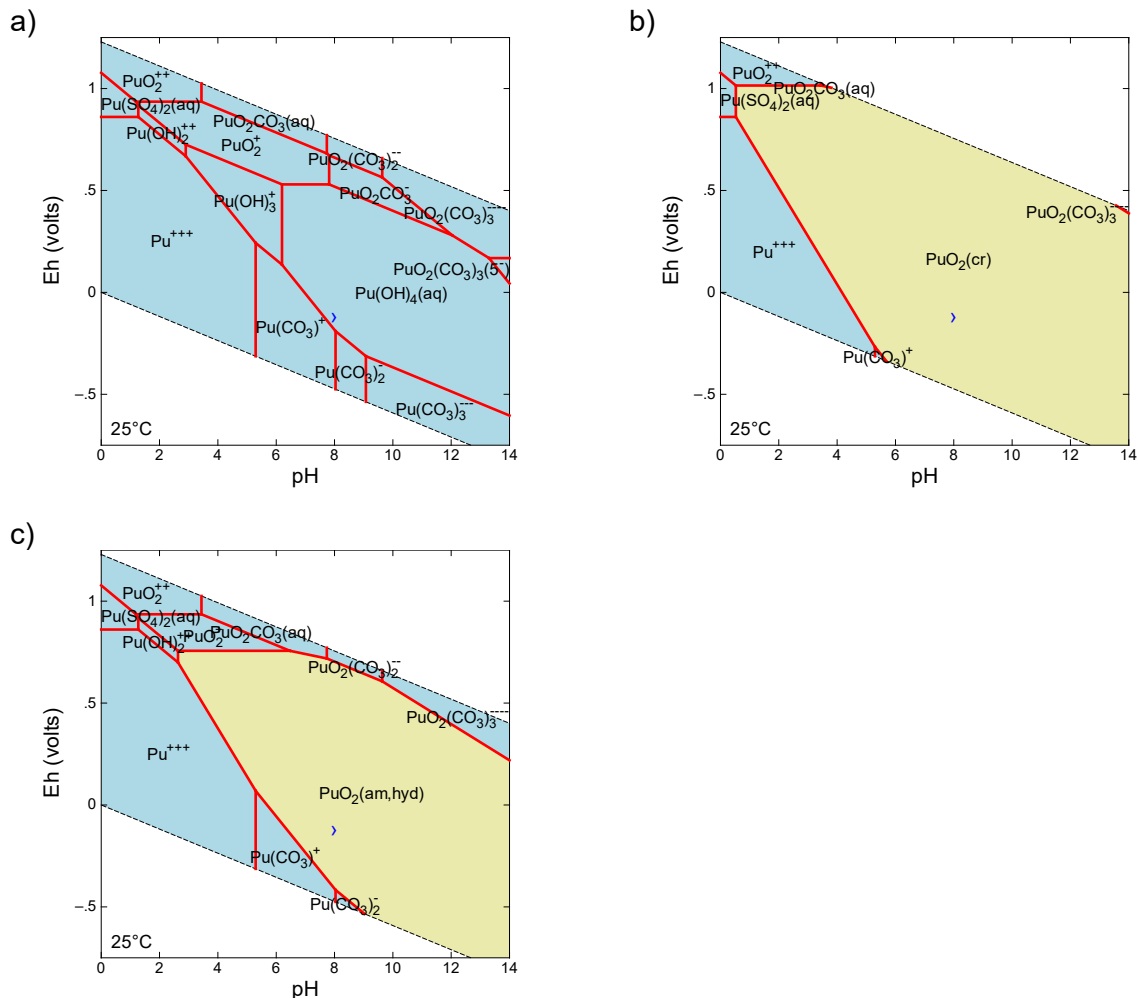
4.2.3.5 Pu

Při všech uvažovaných aktivitách plutonia je jeho dominantní specií $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{aq})$. Termodynamicky nejstabilnější pevnou fází plutonia je za Eh a pH vody SGW2 krystalický $\text{PuO}_2(\text{cr})$, viz Obr. 21b. Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 21c odhaluje existenci metastabilní fáze $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$, která je díky své nižší krystalinitě považována za kineticky

preferovanou fází limitující rozpustnost plutonia (Duro et al. 2010; Salah a Wang 2014; Wersin et al. 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{PuO}_2(\text{am,hyd})$

Vypočítaná rozpustnost: $2,00 \cdot 10^{-11} \text{ mol l}^{-1}$



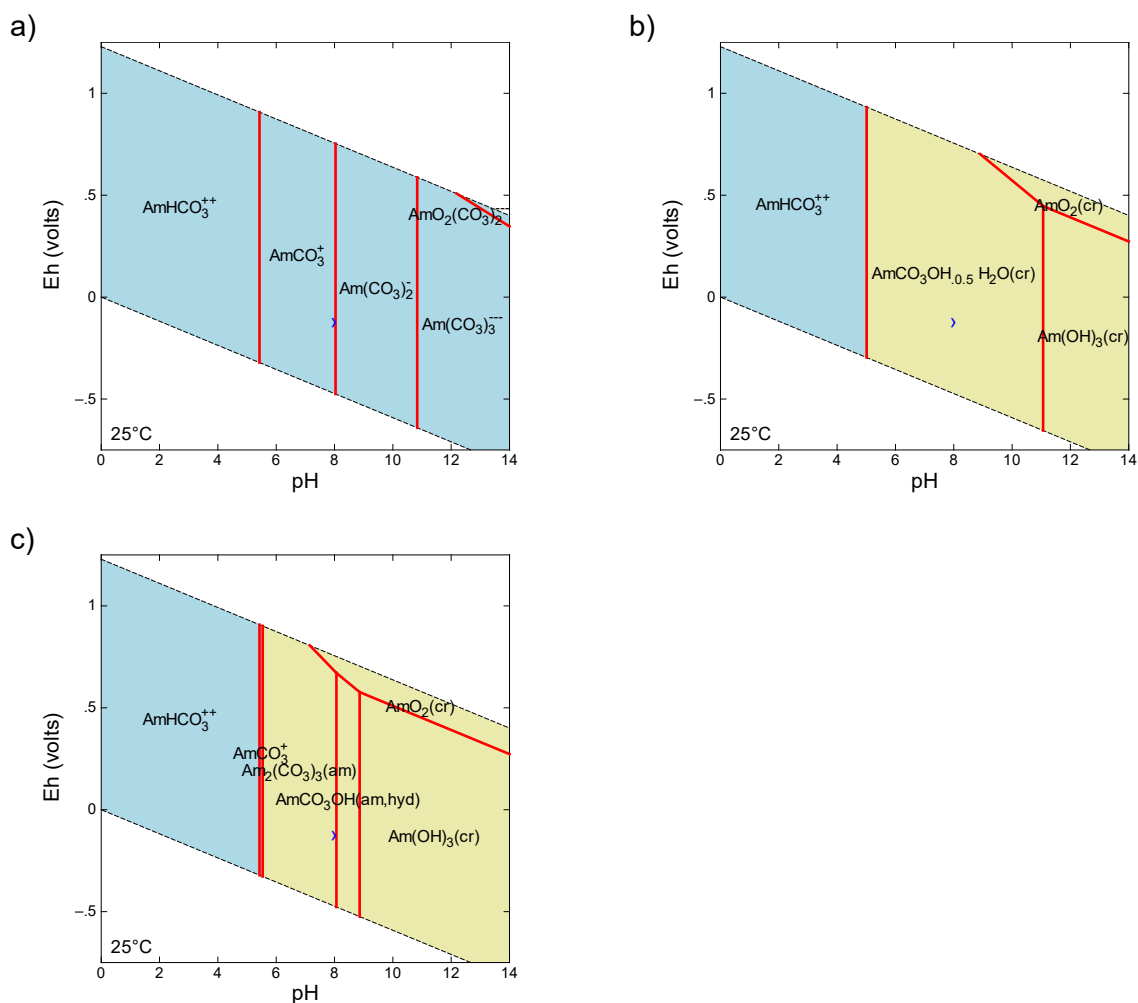
Obr. 21: Eh-pH diagramy Pu ve vodě SGW2 při aktivitě $[\text{Pu}] = 1 \cdot 10^{-7}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $\text{PuO}_2(\text{cr})$.

4.2.3.6 Am

Při všech uvažovaných aktivitách americia je jeho dominantní specií $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$. Jak je ilustrováno na Obr. 22, termodynamicky nejstabilnější pevnou fází americia je za Eh a pH vody SGW2 krystalický $\text{AmCO}_3\text{OH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}(\text{cr})$. Potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 22c odhaluje méně stabilní fází $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{am,hyd})$, která je díky své nižší krystalinitě považována za kineticky preferovanou fází limitující rozpustnost americia (Bruno et al. 1997; Salah a Wang 2014).

Limitující pevná fáze: $\text{AmCO}_3\text{OH}(\text{am,hyd})$

Vypočítaná rozpustnost: $1,06 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$



Obr. 22: Eh-pH diagramy Am ve vodě SGW2 při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $AmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$.

4.2.3.7 Cm

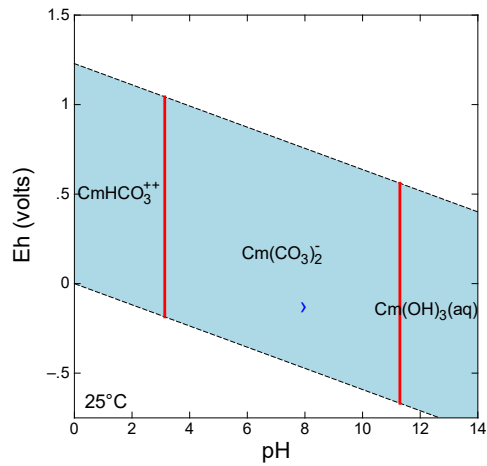
Převládající specií Cm ve vodě SGW2 je při všech uvažovaných aktivitách Cm komplex $Cm(CO_3)_2^-$. Jak lze pozorovat na Obr. 23b, termodynamicky nejstabilnější pevnou fází je za Eh a pH vody SGW2 $CmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$; potlačení této fáze v Eh-pH diagramu na Obr. 23c vede k volbě $CmCO_3OH(am)$ jakožto kineticky preferované fáze limitující rozpustnost Cm (Bruno et al. 1997; Duro et al. 2006).

Poznámka: Kvůli absenci Cm v databázi MOLDATA byly jeho Eh-pH diagramy a rozpustnost vypočítány s využitím databáze JAEA-TDB.

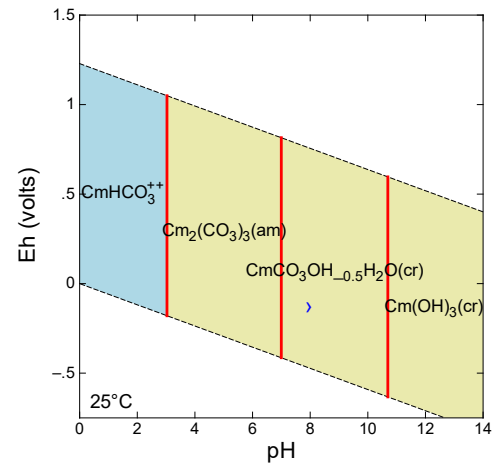
Limitující pevná fáze: $CmCO_3OH(am)$

Vypočítaná rozpustnost: $1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$

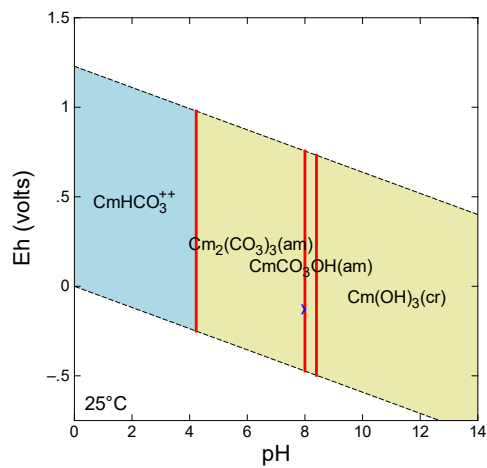
a)




b)



c)



Obr. 23: Eh-pH diagramy Cm ve vodě SGW2 při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-5}$: a) převládající specie bez vyobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi, c) s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $CmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

4.3 Vliv Eh na rozpustnost radionuklidů: citlivostní analýza

Některé klíčové parametry podzemní vody (Eh, pH, koncentrace chloridů nebo karbonátů aj.) mohou mít velký vliv na rozpustnost radionuklidů (Duro et al. 2010). Z uvedených parametrů je v případě vody SGW2 zatíženo největší nejistotou Eh, jehož *in situ* hodnota pro podmínky Českého masivu není detailně známá. Z tohoto důvodu byla provedena citlivostní analýza vlivu Eh podzemní vody na rozpustnost vytipovaných redox senzitivních prvků Tc, U, Se, Np a Mo. Rozpustnosti těchto prvků v podzemní vodě SGW2 byly v programu PHREEQC vypočítány pro hodnoty Eh -300, -200, -100 a 0 mV. Pevné fáze limitující rozpustnost při daném Eh byly určeny standardně pomocí Eh-pH diagramů stability v prostředí programu GWB. Výsledky analýzy citlivosti na Eh jsou uvedeny v Tab. 6.


Rozpustnost technecia je při všech uvažovaných hodnotách Eh limitována pevnou fází $\text{TcO}_2 \cdot 1.6 \text{H}_2\text{O(s)}$. Při Eh -300, -200 a -100 mV je rozpustnost v řádu $10^{-9} \text{ mol l}^{-1}$ a prakticky se na tomto intervalu Eh nemění. Při Eh = 0 mV však rozpustnost Tc dosahuje hodnoty $9,93 \cdot 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$, což souvisí se zvýšeným zastoupením technecia v oxidačním stavu +VII, nacházejícího se ve formě převládající specie TcO_4^- .

V případě uranu byly závislosti rozpustností na Eh studovány zvláště pro dvě různé limitující pevné fáze: $\text{UO}_{2.25}(\text{beta})$, tj. fáze navržené jako limitující v této práci, a $\text{UO}_2(\text{am,hyd})$, který je obvykle v zahraničních studiích volen za kineticky preferovanou limitující fází. Z Tab. 6 je patrné, že rozpustnosti U vztažené k oběma fázím jsou na Eh velmi citlivé a s rostoucím Eh se plynule zvyšují. Rozpustnost U vztažená k $\text{UO}_2(\text{am,hyd})$ je za daného Eh vždy vyšší než rozpustnost vztažená k $\text{UO}_{2.25}(\text{beta})$.

Koncentrace neptunia je v celém uvažovaném rozsahu Eh řízena rozpustností $\text{NpO}_2(\text{am,hyd})$ a s Eh se prakticky nemění. Naopak selen se ze všech studovaných redox senzitivních prvků jeví jako nejcitlivější na Eh. Na zvoleném rozsahu Eh byly vypočítány rozpustnosti Se jak standardně ve vodě SGW2, tak také ve vodě SGW2 doplněné o Fe o modelové koncentraci 1 mg l^{-1} (viz oddíl 4.2.2.1). Rozpustnost Se ve vodě SGW2 bez přítomnosti železa je na Eh velmi citlivá, s rostoucím Eh se snižuje a mezi krajními body intervalu Eh se liší takřka o 7 řádů, přičemž limitující fází je vždy pevný selen v monoklinické modifikaci. Ve vodě SGW2 doplněné o Fe (limitující fází je zde pevný FeSe_2) je rozpustnost selenu také na Eh závislá, ovšem nejvyšší a nejnižší hodnota rozpustnosti se od sebe liší pouze o zhruba 3 řády.

Koncentrace molybdenu je při Eh = -300 mV limitována fází $\text{MoO}_2(\text{cr})$ a při vyšších Eh fází $\text{CaMoO}_4(\text{cr})$. Se změnou limitující fáze mezi -300 a -200 mV se snížila rozpustnost Mo o 2 řády, za vyšších Eh se však již rozpustnost nemění.

Provedená citlivostní analýza naznačuje, že největší citlivost na Eh v rozmezí -300 až 0 mV mají rozpustnosti selenu a uranu. Celkově nejmenší citlivost na Eh vykazují neptunium a molybden; u druhého jmenovaného je největší posun v hodnotě rozpustnosti způsoben změnou limitující pevné fáze. Rozpustnost technecia se významně mění (roste) až mezi hodnotami Eh -100 a 0 mV, což souvisí se zvyšujícím se oxidačním stavem Tc.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

Tab. 6: Vliv Eh na rozpustnost vybraných redox senzitivních prvků.

Prvek	Eh (mV)				
		-300	-200	-100	0
Tc	Fáze	TcO ₂ :1.6 H ₂ O(s)	TcO ₂ :1.6 H ₂ O(s)	TcO ₂ :1.6 H ₂ O(s)	TcO ₂ :1.6 H ₂ O(s)
	Specie	Tc ^{IV} O(OH) ₂ (aq)	Tc ^{IV} O(OH) ₂ (aq)	Tc ^{IV} O(OH) ₂ (aq)	Tc ^{VII} O ₄ ⁻
	Rozpust.	4.09E-09	4.09E-09	4.17E-09	9.93E-06
U¹	Fáze	UO _{2.25} (beta)	UO _{2.25} (beta)	UO _{2.25} (beta)	UO _{2.25} (beta)
	Specie	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)
	Rozpust.	7.48E-13	1.62E-10	5.14E-08	1.70E-05
U²	Fáze	UO ₂ (am,hyd)	UO ₂ (am,hyd)	UO ₂ (am,hyd)	UO ₂ (am,hyd)
	Specie	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)	Ca ₂ UO ₂ (CO ₃) ₃ (aq)
	Rozpust.	8.46E-09	1.19E-05	2.24E-03	6.11E-03
Se	Fáze	Se(mono)	Se(mono)	Se(mono)	Se(mono)
	Specie	HSe ⁻	Se ₄ ²⁻	Se ₄ ²⁻	Se ₄ ²⁻
	Rozpust.	9.35E-06	3.90E-09	1.62E-12	6.60E-12
Se³	Fáze	FeSe ₂ (s)	FeSe ₂ (s)	FeSe ₂ (s)	FeSe ₂ (s)
	Specie	HSe ⁻	Se ₄ ²⁻	Se ₄ ²⁻	Se ₄ ²⁻
	Rozpust.	8.22E-09	4.62E-11	9.97E-12	2.10E-08
Np	Fáze	NpO ₂ (am,hyd)	NpO ₂ (am,hyd)	NpO ₂ (am,hyd)	NpO ₂ (am,hyd)
	Specie	Np(OH) ₄ (aq)	Np(OH) ₄ (aq)	Np(OH) ₄ (aq)	Np(OH) ₄ (aq)
	Rozpust.	1.16E-09	1.16E-09	1.16E-09	1.19E-09
Mo	Fáze	MoO ₂ (cr)	CaMoO ₄ (cr)	CaMoO ₄ (cr)	CaMoO ₄ (cr)
	Specie	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻	MoO ₄ ²⁻
	Rozpust.	1.64E-07	2.30E-05	2.30E-05	2.30E-05

Vysvětlivky:

Fáze – Fáze limitující rozpustnost

Specie – Dominantní specie při aktivitě radionuklidu $1 \cdot 10^{-7}$

Rozpust. – Rozpustnost radionuklidu v jednotkách mol l⁻¹

¹ Rozpustnost U vztažená k limitující fázi UO_{2.25}(beta)


² Rozpustnost U vztažená k limitující fázi UO₂(am,hyd)

³ Rozpustnost Se ve vodě SGW2 doplněné o Fe o koncentraci 1 mg l⁻¹

4.4 Srovnání s výsledky zahraničních studií

Rozpustnosti určené výpočetně v rámci této práce byly porovnány s rozpustnostmi uvedenými v jiných dostupných literárních zdrojích. Toto srovnání je obsahem Tab. 8.

Prvně byly rozpustnosti studovaných radionuklidů srovnány s těmi, které byly v rámci dokumentu Aktualizace referenčního projektu (2011, str. 89) převzaty ze zahraničních zpráv

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

(především ze švédských a finských zdrojů). Převzaty byly rozpustnosti radionuklidů odpovídající takovému prostředí, jehož podmínky se nejvíce blížily tehdejší referenční podzemní vodě Hájek (např. pH = 9,1, Eh = -200 mV, viz Tab.C.2 – 36 ve zmiňovaném dokumentu).

Dále byly potom rozpustnosti získané v této části projektu srovnány s rozpustnostmi, které byly obdobnými výpočetními postupy dosaženy v zahraničních studiích. Pro účely tohoto srovnání byla logická snaha vybrat rozpustnosti odpovídající takovým podzemním vodám, které se svými vlastnostmi nejlépe podobají vlastnostem podzemní vody SGW2, a to především ve smyslu pH, Eh a iontové síly. Bohužel mezi podzemními vodami uvažovanými v zahraniční literatuře je obtížné nalázt takovou, která by se se SGW2 byť jen zhruba shodovala ve všech uvedených parametrech současně. Referenční vody v zahraničních zdrojích se vyznačují obvykle nižším Eh (-200 až -300 mV, odpovídá více redukčnímu prostředí) a také vyšší salinitou (iontovou silou). Pro srovnání byly nakonec vybrány rozpustnosti radionuklidů ve třech podzemních vodách:

- **Bloom Clay**, uvažovaná v práci belgické SCK-CEN (Salah a Wang 2014), která se vyznačuje nízkým Eh, pH podobným vodě SGW2, a ve srovnání s dalšími vodami uvažovanými v literatuře také relativně nízkou hodnotou iontové síly, která je bližší (přesto ale vyšší) hodnotě iontové síly vody SGW2. Rozpustnosti v této vodě byly také navíc získány aplikací stejné databáze (MOLDATA) a až na pár výjimek stejných limitujících pevných fází jako v tomto projektu;
- **Laxemar**, uvažovaná švédskou SKB (Grivé et al., 2010a), mající obdobné parametry jako podzemní voda Bloom Clay;
- **Olkiluoto**, uvažovaná v práci finské Posivy (Grivé et al. 2008). Zde se jedná o zředěnou brakickou vodu s identifikátorem KR6/58/1, kterou charakterizuje vyšší Eh (-35 mV) a relativně nízká iontová síla řádu 10^{-2} mol l⁻¹.


Složení a další vlastnosti těchto podzemních vod jsou uvedeny v Tab. 7. Rozpustnosti radionuklidů v jednotlivých podzemních vodách jsou potom obsaženy v Tab. 8.

Tab. 7: Složení a další vlastnosti podzemních vod vybraných pro účely srovnání rozpustností studovaných radionuklidů. Koncentrace látek jsou uvedeny v jednotkách mg l⁻¹, které byly přepočítány z molarit uvedených v originálních zdrojích.

Voda	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe (tot)	SiO ₂	pH	Eh (mV)	I (mol l ⁻¹)
SGW2	16,5	2,1	34,6	8,3	3,3	21,0	168,7	0	0	8,2	-100	4,4·10 ⁻³
Bloom Clay	349,6	7,2	2,0	1,6	26,1	2,3	866,8	0,2	11,7	8,36	-281	1,6·10 ⁻²
Laxemar	782,0	5,5	232,0	10,6	1384,5	124,8	189,1	0,4	0	7,9	-280	5,3·10 ⁻²
Olkiluoto	225,4	7,8	84,0	26,4	369,2	125,8	170,2	1,3	24,6	7,6	-35	2·10 ⁻²

Z dat uvedených v Tab. 8 lze formulovat několik následujících tvrzení:

- Radionuklidy, jejichž rozpustnost byla v této práci určena jako neomezená (Cl, Cs a I), jsou za neomezené rozpustnosti považovány i v ostatních studiích.
- Rozpustnostní limity radionuklidů Np, Pd, Sn, Tc a Zr určené v této práci jsou prakticky týchž hodnot jako ve všech třech zahraničních studiích.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

- Hodnoty rozpustnosti pro Am, Cm a Sm vypočítané v této práci se řádově (± 1 řád) shodují s rozpustnostmi ve vodách Bloom Clay a Laxemar, jejich rozpustnosti ve vodě Olkiluoto jsou ale o několik řádů nižší, pravděpodobně kvůli více oxidačnímu prostředí charakterizovaného vyšší hodnotou Eh vody Olkiluoto.
- Rozpustnostní limity radionuklidů Ag, Be, Mo, Nb, Ni, Sr a Th určené v této práci jsou co do řádu (± 1 řád) srovnatelné s výsledky ostatních studií


Tab. 8: Srovnání rozpustností určených v této práci s výsledky zahraničních studií.

Prvek	Fáze limitující rozpustnost (v této práci)	Rozpustnost (mol l ⁻¹)				
		Tato práce	Převzatá ^a	Bloom Clay	Laxemar	Olkiluoto
Ag	AgCl(cr)	2.62E-06	7.2E-07	2.48E-05	1.70E-06	-
Am	AmCO ₃ OH(am,hyd)	1.06E-06	9.4E-08	3.82E-06	8.91E-07	3.2E-09
Be	Bromellite	4.00E-15	1E-11	8.47E-15	-	-
C	Calcite	8.96E-04	NL	NL	NL	NL
Cl	Žádná	NL	NL	NL	NL	NL
Cm	CmCO ₃ OH(am)	1.08E-06	9.01E-09	3.82E-06	1.41E-06	3.2E-09
Cs	Žádná	NL	NL	NL	NL	NL
Ho	Ho(OH) ₃ (am)	4.13E-04	7.12E-07	-	1.45E-06	-
I	Žádná	NL	NL	NL	NL	-
Mo	CaMoO ₄ (cr)	2.35E-05	1E-06	1.66E-06	-	1.9E-05
Nb	Nb ₂ O ₅ (s)	1.40E-06	1.27E-08	2.36E-06	8.13E-05	4.6E-05
Ni	Ni(OH) ₂ (beta)	3.07E-05	-	2.61E-05	4.37E-05	4.4E-04
Np	NpO ₂ (am,hyd)	1.15E-09	5.90E-08	2.02E-09	1.17E-09	1.2E-09
Pa	Pa ₂ O ₅ (s)	1.00E-09	3.20E-07	9.79E-10	3.09E-07	3.1E-07
Pd	Pd(OH) ₂ (s)	3.98E-06	4.20E-10	3.97E-06	3.89E-06	2.7E-06
Pu	PuO ₂ (am,hyd)	2.00E-11	1.38E-10	1.33E-08	1.02E-07	1.5E-10
Se	Se(mono)	1.63E-12	2.59E-09	3.56E-09	1.51E-09	6.6E-14
Sm	SmOHCO ₃ (s)	2.41E-08	8.03E-07	8.95E-08	3.63E-08	9.2E-10
Sn	SnO ₂ (am)	1.43E-07	4.70E-09	1.89E-07	1.02E-07	1.1E-07
Sr	Strontianite (SrCO ₃)	4.53E-05	1.21E-04	7.92E-06	1.51E-04	3.1E-04
Tc	TcO ₂ ·1.6 H ₂ O(s)	4.17E-09	7.90E-09	4.40E-09	4.17E-09	5.0E-09
Th	ThO ₂ (am,hyd,aged)	4.56E-07	1.22E-09	2.55E-06	1.51E-08	6.9E-09
U	UO _{2.25} (beta)	5.14E-08	1.29E-07	1.00E-06	4.27E-09	2.7E-07
Zr	Zr(OH) ₄ (am,aged)	1.82E-08	2.51E-09	1.82E-08	1.78E-08	1.8E-08

Vysvětlivky:

a Hodnoty z dokumentu Aktualizaci referenčního projektu (2011) převzaté ze zahraniční literatury

NL Nelimitovaná rozpustnost


 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

4.5 Závěr

V této části projektu byly na základě rovnovážných termodynamických výpočtů určeny rozpustnostní limity 24 vybraných radionuklidů v podzemní vodě SGW2 (Bukov) při teplotě 25 °C. Samotným výpočtům rozpustností předcházela identifikace pevných fází, které rozpustnosti uvažovaných radionuklidů limitují. K identifikaci těchto limitujících pevných fází byly využity vytvořené Eh-pH diagramy mapující oblasti stability jednotlivých pevných látek. Tyto diagramy informují také o převládajících formách (speciích) radionuklidů v podzemní vodě SGW2 za různých podmínek (Eh a pH). Metodické postupy pro výběr limitujících pevných fází a výpočet rozpustností byly čerpány ze studií zahraničních institucí zabývajících se stejnou problematikou.


V dřívější zprávě Aktualizace referenčního projektu (2011) byl z pohledu studie rozpustností radionuklidů sestaven soubor hodnot rozpustností převzatých ze zahraničních zpráv, především společností SKB a Posiva. Vlastní výpočty rozpustností radionuklidů v podzemní vodě SGW2, které byly provedeny v rámci předkládané práce, lze tedy považovat za posun vpřed z pohledu zisku a aktualizace dat (založených na geochemickém modelování) o chování radionuklidů v reálných podmínkách hornin Českého masivu. Další aktualizace rozpustnostních limitů a dalších parametrů souvisejících s migrací radionuklidů se očekávají až v návaznosti na budoucí zpřesnění poznatků a dat o reálných geologických a hydrologických podmínkách na studovaných lokalitách.

Rozpustnosti byly vypočteny pro jedno definované složení generické podzemní vody s definovanými parametry. Při pohledu na počet uvažovaných podzemních vod (redukční, anaerobní, salinní, ledovcové, brakické) v zahraničních zprávách SKB (např. Duro et al. 2006) či Posivy (např. Grivé et al. 2008 nebo Wersin et al. 2014) se jako další logický krok jeví zpřesnění výpočtů rozpustností s použitím chemického složení podzemních vod na reálných lokalitách, zohledňující zonálnost masivu, případně výskyt vod o jiném složení (salinní apod.).


 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

5 Literatura

- APPELO, C.A.J., POSTMA, D. (2005): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd ed. – A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands.
- BEAR J. (1988): *Dynamics of fluids in porous media*. – Dover Publications, New York.
- BENNETT, D.G. (2014): *Radionuclide Solubility Limits in SKB's Safety Case. Main Review Phase. Report Number 2014:11*. – Swedish Radiation Safety Authority (SSM), Sweden.
- BERNER, U. (2002): *Project Opalinus Clay: Radionuclide Concentration Limits in the Near-Field of a Repository for Spent Fuel and Vitrified High-Level Waste. PSI Bericht Nr. 02-22*. – Paul Scherrer Institut (PSI), Switzerland.
- BETHKE, C.M., YEAKEL, S. (2015): *The Geochemist's Workbench, Release 10.0. GWB Essentials Guide*. – Aqueous solution, LLC, Champaign, Illinois, USA.
- BRUNO, J., CERA, E., DE PABLO, J., DURO, L., JORDANA, S., SAVAGE, D. (1997): *Determination of Radionuclide Solubility Limits to Be Used in SR 97. Uncertainties Associated to Calculated Solubilities. SKB Technical Report TR-97-33*. – SKB, Sweden.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2016): *Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. Technická zpráva č. 41/2016*. – SÚRAO.
- DURO, L., GRIVÉ, M., CERA, E., GAONA, X., DOMÉNECH, C., BRUNO, J. (2006): *Determination and Assessment of the Concentration Limits to Be Used in SR-Can. SKB Technical Report TR-06-32*. – SKB, Sweden.
- DURO, L., MONTOYA, V., COLÀS, E., GARCÍA, D. (2010): *Groundwater Equilibration and Radionuclide Solubility Limits. NWMO Report TR-2010-02*. – Nuclear Waste Management Organization (NWMO), Canada.
- 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.
- GRIVÉ, M., DOMÉNECH, C., MONTOYA, V., GARCÍA, D., DURO, L. (2010a): *Determination and Assessment of the Concentration Limits to Be Used in SR-Can. Supplement to TR-06-32. SKB Report R-10-50*. – SKB, Sweden.
- GRIVÉ, M., DOMÉNECH, C., MONTOYA, V., GARCÍA, D., DURO, L. (2010b): *Simple Functions Spreadsheet Tool Presentation. SKB Technical Report TR-10-61*. – SKB, Sweden.
- GRIVÉ, M., MONTOYA, V., DURO, L. (2008): *Assessment of the Concentration Limits for Radionuclides for Posiva. Posiva Working Report 2007-103*. – Posiva Oy, Finland.
- HAVLOVÁ V., VIDENSKÁ K., GONDOLLI J., MILICKÝ M., GVOŽDÍK L., KRÁLOVCOVÁ J., RUKAVIČKOVÁ L. (2015): *Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu. TZ 13/2015. SÚRAO Praha, 122 str.*
- KITAMURA, A., DOI, R., YOSHIDA, Y. (2014): *Update of JAEA-TDB: Update of Thermodynamic Data for Palladium and Tin, Refinement of Thermodynamic Data for Protactinium, and Preparation of PHREEQC Database for Use of the Bronsted-Guggenheim-Scatchard Model. JAEA-Data/Code 2014-009*. – Japan Atomic Energy Agency (JAEA), Japan.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

- KLOMÍNSKÝ J., JARCHOVSKÝ T. (2008): Expertní odhad geologických parametrů. Dílčí závěrečná zpráva 3.1. Projekt Výzkum procesů pole vzdálených interakcí HÚ vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů. - Sdružení G-Bariéra pro SÚRAO, 2008.
- PAČES T. (1969): Chemical equilibria and zoning of subsurface water from Jáchymov Ore deposit, Czechoslovakia. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 33, 591 - 609.
- PAČES T. (1983): Základy geochemie vod. Academia Praha, 2983, 300 pp.
- PAČES T. ED. (2012): Pole vzdálených interakcí hlubinného úložiště vysoce aktivních odpadů v České republice. Česká geologická služba, Praha, 2012, 416 pp.
- PAČES T., RUKAVIČKOVÁ L., HOLEČEK J. (2009): Expertní odhad hydraulických a hydrochemických parametrů. - Dílčí závěrečná zpráva č. 3.3. Příloha Průběžná technické zprávy č. 4 projektu Výzkum procesů pole vzdálených interakcí HÚ vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů, sdružení Geobariéra. Registrační č. Geofondu 1291/2007 z 1.6.2007.
- 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, book 6, chap. A43, 497 p., dostupné pouze na <http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- PITTER, P. (1999): Hydrochemie, 3. ed. – Vydavatelství VŠCHT Praha.
- POSIVA OY (2012): Olkiluoto Site Description, POSIVA 2011-02. 1029 s. – Posiva Oy, Eurajoki, Finsko, ISBN 978-951-652-179-7.
- RUKAVIČKOVÁ L., PAČES T. HOLEČEK J. (2009): Expertní odhad hydraulických a hydrochemických parametrů. Dílčí závěrečná zpráva projektu. Výzkum procesů pole vzdálených interakcí HÚ vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů. - Geobariéra, 2009.
- SALAH, S., WANG, L. (2014): Speciation and Solubility Calculations for Waste Relevant Radionuclides in Bloom Clay (First Full Draft). Report SCK·CEN-ER-198. – Belgian Nuclear Research Centre (SCK·CEN), Belgium.
- SATO M. (1960): Oxidation of sulfide ore bodies I. a II. *Econ. Geol.* 55, 928 - 961 and 1202 - 1231, Urbana.
- SAVAGE, D. ED. (1995): The Scientific and Regulatory Basis for the Geological Disposal of Radioactive Waste. - J. Wiley & Sons, Chichester, UK.
- SKB (2010): Data report for the safety assessment SR-Site. SKB Technical Report TR-10-52. – SKB, Sweden.
- VAITKEVIČIENE, V., NARKUNIENE, A., GRIGALIUNIENE, D. (2009): Solubility of Radionuclides Released from Spent Nuclear Fuel Disposed of in a Geological Repository: 1. Solubility Assessment Methodology. – *Energetika*, 55, 237–244.
- WANG, L., SALAH, S., DE SOETE, H. (2011): MOLDATA: A Thermochemical Data Base for Phenomenological and Safety Assessment Studies for Disposal of Radioactive Waste in Belgium – Data Compilation Strategy (Draft v1.0). Report SCK·CEN-ER-121. – Belgian Nuclear Research Centre (SCK·CEN), Belgium.

 SÚRAO	Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalinických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu	Evidenční označení:
		TZ 104/2017

WERSIN, P., KICZKA, M., ROSCH, D. (2014): Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto: Radionuclide Solubility Limits and Migration Parameters for the Canister and Buffer. Posiva Report 2012-39. – Posiva Oy, Finland.

Příloha 1 – Kód vstupního souboru programu PHREEQC pro výpočet rozpustností radionuklidů

```
DATABASE C:\phreeqc\database\MOLDATA_R2.1_PhreeQC_2014-02.dat
```

```
# \JAEA-TDB.tdb
```

```
# \ThermoChimie_PHREEQC_Davies_electron_v9b0.dat
```

```
TITLE Calculation of radionuclide solubility limits
```

```
# Project: TRANSPORT1
```

```
# User: Martin Klajmon (ÚJV Řež, a.s.)
```

```
# Version: 1.0
```

```
# Date: 2016-09-07
```

```
# Database: MOLDATA (version R2.1_PhreeQC_2014-02)
```

```
# Description:
```

```
# This code calculates radionuclide solubility
```

```
# (concentration) limits in the SGW2 (Bukov)
```

```
# groundwater. EQUILIBRIUM_PHASES and REACTION
```

```
# datablocks are not used in order to avoid
```

```
# unintentional changes in water composition.
```

```
SOLUTION_SPECIES
```

```
# Suppression of sulphate/sulphide reduction:
```

```
1.0 SO4-2 + 9.0 H+ + 8.0 e- = HS- + 4.0 H2O
```

```
-log_k -100.0
```

```
1.0 HS- + 1.0 H+ = H2S
```

```
-log_k -100.0
```

```
# Suppression of carbonate/methane reduction:
```

```
1.0 CO3-2 + 10.0 H+ + 8.0 e- = CH4 + 3.0 H2O
```

```
-log_k -100.0
```

```
# Suppression of PdO(aq) formation:
```

```
1.0 Pd+2 + 1.0 H2O = PdO + 2.0 H+
```

```
log_k -100.0
```

```
END
```

```
SOLUTION 1 SGW2 reference groundwater (Bukov)
```

```
temperature 25.0 # [°C]
```

```
pressure 1.0 # [atm]
```

```
water 1.0 # 1.0 kg of water (default).
```

```

density 1.0      # [kg/L] (default).
pH 8.2          # Real value.
pe -1.69        # Eh = -100 mV [pe = Eh/0.05916]
redox pe        # Default.

-units mg/L

Na 16.5
K 2.1
Ca 34.6
Mg 8.3
Cl 3.3
S 21.0 as SO4 charge
C 168.7 as HCO3 # Calcite 0.0

# RN c_init Limiting phase SI
# MOLDATA database:
Ag 1.0E-10 AgCl(cr) 0.0
Am 1.0E-10 AmCO3OH(am,hyd) 0.0
Be 1.0E-10 Bromellite 0.0
Nb 1.0E-10 Nb2O5(s) 0.0
Ni 1.0E-10 Ni(OH)2(beta) 0.0
Np 1.0E-10 NpO2(am,hyd) 0.0
Pa 1.0E-10 Pa2O5(s) 0.0
Pd 1.0E-10 Pd(OH)2(s) 0.0
Pu 1.0E-10 PuO2(am,hyd) 0.0
Se 1.0E-10 Se(mono) 0.0
Sm 1.0E-10 SmOHCO3(s) 0.0
Sn 1.0E-10 SnO2(am) 0.0
Sr 1.0E-10 Strontianite 0.0
Tc 1.0E-10 TcO2:1.6H2O(s) 0.0
Th 1.0E-10 ThO2(am,hyd,aged) 0.0
U 1.0E-10 UO2.25(beta) 0.0
Zr 1.0E-10 Zr(OH)4(am,aged) 0.0
# # JAEA-TDB database:
# Cm 1.0E-10 CmCO3OH(am) 0.0
# Mo 1.0E-10 CaMoO4(cr) 0.0
# # Andra Thermo-Chimie database:
# Ho 1.0E-10 Ho(OH)3(am) 0.0
END

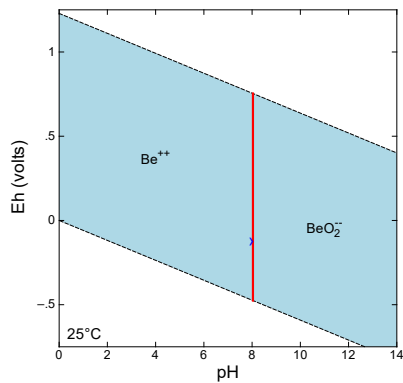
```

Příloha 2 – Soubor všech Eh-pH diagramů studovaných radionuklidů

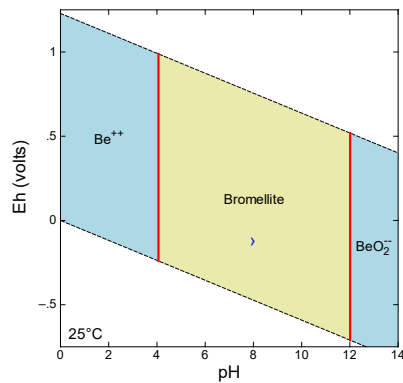
Aktivační produkty

Be

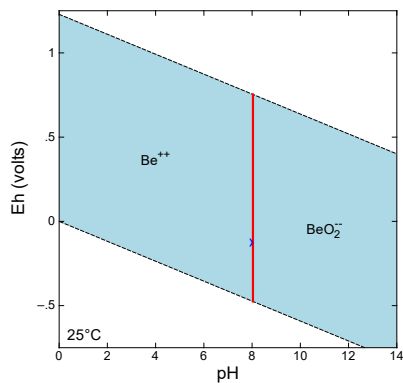
a)



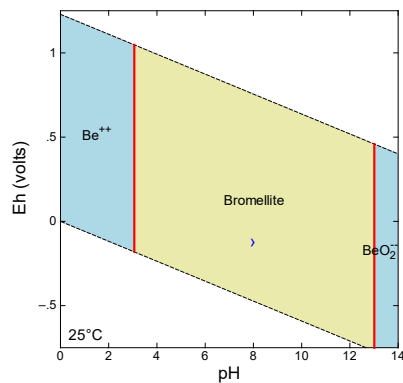
b)



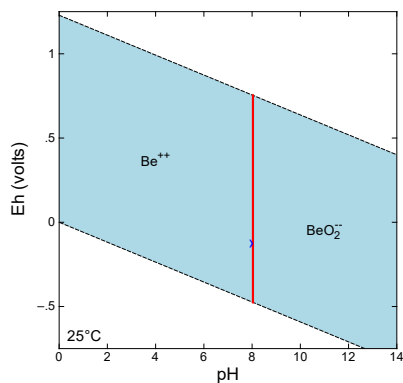
c)



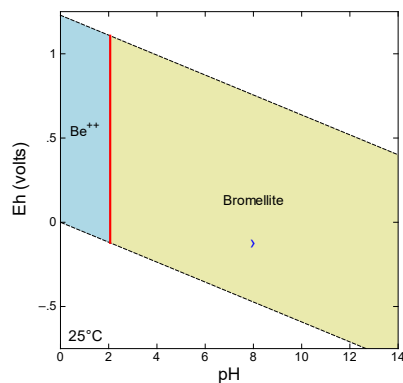
d)



e)



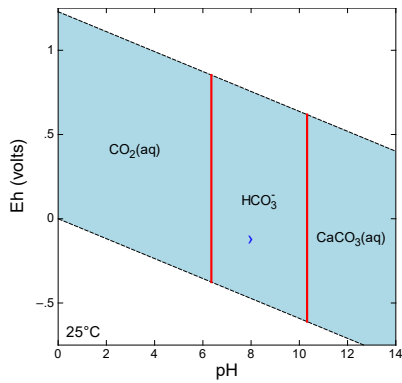
f)



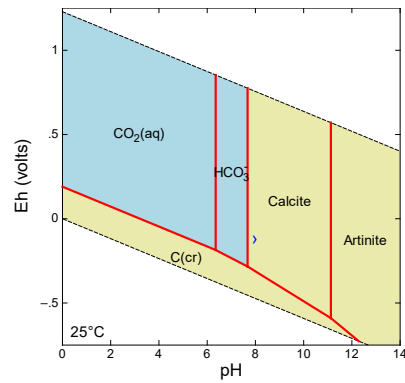
Obr. 24: Eh-pH diagramy Be v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Be] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

C

a)



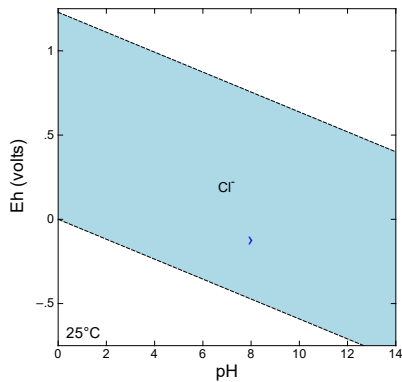
b)



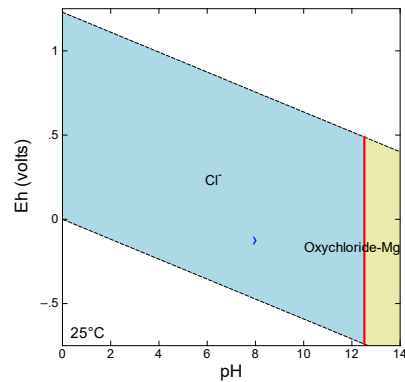
Obr. 25: Eh-pH diagramy C v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[HCO_3^-] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ (tato aktivita odpovídá koncentraci HCO_3^- ve vodě SGW2, tj. $168,7 \text{ mg l}^{-1}$): a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

Cl

a)



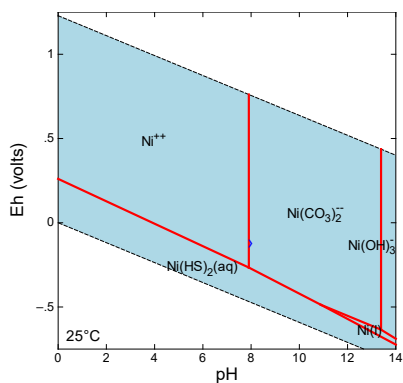
b)



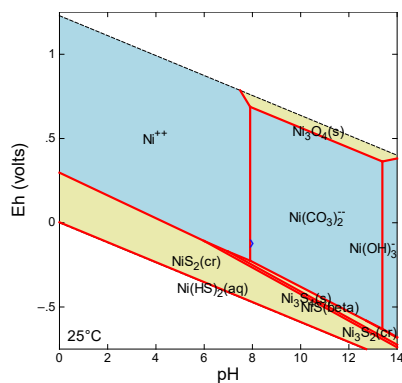
Obr. 26: Eh-pH diagramy Cl v podzemní vodě SGW2 při aktivitě $[Cl^-] = 8,6 \cdot 10^{-5}$ (tato aktivita odpovídá koncentraci Cl^- ve vodě SGW2, tj. $3,3 \text{ mg l}^{-1}$): a) převládající specie bez zobrazených pevných fází, b) s pevnými fázemi.

Ni

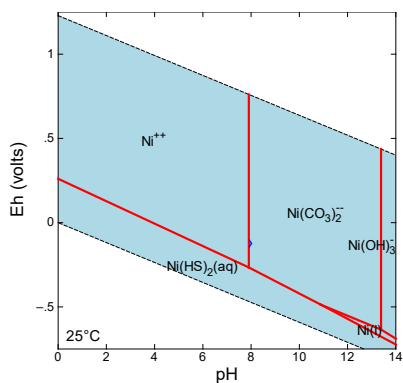
a)



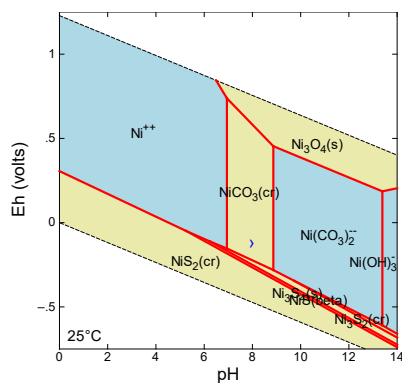
b)



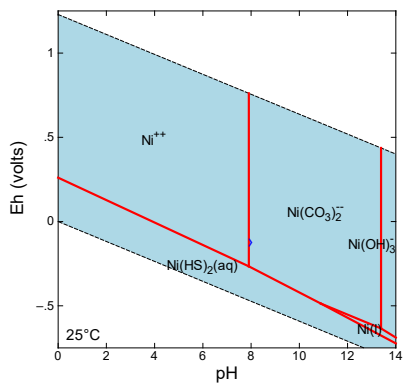
c)



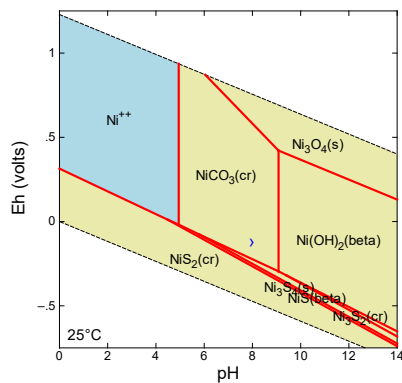
d)



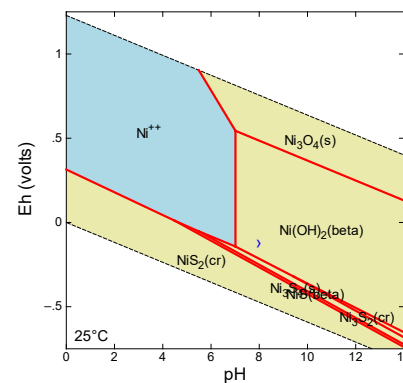
e)



f)



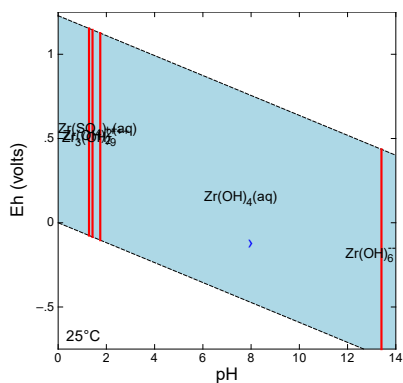
g)



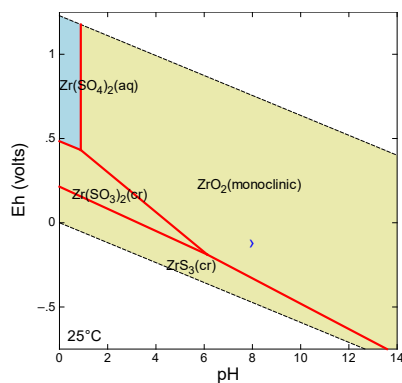
Obr. 27: Eh-pH diagramy Ni v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Ni] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $NiCO_3(cr)$.

Zr

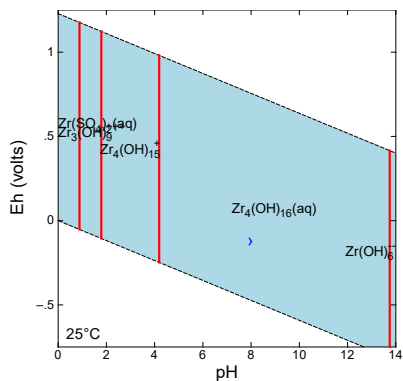
a)



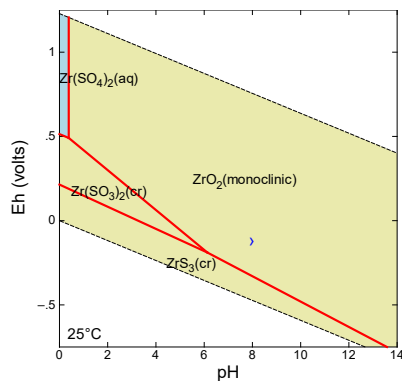
b)



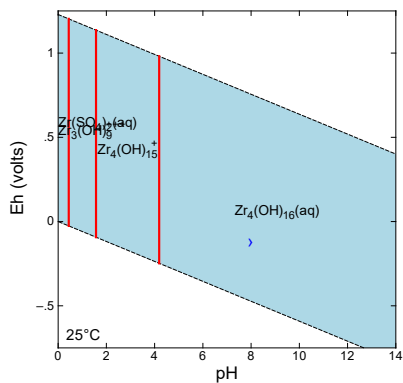
c)



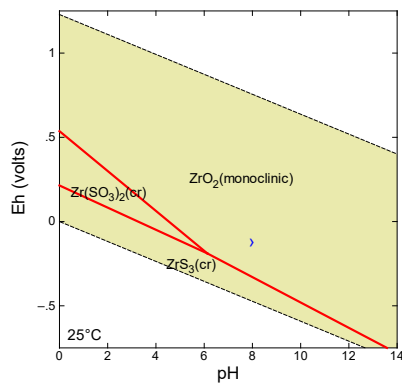
d)



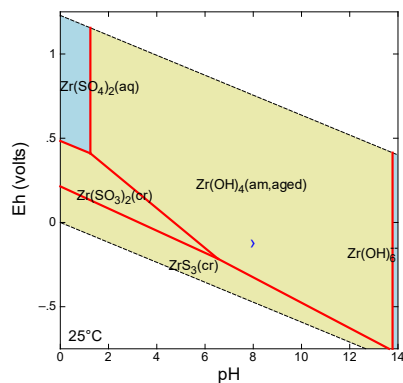
e)



f)



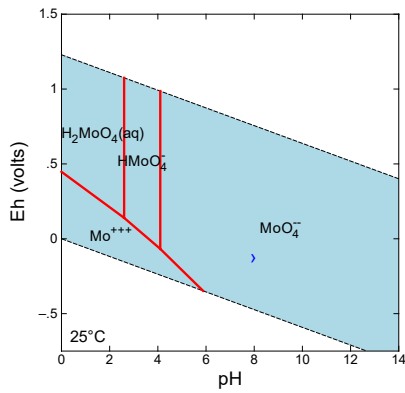
g)



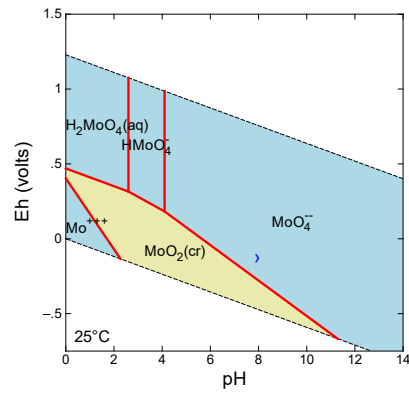
Obr. 28: Eh-pH diagramy Zr v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Zr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $ZrO_2(\text{monoclinic})$.

Mo

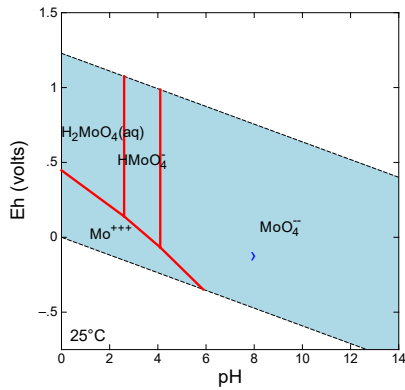
a)



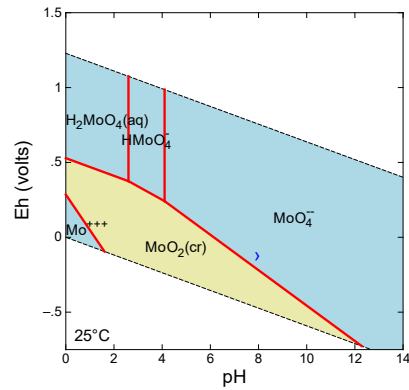
b)



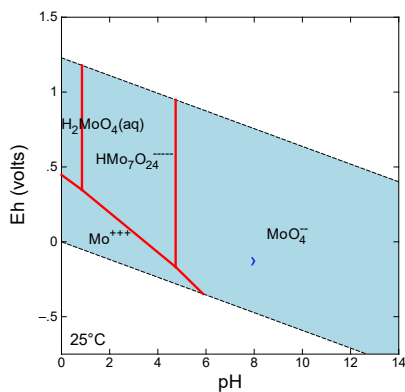
c)



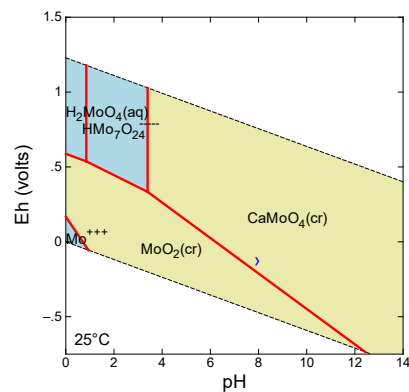
d)



e)



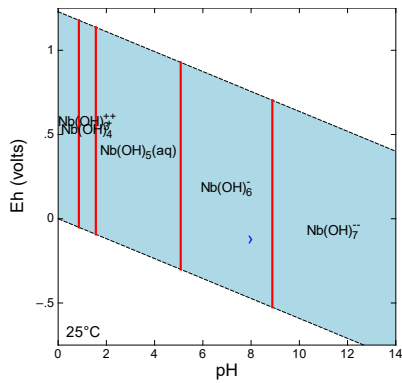
f)



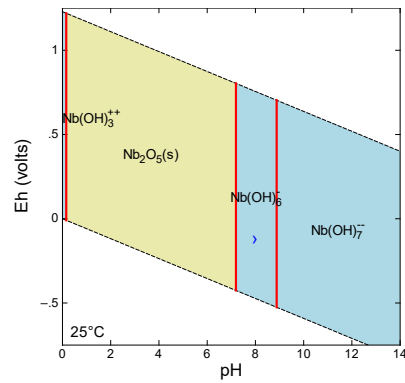
Obr. 29: Eh-pH diagramy Mo v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Mo] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

Nb

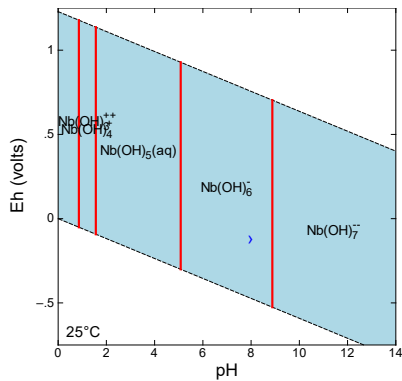
a)



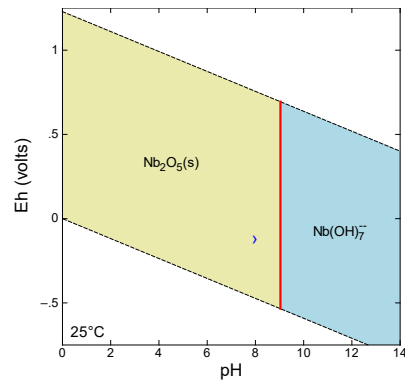
b)



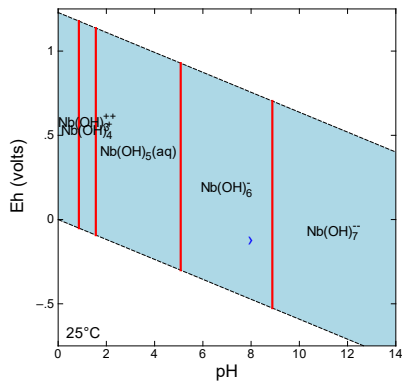
c)



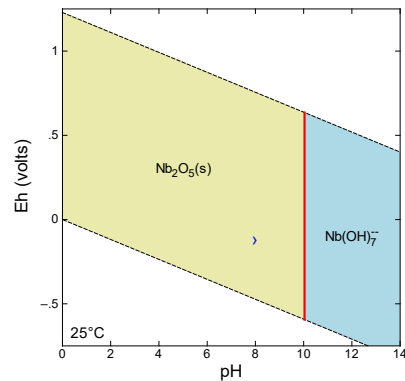
d)



e)



f)



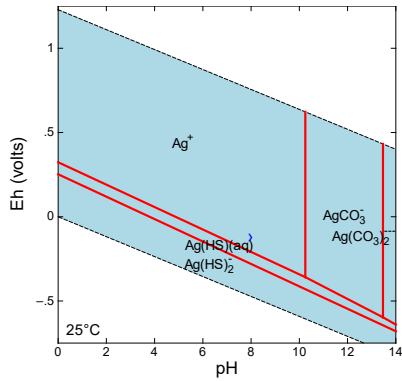
Obr. 30: Eh-pH diagramy Nb v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Nb] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

Ho

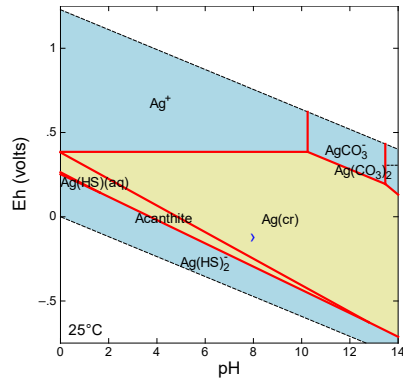
Pro holmium nebyly Eh-pH diagramy vykreslovány kvůli potížím s databázemi pro výpočty v programu The Geochemist's Workbench.

Ag

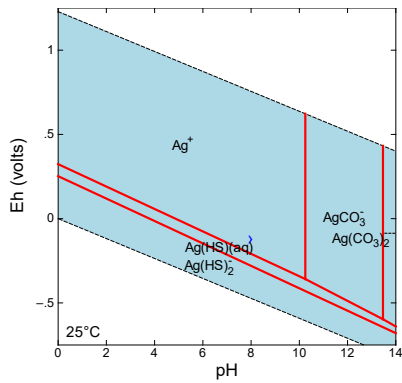
a)



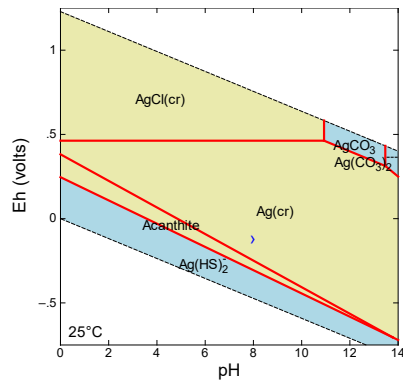
b)



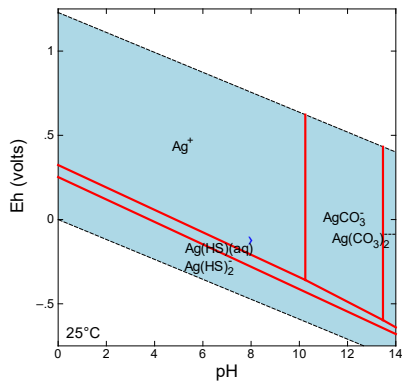
c)



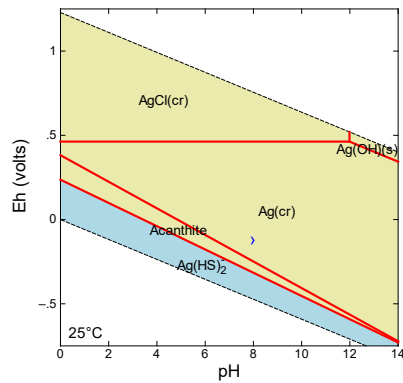
d)



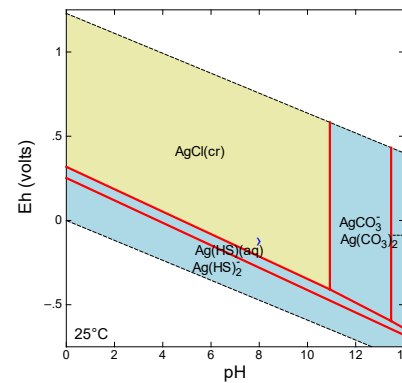
e)



f)



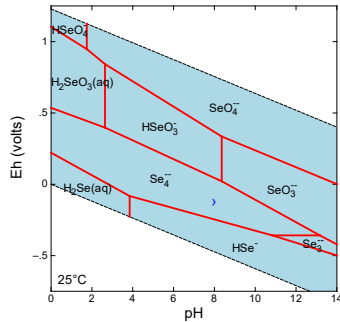
g)



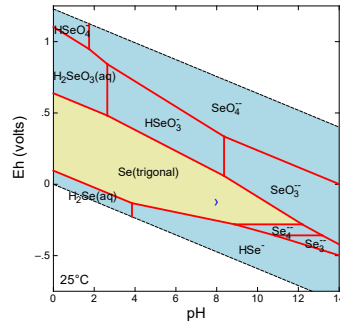
Obr. 31: Eh-pH diagramy Ag v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Ag] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Ag(cr) a Acanthite.

Štěpné produkty
Se

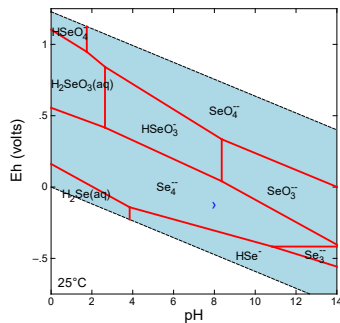
a)



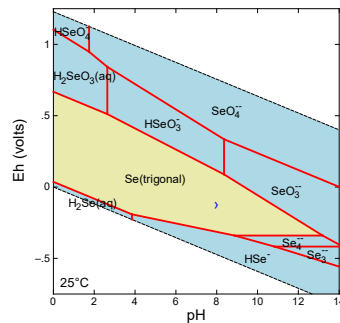
b)



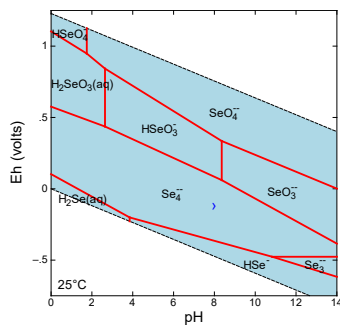
c)



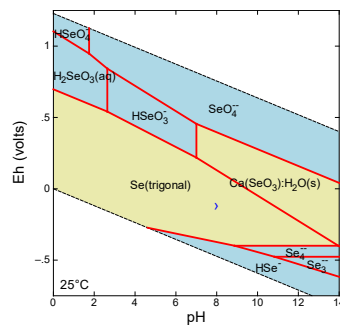
d)



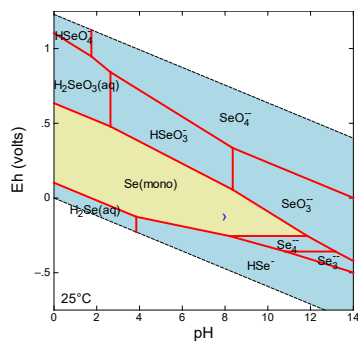
e)



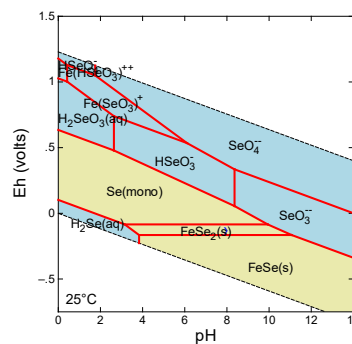
f)



g)



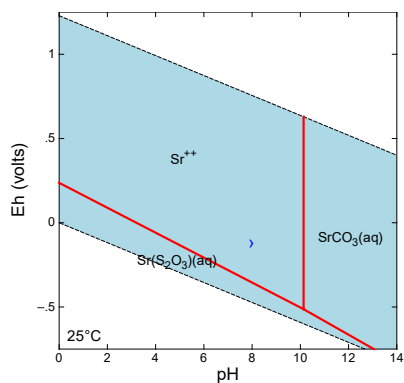
h)



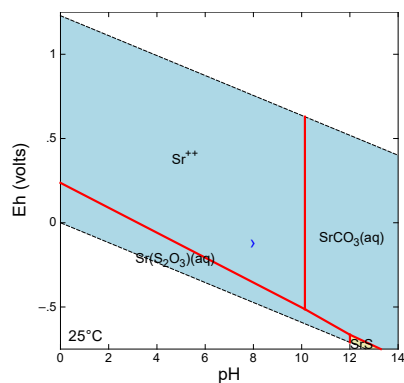
Obr. 32: Eh-pH diagramy Se v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Se] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze Se(trigonal), h) s pevnými fázemi ve vodě SGW2 doplněné o Fe o koncentraci 1 mg l^{-1} .

Sr

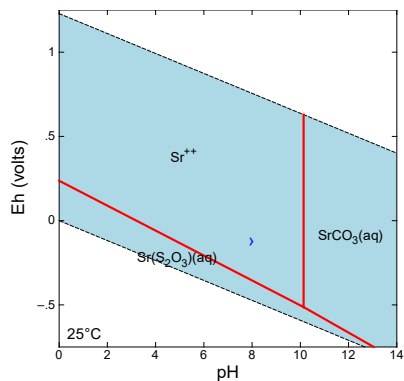
a)



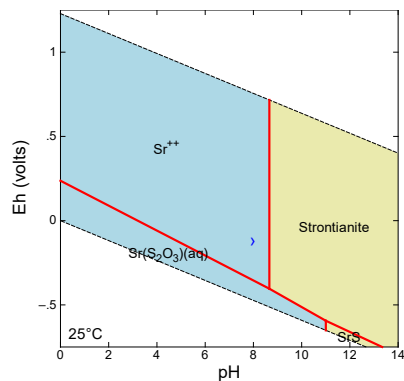
b)



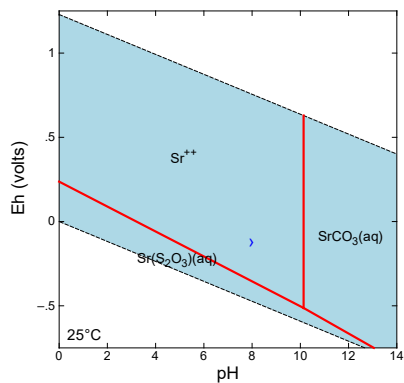
c)



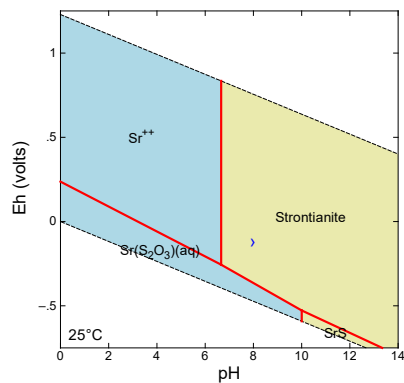
d)



e)



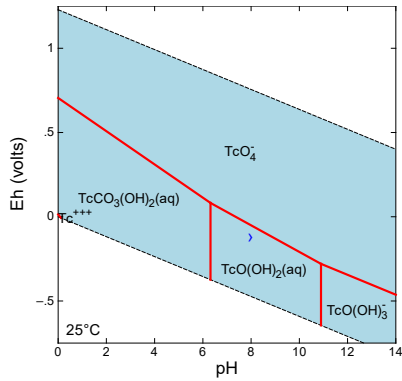
f)



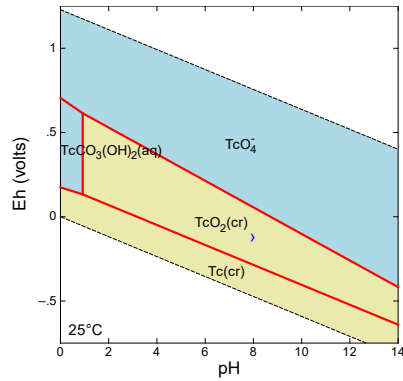
Obr. 33: Eh-pH diagramy Sr v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Sr] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

Tc

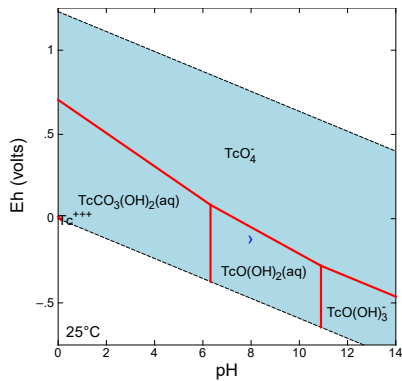
a)



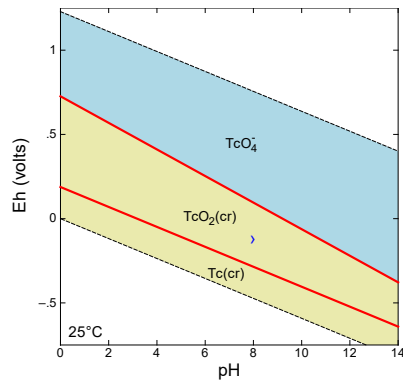
b)



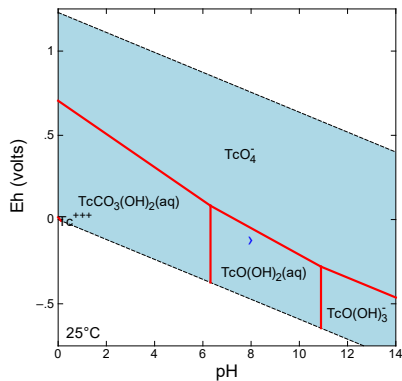
c)



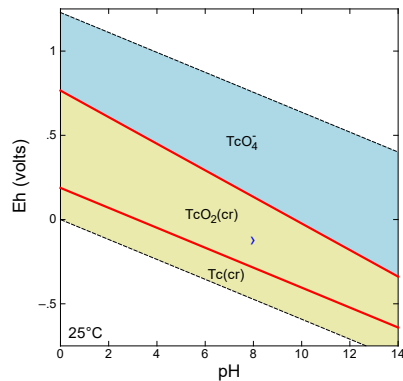
d)



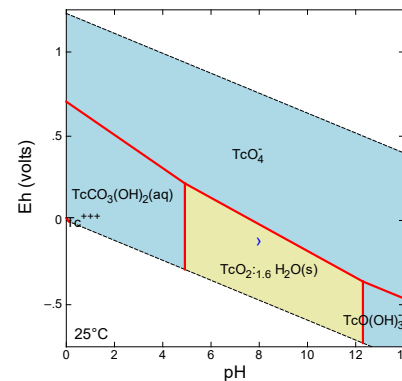
e)



f)



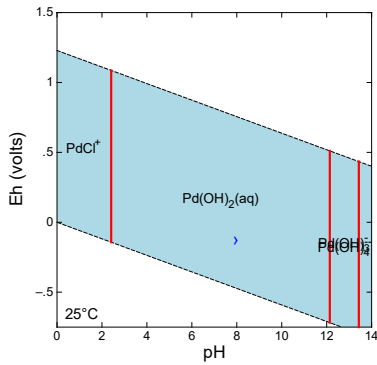
g)



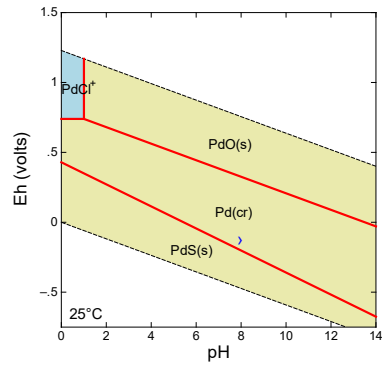
Obr. 34: Eh-pH diagramy Tc v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Tc] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze $Tc(cr)$ a $TcO_2(cr)$.

Pd

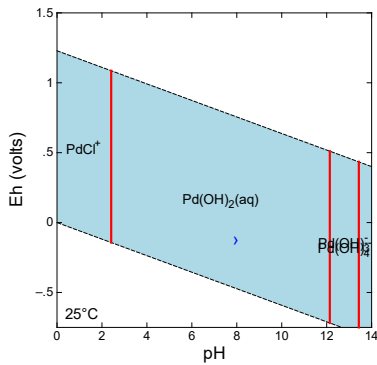
a)



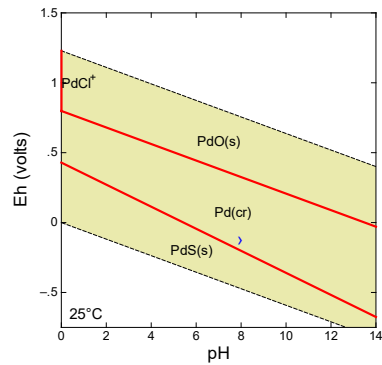
b)



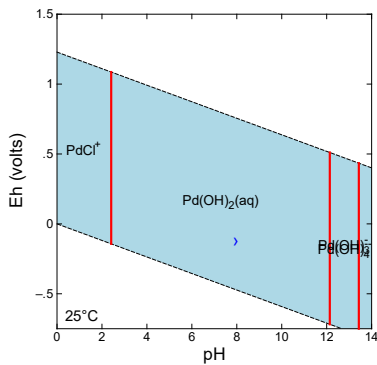
c)



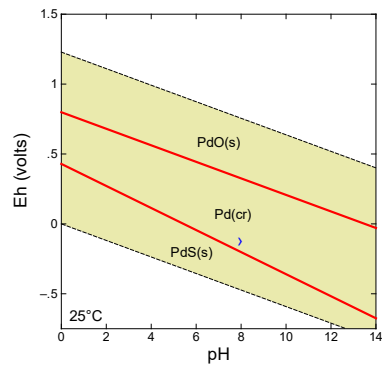
d)



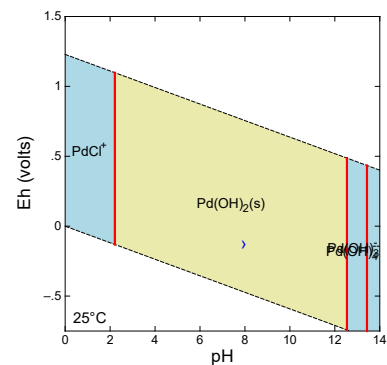
e)



f)



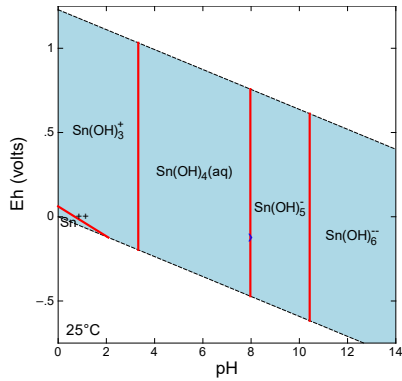
g)



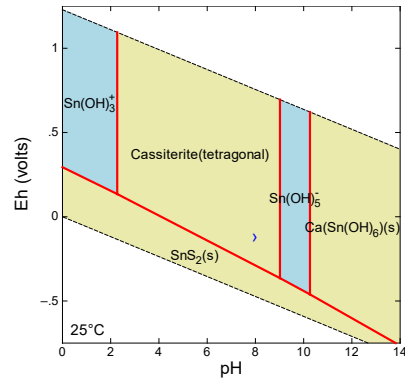
Obr. 35: Eh-pH diagramy Pd v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Pd] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačeny fáze Pd(cr), PdO(s) a PdS(s).

Sn

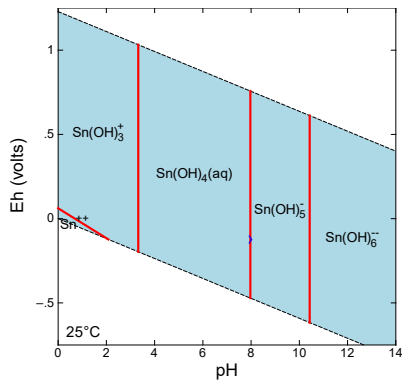
a)



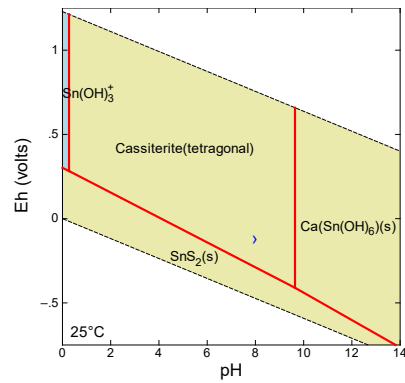
b)



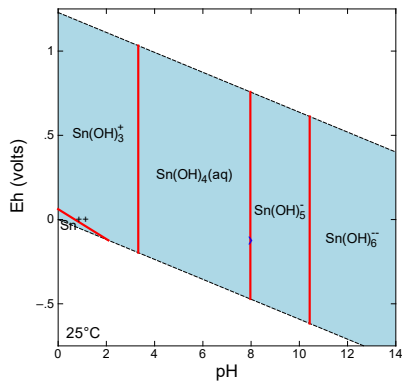
c)



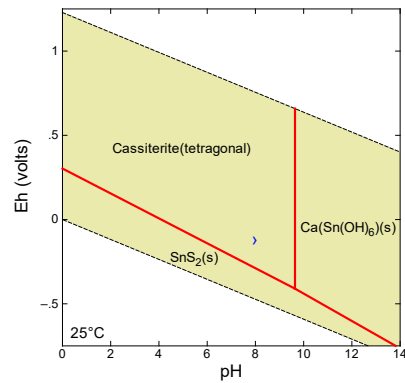
d)



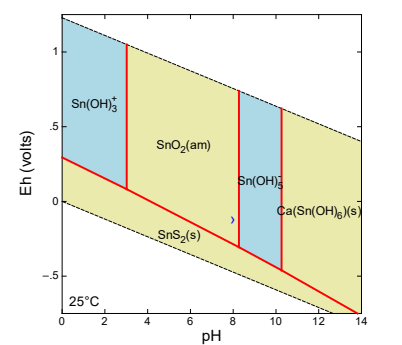
e)



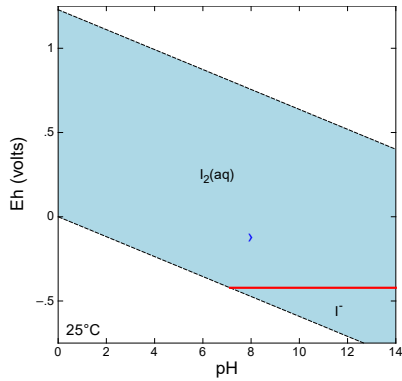
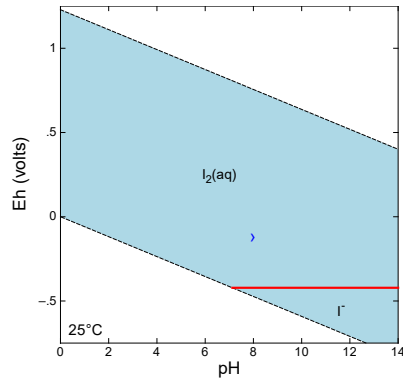
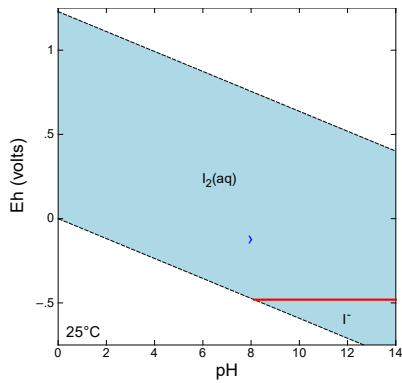
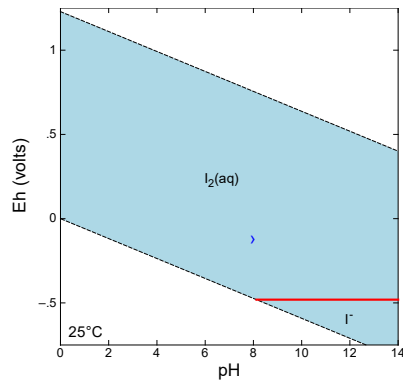
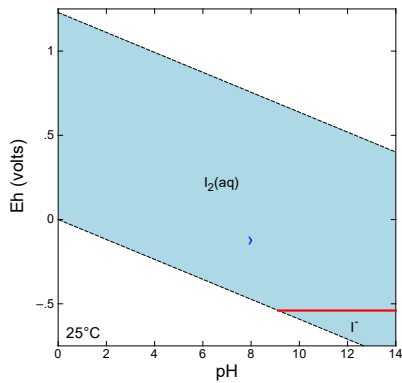
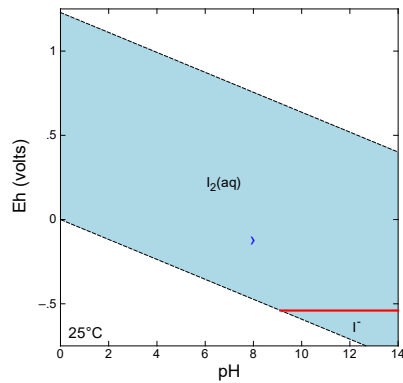
f)



g)



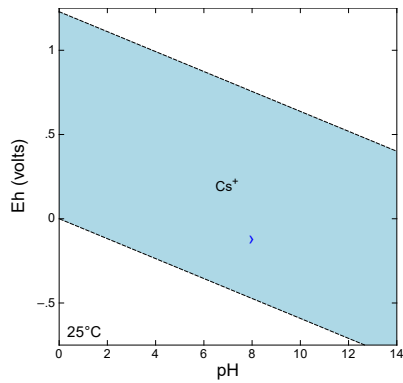
Obr. 36: Eh-pH diagramy Sn v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Sn] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze Cassiterite(tetragonal).

I
a)

b)

c)

d)

e)

f)


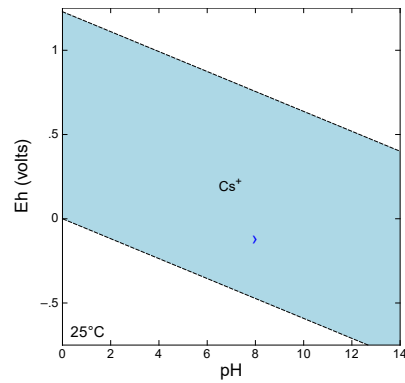
Obr. 37: Eh-pH diagramy I v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[I] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

Cs

a)



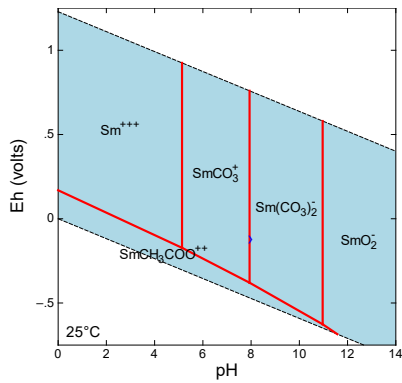
b)



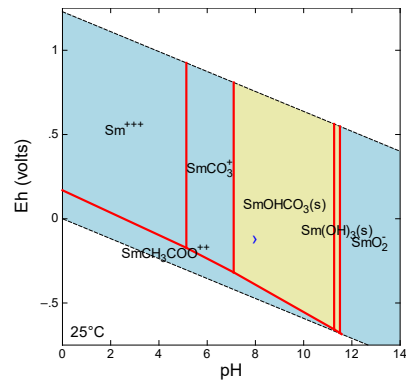
Obr. 38: Eh-pH diagramy Cs v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Cs] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi. Při aktivitách $[Cs] = 1 \cdot 10^{-5}$ a $[Cs] = 1 \cdot 10^{-3}$ mají diagramy totožnou podobu jako při $[Cs] = 1 \cdot 10^{-7}$, a proto zde nejsou vyobrazeny.

Sm

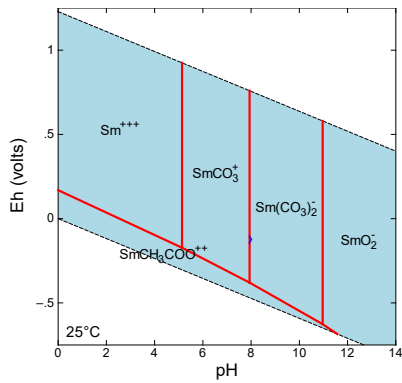
a)



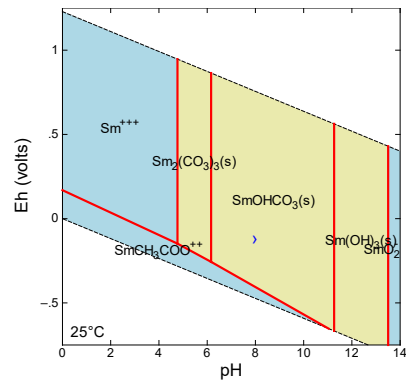
b)



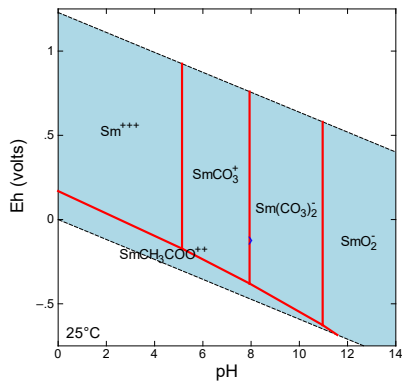
c)



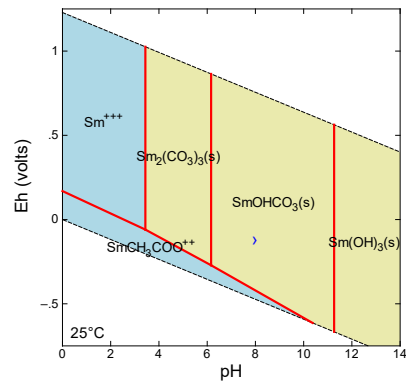
d)



e)



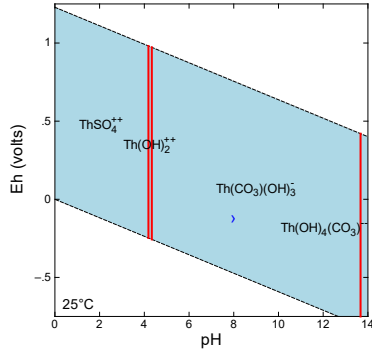
f)



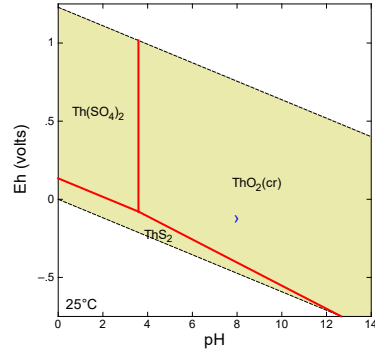
Obr. 39: Eh-pH diagramy Sm v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Sm] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

Aktinidy
Th

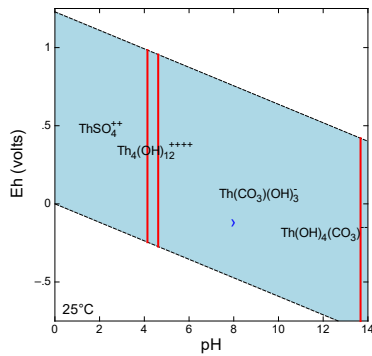
a)



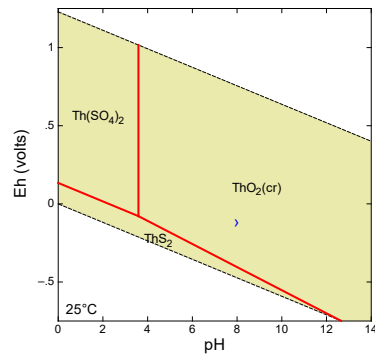
b)



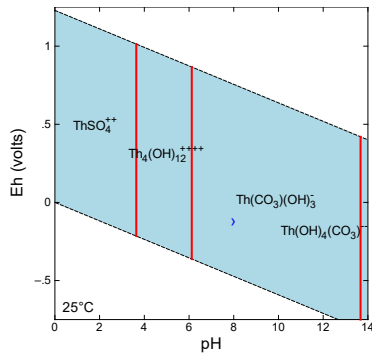
c)



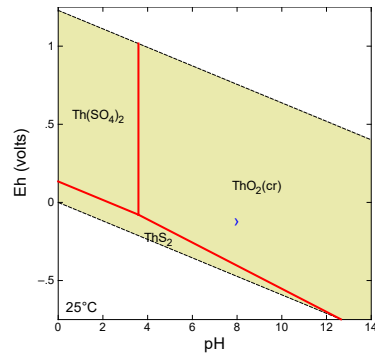
d)



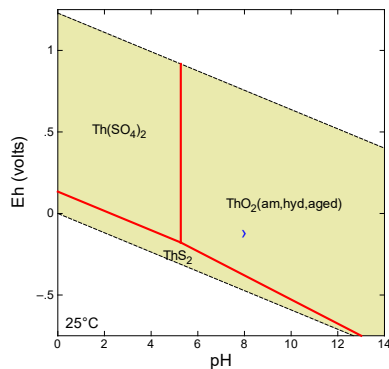
e)



f)



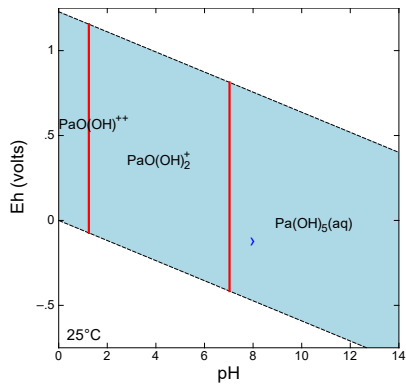
g)



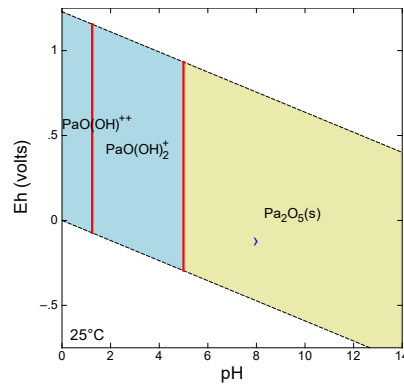
Obr. 40: Eh-pH diagramy Th v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Th] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $ThO_2(cr)$.

Pa

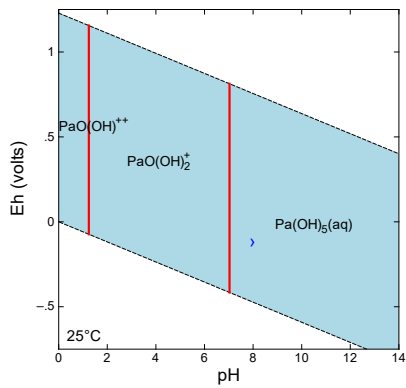
a)



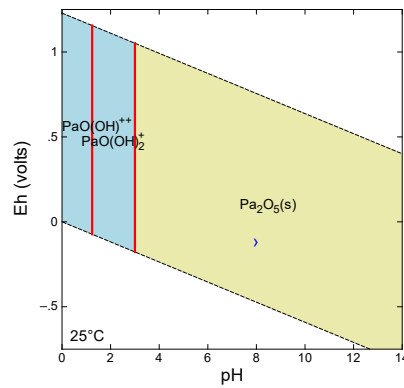
b)



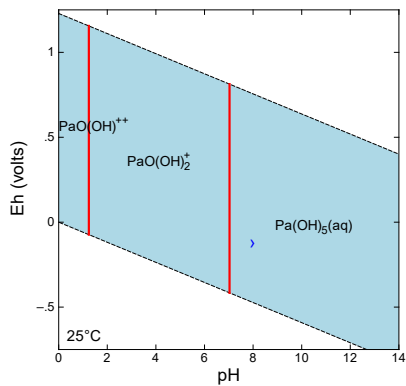
c)



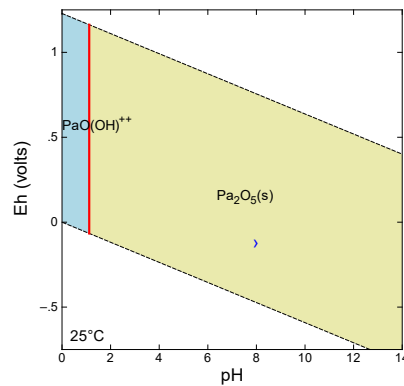
d)



e)



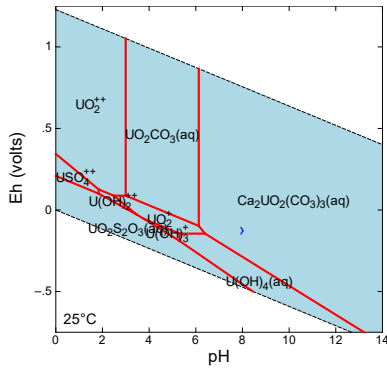
f)



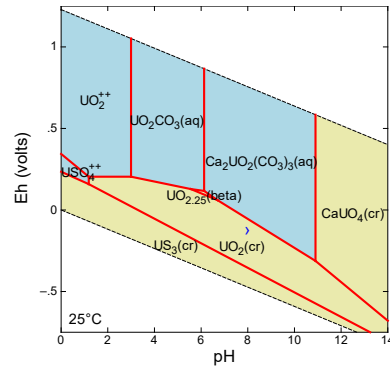
Obr. 41: Eh-pH diagramy Pa v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Pa] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi.

U

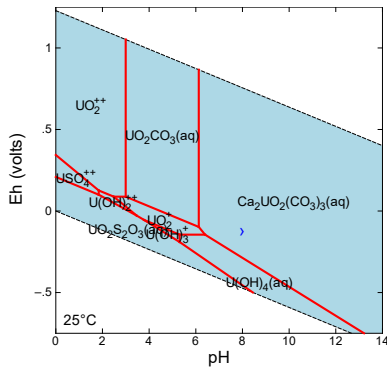
a)



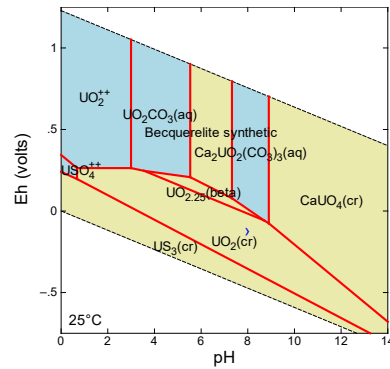
b)



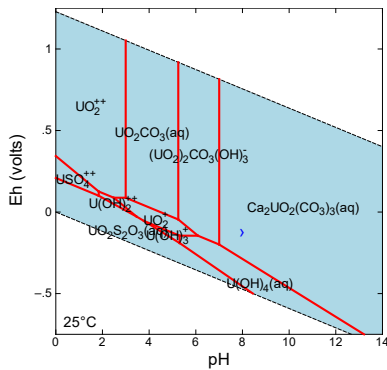
c)



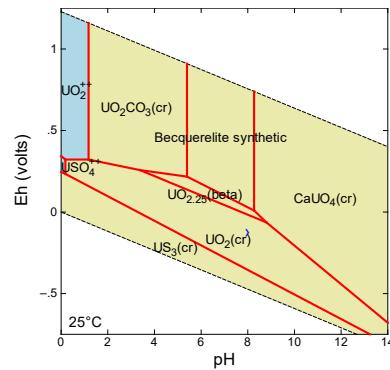
d)



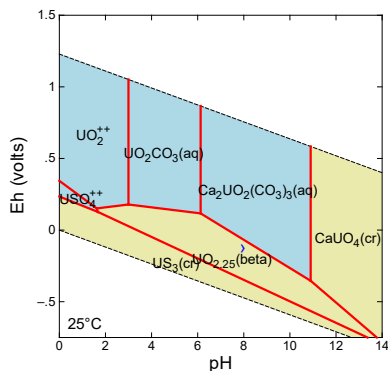
e)



f)



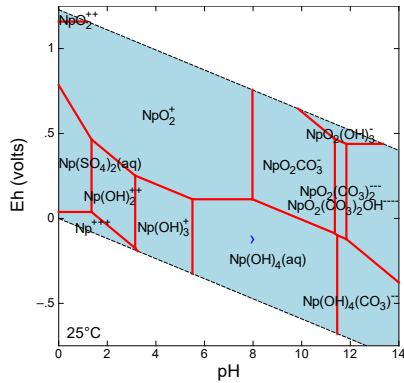
g)



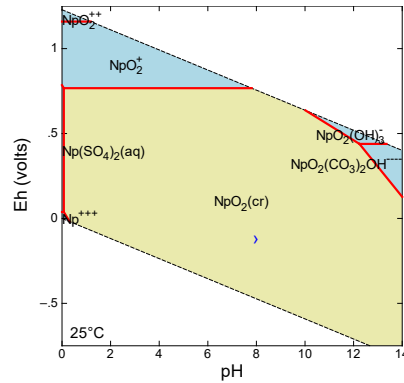
Obr. 42: Eh-pH diagramy U v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[U] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačen minerál $UO_2(cr)$.

Np

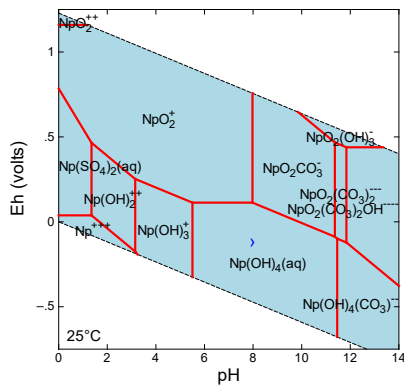
a)



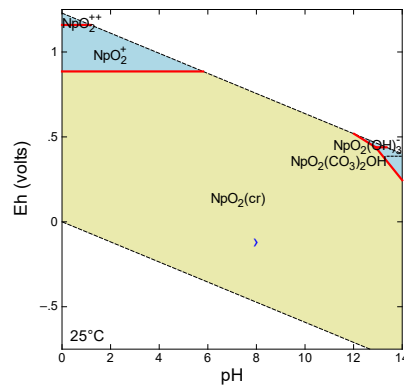
b)



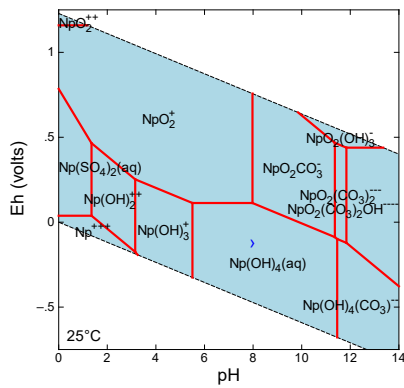
c)



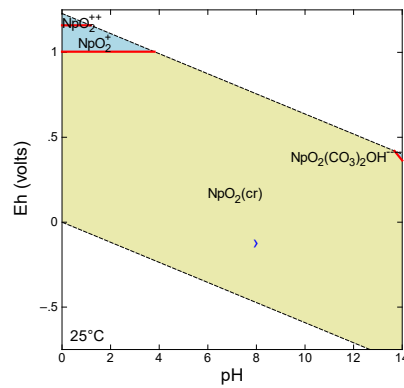
d)



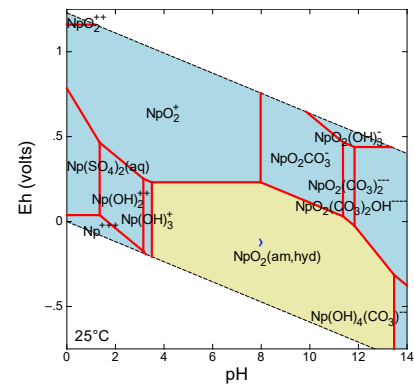
e)



f)



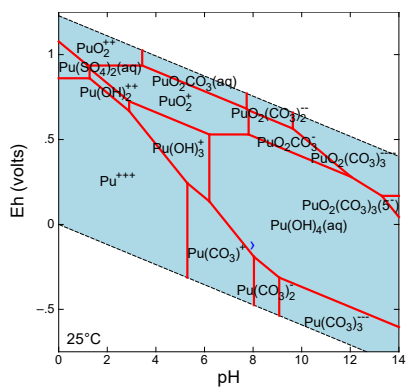
g)



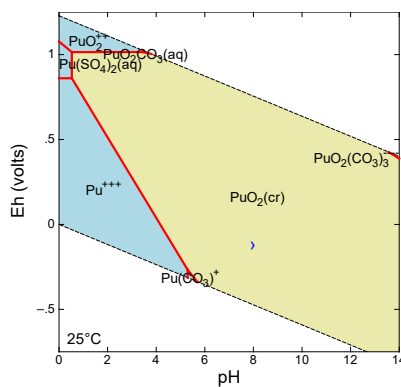
Obr. 43: Eh-pH diagramy Np v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Np] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $NpO_2(cr)$.

Pu

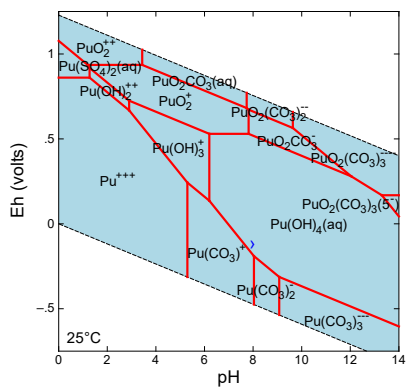
a)



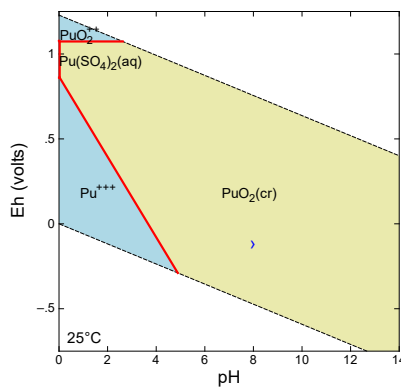
b)



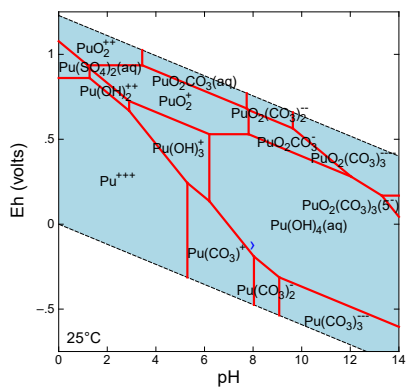
c)



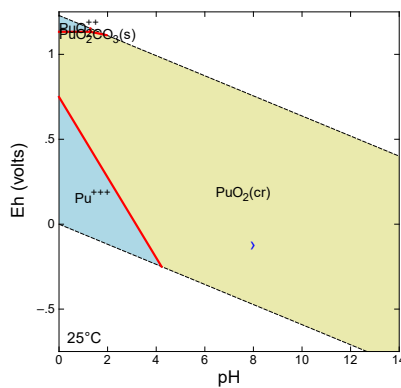
d)



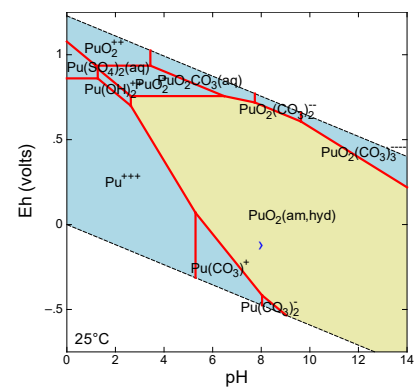
e)



f)



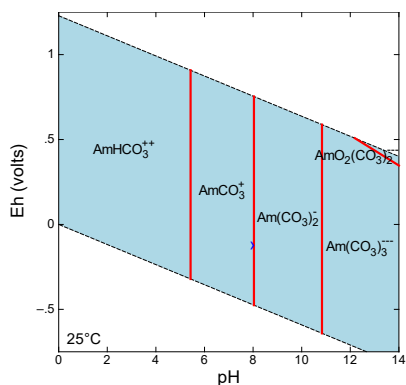
g)



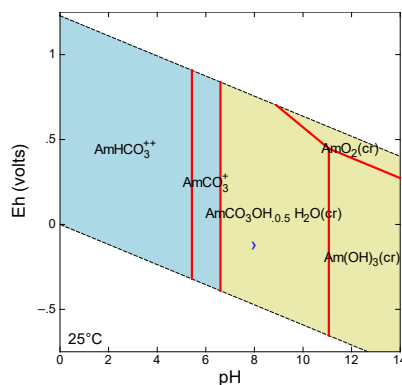
Obr. 44: Eh-pH diagramy Pu v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Pu] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $PuO_2(cr)$.

Am

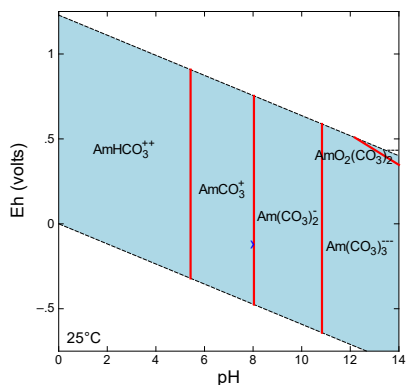
a)



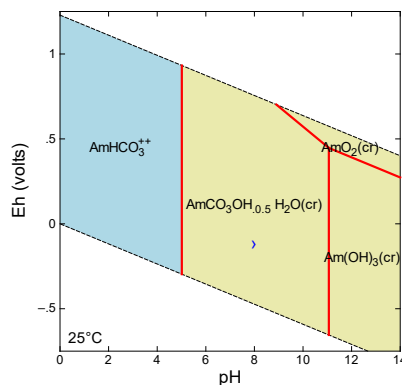
b)



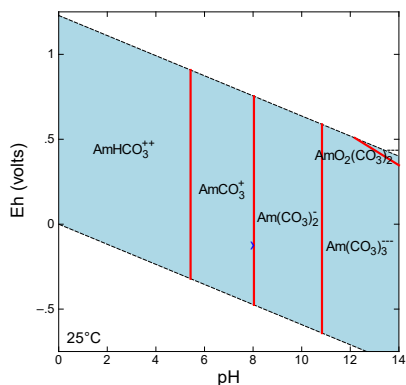
c)



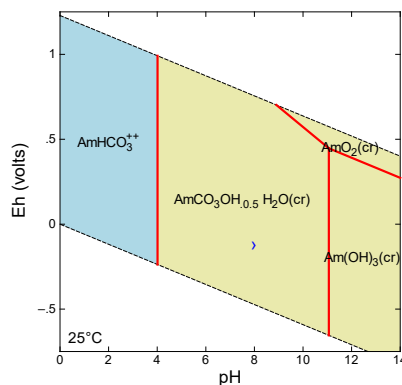
d)



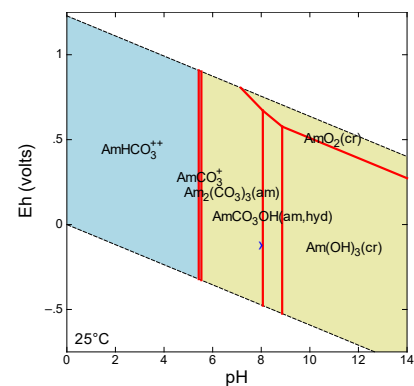
e)



f)



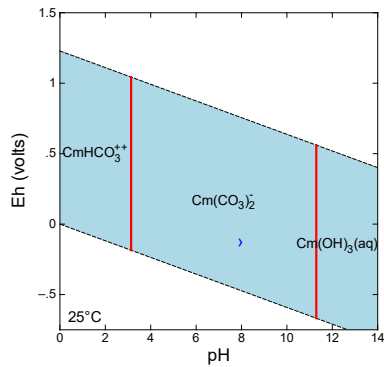
g)



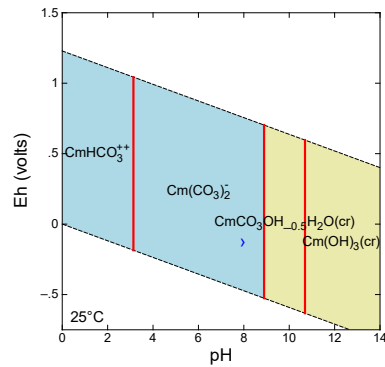
Obr. 45: Eh-pH diagramy Am v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Am] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $AmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$.

Cm

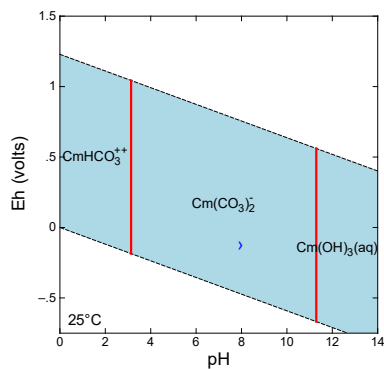
a)



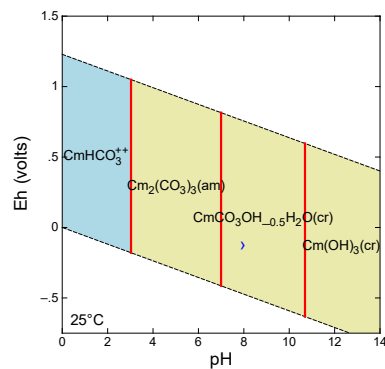
b)



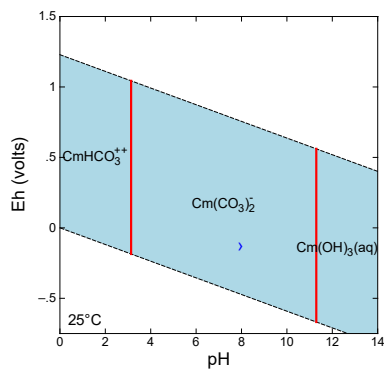
c)



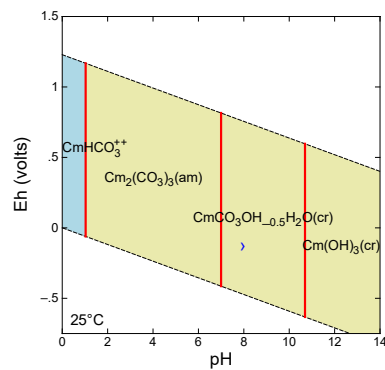
d)



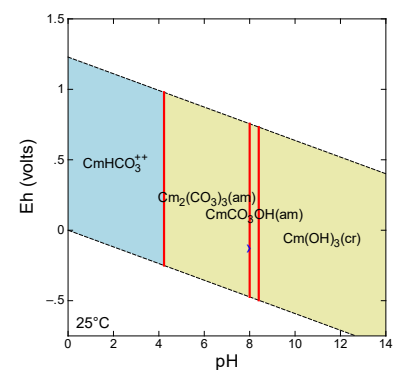
e)



f)



g)



Obr. 46: Eh-pH diagramy Cm v podzemní vodě SGW2: a) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-7}$, b) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-7}$ s pevnými fázemi, c) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-5}$, d) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, e) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-3}$, f) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-3}$ s pevnými fázemi, g) při aktivitě $[Cm] = 1 \cdot 10^{-5}$ s pevnými fázemi, avšak potlačena fáze $CmCO_3OH \cdot 0.5H_2O(cr)$.

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