

Technická zpráva číslo 420/2019

**TRANSPORT RADIONUKLIDŮ Z
ÚLOŽIŠTĚ / VSTUPNÍ
PARAMETRY A PROCESNÍ
MODELY PRO HODNOCENÍ
TRANSPORTU RADIONUKLIDŮ
PŘES INŽENÝRSKÉ BARIÉRY
ZÁVĚREČNÁ ZPRÁVA**

Autoři: Ing. Eva Hofmanová, Ph. D.,
RNDr. Radek Červinka, doc. Mgr. Dušan
Vopálka, CSc.

a kolektiv

ÚJV Řež, a. s.

Praha, prosinec 2019



SÚRAO

Název projektu: Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště

Název dílčího projektu: *Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry*

Název dílčí etapové zprávy: *Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva*

Závěrečná zpráva

Evidenční číslo objednatele: SÚRAO TZ 420/2019

Evidenční číslo poskytovatele: PB-2019-ZZ-S2565-013-Transport3

ŘEŠITELÉ:

ÚJV Řež, a. s. ¹, FJFI ČVUT v Praze ², CEG FSv ČVUT v Praze ³

Autoři: Ing. Eva Hofmanová, Ph. D. ¹, RNDr. Radek Červinka ¹, doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc. ²

Autorský kolektiv: Lucie Baborová ², Lukáš Brázda ¹, Radek Červinka ¹, Eva Hofmanová ¹, Anna Pecková ¹, Aleš Vetešník ², Eva Viglašová ², Dušan Vopálka ², Radek Vašíček ³



SÚRAO



SÚRAO

Obsah

1 Úvod	25
2 Charakterizace bentonitových materiálů ^{1,3}	27
2.1 Zhodnocení charakterizace bentonitových materiálů	30
3 Výchozí pohled na popis difúze v nasycené vrstvě ^{1,2}	31
3.1 Obecný popis transportu v nasycené vrstvě	31
3.2 Parametry popisující difúzní transport	32
3.3 Stanovení parametrů popisující difúzní transport	33
3.3.1 Statické dávkové experimenty (sorpční experimenty/batch experiments, BE)	33
3.3.2 Difúzní experimenty	34
3.3.3 Elektromigrační experimenty	35
4 Shrnutí vývoje modelů transportních procesů a jejich aplikací ²	37
4.1 Databáze procesních modelů	37
4.2 Úvod	38
4.3 Analytické metody vyhodnocování difúzních experimentů	38
4.3.1 TD experiment - ideální počáteční a okrajové podmínky	38
4.3.2 TD experiment – obecné okrajové podmínky	39
4.3.3 Charakterizace výsledků difúzních experimentů s využitím metody <i>time-lag</i> ...	40
4.3.4 Vyhodnocování difúzních experimentů s plošným zdrojem (PS)	41
4.4 Numerické metody modelování a vyhodnocování difúzních experimentů v prostředí GoldSim	43
4.4.1 Zkušenosti s modelováním v modulu pro transport kontaminantů	43
4.4.2 Postupné zdokonalování modelu TD experimentů	44
4.5 Modelování v prostředí PhreeqC	47
4.5.1 Modelování sorpce	47
4.5.2 Modelování difúze v prostředí PhreeqC	47
4.6 Použití připravených modelových nástrojů v numerických experimentech	48
4.6.1 Role simulačních výpočtů v prohloubení poznání difúze kritických radionuklidů v inženýrských bariérách	48
4.6.2 Sourhn realizovaných simulačních výpočtů	48
4.6.3 Vybrané výsledky simulačních studií	49
5 Difúzní a sorpční experimenty s vybranými speciemi přes kompakovaný bentonit BaM ^{1,2}	57
5.1 Difúze HTO kompakovanými bentonity BaM, Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹	

5.2	Difúze jodidu kompakovanými bentonity BaM, Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM, Mg-BaM ¹	63
5.3	Migrace ²² Na v bentonitech Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM, Mg-BaM ¹	66
5.4	Migrace ⁸⁵ Sr v bentonitech BaM, Na-BaM a Ca-BaM ²	67
5.5	Difúze ⁸⁵ Sr kompakovanými bentonity Ca-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹	73
5.6	Migrace ¹³³ Ba v bentonitech Na-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹	74
5.7	Migrace cesia v kompakovaných bentonitech BaM ²	77
5.8	Zhodnocení použitých migračních metod ^{1,2}	80
6	Difúzní a sorpční experimenty na rozhraních bariér HÚ^{1,2}	82
6.1	Rozhraní bentonit – korozní produkty ¹	83
6.2	Rozhraní bentonit – cementové materiály ²	84
6.3	Rozhraní bentonit – hornina ^{1,2}	87
6.3.1	Shrnutí výsledků s HTO a jodidem ¹	88
6.3.2	Migrace ⁸⁵ Sr v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ²	88
6.3.3	Migrace ⁸⁵ Sr v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ¹	91
6.3.4	Migrace ⁸⁵ Sr, ¹³³ Ba a ²²³ Ra v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ¹	92
7	Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet^{1,2}	96
7.1	Limity rozpustnosti ¹	96
7.2	Parametry popisující difúzní transport ^{1,2}	98
7.2.1	Konfrontace získaných dat s daty v Trpkošová et al. (2018)	99
7.2.2	Přístupy k přenosu difúzních dat	101
7.3	Databáze transportních parametrů pro inženýrské bariéry ¹	104
8	Závěry	105
8.1	Charakterizace bentonitových materiálů	105
8.2	Vývoj modelů transportních procesů	106
8.3	Difúzní a sorpční experimenty s vybranými speciemi přes kompakovaný bentonit BaM	107
8.3.1	Závěry za ÚJV	107
8.3.2	Závěry za KJCH	108
8.4	Difúzní a sorpční experimenty na rozhraních bariér HÚ	109
8.4.1	Rozhraní korozní produkty – bentonit	109
8.4.2	Rozhraní bentonit – cementové materiály	109
8.4.3	Rozhraní bentonit – hornina	110
8.5	Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet	111

9 Reference.....112

Příloha č. 1 Struktura databáze pomocných procedur a procesních modelů ²120

Seznam obrázků:

- Obr. 1 Závislost bobtnacího tlaku (vlevo) a součinitele hydraulické vodivosti (vpravo) na objemové hmotnosti studovaných bentonitů v porovnání s wyomingským MX-80 bentonitem (Karnland et al. 2006).....29
- Obr. 2 Studie chování modelu aPS experimentu. Vlevo vývoj koncentračních profilů v čase, vpravo demonstrace vhodnosti užití analytického řešení i na výsledky reálných experimentů, které jsou ovlivněny tím, že vrstva má konečnou délku.42
- Obr. 3 Postupné nasycování vrstvy složené ze dvou porézních sorbujících materiálů a filtru (model konfigurace cement-bentonit-filtr). Na kontaktu se vstupním roztokem je vrstvička silná 5 mm ($\varepsilon_1 = 0,35$, $G_1 = 0,2$, $K_{d1} = 5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$), následuje vrstvička silná 15 mm ($\varepsilon_2 = 0,5$, $G_2 = 0,4$, $K_{d2} = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) a filtr silný 1 mm ($\varepsilon_3 = 0,35$, $G_3 = 0,2$, $K_{d3} = 0$). Ostatní parametry numerického experimentu: $V_1 = V_2 = 0,16 \text{ l}$, průměr cely 30 mm, $\rho_d = 1,6 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$, $D_w = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$45
- Obr. 4 Schématické znázornění sady cel, v nichž probíhá disperzní či difúzní transport (nahore – původní model) a kolony stagnantních cel připojených ke krátké koloně „normálních“ cel (dole – nový model).....47
- Obr. 5 Studium vlivu tloušťky oddělovacích filtrů, 116 - $L_f = 0,001 \text{ m}$, 118 - $L_f = 0,005 \text{ m}$, pro případ s lineární izotermou ($K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro ideální okrajové podmínky. Na obrázcích vlevo jsou časové průběhy celkové ve vrstvě v různých tloušťkách vrstvy a koncentrace ve výstupním rezervoáru, na obrázcích vpravo profily celkové koncentrace ve vrstvě pro různé doby trvání průnikového experimentu.....50
- Obr. 6 Studium vlivu tloušťky oddělovacích filtrů L_f pro případ s lineární izotermou ($K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) pro objemy pracovních rezervoárů blízké reálným difúzním celám používaným v rámci řešení projektu ($V_1 = V_2 = 0,2 \text{ l}$). Nahore jsou znázorněny profily celkové koncentrace ve vrstvě pro různé časy, vlevo pro případ bez filtrů, vpravo pro $L_f = 0,001 \text{ m}$. Dole jsou shrnuty průběhy koncentrací v obou pracovních rezervoárech, vlevo pro případ bez filtrů a s $L_f = 0,001 \text{ m}$ a $G_f = 0,05$, vpravo pro případ s $L_f = 0,001 \text{ m}$ a $G_f = 0,01$51
- Obr. 7 Časový vývoj koncentračního profilu (vlevo) a nárůstu koncentrace ve výstupním rezervoáru (vpravo) pro neinteragující stopovač. Porovnání výsledků simulace transportu v program PhreeqC a GoldSim, ve vstupním rezervoáru byly udržována konstantní koncentrace.52
- Obr. 8 Porovnání výsledků modelu DiffEx (PhreeqC - plné čáry) s výsledky modelu BGV4 (GoldSim – v kroužky) při modelování typického průnikového experimentu s neinteragujícím stopovačem; vlevo: změna relativní koncentrace v rezervoárech na vstupu (source) a na výstupu (outflow), vpravo: profily relativní koncentrace v kapalně fázi v průběhu průnikového experimentu.53
- Obr. 9 Výsledky modelů DiffEx (PhreeqC) a BGV4 (GoldSim) pro dobu trvání modelového difúzního experimentu rovnou 500 dní pro neinteragující stopovač (plné čáry) a pro interagující stopovač (přerušované čáry). Vlevo: změna relativní koncentrace ve vstupním rezervoáru, vpravo: změna relativní koncentrace ve výstupním rezervoáru.....53

Obr. 10 Sledování vlivu velikosti geometrického faktoru G na tvar koncentračního profilu Sr v modelovém difúzním experimentu typu PS na homoionním kompaktovaném bentonitu ($\rho_d = 1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) v Na-formě. Zdrojový objem byl $7,5\cdot 10^{-5} \text{ l}$, $C(\text{Sr})_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, parametry charakterizující iontovou výměnu Sr/Na byly $\log K_{\text{Sr}} = 0,2$ a $\log K_{\text{Na}} = 0$.	56
Obr. 11 Sledování vlivu selektivity Sr k povrchu bentonitu na tvar koncentrační profil Sr v modelovém difúzním experimentu typu PS na homoionním kompaktovaném bentonitu ($\rho_d = 1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) v Na formě. Zdrojový objem byl $7,5\cdot 10^{-5} \text{ l}$, $C(\text{Sr})_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, interakce Na s bentonitem byla charakterizována $\log K_{\text{Na}} = 0$, geometrický faktor $G = 0,1$.	56
Obr. 12 Srovnání výsledků $D_a(\text{HTO})$ z TD a PS experimentů na studovaných materiálech.	62
Obr. 13 Srovnání výsledků $D_e(\text{HTO})$ a $D_{e,i}(\text{HTO})$ z TD experimentů na studovaných materiálech.	62
Obr. 14 Srovnání výsledků $D_a(\text{I}^-)$ z TD a PS experimentů na studovaných materiálech.	64
Obr. 15 Srovnání výsledků $\varepsilon_{\text{eff}}(\text{I}^-)$ z TD experimentů na studovaných materiálech.	65
Obr. 16 Experimentální výsledky distribučních koeficientů stroncia na poměru pevné ke kapalné fázi; v prostředí CaCl_2 (vlevo) a NaCl (vpravo).	68
Obr. 17 Příklad výsledku fitování modelových křivek původního transportního modelu (STM) a modelu duálního transportu (DTM) na dva difúzní experimenty stroncia přes bentonit BaM kompaktovaný na $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, které trvaly 42 dní. Pozadovým elektrolytem byl CaCl_2 (nahore) a NaCl (dole).	69
Obr. 18 Zdánlivé difúzní koeficienty Sr na bentonitu BaM syceném CaCl_2 a NaCl získané z TD a PS experimentů. DTM značí vyhodnocení modelem DTM (M11R2), AS značí vyhodnocení metodou M12R1A1.	70
Obr. 19 Koncentrační profily Sr získané na bentonitech BaM, Ca-BaM a Na-BaM o objemové hmotnosti $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Experimentální data jsou proložena modelovými křivkami modelu DTM.	73
Obr. 20 Rozdělení ^{133}Ba mezi pevnou a kapalnou fázi po 10 dnech interakce.	76
Obr. 21 Vývoj difúzního koeficientu v pórech D_p na distribučním koeficientu K_d poskytujícím zdánlivý difúzní koeficient $D_a = 8\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pro objemovou hmotnost $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.	77
Obr. 22 Porovnání proložení modelových křivek s použitím sorpčního lineárního (K_d) modelu (plné čáry) a nelineárního (Langmuirova) modelu (přerušované čáry) experimentálními daty koncentračních profilů Cs na bentonitu BaM syceném $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ CaCl_2 při objemové hmotnosti $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a celkové koncentraci Cs (C_0) A: $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, B: $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, C: $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Doba trvání experimentů byla 42 dní.	79
Obr. 23 Srovnání výsledků $D_e(\text{I}^-)$ z TD experimentů na bentonitu s a bez korozních produktů (KP) vyhodnocených pomocí modulu M08R2.	84
Obr. 24 Schéma rozhraní bentonit-cement (upraveno Neretnieks (2014)).	85
Obr. 25 Experimentální výsledky závislosti distribučních koeficientů stroncia na poměru pevné ke kapalné fázi v prostředí SGW2.	89
Obr. 26 Příklad výsledku fitování modelových křivek modelu duálního transportu na dva difúzní experimenty stroncia přes bentonit BaM kompaktovaný na 1300 a $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ v prostředí vody SGW2, které trvaly 42 dní.	90
Obr. 27 Experimentální data z PS experimentů ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra na bentonitu BaM nasyceného SGW2 vodou proložena odpovídajícím analytickým řešením.	94

Obr. 28 Normalizace hodnot zdánlivých difúzních koeficientů vody v bentonitu BaM a dalších materiálech.....	102
Obr. 29 Normalizace difúzních dat s chloridem a jodidem získaných na bentonitu BaM a dalších materiálech.	103
Obr. 30 Normalizace difúzních dat se stronciem získaných na bentonitu BaM a dalších materiálech.....	103

Seznam tabulek:

Tab. 1 Shrnutí vybraných charakteristik studovaných bentonitů a z nich připravených homoionních forem v porovnání s wyomingským MX-80 bentonitem. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka et al. (2018a), c) Karnland et al. (2006). N.A. – neanalyzováno, N.D. – nedetekováno.....	28
Tab. 2 Charakteristiky získané metodou time-lag z TD experimentů cesia kompaktovaným bentonitem modelovaných pomocí PhreeqC (tloušťka vrstvy $L = 15$ mm, objemová hmotnost $\rho_d = 1600$ kg·m ⁻³ , mezerovitost $\varepsilon = 0,4$) pro dvě koncentrace sorpčních míst FES (Xa) a tři hodnoty koncentrace ve vstupním rezervoáru $C(Cs)_0$	41
Tab. 3 Výsledky numerické studie vyhodnocení PS experimentů: vliv neurčitosti měření celkových koncentrací v profilu vrstvy na neurčitost stanovení hodnot zdánlivého difúzního experimentu D_a	43
Tab. 4 Výsledky numerické studie PS experimentů s neinteragujícím značkovačem v prostředí PhreeqC: vliv délky trvání numerického experimentu a dělení difúzní vrstvy.	54
Tab. 5 Výtah ze skriptu modelu DiffEx v prostředí PhreeqC, který popisuje iontovou výměnu Na^+/Sr^{2+}	55
Tab. 6 Výsledky numerické studie PS experimentů s interagujícím značkovačem v prostředí PhreeqC: vliv délky trvání numerického experimentu a dělení difúzní vrstvy.	55
Tab. 7 Srovnání difúzních parametrů HTO, I ⁻ a Sr^{2+} pro kompaktovaný bentonit Avonlea v Na- a Ca-formě prezentovaných v práci Choi a Oscarson (1996) a dopočtených (tučně).....	58
Tab. 8 Srovnání teoretických a stanovených porozit z TD experimentů s HTO při deklarované objemové hmotnosti 1900 ± 50 kg·m ⁻³ z González Sanchéz et al. (2008).	58
Tab. 9 Shrnutí všech provedených experimentů s bentonitem BaM a z něho připravených homoionních forem v prostředí jednoduchých roztoků (DW – demineralizovaná voda); TD – průnikový difúzní experiment, PS – metoda plošného zdroje; EM – elektromigrace.	60
Tab. 10 Výsledky PS experimentů s HTO na homoionních formách bentonitu.	61
Tab. 11 Výsledky PS experimentů s ¹²⁵ I na homoionních formách bentonitu.	63
Tab. 12 Výsledky PS a EM experimentů s ²² Na na homoionních formách bentonitu.	66
Tab. 13 Průměrné hodnoty K_d stroncia získané jako parametry lineárních izoterm v rozsahu poměrů fází $10 - 100$ kg·m ⁻³ při celkové koncentraci stroncia v rozsahu $10^{-7} - 10^{-3}$ mol·l ⁻¹ ...67	67
Tab. 14 Odhady distribučních koeficientů $K_d \cdot 10^3$ (m ³ ·kg ⁻¹) pro různé objemové hmotnosti bentonitů BaM, Ca-BaM a Na-BaM v příslušných elektrolytech.....	68
Tab. 15 Průměrné hodnoty získaných parametrů Sr z TD experimentů vyhodnocených modelem DTM (M11R2).....	70

Tab. 16 Výsledky aPS experimentů stroncia vyhodnocených pomocí linearizovaného analytického řešení (M12R1A1); * značí přímo pipetovaný stopovač na vzorek.	72
Tab. 17 Výsledky PS experimentů ⁸⁵ Sr na homoionních formách bentonitu.	74
Tab. 18 Výsledky PS experimentů ¹³³ Ba na homoionních formách bentonitu.	74
Tab. 19 Studie vlivu iontové síly na migrační chování Ba – přehled a výsledky experimentů včetně geochemického modelování speciace s použitím databáze Thermochimie eDH při vstupní koncentraci Ba 1·10 ⁻¹⁰ mol·dm ⁻³	75
Tab. 20 Hodnoty fitovaných parametrů v modelu duálního transportu pro jednotlivé TD experimenty cesia.	79
Tab. 21 Složení granitických vod použitých při studiu difúzního transportu v kompaktním bentonitu BaM na rozhraních.....	82
Tab. 22 Odhady distribučních koeficientů K _d ·10 ³ (m ³ ·kg ⁻¹) pro různé objemové hmotnosti bentonitu BaM v SGW2.	89
Tab. 23 Průměrné hodnoty fitovaných parametrů v modelu duálního transportu pro difúzní experimenty stroncia na bentonitu BaM syćeném SGW2.	90
Tab. 24 Shrnutí podmínek a výsledků PS experimentů s ⁸⁵ Sr na bentonitu BaM v prostředí SGW2.	91
Tab. 25 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra v SGW2 při vstupní koncentraci studovaného kationtu 1·10 ⁻¹⁰ mol·l ⁻¹	92
Tab. 26 Shrnutí získaných distribučních koeficientů studovaných kationtů na bentonitu BaM surovém a ekvilibrovaném.....	93
Tab. 27 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra ve výluzích bentonitu do SGW2 za třech poměrů fází m/V při vstupní koncentraci studovaného kationtu 1·10 ⁻¹⁰ mol·l ⁻¹	93
Tab. 28 Shrnutí podmínek a výsledků PS experimentů s ¹³³ Ba a ²²³ Ra na bentonitu BaM v prostředí SGW2.....	94
Tab. 29 Odhady složení pórové vody v zhuťněném bentonitu BaM na 1600 kg·m ⁻³ v rovnováze s SGW2 vodou.	95
Tab. 30 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra v uvažované pórové vodě (viz Tab. 29) při vstupní koncentraci studovaného kationtu 1·10 ⁻¹⁰ mol·l ⁻¹	95
Tab. 31 Složení referenční bentonitové pórové vody B-SGW2-ANOX z geochemického modelu lokality Kraví hora (Červinka et al. 2018b).....	96
Tab. 32 Srovnání rozpustností radionuklidů vypočtených pro bentonitovou pórovou vodu B-SGW2-ANOX a používaných v současných bezpečnostních výpočtech (většinou převzatá data ze zahraničí). Hodnota -1 znamená neomezenou rozpustnost.	97
Tab. 33 Porovnání difúzních parametrů aniontů (Trpková et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu na kompaktním bentonitu při objemové hmotnosti 1600 kg·m ⁻³ za laboratorní teploty.....	99
Tab. 34 Porovnání difúzních parametrů pro stroncium (Trpková et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktní bentonit při objemové hmotnosti 1600 kg·m ⁻³ a za laboratorní teploty.	100

Tab. 35 Porovnání difúzních parametrů pro radium (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktovaný bentonit při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a za laboratorní teploty.101

Tab. 36 Porovnání difúzních parametrů pro cesium (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktovaný bentonit při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a za laboratorní teploty.101

Tab. 37 Hodnoty f_{sme} použité pro normalizaci dle rov. 7.1.102

Seznam textových příloh:

Příloha 1: Struktura databáze pomocných procedur a procesních modelů

Seznam elektronických příloh:

Příloha 1: Procesní modely

- soubor **analytickeTr3_FJFI.xlsx** obsahuje tabulky pro hodnocení TD experimentů metodou přímek a aPS experimentů linearizací analytického řešení, na listu Návody jsou stručné poznámky ke všem nástrojům v příloze Procesní modely
- soubor **DifNelinV_5.gsp** spustitelný pomocí nástroje GoldSim Player (verze 11.1.5 z r. 2016) a jeho řídicí soubor **Optimalizace.xlsx**
- soubor **Diff_DV5.pqi** představuje skript typického difúzního experimentu typu TD; je spustitelný v prostředí PhreeqC Interactive 3.3.12; popis vstupních parametrů je uveden přímo v textu skriptu

Příloha 2: Aktualizovaná databáze transportních parametrů bentonitové IB pro data získaná v rámci tohoto dílčího projektu (MS Access)

Seznam použitých zkratk:

BaM / B75 / S65	bentonity – komerční produkty firmy KERAMOST, a. s. (Bentonit a Montmorillonit / Bentonit 75 / Sabenil 65)
BE	<i>Batch experiment</i> , statický dávkový experiment
CEC	kationtová výměnná kapacita
CEG	Centrum experimentální geotechniky, Fakulta stavební, ČVUT v Praze
CEM II	cement typu CEM II/A-S 42,5R
ČVUT	České vysoké učení technické v Praze
DTA	<i>Differential thermal analysis</i> , diferenční termická analýza
DTM	model duálního transportu
DW	demineralizovaná voda, příp. destilovaná
ECW	<i>Evolved cement water</i> , vyvinutá cementová voda
EGME	ethylenglykol-monomethylether
EM	elektromigrační – experiment, metoda, cela apod.
EVALDIFF	<i>Evaluation of Diffusion Experiments</i> , vyhodnocovací program difúzních experimentů
FEBEX	<i>Full-Scale Engineered Barriers Experiment</i> , in-situ zátěžový experiment inženýrských bariér v reálném měřítku v Grimsel Test Site
FES	<i>Frayed Edge Sites</i> , sorpční místa okrajů mezivrstev fylosilikátů
HC	<i>Half-cell</i> , metoda polovičního bločku
HMM	<i>homogeneous mixture model</i> , Birgersson 2017
HRTEM	<i>High-resolution transmission electron microscopy</i> , transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením
HTO	tritiovaná voda (³ H)
HÚ VJP a VAO	hlubinné úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysokoaktivních odpadů
ICP-AES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> , emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
KJCH FJFI	Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze
KP	korozní produkty
LPC	<i>Low-pH Portland Cement</i> , cement se sníženým pH výluhu
PS	<i>Planar source</i> , plošný/planární zdroj
RAO	radioaktivní odpady
RPCW2	syntetická cementová voda připravená nasycením vody SGW2 Ca(OH) ₂
SGW	syntetická granitická voda
SGW2	syntetická granitická voda pro projekt „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW3	syntetická granitická voda pro projekt „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“
SGW-UOS	syntetická granitická voda pro projekt „Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stádia realizace vzorku“
SSA	<i>Specific surface area</i> , specifický povrch
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TD	<i>Through-diffusion experiment</i> , průnikový difúzní experiment
ÚJV	oddělení Chemie palivového cyklu na ÚJV Řež, a. s.
UOS	ukládací obalový soubor (pro VJP)
VJP	vyhořelé jaderné palivo
XRD	rentgenová difrakční analýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
YCW	<i>Young cement water</i> , ranná cementová voda
ZL	zadávací list

Abstrakt

Kationtově-výměnné reakce byly identifikovány jako jeden z dominantních procesů, které mohou ovlivňovat transport radionuklidů přes inženýrskou bariéru bentonitu a rozhraní s ostatními bariérovými materiály. V pórech bentonitu se bude v kontaktu s granitickou podzemní vodou vyvíjet bentonitová pórová voda a kationtově-výměnnými reakcemi se bude měnit původní složení iontovýměnného komplexu v mezivrstvi jílu ze skupiny smektitu. Zastoupení vyměnitelných kationtů v mezivrstvi mohou významně ovlivnit také výluhy z cementových materiálů (bohaté na Na^+ , K^+ nebo Ca^{2+} podle stádia loužení cementových materiálů). Z literárních dat lze usuzovat, že charakter vyměnitelného kationtu (Na^+ vs. Ca^{2+}) ovlivňuje nejen geotechnické vlastnosti (např. Pusch 2006), ale i vlastnosti transportní (např. Choi a Oscarson 1996, González Sánchez et al. 2008). Rozdílné geotechnické a transportní vlastnosti sodné a vápenaté formy jsou v literatuře přisuzovány rozdílné mikrostruktúře porézního prostředí dané formy jílového materiálu. Experimentální program byl proto zejména zaměřen na studium vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní chování a okrajově i na geotechnické chování kompaktovaného bentonitu.


Charakterizace bentonitových materiálů

Pro tento ZL byly vybrány dva české kandidátní materiály z ložiska Černý vrch, které jsou komerčními produkty firmy Keramost, a. s., zpracovávané standardními metodami v provozu Obrnice – „Bentonit a Montmorillonit“ označovaný jako BaM_2014 a „Bentonit Černý vrch“ označovaný jako BCV_2017. U obou materiálů byly stanoveny vybrané mineralogické (fázová analýza), geochemické (silikátová analýza, kationtová výměnná kapacita, specifický měrný povrch, výluhy) a geotechnické vlastnosti (součinitel hydraulické vodivosti, bobtnací tlak, mez tekutosti apod.). Byly zjištěny velmi podobné geochemické (viz Tab. I) a geotechnické vlastnosti obou studovaných komerčních materiálů.

Tab. I Shrnutí vybraných geochemických charakteristik studovaných bentonitů; kationtová výměnná kapacita CEC byla stanovena jednak z úbytku mědi pomocí UV-VIS spektrofotometrie a ze sumy vytěsněných kationtů.

Materiál	Chemické složení, hm. % (silikátová analýza na mokré cestě)											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	$C_{\text{celk.}}$	$S_{\text{celk.}}$
BaM 2014	50,0	14,6	12,2	3,1	0,1	3,2	3,1	0,2	0,9	0,7	4,5	0,1
BCV 2017	49,8	14,8	11,1	3,0	0,2	2,5	3,1	0,3	1,2	0,9	2,3	0,3
Stanovení CEC a zastoupení kationtů na vyměnitelných místech												
	$\text{CEC}_{\text{Cu-VIS}}$ ($\text{mmol}^+ \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	CEC_{sum} ($\text{mmol}^+ \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	Na^+ (%)	Ca^{2+} (%)	K^+ (%)	Mg^{2+} (%)						
BaM 2014	$61,2 \pm 2,0$	$74,7 \pm 5,5$	7	23	6	64						
BCV 2017	$60,9 \pm 1,1$	$64,4 \pm 0,8$	11	23	2	64						

Studie vlivu vyměnitelného kationtu v mezivrstvi jílu ze skupiny smektitu na klíčové geotechnické parametry byla provedena na bentonitových formách připravených z bentonitu BCV (Na^- , Ca^- a směsné Na/Ca^-). Citlivost geotechnických parametrů na zastoupení

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

vyměnitelných kationtů klesala se vzrůstající objemovou hmotností ρ_d (volné bobtnání ~ první desítky $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; mez tekutosti ~ první stovky $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; součinitel hydraulické vodivosti a bobtnací tlak ~ 1300-1800 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Od objemové hmotnosti ~ 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ nebyl pozorován žádný významný vliv složení iontovýmenného komplexu v mezivrstvi jílu ze skupiny smektitu na geotechnické chování, viz Tab. II.

Tab. II Shrnutí vybraných geotechnických charakteristik bentonitu BCV a z něho připravených forem; SI swell index, w_L mez tekutosti, k součinitel hydraulické vodivosti a σ_{sw} bobtnací tlak při dané objemové hmotnosti ρ_d .

materiál	zastoupení dvojmocných kationtů ve výměnných pozicích, %	SI, ml/2g	w_L , %	ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$k\cdot 10^{13}$, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	σ_{sw} , MPa
Na-BCV	20	22,8 ± 1,3	307,4 ± 4,9	1460	2,56	3,04
				1762	0,67	15,89
Na/Ca-BCV	56	18,2 ± 0,5	260,8 ± 4,2	1449	2,59	3,20
				1759	0,80	18,91
Ca-BCV	97	7,5 ± 0,5	137,7 ± 2,2	1443	2,85	2,22
				1774	0,56	20,23
BCV 2017	87	7,9 ± 0,5	140,2 ± 2,2	1471	2,26	3,72
				1803	0,46	24,31

Experimentální studium migrace radionuklidů

Pro migrační studie byl zvolen bentonit BaM. Byl použit jednak v jeho výchozí (surové) formě nebo byl pro studium vlivu vyměnitelného kationtu v mezivrstvi jílu ze skupiny smektitu na difúzní chování upraven do homoionních forem (Na-, Ca-, příp. K- a Mg-). Byla studována migrace těchto specií:

- tritiované vody (HTO) představující neutrální konzervativní stopovač, který se standardně používá k charakterizaci bentonitu, zejména geometrického uspořádání pórového prostoru,
- jodidu jako zástupce anionických forem radioaktivních kontaminantů,
- stroncia jako předpokládaného analogu k radiu a jako zástupce kationických forem radioaktivních kontaminantů,
- cesia jako významného štěpného produktu ve VJP.

Během řešení projektu bylo rozhodnuto o rozšíření náplně této oblasti o porovnání experimentálních technik a prohloubení poznání mechanismů retardace během difúzního transportu). K prohloubení poznatků v tomto směru byly jako další specie pro migrační experimenty vybrány:

- sodík, který byl použit v elektromigračních experimentech (Večerník et al. 2017),
- radium ve formě izotopu ^{223}Ra (Kukleva et al. 2015),
- baryum jako prvek mezi Sr a Ra v II. A skupině k zhodnocení chemické analogie.

Významným výsledkem experimentálního studia migrace radionuklidů byl poznatek, že stanovené hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů HTO, jodidu, sodíku a stroncia na sodné a vápenaté formě bentonitu jsou srovnatelné. Z toho jsme vyvodili, že charakter dominantního vyměnitelného kationtu neovlivňuje významněji geometrické uspořádání pórového prostoru, což je v rozporu s poznatky jiných autorů, které byly shrnuty v úvodní literární rešerši. Dalším

významným výsledkem bylo zjištění, že hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů pro aniontové a kationtové stopovače z difúzních experimentů s plošným zdrojem při dvou iontových silách (demineralizovaná voda a elektrolyt o iontové síle $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) jsou srovnatelné, viz Tab. III. Naše výsledky jsou tedy v rozporu s dosud přijímanou interpretací výsledků, tzv. multiporozitní koncept, který předpokládá měnící se tloušťku difúzní dvojvrstvy a míru retardace se změnou iontové síly roztoku. Také indikují, že složení bentonitové pórové vody není výrazně ovlivněno roztokem použitým k nasycení vzorku.

Tab. III Výsledky difúzních experimentů s plošným zdrojem s $^{125}\text{I}^-$ a $^{22}\text{Na}^+$ na homoionních formách bentonitu; DW – demineralizovaná voda.

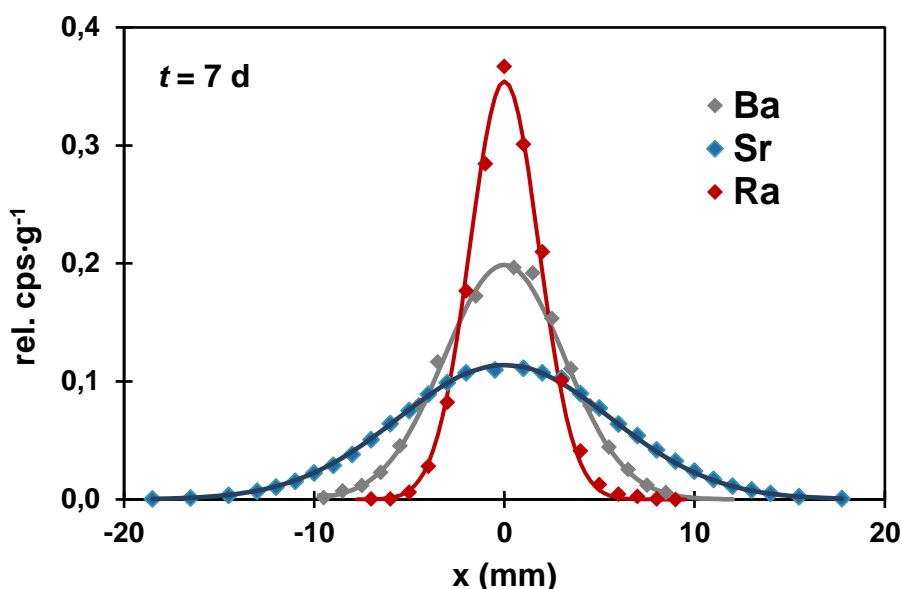
homoionní forma BaM	kapalná fáze	$^{125}\text{I}^-$		$^{22}\text{Na}^+$	
		ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{10}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{10}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Na-	DW	1395 ± 20	$2,33 \pm 0,28$	1362 ± 19	$1,41 \pm 0,12$
Na-	$0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$	1408 ± 17	$2,43 \pm 0,11$	1413 ± 16	$1,48 \pm 0,15$
Ca-	DW	1402 ± 24	$2,43 \pm 0,49$	1395 ± 18	$1,35 \pm 0,14$
Ca-	$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	1399 ± 23	$2,67 \pm 0,21$	1381 ± 20	$1,38 \pm 0,13$

Na další nejasnosti v současném popisu a porozumění difúze nasyceným kompaktovaným bentonitem poukázaly i výsledky průnikových difúzních experimentů. Hodnoty efektivních porozit jodidu nebyly stejné, klesaly v pořadí K-BaM \approx Ca-BaM $>$ Mg-BaM $>$ Na-BaM, ačkoliv iontová síla byla v experimentech záměrně volena stejná. V případě stroncia nebylo možné s výchozím fickovským difúzním modelem nasimulovat stejný průběh jako byl pozorován v experimentu, tedy výrazný pokles aktivity ve zdrojovém rezervoáru, plochý koncentrační profil a nevýrazný průnik stroncia do cílového rezervoáru. Kvalitativní nesoulad experimentálních dat s modelovým popisem, který vychází z fickovského přístupu k popisu difúzního transportu, byl také zjištěn pro cesium, který byl navíc závislý na koncentraci cesia. Proto bylo proto přikročeno k zavedení úpravy používaného difúzního modelu realizovaného v programovém prostředí GoldSim ve smyslu povrchové difúze (viz Procesní modely), pomocí kterého byly průnikové difúzní experimenty se stronciem a cesiem vyhodnoceny.

Důraz byl kladen dále na studium chování rozhraní bentonit-hornina simulovaného třemi syntetickými podzemními vodami, lišícími se typem vody (Ca-Cl, Ca-HCO₃ a Na-HCO₃). V souladu s výsledky studie vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní chování nebyly pozorovány významné změny v hodnotách zdánlivých difúzních koeficientů HTO a jodidu v bentonitu nasyceném podzemními vodami. Nejvíce migračních experimentů bylo provedeno v prostředí referenční vody SGW2 s cílem získávat hodnoty parametrů popisující difúzi v podmínkách blízkých plánovanému českému hlubinnému úložišti. Ty pak sloužily pro aktualizaci sorpčních a difúzních parametrů pro bezpečnostní hodnocení (viz Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet). Z této oblasti lze považovat za nejvýznamnější stanovení a srovnání migračního chování analogů radia (stroncia a barya) s vlastním radiumem. Rozdílné sorpční a difúzní chování prezentuje Tab. IV a Obr. I. Za stejnou dobu trvání difúzního experimentu nejdále migrovalo stroncium. Radium bylo nejméně mobilní, což bylo ve shodě s výsledky sorpčních experimentů, kde bylo radium nejvíce zadržovaným kationtem. Přímé použití stroncia a barya jako analogů k rádiu se proto nejvíce jako vhodné.

Tab. IV Výsledky sorpčních experimentů s ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra na bentonitu BaM ekvilibrovaném s vodou SGW2.

studovaný kationt	$K_d \cdot 10^{-3}, \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
^{85}Sr	352 ± 14
^{133}Ba	701 ± 132
^{223}Ra	1692 ± 156



Obr. I Experimentální data z difúzních experimentů s plošným zdrojem s ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra na bentonitu BaM nasyceného SGW2 vodou proložené odpovídajícím analytickým řešením.

V případě dalších studovaných rozhraní (korozní produkty-bentonit a bentonit-cementové materiály) byly pozorovány změny v transportních vlastnostech bentonitu. Velmi tenká vrstva korozních produktů (pravděpodobně ~ první desítky μm) ovlivnila průběh difúze jodidu přes studované rozhraní tím výrazněji, čím byla nižší objemová hmotnost bentonitu. V přítomnosti cementové vody byly na okrajích bentonitového bločku pozorovány změny v textuře bentonitu. Vznik alterované vrstvy také indikovalo rozdílné zastoupení vápníku a hořčíku na krajích a ve středu bločku. Vyšší distribuční koeficienty a pomalejší ustavování sorpce stroncia na bentonitu byly pozorovány v přítomnosti hydratovaného cementu a cementové vody než v přítomnosti podzemních vod.

Výsledky všech sorpčních a difúzních experimentů z tohoto projektu byly zadány do databáze transportních parametrů, vytvořené programu MS Access, čítající přes 500 záznamů.

Procesní modely

V rámci řešení projektu byla také postupně naplňována databáze procesních modelů. Do databáze jsme, vedle realizovaných výpočetních postupů a programů, zahrnuli i teoretické postupy, které přispívají k tvorbě procesních modelů, zejména tehdy, pokud byly v rámci řešících pracovišť realizovány v nějakém programu či aplikaci. Dále jsme do databáze zařadili i provedené aplikace, které byly použity při simulačním testování nově ověřených modelů, při modelování dílčích dějů a při vyhodnocování experimentů. Tento širší výčet metod, postupů, programů a jejich aplikací dosáhl více než 50 položek.

Těžištěm databáze jsou matematické postupy a programy, které analyticky a/nebo numericky řeší difúzní rovnici pro počáteční a okrajové podmínky odpovídající způsobům vedení difúzních experimentů. Na rozdíl od většiny autorů zabývajících se vyhodnocováním průnikových difúzních experimentů v homogenní vrstvě bariérového materiálu jsme se snažili popsat experimentální data trojího typu, která bylo možno získat z prováděných difúzních experimentů: průběh koncentrací v pracovních rezervoárech v čase a profil celkové koncentrace sledovaného nuklidu v difúzní vrstvě po skončení experimentu.

Pro vyhodnocování a modelování základních typů difúzních experimentů se v rámci řešení ZL podařilo rozvinout a široce aplikovat modelové popisy trojího druhu:

- analytické založené na řešení rovnic 1. a 2. Fickova zákona
- numerické v rámci programového prostředí PhreeqC
- numerické v rámci programového prostředí GoldSim

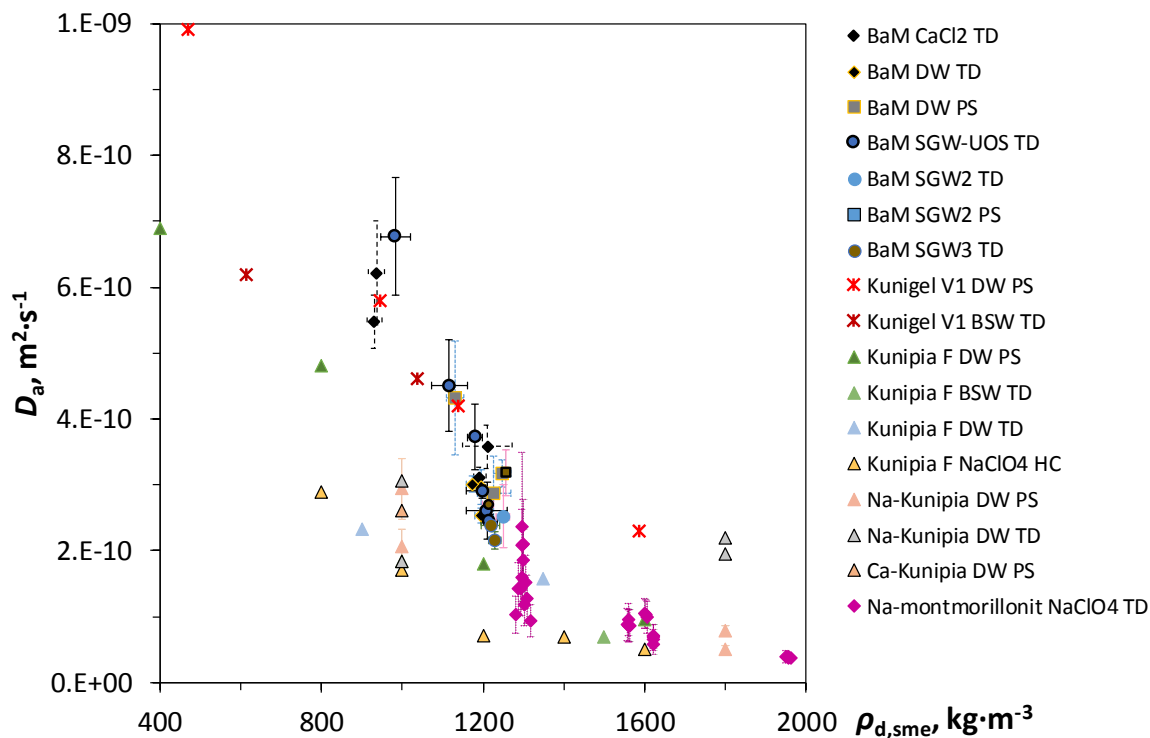
Ukázali jsme, že připravené modely všech tří typů spolu ve svých výstupech souhlasí a jsou vzájemně nahraditelné pro podmínky experimentů použitých v rámci ZL (průniková metoda a metoda planárního zdroje). Tato kompatibilita pomohla např. při odvození metody přímek pro jednu vrstvu i pro dvě navazující vrstvy, která je originálním výstupem, který dokáže eliminovat vliv oddělovacích filtrů při vyhodnocování reálných průnikových experimentů vedených do ustáleného stavu.

Osvojení si modelování difúze kationtů v neustáleném stavu modely připravenými v prostředí GoldSim s respektováním všech tří datových výstupů charakterizujících reálný průnikový difúzní umožnilo vyhodnocovat reálné průnikové difúzní experimenty s kationty, jejichž migrace je ve vrstvě kompaktovaného bentonitu významně retardována. Na druhé straně vyhodnocování a modelování tohoto typu experimentů odhalilo, že v době ustavování ustáleného stavu nemá mnohdy difúze jednoduchý fickovský charakter (tedy není možné popsat transport ve vrstvě kompaktovaného bentonitu jedinou difúzní rovnicí s konstantní hodnotou retardačního koeficientu R). V prostředí GoldSim byl následně realizován model, který uvažuje dvě paralelní difúzní prostředí (tzv. DTM model, který je obdobou modelu dvojí porozity či povrchové difúze), který umožňuje lépe proložit reálná experimentální data. Nefickovský charakter difúze v homogenní vrstvě kompaktovaného bentonitu se ukázal být realitou i při popisu difúzního transportu kationtů v prostředí PhreeqC pro případ, kdy je interakce sledovaného kationtu s bentonitem řízena iontovou výměnou a resp. i povrchovou komplexací. Navrhli jsme a realizovali postup umožňující pro oba zmíněné popisy reálných či modelových difúzních experimentů získat dvouparametrický popis difúze standardním difúzním modelem, který doporučujeme pro zjednodušený popis difúzního transportu v komplexním modelu úložiště.

Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet

V době konstrukce a provozu HÚ může být k dispozici jiný bentonit než ten, který byl experimentálně studován v této studii a v minulosti, a bude známo i konkrétní složení vod na zvolené lokalitě. Z tohoto důvodu byly nejdříve stanovené hodnoty parametrů popisující difúzi pro jodid, stroncium, radium a cesium porovnány s hodnotami pro bezpečnostní výpočet (Trpková et al. 2018). Dále byly diskutovány možnosti přenosu zahraničních migračních parametrů pro nasycený a kompaktovaný bentonit na český koncept a podmínky HÚ. Naše experimentální výsledky ukázaly, že hodnota zdánlivého difúzního koeficientů není významně závislá na externích podmínkách, zatímco hodnota efektivního difúzního koeficientu ano. Jedním z vhodných přístupů se proto jeví normalizace zdánlivých difúzních koeficientů na objemovou hmotnost smektitu, viz příklad pro stopovače vody na Obr. II. Srovnávání pro

další stopovače (jodid, stroncium, cesium) již naráželo na dostupnost, variabilitu a kvalitu zahraničních difúzních dat. S proměnlivostí efektivního difúzního koeficientu v závislosti na podmínkách v úložišti se při stávajících metodách bezpečnostního hodnocení úložiště (zatím) nepočítá.



Obr. 11 Normalizace hodnot zdánlivých difúzních koeficientů vody v bentonitu BaM a dalších materiálech (Kunigel V1, Kunipia F a Na-montmorillonit) nasycených různými roztoky (DW – destilovaná/demineralizovaná voda; SGW-UOS, SGW2, SGW3 – syntetické granitické vody použité při studiu rozhraní bentonit-hornina, BSW – bentonitová syntetická voda) pomocí difúzních experimentů (TD – průniková difúzní metoda, PS – metoda plošného zdroje, HC – metoda polovičního bločku) na objemovou hmotnost smektitu.

Klíčová slova

bentonit, difúze, sorpce, rozhraní inženýrských bariér, modelování

Abstract

Cation-exchange reactions have been identified as one of the dominant processes that might affect radionuclides transport in the engineered barrier of compacted bentonite and its interface with other barrier materials. Bentonite porewater will evolve in the pores of compacted bentonite when contacting bentonite with granitic groundwater. The original composition of the cation complex in the interlayer of clays from the smectite group will change by cation-exchange reactions. The population of exchangeable cations in the interlayers might also be affected by leachates from cementitious materials (rich in Na^+ , K^+ or Ca^{2+} depending on the leaching stage of cementitious materials). It can be deduced from the literature data that the character of the exchangeable cation (Na^+ vs Ca^{2+}) affects not only geotechnical properties (e.g. Pusch 2006) but also transport properties (e.g. Choi and Oscarson 1996, González Sánchez et al. 2008). The different geotechnical and transport properties of the sodium and calcium forms are attributed in the literature to the different microstructure of the pore space of a given clay material form. Therefore, the experimental program was mainly focused on the study of the effect of exchangeable cation on diffusion behaviour and marginally on geotechnical behavior of compacted bentonite.


Characterisation of bentonite materials

Two Czech candidate materials from Černý vrch deposit being commercial products of Keramost Plc. processed by standard methods in Obrnice operation were selected for this project – "Bentonit a Montmorillonit" denoted as BaM_2014 and "Bentonit Černý vrch" denoted as BCV_2017. Selected mineralogical (phase analysis), geochemical (silicate analysis, cation exchange capacity, specific surface area, leachates) and geotechnical properties (hydraulic conductivity, swelling pressure, liquid limit etc.) were determined for both materials. Very similar geochemical (see Table I) and geotechnical properties of both studied commercial materials were found.

Table I Summary of selected geochemical properties of studied materials; cation exchange capacity CEC was determined either from copper depletion using UV spectrophotometry or from the sum of displaced cations.

material	<i>chemical composition, wt. % (wet silicate analysis)</i>											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	C_{total}	S_{total}
BaM 2014	50.0	14.6	12.2	3.1	0.1	3.2	3.1	0.2	0.9	0.7	4.5	0.1
BCV 2017	49.8	14.8	11.1	3.0	0.2	2.5	3.1	0.3	1.2	0.9	2.3	0.3
	<i>CEC and population of exchangeable cations</i>											
	$\text{CEC}_{\text{Cu-vis}}$ ($\text{mmol}^{\cdot} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	CEC_{sum} ($\text{mmol}^{\cdot} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$)	Na^+ (%)	Ca^{2+} (%)	K^+ (%)	Mg^{2+} (%)						
BaM 2014	61.2 ± 2.0	$74,7 \pm 5,5$	7	23	6	64						
BCV 2017	60.9 ± 1.1	$64,4 \pm 0,8$	11	23	2	64						

Study of the effect of the exchangeable cation in the interlayer of clays from the smectite group on key geotechnical parameters was performed on bentonite forms prepared from bentonite

	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

BCV (Na-, Ca-, and mixed Na/Ca-). The sensitivity of geotechnical parameters to the population of exchangeable cations decreased with increasing dry density ρ_d (free swelling ~ the first tens of $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; liquid limit ~ the first hundreds of $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$; hydraulic conductivity and swelling pressure ~ 1300-1800 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$). No significant effect of the composition of the cation complex in the interlayer of clays from the smectite group was observed on geotechnical behaviour above ~ 1500 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, see Table II.

Table II Summary of selected geotechnical properties of bentonite BCV and its forms; SI swell index, w_L liquid limit, k hydraulic conductivity and σ_{sw} swelling pressure at given dry density ρ_d .

material	population of divalent exchangeable cations, %	SI, ml/2g	w_L , %	ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$k\cdot 10^{13}$, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	σ_{sw} , MPa
Na-BCV	20	22.8 ± 1.3	307.4 ± 4.9	1460	2.56	3.04
				1762	0.67	15.89
Na/Ca-BCV	56	18.2 ± 0.5	260.8 ± 4.2	1449	2.59	3.20
				1759	0.80	18.91
Ca-BCV	97	7.5 ± 0.5	137.7 ± 2.2	1443	2.85	2.22
				1774	0.56	20.23
BCV 2017	87	7.9 ± 0.5	140.2 ± 2.2	1471	2.26	3.72
				1803	0.46	24.31

Experimental study of radionuclide migration


Bentonite BaM was chosen for migration studies. It was used either in its initial (raw) form or its homoionic forms (Na-, Ca-, or K- and Mg-) to study the effect of the exchangeable cation in the interlayer of clays from the smectite group on diffusion behaviour. Migration of following species was studied:

- tritiated water (HTO), a neutral conservative tracer generally used to characterise bentonite, especially the geometrical arrangement of the pore space,
- iodide as a representative of anionic forms of radioactive contaminants,
- strontium as an assumed analogue to radium and as a representative of cationic forms of radioactive contaminants,
- caesium as a significant fission product in SNF.

During the project, it has been decided to expand the scope of this area by comparing experimental migration techniques and deepening the knowledge of retardation mechanisms during diffusive transport. In this respect, further species were chosen for migration experiments:

- sodium, used in electromigration experiments (Večerník et al. 2017),
- radium in the form of ^{223}Ra isotope (Kukleva et al. 2015),
- barium as an element between Sr and Ra in the II. A group to access chemical analogy.

A significant result of the experimental study of radionuclide migration was the finding that the determined values of the apparent diffusion coefficients of HTO, iodide, sodium and strontium on sodium and calcium bentonite forms are comparable. We have concluded that the character of the dominant exchangeable cation does not significantly affect the geometrical arrangement of the pore space which is in contradiction to the findings of other authors, summarised in the initial literature review. Another significant result was the finding that apparent diffusion

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

coefficients for anionic and cationic tracers from the planar source diffusion experiments at two ionic strengths (demineralised water and electrolyte of ionic strength of $0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) are comparable, see Table III. Our results are, therefore, inconsistent with the so far accepted interpretation of results, so-called multi-porosity concept, which assumes varying thickness of the diffuse double layer and retardation rate as the ionic strength of the solution changes. They also indicate that the bentonite porewater composition is not significantly affected by the solution used to sample saturation.

Table III Results of planar source diffusion experiments with $^{125}\text{I}^-$ and $^{22}\text{Na}^+$ on homoionic bentonite forms; DW – demineralised water.

homoionic form of BaM	solution used to sample saturation	$^{125}\text{I}^-$		$^{22}\text{Na}^+$	
		$\rho_d, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{10}, \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\rho_d, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{10}, \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Na-	DW	1395 ± 20	2.33 ± 0.28	1362 ± 19	1.41 ± 0.12
Na-	$0.1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$	1408 ± 17	2.43 ± 0.11	1413 ± 16	1.48 ± 0.15
Ca-	DW	1402 ± 24	2.43 ± 0.49	1395 ± 18	1.35 ± 0.14
Ca-	$0.033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	1399 ± 23	2.67 ± 0.21	1381 ± 20	1.38 ± 0.13

Further uncertainties in the current description and understanding of diffusion in saturated compacted bentonite were also shown by the results of through-diffusion experiments. Values of effective porosity were different, decreasing in order of $\text{K-BaM} \approx \text{Ca-BaM} > \text{Mg-BaM} > \text{Na-BaM}$. However, the ionic strength was intentionally chosen to be equal in the experiments. In the case of strontium, the initial Fickian diffusion model was not able to simulate the experimental data, i.e. significant activity depletion in the source reservoir, flat concentration profile, and insignificant strontium break-through into the target reservoir. Qualitative inconsistency of experimental data with the model derived from Fickian approach to diffusion transport was also found for caesium, which was moreover dependent on its concentration. Therefore, a modification of the used diffusion model realized in the GoldSim programming environment was introduced in terms of surface diffusion (see Process models). The modified model was then applied to the evaluation of the through-diffusion experiments with strontium and caesium.

Further, we have focused on studying the behaviour of the bentonite-rock interface simulated by three synthetic groundwater differing in the water type (Ca-Cl, Ca-HCO₃ a Na-HCO₃). In accordance with the results of the study of the effect of exchangeable cation on diffusion behaviour, no significant changes in the apparent diffusivity of HTO and iodide in bentonite saturated with groundwaters were observed. Most migration experiments were performed with the reference water SGW2 aiming to obtain diffusion parameters under conditions close to the planned Czech deep geological repository. These parameters served then to update the sorption and diffusion parameters for safety evaluation (see Update of sorption and diffusion parameters of radionuclides for safety evaluation). Determination and comparison of migration behaviour of radium analogues with radium itself can be considered as the most significant in this area. Different sorption and diffusion behaviour is presented in Table IV, and Figure I. Strontium migrated the farthest for the same duration of the diffusion experiment. Radium was the least mobile, which was consistent with the results of sorption experiments where radium was the most retarded cation. Therefore, the direct application of strontium and barium as radium analogues does not seem appropriate.

Table IV Results of batch sorption experiments with ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra on bentonite BaM equilibrated with SGW2 water.

studied cation	$K_d \cdot 10^{-3}, \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
^{85}Sr	352 ± 14
^{133}Ba	701 ± 132
^{223}Ra	1692 ± 156

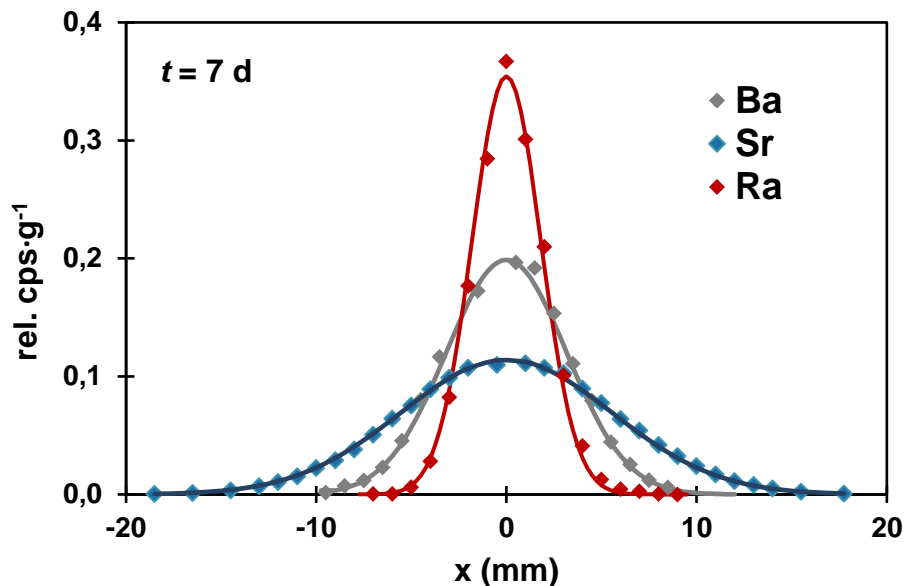



Figure 1 Experimental data from planar source diffusion experiments with ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra on bentonite BaM saturated with SGW2 water fitted with appropriate analytical solutions.

For other interfaces studied (corrosion products-bentonite and bentonite-cementitious materials), changes in transport properties of bentonite were observed. A very thin layer of corrosion products (likely ~ the first tens of μm) affected the course of iodide diffusion through the studied interface the more, the lower dry density of bentonite. Changes in texture were observed at the boundaries of the bentonite plug when saturated with cement water. Formation of altered layers was also indicated by a different population of calcium and magnesium at the boundaries and centre of the plug. Higher distribution coefficients and slower kinetics for sorption of strontium on bentonite were observed in the presence of hydrated cement paste and cement water compared to granitic groundwaters.

The results of all sorption and diffusion experiments from this project were recorded into a database of transport parameters developed for this purpose in MS Access, having over 500 records.

Process models

The process models were also collected within the project in terms of a database of process models. Besides to the implemented computing procedures and programs, we have included in it also theoretical procedures that contribute to the formation of process models, especially if they have been implemented in a program or an application by the project participants. The implemented applications, which were used for simulation testing of newly verified models, modelling of partial processes and evaluating experiments, we have also included in the

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

database. This broader list of methods, procedures, programs and their applications has reached more than 50 records.

The focus of the database comprises of mathematical procedures and programs which solve analytically and/or numerically the diffusion equation for initial and boundary conditions corresponding to the methods of conducting diffusion experiments. Unlike most authors dealing with evaluation of through-diffusion experiments in a homogeneous layer of barrier material, we tried to describe experimental data of three kinds that can be obtained from the performed through-diffusion experiments: time evolution of concentration in reservoirs and total concentration profile of the studied species in the diffusion layer after the termination of the experiment.

Model descriptions of three kinds have been developed and widely applied for the evaluation and modelling of basic types of diffusion experiments within the project:

- analytical model descriptions based on solving equations of 1st and 2nd Fick's law
- numerical model description within the GoldSim programming environment
- numerical model description within the PhreeqC programming environment

We have shown that the prepared models of all three kinds agree in their outputs and are mutually substitutable for conditions of the applied experiments (through-diffusion method and planar source method). This compatibility has helped, for example, to derive a straight-line method for one layer, and also two successive layers being an original output, which can eliminate the effect of separating filters in evaluating real steady-state through-diffusion experiments.

Acquiring the modelling of diffusion of cations by models prepared in GoldSim with respect to all three outputs enabled to evaluate real through-diffusion experiments with cations whose migration is significantly retarded in the layer of compacted bentonite. On the other hand, evaluation and modelling of these experiments revealed that diffusion often does not have a simple Fickian character before reaching steady-state (i.e. transport in the layer of compacted bentonite by a single diffusion equation with constant retardation coefficient R is not possible to describe). The model was subsequently implemented in the GoldSim environment which considers two parallel diffusion media (so-called DTM, a model similar to the dual-porosity or surface diffusion model). It enables better fitting of real experimental data. The non-Fickian character of diffusion in a homogeneous layer of compacted bentonite has proven to be a reality in the description of diffusive transport of cations in the PhreeqC environment in the case of studied cation interacting by ion exchange and surface complexation with bentonite. Finally, we have designed and implemented a procedure that enables to obtain a two-parameter description from both descriptions of real or model diffusion experiments by a standard diffusion model, which we recommend for a simplified description of diffusion transport in a complex repository model.

Update of sorption and diffusion parameters of radionuclides for safety evaluation

Another bentonite than the one that has been experimentally studied in this project or in the past may be available at the time of construction and operation of the DGR. Also, the specific groundwater composition at the selected site will be known. For this reason, the determined parameters describing diffusion for iodide, strontium, radium and caesium were first compared with the recommended values for safety evaluation (Trpkošová et al. 2018). Then, transfer possibilities of migration parameters of other clay materials for compacted saturated bentonite in the Czech concept and conditions of DGR were discussed. Our experimental results have

shown that the apparent diffusion coefficient is not significantly dependent on external conditions, in contrast to the effective diffusion coefficient. One suitable approach, therefore, appears to be normalisation of the apparent diffusion coefficients to the dry density of smectite, see Figure II. Comparisons for other tracers (iodide, strontium, caesium) have already encountered the availability, variability and quality of diffusion data of other clay materials. The dependence of the effective diffusion coefficient on the DGR conditions are not (yet) taken into account in the current safety evaluation.

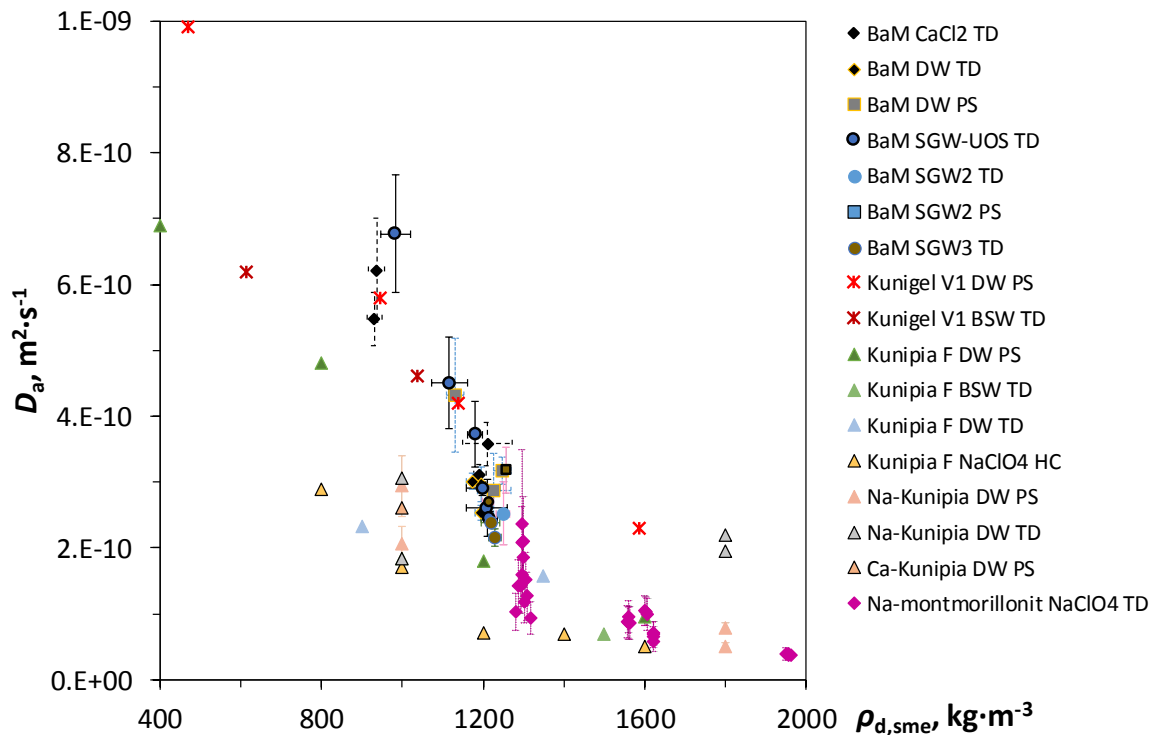



Figure II Normalisation of apparent diffusion coefficients of water in bentonite BaM and other clay materials (Kunigel V1, Kunipia F, and Na-montmorillonite) saturated with various solutions (DW – distilled/demineralised water; SGW-UOS, SGW2, SGW3 – synthetic granitic waters used when studying bentonite-rock interface, BSW – bentonite synthetic water) using diffusion experiments (TD – through-diffusion method, PS – planar source method, HC – half-cell method) to the smectite dry density.

Keywords

bentonite, diffusion, sorption, interface of engineered barriers, modelling

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

1 Úvod

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


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

Cílem tohoto dílčího projektu s názvem „Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry“ je:

- Porozumět procesům ovlivňujících transport radionuklidů přes inženýrské bariéry
- Mít k dispozici procesní modely pro predikci transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry
- Získat znalosti a vstupní data pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště ve vybraných lokalitách

Cílem této závěrečné zprávy je:

- Shrnutí experimentálních prací zaměřených na:
 - Základní geochemické a geotechnické parametry vybraných bentonitových materiálů (bentonit BaM_2014 a BCV_2017)
 - Ověření vlivu kationtů v mezivrstvích montmorillonitických jílnů na difúzní chování vybraných radionuklidů (homoionní bentonity)
 - Srovnání experimentálních technik vedoucích k získání difúzních parametrů (průniková metoda, metoda planárního zdroje, elektromigrační technika)
 - Ověření difúzních a sorpčních vlastností bentonitu BaM s vybranými radionuklidy, ověření platnosti využívání analogů
 - Vliv rozhraní bentonitu a ostatních komponent HÚ (zejména korozní produkty / cementové materiály / hostitelská hornina) na migrační parametry vybraných radionuklidů
- Popis a diskuze tvorby a úprav stávajících a vývoj nových modelů v prostředích GoldSim, PhreeqC, Excel a dalších pro vyhodnocení transportních parametrů

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

v bentonitové inženýrské bariéře včetně rozhraní s ostatními součástmi hlubinného úložiště (skládání vrstev s odlišnými vlastnostmi).

- Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet vycházející z nově naměřených experimentálních dat pro vybrané radionuklidy, screeningových výpočtů a zhodnocení přenositelnosti zahraničních dat na český koncept HÚ (specifické podmínky).
- Kompletace databáze transportních parametrů získaných v rámci tohoto dílčího projektu (MS Access) v elektronické formě.
- Doporučení dalších navazujících prací.

Struktura zprávy


Kapitola 2 pojednává o základních vlastnostech bentonitových materiálů použitých pro experimenty v tomto projektu. V kapitole 3 jsou zadefinovány pojmy a možná uspořádání migračních experimentů, na kterou navazuje kapitola 4 shrnující dostupné postupy a vyvinuté modelové nástroje pro vyhodnocování migračních experimentů, které byly začleněny do databáze procesních modelů.

Za jeden z zásadních procesů, který může ovlivňovat transport radionuklidů přes inženýrské bariéry, byla k experimentálnímu studiu vybrána kationtová výměna a vliv zastoupení kationtů v mezivrstvi montmorillonitických jílu na difúzní chování vybraných radionuklidů. V kapitole 5 jsou řešeny migrační experimenty provedené v jednoduchých elektrolytech o shodné iontové síle nebo demineralizované vodě, a to jednak na výchozím bentonitu BaM_2014 nebo z něho připravených homoionních forem. O výsledky vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní chování, stanovené na homoionní sodné a vápenaté formě bentonitu, se pak opíraly interpretace experimentů simulující transport přes rozhraní bentonitu a ostatních komponent HÚ, např. horninový masiv a cementové materiály (kapitola 6). Největší důraz byl kladen na rozhraní bentonit-hornina simulované podzemními vodami. Za těchto podmínek, blízcích se reálným podmínkám v českém konceptu HÚ, byly stanoveny migrační parametry tritiové vody, jodidu, stroncia, barya a radia.

V kapitole 7 jsou pak stanovené hodnoty parametrů popisující difúzní transport a srovnávány s hodnotami pro bezpečnostní výpočet (Trpkošová et al. 2018) a vybrané zahraniční bentonity. Na základě toho je diskutována aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet a možnosti přenosu zahraničních migračních parametrů pro nasycený a kompaktní bentonit na český koncept a podmínky HÚ.

V závěru zprávy (kapitola 8) jsou zhodnoceny veškeré výstupy projektu a jejich dopady na budoucí směřování programu VaV v oblasti hodnocení transportu specií přes bentonitovou bariéru.

Na tvorbě zprávy se podílely tři instituce, ÚJV Řež, a. s. (ÚJV¹), Katedra jaderné chemie FJFI ČVUT v Praze (KJCH²) a Centrum experimentální geotechniky FSv ČVUT v Praze (CEG³); autorství dané instituce na (pod)kapitolách je označeno horním indexem v názvu kapitoly.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

2 Charakterizace bentonitových materiálů^{1,3}

Současné projektové řešení počítá s bentonitem jako se základním tlumícím a výplňovým materiálem v rámci inženýrských bariér hlubinného úložiště (HÚ). Vzhledem k požadavkům vyplývajícím z dlouhodobé bezpečnosti HÚ je nutné znát materiálové vlastnosti kandidátních bentonitů.

Pro tento projekt byly vybrány dva české kandidátní materiály, které jsou komerčními produkty firmy Keramost, a. s., zpracovávané standardními metodami v provozu Obrnice, jejichž vybrané charakteristiky jsou shrnuty v Tab. 1:


- Bentonit a montmorillonit (označovaný jako **BaM_2014** či zjednodušeně jen BaM) z ložiska Černý vrch (r. 2014)

Základní charakterizace bentonitu BaM_2014 je možné nalézt v 1. průběžné zprávě (Červinka et al. 2015) a dále ve zprávě Červinka a Gondolli (2015). Produkt „Bentonit a montmorillonit“ (BaM) byl zpracováván bez aktivace a pochází z ložiska Černý vrch (Červinka et al. 2015). Tento bentonit byl použit pro veškeré migrační experimenty (kap. 5 a 6). Byl použit jednak v jeho výchozí (surové) formě nebo byl pro studium vlivu vyměnitelného kationtu v mezivrstvi montmorillonitických jílu na difúzní chování upraven do homoionních forem.

Homoionní formy bentonitu BaM byly připraveny postupem detailně popsáním v Červinka et al. (2015), skládajícího se z: odstranění karbonátů, převedení do vybrané kationtové formy, odstranění zbytků solí, dialýzy, sušení a mletí. Během řešení projektu byly připraveny tři dávky homoionních Na- a Ca-bentonitů (Na-BaM a Ca-BaM), a jedna dávka K- a Mg-bentonitů (K-BaM, Mg-BaM). Jednotlivé formy Na-, K-, Ca- a Mg- byly podrobeny detailní charakterizaci (XRD, měrný povrch SSA, volné bobtnání, kationtové výměnné kapacity CEC a zastoupení vyměnitelných kationtů). Z informativní kvalitativní mineralogické analýzy pomocí XRD vyplynulo, že nedošlo k plnému odstranění karbonátů prvním krokem přípravy homoionních forem bentonitů (odstranění karbonátů kontaktováním s acetátovým pufrům). Ve finálních produktech byl detekován málo rozpustný směsný karbonát ($\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.33}\text{Fe}_{0.57}\text{CO}_3$). Metoda stanovení měrného specifického povrchu (EGME) poskytla srovnatelné hodnoty ($600\text{--}650\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) pro Na-, Ca- a Mg-formu (Ca-BaM > Mg-BaM > Na-BaM) a nižší pro K-formu ($\sim 450\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (Červinka et al. 2016). Výsledky přípravy homoionních forem bentonitů byly kontrolovány na základě stanovení CEC a zastoupení vyměnitelných kationtů pomocí certifikované metodiky za použití Cu(II)-trienu (Červinka 2014), viz Tab. 1 prezentující i dílčí hodnoty pro jednotlivé připravené dávky. Z hodnot CEC v Tab. 1 lze usuzovat na heterogenitu vzorků na základě variability a neurčitosti výsledků, dále na přítomnost rozpustných přídavných fází či nedostatečné provedení dialýzy na základě vyšších hodnot CEC_{SUM} oproti $\text{CEC}_{\text{Cu-VIS}}$, a také na nedosažení plné konverze do homoionních forem.

- Bentonit Černý vrch (**BCV_2017**) z ložiska Černý vrch (r. 2017)

Na konci roku 2017 byl zadavatelem (SÚRAO) zvolen nový bentonit s označením BCV_2017 (ložisko Černý vrch, Keramost, a. s.), který byl převzat ÚJV, a. s. k detailní charakterizaci. Byly stanoveny vybrané mineralogické (fázová analýza), geochemické (silikátová analýza, CEC, SSA, výluhy) a geotechnické vlastnosti (hydraulická a tepelná vodivost, bobtnací tlak, stanovení retenčních křivek, mez tekutosti), které byly podrobně popsány a vyhodnoceny ve zprávě (Červinka et al. 2018a). Závislost bobtnacího tlaku a součinitele hydraulické vodivosti studovaných materiálů na objemové hmotnosti prezentuje Obr. 1.

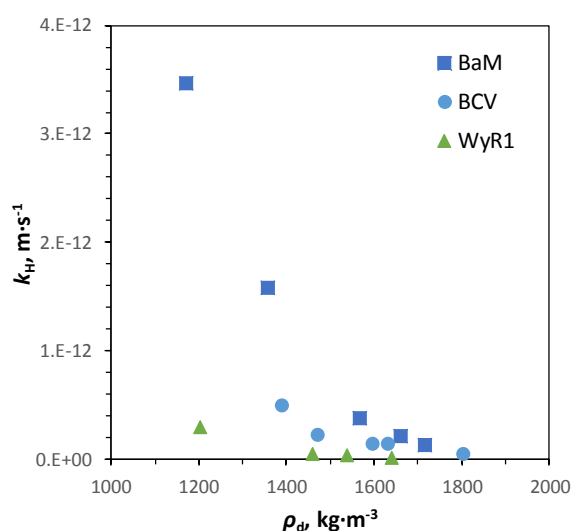
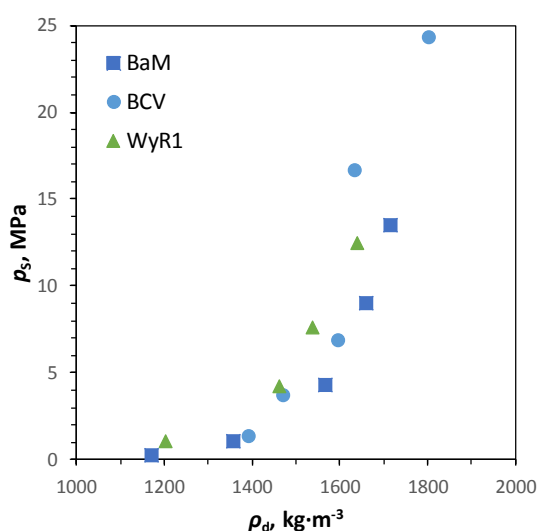
	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

V průběhu řešení ZL Transport3 vyvstal požadavek vedle difúzních vlastností stanovit vybrané geotechnické parametry homoionních bentonitů. Jako zdrojový bentonit byl zvolen BCV_2017 (difúzní studie byly provedeny na homoionních formách bentonitu BaM_2014). V rámci dalšího rozšíření tohoto ZL (Dodatek 2) byly v první polovině r. 2019 připraveny homoionní formy bentonitu BCV_2017 (stejným postupem jako u homoionních forem BaM, viz výše), konkrétně dominantně sodná (Na-BCV), dominantně vápenatá (Ca-BCV) a mix 50/50 obou forem (Na/Ca-BCV), které byly následně podrobeny geotechnickým zkouškám. Cílem těchto zkoušek bylo na těchto tzv. „koncových členech“ a jednom „mixu“ pochopit vliv složení iontovýměnného komplexu také na klíčové geotechnické parametry. Zároveň mohou tyto výsledky napomoci při interpretaci výsledků různých interakčních experimentů s bentonitem (např. in-situ experimenty bentonitu při různých podmínkách, případně v přítomnosti cementových materiálů), při popisu chování bentonitů o jiném složení iontovýměnného komplexu, které se může měnit v závislosti na složení podzemní vody (více viz pilotní studie geochemického modelu (Červinka et al. 2018b)).


Tab. 1 Shrnutí vybraných charakteristik studovaných bentonitů a z nich připravených homoionních forem v porovnání s wyomingským MX-80 bentonitem. Reference: a) Červinka a Gondolli (2015), b) Červinka et al. (2018a), c) Karnland et al. (2006). N.A. – neanalyzáno, N.D. – nedetekováno.

Materiál Reference	BaM_2014 a	BCV_2017 b	MX-80 (WR1) (průměrováno) c	Na-BaM	Ca-BaM	K-BaM	Mg-BaM
Chemické složení (hm. %)	Silikátová analýza na mokré cestě			ICP-AES	N.A.	N.A.	N.A.
SiO ₂	50,0	49,8	58,6				
Al ₂ O ₃	14,6	14,8	19,1				
Fe ₂ O ₃	12,2	11,1	3,8				
TiO ₂	3,1	3,0	0,2				
MnO	0,1	0,2	N.D.				
MgO	3,2	2,5	2,4				
CaO	3,1	3,1	1,4				
Na ₂ O	0,2	0,3	2,1				
K ₂ O	0,9	1,2	0,5				
P ₂ O ₅	0,7	0,9	< 0,1				
C _{celk.}	4,5	2,3	0,3				
S _{celk.}	0,1	0,3	0,3				
LOI (ztráta žháním)	11,3	9,7	11,6				
Kvantitativní rentgenová prášková difrakce (hm. %)				N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
Smektit	87,8	58,3	83,5				
Illit	N.D.	N.D.	0,7				
K-slídy	N.D.	4,4	2,8				
Kaolinit	N.D.	2,3	N.D.				
Fáze SiO ₂	5,3	8,9	5,1				
Kalcit	N.D.	2,1	0,2				
Anatas	3,9	4,3	0,2				
Fe-oxihydroxidy	N.D.	10,1	0,4				
Siderit	3,1	N.D.	N.D.				

Ankerit	N.D.	0,4	N.D.				
Analcim	N.D.	0,4	N.D.				
Plagioklas	N.D.	N.D.	2,9				
K-živec	N.D.	N.D.	1,5				
Pyrit	N.D.	N.D.	0,6				
Sádrovec	N.D.	N.D.	0,9				
Amorfní fáze	N.A.	8,8	N.D.				
Stanovení CEC a zastoupení kationtů na vyměnitelných místech							
CEC _{Cu-VIS} (mmol ⁺ ·100 g ⁻¹)	61,2 ± 2,0	60,9 ± 1,1	74,8 ± 2,3	72,0 ± 4,2	73,2 ± 3,0	66,8 ± 6,8	74,3 ± 1,0
				50,7 ± 2,8	59,7 ± 2,3		
				48,0 ± 8,0	49,0 ± 8,8		
CEC _{sum} (mmol ⁺ ·100 g ⁻¹)	74,7 ± 5,5	64,4 ± 0,8	73,3 ± 5,3	92 ± 19	64,8 ± 1,6	66,0 ± 4,5	81,5 ± 6,4
				42,3 ± 3,0	51,7 ± 1,0		
				45,5 ± 2,8	56,5 ± 6,7		
Na ⁺ (%)	7	11	75	85 81 74	0 0 0	1	0
Ca ²⁺ (%)	23	23	17	8 11 14	89 90 89	11	6
K ⁺ (%)	6	2	2	2 4 5	3 4 5	79	2
Mg ²⁺ (%)	64	64	7	6 4 7	8 6 6	9	91



Obr. 1 Závislost bobtnacího tlaku (vlevo) a součinitele hydraulické vodivosti (vpravo) na objemové hmotnosti studovaných bentonitů v porovnání s wyomingským MX-80 bentonitem (Karnland et al. 2006).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

2.1 Zhodnocení charakterizace bentonitových materiálů

Z pohledu chemického složení se jeví oba studované materiály jako velmi podobné. Výsledky silikátové analýzy jsou velmi podobné výsledkům pro přírodní vzorky z ložiska Rokle i komerční bentonity firmy Keramost, a. s (Červinka et al. 2015). Naproti tomu výrazný rozdíl byl nalezen v obsahu smektitu v BaM (87,8 hm. %) oproti BCV (58,3 hm. %). Obsahy smektitu u vzorků bentonitu BaM (a i dříve studované bentonity B75_2010 a S65_2010 v projektu *Výzkum vlastností materiálů pro bezpečné ukládání radioaktivních odpadů a vývoj postupů jejich hodnocení, č. FR-TI1/362*) byly identifikovány jako významně nadhodnocené, což vyplynulo z použité metodiky (např. nebyl zahrnut podíl nekystalických či špatně krystalických látek – tj. zejména fáze obsahující Si, Al a Fe – do výpočtu). Mineralogické složení bentonitu BCV bylo analyzováno velmi důkladně, a to na třech nezávislých pracovištích různými přístupy, na výchozím bentonitu, sedimentačně separované jílové frakci < 2 μm a těžké frakci. V sedimentačně separované jílové frakci < 2 μm z bentonitu BCV byl stanoven obsah smektitu v rozmezí 80-85 hm. %. V sedimentačně separované těžké frakci dominovaly Fe-oxihydroxidy ~ 35-40 hm. %. Dále byly pro orientační stanovení obsahu smektitu (montmorillonitu) použity výsledky kationtové výměnné kapacity, které lineárně korelují s obsahem jílových minerálů ze skupiny smektitu Červinka et al. (2018a). Srovnatelné výsledky CEC pro oba studované materiály indikují srovnatelný obsah smektitu v rozmezí 55-65 hm. %. Celkově lze tedy shrnout, že nebyl stanoven významný rozdíl v geochemickém chování bentonitů BaM_2014 a BCV_2017.

Stanoveny byly vybrané geotechnické vlastnosti (swell index, mez tekutosti, závislost bobtnacího tlaku a hydraulické vodivosti na objemové hmotnosti v rozsahu cca 1300-1750 kg·m⁻³) (Vašíček et al. 2019). U všech sledovaných parametrů hodnoty zdrojového BCV_2017 ležely uvnitř intervalu daném Ca- a Na-formou, avšak velmi blízko hranici pro Ca-formu. Tuto blízkost lze vysvětlit dominancí dvojmocných kationtů ve výměnných pozicích (Ca+Mg ~ 87 %, viz Tab. 1). Citlivost studovaných geotechnických parametrů na zastoupení vyměnitelných kationtů klesala se vzrůstající objemovou hmotností. Od objemové hmotnosti ~ 1500 kg·m⁻³ nebyly pozorovány žádné významné změny v geotechnickém chování studovaných materiálů. Tyto výsledky také přispěly do diskuze vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní chování, který byl experimentálně zkoumán v rámci projektu.

3 Výchozí pohled na popis difúze v nasycené vrstvě^{1,2}

3.1 Obecný popis transportu v nasycené vrstvě

Zde uvádíme základní vztahy a terminologii, jež byla výchozí při řešení projektu zaměřeného na problematiku difúze v nasycené vrstvě kompaktovaného bentonitu. Při neuvažování radioaktivní přeměny vycházíme z obecné migrační rovnice:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_c \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{\varepsilon} f'(C) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (3.1)$$

kde C ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) je koncentrace specie, t (s) je čas, x (m) je délková souřadnice ve směru migrace, D^p ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) je pórový disperzní koeficient, v_c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) je rychlost proudění vody, ρ_d ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) je objemová hmotnost, ε (-) je porozita, $f(C)$ vyjadřující sorpční rovnováhu. Dále definujeme retardační koeficient R (-):

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon} f'(C). \quad (3.2)$$

Spojením rovnic (3.1) a (3.2) získáváme:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D^p}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v_c}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.3)$$

Nejčastěji se při popisu transportu radionuklidů v nasycené vrstvě bariérových materiálů uvažuje $f(C)$ rovno konstantě K_d , která vyjadřuje tzv. lineární sorpční K_d -model. Sorpční rovnováha by měla nastat rychle a měla by být vratná. Konstantu K_d označujeme jako lineární distribuční koeficient¹. Uváža o konstantní hodnotě K_d je platná při nízké koncentraci radionuklidu. Pak rov. (3.3) přechází do tvaru:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D^a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_c \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.4)$$

kde D^a ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) je zdánlivý disperzní koeficient, V_c ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) je zdánlivá migrační rychlost.

Disperzní přenos hmoty je důsledkem mechanické disperze působící na makroskopické úrovni a difúze na mikroskopické úrovni. Zdánlivý disperzní koeficient je sumou mechanické disperzivity D_{md} a molekulární difuzivity D_{diff} :

$$D^a = D_{\text{md}} + D_{\text{diff}} = aV_c + D_a, \quad (3.5)$$

kde D_a ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) je zdánlivý difúzní koeficient, a (m) je disperzivita.

Vzhledem k velmi nízkým hydraulickým vodivostem kompaktovaného bentonitu (10^{-14} - 10^{-12} $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) je dominantní dějem pouze difúzní transport, který bude řídit transport radionuklidů inženýrskou bariérou kompaktovaného bentonitu. Rov. (3.4) se pak převádí na tvar (3.6) formálně shodný s druhým Fickovým zákonem, ve kterém vystupuje koeficient zdánlivé difúze D_a :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (3.6)$$

¹ je nutné upozornit na rozdílné značení distribučního koeficientu, např. R_d v Glaus et al. (2017); Frasca et al. (2012), či na rozdíl mezi distribučním koeficientem a lineárním distribučním koeficientem, viz níže.

V následujících odstavcích budeme definovat difúzní parametry s využitím sorpce popsané lineárním K_d -modelem. Pro obecný tvar sorpční rovnováhy, pro který již není možno použít lineární sorpční model, jsou retardační koeficient R i zdánlivý difúzní koeficient D_a , v průběhu ustavování stacionárního stavu závislé na hodnotě rovnovážné koncentrace v kapalně fázi C . Obecnou difúzní rovnicí ve tvaru 2. Fickova zákona, ve které vystupuje koncentračně závislý koeficient zdánlivé difúze D_a je možno řešit jen numericky (viz kap. 4.4.2).

3.2 Parametry popisující difúzní transport

Zdánlivý difúzní koeficient D_a je ve vztahu k difúznímu koeficientu bez přítomnosti porézní prostředí D_w definován:

$$D_a = \frac{GD_w}{R} = \frac{D_p}{R}. \quad (3.7)$$

Parametr referenční difuzivity D_w by měl odrážet mobilitu specií ve vodě, která vyplňuje porézní prostředí. Složení pórové vody je debatováno již několik desetiletí. Je obecně uvažováno několik typů vod, v kterých různě difundují neutrální látky, anionty a kationty. Většina autorů však vztahuje výsledky mnohých migračních studií na referenční difuzivitu D_0 , která definuje difúzi specie ve vodném prostředí za ideálních podmínek, tedy při nekonečném ředění. Použití symbolu D_w je často používán pro hodnoty D_0 . V práci Hofmanová (2018) je popsán vliv náboje, velikosti a koncentrace specie nebo koncentrace pozadového roztoku na hodnoty D_0 a D_w .

Geometrický faktor G pak odráží odchylku od D_w (bez přítomnosti porézní prostředí) s ohledem na geometrickou odlišnost difúze v pórech D_p . Může tedy nabývat maximálně hodnoty 1.

V porézním prostředí je třeba vzít v úvahu menší průřezovou plochu, která je k dispozici pro difúzi:

$$D_e = \varepsilon D_p, \quad (3.8)$$

kde ε (-) je porozita vyjadřující poměr objemu porézního materiálu, který je k dispozici pro difúzi. Často bývá označovaná jako efektivní porozita, ε_{eff} . D_e je efektivní difúzní koeficient, definující ustálený stav.


Dále platí vztahy:

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha}, \quad (3.9)$$

kde α (-) je kapacitní faktor, který odráží retardaci specie v porézním médiu v následku sorpčního záchytu popsaného lineární izotermou:

$$\alpha = \varepsilon + \rho_d K_d. \quad (3.10)$$

Z výsledků experimentů s anionty a kationty vedených za ustáleného stavu byly stanoveny výrazně nižší hodnoty D_e pro anionty a v některých případech i vyšší hodnoty D_e pro kationty ve srovnání s difúzí neutrálních látek. V případě aniontů je obecně uvažováno, že je to způsobeno elektrostatickým odpuzováním aniontů od negativního povrchového náboje montmorillonitu, označovaným jako tzv. aniontová exkluze. Míra odpuzování aniontů od negativně nabitých povrchů se odráží v hodnotě ε_{eff} , která je stanovována menší než celková porozita ($\varepsilon_{\text{eff}} < \varepsilon_{\text{total}}$). Difúze kationtů je uvažována v celkové porozitě. Pro vysvětlení porozované vyšší efektivní difuzivity kationtů (než neutrálních látek) se zavedl přídatný proces

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

tzv. povrchové difúze (např. Gimmi a Kosakowski 2011). V souladu s přehlednou prací (Bourg a Tournassat 2015) a při respektování výše uvedených vztahů přejde efektivní difúzní koeficient, D_e , na vztah (3.8) po zavedení koeficientu povrchové difúze, D_s , (pro lineární popis sorpce).

$$D_e = G \varepsilon D_w + \rho_d K_d D_s. \quad (3.11)$$

3.3 Stanovení parametrů popisující difúzní transport

3.3.1 Statické dávkové experimenty (sorpční experimenty/batch experiments, BE)

Metodika sorpčních experimentů (BE) spočívá v kontaktování pevné fáze s kapalnou fází obsahující studovanou specii o počáteční koncentraci C_0 v uzavřené nádobě, tzv. míchaném reaktoru. Doba kontaktu obou fází by měla být dostatečně dlouhá, aby došlo k ustavení sorpční rovnováhy (tuto dobu lze určit kinetickým experimentem). Sorpční experimenty se doporučuje provádět za rovnovážných podmínek buď jako závislost na pH (*sorption edge*) nebo za daného pH jako funkce počáteční koncentrace sledované složky. V určitých časových intervalech (kinetické experimenty) nebo při dosažení sorpční rovnováhy (rovnovážné experimenty) je stanoveno rozdělení studované specie mezi pevnou a kapalnou fází, zpravidla stanovením koncentrace C ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) v kapalně fázi po interakci. Koncentraci látky vázané na pevnou fází q ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$) lze pak vypočítat ze vztahu:

$$q = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m}, \quad (3.12)$$

kde V (m^3) je objem kapalně fáze a m (kg) je hmotnost pevně fáze.


Po dosažení sorpční rovnováhy je vyšetřována závislost $q = f(C)$, tzv. sorpční izoterma. V případě lineární závislosti q na C je směrnici této závislosti lineární distribuční koeficient K_d (tzv. K_d -model):

$$K_d = \frac{q}{C}, \quad (3.13)$$

Nutno poznamenat, že je možné stanovit distribuci specie mezi obě fáze pomocí distribučního koeficientu pro každý jednotlivý míchaný reaktor s určitou počáteční koncentrací sledované specie C_0 a v každém časovém intervalu, a to i před dosažením sorpční rovnováhy. Takový distribuční koeficient pak nemusí být roven lineárnímu distribučnímu koeficientu K_d .

Lineární sorpční chování bývá pozorováno při nízkých koncentracích studované specie, kdy je většina sorpčních míst volná. Při vyšších koncentracích studované specie může docházet k odchýlení od linearity. V těchto případech se pro popis sorpce používají empirické nelineární sorpční izotermy, zejména Freundlichova či Langmuirova. Obě izotermy byly popsány v Červinka et al. (2015). Freundlichova izoterma byla využita pro popis sorpce stroncia (kap. 6.3.2). Langmuirova izoterma byla vhodná pro popis sorpce a difúze cesia (kap. 5.7).

Pro studium sorpce byly obecně využity dva přístupy. První spočíval v provedení série BE za shodného poměru fází m/V a různé vstupní koncentraci studované specie (viz např. kap. 5.7). Druhý způsob provedení BE spočíval v použití jedné vstupní koncentraci studované specie a různých poměrů fází. Pracoviště ÚJV využívalo druhý přístup (viz kap. 5.6, 6.3.4). Pracoviště KJCH kombinovalo oba přístupy, druhý přístup byl zejména využit ke sledování

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

trendu K_d na m/V (což odpovídá $(C_0-C)/C$ z rov. (3.12) a (3.13), např. kap. 5.4) pro následné odhady K_d pro kompaktovaný bentonit.

3.3.2 Difúzní experimenty


Pro stanovení difúzních koeficientů v kompaktovaném bentonitu je k dispozici celá řada metod. V současnosti jsou nejčastěji používány průnikové difúzní experimenty (TD, *through-diffusion*). Vzorek kompaktovaného bentonitu je umístěn mezi dva rezervoáry, přičemž jeden z nich obsahuje studovanou specii. Monitoruje se průnik specie do druhého rezervoáru, případně i pokles koncentrace specie v prvním rezervoáru. Pokud nedojde k průniku specie do druhého rezervoáru, bývají tyto experimenty označovány jako in-difúze (*in-diffusion*). Bývá proto stanovován i koncentrační profil (PRO) ve vrstvě studovaného materiálu po skončení experimentu. Po TD fázi často bývá zařazována fáze out-difúze (*out-diffusion*). U všech těchto metod musí specie difundovat skrz rozhraní externí roztok-filtr-vzorek, což může přinášet problémy při vyhodnocení a interpretaci dat (viz níže). V difúzních experimentech s plošným zdrojem (PS, *planar source*), s širokým plošným zdrojem (*thick-source*) a s polovičním bločkem (*half-cell*) specie nedifunduje skrz toto rozhraní. Výstupem těchto experimentů je profil studované specie ve vrstvě.

Při řešení tohoto projektu byl důraz kladen na TD experiment, pro jehož modelování a vyhodnocení byly vyvinuty různé vyhodnocovací nástroje (kap. 4). U některých TD experimentů jsme se potýkali s problémy při vyhodnocení, které jsme přisuzovali právě rozhraní externí roztok-filtr-vzorek. Proto byly navrženy v rámci rozšíření tohoto ZL (Dodatek 1) experimenty s plošným zdrojem (PS), kde je toto typ rozhraní eliminováno. Naším záměrem bylo zhodnotit experimentální techniky pro získávání parametrů popisujících difúzní transport, i s přihlédnutím na výsledky z elektromigračních (EM) experimentů prováděných v rámci projektu TA04021378: *Vývoj aparatur pro charakterizaci materiálů inženýrských bariér hlubinného úložiště odpadů a vyhořelého jaderného paliva*, financovaného Technologickou agenturou České republiky.

TD experimenty

Obecně existují čtyři konfigurace TD experimentu (CC, CV, VC, VV) a dle toho i postup vedení experimentů. Např. TD-CV označuje experiment, kde koncentrace studované látky je ve zdrojovém rezervoáru udržována konstantní C (*constant*), ale v cílovém rezervoáru se mění v čase V (*variable*) v cílovém rezervoáru. Ve všech těchto konfiguracích mohou být data časového vývoje koncentrací v rezervoárech doplněny o třetí dataset, tj. koncentrační profil ve vrstvě po skončení experimentu (PRO), experiment pak označujeme např. TD-CV-PRO. Toto označení bylo zavedeno do databáze transportních parametrů (kap. 7.3). Pro vyhodnocení parametrů popisujících difúzní transport se často používá pouze časová závislost koncentrace ve výstupním rezervoáru, tzv. průniková křivka (*break-through curve*). Výsledkem vyhodnocení je vždy dvojice parametrů, nejčastěji D_e a D_a .

Metodika vedení TD experimentů se v obou laboratořích (ÚJV a KJCH) opírala o difúzní cely (Gondolli a Večerník 2014), v nichž je vrstva kompaktovaného bentonitu oddělena složenými filtry (dvojice nerezových filtračních membrán) od rezervoárů s pracovními roztoky. Naprostá většina difúzních experimentů v tomto projektu byla provedena v uspořádání TD-VV-PRO. Tedy, na rozdíl od většiny autorů zabývajících se TD experimenty, jsme získávali data trojího typu: časové průběhy koncentrací v pracovních rezervoárech a profil celkové koncentrace sledovaného specie ve vrstvě po skončení TD fáze. Tomu byly přizpůsobeny metody

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

vyhodnocování TD experimentů. V tomto projektu byly rozvíjeny postupy vyhodnocení jednak analytické (kap. 4.3) a zejména numerické s využitím programů GoldSim a PhreeqC (kap. 4.4 a 4.5), které navíc dokáží zohlednit difúzní odpor oddělovacích filtrů, nehomogenitu porozity (krajové vs. středové zóny vzorku), rozhraní dvou různých materiálů (např. bentonit-cement) či urychlený transport kationtů.

PS experimenty

PS experimenty spočívají v umístění plošného zdroje na povrch nasyceného vzorku. Plošný zdroj představuje studovanou specii napipetovanou na povrch nasyceného vzorku (Sato et al. 1992a; Idemitsu et al. 2016) nebo ve formě filtračního papíru nasyceného studovanou specii (García-Gutiérrez et al. 2011; Aldaba et al. 2015), případně ve formě agarového gelu (Torstenfelt et al. 1981) či vzorku jílu (Torstenfelt et al. 1983). PS experiment lze realizovat ve dvou uspořádáních. V prvním je plošný zdroj umístěn mezi dva identické nasycené vzorky, označujeme jako symetrický PS (sPS, *symmetrical*). Druhé uspořádání, které označujeme jako asymetrický PS (aPS, *asymmetrical*), je realizováno na jednom vzorku, kdy po přidání studované specie ve formě plošného zdroje je cela uzavřena slepým čelem (Sato a Miyamoto 2004, Idemitsu et al. 2016). Data z obou typů PS experimentů mohou být vyhodnocovány pomocí příslušného analytického řešení migrační rovnice (viz kap. 4.3.4) poskytujícího hodnotu D_a .


Metodika PS experimentů se lišila podle pracoviště. KJCH využívala nesymetrického uspořádání experimentů s využitím difúzních cel určených pro TD experimenty. ÚJV Řež využila cely určené pro EM experimenty (viz níže), které umožňují spojení dvou nasycených vzorků, tedy uspořádání sPS. Později byl v ÚJV Řež také aplikován postup s aPS. Obě pracoviště se zaměřila na testování formy PS (pipetovaný přímo nebo ve formě nasyceného filtračního papíru) na výsledné hodnoty D_a (kap. 5). Postupy jednotlivých pracovišť při vedení a vyhodnocování PS experimentech jsou popsány u daných experimentů.

3.3.3 Elektromigrační experimenty


Elektromigrační (EM) metoda využívá elektrický gradient jako hnací sílu k pohybu iontových specií. Tato technika byla vyvinuta pro stanovování difúzních vlastností pro různé radionuklidy ve formaci Boom Clay (Maes et al. 1999 a 2002), rozšířena pro použití s kompaktovaným Namontmorillonitem (Higashihara et al. 2004, Tanaka et al. 2008) i na krystalických horninách (Löfgren a Neretnieks 2006).

V závislosti na náboji migruje specie ze zdrojové polohy skrz vzorek směrem ke katodě nebo anodě. V závislosti na velikosti elektrického pole, náboje specie a míry retence specie v materiálu dochází k posunu a tzv. „rozmyvání“ profilu. Pro jílové materiály se používají dvě konfigurace, založené na difúzní metodě s planárním zdrojem (PS) a s polovičním bločkem.

Existují dvě metody vyhodnocení zdánlivého difúzního koeficientu. První metoda vyžaduje provedení série EM experimentů při různých gradientech elektrického potenciálu. Z experimentálních profilů jsou pomocí příslušného analytického řešení pro rov. (3.4) vyhodnoceny hodnoty zdánlivého disperzního koeficientu D^a ($m^2 \cdot s^{-1}$) a zdánlivé migrační rychlosti V_c ($m \cdot s^{-1}$). Úsekem lineární závislosti D^a na V_c je zdánlivý difúzní koeficient D_a (směrnici je pak disperzivita a (m), viz rov. (3.5)). Druhá metoda vyhodnocení D_a je založena na Einsteinově vztahu. Pro toto vyhodnocení je však nutno znát hodnotu zdánlivé elektroosmotické mobility, která se stanovuje ze série EM experimentů při různých gradientech elektrického potenciálu s neutrálním stopovačem (např. Maes et al. 1999).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

EM experimenty nebyly primárně náplní experimentálního plánu, proto jsou zde řešeny pouze okrajově. EM experimenty byly provedeny na vyvinuté EM cele, již design vycházel z kombinace přímého vložení napětí na vzorek dle belgického konceptu a spojování jílových bločků do série dle japonského konceptu. Cella pro jeden bloček měla průměr i délku 20 mm (Večerník et al. 2014). Byla využita konfigurace založená na difúzní metodě se symetrickým planárním zdrojem (sPS). Hodnoty D_a byly vyhodnocovány ze série EM experimentů s homoionními bentonitu při různých gradientech elektrického potenciálu (viz kap. 5.2 a 5.3) (Večerník et al. 2017).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

4 Shrnutí vývoje modelů transportních procesů a jejich aplikací ²

4.1 Databáze procesních modelů

Transport radioaktivních kontaminantů v poli blízkých interakcí je důležitou částí hodnocení bezpečnosti úložiště, které je/bude prováděno pomocí speciálních výpočetních nástrojů určených pro globální posouzení úložiště v rámci tzv. *Performance Assessment (PA)*. Přitom popisy neboli modely dílčích částí v globálním modelu musí jednak odpovídat požadavkům a možnostem globálního modelu, jednak by měly v co největší míře brát v úvahu současné poznatky o dílčích dějích. Tyto požadavky implikují potřebu vzájemného ovlivňování struktury globálního modelu a formulace modelů dílčích procesů a dějů.

V rámci řešení projektu jsme postupně naplňovali databázi procesních modelů, která je významným výstupem řešení projektu. Přistupovali jsme k její tvorbě hlavně s cílem naplnit požadavky formulované v minulém odstavci. Při přípravě databáze procesních modelů jsme se ale rozhodli definovat její rozsah širěji, neomezovat se jen na formulaci modelů, které budou rozhodující pro tvorbu databáze sorpčních a difúzních charakteristik a pro doporučené způsoby popisu transportních procesů k použití v globálních modelech. Zahrnuli jsme do ní proto i pomocné procedury (např. metody nelineární regrese víceparametrických závislostí) i teoretické postupy, které k tvorbě modelů procesních modelů přispívají (např. sorpční modely či popis sčítání difúzních odporů různorodých vrstev), zejména tehdy, pokud jsou v rámci řešících pracovišť realizovány v nějakém programu či aplikaci. Databáze zahrnuje pro úplnost i základní metody popisu interakce sledovaného radionuklidu s pevnou fází, hlavně kvůli provázanosti popisu statických (batch) a dynamických (difúzních) experimentů a jejich popisu. Do databáze jsme zařazovali i provedené aplikace, které jsme použili při simulačním testování nově ověřených modelů, při modelování dílčích dějů a při vyhodnocování experimentů. Tento širší výčet metod, postupů, programů a jejich aplikací dosáhl pro třetí průběžnou zprávu (Červinka et al. 2019) více než 50 položek.

Jádro databáze tvoří metody modelování i vyhodnocování difúzních experimentů dvou typů difúzních experimentů, které byly v rámci řešení projektu využívány, konkrétně průnikových experimentů (TD) a experimentů s planárním zdrojem sledovaného radionuklidu (PS), v případě TD experimentů pro široké spektrum počátečních a okrajových podmínek.

Jednotlivé postupy, modely a realizace jsme při tvorbě databáze označovali následujícím způsobem:

M – označuje, že jde o procesní model

P – označuje, že jde o pomocnou proceduru

Znakem „M“ či „P“ kódové označení položky databáze modelů vždy začíná.

VW – dvojice číslic následující po úvodním znaku označuje pořadové číslo modelu či procedury; modely a procedury se číslovají odděleně


K – označuje konceptuální model, dosud nerealizovaný (v rámci řešení projektu) výpočetním postupem

R – označuje realizovaný model

Znaky „K“ resp. „R“ následují po pořadovém čísle modelu (VW).

X – číslice, která označuje pořadové číslo verze modelu, následuje po „K“ resp. „R“

A – označuje aplikace realizovaných modelů

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Aktualizovaná tabulka je uvedena v Příloze 1, v textu zprávy se odvoláváme k názvům a kódům procedur a modelů. V textu této zprávy jsou nově přidělené kódy psány tučně.

4.2 Úvod

K vytváření a aplikaci environmentálních modelů, mezi které můžeme transport radionuklidů v systému úložiště zařadit, se uplatňují postupy, které jsou vyvíjeny již několik desetiletí (např. Jorgensen 1988; Grenthe a Puigdomenech 1997). Identifikace, či tvorba a aplikace, modelu představuje iterační postup začínající popisem pozorování či shrnutím výsledků experimentů a pokračující dále tvorbou konceptuálního modelu, realizací modelu ve zvoleném programovém prostředí, verifikací, kalibrací parametrů modelu vycházející z porovnání výsledků modelu a reality až k validaci modelu jeho realizací v podmínkách rozdílných od podmínek, pro které byl model formulován a verifikován. S ověřeným, tedy verifikovaným a validovaným modelem, je možno provádět simulační výpočty, které usnadňují poznávání sledovaného systému.

Obecnými zásadami tvorby a použití modelů jsme se řídili při modelování dílčích dějů a procesů, které jsou významné v oblasti řešené v rámci tohoto ZL. Pro vyhodnocování experimentů a pro simulační studie, které nám pomáhaly pochopit chování konkrétních modelů a posloužily k diskusi konceptuálních modelů a ověřování vytvořených jednoduchých modelů, jsme používali zejména prostředí Excel, PhreeqC a GoldSim. V prostředí Excel byly realizovány jednoduché modely, např. rovnovážné sorpční nebo difúzní založené na analytických řešeních difúzní rovnice za specifických počátečních a okrajových podmínek. Ostatní dvě jmenovaná prostředí umožňují, vedle realizace jednoduchých modelů, numerické řešení difúzní rovnice za okrajových a počátečních podmínek odpovídajících použitým způsobům vedení difúzních experimentů a v systémech, kdy není adekvátní jednoduchý fickovský popis difúzního transportu uvažující transport v po částech homogenním prostředí. Použitá analytická i numerická řešení difúzní rovnice respektují ovlivnění interakcí sledované látky s povrchem sorbujícího bariérového materiálu, která je řízena rovnovážným modelem. Transportní modely realizované v prostředích PhreeqC a GoldSim byly úspěšně testovány porovnáním s analytickými řešeními pro podmínky, pro které to bylo možné.

V následujících podkapitolách stručně uvádíme vyvinuté a použité procesní modely analytické i numerické a dále i numerické studie, které byly věnovány jednak vývoji modelů a jejich porovnání, jednak prohloubení pochopení procesu difúze v nasycené vrstvě bariérových materiálů. S ohledem na metody experimentálního studia difúze použité v rámci řešení projektu jsme se soustředili zejména na průnikové difúzní experimenty (TD) a difúzní experimenty s planárním zdrojem (PS).

4.3 Analytické metody vyhodnocování difúzních experimentů

4.3.1 TD experiment - ideální počáteční a okrajové podmínky

Základem vyhodnocování TD experimentů je v řadě laboratoří (např. v poslední době Wigger a Van Loon (2018), Wu et al., 2017) analytické řešení difúzní rov. (3.6) platné pro ideální počáteční a okrajové podmínky, tj. nulová koncentrace ve vrstvě porézního materiálu před zahájením experimentu, konstantní koncentrace C_0 na vstupu do difúzní vrstvy a nulová koncentrace na výstupu, obojí po dobu celou trvání experimentu, které uvádí Crank (1975) ve tvaru:

$$Q(t) = SC_0 \left(\frac{D_e t}{L} - \frac{\alpha L}{6} - \frac{2\alpha L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}} \right). \quad (4.1)$$

V tomto vztahu představuje $Q(t)$ (mol) časovou závislost látkového množství přeneseného přes porézní bloček tloušťky L (m) s kontaktní plochou S (m²), D_e (m²s⁻¹) je efektivní difúzní koeficient, t (s) čas a α (-) kapacitní faktor (viz kap. 3.2).

V rámci projektu byla na základě tohoto vztahu realizována procedura v prostředí Excel, která umožňuje vyhodnocovat TD experimenty, vedené za ideálních podmínek (plné analytické řešení difúzní rovnice – M06K1). Pokud je TD experiment veden za ideálních podmínek a do ustáleného stavu (třetí term v závorce na pravé straně rov. (4.1) je zanedbatelný proti prvním dvěma), dospíváme k tzv. metodě *time-lag* (M06R2 – vztahy (4.2) a (4.3), která umožní velmi jednoduchým způsobem stanovit hodnoty obou významných parametrů difúze, tedy efektivního difúzního koeficientu D_e a zdánlivého difúzního koeficientu D_a (např. Olin 1994; Descostes et al. 2008).

$$D_e = \frac{JL}{SC_0}, \quad (4.2)$$

$$D_a = \frac{L^2}{6t_L}. \quad (4.3)$$

Zde je J (mol·s⁻¹) tok sledované látky porézní vrstvou, který se určí ze směrnice asymptoty křivky závislosti přeneseného látkového množství $Q(t)$ a t_L (s) je úsek na časové ose vyhodnocované závislosti od počátku do průsečíku časové osy s touto asymptotou.

K oběma zde uvedeným metodám je třeba připomenout, že neberou v úvahu přítomnost oddělovacích filtrů, které jsou součástí difúzních cel.

4.3.2 TD experiment – obecné okrajové podmínky

Metodika vedení TD experimentů se v obou laboratořích (ÚJV a KJCH FJFI) opírá o uspořádání TD-VV-PRO. Jak bude ukázáno níže, pro modelování a vyhodnocování experimentů v tomto uspořádání byla v prostředí GoldSim realizována metoda vyhodnocení (např. program DifNelin1 – M08R1). I s pomocí tohoto programu byla pro ustálený stav TD experimentu v reálné difúzní cele, který je charakterizován v první řadě shodou difúzních toků z vstupního rezervoáru do vrstvy a z vrstvy do výstupního rezervoáru, odvozena a ověřena jednoduchá analytická metoda, která pro vyhodnocení používá tři přímkové závislosti – proto jí nazýváme metoda (tři) přímek.

V této originální metodě (M07R1, Červinka et al. 2015) jsou ke stanovení D_e a D_a využita následující experimentálně získaná data: C_{1-t} (dále v tomto odstavci označeno i C_{in}) – koncentrace ve vstupním rezervoáru na konci experimentu (v čase t), C_{2-t} (C_{out}) – koncentrace ve výstupním rezervoáru na konci experimentu, k_{1-t} – směrnice tečny koncentrační závislosti ve vstupním rezervoáru pro čas t , k_{2-t} – směrnice tečny koncentrační závislosti ve výstupním rezervoáru pro čas t , průměrná celková koncentrace $C_{tot}(d/2)$ ve vrstvě, což je v případě lineární sorpční izotermy průměr celkových koncentrací na okrajích vrstvy o tloušťce d , $C_{tot}(0)$ a $C_{tot}(d)$.

Metoda plně eliminuje vliv oddělovacích filtrů na určení difúzních experimentů a je použitelná i na vyhodnocení experimentů, které jsou vedeny s konstantními koncentracemi během

průběhu experimentu (TD-CC) do ustáleného stavu. Metoda byla realizována v Excelu, bere v úvahu neurčitosti parametrů všech tří přímkových závislostí (pracuje s vnitřní funkcí LINREGRESE) a s jejich pomocí generuje neurčitosti stanovovaných parametrů jako odhady příslušných směrodatných odchylek. Hodnoty difúzních koeficientů získané procedurou pro případy, kdy ustálený stav nebyl dosud dosažen mohou být využity jako první odhad před rigorózním vyhodnocením modelem, který bude respektovat neustálený stav.

Metoda přímek byla rozšířena pro vyhodnocování difúze ve spojených vrstvách 2-3 různých materiálů (např. filtr-bentonit-cement), opět pro případ ustáleného stavu (kód M07R2 – viz Červinka et al. 2016). V posledním roce řešení bylo odvozeno (**M07R3**), že pokud je průnikový difúzní experiment ukončen v ustáleném stavu, lze z naměřených dat vyjádřit jednoduchým způsobem, s respektováním fickovského modelu difúze, poměr A (rov. 4.4) součinů geometrického faktoru a efektivní mezerovitosti pro kompakovaný bentonit a filtr. Pro poměr A platí rov. (4.5).

$$A = \frac{G\varepsilon}{G\varepsilon_f} \quad (4.4)$$

$$A = \frac{1}{2L_f} \left(\frac{C_{in} - C_{out}}{k} - L \right) \quad (4.5)$$

Zde L a L_f jsou tloušťky kompakovaného bentonitu a filtru, C_{in} a C_{out} jsou koncentrace sledované látky ve vstupním a výstupním rezervoáru po skončení experimentu a koeficient k se vyčíslí z experimentálních dat podle vztahu, ve kterém $C_{tot}(x)$ vyjadřuje celkovou koncentraci ve vrstvě ve vzdálenosti x od počátku bentonitové vrstvy (ve směru od vstupního rezervoáru):

$$k = \frac{C_{tot}(0) - C_{tot}(L)}{C_{tot}(L/2)} \frac{C_{in} + C_{out}}{2L} \quad (4.6)$$

4.3.3 Charakterizace výsledků difúzních experimentů s využitím metody *time-lag*

Jak bude ukázáno dále, při popisu difúze v prostředí PhreeqC a také při aplikaci modelu duálního transportu realizovaném v prostředí GoldSim, nestačí mnohdy pro popis reálného či simulovaného (to v případě modelování v PhreeqC) difúzního experimentu transportu jen dva parametry, což předpokládá fickovský model (např. D_e a D_a , případně D_e a kapacitní faktor α) používaný v rámci celkového hodnocení úložiště (PA).

Aby bylo možno využít poznatky získané víceparametrickým popisem difúzního transportu alespoň částečně, byl navržen zjednodušený analytický způsob hodnocení difúzních experimentů. V tomto postupu (kód P05K1) se využívá převod poznatků získaných vyhodnocením reálného experimentu (tedy i nefickovským modelem) na popis difúzního transportu v hodnoceném materiálu v ideálních počátečních a okrajových podmínkách, jehož výsledek lze následně vyhodnotit výše uvedenou metodou *time-lag*.

Postup zjednodušeného vyhodnocení je možno shrnout do následujících kroků:

- Vyhodnotit reálný difúzní experiment, tedy získat hodnoty charakteristických parametrů, tak, aby byl eliminován vliv přítomnosti filtrů a byl použit nejvhodnější model, případně i nefickovský víceparametrický.

- Se získanými parametry provést simulační výpočet pro ideální počáteční a okrajové podmínky, které jsou vyžadovány pro vyhodnocení metodou *time-lag* (za uspořádání TD-CC) nástrojem, který byl při vyhodnocení daného TD experimentu užít.
- Následně standardním způsobem, tedy vyhodnocením metodou *time-lag*, získat reprezentativní hodnoty D_e a D_a , resp. D_e a α z namodelovaného průběhu koncentrace sledované látky ve velmi velkém výstupním rezervoáru.

Stručně lze tuto metodu charakterizovat jako náhradu TD experimentu vedeného až do ustáleného stavu, kdy ho je možno vyhodnotit metodou přímek. Tímto přístupem k vyhodnocování TD experimentů, které nebyly ukončovány v ustáleném stavu, se může významně zkrátit doba vedení difúzního experimentu a potlačí se pro účely zjednodušeného modelování v rámci PA vliv jevů, které se vymykají jednoduchému fickovskému popisu. To je z hlediska možnosti aplikace jednoduchého modelování difúzního transportu pozitivní, z hlediska zájmu o komplexní poznání procesů ovlivňujících transport radionuklidů v bariérách úložišť to má ovšem dopad negativní.

Tento rozpor mezi zjednodušeným modelováním a komplexním popisem difúzního transportu je třeba mít při modelování v rámci PA na paměti, protože hodnoty parametrů potřebných pro modelování (tedy konkrétně D_e a D_a) získané z vyhodnocení difúzního experimentu vedeného za určitých podmínek zjednodušeným postupem nejsou obecně přenositelné na popis difúzního transportu probíhajícího za jiných podmínek – komplexnější přístup by takovou extrapolaci či interpolaci mohl poskytnout. Tato poznámka se týká i přenositelnosti dat získaných různými laboratořemi na různých bentonitech. Pro ilustraci tohoto problému jsou v Tab. 2 shrnuty výsledky numerické studie, v níž byly výsledky modelování TD experimentu s cesiem provedené v prostředí PhreeqC vyhodnocovány metodou *time-lag* (Vopálka et al. 2015). V difúzním modelu se předpokládala interakce Cs^+ iontovou výměnou s Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ obsazujícími sorpční místa dvojího typu (X a Xa). Ve studii byla sledována závislost retardačního koeficientu R (určeného porovnáním s transportem neinteragující specie) a rozdělovacího koeficientu K_d pro různé koncentrace na vstupu do vrstvy $C(\text{Cs})_0$ a dvě hodnoty koncentrace minoritních sorpčních míst FES (Xa).

Tab. 2 Charakteristiky získané metodou *time-lag* z TD experimentů cesia kompaktovaným bentonitem modelovaných pomocí PhreeqC (tloušťka vrstvy $L = 15 \text{ mm}$, objemová hmotnost $\rho_d = 1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, mezerovitost $\varepsilon = 0,4$) pro dvě koncentrace sorpčních míst FES (Xa) a tři hodnoty koncentrace ve vstupním rezervoáru $C(\text{Cs})_0$.

$Xa = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{kgw}^{-1}$			$Xa = 0,0001 \text{ mol}\cdot\text{kgw}^{-1}$		
$C(\text{Cs})_0$	$R, -$	$K_d, \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$	$C(\text{Cs})_0$	$R, -$	$K_d, \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$
$2,0\cdot 10^{-2}$	97,7	24,2	$2,0\cdot 10^{-2}$	99,2	24,6
$2,0\cdot 10^{-4}$	172	42,8	$2,0\cdot 10^{-4}$	300	74,8
$2,0\cdot 10^{-6}$	204	50,8	$2,0\cdot 10^{-6}$	893	223

4.3.4 Vyhodnocování difúzních experimentů s plošným zdrojem (PS)

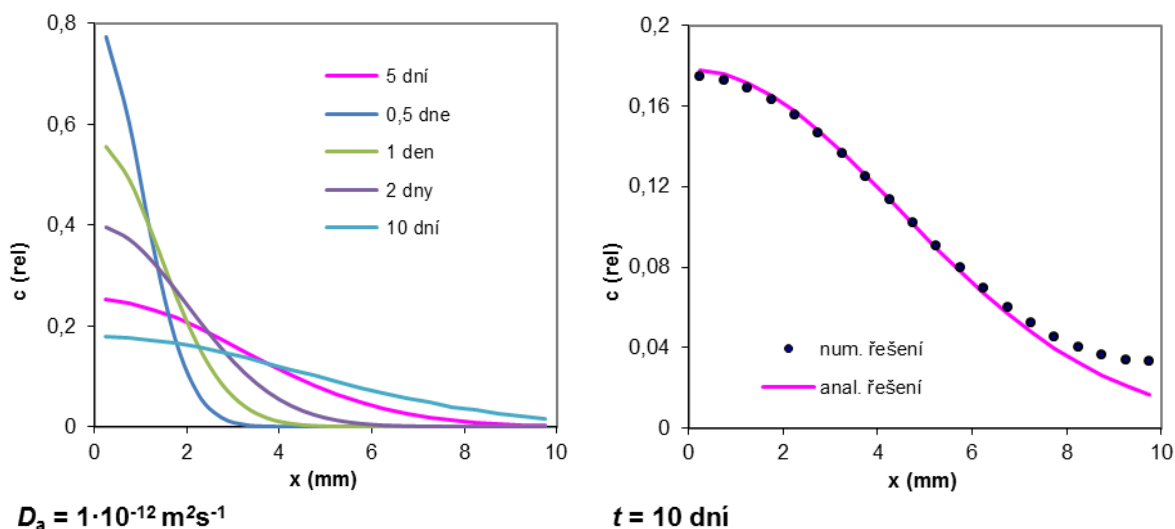
Difúzní experimenty s plošným zdrojem byly prováděny ve dvou uspořádáních, sPS a aPS. Počáteční podmínkou pro obě uspořádání PS je:

$$C(x,0)=M\cdot\delta(x) \quad (4.7)$$

kde M (mol) je látkové množství studované specie a $\delta(x)$ je Diracův jednotkový impuls. Okrajové podmínky se liší pro obě uspořádání. Pro experiment sPS na vzorku o nekonečné délce neobsahující studovanou specii je analytické řešení ve tvaru:


$$C(x,t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi D_a t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (4.8)$$

kde S (m²) je plocha vzorku, t (s) je doba trvání experimentu, x (m) je vzdálenost od pozice plošného zdroje a D_a (m²·s⁻¹) je zdánlivý difúzní koeficient. Pro analytické řešení formulované vztahem (4.8) které je pro kladné i záporné délkové souřadnice formulováno vztahem, byl v databázi procedur zaveden kód M12K1. V případě aPS experimentu je koncentrace $C(x,t)$, která je v tomto případě sledována pro $x \geq 0$, dvojnásobná oproti vztahu (4.8). Ilustrace průběhů koncentrace v různých časech pro případ asymetrického zdroje je znázorněna na Obr. 2. Zde je pro čas $t = 10$ dní doplněn i model reálného experimentu ve vrstvě konečné tloušťky. Z grafického porovnání tohoto profilu s analytickým řešením pro nekonečně dlouhou vrstvu je patrné, že analytické řešení difúzní rovnice lze aplikovat i na reálný difúzní experiment na vrstvě konečné délky, pokud se při vyhodnocení neberou v úvahu body ovlivněné fyzickým omezením vrstvy.



Obr. 2 Studie chování modelu aPS experimentu. Vlevo vývoj koncentračních profilů v čase, vpravo demonstrace vhodnosti užití analytického řešení i na výsledky reálných experimentů, které jsou ovlivněny tím, že vrstva má konečnou délku.

Pro obě konfigurace PS experimentu se nabízí výpočetně velmi jednoduché stanovení hodnoty zdánlivého difúzního koeficient D_a . Po zlogaritmování rovnice (4.8) je totiž závislost přirozeného logaritmu koncentrace na druhé mocnině délkové souřadnice v každém čase lineární. Na základě této transformace byl připraven postup v prostředí Excel, pomocí něhož se určí z koncentračního profilu po skončení experimentu nejen hodnota D_a , ale i odhad jeho směrodatné odchylky $s(D_a)$, metoda byla připravena pro asymetrický experiment (kód **M12K2**), její převedení pro symetrický PS experiment je jednoduché. Vliv neurčitosti koncentračních experimentálních bodů na správnost a neurčitost stanovené hodnoty D_a , shrnutý na základě výsledků numerické studie, je demonstrován v tabulce Tab. 3 pro obě možnosti jak zjistit hodnotu zdánlivého difúzního koeficientu D_a z parametrů přímky prokládající logaritmy experimentálně zjištěných koncentrací v profilu vrstvy, tedy ze směrnice přímky ($D_a(\text{slope})$) a z úseku na ose y ($D_a(\text{intercept})$). Veličina $D_a(\text{teor})$ odpovídá vztažnému modelovému experimentu, v němž jednotlivé body nebyly zatíženy modelem experimentální chyby.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Tab. 3 Výsledky numerické studie vyhodnocení PS experimentů: vliv neurčitosti měření celkových koncentrací v profilu vrstvy na neurčitost stanovení hodnot zdánlivého difúzního experimentu D_a .

$s(C)_{rel} = 0,02$			$s(C)_{rel} = 0,1$		
t, dny	$D_a(\text{slope})/ D_a(\text{teor})$	$D_a(\text{intercept})/ D_a(\text{teor})$	t, dny	$D_a(\text{slope})/ D_a(\text{teor})$	$D_a(\text{intercept})/ D_a(\text{teor})$
0,5	$1,002 \pm 0,002$	$0,998 \pm 0,002$	0,5	$0,994 \pm 0,007$	$0,87 \pm 0,07$
1	$1,000 \pm 0,002$	$0,996 \pm 0,012$	1	$1,00 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,07$
2	$1,006 \pm 0,004$	$1,001 \pm 0,010$	2	$1,005 \pm 0,020$	$0,98 \pm 0,06$
5	$0,96 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$	5	$9,91 \pm 0,09$	$0,89 \pm 0,11$
10	$1,04 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$	10	$1,04 \pm 0,14$	$0,99 \pm 0,07$


4.4 Numerické metody modelování a vyhodnocování difúzních experimentů v prostředí GoldSim

4.4.1 Zkušenosti s modelováním v modulu pro transport kontaminantů

Program GoldSim vyvinutý firmou Golder Associates v USA je grafický, objektově orientovaný program umožňující vytvářet složité modely pomocí grafických prvků a provádět dynamické a pravděpodobnostní simulace. Simulace transportu hmoty (např. kontaminantů) v inženýrských nebo přírodních bariérách v životním prostředí nabízí Contaminant Transport Module (CT) (Golder Associates 2002) prostředí GoldSim. Základními prvky, se kterými modul pracuje, jsou objekty *Cell* (model míchaného reaktoru; jejich navazující sada umožňuje modelovat i difúzi v nasycené pevné vrstvě), *Pipe* (model trubkového reaktoru) a *Source* (zdrojový člen, např. kontejner s odpady).

Ve spolupráci pracovišť zabývajících se studiem migrace radioaktivních kontaminantů v ÚJV Řež a na KJCH FJFI byl v prostředí GoldSim již v r. 2006 vytvořen model průnikové difúzní cely. Model, který byl pojmenován DifNelin1 (v databázi procesních modelů má kód M08R1) na FJFI mnohostranně testován, přičemž bylo ověřeno, že řeší správně difúzní rovnici pro počáteční a okrajové podmínky, pro něž je známo analytické řešení a je výborným nástrojem pro simulační výpočty, které napomáhají pochopení difúzního transportu v difúzních celách, které se používaly při řešení ZL Transport 3. Model je možno použít na simulaci i vyhodnocení difúzních experimentů různého typu (*in-diffusion*, *through-diffusion*, planárního zdroje nesymetrického) a v případě průnikového experimentu (TD) umožňuje modelovat jak experiment s konstantní koncentrací sledovaného značkovače ve vstupním rezervoáru, tak experiment, při němž se koncentrace ve vstupním zásobníku snižuje v důsledku difúzního toku přes porézní vrstvu a uvažuje i přítomnost oddělovacích filtrů na obou stranách vrstvy a sorpci na materiál, z něhož jsou filtry vyrobeny.

Moduly vytvořené v prostředí GoldSim je možno realizovat v rámci tzv. Playeru programového prostředí GoldSim, což umožňuje provádět výpočty i na počítačích, na nichž není instalována plná verze programu.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

4.4.2 Postupné zdokonalování modelu TD experimentů

Modifikace modelu difúzního experimentu 1: modul EVALDIFF

Původní verze modulu pro modelování a vyhodnocování difúzních experimentů v difúzní cele DifNelin1 (M08R1), ve které je difúzní vrstva dělena na 10 vrstviček přešla v r. 2015 (Červinka et al. 2015) na verzi EVALDIFF (M08R2), v níž byla difúzní vrstva rozdělena na 20 plátků a výstup z programu byl doplněn o informaci o profilu celkové koncentrace ve vrstvě po skončení modelového experimentu. Významnou změnou v této verzi byla dále možnost zadat pro každou dílčí vrstvičku vlastní hodnotu porozity, což umožnilo modelovat průběhy difúze na vzorcích, u nichž je okrajům sledovaných vzorků vhodné přiřadit jinou hodnotu porozity než vnitřní oblasti vzorku.

Modifikace modelu difúzního experimentu 2: modul DifNelin2

V modelu průnikového experimentu DifNelin2 (M08R3) byly správně implementovány Langmuirova a Freundlichova izoterma), byla tak odstraněna chyba identifikovaná ve verzi DifNelin1 a model uvažující i nelineární sorpci byl úspěšně otestován. Numerické chyby, které se za některých podmínek projevovaly při výpočtech bez filtrů, byly odstraněny tím, že látkový tok je od této verze programu veden v takových případech z rezervoáru přímo do studované porézní vrstvy. Další úprava modelu spočívala v opravení algoritmu pro modelování experimentů s konstantní koncentrací sledované látky ve vstupním rezervoáru. Poslední provedenou úpravou modelu bylo v této verzi zpřístupnění informace o profilu celkové koncentrace sledované látky ve filtrech po skončení numerického experimentu.

Modifikace modelu difúzního experimentu 3: víceparametrická optimalizace Boxovou metodou

Optimalizace je v prostředí GoldSim založena na Boxově komplexní metodě (Box 1965). Po nadefinování funkce, která má být minimalizována, je třeba vybrat parametry, které bude GoldSim měnit. Pro každý z těchto parametrů je třeba zadat počáteční hodnotu a horní a dolní mez. Tato metoda nejdříve vytvoří pro každý z optimalizovaných parametrů tzv. *initial complex*, což je množina možných hodnot v mezích nadefinovaných uživatelem. Algoritmus poté prohledává daný prostor, což znamená, že řeší model pro kombinace hodnot optimalizovaných parametrů, při každém výpočtu počítá hodnotu optimalizační funkce (suma vážených čtverců odchylek mezi experimentálními a namodelovanými body), na základě posouzení hodnot této funkce pro jednotlivé kombinace optimalizovaných parametrů zaměřuje hodnoty parametrů pro nejméně vhodné řešení za nové, dokud se hodnota optimalizační funkce snižuje. Nastavením podmínek výpočtů lze zajistit, aby při optimalizaci nedošlo k nalezení pouze lokálního maxima.

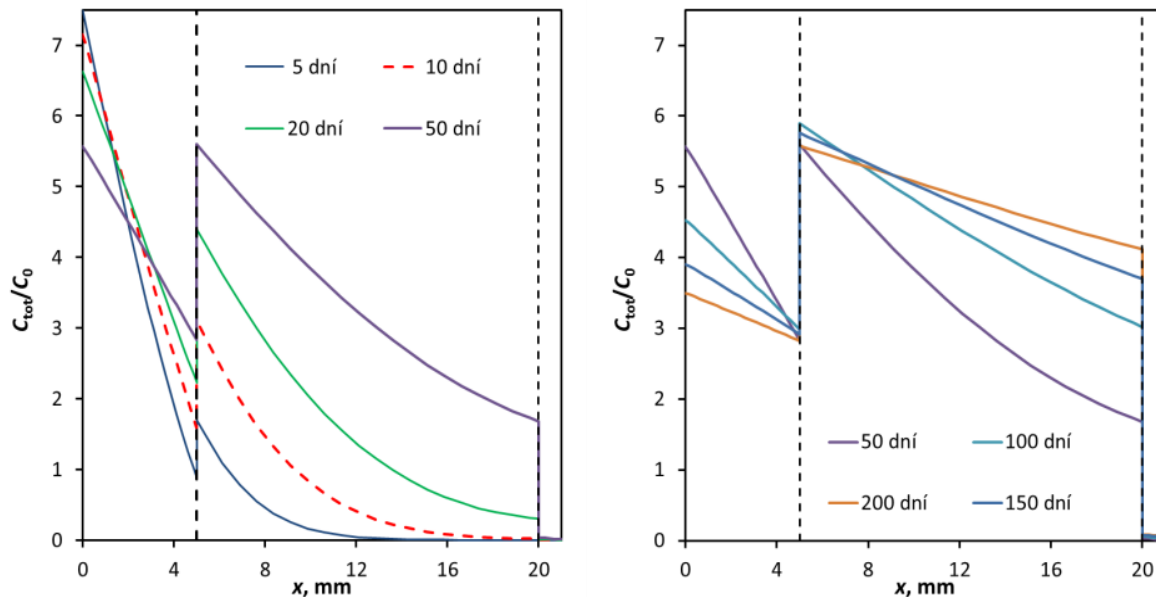
Optimalizaci lze spustit jen v plné verzi software, nikoli v prostředí tzv. Playeru.

Modifikace modelu difúzního experimentu 4: modul DifNelinV

Od r. 2016 byl na KJCH FJFI připravován modul umožňující modelovat a vyhodnocovat experimenty přes dvě rozdílně charakterizované porézní vrstvy. Tento modul zahrnuje všechny možnosti modulu DifNelin2, a dovoluje zapojovat jednu či dvě porézní vrstvy, které nemusejí mít stejný průměr, a dále i jeden či dva oddělovací filtry. Modul dostal jméno DifNelinV a v databázi modelů a procedur je označován kódem M08R4.

Na rozdíl od předcházejících verzí modelu difúzního experimentu nejsou od této verze data vkládána přes vstupní formulář (*dashboard*) přímo v programovém prostředí GoldSim, ale přes


excelovský soubor. V rámci ovládací tabulky není nastavení elementárního časového kroku, kroku pro výstup průběžných výsledků (koncentrací v obou výstupních rezervoárech), ani celková doba výpočtu. Tyto parametry je třeba zadat po spuštění modulu přímo v částečně přístupném programovacím prostředí. Informace o profilu celkové koncentrace ve vrstvě vystupuje do 50 polí, z nichž je postupně věnováno 5 filtru na vstupní straně, 20 prvních vrstev bariérového materiálu, 20 druhé vrstev bariérového materiálu a 5 filtru na výstupní straně. Na Obr. 3 je prezentován výsledek demonstrační studie provedené s touto verzí modelu průnikového difúzního experimentu.



Obr. 3 Postupné nasycování vrstvy složené ze dvou porézních sorbujících materiálů a filtru (model konfigurace cement-bentonit-filtr). Na kontaktu se vstupním roztokem je vrstvička silná 5 mm ($\epsilon_1 = 0,35$, $G_1 = 0,2$, $K_{d1} = 5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$), následuje vrstvička silná 15 mm ($\epsilon_2 = 0,5$, $G_2 = 0,4$, $K_{d2} = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) a filtr silný 1 mm ($\epsilon_3 = 0,35$, $G_3 = 0,2$, $K_{d3} = 0$). Ostatní parametry numerického experimentu: $V_1 = V_2 = 0,16 \text{ l}$, průměr cely 30 mm, $\rho_d = 1,6 \text{ kg}\cdot\text{l}^{-1}$, $D_w = 2 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Modifikace modelu difúzního experimentu 5: modul BGV4

Jak bylo uvedeno ve zprávách (Červinka et al. 2016a a 2018), pozorujeme pro sorbující se stroncium a cesium při vyhodnocování TD experimentů ve vrstvě kompaktovaného bentonitu kvalitativní nesoulad experimentálních dat s modelovým popisem, který vychází z fickovského přístupu k popisu difúzního transportu, uvažujícího okamžité ustavení vratné sorpční rovnováhy, lineární i nelineární. Tento nesoulad experimentu s modelem se projevil u obou sledovaných kationtů (Sr^{2+} a Cs^+) nemožností dosáhnout dobré shody experimentu s modelem najednou ve všech třech závislostech, které experimentálně stanovujeme (časové závislosti koncentrace v pracovních rezervoárech a profil celkové koncentrace ve vrstvě po skončení experimentu). Konkrétně, pokud je dobrý soulad experimentu a modelu pro změny koncentrací v pracovních rezervoárech, modelový profil ve vrstvě se jeví „zpožděný“ oproti reálnému profilu celkové koncentrace ve vrstvě, což se projevuje vyšší hodnotou efektivního difúzního koeficientu D_e ve vrstvě, než je hodnota získaná vyhodnocením časové změny koncentrací v pracovních rezervoárech. Tento rozpor naznačuje, že difúzní transport ve vrstvě nemá jednoduchý fickovský charakter. Proto jsme přistoupili k hledání jiného fyzikálního modelu transportu a k jeho realizaci v prostředí GoldSim.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Vzhledem k relativní jednoduchosti a aplikovatelnosti v prostředí programu GoldSim byla zvolena úprava blízká modelu povrchové difúze (např. Rasmuson a Neretnieks 1983). Úprava proběhla na výchozím modelu DifNelinV. Podstatou úpravy bylo přidání tzv. „suspenze“, tedy pomyslné třetí fáze do každé z 20 cel první vrstvy. Látky vázané na suspenzi je umožněna mobilita mezi dílčími celami ve směru poklesu koncentrace. Suspenze je charakterizována hmotností m v elementární cele, na které se difúzní vrstva v modelu dělí, a jí odpovídajícím difúzním koeficientem D_s , ten vstupuje do programu vyjádřen relativně k referenčnímu difúznímu koeficientu ve vodě, tedy pomocí poměru D_s/D_w . Protože část sledované látky vázané na poměrnou část pevné fáze („suspenzi“) je ve vrstvě mobilnější, přesouvá se sledovaná látka v rámci vrstvy rychleji než v původním modelu. V důsledku této změny modelového popisu je transport sledované látky v porézní vrstvě urychlen, a jak ukázaly testovací výpočty, ve vrstvě se ustavuje koncentrační profil s menším sklonem dříve, než tomu je v modelovém popisu bez uvažování rozdělení difúzního transportu do dvou cest.

Připravený modul s modelem duální porozity dostal jméno BGV4 (kód M13R1). Tento modul je možno spouštět jen v plném prostředí GoldSim, nemá zatím paralelní *Player* modul, který by usnadňoval spouštění úloh.

Modifikace modelu difúzního experimentu 6: modul DTM

Rozbor chování modulu BGV4, ve kterém se předpokládá modelový transport v pórech a také v pevné fázi – proto model duálního transportu, v posledním roce řešení projektu ukázal, že v něm je pro popis transportu významný součin jeho nově zavedených parametrů (m a D/D_w). Model duálního transportu, který označujeme DTM (a kódem **M13R2**), vztahuje tedy difúzní transport v pevné fázi na všechny sorbující materiál přítomný v elementární cele. Následný rozbor chování modulu naznačil, že jeho zásadní odlišnost od jiných modelů respektujících povrchovou difúzi (např. Gimmi a Kosakowski 2011) spočívá ve formulaci okrajových podmínek na rozhraních kompaktovaný bentonit – filtry. Model DTM pracuje, z hlediska výpočetního postupu, s dvojím typem okrajové podmínky: pro kapalnou fázi v pórech na obou stranách s obvyklou podmínkou Dirichletova typu (koncentrace na rozhraních je dána koncentrací v navazujících vrstvách, tedy ve filtrech) a pro pevnou fázi s podmínkou Neumannova typu (žádný tok přes rozhraní). Tento rozdíl od standardního přístupu k povrchové difúzi, ve kterém se transport po povrchu vlastně jen formálně převede na navýšení hodnoty efektivního difúzního koeficientu (viz rov. 3.8), který řídí transport v ustáleném stavu podle 1. Fickova zákona, vyplývá zřejmě ze skutečnosti, že autoři, kteří se popisem a rozбором povrchové difúze zabývali, neměli potřebu řešit neustálený stav, ve kterém nejsou látkové toky sledovaného kationtu do a z vrstvy konstantní. Naopak v našem přístupu je potřeba řešit neustálený stav zásadní, protože se snažíme vyhodnocovat experimenty, při nichž se ustálený stav nedosahuje. Domníváme se, že dvojí charakter okrajové podmínky při modelování difúze má fyzikální opodstatnění, protože respektuje adekvátním způsobem řádový rozdíl mezi velikostí kontaktního povrchu pevné fáze s prostorem vymezeným póry a plochou, kterou je bloček kompaktovaného bentonitu v kontaktu s kapalnou fází vně bločku. Model DTM předpokládá, podobně jako většina jiných modelů difúzního transportu, okamžité ustavení sorpční rovnováhy, přičemž sorpce je reverzibilní.

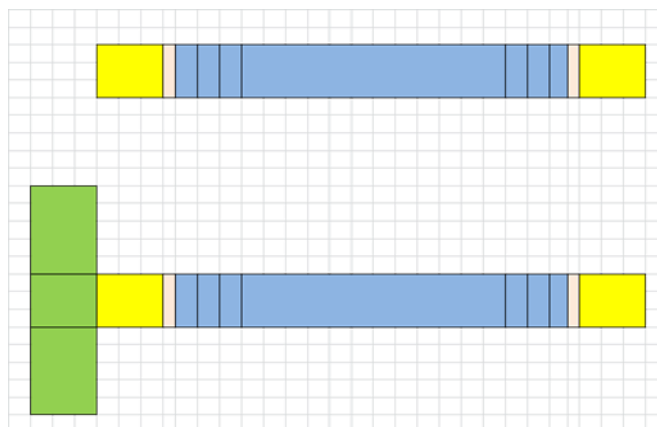
4.5 Modelování v prostředí PhreeqC

4.5.1 Modelování sorpce


Geochemický model PhreeqC byl použit pro výpočty interakčních rovnováh v míchaném reaktoru (shrnuto pod kódem M02R1). Model iontové výměny a model povrchové komplexace byl detailně popsán v Červinka et al (2015, 2019). Byl aplikován na experimentální data získaná z vsádkových sorpčních experimentů se Sr a Cs na bentonitu BaM (kód aplikace M02R1A1). Bylo modelováno rovnovážné rozdělení kationtu mezi pevnou a kapalnou fází, z kterého byly sestrojeny sorpční izotermy $q = f(C)$, výsledky byly prezentovány ve zprávách (Červinka et al. 2016 a 2019) a v článku (Baborová et al. 2018).

4.5.2 Modelování difúze v prostředí PhreeqC

V programu PhreeqC není možné jednoduchým příkazem modelovat difúzní transport za podmínky nekonstantní vstupní koncentrace stopovače a ve složené vrstvě porézního materiálu, tedy v takové, kde se geometrické a difúzní parametry v navazujících vrstvách liší. Při řešení takových úloh není možné použít sadu cel, ve kterých probíhá disperzní či difúzní transport, ale tato úloha je řešena tak, že ke krátké sestavě tří takovýchto cel (označených 0-2) je připojena kolona tzv. „stagnantních cel“, viz Obr. 4. Modelování difúze do stagnantní zóny bylo užito např. ve vzorovém příkladu 13 manuálu Parkhurst a Appelo (2013) pro simulaci duální porozity. Pomocí stagnantních cel, kontakt mezi nimiž se popisuje pomocí tzv. *mixing* faktorů, je pak možné modelovat i vícerozměrný (2D či 3D) systém (např. radiální difúze jako v příkladu 21 v manuálu Parkhurst a Appelo (2013)). Skript pro generování hodnot *mixing* faktor se vytváří v programovacím jazyce Basic integrovaném v programu PhreeqC, který v prvním kroku vytvoří ze zadaných vstupních dat podstatnou část vlastního skriptu modelu. V následném kroku je potom model pomocí vytvořeného skriptu spuštěn. Tento model reálného difúzního experimentu respektující koncentrační změny v pracovních kontejnerech a zohledňujících přítomnost oddělujících filtrů označujeme pro databázi modelů a procedur kódem M05R2 a pojmenovali jsme ho DiffEx.



Obr. 4 Schématické znázornění sady cel, v nichž probíhá disperzní či difúzní transport (nahore – původní model) a kolony stagnantních cel připojených ke krátké koloně „normálních“ cel (dole – nový model).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

4.6 Použití připravených modelových nástrojů v numerických experimentech

4.6.1 Role simulačních výpočtů v prohloubení poznání difúze kritických radionuklidů v inženýrských bariérách


V průběhu řešení projektu byly provedeny numerické studie s převzatými (to se týká analytických metod) a vyvinutými nástroji. Cíle a dopady těchto studií je možno shrnout následovně:

- ověření správnosti vyvinutých numerických nástrojů porovnáním s výsledky analytických řešení difúzní rovnice (verifikace modelů),
- sledování chování modelů reálných difúzních experimentů, což umožňuje predikovat jejich vývoj a nastavovat jejich podmínky tak, aby vyhodnocením experimentů bylo možno věrohodně získat potřebné charakteristiky difúze,
- predikce vlivu parametrů dílčích dějů (např. tvaru interakční rovnováhy či parametrů modelu iontové výměny) na proces difúze v nasycené vrstvě bariérového materiálu,
- porovnání různých vyvinutých modelů difúzního experimentu mezi sebou, což umožňuje verifikaci širšího souboru modelů (v našem případě GoldSim vs. PhreeqC),
- testování oprávněnosti konceptuálního modelu realizovaného vyvinutým nástrojem porovnáním experimentálních dat s výsledky experimentů (v rámci prací provedených při řešení projektu se to týkalo zejména vývoje modelu duálního transportu),
- ověření správnosti postupu vývoje zjednodušených analytických metod (např. metody přímek),
- sledování citlivosti transportních modelů na neurčitost jejich parametrů a parametrů dílčích dějů a

použití vyvinutých modelů difúzních experimentů na podmínky blízké podmínkám plánovaného úložiště, což představuje extrapolaci platnosti jednoduchých modelů pro účely PA.

4.6.2 Sourhn realizovaných simulačních výpočtů

K výčtu cílů a plánovaných dopadů doplňujeme stručný popis vybraných aktivit v tomto směru. Ve zprávě Červinka et al. (2015) byly nejvýznamnější následující studie: (i) ilustrační numerická studie s programem DifNelin1, ve které byl demonstrován vliv různých parametrů na charakteristické průběhy sledovaných závislostí pro model průnikového difúzního experimentu v reálné difúzní cele a s malými objemy pracovních rezervoárů, (ii) testování první verze modelu difúzního experimentu v prostředí PhreeqC, která zahrnovala studium vlivu koncentrace Cs na modelovou hodnotu rozdělovacího koeficientu K_d a retardačního faktoru R při aplikaci modelu iontové výměny na dvou typech sorpčních míst, (iii) citlivostní studie pravděpodobnostního hodnocení multiparametrických modelů jednak pro difúzní model realizovaný v PhreeqC, v němž se sledovala difúze cesia, která je ovlivňována interakcí se třemi typy sorpčních míst na povrchu bentonitu, jednak pro model difúzní cely realizovaný v prostředí GoldSim, v němž se uvažoval popis sorpční rovnováhy Langmuirovým modelem, (iv) testovací numerická studie, ve které byly porovnávány metoda přímek a metoda *time-lag* při stanovování hodnot D_e a D_a v reálných difúzních celách (tedy s oddělovacími filtry) za podmínek blízkých i vzdálenějších ustálenému stavu – v této studii byl pro vybrané podmínky kvantifikována systematická chyba, která vzniká při aplikaci metody *time-lag* na

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

podmínky, které plně neodpovídají těm, pro které byla metoda odvozena, (v) extrapolace modelu difúzního experimentu realizovaného v prostředí GoldSim na modelování transportu vybraných specií ^{129}I a ^{226}Ra z kontejneru s VJP a (vi) ověření chování modelů různých typů difúzního experimentu realizovaných v prostředí PhreeqC, konkrétně průnikového (TD), *in-diffusion* a *half-cell*.

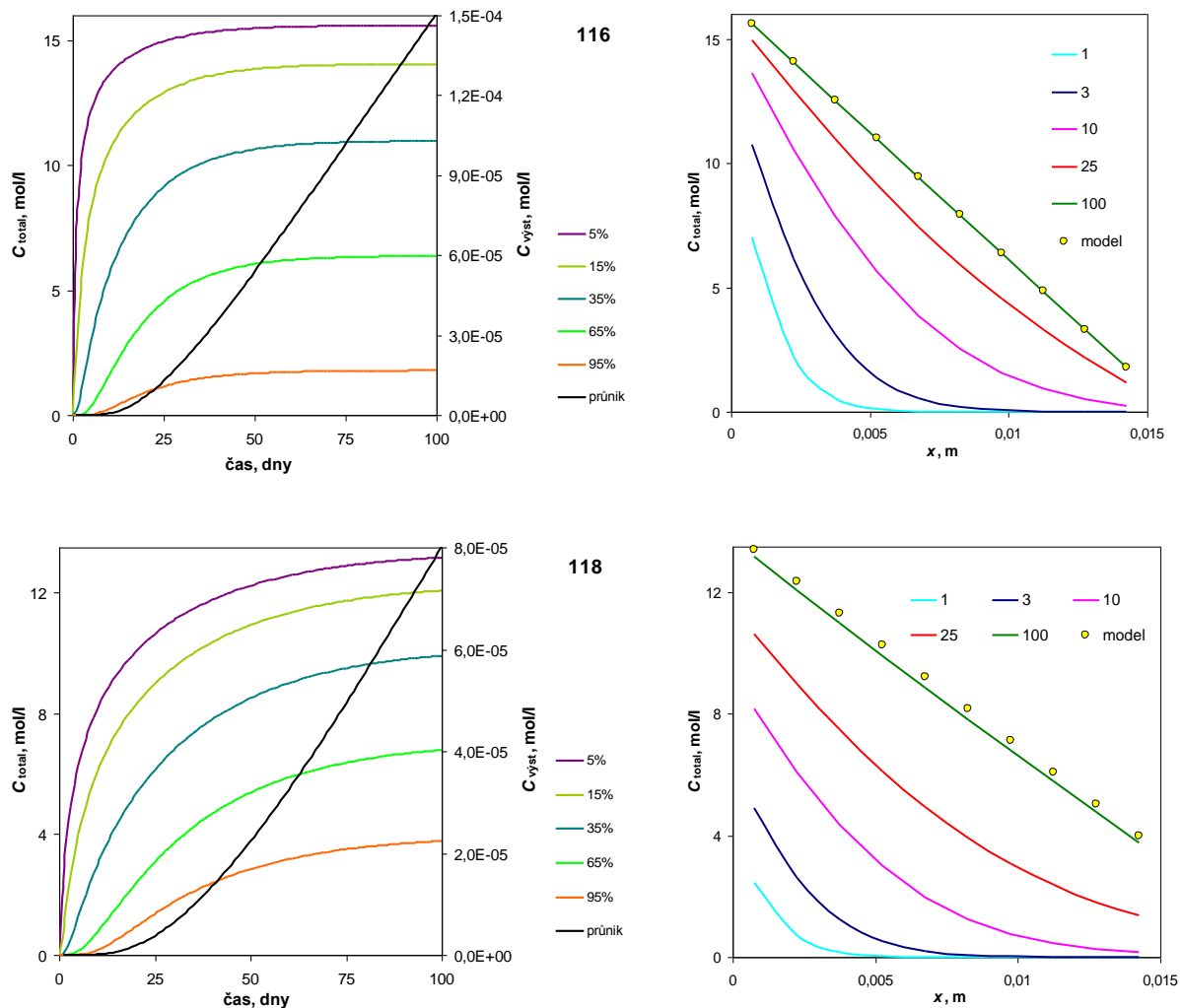
Ve druhé průběžné zprávě Červinka et al. (2016a) byla v rámci ověřování dříve připravených modelů a procedur provedena numerická studie, ve které byl podrobně sledován vývoj koncentračního profilu v čase pro model průnikového difúzního experimentu připraveném v prostředí GoldSim při uvážení lineárního i nelineárního tvaru sorpční izotermy a provedeno testování modulu DifNelinV.

Ve třetí průběžné zprávě Červinka et al. (2019) byla provedena modelová studie difúze přes rozhraní cement – bentonit pro rozdílné průměry vrstev, která ověřovala novu modifikaci modelu sorpčního experimentu, demonstrační studie chování modelu respektujícího povrchovou difúzi a testování chování modelu DiffEx, který je modelem průnikové difúze v difúzní cele používané v rámci projektu, v porovnání s modelem průnikového difúzního experimentu v programu GoldSim (BGV4). V této závěrečné zprávě dílčího projektu jsou ze studií, kterým jsme se věnovali v posledním roce řešení, prezentovány doplnění rozboru vlivu filtrů na tvary charakteristických datových výstupů pro reálné rozměry pracovních rezervoárů a simulační studie chování modelu DiffEx pro podmínky experimentu s planárním zdrojem (PS), dále jsme se zabývali zejména testováním chování modelu DTM (**M13R2T1**), ze kterého vyplynula jeho obecná charakteristika uvedená v kap. 4.4.2. V následující podkapitole jsou pro ilustraci provedených prací uvedeny vybrané výsledky simulačních studií. Při jejich výběru jsme kladli důraz na výsledky, které měly v rámci řešení dílčího projektu podstatný význam pro prohloubení poznání difúzního transportu ve vrstvě kompaktovaného bentonitu a mají také originální charakter.

4.6.3 Vybrané výsledky simulačních studií

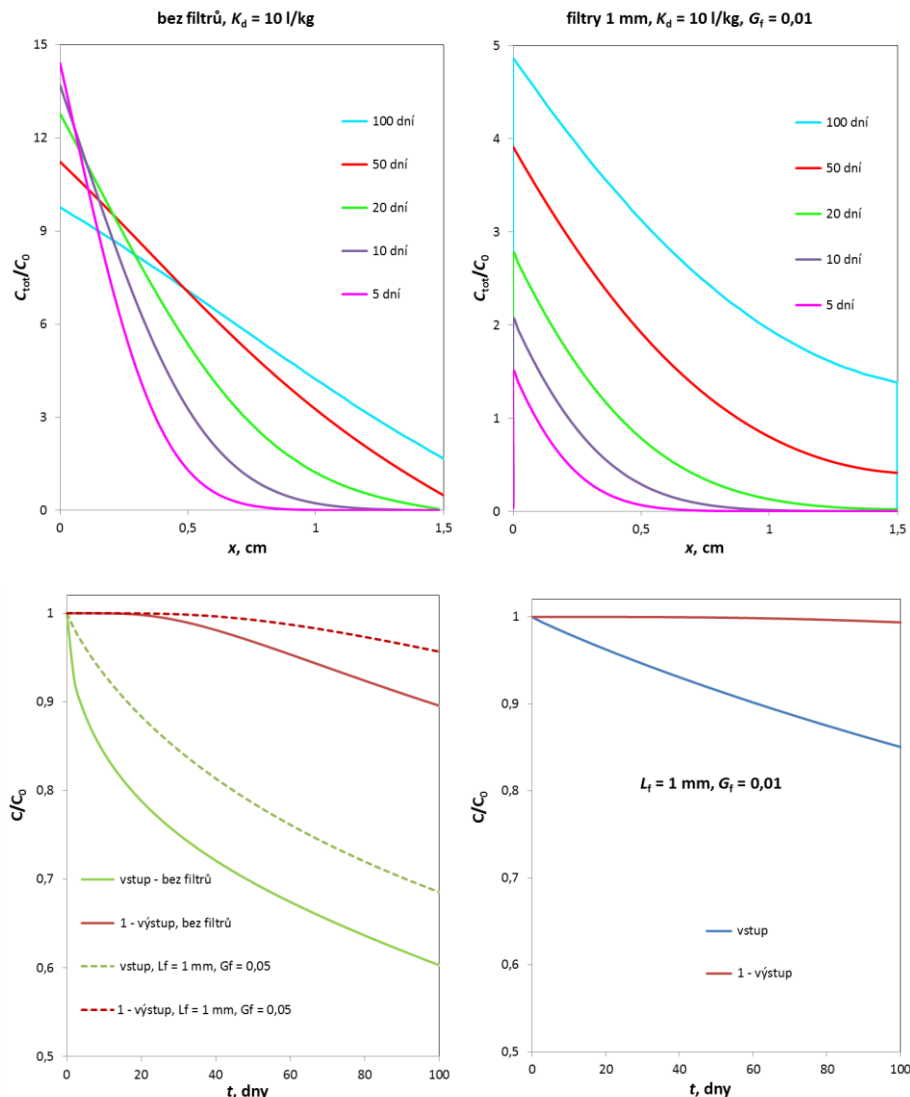
Význam oddělujících filtrů

Na Obr. 5 je pro lineární sorpční model ($K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$) testován vliv tloušťky oddělujících filtrů, výpočty byly vedeny pro velký objem výstupního rezervoáru (2000 l), v simulačních výpočtech zde byla nastavena konstantní koncentrace ve vstupním rezervoáru ($C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$), ostatní parametry modelových průnikových experimentů byly následující: $D_w = 1\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, průměr bločku $d = 0,05 \text{ m}$, $L = 0,015 \text{ m}$, objemová hmotnost $\rho_d = 1700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, porozity $\varepsilon = \varepsilon_f = 0,4$, geometrické faktory $G = G_f = 1$. Koncentrace ve výstupním rezervoáru, která je mírou přeneseného látkového množství, může být s ohledem na velký objem na výstupu využita k vyhodnocení experimentu metodou *time-lag*. Z výsledků na Obr. 5 je patrné, že pro experiment 116 bylo téměř dosaženo ustáleného stavu, který je na obrázku znázorněn jednotlivými body pro závislost označenou „model“. Vyhodnocení metodou *time-lag* ovšem poskytne pro oba tyto experimenty rozdílné hodnoty D_a (což je veličina nepřímo úměrná hodnotě t_L). Konkrétně hodnota t_L pro experiment 118 ($L_f = 0,005 \text{ m}$) je přibližně dvakrát vyšší než pro experiment 116 ($L_f = 0,001 \text{ m}$), tedy zdánlivý difúzní koeficient D_a pro experiment 118 bude poloviční oproti D_a pro experiment 116. Modelování experimentu 118, ve kterém byla vyšší tloušťka filtrů, ukázalo i na značné kvalitativní ovlivnění profilů ve vrstvě přítomností filtrů.



Obr. 5 Studium vlivu tloušťky oddělovacích filtrů, 116 - $L_f = 0,001$ m, 118 - $L_f = 0,005$ m, pro případ s lineární izotermou ($K_d = 10$ l kg⁻¹) pro ideální okrajové podmínky. Na obrázcích vlevo jsou časové průběhy celkové ve vrstvě v různých tloušťkách vrstvy a koncentrace ve výstupním rezervoáru, na obrázcích vpravo profily celkové koncentrace ve vrstvě pro různé doby trvání průnikového experimentu.

Na Obr. 6 je pro lineární sorpční model ($K_d = 10$ l·kg⁻¹) testován vliv tloušťky oddělovacích filtrů pro reálné objemy pracovních rezervoárů ($V_1 = V_2 = 0,2$ l), ostatní parametry modelových průnikových experimentů byly následující: $D_w = 2 \cdot 10^{-9}$ m²·s⁻¹, $d = 0,03$ m, $L = 0,015$ m, $L_f = 0,001$ m, $\rho_d = 1600$ kg m⁻³, $\varepsilon = 0,4$ a $\varepsilon_f = 0,35$, $G = 0,2$ a $G_f = 0,05$ a 0,01.



Obr. 6 Studium vlivu tloušťky oddělovacích filtrů L_f pro případ s lineární izotermou ($K_d = 10 \text{ l kg}^{-1}$) pro objemy pracovních rezervoárů blízké reálným difúzním celám používaným v rámci řešení projektu ($V_1 = V_2 = 0,2 \text{ l}$). Nahoře jsou znázorněny profily celkové koncentrace ve vrstvě pro různé časy, vlevo pro případ bez filtrů, vpravo pro $L_f = 0,001 \text{ m}$. Dole jsou shrnuty průběhy koncentrací v obou pracovních rezervoárech, vlevo pro případ bez filtrů a s $L_f = 0,001 \text{ m}$ a $G_f = 0,05$, vpravo pro případ s $L_f = 0,001 \text{ m}$ a $G_f = 0,01$.

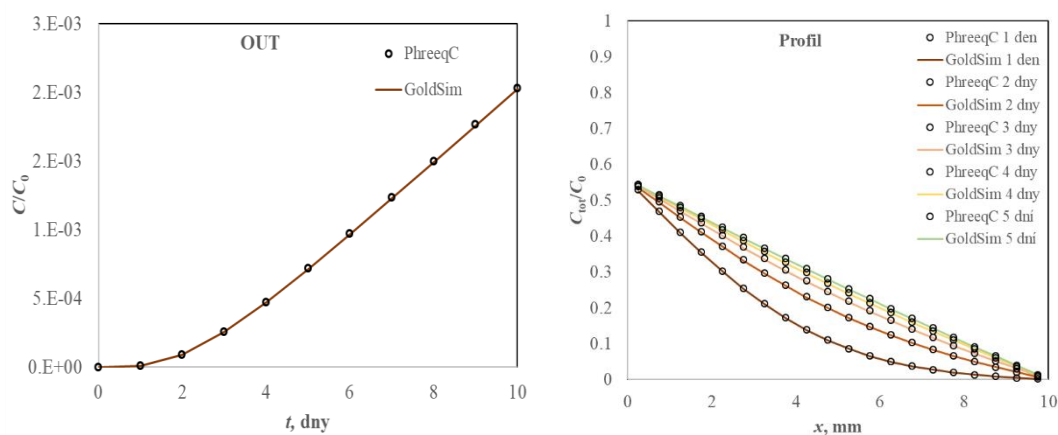
Kvalitativní rozdíl mezi oběma studiemi, který neovlivňují poněkud rozdílné parametry charakterizující numerické experimenty, je zejména ve vlivu změn koncentrací v pracovních rezervoárech v případě modelu reálného experimentu. Pro případ malého vlivu difúzního odporu filtrů (malé L_f a větší G_f) způsobí celkově menší difúzní odpor složené vrstvy rychlejší změnu koncentrací v pracovních rezervoárech, což generuje pokles hodnoty celkové koncentrace v čase na začátku sledované vrstvy. Tento efekt může být poněkud matoucí při vyhodnocování reálných TD experimentů. Z výsledků na Obr. 6 stojí za to dále upozornit i na významné ovlivnění maximální celkové koncentrace ve vrstvě a doby potřebné k ustavení stacionárního stavu difúzním odporem filtrů (zde modelově $G = 20 \cdot G_f$).

Porovnání modelů difúzního transportu (GoldSim/PhreeqC)

V první úloze bylo porovnání obou modelových nástrojů provedeno modelováním průnikového difúzního experimentu pro neinteragující stopovač za ideálních okrajových podmínek. V obou porovnávaných programech byla zvolena podmínka konstantní koncentrace stopovače

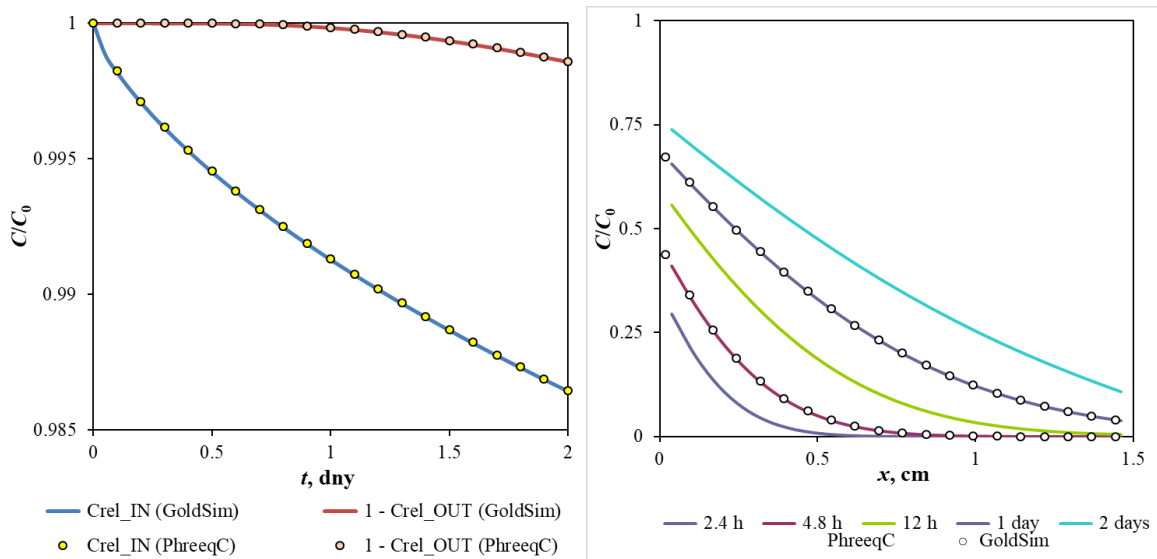
na počátku vrstvy. Byla zvolena $L = 10$ mm, $d = 30$ mm (tedy $V_{\text{celk}} = 7,068 \cdot 10^{-3}$ l), objem výstupního rezervoáru byl zvolen $V_2 = 1$ l. Kolona je v programu GoldSim obvykle dělena na 20 dílků, stejné dělení bylo tedy zvoleno i v programu PhreeqC. Byla použita referenční hodnota difúzního koeficientu ve vodě $D_w = 1,582 \cdot 10^{-9}$ m²·s⁻¹.

Model difúzního experimentu v programu GoldSim (např. Difnelin2) poskytuje časové změny koncentrace stopovače ve vstupním a výstupním rezervoáru a profil celkové koncentrace stopovače ve vrstvě porézního materiálu, stejné informace lze získat i z výsledků výpočtů provedených na modelu TD experimentu připraveném v prostředí PhreeqC. Bylo provedeno ověření pro několik kombinací parametrů ε a G , které pro model transportu neinteragujícího značkovače určují jeho transport v nasycené porézní vrstvě. Pro všechny testované kombinace poskytovaly oba modely shodné výsledky, výsledek pro kombinaci parametrů $\varepsilon = 0,556$ a $G = 0,05$ ilustruje Obr. 7.



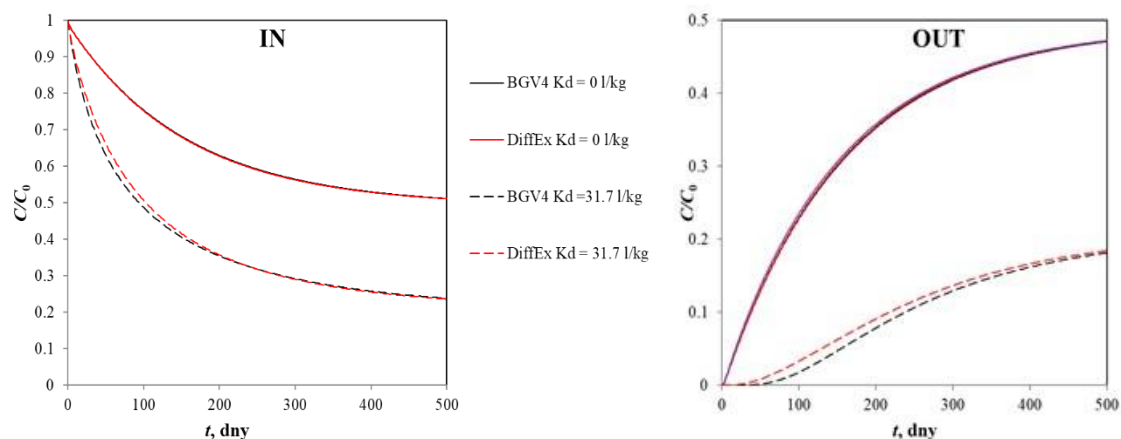
Obr. 7 Časový vývoj koncentračního profilu (vlevo) a nárůstu koncentrace ve výstupním rezervoáru (vpravo) pro neinteragující stopovač. Porovnání výsledků simulace transportu v program PhreeqC a GoldSim, ve vstupním rezervoáru byly udržována konstantní koncentrace.

Pro posouzení, nakolik je možno modul DiffEx připravený v prostředí PhreeqC použít i pro modelování reálného TD experimentu realizovaného v rámci projektu (tedy s konečnými objemy pracovních rezervoárů a s oddělovacími filtry) bylo provedeno porovnání modelových křivek TD experimentu získaných tímto nově zavedeným modulem a modulem BGV4 připraveným v prostředí GoldSim. Výsledky srovnávací studie pro modelový případ difúze neinteragujícího značkovače blízky podmínkám reálných TD experimentů jsou demonstrovány na Obr. 8. Podmínky numerických experimentů byly pro obě prostředí, GoldSim a PhreeqC stejné: objemy pracovních rezervoárů 0,2 l, $d = d_f = 30$ mm, $L = 15$ mm, $L_f = 0,8$ mm, $\varepsilon = 0,556$, $\varepsilon_f = 0,35$, $D_w = 2,0 \cdot 10^{-9}$ m²·s⁻¹. Lze konstatovat, že modely reálného TD experimentu, tedy s respektováním přítomnosti filtrů a poklesem koncentrace ve vstupním rezervoáru, realizované v prostředích PhreeqC a GoldSim poskytují pro difúzi neinteragujícího značkovače prakticky totožné výsledky.



Obr. 8 Porovnání výsledků modelu DiffEx (PhreeqC - plné čáry) s výsledky modelu BGV4 (GoldSim – v kroužky) při modelování typického průnikového experimentu s neinteragujícím stopovačem; vlevo: změna relativní koncentrace v rezervoárech na vstupu (source) a na výstupu (outflow), vpravo: profily relativní koncentrace v kapalně fázi v průběhu průnikového experimentu.

Pro interagující značkovač nelze v obou programových prostředích očekávat plnou shodu průběhu modelovaných koncentrací, protože prostředí PhreeqC umožňuje komplexnější popis interakce sledovaného značkovače s pevnou fází. Pro ověření a porovnání transportních modelů připravených v obou prostředích bylo provedeno několik sad modelových experimentů se Sr^{2+} . Pro speciální ve PhreeqC byla použita databáze Hatches NEA20. Přes nesoulad v popisu interakce byla pozorována relativně dobrá shoda výsledků obou modelů, když jsme hodnotu K_d pro výpočet v GoldSim odvozovali z modelování ve PhreeqC. Jak je patrné z výsledků získaných oběma přístupy shrnutými na Obr. 9, shoda koncentrací v pracovních rezervoárech je ve stacionárním stavu velmi dobrá a dopad nelineárního charakteru popisu sorpce se mírně projeví jen v neustáleném stavu.



Obr. 9 Výsledky modelů DiffEx (PhreeqC) a BGV4 (GoldSim) pro dobu trvání modelového difúzního experimentu rovnou 500 dní pro neinteragující stopovač (plné čáry) a pro interagující stopovač (přerušované čáry). Vlevo: změna relativní koncentrace ve vstupním rezervoáru, vpravo: změna relativní koncentrace ve výstupním rezervoáru.

Bylo tedy možno dovodit, že i pro interagující specie, jejichž záchyt je možno popsat rovnovážným modelem blízkým lineárnímu, je chování transportních modelů BGV4 (GoldSim)

a DiffEx (PhreeqC) v ustáleném stavu shodné a difference nejsou významné ani v přechodovém stavu průnikového difúzního experimentu.

Modelování PS experimentu v prostředí PhreeqC


Pro ověření chování modelu DiffEx pro experiment s planárním zdrojem (PS) nebylo třeba provádět žádnou změnu v konstrukci modelu, jen v úvodní části textového souboru, který generuje pro model DiffEx vstupní soubor pro PhreeqC bylo třeba zadat parametry numerického experimentu tak, aby odpovídaly experimentu, který jsme pro ilustrační studii zvolili. Vycházeli jsme z parametrů reálných experimentů typu PS, které byly v posledním roce řešení projektu provedeny (viz kap. 5.4). Základní parametry byly zadány následovně: objem vstupního $V_1 = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ l}$ (reálný objem aplikovaný před začátkem experimentu na vstupní stěnu bentonitového bločku), koncentrace $C(\text{Sr})_0 = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $d = 30 \text{ mm}$, $L = 15 \text{ mm}$, $\varepsilon = 0,5$, $G = 0,1$, $\rho_d = 1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, filtry nebyly v souladu s charakterem experimentu uvažovány, doba trvání modelových experimentů byla volena tak, aby okrajová podmínka na konci vrstvy neovlivnila koncentrační profil ve vrstvě.

V úvodní studii byl uvažován difúzní transport neinteragujícího značkovače. Pro tuto studii byla zvolena hodnota $D_w = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Profily koncentrace ve vrstvě byly vyhodnoceny po linearizaci analytického řešení (4.8) pro dvě základní dělení vrstvy (na 20 a 80 dílčích vrstviček) a různé doby trvání numerického experimentu. Výsledky, ve kterých jsme porovnávali výsledky modelování a následného stanovení zdánlivého difúzního koeficientu D_a se zadanou hodnotou ($2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) jsou shrnuty v tabulce Tab. 4 pro pět dob trvání modelového PS experimentu a pro dvě dělení vrstvy. Z výsledků je patrné, že pro menší dělení se výrazněji projevuje vliv numerické (zřejmě zaokrouhlovací) chyby, jejíž význam se ale v průběhu trvání modelového numerického experimentu snižuje.

Tab. 4 Výsledky numerické studie PS experimentů s neinteragujícím značkovačem v prostředí PhreeqC: vliv délky trvání numerického experimentu a dělení difúzní vrstvy.

zadané $D_a = 2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$							
dělení n	t , hod	4	8	12	16	20	24
20	D_a (model) $\cdot 10^{10}, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2,10	1,99	1,96	1,95	1,94	1,93
80	D_a (model) $\cdot 10^{10}, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2,006	1,997	1,986	1,984	1,983	1,982

Podobná studie byla provedena i pro interagující difundující specii, kterou byl kation Sr^{2+} , v souladu experimenty provedenými na FJFI v posledním roce řešení projektu, kdy byly vedeny a vyhodnoceny difúzní experimenty typu PS na homoionních bentonitech. Systém s modelem bentonitu BaM v Na-formě a se základním roztokem $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ byl zvolen k demonstraci chování modelu realizovaném v prostředí PhreeqC. Jako vztažná hodnota difúzního koeficientu bylo v těchto numerických experimentech bráno $D_w = 1,582 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Změna selektivity při výměně Na^+ a Sr^{2+} na iontové výměnných místech (X^+) byla nastavována změnou logaritmu rovnovážné konstanty ($\log K_{\text{Sr}}$) popisující interakci povrchu s Sr^{2+} (viz Tab. 5). Ve srovnávacích výpočtech byl nastaven základní vztah pro interakci sodíku s povrchem pomocí nulové hodnoty $\log K_{\text{Na}}$, pro stroncium byla jako vztažná zvolena hodnota $\log K_{\text{Sr}} = 0,2$, použitá hodnota kationtové výměnné kapacity ($\text{CEC} = 0,63 \text{ eq} \cdot \text{kg}^{-1}$) odpovídala bentonitu BaM použitému v laboratorním studiu.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Tab. 5 Výtah ze skriptu modelu DiffEx v prostředí PhreeqC, který popisuje iontovou výměnu $\text{Na}^+/\text{Sr}^{2+}$.

$\text{Na}^+ + \text{X}^- = \text{NaX}$ $-\log_{\text{KNa}} \quad 0.0$ $\text{Sr}^{2+} + 2\text{X}^- = \text{SrX}_2$ $-\log_{\text{KSr}} \quad 0.2$
--

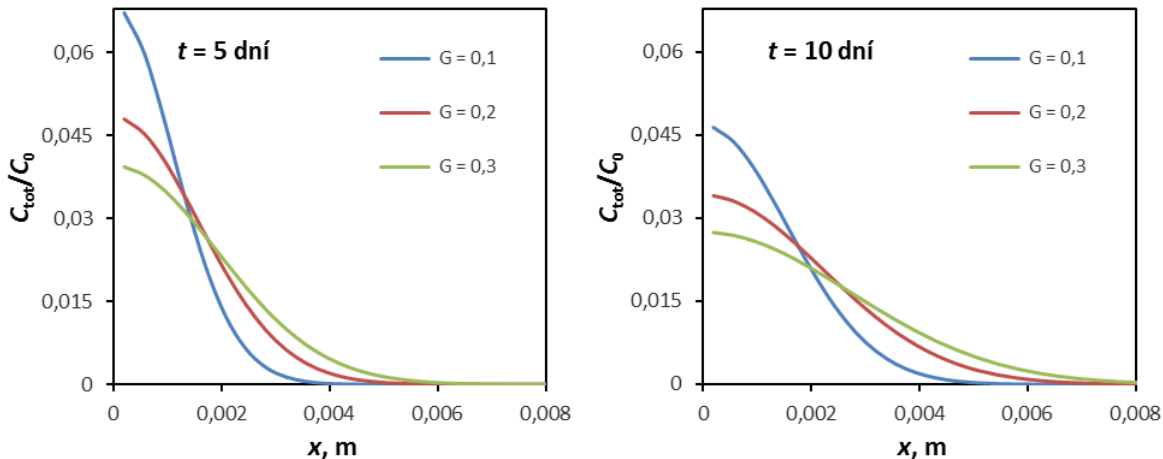
Z výsledku srovnávací studie vlivu nastavení dělení vrstvy n a doby trvání modelového PS experimentu na správnost generovaného zdánlivého difúzního koeficientu shrnuté v Tab. 6 je patrné, že v tomto případě je vliv numerické chyby na stanovenou hodnotu D_a pro hrubší dělení vrstvy, pro srovnatelné doby trvání experimentu, větší než tomu bylo v případě neinteragujícího značkovače. Důvodem je retardace koncentračního signálu v případě interagujícího značkovače, která vynucuje na počátku numerického experimentu, kdy průnik sledované koncentrace do vrstvy je velmi malý, kratší krok v délkové souřadnici. Pokud je, v delších časech koncentrace ve vrstvě rovnoměrněji rozložena, stačí pro zachování přesnosti delší krok. V navazujících studiích jsme používali dělení vrstvy $n = 40$.

Tab. 6 Výsledky numerické studie PS experimentů s interagujícím značkovačem v prostředí PhreeqC: vliv délky trvání numerického experimentu a dělení difúzní vrstvy.

log $K_{\text{Sr}} = 0,2$; $K_d = 39,4 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $D_a = 1,42\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$					
dělení n	t , dny	1	2	3	4
20	D_a (model) $\cdot 10^{12}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	3,54	2,42	2,01	1,81
160	D_a (model) $\cdot 10^{12}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1,47	1,45	1,45	1,44
dělení n	t , dny	5	10	15	20
20	D_a (model) $\cdot 10^{12}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1,70	1,48	1,44	1,42
80	D_a (model) $\cdot 10^{12}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	1,44	1,43	1,43	1,43

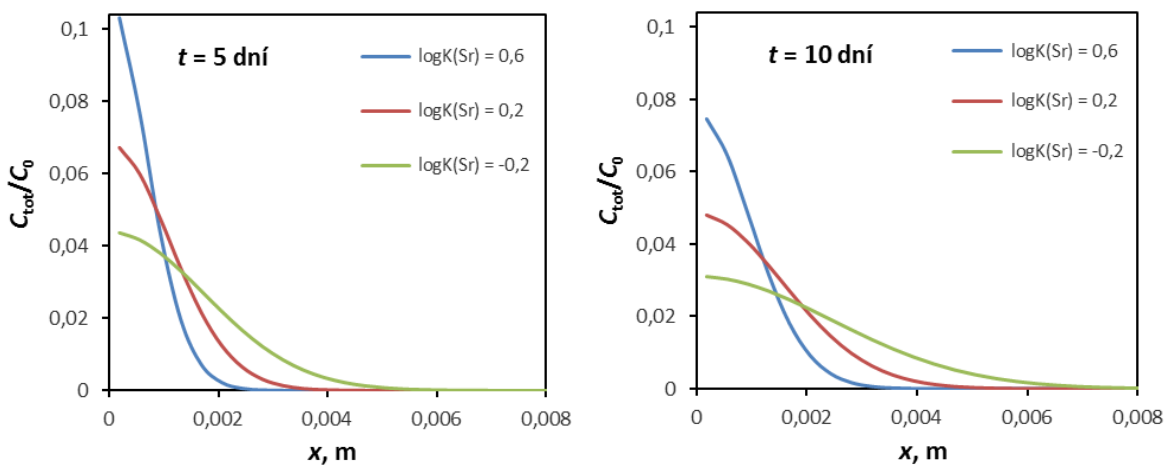
S cílem využití numerických simulací k pochopení chování reálných PS experimentů jsme provedli, po úvodním ověření správnosti modelu DiffEx i pro podmínky tohoto typu experimentu (včetně porovnání s modelem PS experimentu realizovaným v prostředí GoldSim) dvě demonstrační studie, ve kterých jsme testovali vliv parametrů difúzního experimentu, které nejsou známe před vyhodnocováním reálného experimentu. Vycházíme-li z fickovského popisu difúze, jehož adekvátní realizace v prostředí PhreeqC byla i pro experiment typu PS ověřena, zbývá posoudit vliv geometrického faktoru G a parametrů rovnovážné izotermy – v tomto případě hodnoty K_d , kterou PhreeqC generuje v závislosti na hodnotě log K_{Sr} . Pro ilustraci zůstaneme i v těchto studiích u bentonitu v Na-formě, s $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl jakožto pracovním roztokem a v souladu s experimenty typu PS prováděnými na FJFI, s $V_1 = 7,5\cdot 10^{-5} \text{ l}$ a s $C(\text{Sr})_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Výsledky studie vlivu hodnoty G na tvar koncentračního profilu jsou shrnuty na Obr. 10 pro dvě doby trvání experimentu. Z výsledků je patrné, do jaké míry je počáteční signál rozmýván ve vrstvě pro dvě různé doby trvání experimentu a tři hodnoty geometrického faktoru G . Připomeňme, že podle definičních vztahů v kap. 3.2 je hodnota zdánlivého difúzního koeficientu D_a lineárně závislá na hodnotě G . Pro vysvětlení maximální hodnoty celkové koncentrace pro každý profil dodáme, že objem modelového vstupního kontejneru odpovídá v tomto popisu, který odpovídá reálnému experimentu, délce vrstvy $1,06\cdot 10^{-4} \text{ m}$.



Obr. 10 Sledování vlivu velikosti geometrického faktoru G na tvar koncentračního profilu Sr v modelovém difúzním experimentu typu PS na homoionním kompaktovaném bentonitu ($\rho_d = 1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) v Na-formě. Zdrojový objem byl $7,5\cdot 10^{-5} \text{ l}$, $C(Sr)_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, parametry charakterizující iontovou výměnu Sr/Na byly $\log K_{Sr} = 0,2$ a $\log K_{Na} = 0$.

Výsledky studie vlivu hodnoty $\log K(Sr)$ charakterizující interakci iontu Sr^{2+} s povrchem bentonitu na tvar koncentračního profilu jsou shrnuty na Obr. 11 pro stejné dvě doby trvání experimentu. Hodnotám $\log K(Sr)$ rovným $-0,2$, $0,2$ a $0,6$ odpovídají, na základě výpočtu ve PhreeqC, postupně hodnoty K_d hodnotám $16 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, $39 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $100 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$, následně potom pro uvedené podmínky experimentu jsou hodnoty D_a postupně $3,45\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, $1,44\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a $0,56\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$.



Obr. 11 Sledování vlivu selektivity Sr k povrchu bentonitu na tvar koncentračního profilu Sr v modelovém difúzním experimentu typu PS na homoionním kompaktovaném bentonitu ($\rho_d = 1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) v Na formě. Zdrojový objem byl $7,5\cdot 10^{-5} \text{ l}$, $C(Sr)_0 = 0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, interakce Na s bentonitem byla charakterizována $\log K_{Na} = 0$, geometrický faktor $G = 0,1$.

Provedené studie ukazují, jak se bude ve vrstvě kompaktovaného bentonitu chovat koncentrační signál, pokud je v reálné difúzní cele popisován transport standardním fickovským přístupem. Pokud je pozorováno pro reálné cely, u nichž je rozumné předpokládat obdobné hodnoty G a K_d , rychlejší rozmytí koncentračního signálu (což je případ provedených difúzních experimentů na KJCH – viz kap. 5.4), je třeba rozpor mezi experimentem a modelem řešit zavedením jiného modelového popisu – třeba výše zmíněným modelem duálního transportu.

5 Difúzní a sorpční experimenty s vybranými speciemi přes kompaktní bentonit BaM 1,2

Specie vybrané pro migrační experimenty (kap. 5 a 6) byly (Červinka a Vopálka 2015, Červinka et al. 2015):

- tritiovaná voda (HTO) představující neutrální konzervativní stopovač, který se „standardně“ používá k charakterizaci bentonitu, zejména geometrickému uspořádání pórového prostoru,
- jodid jako zástupce anionických forem radionuklidů,
- stroncium jako analog k radiu,
- cesium jako významný štěpný produkt ve VJP.

Během řešení projektu bylo rozhodnuto o rozšíření náplně této oblasti o porovnání experimentálních technik a prohloubení poznání mechanismů retardace během difúzního transportu (Dodatek 1). Díky tomu byly jako další specie pro migrační experimenty vybrány:

- sodík, který byl použit v EM experimentech (Večerník et al. 2017),
- radium ve formě izotopu ^{223}Ra (Kukleva et al. 2015),
- baryum jako prvek mezi Sr a Ra v II.A skupině k zhodnocení chemické analogie.

Kapitola 5 shrnuje difúzní a sorpční experimenty na bentonitu BaM a z něho připravených homoionních forem – zejména sodné a vápenaté, případně draselné a hořečnaté.

V prvotní fázi se experimentální práce se zaměřily na srovnání transportních charakteristik vybraného bentonitu BaM_2014 s dříve studovaným bentonitem B75_2010. V prostředí $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ nebyly stanoveny významně odlišné hodnoty difúzních koeficientů pro HTO a jodid v bentonitech B75 a BaM (Červinka et al. 2015).

Všechny následné experimenty byly věnovány procesu kationtové výměny, který může ovlivňovat transport radionuklidů přes inženýrské bariéry.

Z výchozí literární rešerše této problematiky (Červinka et al. 2015) vyplynulo, že charakter vyměnitelného kationtu (Na^+ vs. Ca^{2+}) ovlivňuje nejen geotechnické vlastnosti (Pusch 2006), ale i vlastnosti transportní (Eriksen 1982, Choi a Oscarson 1996, González Sánchez et al. 2008). V nedávném shrnutí problematiky difúze vody a iontů v jílových bariérových materiálech (Bourg a Tournassat 2015) byl typ vyměnitelného kationtu označen za jeden z parametrů ovlivňující difúzi (vedle teploty, směru měření difúze, iontové síly či studované specie). Opírali se zejména o data Choi a Oscarson (1996), González Sánchez et al. (2008) a i data Melkior et al. (2009), Kozaki et al. (2010). Jenni a Mäder (2018) také vyvodili na základě rešerše geotechnických dat; difúzních dat (Choi a Oscarson 1996, Kozaki et al. 2010), a také na základě vlastních dat, že transportní vlastnosti závisí na typu vyměnitelného kationtu. Ve zprávě Červinka et al. (2019) byla data zmíněných referencí podrobně rozebrána. Vzhledem k jejich významnosti jako zdrojů pro tvrzení o rozdílnosti mikrostruktury, a tedy i transportních vlastností sodné a vápenaté formy bentonitu zde ve stručnosti uvádíme naše analýzy jejich dat.

Výsledky v Choi a Oscarson (1996), viz Tab. 7, nepovažujeme za relevantní referenci pro tvrzení, že difúzní chování specií je odlišné kvůli odlišné mikrostruktúře bentonitu. Důvodem je zejména nevhodné vyhodnocení TD experimentů pomocí metody M06R2 (hodnoty $\alpha(\text{HTO})$)

neodpovídají teoretické hodnotě porozity 0,52) a značné rozptyly difúzních parametrů (až 70 %).

Tab. 7 Srovnání difúzních parametrů HTO, I- a Sr²⁺ pro kompaktní bentonit Avonlea v Na- a Ca-formě prezentovaných v práci Choi a Oscarson (1996) a dopočtených (tučně).

specie	forma bentonitu	$D_e, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_a, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\alpha = D_e/D_a$
³ H (T)	Na	$(7,8 \pm 3,4) \cdot 10^{-11}$	$(8,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-11}$	0,98 ± 0,49
	Ca	$(15,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-11}$	$(11,0 \pm 1,6) \cdot 10^{-11}$	1,36 ± 0,24
¹²⁵ I	Na	$(7,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-12}$	$(48,0 \pm 1,4) \cdot 10^{-12}$	0,16 ± 0,02
	Ca	$(2,9 \pm 1,5) \cdot 10^{-11}$	$(16,0 \pm 7,1) \cdot 10^{-11}$	1,8 ± 1,2
⁸⁵ Sr	Na	$(2,4 \pm 1,6) \cdot 10^{-11}$	$(8,5 \pm 2,1) \cdot 10^{-12}$	2,8 ± 2,0
	Ca	$(15,0 \pm 4,0) \cdot 10^{-11}$	$(1,8 \pm 1,0) \cdot 10^{-11}$	8,3 ± 5,1


Efektivní difúzní koeficienty pro HTO liší se o 60 % (nižší pro Na-montmorillonit oproti Ca-montmorillonitu) prezentovali González Sanchéz et al. (2008). Hodnoty stanovených porozit ϵ_{teor} neodpovídají zvolené objemové hmotnosti a nejistota stanovení porozity ϵ_{TD} je značná (viz Tab. 8), což ukazuje na nedostatky v provedení nebo ve vyhodnocení experimentů.

Tab. 8 Srovnání teoretických a stanovených porozit z TD experimentů s HTO při deklarované objemové hmotnosti $1900 \pm 50 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ z González Sanchéz et al. (2008).

forma montmorillonitu	$\rho_s, \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	ϵ_{teor}	ϵ_{TD}
Na	2900 ± 100	$0,345 \pm 0,015$	$0,32 \pm 0,13$
Ca	2800 ± 100	$0,321 \pm 0,011$	$0,27 \pm 0,07$

Ačkoliv Melkior et al. (2009) pozoroval rozdílnou mikrostrukturu nasycených homoionních bentonitů pomocí transmisního elektronového mikroskopu s vysokým rozlišením (HRTEM) a XRD, jejich TD experimenty s HTO neposkytly významně odlišné hodnoty D_e pro Na- a Ca-formu bentonitu. Z rozsáhlého datasetu PS experimentů vedených za různých teplot nelze pozorovat žádné významné rozdíly v difúzním chování sodíku (Kozaki et al. 2005), či vápníku (Kozaki et al. 2010) v Na- a Ca-montmorillonitu. Tvzení o lehkém nárůstu $D_a(\text{HTO})$ s rostoucím zastoupením vápníku (Kozaki et al. 2010) se opírá o data získaná o dekádu dříve (Kozaki et al. 1999; Na-montmorillonit, $D_a = (2,07 \pm 0,25) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($n = 6$)) a o výrazně menší dataset (pouze jedna teplota, dvě měření pro Na/Ca-formu a Ca-formu, obě formy vychází shodně $2,3\text{-}2,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Pro studium vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní chování byly na ÚJV zvoleny TD experimenty s HTO a jodidem na homoionních jílech (Na- a Ca-BaM), na KJCH pak BE a TD experimenty s Sr a Cs na výchozím bentonitu BaM v prostředí elektrolytů NaCl a CaCl₂. V rámci prodloužení a navýšení projektu (Dodatek 1) byly experimentální práce rozšířeny o migrační experimenty s kationtovými formami na homoionních jílech (Na- a Ca-BaM) na obou pracovištích. Experimenty na K- a Mg-BaM nebyly zadavatelem (SÚRAO) explicitně zadány, ale uvádíme je zde pro úplnost studie vlivu vyměnitelného kationtu na difúzní vlastnosti


 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

bentonitu, a také přispívají do srovnávací studie difúzních technik pro získání difúzních koeficientů na homoionních jílech.

Jako kapalně fáze byly použity roztoky chloridových solí o iontové síle $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo demineralizovaná voda². Tab. 9 shrnuje podmínky provedených experimentů s těmito modelovými roztoky. V rámci jednotlivých kapitol klademe důraz na srovnání naměřených dat různými difúzními technikami TD, PS a EM. V závěru této kapitoly shrnujeme výhody a nevýhody použitých migračních technik.

Veškeré výsledky experimentů uvedených v Tab. 9 byly zavedeny do databáze transportních parametrů pro inženýrské bariéry (detailní popis databáze viz kap. 7.3), která je součástí elektronické Přílohy č. 2.

² Experimenty na bentonitu BaM nasyceného jinými kapalnými fázemi, podzemní či cementovou vodou, jsou řešeny v kap. 6.

	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Tab. 9 Shrnutí všech provedených experimentů s bentonitem BaM a z něho připravených homoionních forem v prostředí jednoduchých roztoků (DW – demineralizovaná voda); TD – průnikový difúzní experiment, PS – metoda plošného zdroje; EM – elektromigrace.

studovaná specie	studovaný materiál	použitá technika	kapalná fáze	pracoviště	reference
HTO	BaM	TD	DW 0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	ÚJV	Červinka et al. 2015 a 2016a
HTO	BaM	sPS	DW	ÚJV	Červinka et al. 2019
I	BaM	TD	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	ÚJV	Červinka et al. 2015
Sr	BaM	sorpce – kinetika, izoterma	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	Červinka et al. 2015
Sr	BaM	TD	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	Červinka et al. 2016
Sr	BaM	aPS	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	Červinka et al. 2019, Kočan 2019
Cs	BaM	TD	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	Červinka et al. 2019
Cs	BaM	sorpce – kinetika, izoterma	DW 0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	Červinka et al. 2016a
HTO, I	Ca-BaM	TD	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	ÚJV	Červinka et al. 2016a
HTO, I	Ca-BaM	sPS	DW 0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	ÚJV	Červinka et al. 2019
HTO, I	Na-BaM	TD	0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	ÚJV	
HTO, I	Na-BaM	sPS	DW 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	ÚJV	tato zpráva
Sr	Ca-BaM Na-BaM	BE, aPS	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂ 0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	KJCH	
Na	Na-BaM K-BaM Ca-BaM	izoterma sPS TD, EM	0,1 mol·l ⁻¹ NaCl 0,1 mol·l ⁻¹ KCl 0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	ÚJV	Večerník et al. 2017
HTO	K-BaM	TD	0,1 mol·l ⁻¹ KCl	ÚJV	
I	K-BaM Ca-BaM	TD, EM	0,1 mol·l ⁻¹ KCl	ÚJV	tato zpráva
HTO, I, Na, Sr, Ba	K-BaM	PS	DW 0,1 mol·l ⁻¹ KCl	ÚJV	
HTO, I, Na, Sr, Ba	Mg-BaM	PS	DW 0,033 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	ÚJV	tato zpráva
I	Mg-BaM	TD	0,033 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	ÚJV	tato zpráva
Ba	Mg-BaM	izoterma	0,0166/0,166/0,333 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	ÚJV	tato zpráva

5.1 Difúze HTO kompaktovanými bentonity BaM, Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹

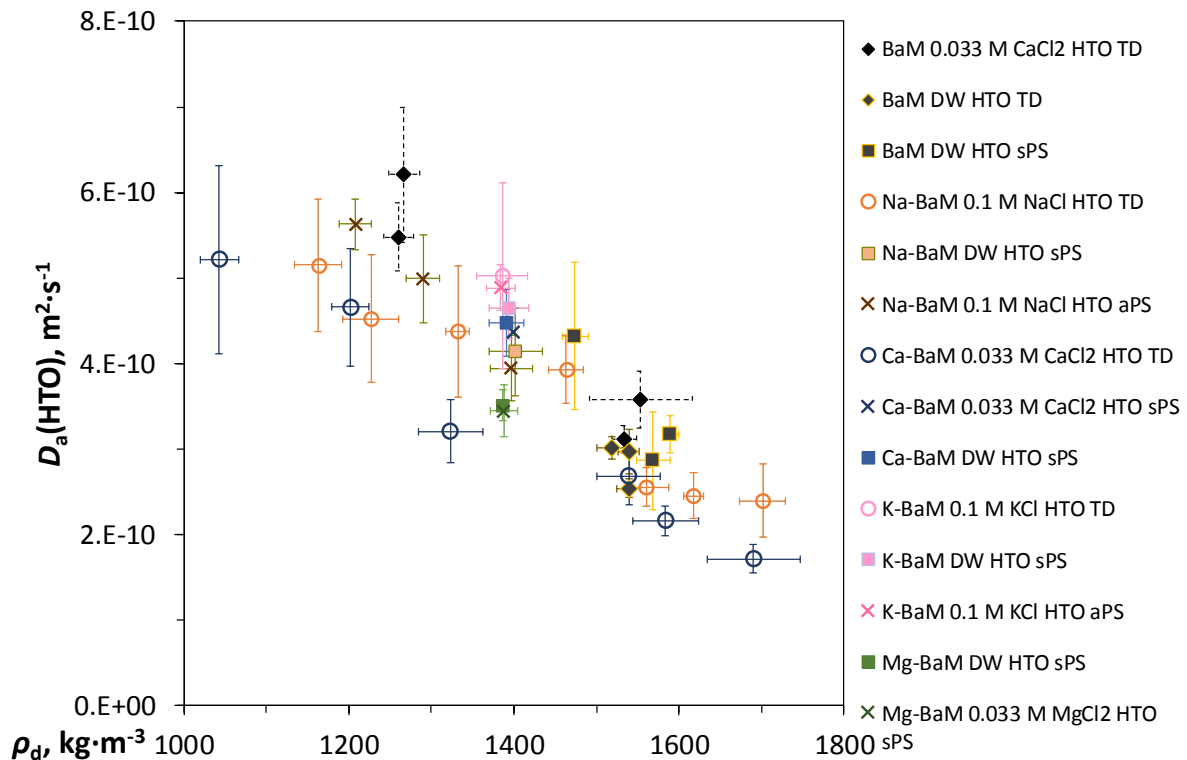
Na Obr. 12 jsou zobrazeny výsledky $D_a(\text{HTO})$ z obou typů experimentů (TD, PS). TD experimenty byly vyhodnoceny pomocí metody přímek (M07R1) a pomocí fitování s využitím modelu M08R2. V předchozí zprávě (Červinka et al. 2019) bylo demonstrováno a diskutováno, že reálný příspěvek obou filtrů nemusí být shodný ($D_{e,f1} \neq D_{e,f2}$). Při fitování s využitím modelu M08R2 se však uvažuje pouze shodný příspěvek obou filtrů. Čím nižší $D_{e,f}$ byl při fitování nastaven, tím vyšší byl vyhodnocený D_a . Nejistoty vyhodnocených parametrů pak nejsou symetrické a vyžadují sérii fitování pro různé $D_{e,f}$. Na druhé straně, metoda M07R1 umožňuje snadné vyhodnocení výsledných hodnot difúzních parametrů včetně nejistot. Na Obr. 12 uvádíme pouze hodnoty určené pomocí jednoduché metody M07R1, která zohledňuje reálné příspěvky obou oddělovacích filtrů. Obr. 13 shrnuje hodnoty efektivních difúzních koeficientů pro bentonitové vzorky a oddělovací filtry určené z TD experimentů. Hodnoty $D_{e,f}$ se pohybovaly v rozmezí $(1,2-3,0) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, tedy až o řád níže než D_e bentonitových vzorků. V souladu s poznatky dalších autorů (např. Glaus et al. 2008, Birgersson 2017) konstatujeme, že oddělovací filtry, i přes jejich malou tloušťku (0,75 mm), významně limitují difúzní transport v experimentech typu TD.

Pro PS experimenty byla zvolena objemová hmotnost $1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. PS experimenty byly vyhodnoceny pomocí příslušného analytického řešení (rov. 4.8). Za Q_0 byla použita suma stanovených objemových aktivit v pórových roztocích jednotlivých plátek. Za čas t byla brána doba od spojení bločků do doby odpovídající průměrnému času od začátku do konce krájení (i během této doby probíhá difúze - tuto dobu při experimentech, které trvají v případě konzervativních stopovačů jen několik hodin, nelze zanedbat). Byly fitovány různé úseky profilu (vrchol a krajové části píku), což umožnilo odhadnout nejistotu stanovení D_a , viz výsledky v Tab. 10.

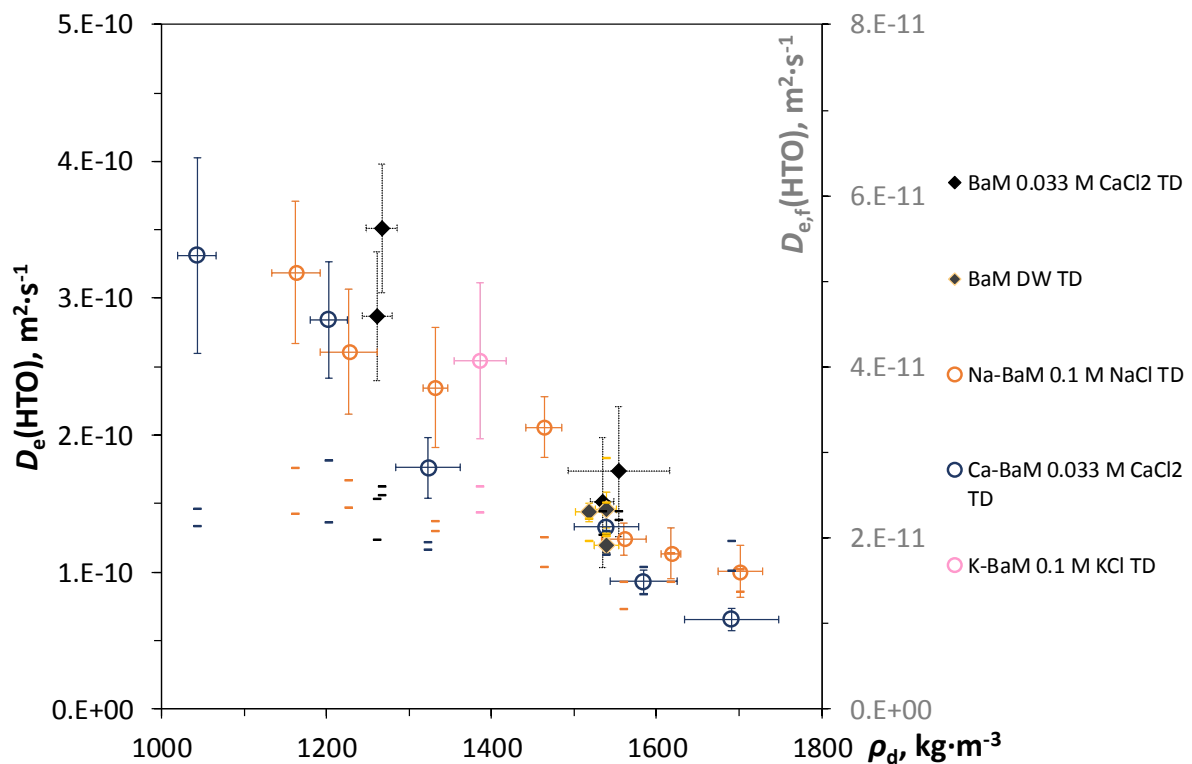
U sPS experimentů byla testována forma plošného zdroje ve formě rovnoměrně pipetovaných kapek a ve formě nasyceného filtračního papíru tritiovanou vodou (Červinka et al. 2019). Bylo pozorováno malé ovlivnění koncentračního profilu použitím plošného zdroje ve formě nasyceného filtračního papíru. Nebylo možné ho spolehlivě proložit jednou hodnotou D_a . Fitováním celého koncentračního profilu byly získány nižší hodnoty D_a než při fitování úseků bez vrcholu profilu.

Tab. 10 Výsledky PS experimentů s HTO na homoionních formách bentonitu.

homoionní forma BaM	kapalná fáze	$\rho_d, \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$D_a \cdot 10^{10}, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Na-	DW	1402 ± 32	$4,14 \pm 0,51$
Na-	$0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaCl}$	1397 ± 26	$3,94 \pm 0,38$
Ca-	DW	1391 ± 21	$4,47 \pm 0,39$
Ca-	$0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	1400 ± 13	$4,37 \pm 0,55$
K-	DW	1394 ± 24	$4,64 \pm 0,36$
K-	$0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KCl}$	1384 ± 17	$4,89 \pm 0,27$
Mg-	DW	1395 ± 20	$3,51 \pm 0,18$
Mg-	$0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2$	1391 ± 16	$3,44 \pm 0,30$




Obr. 12 Srovnání výsledků $D_a(\text{HTO})$ z TD a PS experimentů na studovaných materiálech.



Obr. 13 Srovnání výsledků $D_e(\text{HTO})$ a $D_{e,f}(\text{HTO})$ z TD experimentů na studovaných materiálech.

Z výsledků PS experimentů je patrné, že není významný rozdíl v difúzním chování Na- a Ca-formy bentonitu BaM. Avšak rozdíl mezi Ca- a Mg-formou a rozdíl mezi K- a Mg-formou lze

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

považovat za významnější. Vzhledem k neurčitostem ve výsledcích TD experimentů (plynoucích podle našeho názoru zejména z nejistoty v určení difúzních vlastností oddělovacích filtrů a z variability těchto parametrů) lze považovat výsledky z obou difúzních metod za srovnatelné. Ze srovnání difúzních vlastností výchozího bentonitu a z něho připravených homoionních forem lze pozorovat jen velmi malé rozdíly. To znamená, že odstraněním karbonátových fází se významně nezmění transportní vlastnosti materiálu.

5.2 Difúze jodidu kompakovanými bentonity BaM, Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM, Mg-BaM ¹

Pro studium difúze jodidu byla využita stabilní forma jodidu (NaI, CaI₂, příp. KI) o koncentraci $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ s přidavkem izotopu ¹²⁵I (NaI v 0,04 mol·l⁻¹ NaOH, Perkin Elmer). Prvotní EM experimenty s ¹²⁵I na bentonitu B75 ukázaly, že zdrojový roztok může obsahovat i oxidované specie, které je možno zredukovat na jodid pomocí thiosíranu v kyselém prostředí (Večerník et al. 2014). Tento postup reduktivní úpravy byl aplikován na všechny experimenty s ¹²⁵I, avšak speciace jodidu nebyla kontrolována (např. pomocí EM experimentů).

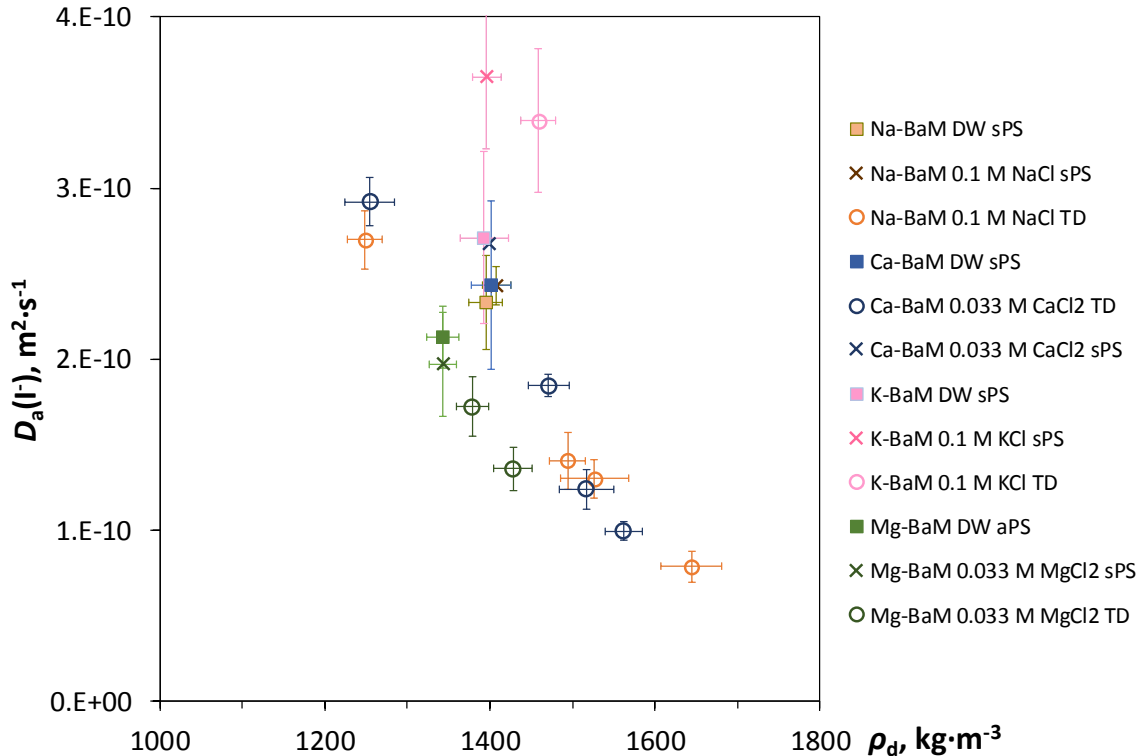
Výsledky $D_a(I^-)$ z TD a PS experimentů shrnuje Obr. 14. TD experimenty byly vyhodnoceny pomocí metod M07R1, M06R1 a M08R2. V předchozí zprávě (Červinka et al. 2019) bylo demonstrováno a diskutováno, že (i) metoda M06R1 podhodnocuje hodnoty D_a a nadhodnocuje α , (ii) metoda M08R2 je sice pracná, ale prakticky s jakkoli nastavenými filtry nedojde k zásadní chybě určení difúzních koeficientů (pokud D_e je nižší nebo rovno $D_{e,f}$ pro danou specii, což neplatí pro nízké objemové hmotnosti). Protože u všech TD experimentů došlo k ustálenému stavu, na Obr. 14 uvádíme pouze hodnoty určené pomocí jednoduché metody M07R1.

PS experimenty byly vedeny podobně jako v případě HTO. Výsledky z PS experimentů jsou shrnuty v Tab. 11. Byl také testován vliv použitého plošného zdroje ve formě rovnoměrně pipetovaných kapek a ve formě nasyceného filtračního papíru jodidem (Červinka et al. 2019). Koncentrační profil nebylo možné spolehlivě proložit jednou hodnotou D_a ve všech případech sPS experimentů, kde byl použit filtrační papír. Avšak i v některých PS experimentech s pipetovaným plošným zdrojem (sPS i aPS) nebylo možné koncentrační profil proložit jednou hodnotou D_a . Tato skutečnost může indikovat, že nedošlo k plné redukci oxidovaných forem i přes provedenou reduktivní úpravu. V tomto případě nelze využít vyhodnocení na základě analytického řešení (4.8), protože suma stanovených objemových aktivit v plátcích bentonitu (Q_0) odpovídá jodidu, a i oxidované formě. Bylo proto využito linearizovaného analytického řešení, pro jehož aplikaci není třeba znát hodnotu Q_0 (viz kap. 4.3.4). Přítomnost více specií u použití radioizotopu jódu z tvaru koncentračního profilu usuzovali i Torstenfelt a Allard (1986), Albinsson a Engkvist (1989).

Tab. 11 Výsledky PS experimentů s ¹²⁵I na homoionních formách bentonitu.

homoionní forma BaM	kapalná fáze	$\rho_d, \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$D_a \cdot 10^{10}, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Na-	DW	1395 ± 20	2,33 ± 0,28
Na-	0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	1408 ± 17	2,43 ± 0,11
Ca-	DW	1402 ± 24	2,43 ± 0,49
Ca-	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	1399 ± 23	2,67 ± 0,21
K-	DW	1393 ± 29	2,71 ± 0,50

K-	0,1 mol·l ⁻¹ KCl	1396 ± 17	3,65 ± 0,42
Mg-	DW	1343 ± 25	2,13 ± 0,28
Mg-	0,033 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	1372 ± 18	1,97 ± 0,36



Obr. 14 Srovnání výsledků $D_a(l)$ z TD a PS experimentů na studovaných materiálech.

V literatuře se často uvádí, že nižší D_a koeficienty aniontů oproti vodě (než by odpovídalo difuzivitám ve vodě) jsou způsobeny aniontovou exkluzí, tzn. vyloučením aniontů z některých oblastí pórového prostoru (např. Appelo a Wersin 2007, Bourg a Tournassat 2015), čímž je jejich difúzní dráha více tortuozní. Ze studií Muurinen et al. (1988) a Van Loon et al. (2007) byly získány D_a koeficienty chloridu měnící se s koncentrací pozadového elektrolytu. Naše výsledky PS experimentů provedených při dvou iontových silách (demineralizovaná voda a elektrolyt o iontové síle 0,1 mol·l⁻¹) neposkytly statisticky významné rozdíly v hodnotách D_a koeficientů (experimenty na K-BaM by bylo vhodné zpřesnit doplněním dalších experimentů k prokázání/vyvrácení odlišného chování za různých iontových sil a i oproti ostatním studovaným materiálům). D_a koeficienty aniontů nezávislé na iontové síle kapalné fáze byly také stanoveny ve studiích Robin et al. (1987), Molera et al. (2003) a Ishidera et al. (2008).

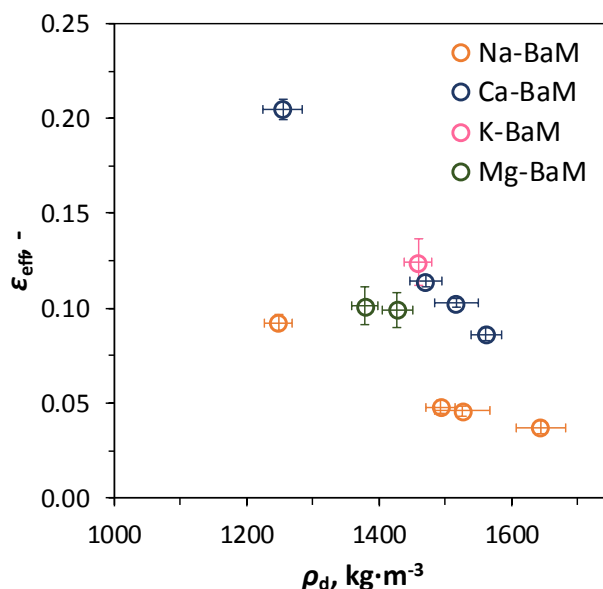
D_a koeficienty jodidu z TD a PS experimentů jsou ve velmi dobré shodě. Byly také provedeny EM experimenty, kterými byly získány hodnoty D_a $(2,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro Ca-BaM a $(1,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro K-BaM (Večerník et al. 2017). I tyto hodnoty jsou ve shodě s TD a PS experimenty, avšak mají velké nejistoty. Tyto významné nejistoty přisuzujeme zejména malému počtu úspěšných (4 s Ca-BaM, 5 s K-BaM) experimentů v sérii. Diskuze výsledků EM experimentů je níže.

Podobně jako v experimentech s HTO, hodnota D_a odrážející uspořádání difúzní dráhy byla srovnatelná v případě všech homoionních forem, vymezená nejnižšími hodnotami pro Mg-BaM nejvyššími pro K-BaM. TD experimenty navíc poskytly informaci o hodnotě α (neboli v tomto případě ϵ_{eff}), viz Obr. 15. Uvádí se, že na hodnotu ϵ_{eff} má vliv iontová síla, např. Van

Loon et al. (2007). V našich experimentech byla iontová síla volena záměrně stejná, měla by být tedy stejná i hodnota ε_{eff} na všech materiálech. Jak je patrné z Obr. 15, hodnoty ε_{eff} klesaly v pořadí K-BaM \approx Ca-BaM $>$ Mg-BaM $>$ Na-BaM.

(Dvakrát) větší množství jodidu ve vápenatém bentonitu oproti sodnému lze očekávat, vezmeme-li v úvahu zachování elektroneutality při difúzi (NaI vs CaI₂). Wigger a Van Loon (2018) však vysvětlili vyšší $\varepsilon_{\text{eff}}(\text{Cl}^-)$ v prostředí CaCl₂ oproti NaCl tím, že bivalentní vápník lépe stíní negativní povrchový náboj v difúzní dvojvrstvě. Lze stínění náboje aplikovat i na výsledky získané v K-dominantním systému? V čem je stínění monovalentních Na⁺ a K⁺ tak odlišné? Běžně dostupné pórové modely kompakovaného bentonitu uvažující několik typů vod (tzv. multiporozitní koncept) počítají pouze se sodnými systémy a úroveň predikce efektivních porozit jsou zatím nedokonalé. Jiné systémy (vápenaté) nejsou autoři schopni modelovat bez předpokladu změny mikrostruktury, např. Jenni a Mäder (2018) nebo Tournassat et al. (2016). Na druhé straně existuje alternativní model kompakovaného bentonitu uvažující jeden typ porozity, který umožňuje predikovat hodnoty efektivních porozit na základě iontové rovnováhy mezi externím a interním roztokem (Birgersson 2017). Větší hodnoty iontové rovnováhy Ξ (neboli efektivních porozit) v K-systému oproti Na-systému při shodné externí koncentraci byly tímto modelovým přístupem predikovány. Naše výsledky jsou s touto predikcí kvalitativně ve shodě (Birgersson 2017).

Predikce pro prostředí, kde dominuje Mg, a které je vzhledem k českým bentonitům významné, nebylo zatím řešeno/publikováno. Pro studovanou externí iontovou sílu 0,1 mol·l⁻¹ byly výsledky pro Mg-BaM vymezeny Na- a Ca-formou. Za jiných iontových sil tomu již být nemusí (viz odlišné chování v systémech 1:1 a 1:2 na externí koncentraci – Fig. 7 v Birgersson 2017). Pro predikci pro Mg-dominující systém je však nutné znát aktivitní koeficienty hořčíku. Nebo lze hodnoty ε_{eff} stanovit pomocí jednoduchých saturačních experimentů (viz např. García-Gutiérrez et al. 2006).



Obr. 15 Srovnání výsledků $\varepsilon_{\text{eff}}(I)$ z TD experimentů na studovaných materiálech.

5.3 Migrace ^{22}Na v bentonitech Na-BaM, Ca-BaM, K-BaM, Mg-BaM ¹

Motivací pro experimenty se sodíkem bylo navázat na výsledky EM experimentů provedených v rámci projektu TA04021378: *Vývoj aparatur pro charakterizaci materiálů inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva* podpořeného Technologickou agenturou České republiky v letech 2014-2017. Vedle EM experimentů na Ca- a K-BaM byly provedeny i BE, PS a TD experimenty na Na-, Ca- a K-BaM v prostředí daného elektrolytu o iontové síle $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Jednalo se o první TD-VV-PRO experimenty s kationtem na ÚJV. Velmi pracný postup vyhodnocování pomocí modulu M08R2 byl popsán ve zprávě Večerník et al. (2017), kdy byly ručně měněny hodnoty K_d , G a difuzibility filtrů a sledovány změny ve všech třech datových souborech. Bylo zjištěno, že poměrně malá změna parametru filtru G_f o 0,01 (změna na $D_{e,f} \sim 3,3\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) vedla k významné změně tvaru koncentračního profilu (strmosti/plochosti). Jako první odhad hodnoty K_d při modelování byly využity výsledky BE experimentů: $(4,19 \pm 0,21)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, $(2,23 \pm 0,12)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ a $(1,48 \pm 0,10)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ pro Na-, Ca- a K-BaM. Uspokojivého výsledku modelování bylo dosaženo pouze v případě Ca-BaM. Pro proložení experimentálních dat získaných na K- a Na-BaM bylo nutné výrazně zvýšit hodnoty G (v případě Na-BaM dokonce na hodnotu výrazně vyšší než 1, což dle definice není možné). Nafitované hodnoty K_d byly nižší než z BE experimentů. Na provedené TD experimenty nebylo možné aplikovat metodu M07R1, protože nebyly vedeny do ustáleného stavu

Pro prohloubení poznání retardace při difúzním transportu byly proto raději doplněny PS experimenty, jednoduché na provedení a vyhodnocení. Byla volena i jiná iontová síla ($DW \sim 0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Sorpci specií na bentonit ovlivňuje iontová síla. V prostředí DW by hodnota K_d měla být větší než v elektrolytu o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (a tedy i hodnota R , viz rov. 3.9 a 3.10). Tab. 12 shrnuje dosažené výsledky z obou typů experimentů. Je vidět, že hodnoty D_a jsou srovnatelné (i) pro obě studované iontové síly (ii) pro všechny materiály a (iii) z obou metod.

Tab. 12 Výsledky PS a EM experimentů s ^{22}Na na homoionních formách bentonitu.

homoionní forma BaM	kapalná fáze	technika	$\rho_d, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{10}, \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Na-	DW	sPS	1362 ± 19	$1,41 \pm 0,12$
Na-	$0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$	sPS	1413 ± 16	$1,48 \pm 0,15$
Ca-	DW	sPS	1395 ± 18	$1,35 \pm 0,14$
Ca-	$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	sPS	1381 ± 20	$1,38 \pm 0,13$
Ca-	$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$	EM	1390 ± 25	$1,40 \pm 0,70$
K-	DW	sPS	1391 ± 26	$1,43 \pm 0,14$
K-	$0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$	sPS	1392 ± 29	$1,79 \pm 0,17$
K-	$0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$	EM	1390 ± 25	$1,58 \pm 0,35$
Mg-	DW	sPS	1391 ± 31	$1,19 \pm 0,15$
Mg-	$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2$	sPS	1378 ± 20	$1,21 \pm 0,12$

Add (i): vycházíme-li z rov. (3.7), pak změna R s iontovou silou musí být kompenzována velikostí D_p , aby D_a bylo shodné za obou salinit, tedy buď parametrem D_w nebo G .

Add (ii): je prakticky nemožné, aby se jednalo o souhru náhod, že u všech materiálů je tato „kompenzace“ stejná. Rozbor hodnot D_a na dílčí parametry jsou pouze interpretacemi

výplývající z daného přístupu k řešení difúze (viz kap. 3.2). Alternativní pohled Birgerssona (2017) operujícího s koeficientem D_c (interlayer pore diffusion coefficient), který je nezávislý na podmínkách v externím roztoku, je v souladu s našimi výsledky. Zdánlivé difúzní koeficienty nezávislé na formě montmorillonitu (Na- nebo Ca-) a i na koncentraci pozadového NaCl roztoku lze pozorovat z dat Kozaki et al. (2005, 2008 a 2010). Opět je možno z našich dat pozorovat, že nejnižší hodnoty D_a byly získány pro Mg-BaM (stejně jako v případě HTO, I).

Add (iii): PS a EM poskytly srovnatelné výsledky, avšak EM technikou s větší nejistotou než pomocí PS experimentů. Právě metodou získávání D_a ze série EM experimentů je velmi obtížné zajistit, aby vzorky měly shodnou objemovou hmotnost (viz variabilita stanovených objemových hmotností od výchozí zamýšlené objemové hmotnosti $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pro všechny PS experimenty) a nedošlo k nestabilitě celé soustavy (elektroda-elektrolyt-frita-vzorek-vzorek-frita-elektrolyt-elektroda) během experimentů. Bylo popsáno, že vliv na průběh a výsledek EM experimentu může mít typ elektrod, míra zanešení filtru jílovými částicemi, přidání celulózového filtračního papíru k zabránění eroze (v případě K-BaM) a nestabilita elektrického pole (Večerník et al. 2016 a 2017).

5.4 Migrace ^{85}Sr v bentonitech BaM, Na-BaM a Ca-BaM ²

Tato kapitola shrnuje výsledky sorpčních a difúzních experimentů se stronciem v jednoduchých elektrolytech provedených na KJCH. Metodika dávkových experimentů (doba kontaktu, poměr fází, rozsah studovaných koncentrací stroncia) byla podrobně popsána v Červinka et al. (2015 a 2016a). Výsledky rovnovážných sorpčních experimentů jsou shrnuty v Tab. 13. Z výsledků těchto experimentů vyplývá, že sorpční chování přírodního bentonitu kontaktovaného s jednoduchým elektrolytem o relativně vysoké iontové síle ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) je obdobné jako sorpční chování homoionní formy v pracovním elektrolytu odpovídajícímu dané homoionní formě. Sorpce stroncia byla vyšší na výchozím bentonitu ve vápenatém prostředí, zatímco v sodném prostředí byla sorpce nižší než na homoionní formě.

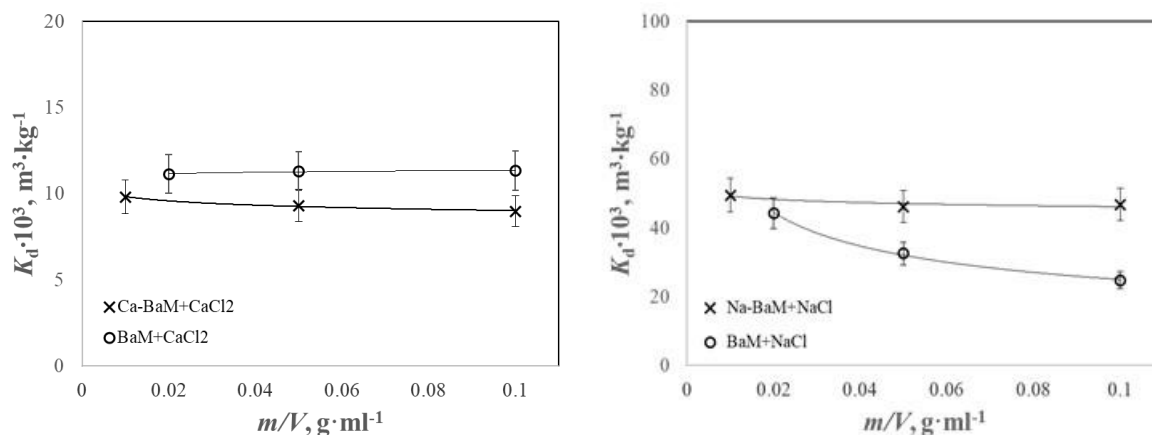
Tab. 13 Průměrné hodnoty K_d stroncia získané jako parametry lineárních izoterm v rozsahu poměrů fází 10 – 100 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při celkové koncentraci stroncia v rozsahu 10^{-7} – $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

materiál	elektrolyt	$K_d \cdot 10^3, \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	materiál	elektrolyt	$K_d \cdot 10^3, \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$
BaM	$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$11,2 \pm 0,1$	BaM	$0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	$33,8 \pm 0,3$
Ca-BaM	CaCl_2	$9,4 \pm 0,3$	Na-BaM	NaCl	$47,4 \pm 1,8$

Pro výchozí bentonit BaM byly vyhodnoceny různé hodnoty K_d pro různé poměry pevné ke kapalné fázi (m/V), zejména v prostředí sodného elektrolytu, viz Obr. 16. Vysvětlením pro různé hodnoty K_d pro různé poměry fází je nedostatečná výměna dominantního iontu (nebo směsi iontů v případě složitějších roztoků) z pozadového elektrolytu za kationty přítomné na vyměnitelných místech jílu. Tyto kationty mají jinou (v případě sodíku vyšší) konkurenční sílu (tu můžeme vyjádřit selektivním koeficientem) pro sorpci stroncia a jejich koncentrace vzrůstá s poměrem pevné ke kapalné fázi. Sorpční izotermy Sr na bentonitu BaM v obou prostředích včetně pozorované závislosti na poměru fází byly úspěšně simulovány v programu PhreeqC 3 s databází Hatches NEA Version 20 s užitím modelu iontové výměny (Baborová et al. 2018). Za selektivní koeficienty pro modelování byly voleny částečně i koeficienty stanovené výměnou Ca^{2+} , K^+ a Mg^{2+} za Na^+ v sodné formě bentonitu BaM

(Červinka et al. 2019). Při promývání a převedení jílu do homoionní formy tyto trendy mizí, jak je vidět z Obr. 16 pro homoionní formy bentonitu.

Na základě těchto trendů byly ve třetí průběžné zprávě (Červinka et al. 2019) odvozeny mocninné závislosti K_d na m/V pro výchozí bentonit BaM. Zde doplňujeme experimentálně zjištěné závislosti pro homoionní formy bentonitu v daných elektrolytech a dále odhady hodnot K_d pro studovanou oblast objemových hmotností bentonitů, viz Tab. 14.



Obr. 16 Experimentální výsledky distribučních koeficientů stroncia na poměru pevné ke kapalné fázi; v prostředí CaCl_2 (vlevo) a NaCl (vpravo).

Tab. 14 Odhady distribučních koeficientů $K_d \cdot 10^3$ ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$) pro různé objemové hmotnosti bentonitů BaM, Ca-BaM a Na-BaM v příslušných elektrolytech

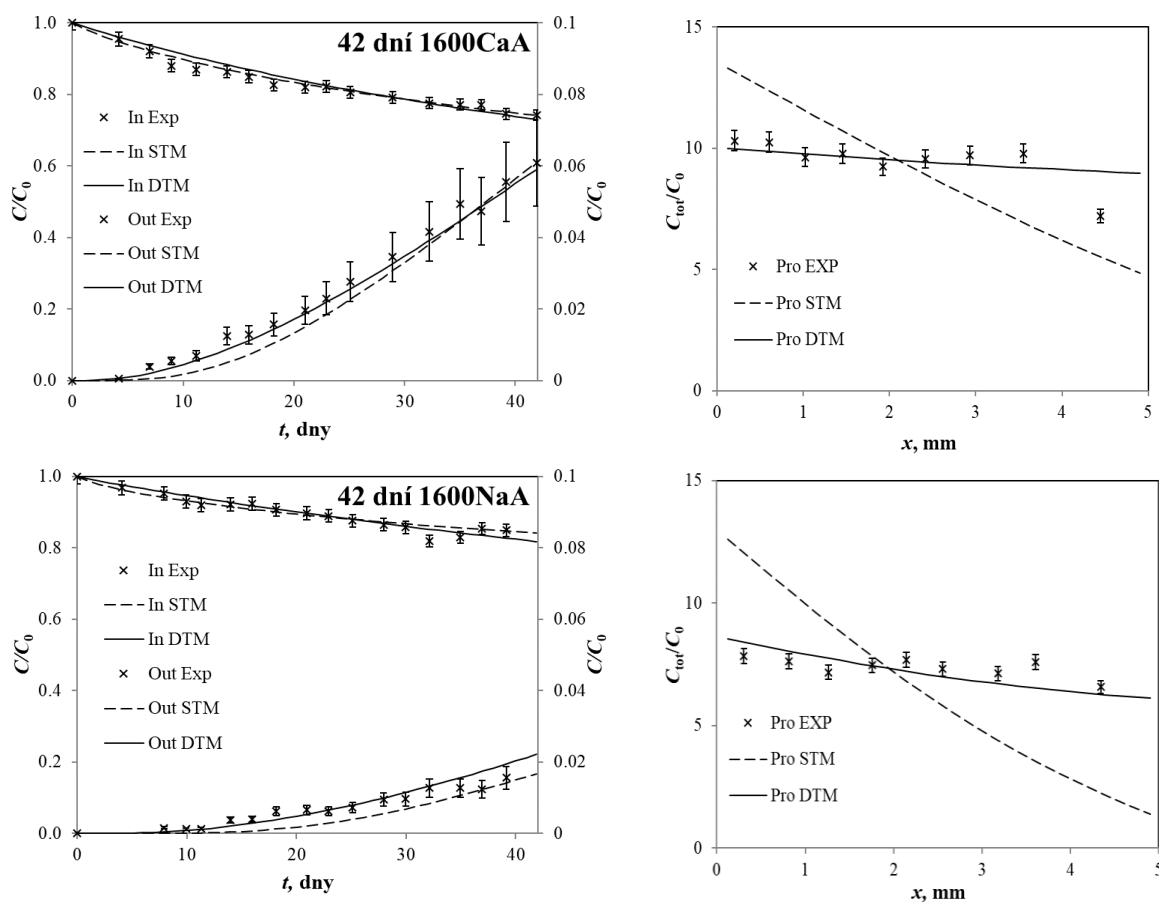
ρ_d , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	m/V , $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	BaM + CaCl_2	Ca-BaM + CaCl_2	BaM + NaCl	Na-BaM + NaCl
1300	2,34	9,0	10,7	6,5	40,2
1400	2,68	8,9	10,7	6,1	39,8
1500	3,07	8,8	10,7	5,8	39,3
1600	3,52	8,7	10,7	5,4	38,9

Na sorpční studie navazovaly difúzní experimenty – TD a PS. V prvních třech letech projektu byly prováděny TD experimenty se Sr v rozsahu počátečních koncentrací $10^{-7} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (C_0) značeným ^{85}Sr . Studovány byly objemové hmotnosti 1300 a 1600 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a různé doby kontaktu. Používány byly difúzní cely o délkách 5, 10 nebo 15 mm a rezervoáry s objemem pracovního roztoku 160 nebo 50 ml (dle doby vedení experimentu). Metodika TD experimentů byla podrobně popsána v Červinka et al. (2016).


Podobně jako dříve pro bentonit B75 (Červinka et al. 2015, Baborová et al. 2016) byly zjištěny rozdíly v difúzním chování Sr v prostředí sodného a vápenatého elektrolytu i při difúzi skrz bentonit BaM. Pokles aktivity ^{85}Sr ve zdrojovém rezervoáru a její nárůst v cílovém rezervoáru byl větší v případě experimentů v $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$. Analogické rozdíly pak byly pozorovány i při difúzi Sr přes Ca-BaM a Na-BaM, u těchto bentonitů byla použita pouze objemová hmotnost 1400 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a koncentrace Sr $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

TD experimenty byly vyhodnoceny pomocí DTM modelu s využitím tří-parametrické optimalizace Boxovou metodou. Byly hledány hodnoty K_d , G a D_s při nastavení hodnot

parametrů filtrů $\varepsilon_f = 0,35$, $G_f = 0,07$, stanovených nezávislými experimenty (Červinka et al. 2016a), a referenční difuzivity $D_w(\text{Sr}) = 1,582 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Bylo dosaženo výrazně lepšího proložení modelových křivek experimentálními daty, než jak tomu bylo při použití standardního modelu průnikového experimentu založeného pouze na fickovské difúzi (M09R1, v Obr. 17 označujeme STM – Single Transport Model) (hodnota objektivního kritéria fitu $WSOS/df$ se snížila z hodnot větších než 20 na hodnoty nižší než doporučovaná hranice 20). Příklad výsledků fitování těchto modelů na experimentální difúzní data je na Obr. 17. Výsledné hodnoty z tříparametrické optimalizace a jejich převedení na D_a a D_e pomocí metody P05K1 jsou uvedeny v Tab. 15.



Obr. 17 Příklad výsledku fitování modelových křivek původního transportního modelu (STM) a modelu duálního transportu (DTM) na dva difúzní experimenty stroncia přes bentonit BaM kompaktovaný na $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, které trvaly 42 dní. Pozadovým elektrolytem byl CaCl_2 (nahore) a NaCl (dole).

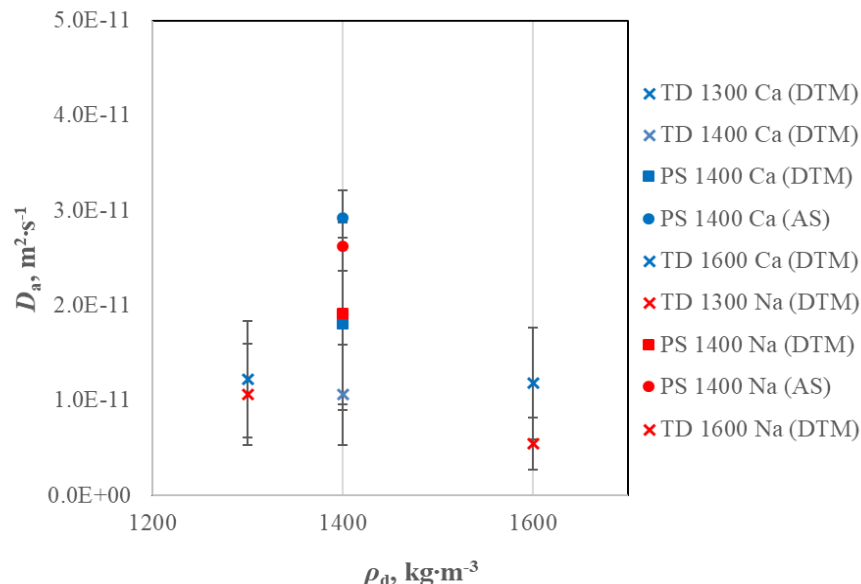
 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Tab. 15 Průměrné hodnoty získaných parametrů Sr z TD experimentů vyhodnocených modelem DTM (M11R2).

Elektrolyt	Bentonit	ρ_d , kg·m ⁻³	$K_d \cdot 10^3$, m ³ ·kg ⁻¹	G, -	$D_s \cdot 10^9$, m ² ·s ⁻¹	$D_e \cdot 10^{10}$, m ² ·s ⁻¹	$D_a \cdot 10^{11}$, m ² ·s ⁻¹
0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	BaM	1393 ± 4	24,7 ± 6,7	0,05 ± 0,03	1,38 ± 0,56	5,14 ± 2,14	1,23 ± 0,61
	BaM ¹	1400	32,6	0,09	0,26	6,56	1,06
	BaM	1585 ± 5	20,1 ± 10,6	0,08 ± 0,05	0,55 ± 0,38	3,14 ± 0,34	1,18 ± 0,79
	Ca-BaM ¹	1378	15,7	0,02	8,70	2,13	0,69
0,1 mol·l ⁻¹ NaCl	BaM	1291 ± 2	31,4 ± 9,1	0,08 ± 0,08	1,73 ± 1,33	5,51 ± 4,59	1,06 ± 0,96
	BaM	1587 ± 6	40,8 ± 16,4	0,05 ± 0,02	0,81 ± 0,65	4,35 ± 2,31	0,55 ± 0,24


¹Jediný experiment, metoda vyhodnocení neposkytuje nejistoty.

Z vyhodnocení experimentů přes přírodní BaM vyplývaly nižší hodnoty D_a v sodném prostředí než ve vápenatém prostředí, viz Tab. 15 a Obr. 18. U homoionních jílů významný rozdíl pozorován nebyl, jednalo se však o jednotlivé experimenty, s ohledem na malé množství materiálu, které bylo k dispozici na realizaci experimentů. Hodnoty D_e ani hodnoty geometrických faktorů významné rozdíly v obou prostředích nevykazovaly. Nebyla tedy zjištěna závislost geometrického faktoru ani efektivního difúzního koeficientu na převládajícím kationtu v mezivrstvi. Rozdílné hodnoty D_a ukazují na odlišné chování v přechodovém stavu. Hodnoty D_e i D_a byly nižší při vyšší objemové hmotnosti bentonitu, což je očekávaný výsledek vzhledem k jeho nižší porozitě i geometrickému faktoru.



Obr. 18 Zdánlivé difúzní koeficienty Sr na bentonitu BaM syceném CaCl₂ a NaCl získané z TD a PS experimentů. DTM značí vyhodnocení modelem DTM (M11R2), AS značí vyhodnocení metodou M12R1A1.


Získané hodnoty distribučních koeficientů z TD experimentů řádově odpovídaly hodnotám získaným ze sorpčních experimentů. Přesto však nebyly rozdíly mezi těmito jíly takové, jak bylo na základě sorpčních experimentů očekáváno. To podporuje hypotézu, že podmínky

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

v pórové vodě kompaktovaného bentonitu nejsou srovnatelné s podmínkami bentonitu ve volném (dispergovaném) stavu a dále také hypotézu, že transport kationtů není ovlivněn pouze pórovou vodou a vlastnostmi kompaktovaného bentonitu (objemová hmotnost), ale také vlastnostmi roztoků v rezervoárech, které jsou v kontaktu s okraji bentonitové vrstvy. Je také třeba brát v potaz obecně velkou neurčitost parametrů získaných z vyhodnocení difúzních experimentů, která je dána jednak heterogenitou výchozího bentonitu, experimentální neurčitostí a nejistotou pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu. Hodnoty efektivních a zdánlivých difúzních koeficientů jsou spolehlivějším ukazatelem transportu v ustáleném a přechodovém stavu než fitované hodnoty dílčích difúzních parametrů. Získané hodnoty D_e byly řádově v souladu s hodnotami získanými na bentonitu Volclay syceném syntetickou bentonitovou pórovou vodou nebo roztoky o relativně vysoké iontové síle (Glaus et al. 2017) při studovaných objemových hmotnostech (tj. cca $4(\pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a $3(\pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Na kompaktovaném montmorillonitu syceném $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$ vyšly pro stroncium hodnoty D_e při $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ podobné a při $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ mírně nižší (tj. cca $2(\pm 0,5) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Při iontové síle elektrolytu $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ byly hodnoty D_e ještě zhruba $3 \times$ nižší. Tento poznatek je podrobněji rozveden v článku (Glaus et al. 2007), kde je však použita vyšší objemová hmotnost montmorillonitu. Klesající D_e s rostoucí iontovou silou roztoku pozorovali také Savoye et al. (2015) na Callovo-Oxfordian Clay.

Z rovnice zavádějící povrchovou difúzi (resp. DTM model) vyplývá, že hodnoty D_e kationtů získané vyhodnocením s použitím DTM budou vyšší než D_e stanovené pro difúzi HTO, pokud předpokládáme stejné hodnoty efektivní porozity a geometrického faktoru. To je v souladu nejen s experimentálními poznatky získanými v tomto projektu, ale také s výsledky autorů mezinárodních studií a zpráv, např. (Glaus et al. 2017, Savoye et al. 2015). Jedná se o významný poznatek pro PA, protože tok kontaminantu v bentonitové bariéře po dlouhodobé interakci s podzemní vodou bude v ustáleném stavu a bude se řídit právě efektivním difúzním koeficientem. Zároveň se touto úpravou podařilo obejít se při interpretaci difúze kationtů v kompaktovaném bentonitu bez vysokých hodnot geometrického faktoru ($G_{\text{kat}} > G_{\text{HTO}}$), kterými bylo nutno ve standardním fickovském popisu pozorovaný jev „vysvětlovat“ a které nebyly v souladu s reálnými podmínkami v kompaktovaném bentonitu (Červinka et al. 2016a a 2019). Je také nutno podotknout, že hodnoty celkových efektivních difúzních koeficientů získané z TD experimentů modelem DTM jsou obdobné jako hodnoty získané ze stejných experimentů dříve, při vyhodnocování jenom z poklesu koncentrace ve vstupním reuervoáru a z průnikové křivky. To ukazuje na vhodnost zavedené metody vyhodnocení, protože ustálený tok kontaminantů přes inženýrskou bariéru je pro PA zásadním. Hodnoty D_a stanovené výše popsáním způsobem byly nižší než ty, které byly získány původním modelem. To vyplývá právě z vlivu nižší hodnoty G . Také K_d stanovená tímto způsobem byla vyšší než ta získaná při použití standardního fickovského modelu.

Na TD experimenty navazovaly aPS experimenty (s asymetrickým planárním zdrojem). Metodika aPS experimentů byla podrobně popsána ve zprávě Červinka et al. (2019). Pro aPS experimenty byl použit roztok SrCl_2 o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (C_0) značený ^{85}Sr . Nejprve byla testována metodika asymetrického plošného zdroje s pipetovaným objemem roztoku stroncia ($75 \mu\text{l}$) přímo na plochu vzorku nebo na filtrační papírek, přiložený na vzorek, na experimentech s bentonitem BaM lisovaným na $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ v obou pracovních elektrolytech. Tyto experimenty neposkytly statisticky významně odlišné D_a koeficienty při srovnávání experimentů s papírkem a bez něj, ale ani při srovnávání experimentů ve vápenatém a sodném elektrolytu (Červinka et al., 2019; Kočan 2019). Pro další aPS

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

experimenty byl vybrán postup s filtračním papírkem, vzhledem k tomu, že filtrační papírek zajišťuje rovnoměrné rozložení stopovače po celé ploše vzorku a tím splňuje podmínku plošného zdroje.

Experimenty na bentonitech BaM, Ca-BaM a Na-BaM lisovaných na $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a sycených příslušnými elektrolyty byly provedeny v časech 1, 3 a 5 dní pro ověření případného kinetického efektu, který by mohl být dán dvojitým transportním mechanismem Sr (difúze v pórech a mobilita vázané specíe, jejichž difúzní koeficienty se liší). Vyhodnocení těchto experimentů pomocí metody (M12R1A1) je shrnuto v Tab. 16. Získaná D_a z těchto „kinetických“ experimentů však byla srovnatelná. Nutno podotknout, že některé experimenty v celách o délce 10 mm trvající déle než 1 den vedly k migraci Sr na konec bločku, nebyly tedy splněny okrajové podmínky pro vyhodnocení pomocí analytického řešení. Po aplikaci linearizovaného analytického řešení (M12R1A1), při které je možné proložit pouze počáteční část profilu (oprávněnost tohoto přístupu k vyhodnocení byla ověřena v numerické studii), byly získány srovnatelné hodnoty D_a i pro tyto experimenty.

Tab. 16 Výsledky aPS experimentů stroncia vyhodnocených pomocí linearizovaného analytického řešení (M12R1A1); * značí přímo pipetovaný stopovač na vzorek.

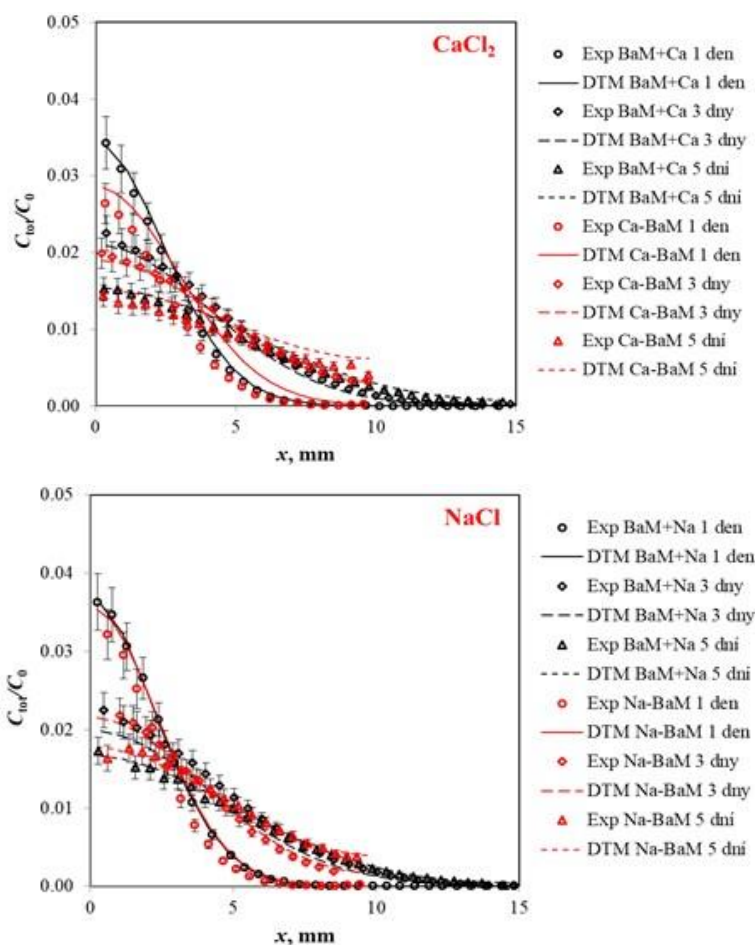
elektrolyt	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂			elektrolyt	0,1 mol·l ⁻¹ NaCl		
materiál	t, dny	ρ_d , kg·m ⁻³	$D_a \cdot 10^{11}$, m ² ·s ⁻¹	materiál	t, dny	ρ_d , kg·m ⁻³	$D_a \cdot 10^{11}$, m ² ·s ⁻¹
BaM*	1	1296	4,80 ± 0,54	BaM*	1	1296	3,60 ± 0,59
BaM	1	1297	2,39 ± 0,38	BaM	1	1300	2,82 ± 0,46
BaM	1	1379	2,90 ± 0,12	BaM	1	1453	2,69 ± 0,10
BaM	3	1352	2,90 ± 0,29	BaM	3	1381	2,69 ± 0,23
BaM	5	1396	2,97 ± 0,19	BaM	5	1378	2,50 ± 0,12
Ca-BaM	1	1392	3,83 ± 1,10	Na-BaM	1	1420	3,27 ± 1,05
Ca-BaM	3	1356	3,99 ± 0,45	Na-BaM	3	1411	2,43 ± 0,21
Ca-BaM	5	1367	3,95 ± 0,65	Na-BaM	5	1387	2,49 ± 0,91

Při vyhodnocení analytickým řešením výsledky aPS experimentů se Sr provedené v dominantně vápenatém a sodném prostředí kvalitativně i kvantitativně shodovaly. Hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů získané touto metodou byly několikanásobně vyšší, než jaké naznačují výsledky TD experimentů získané modelem DTM.

Proto byly aPS experimenty vyhodnoceny také modelem DTM (M13R2). Bylo dosaženo stejného nebo lepšího proložení modelové křivky experimentálními daty než při použití prostého analytického řešení. Experimentální data získaná metodou plošného zdroje proložená modelovými křivkami modelu duálního transportu jsou na Obr. 19. Tímto způsobem byly pro výše popsané experimenty získány hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů, které byly nižší než ty získané aplikací analytického řešení a byly lépe v souladu s hodnotami získanými z TD experimentů.

Hodnoty efektivních difúzních koeficientů z PS experimentů získané modelem duálního transportu byly nižší než ty odhadované z analytického řešení, které ovšem přímo poskytují


pouze hodnoty zdánlivého difúzního koeficientu. To je dáno zejména nižšími nalezenými hodnotami geometrických faktorů ($G_{\text{kat}} < G_{\text{HTO}}$). Při odhadu efektivního difúzního koeficientu z analytického řešení můžeme jít buď cestou zafixování hodnoty geometrického faktoru na hodnotě $G_{\text{kat}} = G_{\text{HTO}}$, pak získáme velmi nízkou hodnotu K_d ; nebo můžeme zafixovat hodnotu K_d , například na hodnotě odhadované ze sorpčního experimentu, pak získáme velmi vysokou hodnotu $G_{\text{kat}} > G_{\text{HTO}}$. Nízká hodnota K_d by mohla být opodstatněna vysokou iontovou silou bentonitové pórové vody, vysoká hodnota G se zase používá jako zástupný parametr povrchové difúze. Pravděpodobně se jedná spíše o nedostatečné pochopení transportu specií sorbujících se iontovou výměnou ve specifickém prostředí pórového prostoru jílových minerálů, kdy K_d -koncept implementovaný v transportní rovnici je příliš velkým zjednodušením celého problému.



Obr. 19 Koncentrační profily Sr získané na bentonitech BaM, Ca-BaM a Na-BaM o objemové hmotnosti $1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Experimentální data jsou proložena modelovými křivkami modelu DTM.

5.5 Difúze ⁸⁵Sr kompakovanými bentonity Ca-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹

Pro migrační experimenty stroncia byl využit izotop ⁸⁵Sr, dodaný v $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Alikvótní podíl pro daný experiment byl proto zneutralizován pomocí NaOH nebo Ca(OH)₂. Přibližná koncentrace stroncia byla v rozmezí $2 \cdot 10^{-11}$ do $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tab. 17 shrnuje výsledky PS experimentů na homoionních formách bentonitu BaM v ÚJV Řež. Hodnoty pro Ca-BaM jsou srovnatelné s hodnotami uvedenými v Tab. 16. Z těchto dat nelze pozorovat významný vliv

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

dominantního migračního kationtu na difúzní chování. Ze všech studovaných materiálů byly opět získány nejnižší D_a koeficienty pro Mg-formu. Obecně jsou získaná $D_a(\text{Sr})$ 4-5x menší než pro $D_a(\text{Na})$.

Tab. 17 Výsledky PS experimentů ^{85}Sr na homoionních formách bentonitu.

homoionní forma BaM	kapalná fáze	$\rho_d, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{11}, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Ca-	DW	1406 ± 22	3,21 ± 0,31
Ca-	0,033 mol·l ⁻¹ CaCl ₂	1396 ± 19	3,53 ± 0,17
K-	DW	1400 ± 17	2,64 ± 0,28
K-	0,1 mol·l ⁻¹ KCl	1336 ± 26	4,54 ± 0,28
Mg-	DW	1398 ± 19	2,46 ± 0,14
Mg-	0,033 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	1384 ± 16	2,78 ± 0,22

Podobně jako v případě sodíku, jsou hodnoty D_a srovnatelné pro obě studované iontové síly. Opět to nemůže být souhra náhod, že u všech materiálů je kompenzace součinu $G\cdot D_w$ na změnu iontové síly (ovlivňující retardaci) stejná. To ukazuje, že D_a koeficienty jsou tedy nevhodně pojmenované jako zjevné nebo zdánlivé. Namísto zjevných či zdánlivých difúzních koeficientů se spíše jedná o reálné difúzní koeficienty (tak je na koeficienty nahlíženo v konceptu Birgerssona (2017) užívající symbol D_c vyjadřující difuzivitu v jílu (*clay*)). Důvod užití D_c namísto D_p či D_a je odlišit rozdílný pohled na kompaktní nasycený bentonit jako na porézní systém o jednom typu pórů, a tedy jedním typem pórové vody (více v následující kapitole).


5.6 Migrace ^{133}Ba v bentonitech Na-BaM, K-BaM a Mg-BaM ¹

Pro migrační experimenty barya byl využit izotop ^{133}Ba , dodaný ve formě s 30 mg·l⁻¹ BaCl₂ v 3 g·l⁻¹ HCl. Alikvótní podíl pro daný experiment byl proto zneutralizován pomocí NaOH nebo Ca(OH)₂. Získané D_a koeficienty z PS experimentů, viz Tab. 18, byly pro studované materiály srovnatelné. Obecně jsou získaná $D_a(\text{Ba})$ 3-4x menší než pro $D_a(\text{Sr})$.

Tab. 18 Výsledky PS experimentů ^{133}Ba na homoionních formách bentonitu.

homoionní forma BaM	kapalná fáze	$\rho_d, \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{12}, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Na-	DW	1390 ± 16	9,18 ± 0,76
K-	DW	1401 ± 34	8,97 ± 0,74
Mg-	DW	1376 ± 17	8,9 ± 1,0
Mg-	0,033 mol·l ⁻¹ MgCl ₂	1374 ± 24	7,41 ± 0,62

Podobně jako u HTO, I, Na, Sr, ani pro Ba nebyl pozorován významný rozdíl v migračním chování v kompaktním bentonitu lišícím se dominantním kationtem v mezivrstvi ani lišícím se v iontové síle sytícího roztoku. Z této série dat lze vyvodit závěry, že uspořádání difúzní dráhy je srovnatelné pro Na- a Ca-dominující systém a je tedy pro všechny (konzervativní a interagující) stopovače stejné za obou studovaných iontových sil. Z toho plyne, že pro interagující stopovače se míra retardace výrazně nemění se změnou iontové síly sytícího

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

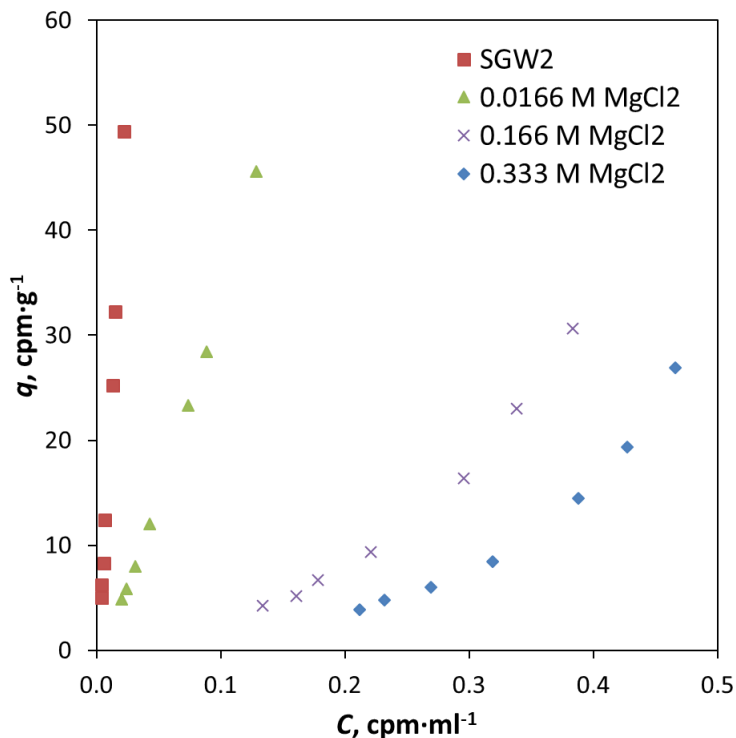
roztoku od demineralizované vody po $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Z toho, že nedošlo ke změně míry retardace, můžeme dovozovat, že složení pórové vody bentonitu není výrazně ovlivněno roztokem použitým k nasycení vzorku.

Nad rámec projektu jsme proto provedli sérii experimentů, které se snaží osvětlit rozdíly mezi výsledky sorpčních a difúzních experimentů a tím i vlastnosti pórové vody v kompaktovaném bentonitu. Jako zjednodušený systém výchozího bentonitu BaM byla vybrána homoionní forma Mg-BaM. Dle Eq. 12 v Birgersson (2017) byla odhadnuta koncentrace monovalentních kationtů m_{L} kompenzující negativní náboj montmorillonitu. Protože bentonitu BaM (nebo Mg-BaM formě) dominují bivalentní kationty, pak je m_{L} poloviční. Při uvažování $\text{CEC} = 65 \text{ meq}/100 \text{ g}$ odpovídá koncentrace bivalentních kationtů přibližně od 0,7 do $1,6 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro objemové hmotnosti od 1200 do $1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pórová voda kompaktovaného bentonitu má tedy výrazný přebytek kationtů, jedná se o neelektroneutrální roztok. Batch experimenty lze provádět pouze s elektroneutrálním roztokem. Byl proto zvolen MgCl_2 o různých koncentracích, aby byl pokryt interval odhadnutých salinit pórové vody, a voda SGW2, která byla používána pro experimenty za reálných podmínek HÚ (viz kap. 6). Tab. 19 shrnuje typ provedených experimentů, jejich výsledek a speciaci barya vypočtenou za studovaných iontových sil pomocí geochemického kódu PhreeqC.

Tab. 19 Studie vlivu iontové síly na migrační chování Ba – přehled a výsledky experimentů včetně geochemického modelování speciace s použitím databáze Thermochimie eDH při vstupní koncentraci Ba $1\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.

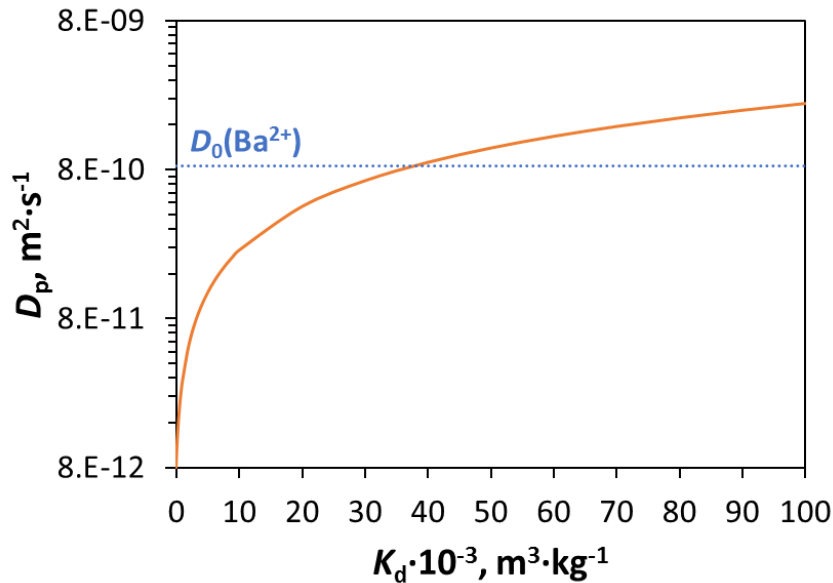
složení roztoku	iontová síla (PhreeqC), $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	procentuální zastoupení majoritních specií barya	experiment	výstup experimentu
DW	0	100 % Ba^{2+}	sPS	$\rho_d = 1376 \pm 13 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ $D_a = (8,9 \pm 1,0)\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
SGW2	0,0044	92,3 % Ba^{2+} 5,2 % $\text{Ba}(\text{SO}_4)^0$ 1,5 % $\text{Ba}(\text{HCO}_3)^+$	BE	$K_d = (2071 \pm 91)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
$0,0166 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ MgCl_2	0,049	98,2 % Ba^{2+} 1,8 % BaCl^+	BE	$K_d = (331 \pm 12)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
$0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ MgCl_2	0,097	97,4 % Ba^{2+} 2,9 % BaCl^+	aPS	$\rho_d = 1369 \pm 29 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ $D_a = (7,41 \pm 0,62)\cdot 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$0,166 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ MgCl_2	0,46	91,8 % Ba^{2+} 8,3 % BaCl^+	BE	$K_d = (37,5 \pm 2,5)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$
$0,333 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ MgCl_2	0,97	87,1 % Ba^{2+} 12,9 % BaCl^+	BE	$K_d = (22,8 \pm 1,8)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$

Z Tab. 19 je vidět, že s rostoucí koncentrací MgCl_2 jednak roste zastoupení BaCl^+ specie a také klesá distribuční koeficient. Získané rovnovážné izotermy, viz Obr. 20, se s rostoucí koncentrací MgCl_2 zakřivují, což přisuzujeme právě zvyšujícímu zastoupení BaCl^+ specie. V kompaktovaném bentonitu nepředpokládáme významné zastoupení této specie, protože koncentrace chloridů v pórové vodě jsou vždy nižší než v externím roztoku (Donnanova rovnováha). Výskyt této specie v kompaktovaném bentonitu by však bylo možné experimentálně dokázat, pokud by mobilita Ba^{2+} a BaCl^+ byla výrazně jiná, což by odrazilo ve tvaru koncentračního profilu z PS experimentu.



Obr. 20 Rozdělení ¹³³Ba mezi pevnou a kapalnou fází po 10 dnech interakce.

Pro srovnání výsledků batch a difúzních experimentů je nezbytné odvodit K_d z hodnoty D_a . Následující Obr. 21 ilustruje vývoj D_p na K_d pro stanovenou hodnotu $D_a = 8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a referenční difuzivitu při nekonečném zředění $D_0 = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro objemovou hmotnost (a porozitu) $1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (0,504), dle výchozího popisu difúze (kap. 3.1 a 3.2). Při $K_d = 0 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ je $R = 1$ a $D_p = D_a$. Při iontových silách, za kterých byly provedeny PS experimenty, lze v demineralizované vodě očekávat velmi vysokou hodnotu K_d a v prostředí $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2$ odhadujeme na základě výsledků BE experimentů hodnotu $250 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Při takto vysokých hodnotách K_d by jednak vycházel D_p větší než D_0 , viz Obr. 21, a tedy geometrické faktory by byly větší než 1, a jednak $G(\text{DW}) > G(0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MgCl}_2)$. Rozdílné geometrické faktory pro různé iontové síly nebyly porozorovány pro HTO ani jodid (odvozené z D_a koeficientů), není důvod se domnívat, že jsou rozdílné i pro kationtové stopovače. To opět ukazuje na nevhodný popis difúzních koeficientů a uvažování sorpce při difúzi.



Obr. 21 Vývoj difúzního koeficientu v pórech D_p na distribučním koeficientu K_d poskytujícím zdánlivý difúzní koeficient $D_a = 8 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro objemovou hmotnost $1400 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Další běžně používanou interpretací je výpočet K_d s využitím geometrických faktorů pro neutrální specii dle:

$$K_{d, \text{dif}} = \frac{\varepsilon \left(\frac{G_{\text{neutral}} \cdot D_w(\text{specie})}{D_a(\text{specie})} - 1 \right)}{\rho_d} \quad (5.1)$$


Za D_w se běžně dosazuje referenční difuzivita ve volné vodě D_0 , (studované specie, ale i pro neutrální specii, zde HTO – $2,44 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), což v kap. 3.2 naznačujeme jako nevhodný přístup, pak dostáváme:

$$K_{d, \text{dif}} = \frac{0,504 \cdot \left(\frac{0,143 \cdot 8,5 \cdot 10^{-12}}{8,0 \cdot 10^{-12}} - 1 \right)}{1400} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad (5.2)$$

Tento přístup vedl k nízké hodnotě $K_{d, \text{dif}}$. To může indikovat, že iontová síla pórové vody je skutečně vysoká, což je v souladu s východiskem přístupu Birgerssona (2017).

5.7 Migrace cesia v kompakovaných bentonitech BaM²

Tato kapitola shrnuje výsledky sorpčních a difúzních experimentů s cesiem provedených na KJCH. Metodika dávkových experimentů (doba kontaktu, poměr fází, rozsah studovaných koncentrací cesia) byla podrobně popsána v Červinka et al. (2016a). Závislost nasorbovaného množství q na koncentraci cesia v kapalně fázi byla lineární v demineralizované vodě a v prostředí pracovních elektrolytů NaCl a CaCl₂ byla popsána dvojitou Langmuirovou izotermou. Obecně největší sorpce cesia ve studovaných kapalných fázích byla v prostředí 0,033 mol·l⁻¹ CaCl₂. Duální sorpční mechanismus Cs byl dále modelován v programu Phreeqc 3 s databází Hatches NEA Version 20 s užitím iontové výměny na dvou sorpčních místech, a i s povrchovou komplexací (Baborová et al. 2018). Za selektivní koeficienty pro modelování byly voleny částečně i koeficienty stanovené výměnou Ca²⁺, K⁺ a Mg²⁺ za Na⁺ v sodné formě bentonitu BaM (Červinka et al. 2019).

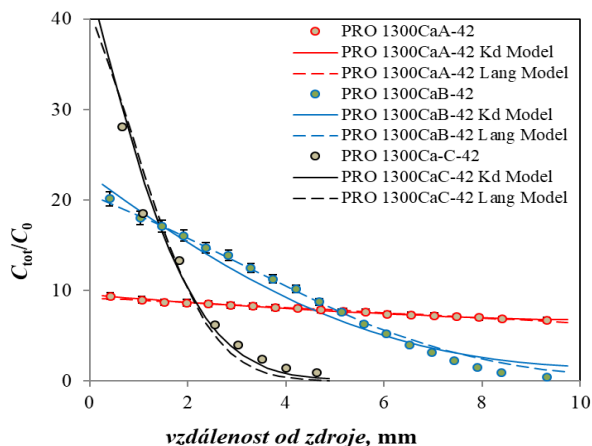
 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Jelikož byla pozorována nelinearita sorpce cesia, byla provedena modelovací studie s parametry blízcími se reálným TD experimentům uvažující lineární a Langmuirovou sorpční izotermu pomocí modelu DifNelin2 (M08R3A1) (Červinka et al. 2016a).

Metodika TD experimentů (doba experimentu, rozsah studovaných koncentrací cesia od 10^{-7} mol·l⁻¹ do 10^{-3} mol·l⁻¹ cesia) byla podrobně popsána ve zprávě (Červinka et al. 2019). Nejvýznamnější vliv na průběh difúze cesia měla počáteční koncentrace cesia a použitý elektrolyt. Čím nižší koncentrace cesia byla použita, tím relativně větší byla jeho zadrž ve vrstvě, což bylo patrné z koncentračních profilů po skončení TD experimentů. Obecně byla vyšší zadrž cesia v bentonitu při použití vápenatého elektrolytu (pomalejší průnik, strmější profily). Oba tyto výsledky byly v souladu s předpoklady pramenícími ze sorpčních experimentů (Červinka et al. 2019).

Tyto průnikové experimenty byly vyhodnocovány fitováním modelem difúzního experimentu v prostředí GoldSim (BGV4) při nastavení stejných parametrů filtrů jako v případě stroncia, ale s referenční difuzivitou cesia, tedy $D_{e,f} = 5,05 \cdot 10^{-11}$ m²·s⁻¹. Pomocí dvou- nebo tří-parametrické regrese byly hledány jednak K_d a G (lineární model sorpce) a jednak parametry K_L , q_{max} a G (Langmuirův model sorpce). Tří-parametrický model zohledňující nelinearitu sorpční izotermu byl označen jako vhodnější pro vyhodnocení těchto experimentů. Porovnání proložení modelových křivek s použitím sorpčního lineárního (K_d) modelu a nelineárního (Langmuirova) modelu experimentálními daty koncentračních profilů při třech celkových koncentracích cesia je ilustrováno na Obr. 22. Největší význam použití nelineárního sorpčního modelu byl při nižších koncentracích cesia, avšak oba modely považujeme za vhodné.

Podobně jako u popsaných nesouladů modelu a difúzního experimentu se stronciem, ani s použitím nelineární sorpční izotermu nebylo možné uspokojivě proložit modelem současně všechny tři datové výstupy TD experimentů s cesiem, zejména při nejvyšší studované koncentraci Cs, tedy 10^{-3} mol·l⁻¹. Největší soulad experimentálních a modelových dat byl u nejnižší studované koncentrace cesia, tedy 10^{-7} mol·l⁻¹, zřejmě z důvodu převládajícího sorpčního mechanismu cesia na minoritní specifická sorpční místa. To by naznačovalo, že pozorovaný jev urychlení toku kationtů ve vrstvě bentonitu je vázán na mechanismus iontové výměny na majoritních sorpčních místech, který převládá při vyšších koncentracích cesia (Červinka et al. 2019). Z tohoto důvodu byl na vyhodnocení experimentálních dat cesia také aplikován model duálního transportu (M11R2). Z výpočetních důvodů bylo zvoleno použití lineárního sorpčního modelu, fitovány byly tedy, obdobně jako v případě stroncia, tři parametry, jejichž hodnoty uvádí Tab. 20 (nejistoty nejsou uvedeny vzhledem k tomu, že se jednalo o jednotlivé experimenty).




Obr. 22 Porovnání proložení modelových křivek s použitím sorpčního lineárního (K_d) modelu (plné čáry) a nelineárního (Langmuirova) modelu (přerušované čáry) experimentálními daty koncentračních profilů Cs na bentonitu BaM syćeném $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ CaCl_2 při objemové hmotnosti $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a celkové koncentraci Cs (C_0) A: $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, B: $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, C: $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Doba trvání experimentů byla 42 dní.

Nalezené hodnoty distribučních koeficientů měly stoupající tendenci se snižující se koncentrací cesia a řádově odpovídaly hodnotám získaným ze sorpčních experimentů. Přesto však, podobně jak bylo popsáno u stroncia, nebyly rozdíly mezi těmito jíly takové, jak bylo na základě sorpčních experimentů očekáváno. Nalezené hodnoty geometrických faktorů cesia byly v obou elektrolytech obdobné, nebyla tedy, podobně jako u stroncia, zjištěna závislost geometrického faktoru na převládajícím kationtu v mezivrsteví.

Tab. 20 Hodnoty fitovaných parametrů v modelu duálního transportu pro jednotlivé TD experimenty cesia.

Elektrolyt	C_0 , $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$K_d\cdot 10^3$, $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	G, -	$D_s\cdot 10^{10}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$D_e\cdot 10^{10}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$D_a\cdot 10^{11}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
0,033 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ CaCl_2	10^{-3}	1289	38,1	0,04	8,45	6,37	0,90
	10^{-3}	1578	46,9	0,17	0,66	7,67	0,87
	10^{-5}	1286	64,2	0,28	0	3,25	0,39
	10^{-5}	1585	52,9	0,14	0	1,34	0,16
	10^{-7}	1286	63,3	0,03	0	0,36	0,04
	10^{-7}	1578	292,6	0,11	0	1,08	0,02
0,1 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaCl	10^{-3}	1286	69,4	0,01	12,95	2,52	0,19
	10^{-3}	1584	29,6	0,02	15,36	2,57	0,37
	10^{-5}	1286	77,6	0,34	0,11	7,20	0,66
	10^{-5}	1585	36,4	0,32	0	3,00	0,53
	10^{-7}	1281	984,4	0,01	1,62	1,39	0,01
	10^{-7}	1578	1058,8	0,01	3,80	0,32	0,01

Hodnoty D_e i D_a měly klesající tendenci s klesající koncentrací cesia a při nejnížší studované koncentraci, tj. $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, byly hodnoty obou difúzních koeficientů až o jeden řád nížší než při nejvyšší studované koncentraci, tj. $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Glaus et al. (2017) zjistili na Volclay syćeném roztokem $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ -, NaClO_4 o jeden řád vyšší D_e při studovaných objemových hmotnostech (tj. cca $1,0(\pm 0,2)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pro $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a $1,2(\pm 0,1)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ pro $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Jimi

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

zjištěné hodnoty D_a byly naopak vyšší, ale lze těžko srovnávat vzhledem k nejisté použité koncentraci Cs, která byla pravděpodobně v této práci stopová.

5.8 Zhodnocení použitých migračních metod ^{1,2}

V kap. 5 bylo řešeno experimentální studium difúze a sorpce vybraných radionuklidů na bentonitu pomocí metod popsaných v kap. 3.3. Sorpční, difúzní (TD, PS) a elektromigrační experimenty představují metodicky odlišné postupy. V batch experimentech je bentonit v dispergovaném stavu, zatímco při difúzních a EM experimentech je v kompaktovaném stavu.


Výsledky interakce ¹³³Ba na Mg-BaM za různých koncentrací pozadového experimentu (kap. 5.6) zejména ukázaly, že procesy v kompaktovaném a dispergovaném bentonitu nelze považovat z hlediska složení kapalná fáze za porovnatelné. To plyne i z výsledků BE a PS experimentů se stronciem (kap. 5.4 a 5.5), kdy v dispergovaném stavu byly stanoveny 3 – 5x vyšší distribuční koeficienty v sodném prostředí. V kompaktovaném stavu však byly ve vápenatém i sodném prostředí získány shodné hodnoty D_a (PS), odrážející stejnou míru retardace (dle výchozího popisu, kap. 3.2). Výsledky TD experimentů Sr a Cs také nepotvrdily takový rozdíl mezi těmito prostředími, jak bylo na základě sorpčních experimentů předpokládáno.

Na výsledcích migračních studií s ¹²⁵I (kap. 5.2) a ²²Na (kap. 5.3) bylo možné srovnat techniky PS a EM, které umožňují stanovit hodnotu jen jednoho z difúzních koeficientů charakterizující transport, D_a . Velkou výhodou obou metod je, že zde není rozhraní externí roztok-filtr-vzorek. Toto rozhraní se totiž ukázalo jako problematické při numerickém vyhodnocování TD experimentů s HTO, I, Na a Sr.


Testování formy plošného zdroje ve formě rovnoměrně napipetovaných kapek a nasyceným filtračním papírem ukázalo, že plošný zdroj ve formě filtračního papíru se nejeví jako vhodný při uspořádání sPS, zatímco při aPS uspořádání výsledky indikují, že filtrační papír významně neovlivňuje vyhodnocení D_a koeficientů. Při používání této metody je nutno brát v úvahu nehomogenitu porozity, která je pozorována u každého bentonitového vzorku v krajových zónách. Vlivem konstrukce cely či deformací filtrů může docházet k významnému zvýšení porozity v krajových zónách. Zájmová specie tak při nevhodně zvolené době difúze migruje pouze v krajové/ých zóně/ách (aPS/sPS) o jiné objemové hmotnosti, než je objemová hmotnost celého vzorku. PS experimenty poskytly menší experimentální nejistoty než EM experimenty. Jsou na provedení i vyhodnocení jednodušší, a proto se pro další navazující práce jeví jako vhodné.

EM experimenty mají v navazujících pracích také potenciál. Díky gradientu elektrického pole lze výrazně urychlit děje a studovat tak ovlivnění bentonitu v kontaktu s jinými bariérovými materiály, např. cementovými. Urychlení dějů pomocí elektromigrace Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} využili Tanaka et al. (2015, 2019) při studiu srážení kalcitu a sádrovce v kompaktovaném montmorillonitu.

Srovnání TD a PS experimentů umožnily experimenty s HTO, jodidem a stronciem. V zprávě Červinka et al. (2019) bylo názorně na několika příkladech demonstrováno, jak složité může být vypořádání se s filtry při vyhodnocování TD experimentů pomocí modelování v modulech M08R2 a M08R4. V případě jodidu, kde filtrační rozhraní hraje minoritní roli, byly stanoveny shodné D_a z obou metod. I v případě tritiové vody, kde vliv filtračního rozhraní byl významnější, byla nalezena dobrá shoda v hodnotách D_a (PS) a D_a (TD). U experimentů se stronciem byly hodnoty D_a v lepším souladu, pokud TD a PS experimenty byly vyhodnoceny

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		<i>SÚRAO TZ 420/2019</i>

shodným způsobem, tedy pomocí DTM modelu. Při vyhodnocení PS experimentů příslušným analytickým řešením (kap. 4.3.4) byly získány ~1,5x vyšší hodnoty D_a než při vyhodnocení pomocí DTM modelu.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

6 Difúzní a sorpční experimenty na rozhraních bariér HÚ^{1,2}

Systém inženýrských a přírodních bariér v rámci HÚ bude ve vzájemné interakci. Tyto interakce mohou ovlivnit transportní vlastnosti jednotlivých bariér, a tedy i migraci radionuklidů. S ohledem na rozbor chování kompaktovaného bentonitu v bariérovém systému úložiště byly na jednotlivých rozhraních identifikovány jednotlivé procesy (Červinka et al. 2015):

- **Rozhraní korozní produkty – bentonit**

Vlivem koroze kovového ukládacího obalového souboru (UOS) bude docházet ke vzniku korozních produktů (KP) poškozujícími jevy mechanickými, fyzikálními a chemickými, příp. korozním působením mikroorganismů. Korozní produkty mohou migrovat ve směru koncentračního gradientu do bentonitu a ovlivňovat jeho složení a vlastnosti, zejména sorpční kapacitu a difuzivitu bentonitu. Korozní produkty mohou také ovlivňovat redoxní chování radionuklidů, a tedy jejich mobilitu.


- **Rozhraní bentonit – cementové materiály**

Na transportní cestě od UOS do horninového prostředí budou i cementové materiály. V zátkách uzavírající chodby, kde budou UOS ukládány, bude použit cement, patrně tzv. *Low-pH Portland Cement* (LPC) jehož pH výluhu nebude přesahovat 11. Cementové materiály na bázi portlandského cementu budou pravděpodobně součástí kontejnerů pro uložení radioaktivních odpadů neuložitelných do úložišť nízkoaktivního a středně aktivního odpadu. (Vysoce) alkalické výluhy z cementových materiálů mohou zejména ovlivňovat mineralogické složení bentonitu a tím i jeho geotechnické a migrační vlastnosti.

- **Rozhraní bentonit – hornina**

S ohledem na koncept ukládání VJP a RAO v ČR je velmi pravděpodobné vybudování úložiště v granitoidních horninách. Při kontaktu s granitickou podzemní vodou se bude v kompaktovaném bentonitu vyvíjet pórová voda a měnit zastoupení vyměnitelných kationtů. V závislosti na různých faktorech může také docházet k mechanické a chemické erozi bentonitu a vzniku jílových koloidních částic.

Při studiu transportu radionuklidů rozhraním jsme se snažili získávat data pro bezpečnostní výpočet transportu radionuklidů z HÚ za podmínek blízkým v plánovaném úložišti v České republice. Jako kapalná fáze byly použity syntetické podzemní vody o složení, které se může vyskytovat v granitickém hostitelském prostředí budoucího HÚ (Červinka et al. 2016b). Složení vybraných granitických vod je shrnuto v Tab. 21. Chemické složení vody SGW-UOS je založeno na mediánu mělkých podzemních vod v Českém masivu (do hloubky 100 m). Voda SGW2 byla zvolena jako referenční podzemní voda, její složení vyplývá ze složení vody na lokalitě Bukov v hlouce okolo 600 m. Složení SGW3 odráží hlubší oběh vody v dole Rožná v hloubkách 1000-1200 m. Okrajově byly studovány interakce bentonitu s cementovými materiály, a to s využitím syntetických cementových vod.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Tab. 21 Složení granitických vod použitých při studiu difúzního transportu v kompaktovaném bentonitu BaM na rozhraních.

označení vody	pH	mg·l ⁻¹								typ
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
SGW-UOS	7,8	10,4	1,8	19,0	7,0	-	33,6	27,7	30,4	Ca-Cl
SGW2	8,2	16,5	2,1	37,3	8,3	-	3,5	21,9	168,7	Ca-HCO ₃
SGW3	9,4	89,4	0,7	1,3	0,1	9,9	18,7	10,5	163,5	Na-HCO ₃

Za srovnávací referenční experimenty k rozhraní bentonit – hornina a bentonit – cementové materiály byly využity TD a PS experimenty s HTO na bentonitu BaM nasyceného demineralizovanou vodou (viz kap. 5.1).

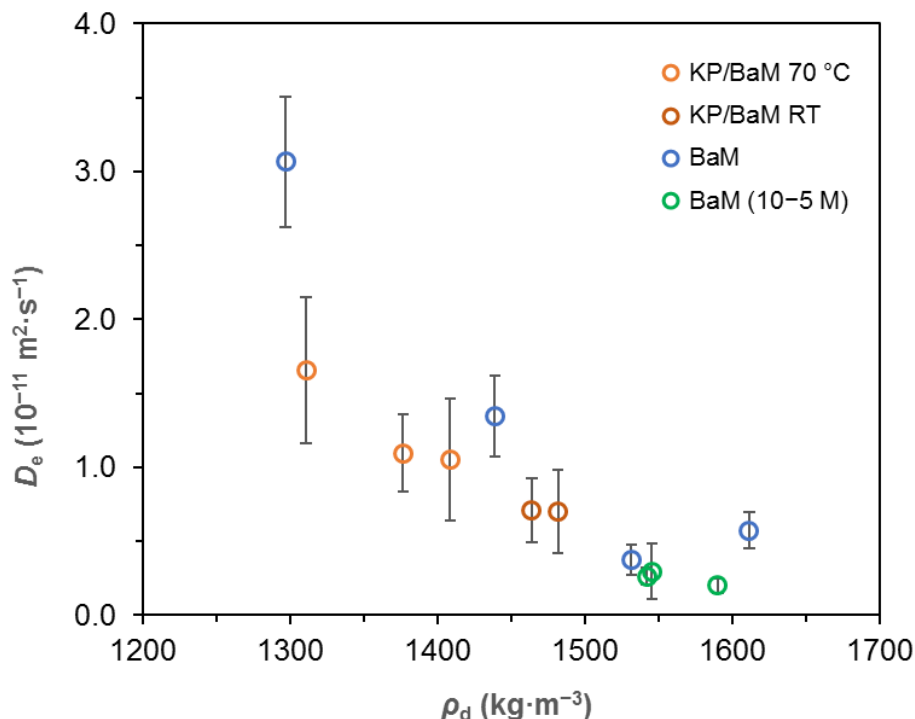
6.1 Rozhraní bentonit – korozní produkty ¹

Byly provedeny TD experimenty skrz rozhraní korozní produkty (KP) – bentonit v anaerobním boxu z důvodu zamezení oxidace Fe^{II}. Vzorky nasyceného kompaktovaného bentonitu s vrstvou KP byly získány z projektu UOS (*Výzkum a vývoj ukládacího obalového souboru pro hlubinné ukládání vyhořelého jaderného paliva do stádia realizace vzorků*) (Dobrev et al. 2015) či vlastními korozními experimenty s uhlíkovou ocelí. Část vzorků byla pro urychlení korozních procesů zahřívána na 70 °C. Korozní experimenty byly ukončeny po přibližně jednom roce, poté byly vzorky bentonitu s korozní vrstvou (ale již bez disku uhlíkové oceli) přetlačeny do difúzních cel, které byly následně připojeny k rezervoárům s vodou SGW-UOS. Vzorky, které se nepodařilo přetlačit do difúzních cel, protože podstatná část KP zůstala přilepena na ocelovém disku, byly využity pro sorpční experimenty a pro XRD analýzy. Vzniklá vrstva KP byla však velmi tenká a nehomogenní, byl proto problém ji dostatečně charakterizovat (tloušťka, porozita, složení apod.). Detailní postup experimentů byl popsán v předchozích zprávách (Červinka et al. 2015, 2016, 2019).

Uspořádání TD-VV-PRO experimentu bylo zvoleno tak, že zdrojový rezervoár byl na straně KP. Jako stopovač byl zvolen neaktivní jodid o koncentraci $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ve formě CaI₂. Koncentrace jodidu byla stanovována pomocí ICP-MS (Mestek et al. 2014). Aby bylo možné stanovit vliv přítomnosti KP v bentonitu na transportní chování jodidu, byla také provedena série TD-VV-PRO experimentů bez KP o různých objemových hmotnostech BaM vedených za aerobních podmínek. K některým experimentům byl přidán izotop ¹²⁵I a průběh experimentu byl monitorován radiometricky. Diskuze vlivu přítomnosti KP se také opírala o jodidové TD experimenty studovaných v oblasti rozhraní bentonit – hornina, provedených s nosičovou koncentrací CaI₂ $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Získaná experimentální data byla nejprve vyhodnocena pomocí metody M06R2 a následně pomocí M08R2 v programu GoldSim. Při vyhodnocování nebyl využit modul DifNelinV pro modelování difúzního transportu přes rozhraní dvou odlišných materiálů, protože nebylo možné charakterizovat velmi tenkou vrstvu korozních produktů (tloušťka vrstvy, porozita). Vliv přítomnosti korozních produktů byl tedy stanoven nepřímo přes změny parametrů popisující difúzi v daných vzorcích (s KP za teploty 70 °C a laboratorní teploty RT), viz Obr. 23. Byly nalezeny nižší hodnoty D_e jodidu v přítomnosti KP. Rozdíly s hodnotami D_e získanými na bentonitu bez KP byly tím výraznější, čím byla nižší objemová hmotnost bentonitu. Průnikové křivky a koncentrační profily byly současně fitovány při měnění parametrů ϵ_{eff} a G . Nebyl zjištěn významný rozdíl v hodnotách ϵ_{eff} pro bentonit s KP a bez KP. Rozdíl byl

pozorován v hodnotách G . Z těchto výsledků lze vyvozovat, že i přítomnost velmi tenké vrstvy KP (první desítky μm , odhad dle identických vzorků z projektu UOS (Dobrev et al. 2015)) má vliv na difúzní chování. Tímto způsobem vyhodnocení ovlivnila tenká vrstva KP transportní vlastnosti vzorku o celkové tloušťce cca 1 cm.



Obr. 23 Srovnání výsledků $D_e(t)$ z TD experimentů na bentonitu s a bez korozních produktů (KP) vyhodnocených pomocí modulu M08R2.

Dva vzorky, které se nepodařilo přetlačit z korozních do difúzních cel, byly použity pro stanovení sorpčních vlastností jodidu na bentonit s KP. Aniontové formy totiž mohou být zachyceny na bentonitu modifikovaným železnatými oxokationy v závislosti na pH (Wang et al. 2015). Veškerá manipulace se vzorky byla až do skončení sorpčních experimentů prováděna v anaerobních podmínkách. Našimi experimenty při $\text{pH} \sim 8$ nebyla stanovena pozorovatelná sorpce jodidu na bentonit s KP. Nižší hodnoty parametrů popisující difúzní transport tedy nelze přisoudit zachytu jodidu na KP. Vysvětlení zpomalení difúze jodidu vidíme v ucpávání pórového prostoru vysráženými fázemi, např. sideritem (FeCO_3) nebo kalcitem, resp. aragonit (CaCO_3). Tyto fáze byly mimo jiné identifikovány pomocí XRD na vrstvě bentonitu přiléhající ke kovovému disku (Červinka et al 2019).

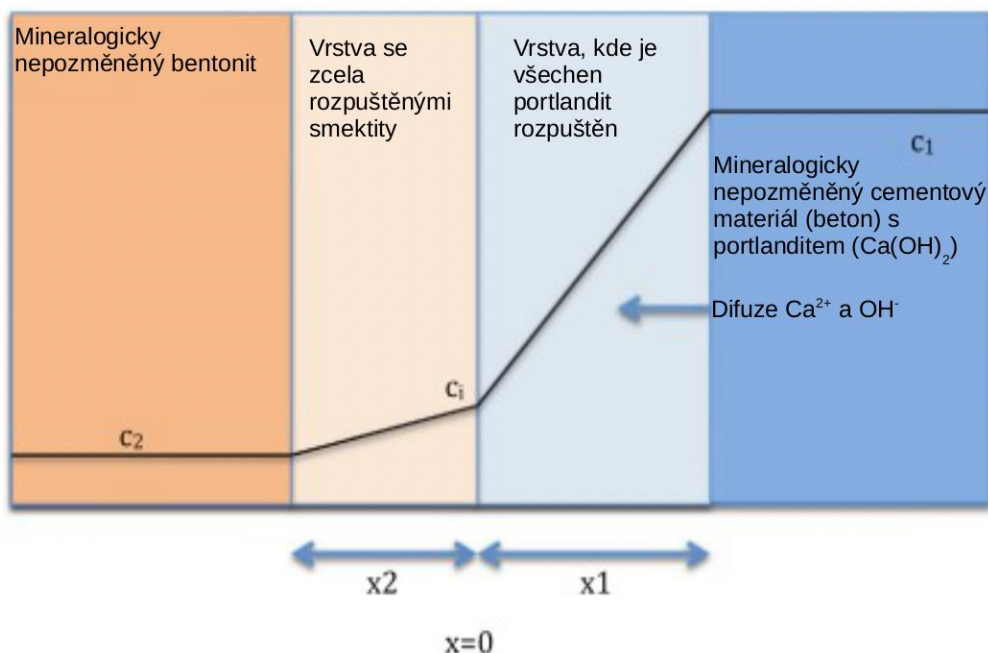
Stanovené snížení parametrů popisující difúzní transport v přítomnosti KP je v souladu s prací Idemitsu et al. 1998, ve které byla studována difúze Cs a Sr bez a v přítomnosti KP na bentonitu Kunigel V1 a Kunipia F. Srovnání s dalšími studiemi zabývajícími se vlivem přítomnosti KP není přímočaré, neboť pokles hodnot parametrů popisujících difúzní transport byl patrně způsoben změnou oxidačního stavu studovaného prvku (Tc - Vokál et al. 2008, Sawatsky a Oscarson (1991); Se – (Idemitsu et al. 2014; U - (Idemitsu et al. 1995)).

6.2 Rozhraní bentonit – cementové materiály ²

Nejlepší ochranou uložených vysoce aktivních odpadů je multibariérový systém, ve kterém budou významnou roli hrát oba typy materiálů – bentonit i cementové materiály. Do hlubinného

úložiště bude po jeho uzavření vnikat podzemní voda, jejíž složení se bude při interakci s materiály inženýrských bariér měnit a zároveň bude ovlivňovat jejich mechanické a tlumicí vlastnosti (Savage 1997, Ye et al. 2010). Při interakci podzemní vody s cementovými materiály bude vznikat vysoce alkalický roztok. Během degradace cementu se do podzemní vody budou uvolňovat ionty, především K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- , a bude vznikat roztok o pH 10 – 13,5 jehož výši bude určovat volba typu cementového materiálu a stav jeho chemické degradace. Tento alkalický roztok bude dále pronikat do kompaktovaného bentonitu, kde může působit rozpouštění montmorilonitu a celkovou degradaci tlumicí schopnosti bentonitu, čímž je ohrožena bezpečnost HÚ (Savage 1997, Sun et al. 2018).


Vzhledem k tomu, že oba materiály mají odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti, bude na rozhraní těchto materiálů docházet k chemickým procesům, které povedou ke změnám na obou stranách rozhraní. Tohle rozhraní můžeme rozdělit na dvě části, jednu patřící k bentonitu a druhou k cementu (Obr. 24) (Neretnieks 2014). V bentonitové bariéře bude docházet zejména k rozpouštění montmorilonitu a k iontové výměně iontů z pórové vody ovlivněné cementem za ionty původně obsazující mezivrstvi. V cementovém materiálu bude docházet ke strukturálním změnám díky rozpouštění rozpustných a postupně i méně rozpustných složek.



Obr. 24 Schéma rozhraní bentonit-cement (upraveno Neretnieks (2014)).

Látky obsažené v cementové nebo betonové pórové vodě mohou reagovat s bentonitem dvěma způsoby: OH^- anionty zvyšují pH a tím podmiňují vznik či rozpouštění minerálních fází; na druhé straně, přítomné kationty tvoří tyto minerální fáze. Kromě toho se přítomné ionty účastní také iontové výměny v mezivrstvi jílových minerálů (Savage et al. 2007).

Sun et al. (2018) zkoumali změnu bobtnacího tlaku kompaktovaného bentonitu v přítomnosti tří typů modelové pórové vody – jedné podzemní a dvou cementových. Bylo ukázáno, že pokles bobtnacího tlaku vlivem cementové vody byl dán díky rozpouštění montmorillonitu. Výsledky (Mon et al. 2019) ukázaly, že degradace betonu vede ke srážení sekundárních minerálů, snížení porozity bentonitu a ke vzniku jílových minerálů na rozhraní mezi betonem a bentonitem. Také autoři Fernández et al. (2010) potvrzují, že na rozhraní cementového materiálu a bentonitu (FEBEX) mohou vznikat zeolity, zjistili přítomnost brucitu a analcimu.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019


Přítomnost brucitu na rozhraní cement-bentonit byla potvrzena již dříve (Oscarson et al. 1997). Watson et al. (2009) zmiňují saponity, zejména chabazit při 25 °C, filipsit při 60 °C a merlionit při 90 °C.

Výsledky geochemického modelování jsou často rozporuplné (Berner et al. 2013, Bradbury a Bayense 2002; Fernández et al. 2006, 2010; Marty et al. 2015). Fernández et al. (2014) zmiňují, že ke změnám nedochází stejnoměrně, ale že nejrychlejší změny probíhají v prvních čtyřech měsících od počátku interakce a v průběhu času zpomalují. Nejvěrohodnější potvrzení tohoto výsledku přinesla studie Milodowski et al. (2016), kde se výzkumníci zabývali přírodním analogem rozhraní bentonit-cement, avšak zdrojem alkalického roztoku byla vulkanická hornina. Bylo pozorováno, že montmorilonit zůstane součástí bentonitu bez významných mineralogických změn i po více než sto letech.

Experimentální studium v této oblasti přineslo v rámci tohoto projektu řadu hodnotných informací, ale zároveň také otevřelo řadu otázek, které nebyly zodpovězeny. Jak se nám ukázalo i z rešerše, ani zahraniční autoři se neshodují např. na rozsahu mineralogických změn na rozhraní bentonit-cement. Intenzívně jsme se věnovali zejména interakci drceného cementového kamene ve směsi s bentonitem BaM se stronciem (Červinka et al. 2015 a 2016a), případné mineralogické změny bentonitu po dlouhodobém kontaktu s cementovým výluhem byly sledovány metodikami XRF, XRD a DTA.

V případě, že by vliv interakce bentonitu s cementovým materiálem byl minimální, při experimentu v míchaném reaktoru by se ukázalo, že sorpce na směsném materiálu s jeho obsahem lineárně klesá. Nicméně, vsádkové experimenty na směsných materiálech provedené v rámci tohoto projektu ukázaly (Červinka et al. 2015). spíše exponenciální pokles hodnoty K_d s rostoucím podílem cementu v pevné fázi (Ce/So , Ce označuje hmotnost cementového materiálu, So je celková hmotnost směsi drcený cement – bentonit BaM). Tyto výsledky byly konzistentní s výsledky získanými zahraničními autory (Abdel Rahman et al. 2007 a 2013, Fernández et al. 2014). Určitým problémem při měření sorpce stroncia byl přítom jeho přirozený obsah v cementovém materiálu, respektive jeho uvolnitelná frakce. V práci Drtinová et al. (2016) byla změřena koncentrace $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ve výluhu cementu CEM II při poměru fází $m/V = 0,2 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$. Z rozsáhlých kinetických studií sorpce stroncia na směsích bentonit-cement v prostředí „mladé“ cementové vody YCW-ACW (Wieland 2001) a referenční cementové vody RPCW2, která vznikla nasycením vody SGW2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Havlová et al. 2016), vyplynulo, že se K_d v průběhu času (délka experimentů byla až 120 dní) výrazně mění, a to zejména při nízkém poměru Ce/So . Při poměru Ce/So 0,5 a poměru fází $0,13 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ byly hodnoty K_d po 3 dnech trvání experimentu $20,2 \pm 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, zatímco po 127 dnech to bylo $323,2 \pm 28,2 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Červinka et al. 2019).

V rámci tohoto projektu bylo provedeno několik difúzních experimentů přes tzv. skládané vrstvy, kde vzorek cementového materiálu (pasty, kamene, drceného kamene nebo betonu) byl přiložen k bentonitu nalisovanému v běžně používané difúzní cele. V průběžných zprávách za tento projekt byly publikovány výsledky průnikových difúzních experimentů s HTO a s ^{125}I , které byly zároveň součástí diplomové práce Rosendorfa (2016). Difúzní koeficienty získané v prostředí „vyvinuté“ cementové vody ECW (Fernández et al. 2009) byly vyšší v porovnání s těmi získanými v prostředí SGW-UOS. Zjištěná rychlejší difúze HTO i ^{125}I v prostředí cementové vody než v prostředí granitické vody je konzistentní s výsledky na MX-80 (Melkior et al. 2004). Za účelem zjištění ovlivnění bentonitu cementovou vodou byly po ukončení difúzních experimentů s HTO odebrány vzorky nařezaných plátek kompaktovaného bentonitu a byla změřena jejich CEC a zastoupení kationtů. Bylo zjištěno výrazné snížení CEC

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019


na rozhraní bentonitu s cementovým materiálem v porovnání se středem bentonitového bločku a byly také zjištěny změny v zastoupení monovalentních kationtů. Významné mineralogické změny pozorovány nebyly. Výsledky difúzních experimentů HTO na rozhraní kompaktovaného bentonitu a cementového kamene byly publikovány v roce 2018 (Rosendorf et al. 2018). Článek popisuje metodiku a vyhodnocení průnikových experimentů, které byly provedeny jak na skládaných vrstvách, tak na samostatných materiálech. Byla prokázána proveditelnost tohoto typu experimentu, dobrá shoda získaných difúzních parametrů z jednoduchého a kombinovaného systému a v neposlední řadě byla ověřena metoda vyhodnocení průnikového difúzního experimentu přes skládané vrstvy porézních materiálů pomocí připraveného modulu DifNelinV (M08R4). TD experimenty s interagujícím značkovačem, tj. stronciem, ve kterých byl použit drcený cementový kámen, byly provedeny v rámci bakalářské práce Patočky (2017). Podobně jako v předchozím případě byl koncentrační profil v cementové části šikmější než v bentonitové části a jeho výška byla nižší, což koresponduje s nižším distribučním koeficientem stroncia na cementu změřeným v BE experimentu. Při těchto experimentech však vzhledem k metodě lisování práškového cementu na práškový bentonit nebyl uvnitř cementové části homogenní profil porozity a z tohoto důvodu nemohly být tyto experimenty zcela adekvátně vyhodnoceny.

6.3 Rozhraní bentonit – hornina ^{1,2}

Rozhraní bentonit-hornina bylo simulováno jako styk bentonitu a podzemní vody, která může významně ovlivnit jeho chemismus (změna složení bentonitové pórové vody, změna v obsazení hlavních kationtů na výměnných místech jílových minerálů). Tato oblast navazovala na migrační experimenty na homoionních jílech (kap. 5) s výchozím předpokladem, že díky kationtové výměně mezi bentonitem a podzemní vodou dojde ke změně zastoupení vyměnitelných kationtů a tím k ovlivnění transportních vlastností bentonitu (Ca- vs. Na-forma).

Ovlivnění transportních vlastností bentonitu hostitelskou horninou bylo na ÚJV studováno pomocí TD experimentů s HTO a jodidem (kap. 6.3.1). Byla zvolena objemová hmotnost $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Před zahájením TD experimentů byl bentonit sycen a ekvilibrován s třemi syntetickými podzemními vodami SGW-UOS, SGW2 a SGW3 (viz Tab. 21) po dobu šesti týdnů. Během této ekvilibrační fáze byl monitorován vývoj chemismu. Detailní postup vedení TD experimentů byl popsán ve zprávě (Červinka et al. 2016a). Nezávisle na použité vodě (podzemní či demineralizované) se do rezervoárů loužil sodík a draslík. Docházelo k výraznějšímu úbytku vápníku v rezervoárech při použití SGW2 oproti SGW-UOS. Pouze při použití SGW3 docházelo ke zvyšování koncentrace hořčíku v rezervoárech. Tyto pozorované trendy odráží rozpouštění rozpustných přídavných minerálů a kationtově-výměnné reakce v bentonitu. Po TD experimentech, trvajících dva týdny, byl bentonit charakterizován pomocí stanovení CEC a zastoupení vyměnitelných kationtů za použití Cu(II)-trienu. Za celkovou dobu osmi týdnů kontaktu s podzemními vodami nedošlo k zásadním změnám v zastoupení vyměnitelných kationtů (Červinka et al. 2016a).

V rámci prodloužení a navýšení projektu (Dodatek 1) byly experimentální práce rozšířeny o migrační experimenty s bentonitem nasyceným referenční vodou SGW2. Na obou pracovištích bylo studováno migrační chování kationtových forem (Sr a Cs na KJCH; Sr, Ba a Ra v ÚJV).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

6.3.1 Shrnutí výsledků s HTO a jodidem ¹

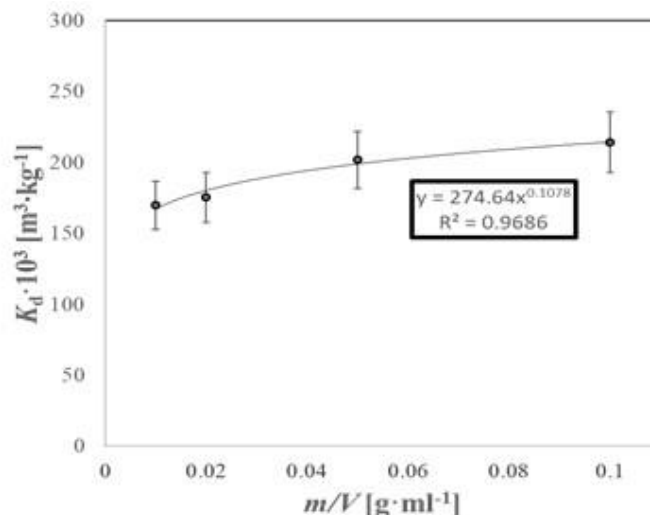
K výše popsaným TD experimentům s předchozí ekvilibrační fází bylo doplněno několik difúzních experimentů s HTO v prostředí podzemní vody SGW-UOS (TD; Rosendorf et al. 2018) a v SGW2 (sPS). Nebyl pozorován významný rozdíl z difúzním chování HTO v bentonitu BaM nasyceným rozdílnými podzemními vodami. Výsledky všech provedených experimentů na bentonitu BaM v prostředí demineralizované vody a podzemních vod byly proloženy lineární závislostí: $D_a = -1,16 \cdot 10^{-12} \cdot \rho_d + 2,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Tato závislost byla dále využita při interpretacích difúzních experimentů Sr, Ba a Ra (viz kap. 6.3.4).

Stejným postupem přípravy vzorku ekvilibrací s podzemní vodou byly provedeny i TD experimenty s ¹²⁵I. Protože za stanovenou dobu nedošlo k ustálenému stavu, byly tyto experimenty vyhodnocovány pomocí modulu M08R2. Nebyly zjištěny významné změny v hodnotách D_a v podzemních vodách SGW2, SGW3 a SGW-UOS. Hodnoty ε_{eff} v prostředí podzemní vody SGW3 byly nižší (0,018) než v SGW2 a SGW-UOS (0,024). Tento jev je v souladu s výsledky difúzních experimentů jodidu na homoionních bentonitech, kdy hodnota ε_{eff} byla nižší v sodném než ve vápenatém prostředí (Červinka et al. 2019).

6.3.2 Migrace ⁸⁵Sr v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ²

Sorpční experimenty v prostředí syntetické granitické vody SGW2 navazovaly na dříve provedené experimenty v jednoduchých elektrolytech (viz kap. 5.4 nebo detailněji v Červinka et al. (2015 a 2016a)). Použití syntetické granitické vody přineslo zkomplikování systému, jednak ve smyslu přítomnosti většího počtu iontů oproti jednoduchému elektrolytu a jednak ve smyslu nižší iontové síly oproti jednoduchému elektrolytu o relativně vysoké iontové síle (iontová síla SGW2 je přibližně 20× nižší než u použitých jednoduchých elektrolytů). Metodika a výsledky dávkových experimentů (doba kontaktu, poměr fází, rozsah studovaných koncentrací stroncia) byla podrobně popsána v Červinka et al. (2019).

Během šesti týdnů interakce byly pozorovány změny v nasorbovaném množství Sr, které byly příkládány ustavující se rovnováze mezi bentonitem s vysokým obsahem vyměnitelných kationtů a v bentonitu přítomných rozpustných složek s roztokem o nízké iontové síle. Experimentální závislosti rovnovážného q na C byly prokládány lineární i Freundlichovou izotermou. I když Freundlichova izoterma v některých případech popisovala experimentální data lépe než lineární model, oba modely lze pro popis sorpce Sr na bentonit BaM v prostředí SGW2 považovat za vhodné. Byl získán distribuční koeficient $K_d = (190,1 \pm 2,8) \cdot 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ což je zhruba 5 – 20× větší než v případě iontové síly $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tab. 13). Experimentální závislosti K_d na poměru fází m/V byla proložena mocninnou funkcí pro potřeby použití $K_d(\text{BE})$ pro modelování difúze kompaktovaným bentonitem, viz Obr. 25. Narozdíl od sorpčního chování v jednoduchých elektrolytech, zde distribuční koeficient rostl s rostoucím poměrem m/V . Podobně jako v kap. 5.4, byly odhadnuty hodnoty K_d , viz Tab. 22.



Obr. 25 Experimentální výsledky závislosti distribučních koeficientů stroncia na poměru pevné ke kapalné fázi v prostředí SGW2.

Tab. 22 Odhady distribučních koeficientů $K_d \cdot 10^3$ (m³·kg⁻¹) pro různé objemové hmotnosti bentonitu BaM v SGW2.

ρ_d , kg·m ⁻³	m/V , g·ml ⁻¹	BaM + SGW2
1300	2,34	301,0
1400	2,68	305,5
1500	3,07	310,0
1600	3,52	314,6

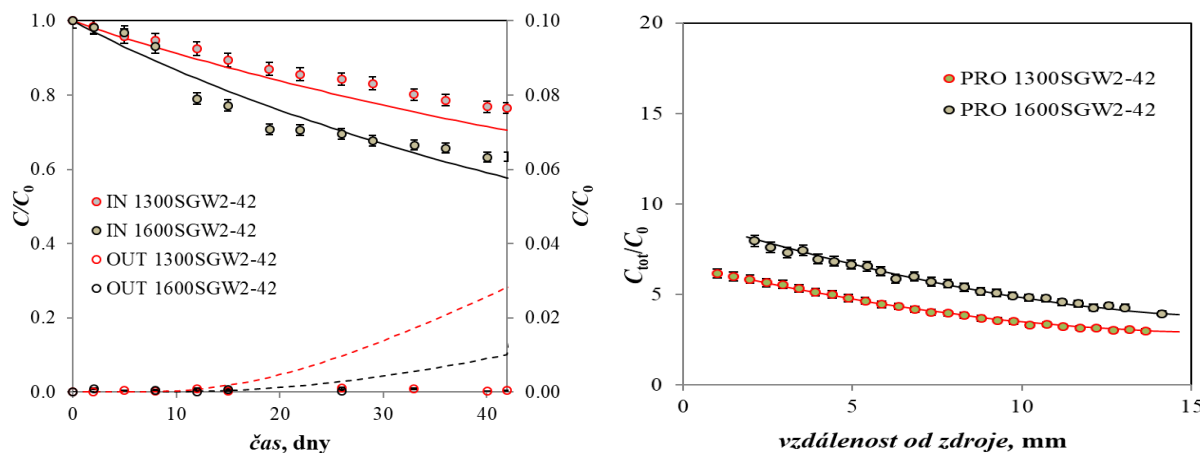
Na sorpční studie navazovaly difúzní experimenty – TD a PS. Metodika TD a aPS experimentů byla shodná jako v kap. 5.4. Byla použita koncentrace Sr nosiče 10⁻⁵ mol·l⁻¹. PS experimenty byly provedeny při třech dobách trvání experimentu, 1, 2 a 5 dní. Různé délky trvání experimentu byly zvoleny proto, aby byl odhalen případný kinetický efekt, který byl pozorován v sorpčních experimentech. Nebyly však stanoveny významně odlišné D_a koeficienty u experimentů vedených po různě dlouhou dobu (stejně jako u experimentů v prostředí jednoduchých elektrolytů, viz kap. 5.4). Z toho lze usuzovat, že kinetický efekt se při difúzi kationtů neprojevuje. Byly získány zdánlivé difúzní koeficienty pomocí linearizované formy analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (M12R1A1) $D_a = (2,57 \pm 0,42) \cdot 10^{-11}$ m²·s⁻¹ pro $\rho_d = 1275 \pm 38$ kg·m⁻³ a $D_a = (2,08 \pm 0,25) \cdot 10^{-11}$ m²·s⁻¹ pro $\rho_d = 1609 \pm 6$ kg·m⁻³. Kvalitativně i kvantitativně při vyhodnocení analytickým řešením difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky se výsledky PS experimentů se Sr provedené v různých elektrolytech (CaCl₂, NaCl, SGW2) na bentonitu BaM shodují.

Tyto hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů jsou však zhruba o jeden řád vyšší, než jaké naznačují výsledky TD experimentů získané modelem duálního transportu (DTM – M13R2). Průnikové experimenty byly provedeny pro objemové hmotnosti 1300 a 1600 kg·m⁻³ a dvě doby kontaktu, 42 a 104 dní, avšak ani za tuto dobu nedošlo k průniku stopovače do cílového rezervoáru. To naznačuje, že hodnota D_a by měla být relativně velmi nízká, aby reflektovala pomalý průnik přes vrstvu kompaktovaného bentonitu, a to i přesto, že tvar koncentračního profilu tomuto neodpovídá (tento rozpor byl diskutován již dříve), viz Obr. 26. Proto byl na oba typy experimentů aplikován model duálního transportu, kterým byly získány relativně

konzistentní hodnoty D_a a D_e , které shrnuje Tab. 23. Nízké hodnoty D_a reflektují vysoké nalezené hodnoty distribučních koeficientů a odpovídají pomalému průniku stopovače do cílového rezervoáru. Hodnoty geometrických faktorů byly srovnatelné s hodnotami nalezenými pro difúzi stroncia v jednoduchých elektrolytech. Vyšší hodnoty D_e oproti těm získaným v prostředí jednoduchých elektrolytů však reflektují vysoké nalezené hodnoty D_s , zjištěné víceparametrickým fitováním.


Tab. 23 Průměrné hodnoty fitovaných parametrů v modelu duálního transportu pro difúzní experimenty stroncia na bentonitu BaM syćeném SGW2.

ρ_d , kg·m ⁻³	Metoda	$K_d \cdot 10^3$, m ³ ·kg ⁻¹	G, -	$D_s \cdot 10^{10}$, m ² ·s ⁻¹	$D_e \cdot 10^{10}$, m ² ·s ⁻¹	$D_a \cdot 10^{11}$, m ² ·s ⁻¹
1275 ± 38	aPS	197,2 ± 65,3	0,07 ± 0,01	4,27 ± 9,66	9,66 ± 1,35	0,30 ± 0,12
1303 ± 11	TD-VV-PRO	42,1 ± 11,1	0,04 ± 0,02	10,58 ± 1,08	5,32 ± 2,16	0,63 ± 0,10
1609 ± 6	aPS	481,2 ± 29,7	0,05 ± 0,02	6,19 ± 3,02	4,28 ± 1,90	0,12 ± 0,04
1611 ± 23	TD-VV-PRO	33,6 ± 0,6	0,06 ± 0,04	9,72 ± 6,35	4,92 ± 3,26	0,67 ± 0,44



Obr. 26 Příklad výsledku fitování modelových křivek modelu duálního transportu na dva difúzní experimenty stroncia přes bentonit BaM kompakovaný na 1300 a 1600 kg·m⁻³ v prostředí vody SGW2, které trvaly 42 dny.

Největší variabilitu mezi oběma typy experimentů představovala hodnota K_d , která při vyhodnocení aPS experimentů DTM modelem vycházela vyšší než při vyhodnocení TD experimentů, ale byla lépe srovnatelná s výsledky BE experimentů. Naopak D_s z aPS experimentů vycházela nižší než z TD experimentů. Je třeba znovu zdůraznit, že TD experimenty poskytují komplexnější informaci o difúzním transportu než PS experimenty, protože poskytují tři sady experimentálních dat, které je třeba proložit modelovými křivkami s nevhodnější kombinací fitovaných parametrů. Výsledky fitování tří parametrů na jedinou sadu dat získanou z PS experimentu jsou spíše orientačního charakteru, protože ke stejnému tvaru křivky a ke stejné hodnotě D_a mohou vést jejich různé kombinace. A jak bylo poznamenáno již v kap. 5.4, je také třeba brát v potaz obecně velkou neurčitost parametrů

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

získaných z vyhodnocení difúzních experimentů, která je dána jednak heterogenitou výchozího bentonitu, experimentální neurčitostí a nejistotou pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu.

Hodnoty D_e stroncia získané průnikovou metodou přes bentonit BaM sycený SGW2 při objemové hmotnosti $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ byly přibližně o 15 % vyšší a při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ přibližně o 50 % vyšší, než ty získané při použití jednoduchých elektrolytů o zhruba 20× vyšší iontové síle. Tyto hodnoty byly také mírně vyšší než ty, které získali Glaus et al. (2017) na Volclay, který byl v této práci sycen roztoky s vyšší iontovou silou, což je ve shodě s uvedeným poklesem D_e s rostoucí iontovou silou. Získané hodnoty D_e byly o více než jeden řád vyšší než ty, které byly získány v projektu MPO-TIP (Gondolli et al. 2013), kde byla pro vyhodnocení difúzních experimentů přes bentonity B75 a S65 použita metoda *time-lag*, která není pro vyhodnocení experimentů s kationty vhodná.

6.3.3 Migrace ^{85}Sr v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ¹


Migrace ^{85}Sr byla v ÚJV studována pomocí BE a PS experimentů. Protože sycením kompaktovaného bentonitu kapalnou fází (pro difúzní experimenty) vede k rozpouštění přídavných minerálů a kationtovýměnným reakcím, byl pro sorpční experimenty použit vedle výchozího **surového** bentonitu BaM i materiál získaný po TD experimentech s HTO. Tento bentonit BaM, který byl v kontaktu s SGW2 vodou po dobu 2 měsíců, označujeme v následujícím textu jako **ekvilibrovaný**. Ekvilibrovaný bentonit, oproti surovému bentonitu, považujeme za bližší podmínkám a stavu v paralelních difúzních experimentech. Z rozdílů v sorpčním chování mezi těmito materiály lze pak vyvozovat, zda na záchyt sledovaného stopovače má vliv přítomnost jiných aniontů a kationtů, resp. jiné zastoupení specií stroncia.

Ze sorpčních experimentů, vedených metodou různého poměru pevné ke kapalně fázi m/V od 20 do $200 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ po dobu 10 dnů, byly získány rovnovážné distribuční koeficienty $(360 \pm 9)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ pro surový BaM a $(352 \pm 14)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ pro ekvilibrovaný BaM. Z výsledků je patrné, že není významný rozdíl v sorpčním chování Sr, tedy že jeho sorpce pravděpodobně výrazně nezáleží na koncentracích jiných iontů. Stejným postupem vyhodnocení aplikovaných na data KJCH (kap. 6.3.2) byla získaná hodnota $K_d(\text{Sr})$ po 42 dnech kontaktu při koncentraci $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $(296 \pm 5)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ a při koncentraci $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ $(301 \pm 15)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$. Po 7 dnech interakce při koncentraci Sr $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ to bylo $(325 \pm 6)\cdot 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$.

Vzorky bentonitu BaM o průměru i délce 20 mm kompaktovaného na objemovou hmotnost $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ byly vloženy do exsikátoru a zality vodou SGW2. Za nízkého tlaku zde byly ponechány měsíc, přičemž voda byla měněna za čertsvou každý týden. Celkem byly provedeny tři PS experimenty. Podmínky a výsledky PS experimentů jsou shrnuty v Tab. 24. I přestože u experimentu trvajících 7 dní došlo k difúzi ^{85}Sr až na konce bločků a analytické řešení (rov. 4.8) by nemělo být použito, poskytuje srovnatelné výsledky jako u experimentů trvajících kratší dobu.

Tab. 24 Shrnutí podmínek a výsledků PS experimentů s ^{85}Sr na bentonitu BaM v prostředí SGW2.

uspořádání PS experimentu	délka experimentu, dny	$\rho_d, \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{11}, \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
sPS	7	1549 ± 28	$2,54 \pm 0,31$
sPS	3	1563 ± 23	$2,45 \pm 0,10$
aPS	2	1537 ± 33	$2,66 \pm 0,11$

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Při srovnání výsledků obou pracovišť vyhodnocených postupy založenými na analytickém řešení lze vidět shodu.

6.3.4 Migrace ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra v bentonitu BaM v prostředí SGW2 ¹

Vzhledem k poločasů přeměny štěpného produktu ^{90}Sr je důležitou součástí vyhořelého jaderného paliva po dobu prvních 100 roků. Přesto je stroncium nejčastěji studovaným dvoumocným kationtem v migračních experimentech na bariérových materiálech pro posuzování dlouhodobé bezpečnosti HÚ. Je to proto, že stroncium je považováno za chemický analog radia ^{226}Ra , které hraje významnou roli v dlouhodobém vývoji HÚ. Patrně kvůli náročné práci s ^{226}Ra (práce v boxech kvůli plynnému přeměnovému produktu ^{222}Rn , obtížnější stanovení ^{226}Ra – korekce na množství uranu, dlouhé dosažení rovnováhy) existuje velmi málo dat o migračním chování radia v bariérových materiálech HÚ. V posledních letech se však začínají objevovat příspěvky zabývající se migrací radia (Missana et al. 2017, Brandt et al. 2019).

KJCH FJFI disponuje izotopem ^{223}Ra (α , 11,4 d) (Kukleva et al. 2015), který se připravuje z $^{227}\text{Ac}/^{223}\text{Ra}$ generátoru. Proto bylo navrženo se v rámci experimentálního programu zaměřit na zhodnocení využívání analogů Sr, Ba a Ra, o které se opírá například hodnocení bezpečnosti v Kanadě (Vilks a Yang 2018). Stanovení transportních vlastností Sr, Ba a Ra a jejich porovnání s cílem ověřit platnosti používání Ba či Sr jako analogu k Ra bylo provedeno pomocí BE a PS experimentů. BE experimenty byly provedeny stejným postupem popsaným při sorpci ^{85}Sr (kap. 6.3.3). Tato studie se také opírala o výstupy geochemického modelování speciace v prostředí použité SGW2 vody a výluhů z bentonitu BaM s využitím PhreeqC a databáze Thermochimie eDH. Tab. 25 shrnuje procentuální zastoupení jednotlivých specií studovaných kationtů o vstupní koncentraci $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, další vstupní koncentrace ($1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1 \cdot 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) byly také modelovány (Pecková 2019).

Tab. 25 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra v SGW2 při vstupní koncentraci studovaného kationtu $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Sr^{2+}	SrSO_4^0	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)^+$	SrCO_3^0
94,9	1,3	2,9	0,9
Ba^{2+}	BaSO_4^0	$\text{Ba}(\text{HCO}_3)^+$	BaCO_3^0
94,3	3,1	1,8	0,7
Ra^{2+}	RaSO_4^0	$\text{Ra}(\text{HCO}_3)^+$	RaCO_3^0
95,2	3,6	0,8	0,4

Výsledky modelování ukazují, že kationty se v SGW2 vyskytují z cca 95 % ve formě dvojmocného kationtu. Zbytek tvořily hydrogenuhličitanové a síranové komplexy. Je ale evidentní, že při sorpčních experimentech vedených metodou různých poměrů pevné ke kapalné fázi není v kapalné fázi pouze SGW2. Interakcí bentonitu s kapalnou fází se jednak rozpouštějí rozpustné fáze bentonitu (i jeho nečistoty) a zároveň dochází k výměně kationtů mezi SGW2 vodou a vodou v mezivrstvi smektitu. Byly proto provedeny loužící experimenty bentonitu BaM (surového i ekvilibrovaného) za shodných poměrů pevné ke kapalné fázi m/V od 20 do $200 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ po dobu měsíce (tzn. BE bez přídavku studovaného kationtu).

S rostoucím m/V byly stanoveny větší koncentrace vybraných kationtů (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) a aniontů (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , F^- , NO_3^-) v surovém bentonitu oproti ekvilibrovanému. Pecková (2019) detailně rozebírá výsledky těchto experimentů a srovnává s výluhy do demineralizované vody (Červinka a Gondolli 2015). Rozdílné chování při loužení surového a ekvilibrovaného bentonitu BaM se projevilo ve výsledcích sorpčních experimentů studovaných kationtů, viz Tab. 26. Na rozdíl od stroncia byl stanoven významný rozdíl v distribučních koeficientech barya a radia pro surový a ekvilibrovaný bentonit. Proto bylo provedeno další geochemické modelování speciace, a to se zohledněním složení kapalně fáze v kontaktu s bentonitem za různých poměrů m/V zjištěné loužícími experimenty. S rostoucím m/V klesalo zastoupení dvoumocných kationtů a narůstaly komplexové formy, viz Tab. 26. I když docházelo ke změnám koncentrací všech sledovaných specií, vliv na speciaci všech kationtů měly změny v koncentracích síranů a hydrogenuhličitanů. Z Tab. 27 je vidět, že na změny chemismu více reagují Ba a Ra tvorbou zejména síranových komplexů, což může vést k rozdílné hodnotě K_d pro Ba a Ra. Větší citlivost vůči síranům má radium. Stroncium, nadruhé straně, tvoří převážně hydrogenuhličitanové komplexy.

Tab. 26 Shrnutí získaných distribučních koeficientů studovaných kationtů na bentonitu BaM surovém a ekvilibrovaném.

studovaný kationt	$K_d \cdot 10^{-3}, \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	
	surový	ekvilibrovaný
^{85}Sr	360 ± 9	352 ± 14
^{133}Ba	1265 ± 17	701 ± 132
^{223}Ra	4214 ± 123	1692 ± 156

Tab. 27 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra ve výlužích bentonitu do SGW2 za třech poměrů fází m/V při vstupní koncentraci studovaného kationtu $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

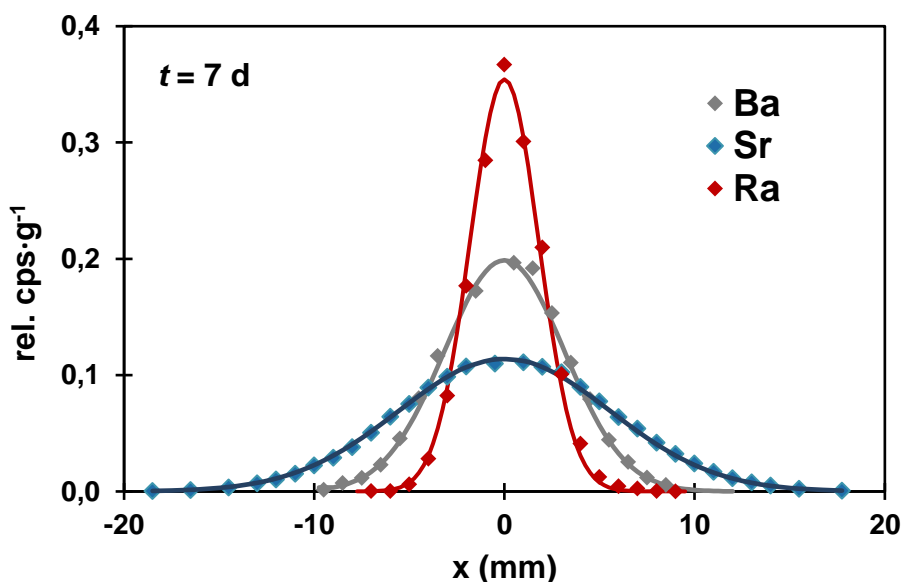
bentonit	$m/V, \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$	Sr^{2+}	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)^+$	SrSO_4^0	SrCO_3^0
ekvil.	20	93,1	3,5	2,3	1,0
	40	92,3	4,3	2,1	1,3
	100	90,3	5,9	2,2	1,7
sur.	20	94,8	2,8	1,8	0,5
	40	94,4	2,1	2,8	0,6
	100	93,1	2,7	3,4	0,8
		Ba^{2+}	BaSO_4^0	$\text{Ba}(\text{HCO}_3)^+$	BaCO_3^0
ekvil.	20	91,3	5,8	2,2	0,8
	40	91,0	5,4	2,7	1,0
	100	90,5	5,7	2,8	1,0
sur.	20	91,7	6,7	1,1	0,4
	40	91,4	6,9	1,3	0,5
	100	89,6	8,1	1,7	0,6
		Ra^{2+}	RaSO_4^0	$\text{Ra}(\text{HCO}_3)^+$	RaCO_3^0
ekvil.	20	92,0	6,6	0,9	0,5
	40	92,0	6,3	1,1	0,6
	100	91,3	6,4	1,5	0,8
sur.	20	91,6	7,7	0,5	0,3
	40	91,3	7,9	0,5	0,3
	100	89,6	9,3	0,7	0,4

Rozdíl v hodnotách K_d mezi Ra a Ba byl pro surový bentonit 3,4násobný a pro ekvilibrovaný bentonit 2,5násobný. Rozdíl mezi Ra a Sr je ještě větší, pro surový bentonit téměř 12násobný a pro ekvilibrovaný téměř 5násobný. Podobné výsledky získali i Missana et al. (2017), studující sorpci Ra a Ba na jílových materiálech z Gault a Plicatules formace v prostředí syntetické podzemní vody z Gault formace. Jejich vysvětlením bylo, že sorpce dvou kovů se stejným nábojem závisí na jejich iontových poloměrech a hydratačních energiích. S vyšším poloměrem je nábojová hustota menší a dochází tak k nižší hydrataci. Vyšší sorpci radia přikládali jeho vyššímu iontovému poloměru. Řádový rozdíl v K_d mezi Sr a Ra doporučovali Carbol a Engvist (1997) pro hodnocení bezpečnosti.

Byly také provedeny PS experimenty postupem popsáním v předchozí kapitole. Podmínky a výsledky experimentů jsou shrnuty v Tab. 28. Významně rozdílné difúzní chování ilustruje Obr. 27. Je vidět, že za stejnou dobu nejdále domigrovalo stroncium, naopak radium bylo nejméně mobilní. To je ve shodě s výsledky z BE, kde Ra bylo nejvíce retardovaným kationtem.

Tab. 28 Shrnutí podmínek a výsledků PS experimentů s ^{133}Ba a ^{223}Ra na bentonitu BaM v prostředí SGW2.

studovaný kationt	uspořádání PS experimentu	délka experimentu, dny	ρ_d , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$D_a\cdot 10^{12}$, $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Ba	sPS	7	1597 ± 17	$7,75 \pm 0,67$
Ba	aPS	7	1604 ± 24	$7,23 \pm 0,48$
Ba	aPS	7	1537 ± 22	$7,63 \pm 0,72$
Ra	sPS	7	1523 ± 22	$2,89 \pm 0,23$



Obr. 27 Experimentální data z PS experimentů ^{85}Sr , ^{133}Ba a ^{223}Ra na bentonitu BaM nasyceného SGW2 vodou proložené odpovídajícím analytickým řešením.

V následujícím textu se budeme snažit rozebrat výsledky několika způsoby s cílem srovnat výsledků BE a PS experimentů. Ze stanovené lineární závislosti D_a na objemové hmotnosti bentonitu BaM v prostředí demineralizované vody a podzemních vod (kap. 6.3.1) byly s využitím hodnoty $D_w = 2,44\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ dopočteny geometrické faktory. Pomocí rov. (5.1) a difuzivit Sr, Ba a Ra při nekonečné zředění byly vypočteny distribuční koeficienty. Vyšly

hodnoty $K_d \sim 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, $16,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ pro Sr, Ba a Ra, tedy několikanásobně nižší než z BE experimentů. Tento nesoulad již v této zprávě několikrát řešen a ukazuje na nevhodné zohlednění interakce s pevnou fází v popisu difúze v kompaktovaném bentonitu.

V posledním kroku geochemického modelování jsme se snažili odhadnout specií studovaných prvků v podmínkách kompaktovaného bentonitu, čím bychom získali další pohled na interpretaci řádově odlišných transportních vlastností Sr a Ra. Získané trendy závislosti koncentrací stanovovaných kationtů a aniontů na poměru fází z loužicích experimentů byly extrapolovány na poměr m/V $3700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, který odpovídá bentonitu BaM kompaktovaného na $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ($m/V = \rho_d/\varepsilon$, za ε byla použita teoretická porozita 0,433). Tímto jednoduchým postupem bylo odhadnuto složení vody v bentonitu (Pecková 2019), viz Tab. 29. Tento jednoduchý přístup odhadu složení pórové vody samozřejmě neuvažuje kationtově-výměnné reakce a Donnanovu exkluzi. Chtěli jsme tím ale ukázat, že iontová síla bude výrazně vyšší než iontová síla SGW2 vody a že studované prvky již zde výrazně méně vystupují ve formě M^{2+} , ale mnohem více ve formě komplexů, viz Tab. 30 a kap. 5.6. Komplexy difundují jistě pomaleji než kationty M^{2+} a také vzhledem k jejich nulovému náboji nelze předpokládat jejich velkou retardaci na bentonitu. Z provedených PS experimentů, kde je měřena celková aktivita daného stopovače v plátcích bentonitu, nelze určit příspěvky případných jednotlivých specií. Bez odpovězení na otázky: (i) zda je možné aplikovat $G(\text{HTO})$ či difuzivity při nekonečném zředění D_0 ; (ii) zda jsou přítomny jiné specie (komplexy) než ve formě M^{2+} a jaké jsou jejich migrační vlastnosti; nelze experimenty detailněji interpretovat. Z provedené studie na bentonitu BaM v prostředí SGW2 však plyne, že migrační chování studovaných kationtů je významně odlišné.

Tab. 29 Odhady složení pórové vody v zhuštěném bentonitu BaM na $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ v rovnováze s SGW2 vodou.

$\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	NO_3^-
odhad z výluhů ekvil. bentonitu	49,86	28,32	6,72	14,5	0,66	2,07	112,47	-

Tab. 30 Výsledky modelování procentuálního zastoupení speciace Sr, Ba a Ra v uvažované pórové vodě (viz Tab. 29) při vstupní koncentraci studovaného kationtu $1 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Sr^{2+}	SrSO_4^0	$\text{Sr}(\text{HCO}_3)^+$	SrCO_3^0
57,9	2,1	32,2	7,8
Ba^{2+}	BaSO_4^0	$\text{Ba}(\text{HCO}_3)^+$	BaCO_3^0
61,7	5,4	25,2	7,6
Ra^{2+}	RaSO_4^0	$\text{Ra}(\text{HCO}_3)^+$	RaCO_3^0
76,2	5,0	10,9	7,9

7 Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet ^{1,2}

Obecným trendem zahraničních přístupů je postupné upřesňování transportních dat pro relevantní radionuklidy na základě konkrétních podmínek vybraných lokalit pro HÚ. Ve zprávě (Trpková et al. 2018) byly shrnuty datové soubory charakterizující pole blízkých interakcí v oblasti transportních vlastností tlumícího materiálu v souladu s datovými soubory, které bude načítat při modelování komplexní model úložiště, připravený v prostředí GoldSim. Namísto hodnot D_e a D_a pro jednotlivé radionuklidy byly v souladu s požadavky modelu pro pole blízkých interakcí charakterizovány ve vstupním datovém souboru programů následujícími parametry: distribuční koeficienty K_d , referenční difuzivity D_w (při nekonečném zředění), hodnoty geometrického faktoru G a efektivní porozity ϵ_{eff} (pro objemovou hmotnost bentonitové tlumící vrstvy $\rho_d = 1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) a limity rozpustnosti. Toto shrnutí vycházelo zejména ze zpráv Hedin et al. (2010), Wersin et al. (2014), kde jsou transportní parametry uvedeny pro bentonit MX-80 a referenční podmínky, příp. ze starších zprávách, např. NAGRA (2002).

V rámci aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet jsme se zaměřili na parametry, které vstupují do modelu transportu v bentonitové inženýrské bariéře – limity rozpustnosti a parametry popisující difúzní transport a na jejich přenositelnost ze zahraničních konceptů na český koncept.

7.1 Limity rozpustnosti ¹

Vzhledem k dostatku geochemických dat byla jako referenční lokalita vybrána Kraví hora (Červinka et al. 2018b). Pro výpočet byla definována referenční bentonitová pórová voda (B-SGW2-ANOX, odvozena od bentonitu BaM a vody SGW2 v redukčních podmínkách, viz Tab. 31) a byl proveden screeningový výpočet limitů rozpustnosti v této referenční bentonitové pórové vodě pro všechny relevantní radionuklidy používané v bezpečnostních výpočtech (Červinka et al. 2019). Limity rozpustnosti (screening) byly počítány na základě termodynamického modelování a metodika obsahovala standardní kroky pro takovýto typ modelování (více např. Klajmon et al. 2016). Výsledky screeningového termodynamického výpočtu přehledně shrnuje Tab. 32. Ukázalo se, že většina hodnot limitů rozpustnosti je ve shodě (± 1 řád) se současně používanými daty (Trpková et al. 2018), u některých radionuklidů byly rozdíly výrazné (zejména Be, Ho, Pa, Po a Se).

Doporučujeme dále navázat na screeningový výpočet a provést podrobnější studii zahrnující argumentaci výběru fází limitujících rozpustnost, vliv oxidačně-redukčního potenciálu nebo určení rozsahu (dolní a horní mez).


Tab. 31 Složení referenční bentonitové pórové vody B-SGW2-ANOX z geochemického modelu lokality Kraví hora (Červinka et al. 2018b).

	Bentonitová referenční pórová voda B-SGW2-ANOX (Červinka et al. 2018b)
objemová hmotnost ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1600
geochemická porozita	0,415
poměr S:L ($\text{kg}\cdot\text{l}^{-1}$)	3,86
$\log p\text{CO}_2$ (bar)	-3,00
$\log p\text{O}_2$ (bar)	-65,98

Eh (mV)	-212,36
pH	7,87
iontová síla (mol·l ⁻¹)	0,017
koncentrace (mol·l ⁻¹):	
K	9,04 · 10 ⁻⁴
Na	1,03 · 10 ⁻²
Ca	1,76 · 10 ⁻⁴
Sr	-
Mg	1,03 · 10 ⁻³
Mn	-
Fe	9,50 · 10 ⁻⁷
Al	2,76 · 10 ⁻⁸
Si	9,50 · 10 ⁻⁵
SO ₄	3,57 · 10 ⁻³
CO ₃	1,32 · 10 ⁻³
Br	-
F	-
Cl	2,06 · 10 ⁻³
NO ₃	3,16 · 10 ⁻³

Tab. 32 Srovnání rozpustností radionuklidů vypočtených pro bentonitovou pórovou vodu B-SGW2-ANOX a používaných v současných bezpečnostních výpočtech (většinou převzatá data ze zahraničí). Hodnota -1 znamená neomezenou rozpustnost.

Prvek	Fáze limitující rozpustnost (v této práci)	Rozpustnost (mol·l ⁻¹)			Termodynamická databáze, pozn.
		ARP (2011)	Trpkošová et al. (2018)	Červinka et al. (2019)	
Ac	Ac ₂ (CO ₃) ₃ (am)	-	1,0E-06	2,2E-06	JAEA-TDB
Ag	AgCl(cr)	3,0E-06	3,0E-06	8,1E-05	MOLDATA
Am	AmCO ₃ OH(am,hyd)	3,0E-05	3,0E-05	1,9E-06	MOLDATA
Be	Be(OH) ₂ (am) / Bromellite	vysoká	-1	6,2E-09 / 5,3e-15	MOLDATA + MINTEQ.V4 pro Be
C _{org}	-	vysoká	-1	-1	MOLDATA
C _{inorg}	Calcite	7,0E-03	-	1,4E-03	MOLDATA, fix pCO ₂ a pH
Ca	Calcite	1,0E-02	1,0E-02	1,98E-03	MOLDATA
Cl	-	vysoká	-1	-1	MOLDATA
Cm	Cm ₂ (CO ₃) ₃ (am)	3,0E-05	3,0E-05	2,2E-06	JAEA-TDB
Co	Cattierite / Co ₂ SiO ₄	-	8,0E-05	8,1E-05 / 1,54e-8	MOLDATA
Cs	-	vysoká	-1	-1	MOLDATA
Ho	Ho(OH) ₃ (am)	9,0E-07	9,0E-07	3,5E-04	ThermoChimie
I	-	vysoká	-1	-1	MOLDATA
Mo	CaMoO ₄ (cr)	1,0E-05	1,0E-05	2,2E-04	JAEA-TDB
Nb	Nb ₂ O ₅ (s)	1,0E-04	8,0E-05	6,4E-07	MOLDATA
Ni	Ni(OH) ₂ (beta)	8,0E-05	8,0E-05	5,4E-05	MOLDATA
Np	NpO ₂ (am,hyd)	1,0E-08	1,0E-08	1,1E-09	MOLDATA
Pa	Pa ₂ O ₅ (s)	1,0E-05	1,0E-05	1,1E-09	MOLDATA, nejistota dat

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Pb	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ (s)	-	8,0E-05	2,2E-06	MOLDATA
Pd	Pd(OH) ₂ (s)	2,0E-07	2,0E-07	4,0E-06	MOLDATA
Po	Po(OH) ₄ (s)	-	-1	8,8E-12	JAEA-TDB, nejistota dat
Pu	PuO ₂ (am,hyd)	1,0E-06	1,0E-06	1,0E-10	MOLDATA
Ra	RaSO ₄ (s)	5,0E-08	5,0E-08	8,7E-08	MOLDATA
Se	FeSe ₂ (s)	1,0E-05	1,0E-05	5,8E-10	MOLDATA, potlačeno SeCN ⁻
Sm	SmOHCO ₃ (s)	9,0E-07	9,0E-07	2,8E-08	MOLDATA
Sn	SnO ₂ (am)	1,0E-07	1,0E-07	9,6E-08	MOLDATA
Sr	Celestite	1,0E-04	1,0E-04	4,3E-04	MOLDATA
Tc	TcO ₂ ·1.6H ₂ O(s)	1,0E-08	1,0E-08	4,1E-09	MOLDATA
Th	ThO ₂ (am,hyd,aged)	3,0E-06	3,0E-06	2,2E-07	MOLDATA
U	UO ₂ ·2H ₂ O(am) / UO _{2,25} (beta)	5,0E-07	5,0E-07	1,4E-08 / 3,4E-13	MOLDATA
Zr	Zr(OH) ₄ (am,aged)	2,0E-09	2,0E-09	1,8E-08	MOLDATA


7.2 Parametry popisující difúzní transport ^{1,2}

V předchozích zprávách (Červinka et al. 2016a a 2019) byla přenositelnost parametrů řešena zvlášť pro K_d a pro D_e . Byly nastíněny postupy úprav distribučních koeficientů tak, aby jejich hodnoty odpovídaly fyzikálně-chemickým podmínkám dané lokality pro HÚ a použitým materiálům pro bentonitovou inženýrskou bariéru, pomocí korekčních faktorů CF (Wersin et al. 2014) a pomocí tzv. smart- K_d konceptu (<http://www.smartkd-concept.de/>).

S využitím korekčních faktorů byl proveden demonstrační výpočet pro stroncium pro lokalitu Olkiluoto (Wersin et al. 2014) a pro bentonitovou pórovou vodu (B-SGW2-ANOX, viz výše). Byla vypočtena hodnota $K_d(\text{Sr}, \text{B-SGW2-ANOX}) = 0,34 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (Červinka et al. 2019), která je blízká hodnotám K_d z BE experimentů (viz kap. 6.3.2 a 6.3.3). Zatímco pro podzemní vodu SGW2 byly v BE experimentech stanoveny poměrně vysoké hodnoty $K_d(\text{Sr})$, z PS experimentů lze dovozovat výrazně nižší distribuční koeficienty $\sim 0,001 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (viz kap. 6.3.4). Lze dále dovozovat, že iontová síla uvnitř kompaktovaného bentonitu nebyla pro výpočet s využitím korekčních faktorů nastavena vhodně a že je pravděpodobně významně vyšší.

K těmto závěrům o významně odlišném iontové síle bentonitové pórové vody a roztoku použitým pro nasycení vzorku jsme dospěli i v experimentálním studiu migrace kationtových forem radionuklidů. Teď vyvstává otázka, jak se k hodnotám distribučních koeficientů postavit v hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ.

Podmínky difúzních experimentů na kompaktovaných materiálech se více blíží podmínkám v HÚ než podmínky při BE experimentech. S difúzními experimenty se však, díky vlivům jako jsou nehomogenita materiálu, difúzní vlastnosti oddělovacích filtrů, koncentrační poměry v rezervoárech, větší náročnost na čas, prostor, manipulaci se vzorky a vybavení laboratoře, pojí vyšší nejistota získaných distribučních koeficientů. Navrhujeme porovnávat hodnoty K_d získané oběma typy metod. Pokud se řádově shodují, je možné za reprezentativní považovat hodnotu získanou z BE experimentů s relativně nízkou nejistotou (např. $\pm 10 \%$). Pokud se výsledky obou typů metod výrazněji odchyľují, je pro další využití vhodnější použít hodnotu

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

získanou z difúzních experimentů a zatížit ji větší nejistotou (např. $\pm 100\%$). Nutno poznamenat, že z difúzních experimentů se hodnoty K_d musí nejprve odvodit s použitím nějakého předpokladu (např. hodnoty G nastavit shodně jako pro neutrální stopovač, užití referenčních difuzivit při nekonečném zředění).

Druhým postupem by mohlo být získání hodnot D_a z jednoduchých PS experimentů a tyto koeficienty již dále nedělit na dílčí příspěvky G , K_d a D_w (podobně jako Birgersson (2017) užívající pro popis difúzního transportu D_c , celkovou porozitu ε a koeficienty iontové rovnováhy Ξ).

Jak bylo nastíněno výše, náš dosavadní přístup v modelování dlouhodobé bezpečnosti je založen na modelování v programu GoldSim, do kterého vstupují parametry – limit rozpustnosti, porozita, efektivní frakce porozity, geometrický faktor, referenční difuzivita (jsou používány hodnoty při nekonečném ředění).

Cílem následujících odstavců: konfrontovat data z Trpkošová et al. (2018) s výsledky řešení tohoto projektu (kap. 7.2.1) a dále nastínit postupy odhadů parametrů popisující difúzní transport stanovených pro jiný bentonitový materiál a jiné experimentální podmínky (kap. 7.2.2).

7.2.1 Konfrontace získaných dat s daty v Trpkošová et al. (2018)

Difúze aniontů

V rámci tohoto projektu byly získány hodnoty D_e nebo D_a pro jodid v prostředí podzemních vod či elektrolytů o iontové síle $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Srovnání s difúzními daty uvažovanými pro anionty v bezpečnostních výpočtech prezentuje Tab. 33. Záměrně zde neuvádíme hodnotu referenční difuzivity D_w , jelikož ji považujeme za neznámou. Prostředí pórového roztoku jistě neodpovídá stavu při nekonečném zředění.


Tab. 33 Porovnání difúzních parametrů aniontů (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu na kompaktovaného bentonitu při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ za laboratorní teploty.

Aniont	$D_w, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\varepsilon, -$	$G, -$	$D_{p=a}, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$D_e, \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Cl ⁻ /I ⁻ (Trpkošová et al. 2018)	$2\cdot 10^{-9}$	0,05	0,4	$8\cdot 10^{-10}$	$4\cdot 10^{-11}$
I, homoionní bentonity iont. síla $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$	-	0,07 (s dominancí Ca) 0,04 (s dominancí Na)	-	$9,3\cdot 10^{-11}$	$6,5\cdot 10^{-12}$ $3,7\cdot 10^{-12}$
I, BaM, iont. síla podzemních vod	-	0,025	-	$8\cdot 10^{-11}$	$2\cdot 10^{-12}$

Difúze kationtů

Wersin et al. (2014) rozlišoval kationty sorbující se kationtovou výměnou (Sr, Ra a Cs) a ostatní kationty. Pro ostatní kationty (přechodné prvky, lanthanoidy a aktinoidy) byly navrženy hodnoty D_e odpovídající stopovačům vody či nenabitým speciím. Shrnutí hodnot D_e pro stopovače vody (zejména HTO) a nenabité specie je řešeno v rámci kap. 7.2.2.

Data pro stroncium získaná oběma týmy v porovnání s hodnotami shrnuje Tab. 34. Hodnota D_e stroncia zjištěná pro bentonit BaM o objemové hmotnosti $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ syčený SGW2

	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

na KJCH byla přibližně 5× vyšší než hodnota uvedená jako doporučená ve zprávě Trpkošová et al. (2018), tj. $1,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (jedná se o konzervativní hodnoty na podkladě literární rešerše). Tato hodnota D_e se však neřídí fickovskou difúzí – velké hodnoty D_e lze získat i s malými hodnotami G . Hodnota D_a stanovená na KJCH byla naopak zhruba 8× nižší, a to vzhledem k nízké doporučené hodnotě K_d .

ÚJV tým stanovil pouze hodnotu D_a pomocí PS metody a zastává názor, že hodnotu D_a nelze interpretovat na dílčí parametry, protože hodnota G , D_w a K_d v podmínkách kompaktovaného bentonitu nelze stanovit nezávisle. Hodnota $D_a(\text{Sr})$ uvažovaná v Trpkošová et al. (2018) se jeví jako lehce nadhodnocená.

Tab. 34 Porovnání difúzních parametrů pro stroncium (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktovaný bentonit při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a za laboratorní teploty.


	$D_w, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\varepsilon, -$	$G, -$	$K_d, \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$D_p, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_a, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_e, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Sr^{2+} (Trpkošová et al. 2018)	$0,79 \cdot 10^{-9}$	0,43	0,35	0,001	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-11}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$
Sr^{2+} , BaM, iont. síla podzemních vod (KJCH_TD)	$1,58 \cdot 10^{-9}$	0,45	0,06	0,034	$0,90 \cdot 10^{-10}$	$0,67 \cdot 10^{-11}$	$4,92 \cdot 10^{-10}$
Sr^{2+} , BaM, iont. síla podzemních vod (KJCH_PS_an.řeš.)	-	-	-	-	-	$2,1 \cdot 10^{-11}$	-
Sr^{2+} , BaM, iont. síla podzemních vod (ÚJV)	-	-	-	-	-	$2,4 \cdot 10^{-11}$	-

Například hodnoty distribučních koeficientů $\sim 0,010 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ byly získány při difúzi stroncia přes kompaktovaný bentonit Volclay nasycený syntetickou bentonitovou pórovou vodou (Glaus et al. 2017). Tyto hodnoty řádově odpovídají výsledkům získaným na bentonitu BaM i B75 v prostředí jednoduchých elektrolytů o iontové síle $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tab. 35 prezentuje hodnoty uvažované pro radium ve zprávě Trpkošová et al. (2018) a hodnoty stanovené v tomto projektu. Srovnáním s daty uvažovanými pro Sr (Tab. 34) je vidět, že byl uvažován stejný distribuční koeficient³, což je v rozporu s experimentálními výsledky (viz kap. 6.3.4), a také velmi blízké hodnoty G ⁴. Uvažovaný $D_a(\text{Ra})$ je srovnatelný s $D_a(\text{Sr})$, kdežto experimentálně vyšly řádově odlišné D_a . Pokud zhodnotíme uvažovaná data pro kationty II.A skupiny (vyjma Be) z hlediska chemické analogie, ve zprávě Trpkošová et al. (2018) vychází $D_a(\text{Ca}) = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} < D_a(\text{Sr}) \sim D_a(\text{Ra})$. V tomto projektu nebyly prováděny experimenty s vápníkem a obecně difúze vápníku v bentonitových materiálech byla studována zřídka. Kozaki et al. (2000) stanovil $\sim 1,5$ krát větší hodnoty D_a pro Ca než pro Sr na kompaktovaném bentonitu Kunipia F. Experimentálně stanovené hodnoty K_d rostly s periodou ($\text{Sr} < \text{Ba} < \text{Ra}$), viz kap. 6.3.4. Na základě výsledků Kozakiho et al. (2000) a uvažování trendu rostoucího K_d s periodou je důvodné se domnívat, že hodnota K_d nebyla pro Ca ve zprávě Trpkošová et al. (2018) zvolena vhodně.

³ Zatímco pro Ca byl uvažován 3x větší distribuční koeficient K_d (Trpkošová et al. 2018).

⁴ Pro Ca byl uvažován $G = 0,59$ (Trpkošová et al. 2018).

	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

Hodnoty D_e ve zprávě Trpkošová et al. (2018) vychází $D_e(\text{Ca}) = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} > D_e(\text{Sr}) \sim D_e(\text{Ra})$. KJCH stanovila hodnotu $D_e(\text{Sr})$ vyšší než uvažovanou pro $D_e(\text{Ca})$. Hodnoty D_e pro Ca a Sr uvádí García-Gutiérrez et al. (2006) pro kompaktní bentonit FEBEX o $1650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ v rozmezí $(4-7) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro Ca a $(1-4) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pro Sr.

Tab. 35 Porovnání difúzních parametrů pro radium (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktní bentonit při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a za laboratorní teploty.

	$D_w, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\epsilon, -$	$G, -$	$K_d, \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	$D_p, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_a, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_e, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Ra^{2+} (Trpkošová et al. 2018)	$0,89 \cdot 10^{-9}$	0,43	0,31	0,001	$2,76 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$1,19 \cdot 10^{-10}$
Ra^{2+} , BaM, iont. síla podzemních vod	-	-	-	-	-	$\sim 2,5 \cdot 10^{-12}$	-

Posledním ze studovaných kationtů bylo cesium, viz Tab. 36 prezentující průměrné hodnoty pro všechny koncentrace a použité elektrolyty.

Tab. 36 Porovnání difúzních parametrů pro cesium (Trpkošová et al. 2018) s parametry stanovenými v tomto projektu pro kompaktní bentonit při objemové hmotnosti $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a za laboratorní teploty.

	$D_w, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\epsilon, -$	$G, -$	$K_d, \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$D_p, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_a, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$D_e, \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Cs^+ (Trpkošová et al. 2018)	$2,1 \cdot 10^{-9}$	0,43	0,33	0,03	$6,93 \cdot 10^{-10}$	$6,2 \cdot 10^{-12}$	$2,98 \cdot 10^{-10}$
Cs^+ , BaM, elektrolyty o vyšší iontové síle	$2,06 \cdot 10^{-9}$	0,46	0,13	0,37	$2,61 \cdot 10^{-10}$	$3,27 \cdot 10^{-12}$	$2,66 \cdot 10^{-10}$

Hodnoty D_e cesia při jeho vysoké koncentraci zjištěné pro bentonit BaM o objemové hmotnosti $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ byly řádově ve shodě s hodnotou uvedenou jako doporučená ve zprávě Trpkošová et al. (2018), tj. $3,0 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, při nízké koncentraci byly zjištěné hodnoty 3-10× nižší, což je v souladu s konzervativním přístupem zprávy. Podobně, hodnoty D_a byly při vysoké koncentraci cesia řádově ve shodě s hodnotou uvedenou jako doporučená ve zprávě Trpkošová et al. (2018), při nízké koncentraci byly zjištěné hodnoty až o řád nižší.

Ze sorpčního chování Cs lze usuzovat, že dominantní vliv na jeho transport v bariérách úložiště bude mít jeho koncentrace v systému, přičemž při stopových a nízkých koncentracích se jeho distribuční koeficient pohybuje v řádu stovek $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$, což povede k jeho významné retardaci. Z popisu metodiky ve zprávě (Glaus et al. 2017) lze usuzovat, že koncentrace Cs byla stopová. Byly stanoveny hodnoty K_d v řádu desítek $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$.

7.2.2 Přístupy k přenosu difúzních dat

Při srovnávání difúzních dat získaných na bentonitu Kunigel V1 a přečištěném bentonitu Kunipia F využil Kuroda et al. (1996) normalizaci na objemovou hmotnost smektitu $\rho_{d, \text{sme}}$, dle vztahu:

$$\rho_{d,sme} = \frac{f_{sme} \cdot \rho_d}{1 - \frac{(1-f_{sme}) \cdot \rho_d}{\rho_{s,o}}} = \frac{\text{hmotnost smektitu}}{\text{celkový objem-objem ostatních minerálů}} \quad (7.1)$$

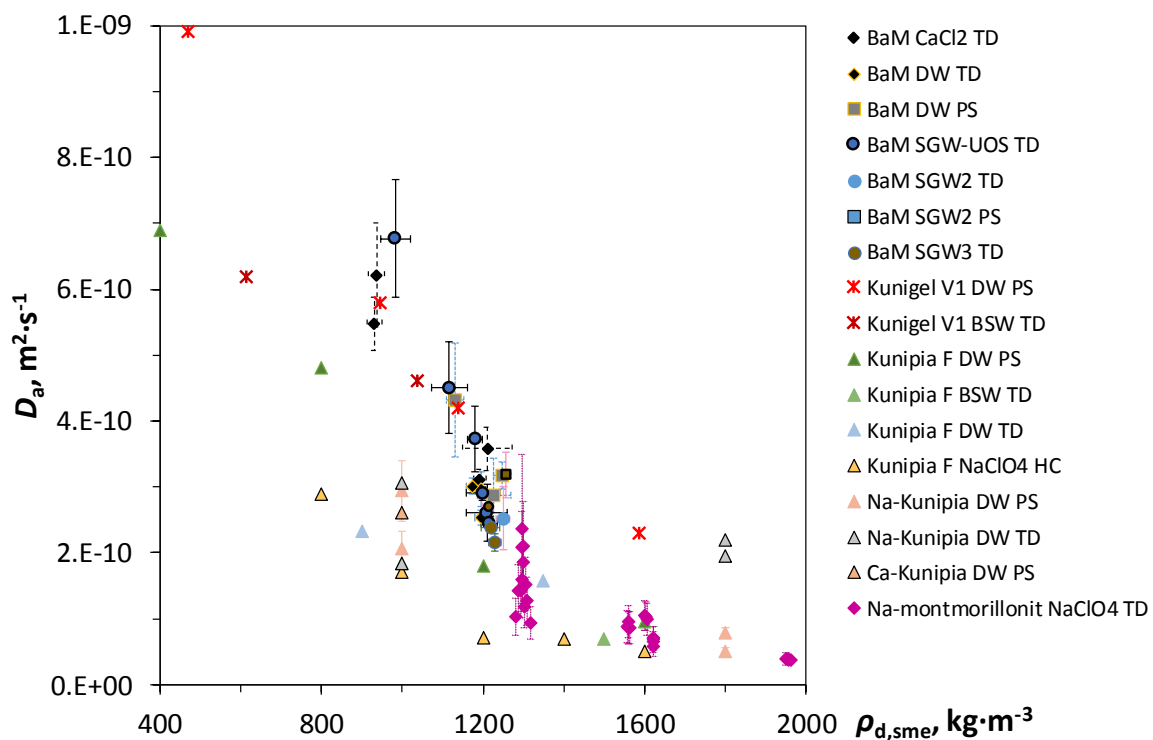
kde ρ_d je objemová hmotnost studovaného materiálu, $\rho_{s,o}$ je specifická hmotnost ostatních minerálů a f_{sme} je hmotnostní obsah smektitu ve vzorku. Tento postup normalizace difúzních dat použili např. Glaus et al. (2017), Bourg a Tournassat (2015). Normalizaci na objemovou hmotnost smektitu jsme využili na data získaná v tomto projektu s cílem prezentovat tento přístup. (Pro normalizaci geotechnických dat se zažil termín efektivní objemová hmotnost montmorillonitu EMDD „effective montmorillonite dry density“ (Dixon et al., 2002; Jenni a Mäder 2018).

Pro normalizaci difúzních dat byly použity hodnoty f_{sme} uvedené v Tab. 37 a $\rho_{s,o} = 2700 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Srovnání difúzních dat s neutrálními stopovači, anionty (Cl nebo I) a stronciem prezentují Obr. 28 -

Obr. 30. Největší shodu je možno vidět pro HTO, zejména s bentonitem Kunigel V1. Pro další specie bylo k dispozici méně dat. V případě stroncia je už shoda při normalizaci menší, což může indikovat vliv přidavných minerálních fází na difúzní transport.

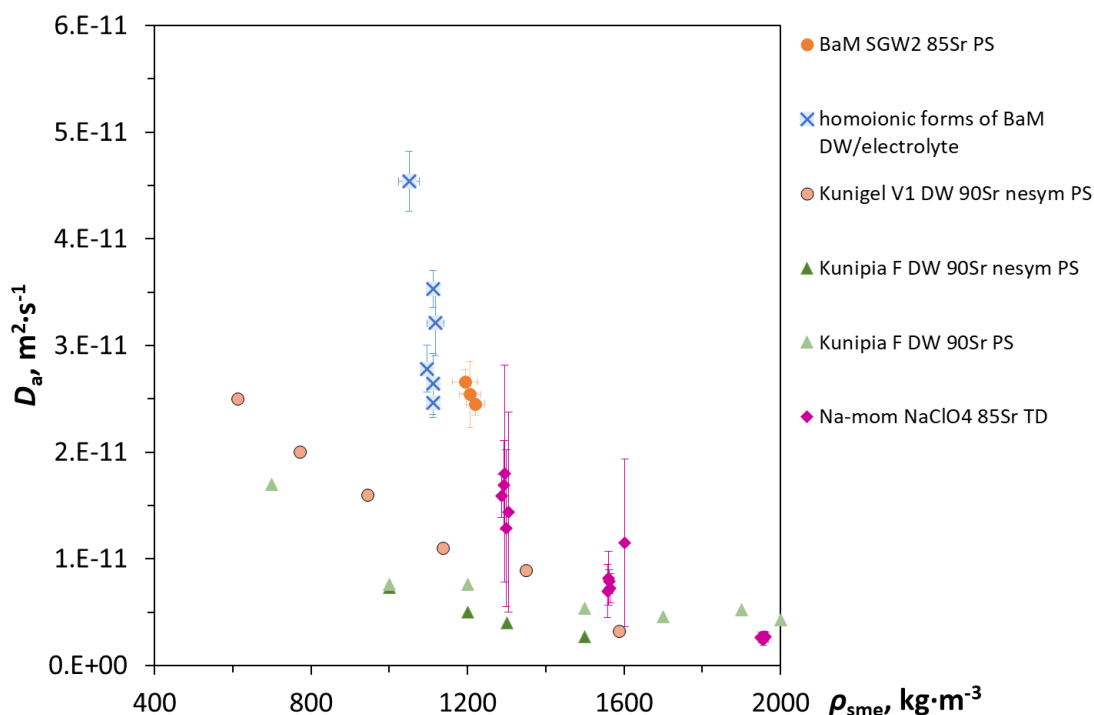
Tab. 37 Hodnoty f_{sme} použité pro normalizaci dle rov. 7.1.

materiál	BaM	Kunigel V1	Kunipia F	Na-mom (Milos)
f_{sme}	0,60	0,5	1,00	1,00



Obr. 28 Normalizace hodnot zdánlivých difúzních koeficientů vody v bentonitu BaM a dalších materiálech.

Obr. 29 Normalizace difúzních dat s chloridem a jodidem získaných na bentonitu BaM a dalších materiálech.



Obr. 30 Normalizace difúzních dat se stronciem získaných na bentonitu BaM a dalších materiálech.


Další přístupem, který lze využít v bezpečnostní analýze, navrhli Glaus et al. (2017) pro získávání difúzních dat podle modelu založeném na schématu „Gimmi - Kosakowski“ propojující efektivní difúzní koeficienty s hodnotami distribučních koeficientů a rozšířeného Archieho vztahu, používaného pro zohlednění geometrických efektů. Autoři připouštějí, že tento přístup je platný pouze pro kationty I. A a II. A skupiny, přesněji Na^+ a omezeně Sr^{2+} a velmi omezeně pro Cs^+ . Stanovené efektivní difúzní koeficienty pro studované kationty normalizují podle difúze nenabitého stopovače a vyjadřují tzv. normalizovaný efektivní difúzní koeficient D_{erw} , (-), který definují jako:

$$D_{\text{erw}} = \frac{D_e \cdot D_w^{\text{HTO}}}{D_w \cdot D_e^{\text{HTO}}} \quad (7.2)$$

D_{erw} je bezrozměrný difúzní koeficient, který odráží zvýšení difúzních rychlostí vzhledem k difúzi v pórové vodě.

Potenciál lze spíše vidět v přístupu škálování již publikovaných dat na efektivní objemovou hmotnost. Charakteristika porézního prostředí kompaktovaných bentonitů se zdá být srovnatelná, čisté montmorillonity (či velmi kvalitní bentonity) mají difúzní charakteristiky lepší (např.

Obr. 30). Také ve studii Hofmanová (2018) věnované difúzi aniontů bylo ukázáno, že difúzní charakteristiky českých bentonitů jsou srovnatelné s charakteristikami zahraničních bentonitů. Tento přístup však poskytuje pouze údaje o D_a , nikoliv D_e .

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019


7.3 Databáze transportních parametrů pro inženýrské bariéry ¹

Na základě požadavku SÚRAO byl vytvořen návrh databáze transportních parametrů pro bentonitovou inženýrskou bariéru v programu MS Access, který umožňuje vytvoření plnohodnotné databáze a rovněž velmi příjemnou práci s daty. Databáze je určena především pro české výsledky sorpčních a difúzních experimentů na jílových materiálech (bentonitech).

Smyslem této databáze bylo jednak přehledně shrnout výsledky sorpčních a difúzních experimentů z tohoto projektu v elektronické podobě a dále nastínit strukturu dat pro vlastní databázi zadavatele (SÚRAO), která bude nezbytnou součástí pro bezpečnostní výpočty HÚ. Principiálně databáze obsahuje čtyři tabulky propojené relacemi:

- Data – primární tabulka obsahující veškerá data, která je provázána relacemi s ostatními tabulkami
- Radionuklid – obsahuje seznam použitých radionuklidů
- Bentonit – obsahuje seznam použitých bentonitů a jejich základních vlastností
- Cement – obsahuje seznam použitých cementových materiálů a jejich základních vlastností
- Kapalná fáze – obsahuje seznam použitých kapalných fází a jejich vlastností

Návrh databáze vycházel z provedených sorpčních a difúzních experimentů a zásad tvorby databáze. Databáze byla detailněji popsána v Červinka et al. (2016a). Databáze je součástí elektronické Přílohy č. 2.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

8 Závěry

8.1 Charakterizace bentonitových materiálů

Byly zjištěny velmi podobné geochemické a geotechnické vlastnosti studovaných komerčních materiálů BaM_2014 a BCV_2017. Z pohledu chemického složení se studované materiály výrazně neodlišují od předešlých bentonitů z ložiska Rokle a Černý vrch. Pro materiály o shodném obsahu smektitu (v rozmezí 55-65 hm. %) lze očekávat i velmi podobné geotechnické vlastnosti (cf. Obr. 1 a vzorek RoR1 z ložiska Rokle v Karnland et al. (2006)). Šířeji, geochemické a geotechnické vlastnosti bentonitů z České republiky lze najít v Hausmannová et al. (2018), Červinka et al. (2015), Karnland et al. (2006) a POSIVA (2006).

Stanovení geotechnických parametrů (swell index, mez tekutosti a závislost bobtnacího tlaku a hydraulické vodivosti v intervalu objemových hmotností 1350-1750 kg·m⁻³) na výchozím bentonitu BCV z něho připravených forem (Na-BCV, Na/Ca-BCV a Ca-BCV) přispělo k porozumění vlivu vyměnitelného kationtu na geotechnické chování bentonitu. Pro bentonity se srovnatelným obsahem smektitu lze tyto výsledky využít pro interpretaci výsledků v souvisejících projektech (např. H2020 CEBAMA, Fyzikálně interakční modely Bukov, ZL Plynopropustnost). Citlivost geotechnických parametrů na zastoupení vyměnitelných kationtů klesala se vzrůstající objemovou hmotností. Od objemové hmotnosti ~ 1500 kg·m⁻³ nebyly pozorovány žádné významné změny v geotechnickém chování studovaných materiálů.

U všech sledovaných geotechnických parametrů hodnoty zdrojového BCV_2017 ležely uvnitř intervalu daným Ca- a Na-formou, avšak velmi blízko hranici danou Ca-formou. Tuto blízkost lze pravděpodobně přisoudit dominancí dvojmocných kationtů ve výměnných pozicích (~ 87 %).

Vyvstává otázka, zda homoionní vápenatá forma je vhodným „koncovým členem“ pro bentonity z ložiska Černý vrch, kde dominantním vyměnitelným kationtem je hořčík. Například migrační experimenty provedené na Ca-BaM a Mg-BaM toto nepotvrzují. Z mála difúzních experimentů s Mg-formou se zdá, že D_a koeficienty stanovené na Mg-formě jsou nižší než na Ca-formě.

Až s bentonitem BCV_2017 byla při charakterizaci provedena kontrola homogenity materiálu pomocí vizuální sedimentační zkoušky a orientační síťové analýzy (Červinka et al. 2018a). Ačkoli parametry vyhovovaly materiálovému listu (zbytek na síti 315 μm za sucha max 1 % a zbytek na síti 63 μm max 30 %), nelze toto považovat jako vyhovující pro laboratorní experimenty v malém měřítku. Přítomnost frakce vyšší hustoty a její vliv na výsledky migračních experimentů v bentonitu BaM byla diskutována již v první průběžné zprávě (Červinka et al. 2015). Uvažovaná heterogenita materiálu se projevila ve variabilních výsledcích hodnot CEC a zastoupení vyměnitelných kationtů, které byly během řešení projektu měřeny několikrát, a i ve výsledcích migračních experimentů (kap. 5 a 6). Také nenacházíme jiné vysvětlení pro rozdílné geotechnické chování bentonitu BaM a BCV, měřené shodným postupem a na shodné aparatuře, viz Obr. 1, než právě v heterogenitě materiálu. Pro navazující práce je nutné zajistit homogenní bentonitový materiál (analytická jemnost, homogenizace materiálu v zásobní láhvi před každým odběrem).

8.2 Vývoj modelů transportních procesů


Pro vyhodnocování a modelování základních typů difúzních experimentů se v rámci řešení ZL podařilo rozvinout a široce aplikovat modelové popisy trojího druhu:

- analytické založené na řešení rovnic 1. a 2. Fickova zákona
- numerické v rámci programového prostředí PhreeqC
- numerické v rámci programového prostředí GoldSim

Ukázali jsme, že připravené modely všech tří typů spolu souhlasí a jsou vzájemně nahraditelné pro podmínky, kde to je možné pro obě experimentální metody difúzních experimentů, které byly v rámci ZL použity (TD a PS). Tato kompatibilita pomohla např. při odvození metody přímek pro jednu vrstvu i pro dvě navazující vrstvy, která je originálním výstupem, protože dokáže eliminovat vliv oddělovacích filtrů při vyhodnocování reálných TD experimentů vedených do ustáleného stavu.

Osvojení si modelování difúze kationtů v neustáleném stavu modely připravenými v prostředí GoldSim a PhreeqC umožnilo vyhodnocovat TD experimenty (tedy pro reálné difúzní cely s oddělovacími filtry a relativně malými objemy pracovních rezervoárů), které nejsou vedeny do ustáleného stavu. To na jedné straně umožnilo vyhodnocovat TD experimenty se sorbujícími se kationty, které z časových a provozních důvodů nejsou vedeny za ideálních okrajových podmínek do ustáleného stavu, na druhé straně to odhalilo, že v době ustavování ustáleného stavu se může projevit nefickovský charakter difúze (tedy není možné popsat transport ve vrstvě kompaktovaného bentonitu rovnicemi uvedenými v kap. 3.1 a 3.2 s konstantní hodnotou retardačního koeficientu R). Navrhli jsme postup, který umožňuje i z experimentů končících v neustáleném stavu, které je nutno popisovat složitějšími nefickovskými modely, získat pro účely PA dvouparametrický popis difúze fickovským modelem. Prakticky to znamená, že se pomocí modelu, který se pro popis neustáleného stavu ukáže jako nejvhodnější, provede simulační výpočet za ideálních okrajových podmínek a s dobou trvání, ve které je dosažen ustálený stav. Výsledky simulačního výpočtu se následně vyhodnotí jednoduchým analytickým modelem (metoda přímek, či *time-lag*).

Již v r. 2018 byla, v návaznosti na nesoulad výsledků TD experimentů s Cs a Sr na nasyceném kompaktovaném bentonitu s komplexním modelem DifNelinV realizovaným v prostředí GoldSim navržena úprava modelu, která by zahrnuela pozorované urychlení transportu kationtů, tzv. „povrchovou difúzi“. Podstatou úpravy bylo přidání „suspence“, tedy pomyslné třetí fáze do každé cely bentonitové vrstvy, což programové prostředí GoldSim nabízí. Látky vázané na „suspenci“ je umožněna mobilita mezi dílčími celami ve směru poklesu koncentrace. Protože část látky takto vázané na pevnou fázi je ve vrstvě mobilnější, přesouvá se sledovaná látka v rámci vrstvy rychleji než v původním modelu. Tato změna modelu umožnila kvalitativně lepší shodu experimentálních dat s modelem. V posledním roce řešení byl tento model zjednodušen, protože se ukázalo, že není třeba difúzi v pevné fázi charakterizovat dvěma parametry – stačí jeden, označujeme ho D_s ($m^2 \cdot s^{-1}$), jeho fyzikální význam nebyl dosud plně charakterizován. Model označujeme DTM – model duálního transportu (*dual transport model*). Z numerických studií provedených s novým modelem lze zatím uzavřít, že parametr D_s nelze ztotožnit s koeficientem povrchové difúze, který vystupuje v širše užívaném vztahu (3.11). Domníváme se, že to je proto, že pro difúzi v pevné a kapalně fázi model pracuje s dvojím typem okrajové podmínky, přičemž pevná fáze není v kontaktu s kapalnou fází vně sledovaného bločku porézního materiálu, ale jen s kapalnou fází v pórech. Myslíme si, že tento koncept má fyzikální oprávnění. Model DTM dokáže lépe popsat výsledky

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

reálných difúzních experimentů s kationty, původní fickovský model nedokáže současně proložit koncentrační změny v pracovních rezervoárech a profil celkové koncentrace v porézni vrstvě po skončení experimentu.

Během řešení projektu byly vyvíjeny modely v prostředí geochemického programu PhreeqC a to sorpční (iontová výměna) a následně i difúzní model. Difúzní model byl ověřen pro neinteragující i interagující stopovač a výsledky byly úspěšně srovnány s modely TD i aPS experimentů v prostředí GoldSim (DifNelinV či BGV4). Z velké blízkosti výsledků modelů v obou prostředích vyplývá, že i pokročilý model difúzního experimentu připravený v prostředí PhreeqC (DiffEx) se chová přísně „fickovsky“, nemůže tedy popsat pozorované urychlení difúze kationtů v kompaktovaném bentonitu. Ověřili jsme to např. numerickou studií chování modelu aPS realizovanou pomocí modelu DiffEx. PhreeqC ovšem nabízí možnost rozšíření transportních možností o difúzi v EDL zóně. Realizace takového modelu by mohla napomoci k důkladnější fyzikálně-chemické interpretaci DTM modelu.

8.3 Difúzní a sorpční experimenty s vybranými speciemi přes kompaktovaný bentonit BaM


Vliv vyměnitelného kationtu na difúzní chování vybraných radionuklidů byl studován na výchozím bentonitu v prostředí elektrolytů NaCl a CaCl₂ nebo na předem upraveném bentonitu do sodné a vápenaté (příp. draselné a hořečnaté) formy, tzv. homoionní bentonity. Pro tento účel studia bylo použito několik migračních technik, které jsme kriticky zhodnotili.

Prvotní literární rešerše naznačovala rozdílné difúzní (a i geotechnické) chování v obou typech homoionních bentonitů, Na- a Ca-. Náš rozbor vybraných literárních zdrojů poukázal na často chybnou interpretaci některých jevů a nedostatečné/nesprávné zohlednění např. vlivu filtrů při vyhodnocení difúzních koeficientů. Experimentálně bylo potvrzeno, že Na- a Ca-forma bentonitu nemá rozdílné transportní vlastnosti. Na druhé straně, geotechnické vlastnosti byly stanoveny rozdílné, do objemové hmotnosti ~ 1500 kg·m⁻³. Při vyšších objemových hmotnostech nebyly pozorovány žádné významné změny v geotechnickém chování Na- a Ca-formy bentonitu.

8.3.1 Závěry za ÚJV

Výsledky studia difúze HTO a jodidu ze série TD a PS experimentů neprokázaly rozdílné transportní vlastnosti Na- a Ca-formy. Obecně, hodnoty D_a byly stanoveny srovnatelné pro všechny studované homoionní bentonity. Nejvyšší hodnoty D_a byly získány pro K-formu a nejnižší pro Mg-formu. Tyto výsledky nelze jednoduše srovnat, protože v literatuře se žádná reálná difúzní data pro tyto formy nevyskytují. Lehce vyšší hodnoty D_a pro K-formu mohou indikovat trendy v I. A skupině. Například Melkior et al. (2009) stanovili výrazně vyšší D_e (HTO) na Cs-formě oproti Na- a Ca-formě bentonitu.

Průnikovými experimenty nebyly pro studované materiály stanoveny stejné hodnoty ε_{eff} , ačkoliv byly vedeny za shodné iontové síly požadového roztoku (0,1 mol·l⁻¹). To je velmi významný výsledek, který ukazuje, že s naší úrovní dosavadního poznání nedokážeme difúzní chování iontů předvídat. Pro zajištění dlouhodobé bezpečnosti hlubinného úložiště je však nezbytné mít k dispozici takové modely, které dokáží chování radionuklidů v inženýrské bariéře kompaktovaného bentonitu predikovat. Model, který umožňuje predikovat hodnoty ε_{eff} , resp. koeficienty iontové rovnováhy Ξ , publikoval Birgersson (2017). Vyšší hodnoty ε_{eff} v K-

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

systému oproti Na-systému, které jsme stanovili, byly predikovány modelovým přístupem, tzv. *homogeneous mixture model*, HMM, vycházejícího z iontové rovnováhy mezi externím a interním roztokem (Birgersson 2017). Vzhledem k významnému zastoupení hořčíku jako vyměnitelného kationtu v českých bentonitech (z ložisek Rokle a Černý vrch) by měl být jeho vliv na migrační chování detailněji studován.

Byly stanoveny srovnatelné D_a koeficienty nezávislé na formě bentonitu a iontové síle sytícího roztoku také pro sodík, stroncium a baryum. Z našeho pohledu nejde o souhru náhod, že by u všech experimentálních podmínek vyšla rozdílná kombinace K_d , G a D_w , která by poskytla shodnou hodnotu D_a pro studovanou objemovou hmotnost $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Na příkladu difúze barya byly demonstrovány různé interpretace D_a koeficientů na dílčí parametry K_d , G a D_w . (resp. D_0), které mohou ve srovnání s batch experimenty indikovat iontovou sílu pórové vody a ukazovat limity popisu kationtově-výměnných reakcí jako retardační děj při modelování difúze.

Na základě všech našich výsledků: hodnot D_a nezávislých na podmínkách v externím roztoku, a vyšších hodnot ϵ_{eff} (jodidu), resp. Ξ , v K- oproti Na-systému, inklinujeme k HMM přístupu. Pro rozvoj tohoto modelu v budoucích letech doporučujeme z migračních metod PS experimenty a pro získávání hodnot Ξ např. jednoduché saturační experimenty.


8.3.2 Závěry za KJCH

V rámci prodloužení projektu byla za účelem zjednodušení experimentálního systému pozornost věnována zejména experimentům vedeným metodou plošného zdroje, která eliminuje vliv oddělovacích filtrů a poskytuje jediný soubor dat, kterým je koncentrační profil stopovače. Studovanými materiály byly kromě přírodního bentonitu BaM také jeho homoionní formy, konkrétně Ca-BaM a Na-BaM, které byly vybrány z důvodu studia vlivu dominantního kationtu v mezivrstvi na difúzní vlastnosti bentonitu.

Přestože sorpční experimenty ukázaly jasně odlišné sorpční chování stroncia v prostředí převládajícího vápenatého a sodného kationtu, kdy sorpce Sr byla 3 - 5× vyšší v sodném prostředí, hodnoty D_e ani hodnoty geometrických faktorů získané z difúzních experimentů významné rozdíly v obou prostředích nevykazovaly. Pro migraci Sr přes kompaktní bentonit BaM nebyla tedy zjištěna závislost geometrického faktoru ani efektivního difúzního koeficientu na převládajícím kationtu v mezivrstvi.

I v případě cesia ukázaly sorpční experimenty odlišné sorpční chování v prostředí převládajícího vápenatého a sodného kationtu, závislost však byla opačná než u stroncia. U cesia má však dominantní vliv na hodnotu distribučního koeficientu jeho celková koncentrace v systému s tím, že při nízké koncentraci jsou distribuční koeficienty i o několik řádů vyšší než při vysoké koncentraci. Nalezené hodnoty geometrických faktorů cesia byly v obou elektrolytech obdobné, nebyla tedy, podobně jako u stroncia, zjištěna závislost geometrického faktoru na převládajícím kationtu v mezivrstvi. Hodnoty D_e i D_a měly klesající tendenci s klesající koncentrací cesia a při nejnižší studované koncentraci, tj. $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, byly hodnoty obou difúzních koeficientů až o jeden řád nižší než při nejvyšší studované koncentraci, tj. $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Jedním ze závěrů také bylo, že na průnikové difúzní experimenty se Sr a Cs (při koncentraci Cs $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) nebylo možné uspokojivě uplatnit transportní model založený na fickovské difúzi a bylo proto přikročeno k zavedení úpravy používaného difúzního modelu realizovaného v programovém prostředí GoldSim ve smyslu povrchové difúze, kdy je specií vázané

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

na pevnou fázi umožněn transport podle vlastního difúzního koeficientu (viz kap. 4.4.2). Tato úprava (model DTM) přinesla významné zlepšení fitu modelových křivek na experimentální data a pomohla vysvětlit některé další pozorované rozpory. Hlubší vhléd do problematiky transportu specií sorbujících se iontovou výměnou by mohla přinést další práce s takto upraveným modelem a také rozšíření možností připraveného difúzního modelu v prostředí geochemického programu PhreeqC (kap. 4.5.2).

8.4 Difúzní a sorpční experimenty na rozhraních bariér HÚ

8.4.1 Rozhraní korozní produkty – bentonit


Byla provedena první série TD experimentů skrz bentonit s reálnými korozními produkty z uhlíkové oceli v anaerobním prostředí. Byl vybrán jodid jako konzervativní stopovač (nebyla experimentálně potvrzena sorpce na korozní produkty). V porovnání s TD experimenty skrz bentonit bez přítomnosti korozních produktů se ukázalo, že parametry popisující difúzní transport byly v přítomnosti korozních produktů nižší. Z toho plyne, že vrstvička korozních produktů (pravděpodobně velmi tenká ~ první desítky μm) ovlivnila průběh difúze skrz studované rozhraní. Ovlivnění bylo tím výraznější, čím byla nižší objemová hmotnost bentonitu.

XRD analýza korozních produktů (tj. rozhraní kompaktovaného bentonitu a vzorku uhlíkové oceli) potvrdila vysrážení sekundárních fází např. sideritu a aragonitu, které mohou hrát roli při mechanickém ucpávání pórů bentonitu.

Toto rozhraní stojí v navazujících pracích jistě za pozornost. Bylo by vhodné detailněji charakterizovat vrstvu korozních produktů. Transportní parametry této vrstvy (tloušťku, difúzní koeficienty) lze odhadovat na základě fitování experimentů s konzervativními stopovači pomocí vyvinutého modulu pro TD experimenty přes skládané vrstvy. Po této charakterizaci by bylo možné studovat reaktivní stopovače. Ovlivnění difúzního chování vybraných radionuklidů vrstvou korozních produktů by pravděpodobně bylo možné studovat pomocí aPS experimentů, které byly v tomto projektu významně rozvíjeny.

8.4.2 Rozhraní bentonit – cementové materiály

Byly provedeny krátkodobé a dlouhodobé sorpční experimenty se Sr na směsi hydratovaného cementu a bentonitu BaM v prostředí YCW. Pravděpodobně vzhledem k interakcím mezi bentonitem BaM, hydratovaným cementem a mladou cementovou vodou bylo ustalování sorpční rovnováhy velmi dlouhé (pomalé rozpouštění bentonitu v silně alkalickém prostředí, změna kapalné fáze / konkurenční ionty v sorpčních procesech) a distribuční koeficient s časem výrazně rostl. Nicméně provedené analýzy nepotvrdily výrazné změny bentonitového materiálu. Navazující sorpční a difúzní experimenty s bentonitem BaM, hydratovaným cementem a vodou RPCW2 rovněž potvrdily dlouhou dobu ustalování rovnováhy, výrazný nárůst distribučního koeficientu s časem interakce a dominantní sorpci na bentonit oproti hydratovanému cementu. Obecně se ukazuje, že bentonit v alkalickém prostředí výrazněji sorbuje Sr (cca 3 až 5x více) než v jiných prostředích (např. SGW2).

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

8.4.3 Rozhraní bentonit – hornina

Rozhraní bentonit – hornina bylo studováno pomocí sledování vývoje vybraných specií během interakce kompaktovaného bentonitu s třemi syntetickými podzemními vodami, na které navazovaly TD experimenty s HTO a I. Za celkovou dobu osmi týdnů kontaktu s podzemními vodami nedošlo k zásadním změnám v zastoupení vyměnitelných kationtů. Pozorované malé změny byly v souladu s typem podzemní vody (zvýšení zastoupení Na^+ v Na-dominantní podzemní vodě). Ty se ale neprojeví ve výsledcích HTO experimentů, což je v souladu s výsledky studia vlivu vyměnitelného kationtu. Také v souladu s výsledky studia vlivu vyměnitelného kationtu byly nalezené hodnoty efektivních porozit jodidu, které byly nižší v případě Na-dominantní podzemní vody.

Nejvíce migračních experimentů bylo provedeno v prostředí referenční vody SGW2 s cílem získávat hodnoty parametrů popisující difúzi v podmínkách blízkých plánovanému českému hlubinnému úložišti. Ty pak sloužily pro aktualizaci sorpčních a difúzních parametrů pro bezpečnostní výpočet (kap. 7). Tuto oblast řešily obě pracoviště s následujícími závěry.


Závěry za KJCH

Obdobně jako pro jednoduché elektrolyty byly provedeny sorpční experimenty se Sr na bentonitu BaM v prostředí syntetické granitické vody SGW2, které ukázaly jednak zhruba 10× vyšší sorpci Sr než v jednoduchých elektrolytech a jednak určitý kinetický efekt, kdy po počáteční rychlé adsorpční fázi následovala pomalá fáze desorpční. I když Freundlichova izoterma v některých případech popisovala experimentální data lépe než lineární model, oba modely lze pro popis sorpce Sr na bentonit BaM v prostředí SGW2 považovat za vhodné. Podobně jako v jednoduchých elektrolytech, byly odhadnuty hodnoty K_d pro podmínky kompaktovaného bentonitu.

V TD ani PS experimentech se kinetický efekt neprojevil. Byly získány zdánlivé difúzní koeficienty pomocí linearizované formy analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (M12R1A1), které se shodovaly s výsledky PS experimentů se Sr provedenými v jednoduchých elektrolytech. Tyto hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů byly však zhruba o jeden řád vyšší, než jaké naznačují výsledky TD experimentů získané modelem duálního transportu (DTM, M13R2). V TD experimentech ani za dobu 104 dní nedošlo k průniku stopovače do cílového rezervoáru. To naznačuje, že hodnota D_a by měla být relativně velmi nízká, aby reflektovala pomalý průnik přes vrstvu kompaktovaného bentonitu, a to i přesto, že tvar koncentračního profilu tomuto neodpovídá. Proto byl na oba typy experimentů aplikován model duálního transportu, kterým byly získány relativně konzistentní hodnoty D_a a D_e . Nízké hodnoty D_a reflektují vysoké nalezené hodnoty distribučních koeficientů a odpovídají pomalému průniku stopovače do cílového rezervoáru. Hodnoty geometrických faktorů byly srovnatelné s hodnotami nalezenými pro difúzi stroncia v jednoduchých elektrolytech, což odpovídá výsledkům PS experimentů. Vyšší hodnoty D_e oproti těm získaným v prostředí jednoduchých elektrolytů však reflektují vysoké nalezené hodnoty parametru D_s nového modelu DTM.

Závěry za ÚJV

Z výsledků experimentální studia migrace a geochemického modelování speciace stroncia, barya a radia lze dovozovat, že velký rozdíl mezi migračními vlastnostmi těchto kationtů v jílových materiálech spočívá v rozdílném chemickém chování (rozdílná citlivost na přítomnost síranů a karbonátů). Zdánlivý difúzní koeficient radia byl o jeden řád nižší než

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

stroncium. Přímé použití stroncium a barya jako analogů k rádiu se proto nejeví jako vhodné. Nutno podotknout, že pokud by pro radium byla použita data jeho analogů (Sr či Ba) při hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ, bylo by to v souladu s běžně uvažovaným přístupem počítajícím s nejhorším případem, tzv. *worst case scenario*.

Důležité je poznamenat, že v případě radia byla zkoumána sorpce v rovnováze s jeho rozpadovými produkty. Pokud by byla zkoumána specie mimo radioaktivní rovnováhu, je možné že by se projevila sorpce jeho rozpadových produktů. Některé z nich, např. polonium, bizmut a olovo, představují velmi sorbující prvky. Pro komplexnější rozbor migrace radia a jeho přeměnových produktů by bylo vhodné vykonat samostatně experimenty s vhodnými radioizotopy těchto prvků.

8.5 Aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet


V rámci aktualizace sorpčních a difúzních parametrů radionuklidů pro bezpečnostní výpočet jsme se zaměřili na limit rozpustnosti, distribuční koeficienty a zdánlivé difúzní koeficienty. Do modelu transportu v bentonitové inženýrské bariéře vstupují i další parametry – jejichž odhad může být obtížný. Jedním z důvodů je variabilita hodnot, která může být v závislosti na experimentálních podmínkách značná. To je známý a nevyhnutelný fakt, se kterým je třeba se vyrovnat expertním posouzením těchto hodnot pro účely PA.

V otázkách distribučního koeficientu stojíme na rozcestí, zda nadále rozdělovat difúzní koeficienty na dílčí příspěvky jednotlivých parametrů (K_d , G a D_w), nebo pracovat s hodnotou D_a , kterou lze získat experimentálně nebo postupem normalizace na efektivní objemovou hmotnost montmorillonitu odhadnout. Rozhodnutí by se mělo opírat také i o experimentální výsledky získané v tomto projektu – bylo stanoveno, že hodnota D_a není významně závislá na externích podmínkách. Naopak hodnota D_e je závislá na externích podmínkách. Stávající bezpečnostní hodnocení úložiště však počítá s konstantními hodnotami D_e během celého vývoje HÚ.

Zatím neexistuje standardizovaný postup na odhad hodnot D_e . Existují zatím spíše empirické modely, které umí predikovat dobře hodnoty pro monovalentní sodík a hůře pro bivalentní stroncium.


9 Reference

- ABDEL RAHMAN R.O., ZAKI A.A., EL-KAMASH A.M. (2007): Modeling the long term leaching behavior of ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co and ^{152,154}Eu radionuclides from cement matrices. *Journal of Hazardous Materials* 145, 372–380.
- ABDEL RAHMAN R.O., ZIN EL ABDIN D.H.A., ABOU-SHADY H. (2013): Assessment of strontium immobilization in cement-bentonite matrices. *Chemical Engineering Journal* 228, 772–780.
- ALBINSSON Y., ENQKVIST I. (1989): Diffusion of Am, Pu, U, Np, Cs, I and Tc in compacted sand-bentonite mixture. SKB report TR-89-22, Švédsko, 53 s.
- ALDABA D., GARCÍA-GUTIÉRREZ M., ABRÃO T., RIGOL A., VIDAL M. (2015): Transport of radioselenium oxyanions by diffusion in unsaturated soils. *Radiochim. Acta* 103, 501–511.
- APPELO C. A. J., WERSIN P. (2007): Multicomponent Diffusion Modeling in Clay Systems with Application to the Diffusion of Tritium, Iodide, and Sodium in Opalinus Clay. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5002–5007
- ARP (2011): Vokál A., Havlová V., Hercík M., Landa J., Lukin D., Vejsada J.: Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě. III. Etapa. Studie zadávací bezpečnostní zprávy. C. Dokumentační část. C.2 Hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ. – Zpráva ÚJV Řež, a.s. EGP 5014-F-101420, 12/2010.
- BABOROVÁ L., D. VOPÁLKA D., VETEŠNÍK A., HOFMANOVÁ E. (2016): Migration behaviour of Strontium in Czech Bentonite Clay, *J. Sustain. Dev. Energy, Water Environ. Syst.*, vol. 4, no. 3.
- BABOROVÁ L., VOPÁLKA D., ČERVINKA R. (2018): Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite: experiments and modelling. *J Radioanal Nucl Chem* 318 (3), 2257–2262.
- BOURG I.C., TOURNASSAT C. (2015): Chapter 6 – Self-Diffusion of Water and Ions in Clay Barriers. *Developments in Clay Science*, 189–226. Elsevier.
- BOX M.J. (1965): A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. *The Computer Journal*, 42–52.
- BRADBURY M., BAUYENS B. (2002): Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. PSI Bericht Nr. 02-10, Švýcarsko, 42 s.
- BERNER U., KULIK D.A., KOSAKOWSKI G. (2013): Geochemical impact of low-pH cement liner on the near field of a repository for spent fuel and high-level radioactive waste. *Physics and Chemistry of the Earth* 64, 46–56.
- BIRGERSSON, M. (2017): A general framework for ion equilibrium calculations in compacted bentonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 186–200.
- BRANDT F., VAN LOON L. R., KLINKENBERG M., POONOOSAMY J., GLAUS M. A., BOSBACH D. (2019): Diffusion of ²²⁶Ra through Opalinus Clay: a combined diffusion and sorption study. *Goldschmidt*, 18.-23.8.2019, poster.
- CARBOL P., ENQKVIST I. (1997): Compilation of radionuclide sorption coefficients for performance assessment. SKB report R-97-13, Švédsko, 67 s.
- CRANK J. (1975): *The mathematics of diffusion*. Second edition. Clarendon press. Oxford.
- ČERVINKA, R. (2014): Stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC) a výměnných kationtů pomocí metody s Cu(II)triethylentetraminem. Certifikovaná metodika. Č.j. SÚJB/ONRV/15452/2014.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J. (2015): Projekt UOS č. 14E1054 – Modelování pórové vody kompakovaného bentonitu BaM. – Revize 1. ÚJV Řež, a. s. ÚJV-14407, Česká republika, 28 s.


 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

- ČERVINKA R., VOPÁLKA D. (2015): Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: Podrobný věcný a časový harmonogram prací. ÚJV, Česká republika, 12 s.
- ČERVINKA R., VOPÁLKA D., ADAM R., BRÁZDA L., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., KITTNEROVÁ J., RAMEŠOVÁ L. REIMITZ D., ŠIMÚTHOVÁ Z., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A. (2015): Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 1. průběžná zpráva. SÚRAO Technická zpráva 24/2015, Česká republika, 176 s.
- ČERVINKA R., VOPÁLKA D., ADAM R., BABOROVÁ L., BRÁZDA L., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., KITTNEROVÁ J., ROSENDORF T., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A. (2016a): Transport radionuklidů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 2. průběžná zpráva. SÚRAO Technická zpráva 51/2016, Česká republika, 89 s.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J., HAVLOVÁ V., RUKAVIČKOVÁ L. (2016b): Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. Technická zpráva SÚRAO č. 41/2016, 30 s.
- ČERVINKA R., VEČERNÍK P., KAŠPAR V., VAŠÍČEK R. (2018a): Kompletní charakterizace bentonitu BCV 2017 - průběžná zpráva. SÚRAO Technická zpráva 419/2019, Česká republika, 33 s.
- ČERVINKA R., GONDOLLI J., KLAJMON M., RUKAVIČKOVÁ, VENCELIDES Z., ZEMAN J. (2018b): Chování horninového prostředí / Příprava geochemického modelu úložiště – geochemické výpočty a model reakčního transportu, závěrečná zpráva. SÚRAO Technická zpráva 271/2018, Česká republika, 128 str.
- ČERVINKA R., VOPÁLKA D., BABOROVÁ L., BÁRTA J., BRÁZDA L., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., KOČAN K., PATOČKA A., PECKOVÁ A., ROSENDORF T., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A. (2019): Transport radionuklidů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 3. průběžná zpráva. SÚRAO Technická zpráva 3/2019, Česká republika, 136 s.
- DESCOSTES M., BLIN V., BAZER-BACHI F., MEIER P., GRENUT B., RADWAN J., SCHLEGEL M. L., BUSCHAERT S., COELHO D., TEVISSSEN E. (2008): Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). Applied Geochemistry 23, 655-677.
- DIXON D. A., CHANDLER N. A., BAUMGARTNER P. (2002): The influence of groundwater salinity and interfaces on the performance of potential backfilling materials. In Proceedings of the 6th International Workshop on design and Construction of Final Repositories, Backfilling in Radioactive Waste Disposal, Brussels, 11-13 March 2002. ONDRAF/NIRAS, Brussels, Belgium. Transactions, Session IV, Paper 9.
- DOBREV D., GONDOLLI J., KOUŘIL M., STOULIL J. (2015): Experimentální plán. Korozní zkoušky prováděné v rámci projektu UOS. ÚJV dokument Z4266, Česká republika, 44 s.
- DRTINOVÁ B., KITTNEROVÁ J., VOPÁLKA D. (2016): Characterization of hydrated cement paste (CEM II) by selected instrumental methods and a study of 85Sr uptake. 1st Annual Workshop Proceedings CEBAMA. <http://www.cebama.eu/Content/PublicArea/WP2/D2.03.pdf>
- ERIKSEN T. E., JACOBSSON A. (1982): Ion diffusion in compacted sodium and calcium bentonites. SKB report TR-81-12, Švédsko, 11 s.
- FERNÁNDEZ R., CUEVAS J., SÁNCHEZ L., DE LA VILLA R.V., LEGUEY S. (2006): Reactivity of the cement-bentonite interface with alkaline solutions using transport cells. Applied Geochemistry 21, 977–992.

- FERNÁNDEZ R., MÄDER U. K., RODRÍGEZ M., DE LA VILLA R.V., CUEVAS J. (2009): Alteration of compacted bentonite by diffusion of highly alkaline solutions. *Eur. J. Mineral.* 21, 725–735.
- FERNÁNDEZ R., CUEVAS J., MÄDER U.K. (2010): Modeling experimental results of diffusion of alkaline solutions through a compacted bentonite barrier. *Cement and Concrete Research*, 40, 1255–1264.
- FERNÁNDEZ R., RUIZ A.I., CUEVAS J. (2014): The role of smectite composition on the hyperalkaline alteration of bentonite. *Applied Clay Science* 95, 83–94.
- FRASCA B., SAVOYE S., LEUPIN O.X., DESCOSTES M., GRENUT B., ETEP-BATANKEN J., MICHELOT J.-L. (2012): Influence of redox conditions on iodide migration through a deep clay formation (Toarcian argillaceous rock, Tournemire, France). *Applied Geochemistry* 27, 2453–2462.
- GARCÍA-GUTIÉRREZ M., CORMENZANA J.L., MISSANA T., MINGARRO M., MOLINERO J. (2006): Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *J. Iber. Geol.* 32, 37–53.
- GARCÍA-GUTIÉRREZ M., CORMENZANA J.L., MISSANA T., ALONSO U., MINGARRO M. (2011): Diffusion of strongly sorbing cations (^{60}Co and ^{152}Eu) in compacted FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth Parts ABC* 36, 1708–1713.
- GIMMI T., KOSAKOWSKI G. (2011): How mobile are sorbed cations in clays and clay rocks? *Environ Sci Technol* 45(4), 1443–1449.
- GLAUS M. A., BAEYENS B., BRADBURY M.H., JAKOB A., VAN LOON L.R., YAROSHCHUK A. (2007): Diffusion of ^{22}Na and ^{85}Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environmental Science and Technology*, 41(2), 478–485.
- GLAUS M.A., FRICK S., VAN LOON L.R. (2017): Diffusion of selected cations and anions in compacted montmorillonite and bentonite, NAGRA Technical report 17-12, Švýcarsko, 223 s.
- GOLDER ASSOCIATES (2002): GoldSim Contaminant Transport Module, Manual, Version 1.30, GoldSim Technology Group, Redmond, Washington, 285 s.
- GONDOLLI J., BRYNYCH V., DRTINOVÁ B., HOFMANOVÁ E., VEČERNÍK P., VIDENSKÁ K., VOPÁLKA D. (2013): Výzkum interakčních procesů vybraných radionuklidů s materiály inženýrských bariér. ÚJV zpráva 14270, Česká republika, 94 s.
- GONDOLLI J., VEČERNÍK P. (2014): The uncertainties associated with the application of through-diffusion, the steady-state method: a case study of strontium diffusion. *Geological Society Special Publication* 400, 603–612.
- GONZÁLEZ SÁNCHEZ, F., VAN LOON, L.R., GIMMI, T., JAKOB, A., GLAUS, M.A., DIAMOND, L.W. (2008): Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Appl. Geochem.* 23, 3840–3851.
- GRENTHE I., PUIGDOMENECH, I. (EDITS.) (1997): Modelling in aquatic chemistry, NEA OECD, Paris, 724 s.
- HAUSMANNOVÁ L., HANUSOVÁ I., DOHNÁLKOVÁ M. (2018): Shrnutí výzkumu českých bentonitů pro hlubinné úložiště - do roku 2018, SÚRAO Technická zpráva 309/2018, Česká republika 61 s.
- HAVLOVÁ L., ČERVINKA R., VEČERNÍK P., BRÁZDA L. (2016): Výběr reprezentativní cementové pórové vody – Pracovní dokument, 11 s.
- HEDIN A., LÖFGREN M., VAHLUND F., ANDERSSON J. (2010): Data report for the safety assessment SR-Site, updated 2014-01, SKB report TR-10-52, Švédsko, 462 s.
- HIGASHIHARA T., KINOSHITA K., SATO S., KOZAKI T. (2004): Electromigration of sodium ions and electro-osmotic flow in water-saturated, compacted Na-montmorillonite. *Applied Clay Science* 26, 91–98.


 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

- HOFMANOVÁ E. (2018): Diffusion of anionic species in compacted bentonite. Dizertační práce, ČVUT v Praze, 144 stran.
- CHOI J. W., OSCARSON D. W. (1996): Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22, 189–202.
- IDEMITSU K., TACHI Y., FURUYA H., INAGAKI Y., ARIMA T. (1995): Diffusion of Uranium in compacted bentonites in the reducing condition with corrosion products of Iron. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 412, 683–690.
- IDEMITSU K., TACHI Y., FURUYA H., INAGAKI Y., ARIMA T. (1998): Diffusion of Cs and Sr under Reducing Conditions and in the Presence of Corrosion Products of Iron. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 506, 351–358.
- IDEMITSU K., KOZAKI H., AKIYAMA D., KISHIMOTO M., YUHARA M., MAEDA N., INAGAKI Y., ARIMA T. (2014): Migration Behavior of Selenium in the Presence of Iron in Bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1665, 157–163.
- IDEMITSU K., KOZAKI H., YUHARA M., ARIMA T., INAGAKI Y. (2016): Diffusion behavior of selenite in purified bentonite. *Prog. Nucl. Energy* 92, 279–285.
- ISHIDERA T., MIYAMOTO S., SATO H. (2008): Effect of sodium nitrate on the diffusion of Cl- and I- in compacted bentonite. *J. Nucl. Sci. Technol.* 45, 610–616.
- JENNI A., MÄDER U. (2018): Coupling of chemical and hydromechanical properties in bentonite. *Applied Geochemistry* 97, 147–156.
- JORGENSEN S.E (1988): *Fundamentals of ecological modelling*. Elsevier, Amsterdam, 391 s.
- KARNLAND O., OLSSON S., NILSSON U. (2006): Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. SKB report TR-06-30, Švédsko, 117 s.
- KLAJMON M., ČERVINKA R., HAVLOVÁ V., KOLOMÁ K., RUKAVIČKOVÁ L. (2016): Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu. Technická zpráva číslo 104/2017, SÚRAO, 75 s.
- KOČAN K. (2019): Difúzia kritických rádionuklidov kompaktovaným bentonitom. Bakalářská práce, ČVUT v Praze, 50 s.
- KOZAKI T., SATO Y., NAKAJIMA M., KATO H., SATO S., OHASHI H. (1999): Effect of particle size on the diffusion behavior of some radionuclides in compacted bentonite. *Journal of Nuclear Materials*, 270, 265–272.
- KOZAKI T., ADACHI Y., INADA K., SATO S., OHASHI H. (2000): Diffusion Behavior of Ca²⁺ Ions in Compacted Na-Montmorillonite. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 663.
- KOZAKI T., FUJISHIMA A., SAITO N., SATO S., OHASHI H. (2005): Effect of dry density and exchangeable cations on the diffusion process of sodium ions in compacted montmorillonite. *Engineering Geology*, 81, 246–254.
- KOZAKI T., SAWAGUCHI T., FUJISHIMA A., SATO S. (2010): Effect of exchangeable cations on apparent of Ca²⁺ ions in Na- and Ca-montmorillonite mixtures. *Physics and Chemistry of the Earth Parts* 35, 254–258.
- KUKLEVA E., KOZEMPEL J., VLK M., MIČOLOVÁ P., VOPÁLKA D. (2015): Preparation of ²²⁷Ac/²²³Ra by neutron irradiation of ²²⁶Ra. *J Radioanal Nucl Chem* 304, 263–266.
- KURODA Y., IDEMITSU K., FURUYA H., INAGAKI Y., ARIMA T. (1996): Diffusion of Technetium in Compacted Bentonites in the Reducing Condition with Corrosion Products of Iron. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 465, 909–916.
- LEE J.O., CHO W.J., HAHN P.S., LEE K.J. (1996): Effect of dry density on Sr-90 diffusion in a compacted Ca-bentonite for a backfill of radioactive waste repository. *Annals of Nuclear Energy*, 23(9), 727–738.


 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

- LÖFGREN M., NERETNIEKS I. (2006): Through-electromigration: A new method of investigating pore connectivity and obtaining formation factors. *Journal of Contaminant Hydrology* 87, 237–252.
- MAES N., MOORS H., DIERCKX A., DE CANNIÈRE P., PUT M. (1999): The assessment of electromigration as a new technique to study diffusion of radionuclides in clayey soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 36, 231–247.
- MAES N., MOORS H., WANG M., DELÉCAUT G., DE CANNIÈRE P., PUT M. (2002): The use of electromigration as a qualitative technique to study the migration behaviour and speciation of uranium in the Boom Clay. *Radiochimica Acta* 90, 741–746.
- MARTY N.C.M., BILDSTEIN O., BLANC P., CLARET F., COCHEPIN B., GAUCHER E.C., JACQUES D., LARTIGUE J.-E., LIU S., MAYER K.U, MEEUSSEN H.C.L., MUNIER I., POINTEAU I., SU D., STEEFEL C.I. (2015): Benchmarks for multicomponent reactive transport across a cement/clay interface. *Computational Geosciences* 19, 635-653.
- MELKIOR T., MOURZAGH D., YAHIAOUI S., THOBY D., ALBERTO J.C., BROUARD C., MICHAU N. (2004): Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species, *Applied Clay Science* 26, 99–107.
- MELKIOR T., GAUCHER E.C., BROUARD C., YAHIAOUI S., THOBY D., CLINARD CH., FERRAGE E., GUYONNET D., TOURNASSAT C., COELHO D. (2009): Na⁺ a HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *Journal of Hydrology*, 370, 9–20.
- MESTEK O., EICHLER Š., KAŇA A., HOFMANOVÁ E. (2014): The use of inductively coupled plasma mass spectrometry for the evaluation of the mobility of iodine in bentonite. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 94, 255–268.
- MILODOWSKI A.E., NOTTIS S., ALEXANDER W.R. (2016): Minimal alteration of montmorillonite following long-term interaction with natural alkaline groundwater: Implications for geological disposal of radioactive waste. *Applied Geochemistry* 66, 184–197.
- MISSANA T. ET AL. (2017): Sorption of radium onto early cretaceous clays (Gault and Plicatules Fm). Implications for a repository of low-level, long-lived radioactive waste. *Applied Geochemistry* 86, 36–48.
- MOLERA T., ERIKSEN T., JANSSON M. (2003): Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities. *Appl. Clay Sci.* 23, 69–76.
- MON, A., SAMPER, J., MONTENEGRO, L., NAVES, A., FERNANDÉS, J. (2019): Long-term non-isothermal reactive transport model of compacted bentonite, concrete and corrosion products in a HLW repository in clay. *J Cont Hydro* 197, 1–16.
- MUURINEN A., PEMTILÄ-HILTUNEN P., UUSHEIMO K. (1988): Diffusion of Chloride and Uranium in Compacted Sodium Bentonite. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 127, 743–748.
- NAGRA (2002): Project Opalinus Clay - Safety Report - Demonstration of disposal feasibility for spent fuel, vitrified high-level waste and long-lived intermediate-level waste (Entsorgungsnachweis), Technical Report 02-05, NAGRA, Švýcarsko, 472 s.
- NERETNIEKS I. (2014): Development of a simple model for the simultaneous degradation of concrete and clay in contact. *Applied Geochemistry*, 43, 101–113.
- OCHS M., LOTHENBACH B., WANNER H., SATO H., YUI M. (2001): An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47(2–4), 283–296.
- OLIN M. (1994): Diffusion in crushed rock and in bentonite clay: Dissertation. VTT Technical Research Centre of Finland, 102 s.
- OSCARSON D.W., DIXON D.A., ONOFREI M. (1997): Aspects of clay/concrete interactions, Pinava, AECL Whiteshell laboratories, 46 s.

- 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, chapter A43, 503 s.
- PATOČKA A. (2017): Difúze radionuklidů materiály bariér. Bakalářská práce, ČVUT v Praze, 43 s.
- PECKOVÁ A. (2019): Migrace stroncia, barya a radia v kompaktovaném bentonitu. Diplomová práce, ČVUT v Praze, 62 s.
- POSIVA (2006): Verification of Substitution of Bentonites by Montmorillonitic Clays – Summary Report on Czech Montmorillonitic Clays, Working Report 2006-62, POSIVA Oy, Finsko, 121 s.
- PUSCH, R. (2006): Mechanical properties of clays and clay minerals in Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., editors, (2006): Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 1246 s.
- RASMUSON A. A NERETNIEKS I. (1983): Surface migration in sorption processes. SKB/KBS Technical Report 83-37, Švédsko, 54 s.
- ROBIN M. J. L., GILLHAM R. W., OSCARSON W. (1987): Diffusion of Strontium and Chloride in Compacted Clay-based Materials. Soil Sci. Soc. Am. J. 51, 1102–1108.
- ROSENDORF T. (2016): Studium difúze radionuklidů kompaktovaným bentonitem ovlivněné jinými bariérovými materiály. Diplomová práce, ČVUT v Praze, 68 s.
- ROSENDORF T., HOFMANOVÁ E., VOPÁLKA D., VETEŠNÍK A. A ČERVINKA R. (2018): Comparative study of HTO diffusion on individual and coupled systems of compacted bentonite and fresh ordinary Portland cement paste, 97, 102-108.
- SATO H. & MIYAMOTO S. (2004): Diffusion behaviour of selenite and hydroselenide in compacted bentonite. Appl. Clay Sci. 26, 47–55.
- SATO H., ASHIDA T., KOHARA Y. & YUI M. (1992a): Study on Retardation Mechanism of ^3H , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{237}Np and ^{241}Am in Compacted Sodium Bentonite. MRS Online Proc. Libr. Arch. 294.
- SATO H., ASHIDA T., KOHARA Y., YUI M. & SASAKI N. (1992b): Effect of dry density on diffusion of some radionuclides in compacted sodium bentonite. Journal of Nuclear Science and Technology, 29(9), 873-882.
- SAVAGE D. (1997): Review of the potential effects of alkaline plume migration from a cementitious repository for radioactive waste. Implications for Performance Assessment. Environment Agency, R&D Technical Report, 60s.
- SAVAGE D., WALKER C., ARTHUR R., ROCHELLE C., ODA C., TAKASE H. (2007): Alteration of bentonite by hyperalkaline fluids: A review of the role of secondary minerals. Physics and Chemistry of the Earth, 32, 287–297.
- SAVOYE S., BEAUCAIRE C., GRENUT B., FAYETTE A. (2015): Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. Applied Geochemistry, 61, 41–52.
- SAWATSKY N.G., OSCARSON D.W. (1991): Diffusion of Technetium in Dense Bentonite under Oxidizing and Reducing Conditions. Soil Science of America Journal 55, 1261–1267.
- SUN, Z., CHEN, Y. G., CUI, Y. I., XU, H. D., YE, W. M., WU, D. B. (2018). Effect of synthetic water and cement solutions on the swelling pressure of compacted Gaomiaozi(GMZ) bentonite: The Beishan site case, Gansu, China . Engi. Geol. 224, 66–74.
- TANAKA S., NODA N., HIGASHIHARA T., SATO S., KOZAKI T., SATO H., HATANAKA K. (2008): Kinetic behavior of water as migration media in compacted montmorillonite using H_2^{18}O and applying electric potential gradient. Physics and Chemistry of the Earth 33, S163–168.
- TANAKA S., MIZUTO M., WATANABE N., KOZAKI T. (2015): Migration of calcium and bicarbonate ions in water-saturated compacted montmorillonite under electrical potential gradient. Clays

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

- in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement, 23.-23.3.2015, Brusel, poster.
- TANAKA S. (2019): Electrokinetic control of the growth of gypsum aggregates in compacted montmorillonite. *Applied Clay Science* 181, 105206.
- TORSTENFELT B., ANDERSSON K., KIPATSI H., ALLARD B., OLOFSSON U. (1981): Diffusion Measurements in Compacted Bentonite. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 6, 295–302.
- TORSTENFELT B., ALLARD B. (1983): The Retention of Redox Sensitive Waste Elements in Compacted Bentonite. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* 26, 789–795.
- TORSTENFELT B., ALLARD B. (1986): Migration of fission products and actinides in compacted bentonite. SKB report TR-86-14, Švédsko, 37 s.
- TOURNASSAT C., GABOREAU S., ROBINET J-CH., BOURG I. C., STEEFEL C. I. (2016): Impact of microstructure on anion exclusion in compacted clay media, *The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series, Vol. 21, Chapter 11, 137–149.*
- TRPKOŠOVÁ D., HAVLOVÁ V., DOBREV D., HUSTÁKOVÁ H., GONDOLLI J., KLAJMON M., MIRANDA A.N.M., VEČERNÍK P., BUKOVSKÁ Z., RATAJ J., FRÝBORT J., FEJT F., ŠTAMBERG K., VETEŠNÍK A., VOPÁLKA D., UHLÍK J., GVOŽDÍK L., KRÁLOVCOVÁ J., ŘÍHA J., MARYŠKA J., ŠTEINOVÁ J., STAŠ L., VOKÁL A. (2018): Bezpečnostní rozbor dlouhodobé bezpečnosti hlubinného úložiště na lokalitě Kraví hora. SÚRAO Technická zpráva 274/2018, Česká republika, 177 s.
- TSAI S., OUYANG S., HSU C. (2001): Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite. *Applied Radiation and Isotopes*, 54, 2, 209–215.
- VAN LOON L. R., BAEYENS B. A BRADBURY M. H. (2005): Diffusion and retention of sodium and strontium in Opalinus clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption measurements, and geochemical calculations. *Applied Geochemistry*, 20(12), 2351–2363.
- VAN LOON L. R., GLAUS A. M., MÜLLER W. (2007): Anion exclusion effects in compacted bentonites: Towards a better understanding of anion diffusion. *Applied Geochemistry*, 22, 2536–2552.
- VAŠÍČEK R., HOFMANOVÁ E., SVOBODA J., ČERVINKA R. (2019): Geotechnická charakterizace homoionních forem BCV 2017, SÚRAO Technická zpráva 425/2019, Česká republika, 25 s.
- VEČERNÍK P., TRPKOŠOVÁ D., HOFMANOVÁ E. (2014): Vývoj aparatur pro charakterizaci inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva – Průběžná zpráva projektu za rok 2014. ÚJV zpráva 14422, ÚJV Řež, Česká republika, 34 s.
- VEČERNÍK P., HOFMANOVÁ E., TRPKOŠOVÁ D., PECKOVÁ A., TOMÁŠOVÁ Z., KAŠPAR V., BRÁZDA L. (2016): Vývoj aparatur pro charakterizaci inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva – Průběžná zpráva projektu za rok 2016. ÚJV zpráva 14621, ÚJV Řež, Česká republika, 37 s.
- VEČERNÍK P., HOFMANOVÁ E., PECKOVÁ A., KAŠPAR V., TRPKOŠOVÁ D. (2017): Vývoj aparatur pro charakterizaci inženýrských bariér hlubinného úložiště radioaktivních odpadů a vyhořelého jaderného paliva – Průběžná zpráva projektu za rok 2014. ÚJV zpráva 14671, ÚJV Řež, Česká republika, 53 s.
- VILKS P., YANG T. (2018): Sorption of selected radionuclides on sedimentary rocks in saline conditions—updated sorption values. NWMO report, TR-2018-03, Kanada, 165 s.
- VOKÁL A., BRŮHA P., ČUBA V., DOBREV D., HOKR M., KŘÍŽOVÁ V., MARYŠKA J., POLÍVKA P., SILBER R., VAŠÍČEK R., VEJSADA J., VELICKÝ M., VINŠOVÁ H., VOPÁLKA D. (2008): Výzkum procesů pole blízkých interakcí hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů. Závěrečná zpráva. Zpráva ÚJV Řež Z 2175, 123 s.

 SÚRAO	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

- VOPÁLKA D., GONDOLLI J., DRTINOVÁ B., KLIKA Z. (2015): Cesium uptake by Ca/Mg bentonite: evaluation of sorption experiments by a multicomponent two-site ion-exchange model. *J Radioanal Nucl Chem*, 304, 429–434.
- WANG H., WU T., CHEN J., Q. ZHENG, HE C., ZHAO Y. (2015): Sorption of Se(IV) on Fe- and Al-modified bentonite. *J Radioanal Nucl Chem* 303, 107–113.
- WATSON C., HANE K., SAVAGE D., BENBOW S., CUEVAS J., FERNÁNDEZ R. (2009): Reaction and diffusion of cementitious water in bentonite: Results of 'blind' modelling. *Applied Clay Science*, 45, 54–69.
- 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, Finsko, 237 s.
- WIELAND E. (2001): Experimental Studies on the Inventory of Cement-derived Colloids in the Pore Water of a Cementitious Backfill Material. PSI Bericht Nr. 01-01, Švýcarsko, 119 s.
- WIGGER C., VAN LOON L. R. (2018): Effect of the pore water composition on the diffusive anion transport in argillaceous, low permeability sedimentary rocks. *J. Cont. Hydrology* 213, 40–48.
- WU M.C., LEE C.P., TSAI S.C., LIU C.Y., PAN C.H., TSAI T.L., WEI H.J., MEN L.C. (2015): Study on sorption and diffusion of Sr in crushed and intact basalt and granite investigated in through-diffusion experiments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 304(1), 435–441.
- WU T., WANG Z., WANG H., ZHANG Z., VAN LOON L. R. (2017): Salt effects on Re(VII) and Se(IV) diffusion in bentonite. *Appl Clay Sci* 141, 104–110.
- YE W.M., CHEN Y.G., CHEN B., CUI Y.J., WANG J. (2010): Advances on the knowledge of the buffer/backfill properties of heavily-compacted GMZ bentonite. *Eng. Geol.* 116, 12–20.

Příloha č. 1 Struktura databáze pomocných procedur a procesních modelů ²

Poznámka: Ve sloupci Kapitola zprávy začíná odkaz pořadovým číslem zprávy vypracované v rámci projektu (ZL Transport 3). Tabulka byla při přípravě závěrečné zprávy rozšířena o modely a jejich aplikace realizované v posledním roce řešení projektu (Pořadí 56-59).

Pořadí	Kód	Stručný popis procedury	Kapitola zprávy	Datum realizace, autor	Programové prostředí	Poznámka
1	P01R1	X ² : fitování experimentálních dat a hodnocení modelů	1-2.3.2	< 2015	Excel, MATLAB, Famulus, UCODE	obecná metoda realizovatelná v jakémkoli prostředí
2	P02K1	metody citlivostní analýzy víceparametrických modelů	1-2.3.8	< 2015, Vetešník	teoretický popis	připraveno na FJFI na základě literárního studia
3	P02R1	realizace metody citlivostní analýzy víceparametrických modelů	1-2.3.8	< 2015, Vetešník	MATLAB	realizace metody využitelná obecně na víceparametrické modely
4	P03K1	Boxova optimalizační metoda	1-4.2.2	06/15, Vetešník	teoretický popis	obecná metoda
5	M01R1	empirické modely sorpčních rovnováh	1-2.3.3	< 2015	Excel, MATLAB, Famulus, ...	realizace obecně známých modelů používaná při řešení ZL
6	M02K1	modely iontové výměny a povrchové komplexace	1-2.3.3	< 2015, Štamberg, Adam		obecně známé modely používané při řešení ZL
7	M02R1	realizace modelů iontové výměny a povrchové komplexace pro <i>batch</i> experimenty	1-2.3.3	< 2015, Štamberg, Adam	PHREEQC + UCODE, Famulus	položka shrnuje několikere realizace provedené na FJFI před zahájením projektu; pro jeho řešení jsou významné zkušenosti pracoviště s tímto přístupem k modelování sorpce
8	M03K1	model skládání odporů transportní cesty (Q_{eq} – model)	1-2.3.4	07/15, Vetešník	teoretický popis	model z literatury, s ilustrativním příkladem
9	M04K1	analytické a bilanční formy popisu difúze na rozhraní bariér	1-2.3.4	rozpracováno	teoretický popis	model z literatury, zatím bez realizace
10	M05K1	difúzní transport v prostředí PHREEQC	1-2.3.5	< 2015, Vopálka	PHREEQC	obecné poznatky ze studia chování programu PHREEQ


11	M05R1	stanovení retardačního koeficientu pro model difúzního experimentu realizovaný v PHREEQC	1-2.3.5	< 2015, Vopálka	PHREEQC + Excel	originální přístup k využití možností programu PHREEQC založený na analogii s určováním retardačního koeficientu v chromatografii
12	M05R1A1	numerická studie závislosti modelového retardačního koeficientu na parametrech modelu difúzního experimentu	1-2.3.5	< 2015, Vopálka	PHREEQC + Excel	ilustrativní studie vlivu parametrů sorpčního modelu na difúzi Cs
13	M06K1	analytické řešení difúzní rovnice pro idealizované podmínky průnikového difúzního experimentu	1-2.3.6	< 2015	teoretický popis	model z literatury (Crank 1975)
14	M06R1	vyhodnocení průnikového difúzního experimentu vedeného za ideálních okrajových podmínek (konstantní koncentrace v rezervoárech, bez filtrů) – „plné“ analytické řešení	1-2.3.6	< 2015, Vopálka, Hofmanová	Excel (užití Řešitele)	využití „plného“ analytického řešení je možno realizovat i v jiném programovacím prostředí, důležitá je vazba na dvouparametrickou nelineární regresi
15	M06R2	metoda <i>time-lag</i> k vyhodnocení průnikového difúzního experimentu	1-2.3.6	< 2015, Vopálka, Hofmanová	Excel	standardní metoda vyhodnocování průnikových difúzních experimentů
16	M06R3	vyhodnocení průnikového difúzního experimentu vedeného s výměnou v pracovních objemech	1-2.3.6	< 2015, Gondolli, Večerník	Excel	standardní metoda vyhodnocování průnikových difúzních experimentů
17	M03K2	zohlednění rozdílných difúzních odporů v dílčích částech složených vrstev	1-2.3.6	< 2015, Vopálka	teoretický popis	aplikace přístupu skládání odporů transportní cesty na popis standardního difúzního experimentu
18	M07R1	vyhodnocení průnikového difúzního experimentu vedeného do ustáleného stavu metodou přímek	1-2.3.6	02/15, Vopálka	Excel	zohlednění lineárního profilu celkové koncentrace ve vrstvě a přímkových částí průběhu koncentrací ve vstupním a výstupním rezervoáru pro difúzní experiment s filtry
19	M08R1	modul DifNelin1 pro modelování a vyhodnocení průnikových difúzních experimentů v difúzních celách používaných na pracovištích řešitelů	1-2.3.7	< 2015, Lukin, Vopálka	GoldSim	zohlednění přítomnosti filtrů a neudržování konstantních koncentrací v pracovních rezervoárech

19	M08R2	modul EVALDIFF, druhá verze modelu průnikového difúzního experimentu v prostředí GoldSim + jednoparametrická regrese v prostředí LabView	1-2.3.7	< 2015, Lukin, Hofmanová	GoldSim	rozšíření modelu M08R1 o zohlednění reálného profilu porozity ve vrstvě, vyvedení koncentračního profilu ve vrstvě po skončení experimentu do výstupního formuláře
20	M05R1A2	metody citlivostní analýzy složitých modelů – numerická studie na difúzním modelu realizovaném v PHREEQC	1-2.3.8	< 2015, Vetešník, Vopálka	PHREEQC + MATLAB	metoda P02R1 realizovaná na modelu difúzního experimentu vytvořeného ve PHREEQC
21	M07R1T1	numerická studie porovnávající kvantitativně meze metody <i>time-lag</i> a metody přímek na modelových datech generovaných modulem EVALDIFF (M08R2)	1-4.1.1	05/15, Vopálka	GoldSim + Excel	testování použitelnosti dvou metod stanovení difúzních koeficientů za neideálních podmínek reálného průnikového difúzního experimentu
22	M08R3	modul DifNelin2, třetí verze modelu průnikového difúzního experimentu v prostředí GoldSim, s nelineárním popisem sorpce	1-4.2.1	04/15, Vetešník, Reimitz	GoldSim	oprava začlenění Langmuirovy a Freundlichovy izotermy, zobrazení koncentračních profilů ve filtrech, ostatní funkcionality jako EVALDIFF (M08R2)
23	M09R1	realizace Boxovy optimalizační metody (P03K1) na víceparametrické fitování modelu difúzního experimentu	1-4.2.1	04/15, Vetešník, Reimitz	GoldSim	optimalizace parametrů modelu difúzního experimentu (DifNelin2 – M08R3), bere v úvahu experimentální data trojího typu: časové závislosti koncentrací v pracovních rezervoárech a profil celkové koncentrace ve vrstvě po skončení experimentu
24	M10R1	realizace citlivostní a neurčitostní analýzy (P02K1) na novém modelu difúzního experimentu	1-4.2.2	06/15, Vetešník, Reimitz	GoldSim + MATLAB	zvládnutá metoda citlivostní analýzy aplikována na model difúzního experimentu realizovaný v prostředí GoldSim
25	M10R1A1	aplikace připravené metody M10R1 v citlivostní studii parametrů modelu difúzního experimentu (M08R3)	1-4.3.1	06/15, Vetešník, Reimitz, Vopálka	GoldSim + MATLAB	numerická studie s realizovanou metodou M10R1 provedená v rámci studentské práce D. Reimitze, posuzován vliv nelinearity sorpční izotermy
26	M08R2A1	aplikace modelu difúzního experimentu na zjednodušený popis migrace vybraných radionuklidů z kontejneru s VJP	1-4.4	02/15, Kittnerová, Vopálka	GoldSim + Excel	demonstrace možnosti použít model difúzního experimentu na studii v rámci PA; příklad zjednodušeného modelu difúzního transportu z kontejneru s VJP; realizováno v rámci bakalářské práce J. Kittnerové

27	M05R1A3	názorná studie modelů difúzních experimentů realizovaných v prostředí PHREEQC	1-4.5	02/15, Šimúthová, Vopálka	PHREEQC + Excel	zohlednění iontové výměny Sr/Ca při modelování základních typů difúzních experimentů pomocí PHREEQC; realizováno v rámci bakalářské práce Z. Šimúthové
28	M11K1	nástin metodiky CA (<i>component additivity</i>) pro hodnocení titračních křivek	1-4.6.1	02/15, Štamberg	teoretický popis	příprava metodiky na modelování sorpčních vlastností směsných materiálů na základě znalosti charakteristik jednotlivých složek
29	M11R1	realizace metodiky CA pro hodnocení titračních křivek v prostředí Famulus	1-4.6.1	04/15, Štamberg	Famulus	realizováno na základě starších dat (Filipská 2004)
30	M11R1A1	aplikace metodiky CA na vyhodnocení experimentů v systému bentonit – korozní produkty	1-4.6.2	04/15, Štamberg	Famulus	úspěšná verifikace metodiky CA pro hodnocení směsi bariérových materiálů
31	M09R1A1	ověření hodnoty referenční difuzivity Sr ve vodě	2-2.3.2	04/16, Baborová	GoldSim	úspěšná aplikace Boxovy optimalizační metody na vyhodnocení originálního difúzního experimentu
32	M09R1A2	vyhodnocení experimentálního stanovení parametrů filtrů difúzní cely	2-2.3.2	04/16, Baborová	GoldSim	pokus o použití Boxovy optimalizační metody na vyhodnocení difúze Sr ve filtrech
33	M09R1A3	vyhodnocení sady difúzních experimentů Sr v kompaktovaném bentonitu Boxovou metodou	2-2.3.2	06/16, Baborová, Hráčková	GoldSim	posouzení vlivu různých vah dílčích souborů dat neumožnilo navrhnout optimální způsob vyhodnocení difúzních experimentů v kompaktovaném bentonitu pro sorbující se specie, naopak naznačilo, že používaný model difúzního experimentu nezahrnuje všechny relevantní děje
34	M08R3A1	modelování difúze při uvažování lineární a nelineární sorpční izotermy	2-3.1.1	07/16, Kittnerová, Vopálka	GoldSim, Excel	testování vlivu přítomnosti filtrů v modelu reálného difúzního experimentu, v němž je sorpce popisována lineární i nelineární izotermou
36	M09R1A4	testování modulu využívajícího Boxovu metodu na modelových datech	2-3.1.2	06/16, Baborová,	GoldSim	úspěšné ověření vyhodnocovacího modulu na generovaných „experimentálních“ datech, která odpovídala modelovému popisu (homogenní porézní vrstva, lineární sorpční izoterma)

37	M07R2	metoda přímek pro složenou vrstvu	2-3.2.2	08/16, Vopálka	Excel	rozšíření metody přímek na vyhodnocování difúzních experimentů vedených do ustáleného stavu pro sendvičovou strukturu vrstvy (např. cement-bentonit-filtr)
37	M08R4	modelování difúze ve složené vrstvě (modul DifNelinV), čtvrtá verze modelu průnikového difúzního experimentu	2-3.2.2	05/16, Vetešník, Vopálka	GoldSim, Excel	modul k modelování difúze přes vrstvu složenou ze 2-4 vrstviček různých materiálů; ve dvou z těchto vrstviček je sorpce popisována nelineární sorpční izotermou, filtry (sorpce v nich K_d modelem) se mohou zapojovat podle konfigurace experimentu
38	M08R4T1	testování modulu DifNelinV	2-3.2.2	08/16, Vopálka	GoldSim, Excel	základní ověření chování modulu na modelování difúzního experimentu se složenou porézní vrstvou
39	M08R3A2	aplikace modulu DifNelin2 na vyhodnocení difúzních experimentů s Cs	3-2.2.1	10/17, Baborová	GoldSim	multiparametrická regrese ukázala pro popis difúze Cs nevhodnost popisu jednoduchým fickovským modelem
40	M12R1A1	použití analytického vyhodnocení na reálné difúzní experimenty vedené metodou planárního zdroje (PS)	3-2.2.2	04/18, Baborová	Excel	porovnání dvou metod vyhodnocení reálných experimentů PS (M12R1A1 / M13R1A2)
41	M13R1A2	aplikace modulu BGV4 na vyhodnocení reálných difúzních experimentů vedených metodou PS	3-2.2.2	04/18, Baborová	GoldSim	porovnání dvou metod vyhodnocení reálných experimentů PS (M12R1A1 / M13R1A2)
42	M13R1A3	aplikace modulu BGV4 na vyhodnocení reálných difúzních experimentů vedených metodou TD	3-2.3.2	04/18, Baborová	GoldSim	vyhodnocení difúze Sr přes vrstvu drceného ce
43	M08R4A1	aplikace modulu DifNelinV na složenou vrstvu	3-3.1	04/17, Patočka, Vopálka	GoldSim, Excel	modelová studie difúze přes rozhraní cement – bentonit pro dva průměry cementové vrstvy
44	M13R1	rozšíření modulu DifNelinV o „suspenzi“, vzniká modul BGV4	3-3.2.2	01/18, Baborová, Vetešník	GoldSim	modul zohledňující dvojí porozitu v bentonitové vrstvě
45	M13R1T1	úvodní testování modulu BGV4	3-3.2.3	02/18, Baborová	GoldSim, Excel	demonstrační studie chování čtyř parametrického modulu respektujícího

						představu o dvojitým charakteru pórů v bentonitu
46	M08R4A2	aplikace modulu DiffNelinV k porovnání s modulem BGV4	3-3.2.3	07/18, Vopálka	GoldSim, Excel	numerická studie s nefyzikálně vysokými hodnotami geometrického faktoru G, která sloužila k diskuzi chování modulu respektujícího představu dvojí porozity bentonitu při difúzi kationtů
47	M13R1A1	aplikace modulu BGV4	3-3.2.4	04/18, Baborová	GoldSim, Excel	použití modelu zohledňujícího povrchovou difúzi na vyhodnocení dvou reálných difúzních experimentů
48	M02R1A1	výpočty sorpčních rovnováh v míchaném reaktoru	3-3.3.2	11/17, Baborová	PhreeqC	modelování sorpce Sr na bentonitu pomocí modelu iontové výměny
49	M05R1A4	porovnání modelů difúze GoldSim/PhreeqC	3-3.4.1	01/18, Baborová	PhreeqC, GoldSim, Excel	uvedení transportního modelu v PhreeqC do souladu s modelováním difúze v prostředí GoldSim, obojí pro ideální okrajové podmínky
50	M05R2	rozšíření modelu difúzního experimentu ve PhreeqC na neideální okrajové podmínky, vzniká modul DiffEx	3-3.4.1	02/18, Baborová, Vopálka	PhreeqC	realizace modelu reálného difúzního experimentu (filtry, změna koncentrace v pracovních kontejnerech) pomocí cel typu <i>stagnant</i> a s výpočtem <i>mixing</i> faktorů
51	M05R2T1	úvodní testování modul DiffEx	3-3.4.2	03/18, Baborová	PhreeqC, GoldSim, Excel	porovnání výsledků modelování reálných difúzních experimentů GoldSim/PhreeqC pro neinteragující značkovač
52	M05R2T2	testování chování modulu DiffEx pro Sr interagující podle modelu iontové výměny	3-3.4.2	03/18, Baborová	PhreeqC, GoldSim, Excel	porovnání výsledků modelování reálných difúzních experimentů GoldSim/PhreeqC pro interagující značkovač
53	M12K1	analytické řešení difúzní rovnice pro idealizované podmínky difúzního experimentu s planárním zdrojem	3-3.5.1	< 2015	teoretický popis	model z literatury (Crank 1975)
54	M12R1	realizace analytického řešení difúzní rovnice pro vyhodnocení difúzních experimentů prováděných metodou symetrického planárního zdroje	3-3.5.1	< 2015 Hofmanová	Excel	metoda nejmenších čtverců aplikována na vyhodnocení experimentů PS analytickým řešením

	Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry – závěrečná zpráva	Evidenční označení:
		SÚRAO TZ 420/2019

55	P05K1	nástin použití metody <i>time-lag</i> pro zjednodušenou charakterizaci výsledků průnikových difúzních experimentů	3-3.6	09/18, Vopálka	teoretický popis	převedení více parametrické charakterizace průnikového difúzního experimentu na dvouparametrickou vhodnou pro aplikaci v PA
56	M07R3	doplnění metody přímek	Z-4.2.2	10/19, Vopálka	teoretické odvození	odvození jednoduchého vztahu pro charakterizaci difúzního odporu filtrů pro TD experiment vedený do ustáleného stavu
57	M13R2	zjednodušený model duální difúze (DTM)	Z-4.3.2	01/19, Baborová	GoldSim	difúze v pevné fázi je uvažována na všechen materiál v elementární vrstvě
58	M13R2T1	testování chování modelu DTM pro ideální okrajové podmínky	Z-4.3.2	09/19, Vopálka, Baborová	GoldSim, Excel	sada numerických experimentů, jejichž výsledky dovolily charakterizovat formulaci okrajových podmínek pro difúzi v pevné fázi
59	M12K2	metoda stanovení D_a po linearizaci analytického řešení modelu PS zdroje	Z-4.2.4	04/19, Vopálka	Excel	použití funkce LINREGRESE na stanovení D_a a $s(D_a)$ po zlogaritmování analytického řešení difúzní rovnice pro experiment aPS

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