

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Význam speciace uranu v alkalickém prostředí pro popis sorpce uranu na cementových materiálech

Autor: Bc. Lucie Švamberová

Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, PhD.

Konzultant: doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc.

Praha, 2022

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a použil(a) jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 18.7.2022

.....
podpis

Poděkování

Děkuji

Ing. Barboře Drtinové, PhD. za rady a pomoc při vedení této práce,
doc. Mgr. Dušanovi Vopálkovi, CSc. za uvedení do problematiky modelování a konzultace
technik modelování,

Ing. Janě Kittnerové za čas a pomoc při laboratorních experimentech a mnoho cenných rad
při zpracovávání výsledků,

Ing. Tomáši Rosendorfovi, Ing. Karlu Kočanovi a Mgr. Lucii Baborové, PhD. za rady
k modelování v PhreeqC

a Olze Múčkové za pomoc při laboratorních experimentech.

Název práce: **Význam speciace uranu v alkalickém prostředí pro popis sorpce uranu na cementových materiálech**

Autor: Bc. Lucie Švamberová

Obor: Jaderná chemie

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, PhD.

Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská,
České vysoké učení technické v Praze

Konzultant: doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc.

Abstrakt: Práce se zabývá interakcí uranu s hydratovanou cementovou pastou CEM I a vybranými organickými molekulami v alkalickém prostředí. Cementový materiál byl rozemlet na prášek a použit pro studium rovnovážné sorpce izotopu ^{233}U . Proměnnými podmínkami byl poměr kapalné a pevné fáze, složení výchozího roztoku a koncentrace uranu. Sorpční experimenty byly vyhodnoceny pomocí distribučního poměru R_d . Kromě laboratorních experimentů je součástí práce také modelování speciace uranu v PhreeqC. Tato numerická studie je zaměřena na vliv koncentrace jednotlivých složek systému na speciaci uranu v silně alkalickém prostředí.

Téma této diplomové práce je součástí WP3 CORI (Cement-Organic-Radionuclide-Interactions), který je jednou z pracovních oblastí evropského projektu EURAD (European Joint Programme on Radioactive Waste Management). Cílem WP3 CORI je hodnocení vlivu degradace organických aditiv v betonu a organických radioaktivních odpadů vázaných v cementové matici na transport radionuklidů v cementovém či betonovém prostředí. Pomocí těchto výsledků lze hodnotit bezpečnost úložišť radioaktivních odpadů v České republice.

Výzkum vedoucí k těmto výsledkům byl financován z programu Evropské unie pro výzkum a inovace Horizont 2020 na základě grantové dohody č. 847593 (EURAD-CORI). Výstup byl vytvořen za finanční účasti SÚRAO (SO2020-017). Tato práce vznikla také v rámci grantu Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS19/193OHK4/3T/14.

Klíčová slova: uran, sorpce, cementové materiály, úložiště radioaktivních odpadů, modelování, PhreeqC

Title: **Uranium speciation in an alkaline environment and its role in the description of sorption of uranium on cementitious materials**

Author: Bc. Lucie Švamberová

Abstract: This thesis deals with the interaction of uranium with hydrated cement paste CEM I and selected organic compounds in alkaline environment. Grinded cementitious material was used for a study of equilibrium sorption of the ^{233}U . Variables were liquid to solid ratio, composition of the initial solution and concentration of uranium. Sorption experiments were evaluated by distribution ratio R_d . Another part of this thesis besides laboratory experiments is modelling of uranium speciation in PhreeqC. This numerical study focuses on the influence of the components of the system on the speciation of uranium in strongly alkaline environment.

The topic of this thesis is a part of WP3 CORI (Cement-Organic-Radionuclide-Interactions), which is one of the research fields of the European project EURAD (European Joint Programme on Radioactive Waste Management). The goal of WP3 CORI is to evaluate the influence of degradation of organic additives in concrete and organic nuclear waste bounded in the cement matrix on the transport of radionuclides in cementitious or concrete environment. With these results, evaluating the safety of nuclear waste repositories in Czech Republic is possible.

The research leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 Innovation Programme under grant agreement n° 847593 (EURAD – CORI). The output was created with financial participation of SÚRAO (Czech Radioactive Waste Repository Authority) (SO2020-017). This contribution is also partially a result of the grant of the CTU Student Grant Scheme No. SGS22/187/OHK4/3T/14.

Key words: uranium, sorption, cementitious materials, nuclear waste repositories, modelling, PhreeqC

Obsah

1 Úvod	8
2 Teoretická část	9
2.1 <i>Cementové materiály</i>	9
2.1.1 Složení cementu.....	10
2.1.2 Typy cementu	10
2.1.3 C-S-H.....	11
2.2 <i>Úložiště radioaktivních odpadů</i>	12
2.2.1 Radioaktivní odpady.....	12
2.2.2 Hlubinné úložiště.....	13
2.2.3 Role cementu v úložištích	16
2.3 <i>Uran</i>	16
2.3.1 Izotopy uranu.....	17
2.3.2 Izotop ²³³ U	17
2.3.3 Speciace uranu v podmínkách úložiště.....	18
2.4 <i>Interakce cementových materiálů s uranem</i>	21
2.4.1 Sorpce uranu na cementové materiály	22
2.4.2 Degradace cementových materiálů.....	26
2.5 <i>Organické látky v radioaktivních odpadech</i>	27
2.5.1 Aditiva v průmyslově využívaných polymerech	28
2.5.2 Degradace polymerů vlivem radiolýzy a hydrolýzy.....	29
2.5.2.1 Degradace celulózy	31
2.5.2.2 Degradace PVC	32
2.5.2.3 Degradace EPR.....	33
2.5.2.4 Degradace PU	33
2.5.2.5 Výběr organických látek pro experiment	34
2.6 <i>Zákonitosti šíření kontaminantů v ŽP</i>	34
3 Praktická část	38
3.1 <i>Sorpční experimenty</i>	38
3.1.1 Úvod	38
3.1.2 Příprava vzorků	39
3.1.3 Kinetika sorpce.....	40
3.1.4 Rovnovážený experiment.....	42
3.1.4.1 Distribuční poměr.....	43
3.1.4.2 Sorpce na stěny	47
3.1.4.3 Izotermy.....	48
3.2 <i>Modelování</i>	52

3.2.1	Systém uran – NaOH.....	53
3.2.2	Systém uran – NaOH – EDTA	55
3.2.3	Systém uran – NaOH – ftalát.....	57
3.2.4	Systémy s cementovým výluhem	58
3.2.4.1	Systém uran – NaOH – cementový výluh	59
3.2.4.2	Systém uran – NaOH – EDTA – cementový výluh.....	60
3.2.4.3	Systém uran – NaOH – ftalát – cementový výluh	62
4	Vyhodnocení a diskuse	64
5	Závěr	66
6	Reference	68
7	Přílohy	75

1 Úvod

V ČR jsou jaderné elektrárny velmi důležitým zdrojem elektrické energie. Z celkových 84,9 TWh výkonu vyprodukovaného v roce 2021 připadalo 30,7 TWh (tedy 36,2 %) na jaderné elektrárny. Jaderné elektrárny tak v roce 2021 vyprodukovaly o 2,3 %, tj. o 0,7 TWh, více energie než v roce předchozím. (Energetický regulační úřad, Roční zpráva o provozu elektrizační soustavy ČR, 2021) Úskalím výroby elektrické energie v jaderných elektrárnách je především vznik vyhořelého jaderného paliva (VJP), které může představovat nebezpečí pro životní prostředí. Efektivním způsobem nakládání s VJP je konstrukce hlubinných úložišť (HÚ). Jde o systém bariér sloužící k izolaci VJP od životního prostředí po dobu, kdy VJP může představovat hrozbu pro organismy. Jelikož se předpokládá využití cementových materiálů při budování HÚ, je důležité zabývat se problematikou interakcí takových materiálů s radionuklidy.

Speciální výpočty, zde realizované v geochemickém softwaru PhreeqC, umožňují takové systémy modelovat a předpovídat chování sledovaných radionuklidů v daných podmínkách. V rámci této práce byly provedeny sorpční experimenty s ^{233}U v silně zásaditém prostředí 0,1M NaOH a cementového výluhu za přítomnosti vybraných organických molekul, které se mohou nacházet v úložištích radioaktivních odpadů. Pro systémy studované v laboratorních experimentech pak byly provedeny numerické experimenty v PhreeqC zaměřené na speciaci uranu.

2 Teoretická část

Teoretická část se zabývá především problematikou úložišť radioaktivních odpadů a interakcemi uranu s cementovými materiály. Je zde uveden obecný popis cementových materiálů (včetně materiálu CEM I, který byl použit v experimentální části) a jejich význam v bariérách úložišť, dále tematika ukládání radioaktivních odpadů a úložišť přípovrchových i hlubinných, obecné vlastnosti uranu, problematika speciace uranu v silně alkalickém prostředí, typy organických látek obsažených v radioaktivních odpadech a používaných jako aditiva v cementových materiálech, a nakonec následuje kapitola o matematickém popisu sorpce a šíření kontaminantů v životním prostředí.

2.1 Cementové materiály

Cement je jemně mletý anorganický materiál šedé barvy. Vyrábí se společným vypalováním vápence a jílu při teplotě kolem 1450 °C. Vzniká tzv. slínek, který se po odležení namele a je smísen s přísadami vylepšujícími jeho vlastnosti (např. se sádrovcem).

Po smíchání s vodou cement vytváří záměs, která následně v důsledku hydratace vápenatých silikátů tuhne a tvrdne a mění se v tzv. hydratovanou cementovou pastu (Hardened Cement Paste, zkratka HCP), rovněž označovanou jako vytvrdlý nebo hydratovaný cementový kámen, která tvoří pojivovou složku betonu. Proces hydratace je doprovázen úbytkem objemu a produkcí tepla - tzv. hydratačního tepla, které závisí na chemickém složení cementu, množství minerálů v něm obsažených a na jemnosti mletí. (stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/cement-do-betonu, www.ebeton.cz/pojmy/cement [online 13.7.2021])

Podle evropské normy EN 197-1 musí cement umožnit výrobu betonu či malty zachovávající vhodnou zpracovatelnost po dostatečnou dobu. Musí si zachovávat předepsanou pevnost a objemovou stálost. (<https://profesis.ckait.cz/dokumenty-ckait/tp-2-2/> [online 16.7.2021])

V této práci se pojmem cement rozumí suchá, nehydratovaná cementová směs, většinou obsahující portlandský cement (Ordinary Portland Cement). Pro hydratovaný materiál se používá označení hydratovaná cementová pasta, HCP. Obecnější označení cementový materiál (výjimečně i cement) může popisovat obecnější vlastnosti a chování HCP i betonů, kratší označení je v takovém případě použito pro oživení textu (od kapitoly 2.2 dále).

2.1.1 Složení cementu

Cement je obecně směs sloučenin s větším obsahem oxidu vápenatého, oxidu křemičitého, oxidu hlinitého, oxidu železitého a oxidu hořečnatého. Hlavními složkami portlandského cementu jsou (www.stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/slozky-cementu [online 17.7.2021]):

- trikalciumpsilikát ($(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$ (alit; mezinárodně označovaný C_3S) – rychle se slučuje s vodou, produkuje značné množství hydratačního tepla, vzniklé produkty jsou velmi pevné,
- dikalciumpsilikát ($(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$ (belit; C_2S) – hydratační teplo je nízké, ale pevnost produktů hydratace je srovnatelná s pevností produktů hydratace alitu,
- tetrakalciumaluminátferit ($(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (celit; C_4AF) – složka zajišťující objemovou stálost cementu,
- trikalciumaluminát ($(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) – hydratuje prudce a vyvíjí velké hydratační teplo, pevnost produktů hydratace však je malá.

2.1.2 Typy cementu

Podle evropské normy EN 197-1 se cementy rozdělují do pěti hlavních skupin označovaných římskou číslicí I až V. Základem všech typů je portlandský slínek, který je doplňován dalšími složkami upravujícími jeho vlastnosti. Typy cementu se od sebe liší procentuálním zastoupením jednotlivých složek.

Dále je uveden redukovaný popis všech pěti typů cementů. (www.stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/druhy-cementu-do-betonu, www.profesis.ckait.cz/dokumenty-ckait/tp-2-2/ [online 20.7.2021])

- I. CEM I – portlandský cement; základem je křemičitý slínek (minimálně 95 %), přidává se sádrovec. Jde o jeden z nejrozšířenějších typů cementu. Má strmý nárůst počáteční pevnosti v tlaku a rychlý proces hydratace, při němž se uvolňuje značné množství hydratačního tepla.
- II. CEM II – portlandský cement směsný; kromě křemičitého slínku a sádrovce obsahuje ještě další příměsi, např. vysokopecní strusku (zvyšuje odolnost vůči agresivnímu prostředí, zpomaluje proces hydratace, snižuje hydratační teplo), křemičitý úlet (zvyšuje pevnost v tahu), pucolány (zvyšuje odolnost vůči

uhličitanovým a odpadním vodám, podporuje vodotěsnost betonu s obsahem tohoto cementu), popílek (zvyšuje plastičnost, zpracovatelnost, odolnost vůči vodě), apod. Příměsí v CEM II může být nanejvýš 35 %.

- III. CEM III – vysokopecní cement; obsahuje křemičitý slínek, sádrovec a vysokopecní strusku, již může CEM III obsahovat až 95 %.
- IV. CEM IV – pucolánový cement; vyroben z křemičitanového slínku, sádrovce, pucolánů, křemičitý úlet a popílek, až do 55 %.
- V. CEM V – směsný cement; obsahuje křemičitý slínek, sádrovec, vysokopecní strusku (až do 50 %), pucolány a popílky (dohromady až do 50 %)

Evropský cement musí být kromě druhu označován ještě hodnotou normalizované pevnostní třídy. Pokud má cement vysokou počáteční pevnost, připojuje se navíc písmeno R. Např. značení EN 197-1 CEM I 42,5R (cement používaný v této práci), znamená, že jde o portlandský cement s pevnostní třídou 42,5 a vysokou počáteční pevností.

2.1.3 C-S-H

Při hydrataci cementu dochází k přeměně jeho složek na různé fáze vyprodukovaného cementového kamene. Např. HCP typu CEM I obsahuje přibližně 50 % C-S-H (Calcium-Silicate-Hydrate – hydratované křemičitany vápenaté), 20 % Ca(OH)_2 , 5 % ettringitu ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 36\text{H}_2\text{O}$) a dále v malých množstvích také AFm ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), hydrogarnet ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a Ca(CO)_3 . (Pointeau et al., 2006)

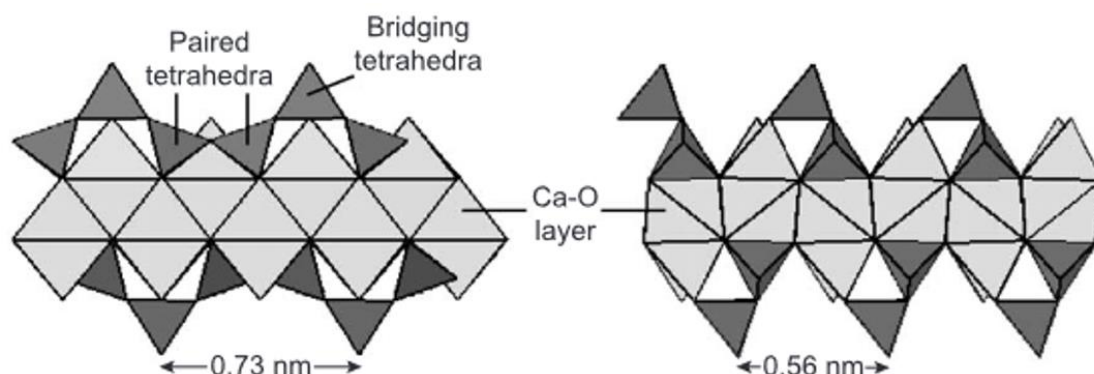
Z hlediska vlivu na proces zadržování mnoha různých radionuklidů z těchto fází nabývá největšího významu C-S-H (Batchelor, 2006, Wieland et al., 2002). Podstatou účinnosti C-S-H v zadržování radionuklidů v okolí cementového materiálu je dlouhodobá stabilita této fáze a vysoký potenciál pro zadržování kationtů. C-S-H izoluje ionty a soli obsažené v RAO celou řadou mechanismů, např. sorpcí, přimísením jiných fází či substitucí v prostoru mezi vrstvami, z nichž se C-S-H skládá. Mezi prvky a ionty, které lze imobilizovat pomocí C-S-H, patří např. alkalické kovy (Li, Na, K, Rb, Cs), halogeny (Cl, I), prvky 12. skupiny (Zn, Cd, Hg), dále Mg, Fe, Ni, Co, Al, Fe, Cr, Pb, U, OH^- , CO_3^{2-} nebo SO_4^{2-} . (Gougar et al., 1996)

Popsat strukturu C-S-H je obecně složité. Je podobná jako u 14Å tobermoritu a jennitu, obecně však má C-S-H mnohem více nedokonalostí ve struktuře a strukturních variacích v nanometrickém měřítku. Je známo více než 30 C-S-H fází, z nichž některé jsou semikrystalické a některé téměř amorfni. (Chen et al., 2004)

Zjednodušeně je struktura C-S-H tvořena řetězy oxidu křemičitého vázané na vrstvy oxidu vápenatého. V prostoru mezi těmito vrstvami může být různý obsah vápníku. Molární poměr Ca:Si v C-S-H fázích může nabývat hodnot mezi 0,66 a 1,8. (Tits et al., 2011)

Na Obr. 2.1 je schematicky znázorněna struktura 14Å tobermoritu, resp. jedné jeho vrstvy. Světle šedá je hlavní vrstva tvořená oxidem vápenatým, tmavě šedá pak vrstva tvořená takzvanými „dreierketten“, řetězci silikátů, které se opakují v intervalu po třech. Molekuly vody a atomy vápníku mezi vrstvami jsou v Obr. 2.1 zanedbány. Jennit má strukturu velmi podobnou, důležitým rozdílem však je, že každý druhý „dreierkette“ je nahrazen řetězcem OH skupin. (Chen et al., 2004)

C-S-H gel je prakticky amorfni fáze, která se formuje během hydratace cementu, konkrétně hydratace alitu či β -křemičitanu vápenatého, které spolu tvoří okolo 75 % hmotnosti Portlandského cementu. (Chen et al., 2004)



Obr. 2.1: Schématické znázornění struktury 14Å tobermoritu. Vlevo: pohled z boku, vpravo: pohled shora. (Chen et al., 2004)

2.2 Úložiště radioaktivních odpadů

2.2.1 Radioaktivní odpady

Využívání radionuklidů pro praktické účely s sebou nese problematiku produkce radioaktivních odpadů (RAO). Podle atomového zákona (zákon č. 263/2016 Sb.) radioaktivním odpadem rozumíme věc, která je radioaktivní látkou nebo předmětem nebo

zařízením ji obsahujícím nebo jí kontaminovaným, pro kterou se nepředpokládá další využití a která nesplňuje podmínky stanovené tímto zákonem pro uvolňování radioaktivní látky z pracoviště.

(https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/263_2016_AZ_20220201_01.pdf
[online 26.9.2021])

Možným způsobem nakládání s RAO je izolace od okolního prostředí, k čemuž slouží povrchová a přípovrchová úložiště radioaktivních odpadů. Úložiště umožňují RAO izolovat až po dobu tisíců let.

Podle aktivity se RAO dělí na přechodně aktivní, velmi nízkoaktivní, nízkoaktivní, středněaktivní a vysokoaktivní, od čehož se odvíjí různá míra nebezpečí pro životní prostředí a různé nároky na uložení – nízkoaktivní odpady mohou být ukládány i v povrchovém úložišti, středněaktivní smějí být ukládány pouze do podzemních úložišť, odpady vysokoaktivní budou společně s vyhořelým jaderným palivem uloženy v plánovaném hlubinném úložišti. V ČR tvoří většinu RAO odpady nízko- a středněaktivní. Jsou ukládány v úložištích Bratrství, Richard a Dukovany. (<https://www.surao.cz/pro-verejnost/radioaktivni-odpady/jak-se-deli-radioaktivni-odpady/> [online 28.9.2021])

Podle místa vzniku lze RAO rozdělit na institucionální a energetické. Tyto odpady mají různou aktivitu, a tedy také různé nároky na uložení. Institucionální odpady vznikají v průmyslu, výzkumu, zemědělství či zdravotnictví. V Česku jsou institucionální odpady s obsahem přírodních radionuklidů ukládány do úložiště Bratrství u Jáchymova, ostatní odpady tohoto typu pak do úložiště Richard poblíž Litoměřic. Provozní odpady z jaderných elektráren jsou významnější složkou RAO. V ČR se energetické odpady ukládají v úložišti Dukovany a rovněž je do budoucna plánováno zahájení práce na přípravě hlubinného úložiště, které by mělo sloužit k ukládání dlouhodobých středně- a vysokoaktivních odpadů. Zatím však k zahájení stavby hlubinného úložiště nejsou získána všechna potřebná povolení.

Kromě zmíněných tří úložišť Bratrství, Richard a Dukovany, která jsou v současné době stále v provozu, se na našem území nachází také úložiště Hostim u Berouna, které však bylo v 60. letech minulého století uzavřeno. (<https://www.surao.cz/pro-verejnost/stavajici-uloziste/o-ulozistich/> [online 28.9.2021])

2.2.2 Hlubinné úložiště

Za nejbezpečnější způsob nakládání s VJP a s takovými RAO, které není možné uložit v přípovrchových úložištích, je v současné době považováno uložení do hlubinného úložiště.

Takových materiálů v ČR vzniká ročně asi 80 až 100 tun. Navíc se dá očekávat, že VJP bude v budoucnu přibývat, neboť je plánováno zvýšené využívání jaderné energie. Tento problém by zůstal i v případě, že by VJP bylo přepracovááno, jelikož i tak by vznikaly vysokoaktivní odpady. (www.surao.cz/pro-verejnost/pripravovane-uloziste/co-je-to-hlubinne-uloziste/ [online 30.9.2021])

Výstavba hlubinného úložiště je dlouhodobý a velmi složitý proces, jehož plánování je komplikováno především skutečností, že doba, po kterou radionuklidy ve VJP představují potenciální hrozbu pro životní prostředí, přesahuje statisíce let, což výrazně znesnadňuje prokázání bezpečnosti úložiště. (www.surao.cz/pro-odborniky/vyzkum-vyvoj/proces-vyberu-lokality/ [online 30.9.2021]) Do této chvíle byla stavba hlubinného úložiště zahájena pouze ve Finsku; ve Švédsku byla konstrukce úložiště nedávno schválena vládou. Plánované hlubinné úložiště v ČR bude vycházet ze švédského modelu. (Pospíšková 2012)

Práce na úložišti ONKALO v Olkiluoto, Eurajoki ve Finsku byla zahájena v červnu 2004. Nejprve zde byl prováděn výzkum k vyhodnocování vhodnosti daného místa jako úložiště RAO a v roce 2015 bylo od finské vlády získáno povolení ke stavbě. Předpokládaná hloubka je 400-430 m. V roce 2021 byla již dokončena konstrukce základní struktury a začalo ražení prvního ukládacího tunelu. Zkušební zahájení provozu je aktuálně plánováno na rok 2023. (www.posiva.fi/en/index/finaldisposal/researchandfinaldisposalfacilitiesatunkalo.html [online 25.2.2022], www.world-nuclear-news.org/Articles/First-disposal-tunnel-under-construction-at-Finnis [online 30.6.2022])

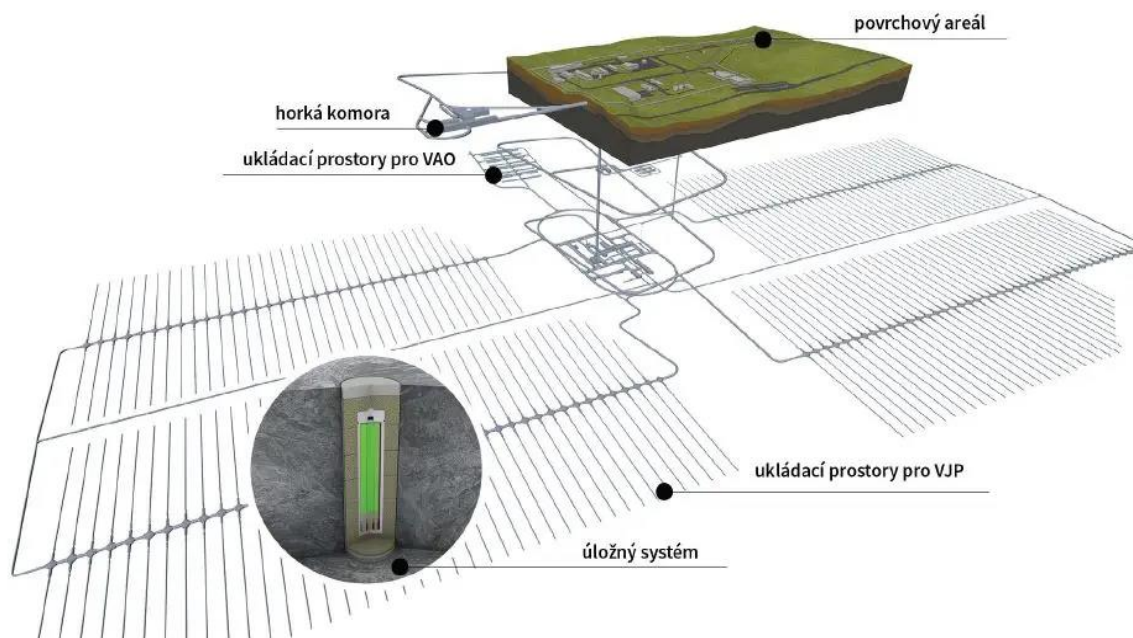
Stavba úložiště ve Švédsku byla schválena švédskou vládou až letos. Nacházet se bude v blízkosti jaderné elektrárny ve Forsmarku. Hloubka úložiště bude přibližně 500 m a úložiště by mělo být schopno pojmout až 12000 tun RAO. (www.world-nuclear-news.org/Articles/Swedish-government-gives-go-ahead-for-used-fuel-re [online 25.2.2022])

V ČR je výstavba hlubinného úložiště plánována do budoucna a aktuálně je VJP skladováno v meziskladech v areálech jaderných elektráren. Projekt HÚ je v přípravě od roku 1990. Původně bylo zahájení jeho výstavby plánováno od roku 2050 a dokončení jeho konstrukce a zahájení provozu na rok 2065. (https://www.surao.cz/wp-content/uploads/2019/09/surao_brozuraHU_online.pdf [online 30.6.2022]) V roce 2022 však byla jaderná energie zařazena do taxonomie Evropské unie – to znamená, že jaderné zdroje budou považovány za udržitelné zdroje, splní-li určité podmínky.

Mezi základy taxonomie v jaderné energetice patří zejména usilování o maximalizaci bezpečnosti a také snížení objemu produkce jaderného odpadu a dosažení co nejvyšší míry recyklace. Konstrukce hlubinného úložiště je v taxonomii jednou z podmínek. Je požadována brzká výstavba trvalého podzemního úložiště, které bude připraveno k zahájení provozu již v roce 2050. (www.oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/rika-taxonomie-jaderne-energetice-recyklaci-ulozisti [online 30.6.2022])

Pro výstavbu hlubinného úložiště v ČR schválila Vláda České republiky 21. prosince 2020 výběr čtyř doporučených lokalit. Jde o lokality Březový potok na Klatovsku, Horka na Třebíčsku, Hrádek na Jihlavsku a Janoch u Temelína. (www.surao.cz/doporucene-lokality/ [online 30.9.2021])

Pro konstrukci hlubinného úložiště byl navržen multibariérový koncept – systém tvořený inženýrskými bariérami a hostitelskou horninou. Základní bariéru tvoří ukládací obalový soubor, další bariérou je tzv. buffer tvořený nepropustnými materiály s těsnící a tlumící funkcí (bentonit) a třetí bariéra má podobu stabilního horninového prostředí přibližně 500 metrů pod povrchem země. (<https://www.surao.cz/pro-verejnost/radioaktivni-odpady/jak-radioaktivni-odpady-ukladame/> [online 28.9.2021])



Obr. 2.2: Vizualizace plánovaného hlubinného úložiště. (<https://www.surao.cz/faze-hlubinneho-uloziste/> [online 5.10.2021])

Na Obr. 2.2 je znázorněna struktura plánovaného hlubinného úložiště. Mělo by mít podobu systému tunelů pro ukládání kontejnerů s VJP a vysokoaktivními RAO.

Z cementových materiálů najde využití v HÚ především beton, jehož použití je plánováno pro stavební prvky. Bude však sloužit i jako inženýrská bariéra ve formě betonových ukládacích kontejnerů pro vysokoaktivní RAO či jako ocelovo-betonová zátka tunelů s kontejnery s uloženým vysokoaktivním odpadem. (Vokál et al., 2010)

2.2.3 Role cementu v úložištích

Jak již bylo naznačeno v předešlé podkapitole, zkoumat interakce cementu a cementových materiálů s radionuklidy je důležité proto, že budou jedním z materiálů použitých pro konstrukci plánovaného hlubinného úložiště VJP a RAO. Použití cementových materiálů pro úložiště je však víceúčelové – budou sloužit také jako matrice RAO, jako těsnicí a výplňové materiály, a rovněž jako materiály ukládacích obalových souborů. Při hydrataci cementových materiálů dochází k loužení jejich složek a tím ke značnému zvýšení pH vodného prostředí a změnám v chemickém složení, což může vést k negativnímu ovlivnění jak bariéry úložiště, tak i transportních vlastností ukládaných radionuklidů. (Večerník et al., 2019)

Aktuálně mají cementové materiály význam hlavně pro ukládání nízko- až středněaktivních odpadů v přípovrchových úložištích při cementaci odpadu. Kapalné RAO jsou koncentrovány a poté smíchány s cementem a ponechány zatvrdnout, pevné RAO se zalévají cementovou pastou. V obou případech vzniká pevný odpad, který je vložen do sudu a zalit betonem. (Filipská et al., 2014)

2.3 Uran

V této kapitole je uveden popis základních vlastností uranu podle (Majer, 1981) a www.nucleide.org/Laraweb/index.php [online 1.8.2021].

Uran je radioaktivní prvek ze skupiny aktinoidů s relativní atomovou hmotností 238,029 a protonovým číslem 92. Kovový uran se vyskytuje v pevném skupenství a jeho krystalová struktura je kosočtverečná. Hustota uranu při 25 °C je 19,05 g·cm⁻³, což z něj činí jeden z nejtěžších prvků. Uran (ve formě UO₂) objevil v roce 1789 Martin Heinrich Klaproth, v čisté formě byl pak uran izolován roku 1841 Eugène-Melchior Péligotem.

Uran se vyskytuje v mnoha rudách – např. uraninitu (UO₂; starším názvem smolinec), dále se nachází v mořské i sladkovodní vodě či v uhlí.

Uran řadíme do šesté vedlejší skupiny periodického systému a může se vyskytovat s oxidačními čísly III, IV, V, a VI, z nichž největší význam mají mocenství IV a VI, která

tvoří velký počet sloučenin organických i anorganických, rovněž obě mocenství vykazují výrazný sklon k tvorbě komplexních sloučenin. Analyticky mají obzvláště velký význam komplexy s chelátotvornými činidly.

V nižších oxidačních stupních jsou vlastnosti uranu zásadité, ve stupni VI se chová jako amfoterní prvek. Uran má velký sklon k hydrolyze. Nejstálejší v roztoku jsou uranylové soli, které mají typickou žlutou barvu. Roztoky uranických solí jsou méně stabilní – oxidují již vzdušným kyslíkem. Roztoky pěti- a trojmocného uranu jsou nestálé a nemají v modelování větší význam.

2.3.1 Izotopy uranu

Jsou známy izotopy uranu s nukleonovými čísly 216–243, z nichž tři se vyskytují také ve větším množství v přírodě – konkrétně jde o izotopy ^{238}U (poločas přeměny $4,47 \cdot 10^9$ roků, typické zastoupení 99,274 %), ^{235}U (poločas přeměny $7,04 \cdot 10^8$ roků, typické zastoupení 0,720 %) a ^{234}U (poločas přeměny $2,46 \cdot 10^5$ roků, typické zastoupení 0,0057 %). Všechny tři izotopy vyskytující se v přírodě podléhají alfa přeměně (doprovázené také gama zářením) za vzniku izotopů thoria. Izotop ^{235}U je důležitý v jaderné energetice, ^{238}U je užitečný zejména pro přípravu ^{239}Pu .

Kromě zmíněných tří izotopů se v přírodě vyskytuje ještě několik dalších izotopů uranu, ovšem pouze ve stopových množstvích. Konkrétně jde o čtyři izotopy: ^{233}U , ^{236}U , ^{237}U a ^{240}U .

Některé izotopy uranu se vyskytují také v rozpadových řadách. Uran-radiová rozpadová řada začíná ^{238}U a dále se v ní vyskytuje také ^{234}U (vznikající β^- přeměnou z $^{234\text{m}}\text{Pa}$). Aktiniová rozpadová řada začíná izotopem ^{235}U . Také izotop ^{233}U , použitý v experimentální části této práce, se vyskytuje v rozpadové řadě – v neptuniové řadě, kde je produktem β^- přeměny ^{233}Pa .

2.3.2 Izotop ^{233}U

Izotop ^{233}U je alfa zářič (doprovázený též gama zářením) s poločasem přeměny 159 200 let, jehož přeměnou vzniká ^{229}Th . Kromě zmíněné neptuniové rozpadové řady může ^{233}U být produkován také při ozařování ^{232}Th neutrony. Po absorpci neutronu jádrem ^{232}Th vzniká nejprve ^{233}Th , který má krátký poločas 22 minut a jeho β^- přeměnou vzniká ^{233}Pa , jehož produktem přeměny je právě ^{233}U .

Další možností produkce ^{233}U je alfa přeměna ^{237}Pu ($T = 45,2$ dnů). Naprostá většina jader ^{237}Pu se přeměňuje elektronovým záchytem v ^{237}Np , avšak asi 0.0042 % jeho jader podléhá alfa přeměně za vzniku ^{233}U . (www.nucleide.org/Laraweb/index.php [online 1.8.2021])

Možným využitím izotopu ^{233}U je produkce ^{213}Bi , který se zdá slibnou možností pro léčbu některých typů rakoviny metodou TRNT (Targeted RadioNuclide Therapy). Nejlepší strategií pro získání ^{213}Bi by měla být radiochemická extrakce ^{225}Ac z ^{229}Th , který pochází právě z přeměny ^{233}U . Většina ^{213}Bi a ^{225}Ac dosud použitá v klinických testech byla získána tímto způsobem. (Ahenkorah, 2021).

2.3.3 Speciace uranu v podmínkách úložiště

Tato podkapitola je věnována chemickému chování uranu v podmínkách úložišť RAO. Vychází především z (Tits et al., 2011), (Grenthe, 2002), (Hummel, 2002) a (Berner, 2002).

Prostředí v úložištích RAO je chemicky poměrně výjimečné, neboť pórová voda hydratovaných cementových materiálů má velmi vysoké pH. Zatímco typické podzemní vody dosahují pH okolo 8, cementové vody tvoří silně zásadité prostředí s pH 12,5-13,5. Neobsahují prakticky žádné uhličitany a pouze malé množství síranů. Hlavní vliv na rozpustnost a speciaci prvků mají hydroxidy a oxidy.

Jak již bylo zmíněno, uran v pětimocné, a především v třímocné formě je velmi nestálý. Pětivazný kation UO_2^+ podléhá prudké disproportionaci na U(VI) a U(IV) ve většině prostředí. Většího významu nabývá pouze v kyselých prostředích s $\text{pH} < 5$. U^{3+} v jakémkoli prostředí prudce oxiduje do vyšších stavů a ke komplexaci U(III) neexistují v literatuře žádná spolehlivá data.

V silně alkalickém prostředí nenabývá většího významu ani uran ve čtyřmocné formě. Kation U^{4+} podléhá silné hydrolyze ve všech prostředích kromě silně kyselých. V (Ryan, 1983) byla stanovena horní hranice rozpustnosti U(IV) v silně zásaditém prostředí obsahujícím 1M hydroxid sodný na $10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Význam v silně zásaditém prostředí má prakticky jen U(VI). Výzkumu hydrolyzy nejvýznamnějšího mocenství uranu, U(VI), bylo věnováno mnoho studií, avšak naprostá většina experimentálních prací byla prováděna v kyselém prostředí ($2 < \text{pH} < 5$), navíc s poměrně vysokými koncentracemi uranu (nad $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Takové koncentrace uranu není pro experimenty v silně zásaditém prostředí, jaké je předpokládáno v úložišti, možné použít, neboť by docházelo ke srážení uranu. Například limit rozpustnosti uranu v systému s 0,1M

NaOH (tedy pH = 13), který byl použit v experimentální části této práce, je přibližně $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. (Brownsword, 1990, Drtinová et al., 2021)

Ve studii (Tits et al. 2011) byla zkoumána speciace U(VI) v C-S-H fázích v různých chemických podmínkách, reprezentujících jak čerstvý, tak i degradovaný cementový materiál. Byla zjištěna silná závislost na pH i na složení pevné fáze (na poměru Ca:Si). Speciace U(VI) se průběžně měnila po dobu šesti měsíců. V C-S-H suspenzích byly stanoveny čtyři formy U(VI).

Použity byly C-S-H fáze s molárním poměrem Ca:Si mezi 0,75 a 1,65. Syntetizovány byly buď v ultračisté vodě (nezásaditý systém), nebo v syntetické cementové pórové vodě (ACW – Artificial Cement pore Water). Poměr pevné fáze k fázi kapalné (S:L) finální suspenze byl $5 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ v případě sorpčních experimentů a $10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$ pro experimenty spektroskopické. Syntetická cementová voda obsahovala 0,18M KOH a 0,114M NaOH a měla pH 13,3.

Luminiscenční spektroskopie (TRLFS – Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy, česky časově rozlišená laserová fluorescenční spektroskopie) byla v této studii použita jako nástroj, jak ukázat inkorporaci uranylu do struktury C-S-H fází. Principem TRLFS zde je analyzování lokální geometrie atomů kyslíku obklopujících uranový kation pomocí analýzy excitačních a emisních spekter pocházejících z laserem indukované excitace valenčního elektronu. Vodné a sorbované chemické formy U(VI) mají význačná luminiscenční spektra vlivem přenosu náboje při excitaci, při níž se elektron přesouvá ze σ_u orbitalů (zejména axiálního O^{2-}) do $5f_\delta$ a $5f_\phi$ orbitalů U^{6+} iontu.

Luminiscenční spektra byla odebírána ze série referenčních vzorků a z C-S-H fází s obsahem U(VI). Referenčními vzorky byly volný uranyl UO_2^{2+} v 1M $HClO_4$, zásadité roztoky uranylu (připravené přidáním alikvotů U(VI) do 0,015M $Ca(OH)_2$ či do ACW, aby celková koncentrace U(VI) byla $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a pevný $CaUO_4$. C-S-H fáze s obsahem uranu byly připraveny se třemi různými poměry Ca:Si (0,75, 1,07 a 1,65) buď v ultračisté vodě nebo ACW. Obsah U(VI) na těchto C-S-H fázích byl mezi $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ a reakční doba 6-7 měsíců. Časově rozlišená luminiscenční spektra byla měřena v pásmu vlnových délek mezi 470 a 640 nm a s dobou zpoždění od 10 ns po 2 ms po aplikaci laserového pulsu.

Ukázalo se, že silně zásadité roztoky U(VI) se suspenzemi U(VI)-C-S-H negenerují žádné detekovatelné luminiscenční signály při pokojové teplotě, avšak luminiscenční měření pro

153 K již vedla k intenzivním spektrům s dobou života excitovaných stavů U(VI) mezi asi 20 μ s a 700 μ s. Toto zlepšení vlivem změny teploty je důsledkem potlačení zhášení.

Termodynamické výpočty provedené v (Tits et al., 2011) ukázaly, že hlavní formou U(VI) v ACW je $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. V případě supernatantního roztoku suspenze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s pH 12,5 jsou dominantními formami $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ a $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Pro volný U(VI) v 1M HClO_4 byl hlavní formou uranylový kation UO_2^{2+} , pro CaUO_4 pak jeho hydrát $\text{CaUO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Co se týče U(VI) sorbovaného na tři různé C-S-H fáze s pH 10,1, 12,1 a 12,5 a obsahem U(VI) $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, termodynamické výpočty ukázaly, že pro pH 10,1 je hlavní (100%) vodnou formou uranu $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$, kdežto pro vyšší pH 12,1 nabývají významu obě formy $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ a $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, první se zastoupením 66 % a druhá 34 %, a pro pH 12,4 již dominuje forma $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ (83 %). Zároveň však byly zjištěny malé rozdíly v luminiscenčních spektrech forem, v nichž je sorbován U(VI). Na základě tohoto faktu se autoři domnívají, že speciace v roztoku nemá významný vliv na povahu sorbovaných forem.

Pro různé vzorky U(VI) sorbovaného na C-S-H luminiscenční spektra ukázala přítomnost několika různých fází, které byly nejprve označeny jako A, B, C, D.

Typ A byl přítomen pouze u C-S-H suspenzí v ACW při pH 13,3. Protože zjištěné hodnoty v_E látky typu A byly velmi podobné jako pro vodný U(VI) v ACW, kde je hlavní formou $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, lze předpokládat, že to je ve skutečnosti látka typu A.

Typ B byl identifikován především u C-S-H fází s nízkými poměry Ca:Si v případě, kdy bylo C-S-H připraveno v ultračisté vodě, a s výsledným pH mezi 10,1 a 12,1 (a nebyl vůbec zjištěn ve vzorcích C-S-H s vysokým poměrem Ca:Si ani u vzorků v ACW). Sorpční experimenty ukázaly, že v takových podmínkách se více než 99 % U(VI) sorbuje na C-S-H fázi, tudíž látka typu B musí korespondovat se sorbujícím se U(VI). Látka typu B tedy pravděpodobně je povrchový komplex s uranem.

Typ C byl pravděpodobně přítomen ve všech vzorcích s C-S-H, jednoznačně pak v systémech, kde bylo C-S-H připraveno v ultračisté vodě, a s nízkou hodnotou poměru Ca:Si v C-S-H. Luminiscenční spektrum ukázalo, že jde o U(VI) začleněný do mezivrstvy C-S-H.

Typ D byl identifikován pouze v jednom případě, a to v C-S-H vzorku připraveném v ultračisté vodě a s vysokou koncentrací U(VI) ($1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), o finálním pH 12,1. Spektrální

charakteristiky látky typu D byly stejné jako pro sraženiny CaUO_4 , a tudíž závěr byl, že látka typu D byla ve skutečnosti CaUO_4 .

Studie (Tits et al., 2011) mimo jiné ukázala, že U(VI) s C-S-H může tvořit nejenom komplexy se silanoly, ale že může být také včleněn do mezivrstev C-S-H. Lze tedy předpokládat, že chování U(VI) v úložištích není řízeno jen vratnými sorpčními a desorpčními procesy, ale také rozpouštěním C-S-H fáze.

2.4 Interakce cementových materiálů s uranem

K interakci radionuklidů s cementovými materiály při ukládání RAO dochází zaprvé při cementaci RAO (kde jsou radionuklidy přímo inkorporovány do HCP), zadruhé pak může být následkem porušení obalového souboru a následného rozpuštění ukládaných radionuklidů ve vodě a migraci radionuklidů přes bariérové materiály úložiště. Obecně jsou nejvýznamnějšími procesy probíhajícími při interakci radionuklidů s bariérovými materiály sorpce a difuze.

Významným faktorem ovlivňující transport radionuklidů cementovými materiály je jejich koncentrace. Existuje mnoho procesů, které mohou ovlivnit koncentraci radionuklidu v prostředí cementové vody, např. srážení ve formě soli, spolusrážení s ostatními fázemi, zabudování radionuklidu do mřížky produktů hydratace cementu, sorpce, či tvorba komplexů a koloidů v kapalně fázi. (Evans, 2008)

V práci (Moroni, 1995) byly studovány interakce mezi minerálem obsahujícím uran, schoepitem $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a dvěma významnými složkami cementu – CaO a SiO_2 , ve vodné suspenzi za teploty $85\text{ }^\circ\text{C}$. Byly identifikovány fáze $\text{CaO-UO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Na základě porovnání syntetických fází s minerály vyskytujícími se v přírodě autoři dospěli k názoru, že je mezi nimi značná podobnost a pravděpodobně došlo k vytvoření struktur podobných minerálům weeksitu ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$) a becquerelitu ($\text{Ca}(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) – tedy že pravděpodobně je možné považovat produkty interakce uranu s cementovými materiály za analogy přírodních minerálů obsahujících uran. Se vznikem krystalických fází klesla rozpustnost uranu do řádu $10^{-8}\text{-}10^{-9}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

Ve studii (Sylwester, 1999) byly zkoumány interakce U(VI) s cementovými materiály relevantními pro úložiště RAO užitím metody XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy). Použit byl jak cement neupravený, tak hydrotermálně upravený, a proběhla ekvilibrazace při různých hodnotách pH (9-12). Ve všech případech bylo ukázáno, že uran zůstává ve své původní formě UO_2^{2+} . Docházelo ke komplexaci uranylového kationtu

s povrchem minerálů obsažených v cementovém materiálu. V případě hydrotermálně upraveného cementu byly navíc pozorovány U-U interakce, svědčící o tvorbě oligomerních povrchových komplexů či sraženin.

2.4.1 Sorpce uranu na cementové materiály

Sorpce je obecný pojem zahrnující absorpci, fyzikální adsorpci a chemisorpci. Mechanismus sorpce je závislý na speciaci a na chemických a fyzikálních vlastnostech sorbentu.

Absorpce je proces, při němž sorbát nezůstává pouze na povrchu látky, ale dochází k pronikání do celého objemu a inkorporaci do molekulární struktury sorbentu.

Adsorpce je proces, při kterém dochází k hromadění částic látky při povrchu sorbentu v důsledku působení mezipovrchových přitažlivých sil. Fyzikální adsorpce je obecně založena na Van der Waalsových přitažlivých silách a může být dále rozdělena na povrchovou komplexaci, která je výsledkem chemických a elektrostatických interakcí, iontovou výměnu, která je založena na Coulombických interakcích, a další mechanismy, jako je např. spolusrážení. Chemisorpce je dalším typem adsorpce a je silnější než fyzikální adsorpce, neboť je založena na tvorbě chemických vazeb.

Absorpce U(VI) (a také Sn(IV)) v HCP a v C-S-H v silně zásaditém prostředí (pH 13,3) byla zkoumána ve studii (Wieland et al., 2002). Použity byly metody makroskopické (mokrú chemie) i spektroskopické (EXAFS – Extended X-Ray Absorption Fine Structure spectroscopy). Ukázalo se, že sorpce je lineární až po maximální rovnovážnou koncentraci $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Při překročení této koncentrace dochází k tvorbě sraženin ve formě uranátu vápenatého CaUO_4 . EXAFS spektroskopie byla použita ke stanovení strukturních parametrů sraženin a určení chemických forem sorbovaných na HCP a C-S-H. Tato analýza vedla k závěru, že C-S-H by mohla být fází, která má majoritní vliv na průběh absorpce.

Studie (Pointeau et al., 2004) se zabývala interakcí uranu s HCP CEM I a CEM V při pH 9,8 až 12,2. Experimenty byly prováděny ve dvou různých laboratořích, aby byla dokázána jejich reprodukovatelnost.

Nejprve byl stanoven limit rozpustnosti, k čemuž byl použit roztok obsahující dusičnan uranylu $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ v 0,1M kyselině dusičné a koncentracemi U(VI) mezi $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Bylo zjištěno, že hodnoty limitu rozpustnosti se značně liší podle pH. Nejmenší limit rozpustnosti byl zjištěn okolo pH 10,5 ($2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Na základě toho byly pro experiment zvoleny velmi nízké koncentrace uranu mezi $2 \cdot 10^{-10}$ a $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$,

aby bylo zabráněno srážení uranu. Stanovená doba pro ustavení rovnováhy v systému byla 9 dnů.

Byly ukázány rozdíly mezi absorpcí U(VI) cementovými materiály s různými stupni degradace – čím více degradovaná cementová pasta, tím silnější sorpce. Konkrétní hodnoty distribučního poměru R_d byly mezi $3 \cdot 10^4$ - $1,5 \cdot 10^5$ l·kg⁻¹. Tyto hodnoty jsou však o něco vyšší než hodnoty deklarované v jiných předchozích studiích. Např. ve studii (Höglund et al., 1985) bylo zkoumáno osm druhů betonu (dva s cementy Portlandského typu, jeden s cementem ostařeným po dobu 70 let, a pět s cementem blíže nespecifikovaným), a uvedené hodnoty R_d jsou mezi $5 \cdot 10^2$ - 10^4 l·kg⁻¹ – nejnižší hodnoty byly stanoveny pro cementové materiály s vysokým obsahem oxidu hlinitého. Vyšší hodnoty byly stanoveny v (Brownsword et al., 1990) – po 35 dnech kontaktu U(VI) s cementovým materiálem byly zjištěny hodnoty $(2,5 \pm 1) \cdot 10^4$ l·kg⁻¹ (nezávisle na typu cementu, počáteční koncentraci uranu a filtrační metodě), a pro degradované (hydrotermálně upravené) cementy $(6 \pm 2) \cdot 10^4$ l·kg⁻¹, což je v souladu s výsledky studie (Pointeau et al., 2004) pro vysoce degradované materiály.

Původní složení cementu oproti tomu mělo ve studii (Pointeau et al., 2004) spíše malý efekt. Sorpční izotermy byly lineární se směrnici velmi blízkou hodnotě 1 ve všech zkoumaných případech, což svědčí o tom, že převažují sorpční procesy. Sorpční a desorpční hodnoty byly velmi podobné, což ukazuje na to, že sorpční mechanismus pravděpodobně je vratný.

Výsledky sorpčních experimentů v (Pointeau et al., 2004) byly dále porovnávány s výsledky experimentů se třemi fázemi C-S-H v prostředí s podobným pH a ukázalo se, že jsou v dobré shodě, což i v této studii vedlo k závěru, že mezi složkami cementových materiálů by C-S-H fáze mohla mít majoritní vliv na průběh sorpce U(VI).

Ve studii (Harfouche, 2006) byly zkoumány dva případy: sorbování U(VI) na již vytvořenou sraženou C-S-H fázi („sorpční vzorky“) a přidání U(VI) během syntézy C-S-H („spolusrážecí vzorky“). Syntéza C-S-H byla provedena dvěma různými způsoby – zaprvé smícháním CaO a SiO₂, zadruhé smícháním roztoků vápníku a křemíku. V případě sorpčních vzorků se ukázalo, že koordinace U(VI) není závislá na průběhu syntézy C-S-H. Strukturální parametry byly podobné jako u uranofanu (Ca(UO₂)₂(SiO₃OH)₂·5H₂O). V případě vzorků spolusrážecích ale na metodě syntézy záleželo a spektra vzorků byla odlišná od případu vzorků sorpčních.

Studie (Wieland et al., 2010) se zabývala sorpcí a speciací U(VI) v HCP a cílem byl popis na atomární úrovni. Podobně jako ve (Wieland et al., 2002), i zde byly použity jak metody mokré chemie (včetně kinetických experimentů a určení sorpční izotermy), tak metody spektroskopické. Pro stanovení rozložení prvků a koordinačního prostředí U(VI) v prostředí HCP byly použity metody μ -XRF (Micro-X-Ray Fluorescence) a XAS (X-ray Absorption Spectroscopy).

Metodou μ -XRF byla zjištěna heterogenní distribuce U(VI) v desetimikrometrové vrstvě na povrchu HCP. Zdá se, že se U(VI) akumuluje především v blízkosti slínkových minerálů bohatých na vápník, pravděpodobně belitu. Naopak minerály bohaté železo zřejmě nemají na imobilizaci U(VI) v HCP vliv, neboť nebyla prokázána korelace distribucí železa a U(VI).

Synchrotronová mikro-spektrometrie byla použita pro stanovení speciace U(VI) difundujícího do neporušeného HCP disku a výsledky byly porovnány s případy sorpce U(VI) na rozemletou HCP a syntetické C-S-H. Ukázalo se, že koordinační prostředí je velmi podobné, a tudíž že speciace U(VI) je nezávislá na průběhu experimentu – jak sorpční, tak difuzní cesta dopování cementových vzorků uranem, vede na atomární úrovni k prakticky stejným výsledkům. Dále pak spektroskopická studie ukázala, že v průběhu 9 měsíců trvání experimentu nedošlo k difuzi U(VI) skrze cementovou bariéru.

Jako stopovač v kinetických experimentech a pro určení sorpční izotermy byl v (Wieland et al., 2010) použit ^{233}U – stejně jako v experimentální části této práce. Bylo ukázáno, že sorpce U(VI) na HCP dosahuje rovnováhy po 14 dnech. Hodnoty distribučního poměru R_d byly stanovovány po 14, 32 a 60 dnech od zahájení experimentu a střední hodnota byla $(2,2 \pm 0,5) \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, tedy $(2,2 \pm 0,5) \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$. Opět bylo ukázáno, že případ sorpce na HCP dává podobné hodnoty distribučního poměru jako případ sorpce na C-S-H, což ukazuje na důležitost fáze C-S-H pro proces sorpce uranu na cementové materiály.

Co se týče srovnání s ostatními prvky v podobných experimentálních podmínkách jako v této studii, hodnota distribučního poměru je podobná jako např. u dvoumocných těžkých kovů jako je olovo (např. (Ochs et al., 2002), (Bayliss et al., 1987)), ale řádově vyšší než u kovů alkalických zemin jako je stroncium (Wieland et al., 2007).

Sorpce U(VI) na HCP při pH 13,3 byla ve studii (Wieland et al., 2010) shledána lineární až do koncentrace rozpuštěného U(VI) přibližně $6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, nad tuto koncentraci již dochází ke srážení.

Ve studii (Tits et al., 2011), zmíněné v předchozí kapitole o chemickém chování uranu v podmínkách úložiště, byly také uskutečněny sorpční experimenty. Jako stopovač v tomto experimentu byl použit buď ^{233}U , nebo kombinace přírodního uranu s přidaným ^{233}U . Bylo pozorováno, že k ustavení rovnováhy došlo během deseti dnů. Rychlá sorpce ukazuje na to, že mechanismus obsahuje povrchovou sorpci spíše než začlenění do struktury. Zjištěné hodnoty distribučního poměru se pohybovaly mezi 10^3 a $10^6 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ – nejvyšší pro C-S-H v ultračisté vodě, hodnoty stanovené pro syntetickou cementovou vodu byly řádově nižší. Navíc bylo zjištěno, že sorpční proces silně závisí na pH a na poměru Ca:Si v pevné fázi. Také byla stanovena vysoká relativní nejistota hodnot distribučních poměrů 50 %, neboť poměr sorbované aktivity k aktivitě v kapalně fázi je vysoký (větší než 1000) a tudíž nedokonalé oddělení fází může vést ke značnému nadhodnocení aktivity uranu v kapalně fázi.

Sorpční izotermy byly lineární se směrnici 1 pro C-S-H v ultračisté vodě při nízké hodnotě poměru Ca:Si a se zvyšujícím se poměrem se trend stal mírně nelineárním. Ještě výrazněji nelineární byly sorpční izotermy pro případ syntetické cementové vody. V syntetické cementové vodě byla sorpce silnější pro vyšší hodnoty Ca:Si, neboli pro vyšší koncentraci vápníku v kapalně fázi. To svědčí o tom, že vápník hraje při sorpci U(VI) významnou roli. Kromě toho se ukázalo, že se sorpce U(VI) zeslabuje se zvyšujícím se pH (tj. s vyšší zásaditostí). To lze vysvětlit změnami ve speciaci U(VI). Pro pH mezi 10 a 13,3 se převažující forma mění z $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ na $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Koncentrace vápníku, křemíku, sodíku a draslíku zůstaly stejné, což svědčí o tom, že sorpce U(VI) s sebou nenese měřitelné uvolnění jiných kationtů.

Bylo zjištěno, že limit rozpustnosti U(VI) se pohybuje mezi 10^{-5} a $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ v závislosti na koncentraci vápníku ve vodné fázi a pH.

Ve studii (Hummel, 1993) byl zkoumán vliv organických ligandů (EDTA, NTA, citrátu a oxalátu) na speciaci uranu a dalších aktinoidů v cementových pórových vodách. Pro rozmezí $11 < \text{pH} < 13$, $-10 < \text{pe} < +10$ a koncentraci vápníku mezi $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ nebyl pozorován žádný vliv přítomnosti těchto molekul na speciaci uranu. Tento závěr je nezávislý na tom, zda je uvažován či zanedbán komplex $\text{U}(\text{OH})_5^-$. V pásmu pe, kde převažuje komplex v oxidačním stavu (IV), je v případě EDTA zjištěna důležitost vápníku; pro ostatní ligandy platí, že hydroxo-U(IV) komplexy jsou mnohem silnější než organické komplexy. Pro hodnoty pe, kde převažuje forma U(VI), je přítomnost vápníku vždy rozhodující, pokud jsou ve speciačních výpočtech uvažovány horní limity konstant stability.

V těchto případech je vliv organických ligandů očekáván pouze tehdy, když celková koncentrace ligandu překračuje celkovou koncentraci vápníku. V experimentu byly použity koncentrace vápníku, které se přibližně dají očekávat u cementových výluhů, a protože minimální taková koncentrace byla $0,001 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, lze očekávat, že takový by mohl být přibližný limit pro koncentraci organických látek, které mají významnější vliv na speciaci uranu v systému.

2.4.2 Degradace cementových materiálů

Degradace cementových materiálů je dalším významným faktorem ovlivňujícím migrační procesy (jak již bylo naznačeno v předchozí kapitole). Jde o proces, při němž jsou z cementové matrice uvolňovány různé prvky. Z nich je důležitý zejména vápník, neboť uvolněním vápníku dochází ke zvyšování porozity a snižování pevnosti materiálu, a v důsledku toho může dojít k usnadnění migrace radionuklidů přes cementovou bariéru.

Příčinou degradace cementových materiálů je působení chemického prostředí úložiště a také stárnutí materiálu. „Životnost“ takového materiálu (ve smyslu počtu cyklů výměny vody, po nichž se kompletně rozpustí C-S-H gel) silně závisí na chemickém složení vody, která do cementového materiálu vstupuje – na degradaci cementu má složení kapalné fáze větší vliv než chemické složení cementu. Obsah karbonátů je nejspíše nejdůležitějším parametrem. Cementový materiál s vyšším obsahem křemíku bude ve stejné kapalné fázi mít vyšší „životnost“, ale na druhou stranu pak dochází k většímu snižování pH roztoku, což může ovlivňovat další látky obsažené v systému. Obecně je pH silně ovlivněno poměrem Ca:Si v cementu – cementové materiály s vysokými počátečními hodnotami poměru Ca:Si budou vést k produkci zásaditějšího výluhu než cementové materiály s nízkým poměrem Ca:Si. (Berner, 1992)

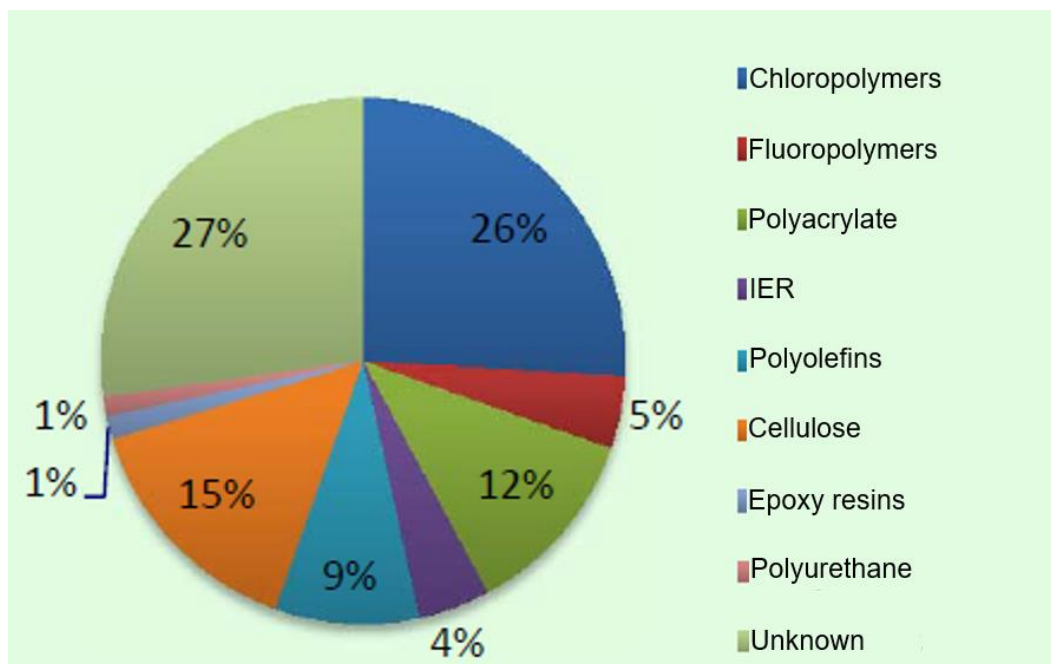
Degradaci cementu lze rozdělit do tří fází. V první fázi je dominantním procesem vyluhování NaOH a KOH, pH je okolo 13,3 a celková koncentrace vápníku je přibližně $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve druhé fázi se pH snižuje na hodnotu okolo 12,5 a je určeno rozpouštějícím se portlanditem, resp. nasyceným roztokem $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Koncentrace vápníku je v této fázi přibližně $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Ve třetí fázi již je vyčerpána pufrací kapacita portlanditu a dochází k postupnému poklesu pH. Pufrací kapacita je v této fázi určena rozpouštěním C-S-H fáze. Dle modelů degradace cementu by první fáze měla trvat tisíce let a druhá fáze více než 100 000 let. (Wieland, Van Loon, 2003)

2.5 Organické látky v radioaktivních odpadech

Tato kapitola se věnuje typům organických látek, které jsou přítomny v cementovaných provozních radioaktivních odpadech. Informace v této kapitole jsou převzaty především z aktuálního přehledu řešeného projektu Eurad (Milestone 17: CORI Technical Report, 2019).

Publikace se zabývá koncepcí u radioaktivních odpadů, která není pro ČR typická (provozní odpad z jaderných elektráren je v našich jaderných elektrárnách míchán s bitumenem a takto ukládán, v odpadu z vyřazování, který se bude cementovat, se ale dá předpokládat přítomnost zmiňovaných organických látek). Je zde rozebrána tematika organických sloučenin, které jsou přítomny v tzv. ILW-LL odpadech (Intermediate-Level Long-Lived Waste) – středněaktivních odpadech obsahujících dlouhodobé radionuklidy. V ILW-LL odpadu se nachází jak odpad anorganický, tak organický. Anorganický odpad je typicky kovový. Organický odpad se dále dělí na odpad technologického či procesního původu. Technologický organický odpad je přítomen v mnoha podobách – může jít například o rukavice, filtry, ampule, papír, kabely, laboratorní oblečení apod., které byly povrchově kontaminovány produkty štěpení, aktinoidy či produkty aktivace neutrony. Procesní odpad je ve formě prachu z nádrží, šachet a sil, či ve formě organického materiálu z ionexů.

Organickými látkami přítomnými ve ILW-LL odpadech jsou např. chloropolymery (např. polyvinylchlorid – PVC), fluoropolymery (např. polytetrafluoroetylen – PTFE), polyakryláty (např. polyakrylonitril – PAN), ionexy (Ion Exchange Resins – IER), polyolefiny a příslušné kopolymery (např. polyetylen – PE, polypropylen – PP) a další látky, jako jsou např. polykarbonát – PC, polyuretan – PUR, polyamidy (např. nylon), celulóza atd. Příklad možné distribuce organických látek v ILW-LL odpadu je na Obr. 2.2. V tomto případě jde o odpad pocházející z Francie. Celková hmotnost zkoumaného odpadu byla 1600 tun.



Obr. 2.3: Hmotnostní procenta organických materiálů přítomných v ILW-LL odpadu ve Francii (PIDG 2014).

2.5.1 Aditiva v průmyslově využívaných polymerech

Průmyslově využívané polymery obecně nejsou čisté látky – obsahují další látky upravující jejich vlastnosti, tzv. aditiva. Aditiva v polymerech mohou sloužit např. k zvýšení odolnosti polymeru vůči teplu, zvýšení pružnosti či ke zlepšení mechanické odolnosti. Jejich hmotnost může v některých případech dokonce přesahovat hmotnost samotného polymeru.

Dále jsou uvedeny příklady organických aditiv přidávaných do polymerů užívaných v jaderném průmyslu – konkrétně jde o aditiva přidávaná do polyuretanů a do polyvinylchloridu.

Polyuretany jsou polymery obsahující uretanovou skupinu R-NH-COO-R'. V jaderném průmyslu jsou užívány především pro výrobu rukavic a rukávů v rukavicových boxech a výrobu izolačních obalů kabelů. Jedním z průmyslově užívaných polyuretanů je tzv. PUR Mapa, skládající se z polyesteruretanu a polyetheruretanu a používaný k výrobě rukavic v rukavicových boxech. Jako aditiva do materiálu PUR Mapa se používají např. antioxidanty (2,6-di-terc-butyl-4-etylfenol), maziva (palmitová či stearová kyselina) a plastifikátory (dimetyladipát či dietylftalát).

Polyvinylchlorid (poly(1-chloroethylen) – (C₂H₃Cl)_n) je chloropolymer užívaný k výrobě rukávů v rukavicových boxech, obalových materiálů a pouzder na filtry. Okolo 30 % hmotnosti mohou tvořit plastifikátory (di-n-butylftalát, diisononylftalát,

2-ethylhexyldifenylfosfát), malý podíl hmotnosti pak tepelné stabilizátory (organické deriváty vápníku a zinku) a další aditiva jako stearová kyselina či stearát vápenatý.

2.5.2 Degradace polymerů vlivem radiolýzy a hydrolýzy

V podmínkách úložišť jsou ionizující záření a přítomnost vody hlavní příčinou chemických změn v polymerech. Vlivem těchto procesů mohou vznikat další organické látky, jejichž interakce s bariérovými materiály je třeba studovat, aby bylo možné posoudit bezpečnost daného úložiště.

Při interakci polymerů s ionizujícím zářením je materiálem pohlcována energie, která v materiálu vyvolává excitace a ionizace vedoucí k tvorbě radikálů, iontů a dalších nestabilních struktur, které dále rekombinují, dokud nedojde ke vzniku stabilních produktů. Proces chemického rozkladu molekuly vlivem působícího ionizujícího záření se nazývá radiolýza. Míra radiolýzy závisí na mnoha faktorech – na materiálu, povaze excitovaných stavů a produkovaných iontů, přítomnosti a povaze nečistot a aditiv atd. Je tedy velmi obtížné přesně predikovat, které produkty vlivem ionizujícího záření vzniknou.

Pro podmínky úložišť platí značná složitost procesů probíhající při radiolýze obzvláště, neboť v tomto případě je umožněn přístup vzduchu, což s sebou nese další problematiku přítomnosti kyslíku. Kyslík dále mění reakční mechanismy, jelikož reaguje s radikály vytvořenými při radiolýze. Hlavní roli v procesu radiolýzy za přístupu kyslíku hraje dávkový příkon záření, stupeň krystalinity polymeru (tedy „míra uspořádanosti“ – relativní podíl uspořádaných oblastí nacházejících se mezi oblastmi amorfními), tlak kyslíku, teplota a přítomnost antioxidantů.

Bez přítomnosti kyslíku by situace byla značně jednodušší nejen proto, že by nedocházelo k řetězovým reakcím s nestabilními produkty radiolýzy, ale také by průběh radiolýzy byl mnohem méně ovlivňován dávkovým příkonem záření. Ve studii (Kudoh, 1996) byly metodou EBI (Electron-Beam Irradiation) ozařovány čtyři polymery (triacetát celulózy – CTA, polymethylmethakrylát – PMMA, polykarbonát – PC a polyetylen s vysokou hustotou – HDPE) zářením s extrémně vysokým dávkovým příkonem (průměrný dávkový příkon při pulzu byl $4,23 \cdot 10^{10} \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$), bez přístupu vzduchu a za pokojové teploty. Výsledky tohoto experimentu byly srovnány s výsledky při ozařování gama zářením s nízkým dávkovým příkonem $0,5 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ a ukázalo se, že rozdíly jsou minimální. V případě CTA byla minimální citlivost na dávku záření prokázána tím, že změnou dávky nedocházelo ke změně barvy, v případě PMMA a PC nebyla prokázána zvýšená pravděpodobnost rozpadu chemických

vazeb. Pouze pro HDPE mělo zvýšení dávky záření vliv v podobě snížení míry tvorby gelu. I zde však byl pozorovaný rozdíl malý.

Materiály nacházející se v úložišti nepodléhají pouze radiolýze, ale také hydrolýze – rozpadu chemických vazeb v důsledku chemických reakcí s molekulami vody. Hydrolýza degradovaného polymeru v cementovém výluhu je obecně významným procesem. Pro některé materiály, například materiály na bázi polyesteru, může hydrolýza dokonce nabývat i většího významu než radiolýza.

Hlavními procesy probíhajícími při kontaktu polymeru degradovaného radiolýzou s cementovým výluhem jsou ustavení rovnováhy mezi polymerem a kapalnou fází, difuze chemických forem rozpustných ve vodě a hydrolýza oxidovaného polymeru. Výsledek hydrolýzy polymeru závisí především na jeho funkčních skupinách, na pH vodné fáze a na odolnosti polymeru vůči vodě.

To, jaké ve vodě rozpustné látky budou produkovány v úložišti, záleží na druzích polymerů obsažených v odpadech, na podmínkách při expozici ionizujícím záření a na dostupnosti vody z geologického média. Obecně platí, že gama záření vede k produkci většího množství ve vodě rozpustných produktů degradace než alfa záření. Protože však v ILW-LL odpadech je široké spektrum polymerů s různými mechanismy degradace, je charakterizace chemických forem vznikajících při vystavení záření velmi obtížná a limitovaná.

Mezi důležité ve vodě rozpustné organické látky vznikající při těchto procesech patří zejména karboxylové kyseliny a alkoholy. Spektrum karboxylových kyselin, které mohou vznikat, je široké – vznikají jak monokarboxylové kyseliny (mravenčí, octová, propionová, benzoová), tak i dikarboxylové (šřavelová, adipová, ftalová, malonová, pimelová) či hydroxykyseliny (kyselina glykolová, ISA). Příkladem alkoholu vznikajícího při degradaci polymerů v silně zásaditém prostředí je butan-1,4-diol.

Jako modelové molekuly, které byly studovány v praktické části této práce, byly na základě studií popsanych v (Milestone 17: CORI Technical Report, 2019) zvoleny kyselina adipová a kyselina ftalová. V následujících podkapitolách je obsažen popis některých z těchto studií, zabývajících se vlivem radiolýzy a hydrolýzy v silně zásaditém prostředí cementového výluhu na degradaci konkrétních polymerů.

2.5.2.1 Degradace celulózy

Ve Francii v institutu CEA (Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives) byla provedena studie ve vodě rozpustných látek, které vznikají jako produkt hydrolýzy a radiolýzy celulózy. Celulóza byla ozařována gama zářením s dávkou 1MGy a poté ponořena do cementového výluhu s pH 13,2 při teplotě 60 °C. Charakterizovány byly karboxylové kyseliny – octová, mravenčí, propionová, glutarová, jantarová, malonová, adipová, šťavelová a ISA v podobě α -ISA. V Tab. 2.1 jsou uvedeny výsledky tohoto experimentu. TOC (Total Organic Carbon – celkový organický uhlík) je parametr charakterizující celkové množství organických látek nacházejících se ve zkoumaném vzorku. Z Tab. 2.1 vyplývá, že celkový podíl organického uhlíku při působení gama záření významně klesnul. Např. ISA představovala před ozářením 16 % z TOC, po ozáření dávkou 1 MGy to bylo již pouze 3 %.

Tabulka 2.1: Obsah organických kyselin vzniklých hydrolýzou a radiolýzou celulózy v cementové vodě.

	Koncentrace organické látky [mol·kg ⁻¹]								TOC (%)
	octová	mravenčí	propionová	glutarová a jantarová	malonová	adipová	šťavelová	α -ISA	
bez ozařování	0,04	0,11	0	0,24	0	0,01	0	0,14	63
po ozáření gama zářením s dávkou 1MGy	1,24	1,91	0,07	1,22	0,1	0,07	0,29	1,02	20

V dalších studiích hydrolýzy celulózy (bez ionizujícího záření), např. v (Glaus et al., 1999) či (Van Loon et al., 1999), byla prokázána přítomnost dalších organických kyselin. Mezi identifikované molekuly patřily např. kyseliny mléčná, glykolová, pyrohroznová či 2-hydroxybutanová. Převládající však byla ISA.

Zatímco původní odhady (Pavasars et al., 2003) hovořily o předpokládané době kompletního rozkladu celulózy v řádu stovek let, novější výzkum (Claus a Van Loon, 2008), který byl prováděn po delší dobu, předpovídá spíše dobu tisíce let – 1000-5000 let. Ukazuje se, že rychlost degradace celulózy je rychlá pouze v začátcích a poté se zpomaluje vlivem změny reakce zodpovědné za rozklad celulózy.

2.5.2.2 Degradace PVC

Ve Francii v CEA byla studována degradace PVC vlivem radiolýzy a hydrolýzy. Šlo o měkké průmyslové PVC používané pro výrobu rukavic v rukavicových boxech. Průmyslové PVC bylo vystaveno gama záření s dávkou 10 MGy a ponořeno do cementové vody s pH 13,2 za teploty 60 °C. Identifikovány byly kyseliny octová, mravenčí, glutarová, jantarová, adipová, šťavelová, malonová, ftalová a benzoová. Přítomnost benzoové kyseliny je důsledkem degradace ftalátu, obsaženého v PVC jako plastifikátor, tvořící přibližně 30 % hmotnosti.

Další studií zabývající se produkty degradace PVC byla studie (Baston et al., 2017). Použitým materiálem bylo pružné PVC používané pro výrobu rukavic v rukavicových boxech, obsahující tři typy plastifikátorů – di-2-etylhexylftalát (DEHP), diisononylftalát (DINP) a diisodecylftalát (DIDP). Tento materiál byl ozařován různými dávkami záření – 0,25, 0,5, 0,75 a 1 MGy a ponořen do roztoku hydroxidu vápenatého za pokojové teploty. Kromě toho bylo studováno také chování pro dávku 0,75 MGy při teplotě 80 °C.

V tabulce 2.2 jsou uvedeny výsledky studie (Baston et al., 2017). Převládajícím produktem degradace ftalátů je kyselina ftalová, v případě DEHP při vyšších dávkách záření také 2-etylhexanová kyselina. Samotné PVC se rozkládá na fenol a sloučeniny od fenolu odvozené. Původ těchto látek není jasný; autoři se domnívají, že mohou být produktem degradace ftalátů nebo jiných aditiv používaných při produkci PVC, např. trifenylofosfátu, který bývá používán jako zpomalovač hoření.

Výsledky degradace PVC při teplotě 80 °C byly prakticky stejné jako výsledky v Tab. 2.2 získané při pokojové teplotě.

Tabulka 2.2: Hlavní produkty degradace PVC a obsažených plastifikátorů při vystavení různým dávkám záření (Baston et. al, 2017).

	0,25 MGy	0,5 MGy	0,75 MGy	1 MGy
DEHP	ftalová kyselina	2-etylhexanová kyselina ftalová kyselina	2-etylhexanová kyselina 2-etyl-1-hexanol	2-etylhexanová kyselina ftalová kyselina
DINP	ftalová kyselina	ftalová kyselina	ftalová kyselina	ftalová kyselina
DIDP	ftalová kyselina	ftalová kyselina	ftalová kyselina	ftalová kyselina
PVC	fenol 2-isopropylfenol 4,4-(1-metyletyliden)bisfenol	fenol 2-isopropylfenol 4-isopropylfenol	fenol 2-isopropylfenol 3-isopropylfenol	fenol 2-isopropylfenol 4-isopropylfenol

2.5.2.3 Degradace EPR

V CEA byla studována degradace dvou typů kopolymeru EPR (Ethylene Propylene Rubber – etylenpropylenový kaučuk), zaprvé čistého EPR a zadruhé EPR průmyslového. Charakterizace produktů radiolytické a hydrolytické degradace EPR byla prováděna za teploty 60 °C v cementové vodě a použité dávky záření byly 4 a 10 MGy.

Identifikovány byly kyseliny šťavelová, octová, mravenčí, glutarová, jantarová, adipová, malonová a pimelová. Pro čistý EPR, který nebyl ozařován, dosahovaly nejvyšších koncentrací kyseliny glutarová, jantarová a adipová; se zvyšující se dávkou záření však významně ubyly a nejvyšší koncentraci potom měla kyselina mravenčí. Pro průmyslový EPR byly v případě absence ozařování nejvýznamnější taktéž kyseliny glutarová, jantarová a adipová a opět s vyšší dávkou záření začala převládat kyselina mravenčí, avšak nejvyšší koncentrace dosahovala kyselina octová.

2.5.2.4 Degradace PU

Ve studii (Fromentin, 2017) byly sledovány produkty radiolýzy a hydrolyzy průmyslového PU Mapa, používaného pro výrobu rukavic v rukavicových boxech, v cementové vodě v inertním prostředí při teplotě 60 °C. Kromě neozařovaného PU Mapa byl studován vliv dávky záření 0,5, 1, 4 a 10 MGy.

Hlavními produkty degradace se ukázaly adipová kyselina a 1,4-butandiol (produkovaný hydrolyzou esterových skupin přítomných v polymeru). Dávka záření 0,5 MGy neměla příliš velký vliv na zastoupení produktů degradace; až od 1 MGy začalo klesat zastoupení

původních látek, rozdíl byl patrný zejména pro kyselinu adipovou, a naopak došlo ke zvýšení zastoupení jiných organických kyselin – glutarové, jantarové, octové, mravenčí, šťavelové a dalších.

2.5.2.5 Výběr organických látek pro experiment

Experimentální část této práce se zabývá sorpcí uranu na cementový materiál HCP CEM I v silně zásaditých podmínkách podobných podmínkám úložiště. Proto do experimentů byly zařazeny také některé organické látky, které se mohou vyskytovat v ukládaných RAO. Vybrány byly již identifikované degradační produkty přítomných organických látek, tedy kyselina adipová a ftalová a jako modelová molekula EDTA.

Kyseliny adipová a ftalová byly zvoleny na základě dat z (Milestone 17: CORI Technical Report, 2019), blíže popsanych v podkapitolách 2.5.2.1-2.5.2.4. Kyselina adipová je běžným produktem radiolytické a hydrolytické degradace polymerů, které jsou přítomny v úložištích RAO. Je produkována např. při degradaci celulózy, etylenpropylenového kaučuku či polyuretanu. Kyselina ftalová vzniká při degradaci plastifikátorů (aditiv přidávaných do polymerů s cílem zvýšit jejich pružnost), jimiž jsou ftaláty. Hlavním polymerem, z něž je kyselina ftalová degradační produkována, je PVC.

EDTA byla pro experiment zvolena na základě skutečnosti, že se používá k chemické dekontaminaci vnitřního povrchu primárního okruhu v jaderných elektrárnách (např. Oertel, 1976), a proto se dá očekávat její přítomnost v úložištích. Navíc je to látka, k níž lze nalézt dostatek termodynamických dat.

Hodnoty pracovních koncentrací organických látek byly zvoleny na základě studie (Hummel, 1993), zmíněné v části 2.4.1. Podle zde uvedených výsledků byly vybrány dvě pracovní koncentrace, u nichž se očekávalo, že zatímco koncentrace organické molekuly $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ na speciaci uranu a průběh jeho sorpce vliv mít nebude, vyšší koncentrace $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ už pravděpodobně ano. Pro organické molekuly zkoumané v citované studii se ukazuje, že hraniční koncentrace se pohybuje přibližně okolo 10^{-3} (až 10^{-2}) $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

2.6 Zákonitosti šíření kontaminantů v ŽP

V této kapitole jsou uvedeny základní rovnice pro popis sorpce a transportu radionuklidů. (Štamberg, 1998)

Transport radionuklidů v prostředí bývá popisován deterministickým modelem pomocí parciální diferenciální rovnice 2. řádu: bilanční rovnicí dynamiky sorpce a desorpce. Mezi

její výhody patří možnost nezávislého získání potřebných parametrů a fakt, že získat numerické řešení této rovnice je poměrně snadné. Pro jednoduchý případ migrace v jednom prostorovém rozměru lze tuto rovnici formulovat následovně (1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\xi}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - \lambda \left(C + \frac{\xi}{\varepsilon} q \right) + \dots \quad [\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}], \quad (1)$$

kde C je koncentrace sledované složky v kapalně fázi, t čas, D disperzní, resp. difúzní koeficient (koeficient axiální disperze/difúze), x je délková (axiální) souřadnice vrstvy, u lineární průtoková rychlost volným průřezem vrstvy, ξ sypaná hmotnost pevné fáze, ε porozita vrstvy, q koncentrace sledované složky v pevné fázi a λ přeměnová konstanta.

Členy na pravé straně reprezentují několik různých typů dějů. První člen je disperzní, druhý a třetí jsou členy advekční, poslední člen je člen interakční. Interakčních členů může být i více (znázorněno tečkami v (1)). Interakční děje (jakožto výslednice chemických a radiochemických vlastností sledovaných složek a fází) bývají nejvýznamnější co se týče vlivu na vlastní migraci. Disperze a konvekce bývá z tohoto hlediska až na druhém místě a jednoznačně nabývají na významu pouze v malém množství případů.

Lze předpokládat, že se při průtoku kapalně fáze vrstvou ustaví chemická rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází ve všech elementárních objemech vrstvy. Pak je možné interakční člen rovnice (1) upravit následujícím způsobem (2):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} = f'(C) \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (2)$$

Dále zavádíme retardační faktor R , který je funkcí tvaru rovnovážné izotermy a je závislý na koncentraci. Lze ho vyjádřit následujícím způsobem (3):

$$R = 1 + \frac{\xi}{\varepsilon} f'(C). \quad (3)$$

Retardační faktor nabývá konstantní hodnoty pouze v případě, že funkce $q = f(C)$ je lineární.

Dosadíme-li (2) a (3) do rovnice (1), dostaneme vztah rovnovážné dynamiky sorpce/desorpce ve tvaru (4)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u}{R} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\lambda}{R} \left(C + \frac{\xi}{\varepsilon} f(C) \right) + \dots \quad (4)$$

Člen D/R v rovnici (4) bývá nazýván zdánlivý disperzní koeficient, popř. zdánlivý difúzní koeficient v případě velmi nízké průsakové rychlosti.

Distribuční poměr R_d je základní charakteristikou míry sorpce v experimentu. Jeho jednotkou je $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Koeficient R_d lze vyjádřit vztahem (5)

$$R_d = \frac{q}{C}, \quad (5)$$

kde q [$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$] značí koncentraci sledovaného radionuklidu v pevné fázi a C [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] jeho koncentraci ve fázi kapalně. Koncentraci v pevné fázi q lze počítat pomocí vztahu (6)

$$q = \frac{V}{m} (C_0 - C), \quad (6)$$

kde V [l] je objem kapalně fáze a m [kg] hmotnost pevně fáze a C_0 [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$] značí počáteční koncentraci radionuklidu v kapalně fázi. Dále pro koncentraci v kapalně fázi C platí (7)

$$C = C_0 \cdot C_{rel}, \quad (7)$$

kde C_{rel} [-] značí relativní koncentraci radionuklidu vztaženou k původní koncentraci. Protože experiment byl prováděn beznosičově a nebyla možnost přímo stanovit koncentraci uranu a zároveň platí, že koncentrace uranu v kapalně fázi je úměrná jeho aktivitě v kapalně fázi, C_{rel} bylo počítáno podle vztahu (8)

$$C_{rel} = \frac{A}{A_{vz}}, \quad (8)$$

kde A [Bq] je naměřená aktivita kapalně fáze a A_{vz} [Bq] aktivita stejného objemu vztažného vzorku.

Rovnovážná izoterma je závislost $q = f(c)$, kde q značí koncentraci sledované složky v pevně fázi a c rovnovážnou koncentraci této složky ve fázi kapalně. Nejčastěji se v praxi používají tři modely (Štamberg, 1998):

1) **K_d – model**: Tento model popisuje lineární rovnovážnou izotermu a je použitelný prakticky pouze pro modelování rovnováh izotopově výměnných reakcí v heterogenních systémech; jinak ho lze použít pouze ověříme-li stupeň linearitu izotermy. Je potřeba dávat pozor i na skutečnost, že v oblasti velmi nízkých koncentrací může linearita být pouze zdánlivá. K_d - model lze vyjádřit pomocí následujícího vztahu (9):

$$q = K_d \cdot C, \quad (9)$$

kde q , resp. C , značí koncentraci v pevně, resp. kapalně fázi v daném čase a K_d je distribuční koeficient.

2) **Langmuirova rovnice:** Jde o model vhodný pro popis nelineární rovnovážné izotermy. Vyjádřit ji lze vztahem (10)

$$q = \frac{K_L \cdot C \cdot q_{max}}{1 + K_L \cdot C}, \quad (10)$$

kde K_L je rovnovážná konstanta a q_{max} maximální dosažitelná koncentrace sledované složky v pevné fázi za daných podmínek.

3) **Freundlichova rovnice:** Také tento model je vhodný pro nelineární rovnovážnou izotermu. Zatímco v případě Langmuirovy rovnice (10) mají použité koeficienty fyzikální smysl, je Freundlichova rovnice spíše rovnicí regresní než fyzikálním modelem. Přesto je použitelná pro mnoho systémů stejného typu jako rovnice (10), v některých případech může vyhovovat i lépe. Vyjadřujeme ji pomocí vztahu (11)

$$q = k_F \cdot C^p, \quad (11)$$

kde k_F a p jsou empirické koeficienty.

Vidíme, že K_d – model je pouze speciálním případem Freundlichovy rovnice ($p = 1$).

3 Praktická část

3.1 Sorpční experimenty

3.1.1 Úvod

V této části byla studována sorpce uranu na cementový materiál (nedegradovaná HCP CEM I, dále i pouze jako CEM I) v zásaditém prostředí $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ hydroxidu sodného, případně též za přítomnosti organických látek – EDTA, adipátu či ftalátu.

Hydroxid sodný byl pro experiment zvolen jakožto pracovní prostředí v rámci WP3 CORI, jehož součástí je i tato diplomová práce. Prostředí $0,1\text{M NaOH}$ je hrubou aproximací výluhu z nedegradované HCP.

Studovány byly nízké koncentrace uranu $7\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a $1,2\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. V experimentu je volba velmi nízkých koncentrací uranu nutností, neboť, jak již bylo řečeno v teoretické části, uran má velmi omezenou rozpustnost v silně alkalickém prostředí. Limit rozpustnosti uranu v systému s $0,1\text{M NaOH}$ je přibližně $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. (Brownsword, 1990, Drtinová et al., 2021)

Ke značení roztoků v této práci byl použit izotop ^{233}U – alfa zářič s poločasem přeměny $1,59\cdot 10^5$ let. Tento poločas je (vzhledem k době provádění experimentu) natolik dlouhý, že úbytek uranu vlivem radioaktivní přeměny lze zcela zanedbat a není tedy třeba v žádné části experimentu provádět korekce na rozpad.

HCP CEM I (konkrétně se jednalo o Portlandský cement CEM I 42,5 R, CEMEX Prachovice; 4/2020) byla jako zástupce cementových materiálů pro experiment zvolena z toho důvodu, že je nejméně heterogenní, a také proto, že tento materiál je zkoumán mnoha pracovišti v rámci WP3 CORI.

Sorpční experimenty lze rozdělit na dvě další části.

První část se zabývá kinetikou a jejím cílem bylo získat vývoj relativní koncentrace uranu v kapalně fázi v závislosti na čase za účelem stanovení doby potřebné k dosažení rovnováhy. Tato závislost byla zjišťována pro dvě různá složení kapalně fáze.

Dále pak následuje část rovnovážná, kde byla stanovena závislost distribučního poměru R_d na poměru fází, míra sorpce uranu na stěny ampulí a rovnovážná izoterma. V rovnovážné části bylo studováno pět různých složení kapalně fáze. Základním předpokladem je zde

ustanovení rovnováhy mezi kapalnou a pevnou fází ve všech elementárních objemech pevné fáze – proto je třeba nejprve provést kinetiku sorpce a zjistit, za jak dlouhou dobu k ustavení rovnováhy dochází.

Metodologie těchto experimentů byla volena podle předchozích studií sorpce radia a stroncia na cementové materiály, které byly prováděny na pracovišti KJCH FJFI dříve. (např. Kittnerová 2017, Kittnerová et al. 2020).

3.1.2 Příprava vzorků

Nejprve byla HCP roztlučena na menší kusy, které byly rozmělněny a nasítovány na frakce o průměru $\leq 0,4$ mm. Dále byly připraveny roztoky o předem stanovených koncentracích, obsahující buď pouze NaOH, nebo NaOH spolu s některou ze sledovaných organických molekul. Roztoky byly vždy připraveny nejvýše den před zahájením experimentu, aby se eliminovaly změny jejich koncentrace vlivem jevů jako sorpce na stěny, srážení či vypařování. Každý z těchto roztoků obsahoval také takové množství uranu ^{233}U , aby odpovídalo koncentraci požadované v experimentu. Pro přípravu byl dostupný roztok s koncentrací uranu $1,06 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Dané množství rozdrčeného HCP (podle zvoleného poměru fází) bylo naváženo do jednotlivých 12ml plastových ampulí, bylo k němu přidáno vždy po 6 ml z připraveného roztoku o požadované koncentraci, poté roztok s obsahem ^{233}U tak, aby celkový obsah uranu v experimentu odpovídal požadované koncentraci, a vše bylo promícháno.

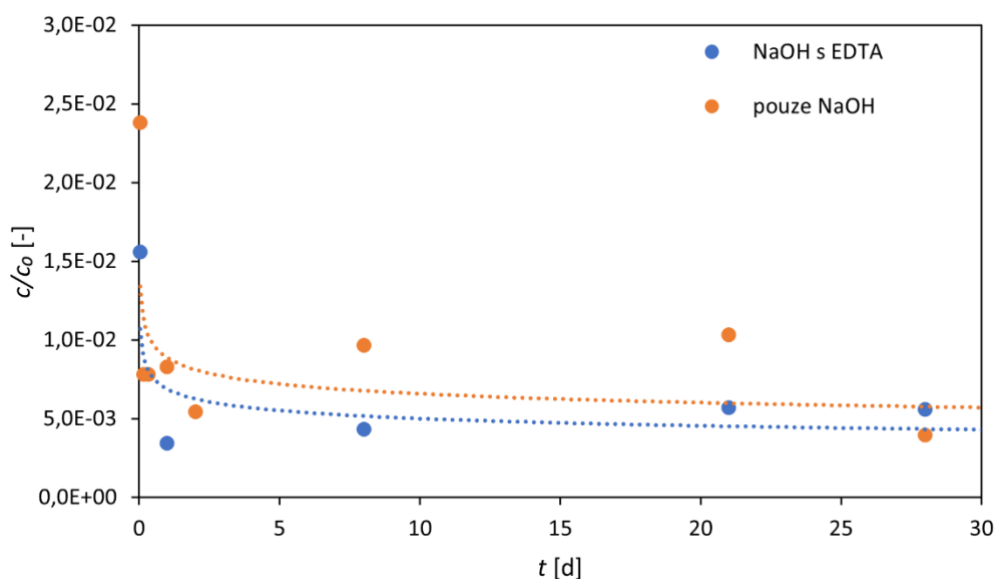
Po kontaktu daného množství cementového materiálu s kapalnou fází a uzavření ampulí byly ampule vloženy do sáčku a umístěny na třepačku v režimu 120 otáček za minutu na dobu zvolenou pro daný experiment. Před odběrem vzorku pro stanovení uranu byly ampule centrifugovány v režimu 3000 otáček za minutu po dobu deseti minut na centrifuze MPW 350R. Po centrifugaci byl nad pevnou fází odebrán 1 ml vzorku do pomocné ampule (aby bylo jisté, že nebyl spolu s kapalnou fází odebrán také cementový materiál) a z něho pak 200 μl do měřicí ampule. Před měřením bylo ke každému vzorku přidáno 5 ml scintilačního koktejlu Ultima Gold AB. Měření probíhalo na kapalinovém scintilačním spektrometru Hidex 300 SL po dobu dvanácti hodin. Tato poměrně dlouhá doba měření je dána skutečností, že použité koncentrace uranu v experimentu jsou velmi nízké, a tudíž je velmi nízká i aktivita kapalné fáze u vzorků, v nichž došlo k sorpci uranu. Výsledky byly vyhodnoceny pomocí softwaru MikroWin.

3.1.3 Kinetika sorpce

V kinetické části byly experimenty provedeny pro dvě složení kapalné fáze – v prvním případě obsahovala kapalná fáze pouze hydroxid sodný o koncentraci $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, v případě druhém také EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová ve formě disodné soli – $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Chelaton 3, p.a., Lachema n.p. Brno) o koncentraci $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Koncentrace uranu (konkrétně izotopu ^{233}U – zásobní ampule s 10 g roztoku o hmotnostní aktivitě ^{233}U $1 \text{ kBq}\cdot\text{g}^{-1}$) v roztoku byla v obou případech $7\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, poměr fází byl $100 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ – konkrétně 6 ml roztoku spolu s 60 mg cementu.

Při zahájení experimentu bylo připraveno 11 ampulí pro dané složení kapalné fáze a v předem stanovených intervalech byly ampule odebírány celkem po dobu 4 týdnů. Interval odběru byly: 1 hodina, 4 hodiny, 8 hodin, 24 hodin, 48 hodin, 5 dnů, 8 dnů, 12 dnů, 16 dnů, 21 dnů, 28 dnů. Kromě toho byl připraven ještě srovnávací vzorek – ampule obsahující pouze danou kapalnou fázi s obsahem uranu o koncentraci $7\cdot 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, bez pevné fáze.

Stanovováno bylo relativní množství uranu v kapalné fázi v poměru k počáteční aktivitě uranu. Výsledné srovnání je na Obr. 3.1.1 – neobsahuje však hodnoty ze všech odběrů, neboť ne všechny vzorky se podařilo změřit. V Obr. 3.1.1 chybí vztažné vzorky s poměrem $C/C_0 = 1$, neboť pak zanikají rozdíly mezi ostatními naměřenými hodnotami. V grafu je pro názornost přidána také mocninná spojnice bodů, která je fitem MS Excel.



Obr. 3.1.1: Porovnání kinetiky sorpce uranu na cementový materiál CEM I při různém složení kapalné fáze.

V kinetice sorpce na rozdíl od rovnovážného experimentu nebyla použita dvě paralelní stanovení, neboť dlouhá doba měření by významně prodlužovala dobu trvání experimentu a zároveň tvar závislosti relativního množství uranu na čase je očekávatelný.

Z Obr. 3.1.1 je patrný očekávaný trend v obou sledovaných případech – relativní koncentrace uranu v kapalné fázi klesá s rostoucí dobou odběru (neboli s rostoucí dobou odběru se větší množství uranu sorbuje na pevnou fázi), až do doby, kdy dojde k ustálení sorpční rovnováhy, projevující se přibližně konstantním trendem. Pokles koncentrace uranu v kapalné fázi byl velmi rychlý – již po jedné hodině se relativní koncentrace uranu v poměru k jeho původní koncentraci pohybovala pro obě složení kapalné fáze okolo 0,02.

Dále si lze všimnout, že u většiny provedených odběrů je relativní koncentrace uranu v kapalné fázi obsahující pouze NaOH (přibližně dvojnásobně) vyšší než pro kapalnou fázi obsahující také EDTA. Jedinou výjimkou z tohoto trendu je poslední odběr ve 28. den po zahájení experimentu, kdy naopak koncentrace uranu byla mírně vyšší v kapalné fázi obsahující EDTA.

Korektnost výsledků experimentu naráží na více problémů. Prvním problémem je, že vzhledem k tomu, že použitá koncentrace uranu byla natolik nízká, že se pohybovala na mezi detekce, se u některých odběrů nepodařilo uran vůbec naměřit. Dalším důsledkem velmi nízké koncentrace uranu je také to, že k ustavení rovnováhy došlo velmi rychle – přibližně během jednoho dne, což je mnohem kratší doba než jaké lze nalézt ve studiích. Podle (Wieland et al., 2010) je potřebná doba k ustavení rovnováhy 14 dnů, podle (Tits et al., 2011) je to 10 dnů, podle (Pointeau et al., 2004) 9 dnů. Krátká doba k dosažení rovnováhy svědčí o tom, že mechanismus spočívá spíše v povrchové sorpci než v inkorporaci uranu do chemické struktury pevné fáze (Tits et al., 2011).

Problém s nízkými koncentracemi je však poměrně obtížné vyřešit, neboť při vyšších vstupních koncentracích uranu dochází k jeho srážení. Sražený uran by se dále nesorboval, a tak by získaná data neměla výpovědní hodnotu. Další potíží při použití vyšší koncentrace uranu je samozřejmě také to, že s koncentrací radionuklidu úměrně roste i aktivita roztoku a nebylo by tudíž možné s takovým roztokem bezpečně pracovat.

Zhášení je dalším procesem, který může mít významný vliv v tomto systému. Zhášení je jev, při němž během převodu energie ionizujícího záření do fotonásobiče detektoru dochází ke snížení světelného výtěžku, a tudíž i výšky signálu, a měřené spektrum je posunuto k nižším energiím a četnostem. Vlivem zhášení může docházet také k tomu, že impulzy

pocházející od alfa záření jsou chybně identifikovány jako beta záření, což vede k dalšímu snižování přesnosti vyhodnocení. Obecně může být zhášení způsobeno nečistotami v použitých látkách (tzv. chemické zhášení) či barevnými nečistotami absorbujícími světlo (barevné zhášení) nebo volnými radikály či excitovanými stavy vznikajícími při interakci ionizujícího záření s látkou (radiační zhášení) (KJCH FJFI ČVUT: Úlohy pro praktika z detekce ionizujícího záření). Jak EDTA, tak i NaOH zde mohly působit jako zhášecí činidlo.

3.1.4 Rovnovážný experiment

Rovnovážný sorpční experiment má dva výsledky: zaprvé stanovení hodnot distribučního poměru R_d v závislosti na poměru fází, zadruhé izotermy odpovídající experimentálním podmínkám.

Vyhodnocení výsledků sorpčních experimentů bylo v této práci provedeno pomocí distribučního poměru R_d místo termodynamického distribučního koeficientu K_d . Obecně musí pro korektnost použití distribučního koeficientu K_d být splněny tři základní podmínky – zaprvé rozdíl mezi počáteční a závěrečnou koncentrací radionuklidu musí být čistě výsledkem sorpčních procesů, zadruhé K_d může být stanovován pouze v rovnovážném stavu, zatřetí musí sorpční rovnováha být vratná. (Pointeau et al., 2004) V experimentu však byl použit cementový materiál, tedy materiál značně heterogenní, což s sebou nese nejistotu ohledně veškerých procesů probíhajících v systému. Rovnováha sice je předpokládána, ale nemusí být ustavena zcela dokonale. Navíc i přes velmi nízké koncentrace uranu není možné zcela vyloučit, že dochází také ke srážení či spolusrážení.

Rovnovážný experiment byl prováděn pro různé koncentrace uranu (konkrétně $7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v NaOH a za přítomnosti organických sloučenin. Pro nižší koncentraci uranu byla použita pouze EDTA o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (ve stejné formě a od stejného výrobce jako v kinetickém experimentu), pro vyšší koncentraci uranu pak EDTA o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a další organické sloučeniny. Konkrétně šlo o adipát a ftalát (přidané do experimentu ve formě kyseliny adipové $(\text{CH}_2)_4(\text{COOH})_2$, resp. kyseliny ftalové $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$; v obou případech výrobce Sigma-Aldrich a čistota $\geq 99,5 \%$) o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

V každém uspořádání byly zkoumány čtyři poměry fází V/m při objemu kapalné fáze 6 ml – $100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (odpovídá 60 mg CEM I), $250 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (24 mg CEM I), $500 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (12 mg CEM I) a $800 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ (7,5 mg CEM I). Dále byly v každém uspořádání použity dvě ampule bez

navážky cementu pouze s obsahem kapalné fáze, aby byla stanovena míra sorpce uranu na stěny ampulí.

Rovnovážný experiment trval 3 týdny. Tato doba trvání experimentu byla zvolena na základě výsledků kinetického experimentu a s přihlédnutím k literatuře. Každé uspořádání experimentu bylo provedeno ve dvou paralelních stanoveních.

Pro dosažení co nejpřesnějšího vyhodnocení je potřeba určit reálnou hmotnost použitého cementového materiálu v suchém stavu. Cementový materiál byl sušen v sušárně při teplotě 105 °C po dobu tří dnů a byl stanovován úbytek jeho hmotnosti vlivem tohoto procesu. Výsledky stanovení suché hmotnosti jsou uvedeny v Tab. 3.1.1.

Tab. 3.1.1: Úbytek hmotnosti cementu CEM I vlivem sušení.

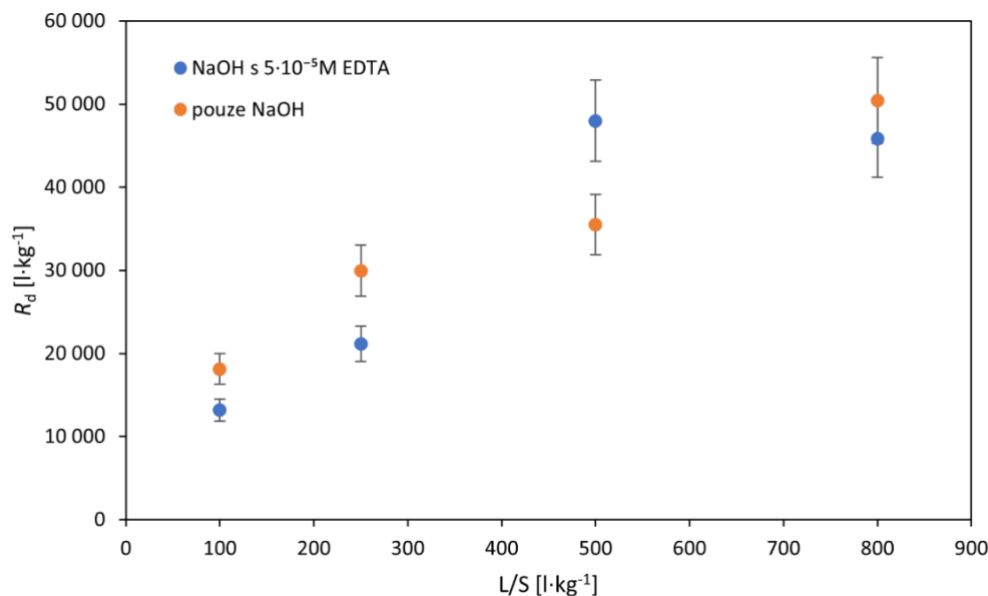
váženka	$m_{před}$ [g]	m_{po} [g]	$m_{po}/m_{před}$
1	0,2664	0,2530	0,9497
2	0,5154	0,4873	0,9455
3	1,0505	0,9922	0,9445

Průměrná hodnota $m_{po}/m_{před}$ získaná z Tab. 3.1.1 je 0,947, směrodatná odchylka je 0,002. Průměrně tedy cement CEM I obsahuje 94,66 % pevné složky a 5,34 % vlhkosti. V dalších výpočtech proto byla hmotnost násobena faktorem 0,947.

3.1.4.1 Distribuční poměr

Na následujících obrázcích jsou znázorněny výstupy rovnovážných experimentů jako závislost distribučního poměru R_d na poměru fází (Obr. 3.1.2 až 3.1.5). V Obr. 3.1.3, 3.1.4 a 3.1.5 jsou pro lepší názornost a přehlednost přidány také spojnice bodů, které jsou fitem programu MS Excel.

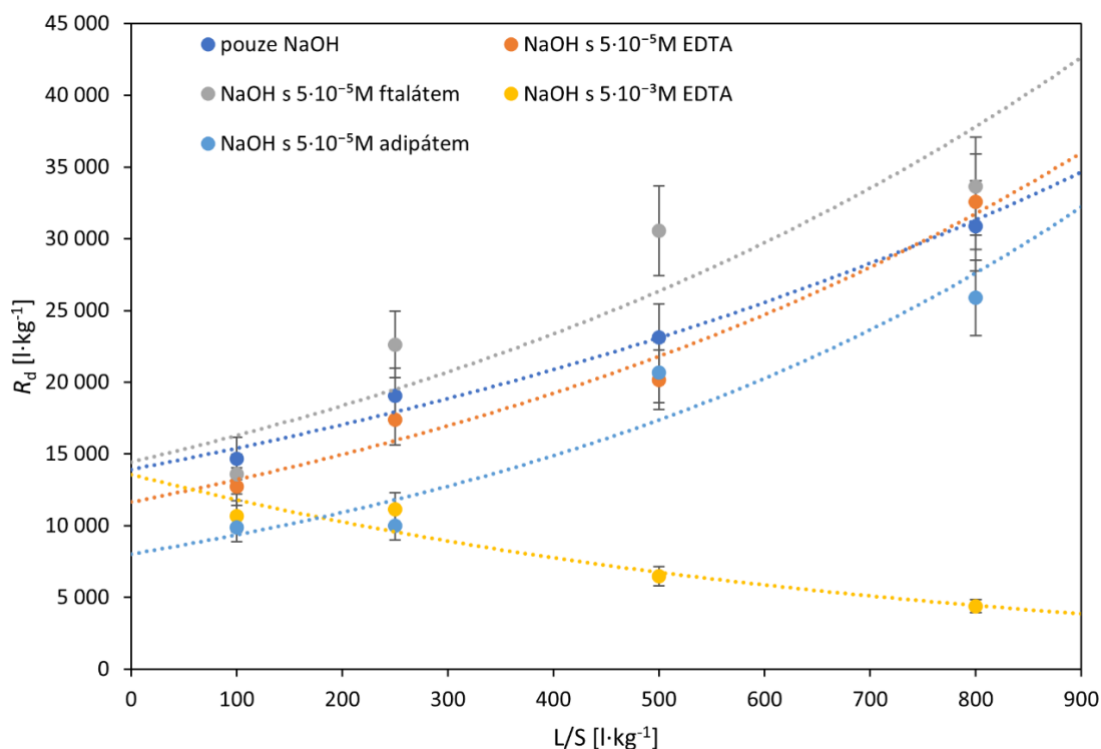
Na základě získaných výsledků byla odhadnuta chyba stanovení R_d v celém experimentu na 10,2 % a v následujících grafech (Obr. 3.1.2 až 3.1.5) je vyznačena chybovými úsečkami. Byla stanovena jako průměrná procentuální odchylka hodnot R_d pro jednotlivé vzorky od průměru určeného z paralelních stanovení.



Obr. 3.1.2: Závislost R_d na poměru fází při koncentraci uranu $7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro dvě složení kapalné fáze.

Z Obr. 3.1.2 je patrné, že při počáteční koncentraci uranu $7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ distribuční poměr R_d ve všech zkoumaných případech dosahoval řádově hodnot $10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, konkrétně se jeho hodnota nacházela mezi $1 \cdot 10^4$ a $5 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$. Pro obě složení kapalné fáze je patrný rostoucí trend – se zvyšujícím se poměrem fází se zvyšuje distribuční poměr R_d . To znamená, že čím méně cementu bylo přítomno, tím větší podíl uranu je v pevné fázi oproti fázi kapalné, neboli tím vyšší je míra sorpce uranu na cement.

Podle Obr. 3.1.2 nelze jednoznačně říci, zda k sorpci uranu na cementový materiál dochází ve větší míře pro případ kapalné fáze pouze s NaOH anebo pro kapalnou fázi obsahující také $5 \cdot 10^{-5} \text{ M EDTA}$. Pro poměry fází 100, 250 a $800 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ je míra sorpce vyšší pro případ kapalné fáze obsahující pouze NaOH, ale v případě poměru fází $500 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ byl distribuční poměr R_d zjištěn naopak výrazně vyšší za přítomnosti $5 \cdot 10^{-5} \text{ M EDTA}$ v kapalné fázi.



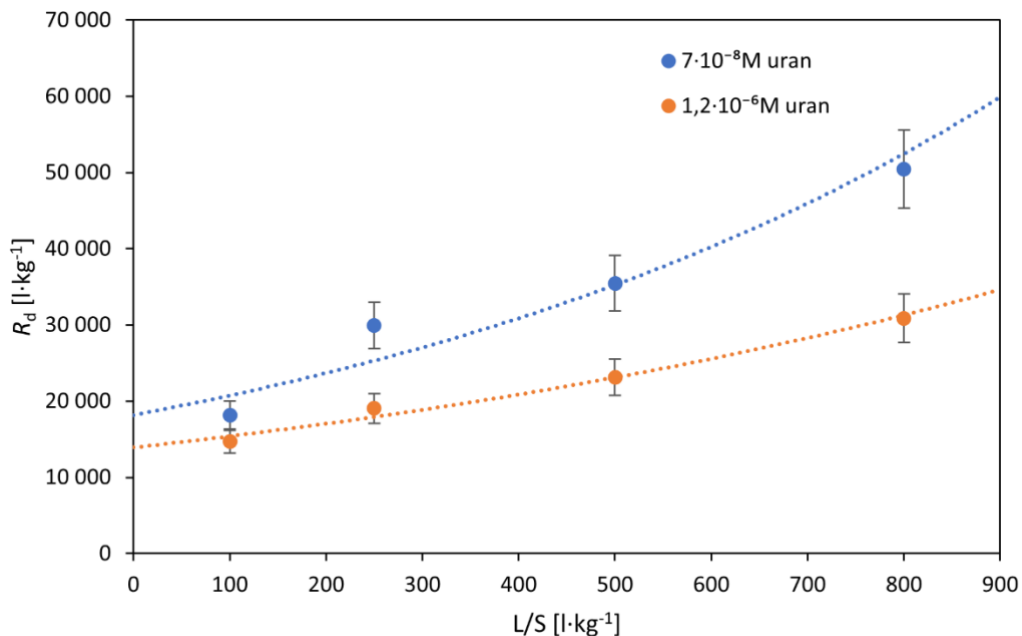
Obr. 3.1.3: Závislost R_d na poměru fází při koncentraci uranu $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ pro různá složení kapalných fází.

Dle Obr. 3.1.3 nabýval distribuční poměr R_d při počáteční koncentraci uranu $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ řádově hodnot $10^3 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ až $10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ dle složení kapalných fází. Na Obr. 3.1.3 je zajímavá zejména skutečnost, že za přítomnosti $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ EDTA se objevuje zcela opačný trend než v ostatních případech – s rostoucím poměrem fází se distribuční poměr R_d snižuje. Dá se očekávat, že pro vyšší koncentrace EDTA v kapalných fázích by trend byl obdobný. U EDTA $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ šlo o příliš malou koncentraci na to, aby se přítomnost komplexantu mohla viditelně projevit. Výsledek je tedy shodný se studií (Hummel, 1993).

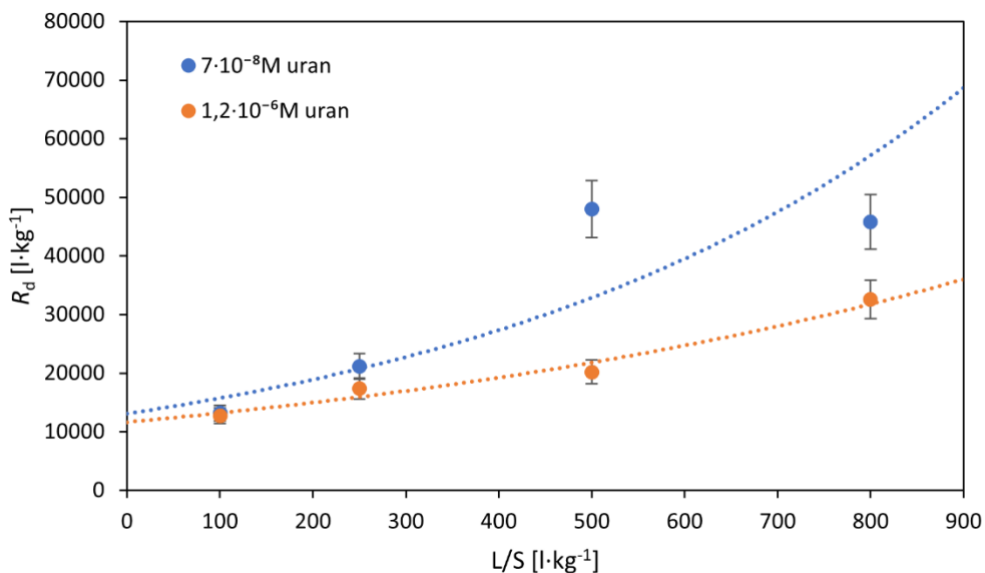
Pro všechna ostatní studovaná složení kapalných fází je trend obdobný jako na předchozím obrázku při nižší koncentraci uranu (Obr. 3.1.2). Trend je obecně takový, že k nejvyšší míře sorpce uranu na cement dochází za přítomnosti ftalátu v kapalných fázích a k nejnižší za přítomnosti adipátu. Rozdíly jsou však stále poměrně malé a je-li do úvahy brána také chyba experimentálního stanovení R_d , jsou hodnoty R_d obzvláště pro nejvyšší poměr fází $800 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ prakticky stejné. Celkově tedy má přítomnost organických molekul o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zanedbatelný vliv na průběh sorpce.

Obr. 3.1.4 a 3.1.5 představují srovnání závislosti distribučního poměru na poměru fází pro různé koncentrace uranu. Jak v případě kapalných fází obsahujících jen NaOH, tak i za

přítomnosti $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ EDTA zjišťujeme, že pro obě složení kapalné fáze je distribuční poměr vyšší v případě nižší koncentrace uranu. Jde o důsledek nelinearity sorpční izotermy (která je ukázána v části 3.1.4.3).



Obr. 3.1.4: Závislost R_d na poměru fází pro různé koncentrace uranu za přítomnosti pouze NaOH.



Obr. 3.1.5: Závislost R_d na poměru fází pro různé koncentrace uranu za přítomnosti NaOH a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ EDTA.

Obecně se v rovnovážné části vyskytovala podobná úskalí měření jako u kinetiky sorpce – i zde byly použity velmi nízké koncentrace uranu, a i zde může docházet ke zhášení vlivem přítomnosti organických molekul.

Získané hodnoty distribučního poměru jsou konzistentní s údaji uvedenými v literatuře – podrobněji je tato problematika rozebrána v kapitole 2.4 o interakcích uranu s cementovými materiály. Např. ve studii (Tits et al., 2011) nabýval distribuční poměr hodnot mezi 10^3 až $10^6 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro různá složení kapalně fáze (s tím že nejvyšších hodnot bylo dosaženo pro kapalnou fázi bez obsahu zásaditých látek, což je případ, který zde zkoumán nebyl). Ve studii (Wieland et al., 2010) byla zjištěna průměrná hodnota $R_d = (2,2 \pm 0,5) \text{ m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$, tedy $(2,2 \pm 0,5)\cdot 10^3 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Podle (Pointeau et al., 2004) byly určeny hodnoty distribučního poměru od $3\cdot 10^4 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ do $1,5\cdot 10^5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ podle stupně degradace cementové pasty – pro nejméně degradované nabýval distribuční poměr R_d nejnižších hodnot a pro nejvíce degradované nejvyšších.

3.1.4.2 Sorpce na stěny

Jelikož se radionuklidy kromě pevné fáze sorbují také na stěny použité nádoby, je v sorpčních experimentech důležité stanovit míru sorpce na stěny ampulí, abychom mohli posoudit, zda je nutné brát tento faktor do úvahy. Proto byly všechny sady vzorků doplněny také ampulemi s kapalnou fází bez obsahu cementového materiálu. Pomocí nich lze stanovit nejvyšší míru sorpce na stěny, neboť je zřejmé, že sorpce na stěny ampulí obsahujících cementový materiál bude menší než na stěny ampulí obsahujících pouze pracovní roztok.

V následující tabulce jsou uvedena procenta sorpce uranu na stěny ampulí pro všechny části experimentu (Tab. 3.1.2). Počítána jsou podle vztahu (12)

$$p = 100 \cdot \left(1 - \frac{A}{A_{vz}}\right), \quad (12)$$

kde A_{vz} značí aktivitu vztažného vzorku a A průměrnou aktivitu získanou ze dvou vzorků bez navážky cementového materiálu.

Tab. 3.1.2: Procenta sorpce uranu na stěny.

7·10⁻⁸M uran		1,2·10⁻⁶M uran				
pouze NaOH	5·10⁻⁵M EDTA	pouze NaOH	5·10⁻⁵M EDTA	5·10⁻³M EDTA	5·10⁻⁵M fthalát	5·10⁻⁵M adipát
1,33 %	4,24 %	3,42 %	0,32 %	2,41 %	2,31 %	2,54 %

Lze spočítat, že pro případ 7·10⁻⁸M uranu je průměrná míra nejvyšší možné sorpce na stěny (2,79 ± 1,45) %, pro uran o koncentraci 1,2·10⁻⁶ mol·l⁻¹ pak (2,20 ± 1,02) % a celkově (2,50 ± 1,19) %.

Z hodnot uvedených v Tab. 3.1.2 a vypočítaných průměrných hodnot lze usoudit, že nejvyšší míra sorpce uranu na stěny ampulí byla nízká ve všech zkoumaných případech a je možné ji zanedbat bez významnějšího dopadu na správnost vyhodnocování.

Vzhledem k tomu, že v případě roztoku s nižší koncentrací uranu vychází míra sorpce na stěny vyšší za přítomnosti organické látky a pro vyšší koncentraci uranu je tomu naopak pro všechny sledované organické látky, nelze z dat v Tab. 3.1.2 obecně říci nic o tom, jakým způsobem obsah organické látky ovlivňuje sorpci uranu na stěny.

3.1.4.3 Izotermy

Na základě dat vyjadřujících rovnovážnou koncentraci uranu lze sestavit izotermy, jejichž body odpovídají zvoleným poměrům fází. Pro proložení byly zvoleny Langmuirova a Freundlichova izoterma (rovnice (10) a (11)), neboť podle získaných závislostí distribučního poměru R_d na poměru fází bylo odhadnuto, že izotermy mají nelineární tvar (Obr. 3.1.2-3.1.5).

Hodnoty parametrů pro Langmuirovu izotermu lze získat úpravou (linearizací) vztahu (10) na tvar (13)

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} + \frac{C}{q_{max}} \quad (13)$$

Pokud linearizovaný model Langmuirovy izotermy dobře popisuje experimentální data, bude závislost C/q na C lineární. Pro vyhodnocení tímto způsobem stačí – např. metodou nejmenších čtverců – stanovit nejprve směrnici a a úsek b lineární závislosti ($a = 1/q_{max}$, $b = 1/K_L q_{max}$) a poté z hodnoty směrnice určit q_{max} , a z hodnoty q_{max} a úseku pak K_L .

Také pro případ vyhodnocování dat Freundlichovou rovnicí je nejsnazší využít linearizaci. Rovnici (11) lze přepsat ve tvaru (14)

$$\ln q = \ln k_F + p \cdot \ln C. \quad (14)$$

Další postup je obdobný jako u rovnice (13): stačí např. metodou nejmenších čtverců stanovit p jako směrnici přímky a $\ln(k_F)$ jako její úsek (a z toho pak lze již snadno vyjádřit hodnotu k_F).

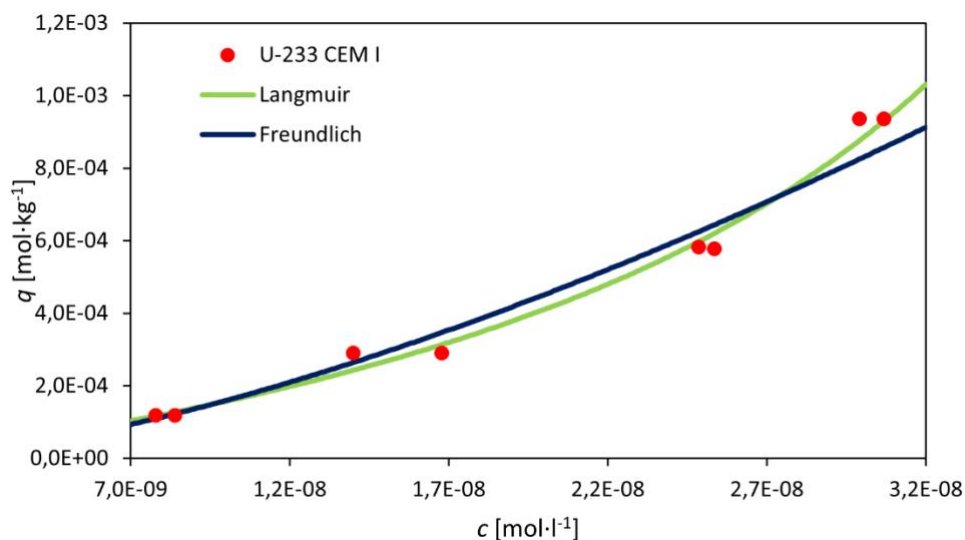
V Tabulce 3.1.3 jsou uvedeny hodnoty získaných parametru rovnic (13) a (14) pro experimentální data.

Tab. 3.1.3: Hodnoty parametrů Langmuirovy a Freundlichovy rovnice získané po linearizaci.

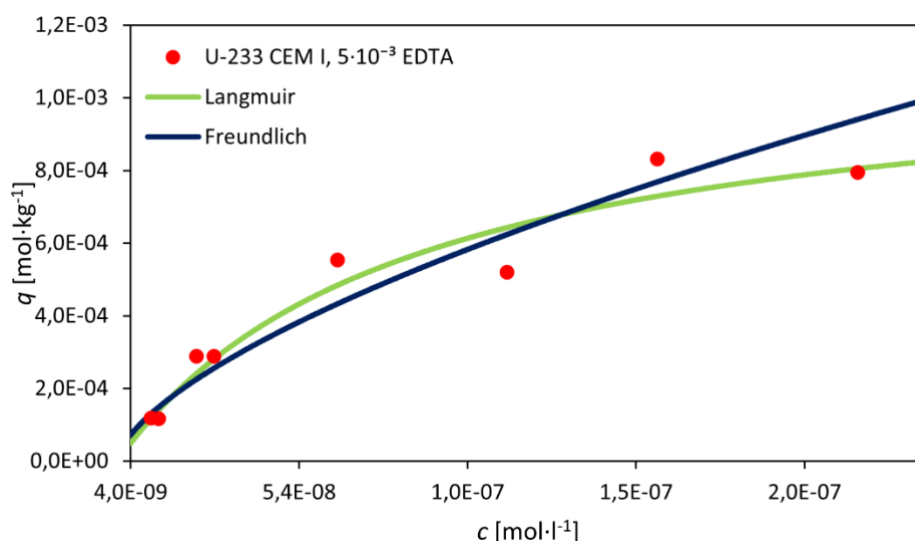
		7·10⁻⁸M uran		1,2·10⁻⁶M uran				
		pouze NaOH	5·10⁻⁵M EDTA	pouze NaOH	5·10⁻⁵M EDTA	5·10⁻³M EDTA	5·10⁻⁵M ftalát	5·10⁻⁵M adipát
Langmuir	q_{\max}	-2,97·10 ⁻⁵	-1,75·10 ⁻⁵	-6,77·10 ⁻⁴	-4,18·10 ⁻⁴	1,12·10 ⁻³	-5,73·10 ⁻⁴	-8,88·10 ⁻⁴
	K_L	-5,37·10 ⁸	-6,43·10 ⁸	-1,89·10 ⁷	-2,41·10 ⁷	1,17·10 ⁷	-2,32·10 ⁷	-1,08·10 ⁷
Freundlich	p	1,48	2,01	1,50	1,77	0,64	1,72	1,48
	k_F	7,94·10 ⁸	4,17·10 ¹³	1,57·10 ⁸	1,79·10 ¹⁰	17,12	9,16·10 ⁹	6,43·10 ⁷

S použitím získaných hodnot Langmuirových a Freundlichových parametrů byly konstruovány sorpční izotermy. Izoterma má konkávní tvar pouze pro případ 1,2·10⁻⁶M uranu s 5·10⁻³M EDTA a ve všech ostatních případech je konvexní. Tento rozdíl koresponduje s grafy závislosti distribučního poměru na poměru fází (Obr. 3.1.2 a 3.1.3). Přídavek EDTA o koncentraci 5·10⁻³ mol·l⁻¹ je tedy jediný případ přídavku organické molekuly, který má vliv na průběh sorpce.

Na Obr. 3.1.6 a 3.1.7 jsou pro ilustraci uvedeny Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro konvexní i konkávní případ. Zatímco v grafech závislosti R_d na poměru fází (Obr. 3.1.2 až 3.1.5) jsou zobrazeny průměry ze dvou paralelních stanovení, v grafech izoterm jsou pro zlepšení přesnosti proložení zobrazeny oba body.

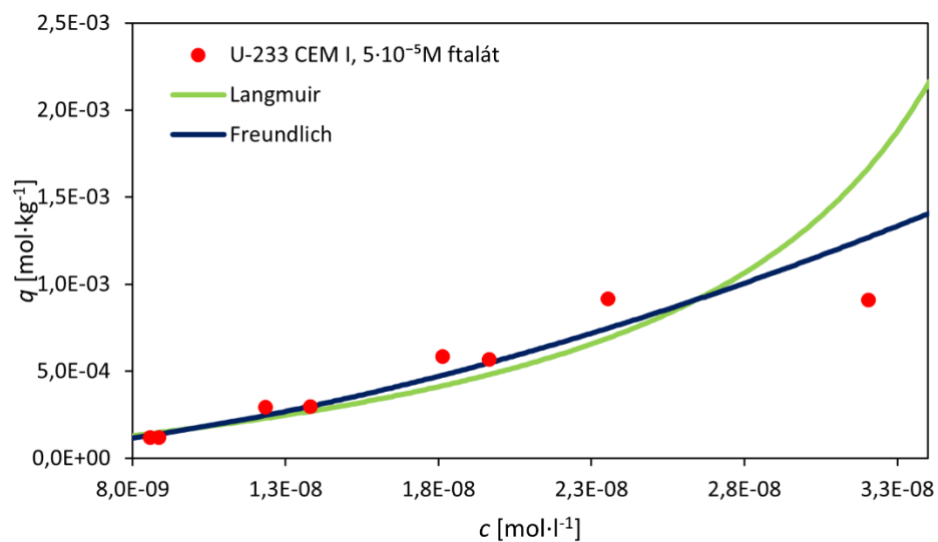


Obr. 3.1.6: Langmuirova a Freundlichova izoterma ve srovnání s daty ze sorpčního experimentu s $1,2 \cdot 10^{-6} M$ uranem a $0,1 M$ NaOH – příklad konvexní izotermy.



Obr. 3.1.7: Langmuirova a Freundlichova izoterma ve srovnání s daty ze sorpčního experimentu s $1,2 \cdot 10^{-6} M$ uranem, $0,1 M$ NaOH a $5 \cdot 10^{-3} M$ EDTA – příklad konkávní izotermy.

Pro některá složení kapalné fáze se lépe hodí proložení Langmuirovou izotermou, pro jiná Freundlichovou. Mezi případy, kde se pro experimentální data lépe hodí Langmuirova izoterma, patří i případy na Obr. 3.1.6 a 3.1.7, dále obě kapalné fáze, v nichž koncentrace EDTA byla $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. V ostatních případech se jako vhodnější ukázalo proložení Freundlichovou izotermou. Příklad je uveden na Obr. 3.1.8, kde kapalná fáze obsahovala $5 \cdot 10^{-5} M$ ftalát.



Obr. 3.1.8: Langmuirova a Freundlichova izoterma ve srovnání s daty ze sorpčního experimentu s $1,2\cdot 10^{-6}\text{M}$ uranem, $0,1\text{M}$ NaOH a $5\cdot 10^{-5}\text{M}$ fthalátem.

3.2 Modelování

Tato část práce se zabývá numerickou studií speciace uranu v alkalickém prostředí v prostředí PhreeqC (verze 3; grafy jsou vytvářeny s podporou programu PhreePlot) (Parkhurst a Appelo, 2013). Studie je zaměřená na vliv koncentrace vybraných organických molekul a složení modelových cementových výluhů na speciaci uranu v kapalně fázi.

Jelikož cílem numerické studie je vysvětlení významu speciace uranu pro popis jeho sorpce, následuje modelovací část strukturu provedených laboratorních experimentů – vychází nejprve ze stejných koncentrací uranu, NaOH a organických molekul, jaké byly použity v experimentech, a srovnává speciace pro tyto systémy se speciacemi pro případy změny některé z koncentrací.

Protože se tato práce zabývá pouze silně alkalickým prostředím (s tím že počáteční pH roztoků zkoumaných v sorpčních experimentech bylo $>12,5$), speciální diagramy jsou uvedeny pouze pro rozsah pH 9-14. Limit pro zařazení dané formy do speciálního diagramu byl zvolen jako 1 % celkového zastoupení.

Problém při modelování speciace v PhreeqC obecně představuje nedostupnost některých potřebných dat v literatuře. Zde byla k modelování použita nová verze databáze Thermochimie 10d (zdroj Giffaut et al.), neboť se z databází pro PhreeqC ukázala jako nejobsáhlejší pro interakce látek, jimiž se zabývá tato práce. Ani tak však databáze neobsahuje všechna data, která by byla potřebná pro úplné modelování studovaných systémů. Pro EDTA je situace poměrně dobrá – databáze obsahuje tři komplexy EDTA s uranem a dva s uranylem ($U(Edta)$, $U(OH)(Edta)^-$, $U(OH)_2(Edta)^{-2}$, $UO_2(HEdta)^-$, $UO_2(Edta)^{-2}$) a také dva komplexy s vápníkem ($Ca(Edta)^{-2}$, $Ca(HEdta)^-$) a celou řadou dalších kationtů. Omezenější jsou možnosti pro komplexy ftalátu s uranem – v databázi Thermochimie se nachází pouze jeden komplex s uranylem $UO_2(Phthalat)$, dále pak dva komplexy ftalátu s vápníkem ($Ca(HPhthalat)^+$, $Ca(Phthalat)$). Nejomezenější jsou možnosti databáze pro adipát. Komplexy adipátu s uranem nenabízí databáze žádné, dostupný je pouze jeden komplex s vápníkem $Ca(Adipate)$.

Interakcemi ftalátu s uranem se zabývaly některé studie, ale nepodařilo se v dostupné literatuře k dalším komplexům najít všechna potřebná data, zejména konstanty stability pro iontovou sílu $0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Např. studie (Vazquez et al., 2008) uvádí hodnoty konstant stability pro tyto komplexy, avšak zde byly určeny v prostředí 1M KNO_3 či 0,1M $NaClO_4$, tudíž nejsou použitelné pro účely této práce.

Jelikož pro interakce adipátu s uranem nejsou potřebná data k nalezení ani v termodynamických databázích pro PhreeqC, ani v dostupné literatuře, tato práce se adipátem již dále nezabývá. Obecně je modelování interakcí radionuklidů s adipátem problematické, protože pro něj neexistují potřebná data v literatuře. (www.thermochimie-tdb.com/docs/pdf/organics.pdf, [online 15.6.2022]) Některá data pro konstanty stability komplexů uranylu s adipátem lze nalézt např. v (Singh et al., 1981), avšak ani zde nejsou v rozsahu použitelném pro modelování v této práci.

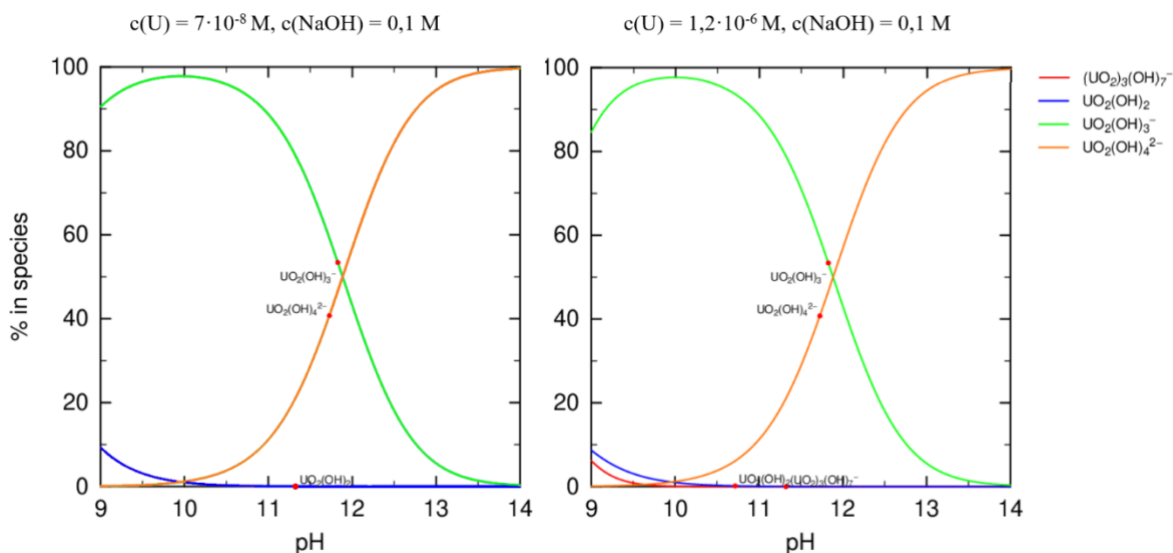
V modelování bylo uvažováno ustavení rovnováhy s vzdušným kyslíkem, avšak se vzdušným CO₂ ne. Původně bylo plánováno zařadit ustavení rovnováhy také s CO₂ (což by mohlo vést také k tvorbě karbonátových komplexů), avšak ukázalo se, že PhreeqC nedokáže s tímto případem počítat pro silně zásaditá pH – pouze pro pH pod 10. Tento problém však pravděpodobně není zásadní, neboť obsah karbonátů v oblasti vysokých pH nejspíše není významný. Např. ve studii (Tits et al., 2011), která se zabývala podobnou problematikou, nejsou karbonátové komplexy ve speciaci vůbec zmíněny.

Příklad vstupu pro speciální výpočty v PhreeqC je k nalezení v Příloze 1. Taktéž je v přílohách obsažena tabulka s hodnotami konstant stability komplexů vyskytujících se v této práci (Příloha 2).

3.2.1 Systém uran – NaOH

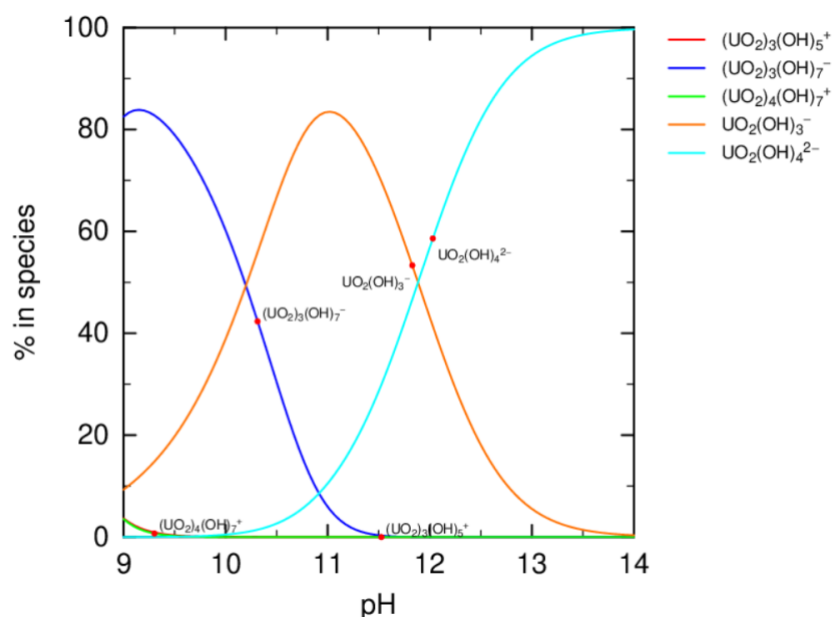
Nejprve jsou uvedeny výsledky pro jednoduchý systém obsahující pouze uran o koncentracích použitých v experimentu a 0,1M NaOH (Obr. 3.2.1).

Dle Obr. 3.2.1. nemá změna koncentrace uranu příliš velký vliv na speciaci v případě, kdy systém obsahuje pouze 0,1M NaOH. Jak pro koncentraci uranu $7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, tak i pro $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je v pásmu pH od 9 do přibližně 12 nejvíce zastoupenou formou $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ a pro pH od přibližně 12 do 14 $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Hlavním rozdílem je přítomnost formy $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ pro pH okolo 9 v případě koncentrovanějšího uranu – i zde je však zastoupení nízké. V souvislosti s tím je pro pH okolo 9 zastoupení formy $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ mírně nižší u koncentrovanějšího uranu než u méně koncentrovaného.



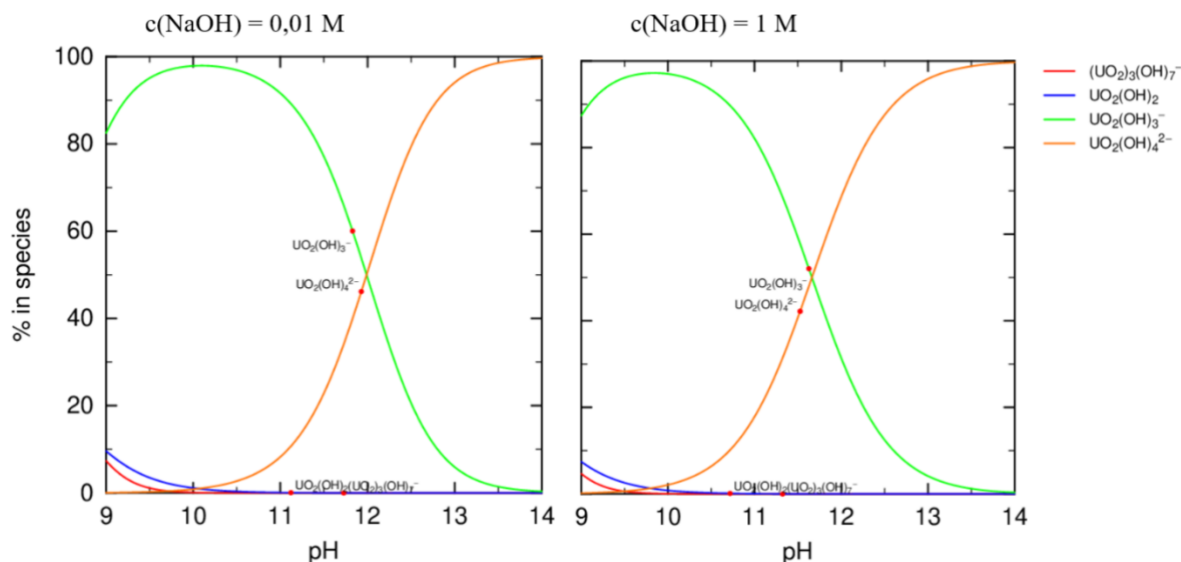
Obr. 3.2.1: Srovnání speciace uranu v prostředí 0,1M NaOH pro koncentrace uranu $7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Provedením dalších numerických experimentů bylo zjištěno, že pro zvyšující se koncentrace uranu nabývá forma $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ na větším významu – dochází vlastně k posunu grafu zastoupení $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$ směrem k vyšším pH (a tím pádem k nižšímu zastoupení formy $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ v příslušné oblasti pH). Pro silně zásadité prostředí s pH 12-14 zůstává nejvíce zastoupenou formou $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Dále je uvedena situace pro koncentraci uranu $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Obr. 3.2.2).



Obr. 3.2.2: Speciace $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ uranu v 0,1M NaOH.

Také pro případ stabilní koncentrace uranu (konkrétně $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a změny koncentrace NaOH nebyly zjištěny větší rozdíly ve speciálních diagramech (Obr. 3.2.3) – opět je jak v případě 0,01M NaOH, tak i pro 1M NaOH hlavní zastoupenou formou pro nižší pH $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ a $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ pro velmi vysoká pH. Hlavní rozdíl spočívá v tom, že pro koncentrovanější NaOH tento „zlom“ nastává při mírně nižším pH.

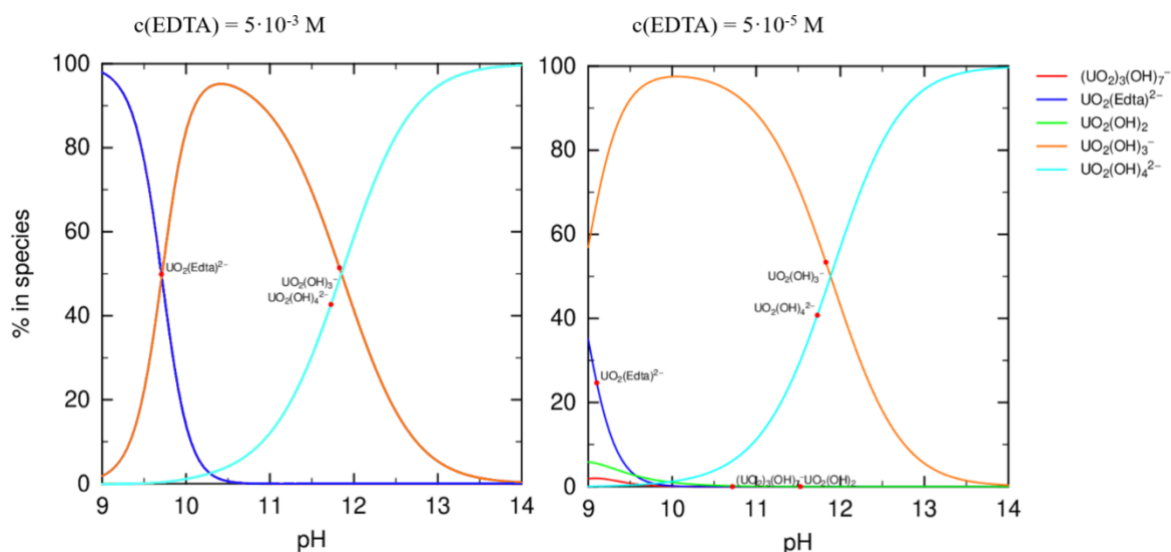


Obr. 3.2.3: Srovnání speciace $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ uranu pro prostředí 0,01M NaOH (vlevo) a 1M NaOH (vpravo).

3.2.2 Systém uran – NaOH – EDTA

Dále je uvedena speciace pro systém obsahující kromě uranu a 0,1M NaOH také EDTA o dvou různých koncentracích (Obr. 3.2.4).

Dle Obr. 3.2.4 je v pásmu zásaditého pH z komplexů uranu s EDTA zastoupena pouze forma $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$. Při stejné koncentraci uranu $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ tato forma nabývá důležitosti zejména pro více koncentrovanou EDTA o koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, ovšem i v tom případě jen do pH přibližně 10,5. Pro méně zásadité pH okolo 9 je zastoupení komplexu $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$ v systému téměř 100 %. Pro hodnoty pH přibližně od 11 je speciace uranu v uvedených systémech s EDTA téměř shodná se situací, kdy byl přítomen pouze 0,1M NaOH (Obr. 3.2.1) - do pH přibližně 12 je nejvíce zastoupenou formou $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ a v pásmu mezi přibližně 12 a 14 forma $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$.



Obr. 3.2.4: Srovnání speciace $1,2 \cdot 10^{-6} M$ uranu v $0,1 M$ NaOH spolu s EDTA o dvou koncentracích – vlevo $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, vpravo $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Byly provedeny další numerické experimenty, při nichž byla měněna koncentrace EDTA, a byl zjištěn očekávatelný trend – při snižování koncentrace EDTA ztrácí forma $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$ v zásaditém pásmu na významu (např. pro koncentraci $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ již ve speciálním diagramu v pásmu pH 9-14 při toleranci 1 % vůbec není přítomna); naopak při zvyšování koncentrace EDTA její význam v systému roste a graf zastoupení formy $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$ se posouvá směrem k vyšším hodnotám pH. Rozdíly však jsou malé – i pro velmi koncentrovanou 1M EDTA bylo zjištěno, že forma $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$ přestává být zastoupena při pH okolo 11.

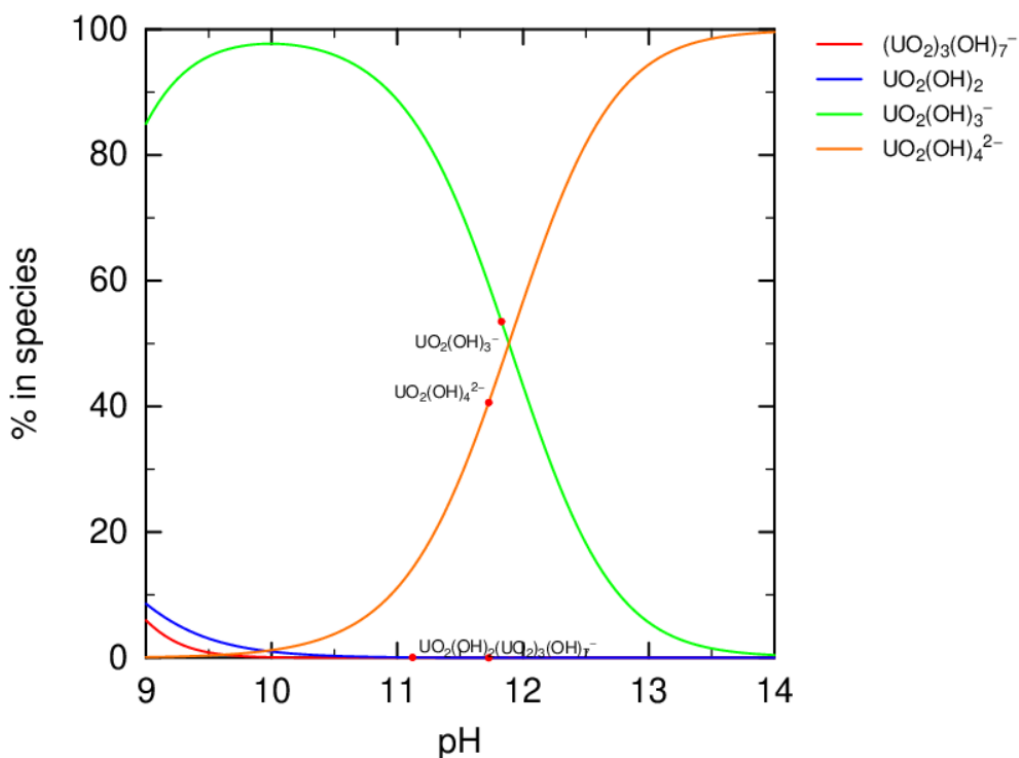
Byly provedeny také numerické experimenty zaměřené na vliv koncentrace uranu na speciaci v systémech s koncentrací NaOH $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a stálou koncentrací EDTA. Při změně koncentrace uranu však nebyl zjištěn prakticky žádný rozdíl ve speciálních diagramech – podobně jako v úvodních experimentech, kde systém kromě uranu obsahoval pouze $0,1 M$ NaOH (Obr. 3.2.1).

Při dalších numerických experimentech bylo zjištěno, že některé další komplexy uranu s EDTA (kromě zmíněného $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$) jsou zastoupeny v kyselém pásmu – jmenovitě významné zastoupení okolo 80 % $\text{UO}_2(\text{HEdta})^-$ a nízké zastoupení $(\text{UO}_2)_2(\text{Edta})$, oboje okolo pH 4,5, které není významné pro tuto práci.

3.2.3 Systém uran – NaOH – ftalát

Následuje studie systému, který kromě 0,1M NaOH a uranu obsahuje také ftalát. Přesnost je omezena faktem, že v databázi Thermochimie je definován pouze jeden komplex uranu s ftalátem a další údaje se nepodařilo dohledat.

Např. pro koncentraci NaOH 0,1 mol·l⁻¹ a koncentraci uranu 1,2·10⁻⁶ mol·l⁻¹ bylo vyzkoušeno široké pásmo koncentrací ftalátu od řádu 10⁻¹⁰ mol·l⁻¹ až po koncentraci 1 M. Výsledkem byly prakticky stejné speciační diagramy s tím, že ani v jednom případě nebyl nalezen komplex UO₂(Phthalat) pro rozmezí pH 9 až 14. Na Obr. 3.2.5 je uveden příklad speciačního diagramu pro koncentraci ftalátu 5·10⁻⁵ mol·l⁻¹. Ze srovnání Obr. 3.2.5 s Obr. 3.2.1 (systém obsahující pouze 0,1M NaOH) je zřejmé, že speciační diagram se přidáním ftalátu prakticky nezměnil.



Obr. 3.2.5: Speciace 1,2·10⁻⁶M uranu v 0,1M NaOH s ftalátem o koncentraci 5·10⁻⁵ mol·l⁻¹.

Kromě různých koncentrací ftalátu byly vyzkoušeny také různé koncentrace uranu (o několik řádů nižší i vyšší než koncentrace 1,2·10⁻⁶ mol·l⁻¹ zobrazená na Obr. 3.2.5) při stálé koncentraci NaOH 0,1 mol·l⁻¹ a ani v tomto případě nebyly v pásmu pH 9 až 14 zjištěny rozdíly oproti obdobným systémům bez obsahu ftalátu.

Podobná je situace pro ponechání fixní koncentrace uranu i ftalátu a změny v koncentracích NaOH – i zde zůstává situace stejná jako v případě, že je v kapalně fázi přítomen pouze NaOH.

Při dalších numerických experimentech bylo zjištěno, že forma $\text{UO}_2(\text{Phthalat})$ je pro koncentrace použité v experimentu (koncentrace NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, uranu v řádu 10^{-6} až $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, ftalátu $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) významněji zastoupena pouze v pásmu nižších pH přibližně 3 až 7, které není relevantní pro tento experiment.

3.2.4 Systémy s cementovým výluhem

V této části se práce zabývá specií uranu v prostředí modelových cementových výluhů. Jinak složení kapalně fáze opět následuje složení použité v sorpčních experimentech, tedy modelování opět probíhá v podobných systémech, jaké jsou uvedeny v podkapitolách 3.2.1-3.2.3.

Složení cementových výluhů, která byla použita v této práci, jsou převzata z (Kittnerová et al., 2019). V této studii je uvedeno složení výluhu z cementového materiálu CEM I, který byl (podobně jako v sorpčních experimentech v této práci) nadrcen na frakce $\leq 0,4 \text{ mm}$ a poté kontaktován s NaOH. Byl použit NaOH o koncentraci $0,03 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a poměry L:S 10, 60, 100, 600 a 1000 $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3.2.1. Uvedené koncentrace byly zjištěny za pokojové teploty 96 hodin po uvedení fází do kontaktu.

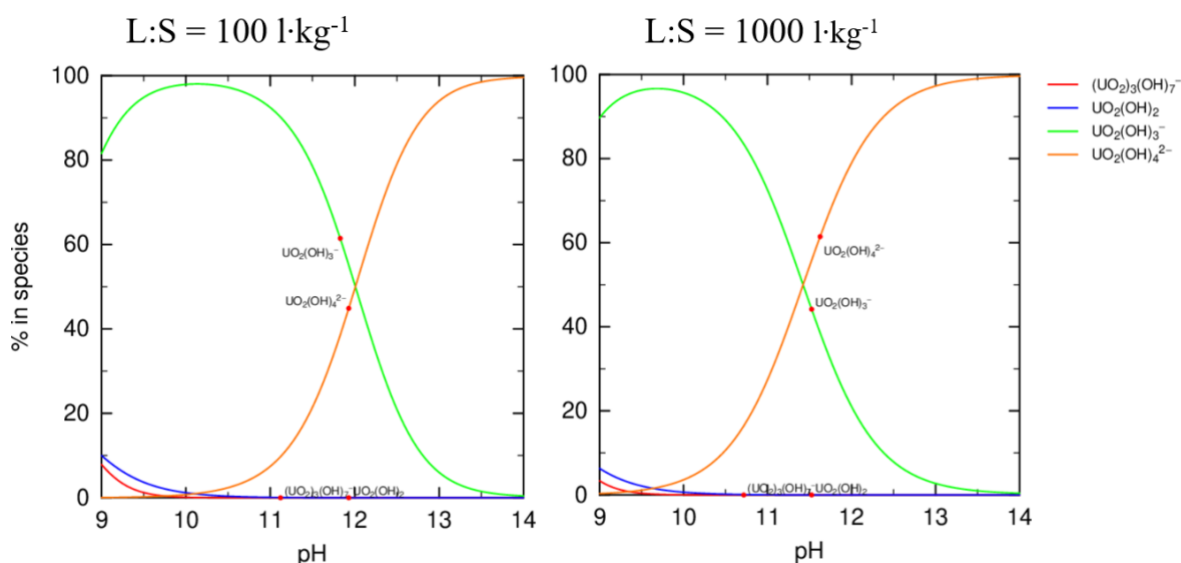
Tab. 3.2.1: Koncentrace kationtů a příslušná pH v cementovém výluhu z CEM I v prostředí NaOH po 96 hodinách po uvedení do kontaktu pro různé poměry fází. (Kittnerová et al., 2019)

L:S ($\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$)	10	60	100	600	1000
Ca²⁺	$1,11\cdot 10^{-2}$	$1,16\cdot 10^{-2}$	$1,15\cdot 10^{-2}$	$4,35\cdot 10^{-3}$	$2,87\cdot 10^{-3}$
Sr²⁺	$7,11\cdot 10^{-5}$	$2,37\cdot 10^{-5}$	$1,58\cdot 10^{-5}$	$2,77\cdot 10^{-6}$	$1,65\cdot 10^{-6}$
Na⁺	$3,53\cdot 10^{-2}$	$2,99\cdot 10^{-2}$	$2,95\cdot 10^{-2}$	$2,87\cdot 10^{-2}$	$2,87\cdot 10^{-2}$
K⁺	$1,57\cdot 10^{-2}$	$2,59\cdot 10^{-3}$	$1,56\cdot 10^{-3}$	$2,74\cdot 10^{-4}$	$1,72\cdot 10^{-4}$
pH	12,39	-	12,29	-	12,15

Protože v sorpčních experimentech v této práci byly zkoumány poměry fází 100, 250, 500 a 800 l·kg⁻¹, z Tab. 3.2.1 byly pro modelování použity hodnoty koncentrací blízké těmto hodnotám – 100, 600 a 1000 l·kg⁻¹.

3.2.4.1 Systém uran – NaOH – cementový výluh

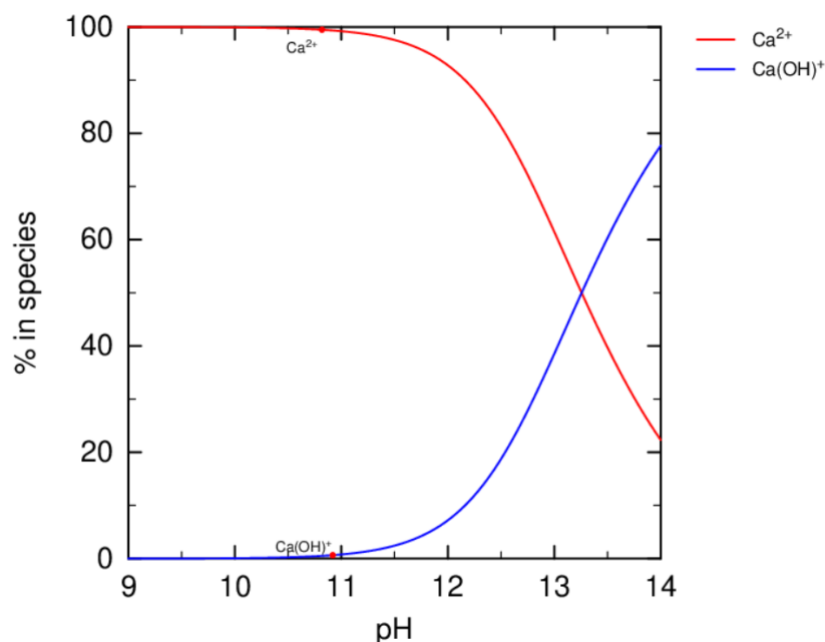
Byl zkoumán vliv různých složení cementového výluhu pro různé koncentrace uranu na speciaci uranu. Na Obr. 3.2.6 je ilustrován rozdíl způsobený změnou v poměru fází pro systém s koncentrací uranu 1,2·10⁻⁶ mol·l⁻¹ a koncentrací NaOH 0,1 mol·l⁻¹. Speciální diagramy zůstávají v podstatě podobné jako v jednoduchém případě bez přítomnosti cementového výluhu – pro nižší zásaditá pH převládá forma UO₂(OH)₃⁻ a pro silně zásaditou oblast pak UO₂(OH)₄²⁻. Hlavní rozdíl spočívá v tom, pro jaká pH nastává tento zlom – zatímco pro L:S = 100 l·kg⁻¹ je to okolo pH 12, pro L:S = 1000 l·kg⁻¹ je to mezi 11 a 11,5. To také znamená, že pro pH nejvíce relevantní pro téma této práce (okolo 12,5) je v případě vyššího poměru fází (neboli menšího obsahu cementového materiálu) zastoupení formy UO₂(OH)₄²⁻ vyšší a zastoupení UO₂(OH)₃⁻ nižší než pro případ nižšího poměru fází (tedy většího obsahu cementového materiálu).



Obr. 3.2.6: Srovnání speciace 1,2·10⁻⁶M uranu v 0,1M NaOH pro dvě složení cementového výluhu (vlevo: poměr fází 100 l·kg⁻¹, vpravo: poměr fází 1000 l·kg⁻¹).

Obr. 3.2.7 je ilustrací speciace vápníku v daném systému s 1,2·10⁻⁶M uranem a 0,1M NaOH při poměru fází 100 l·kg⁻¹. V daném pásmu pH 9-14 jsou zastoupeny formy Ca²⁺ a Ca(OH)⁺. Ca²⁺ převládá až do velmi vysokého pH asi 13-13,5. Pro vyšší poměr fází je

speciace vápníku podobná, pouze s tím rozdílem, že je celý graf posunut směrem k vyšším pH – tedy Ca^{2+} je dominantní formou pro ještě širší pásmo zásaditých pH.

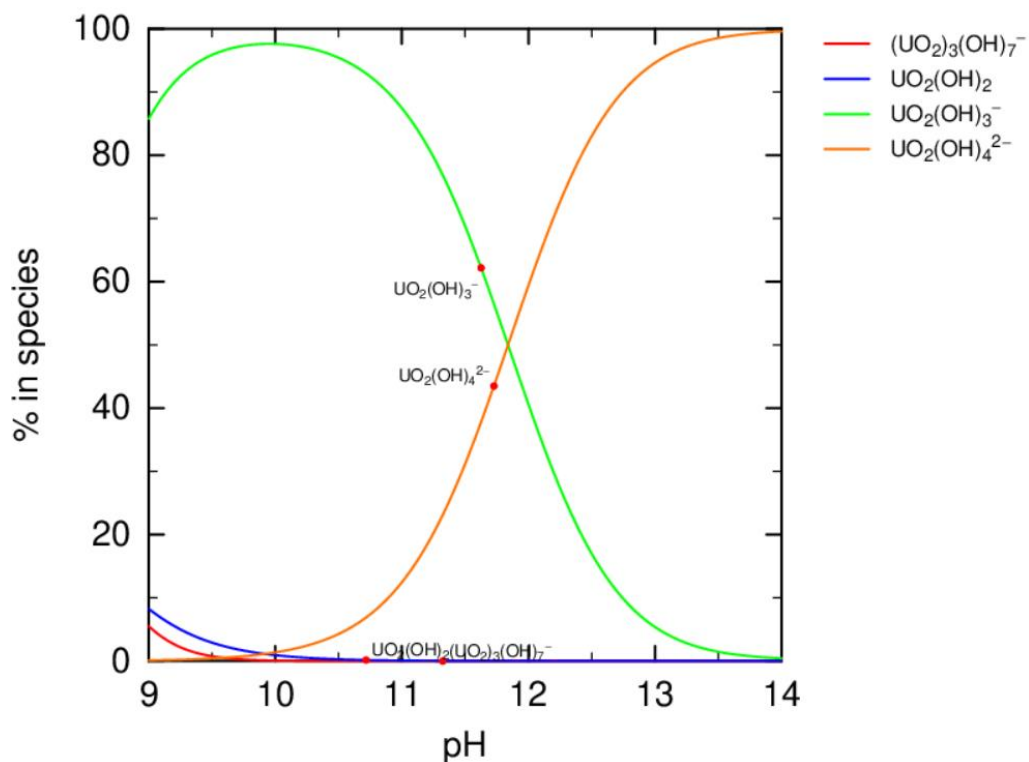


Obr. 3.2.7: Speciace vápníku pro systém s $1,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ uranem v $0,1 \text{M}$ NaOH při poměru fází $L:S = 100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$.

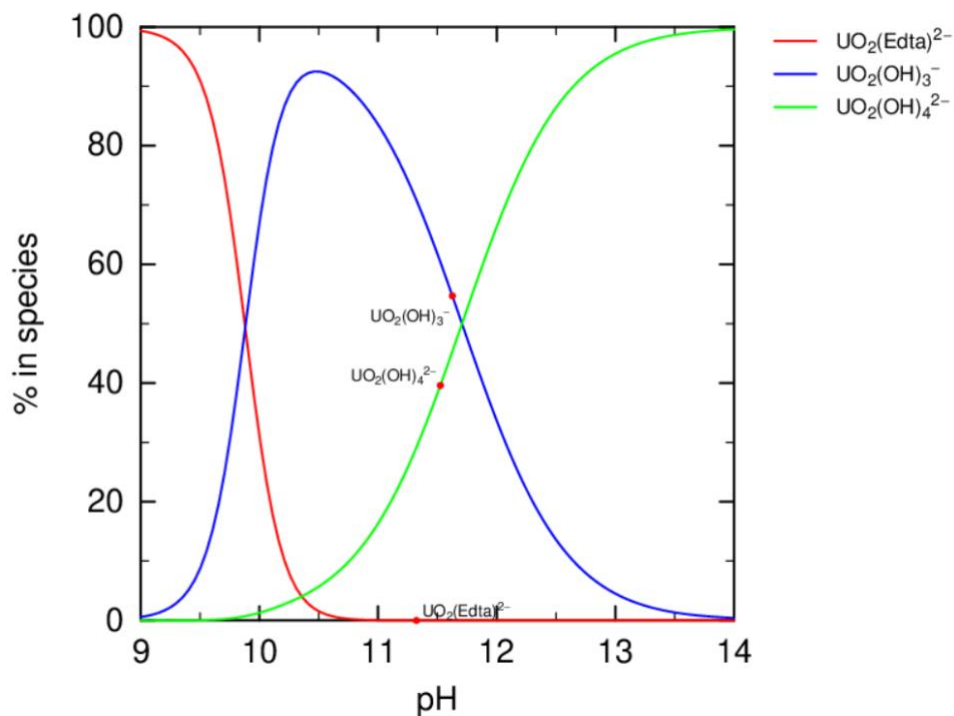
3.2.4.2 Systém uran – NaOH – EDTA – cementový výluh

V případě zařazení EDTA do systému nastává oproti systému neobsahujícímu cementový výluh (Obr. 3.2.4) zásadní změna v tom, že vápník obsažený v cementovém výluhu nyní tvoří komplex s EDTA a v rozsahu pH 9-14 již není zastoupena forma $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$.

Na Obr. 3.2.8 je příklad speciace uranu v systému obsahujícím uran, NaOH, EDTA i cementový výluh. Zobrazena je koncentrace EDTA $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ - speciální diagram na Obr. 3.2.8 je velmi podobný diagramu pro případ systému obsahujícího pouze uran, NaOH a cementový výluh (Obr. 3.2.6). Kromě toho byly v numerických experimentech vyzkoušeny ještě další koncentrace EDTA a bylo zjištěno, že zatímco pro nižší koncentrace než $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ zůstává speciace uranu prakticky stejná, pro vyšší koncentrace opět nabývá na významu forma $\text{UO}_2(\text{Edta})^{2-}$. Na Obr. 3.2.9 je uveden speciální diagram pro koncentraci EDTA $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

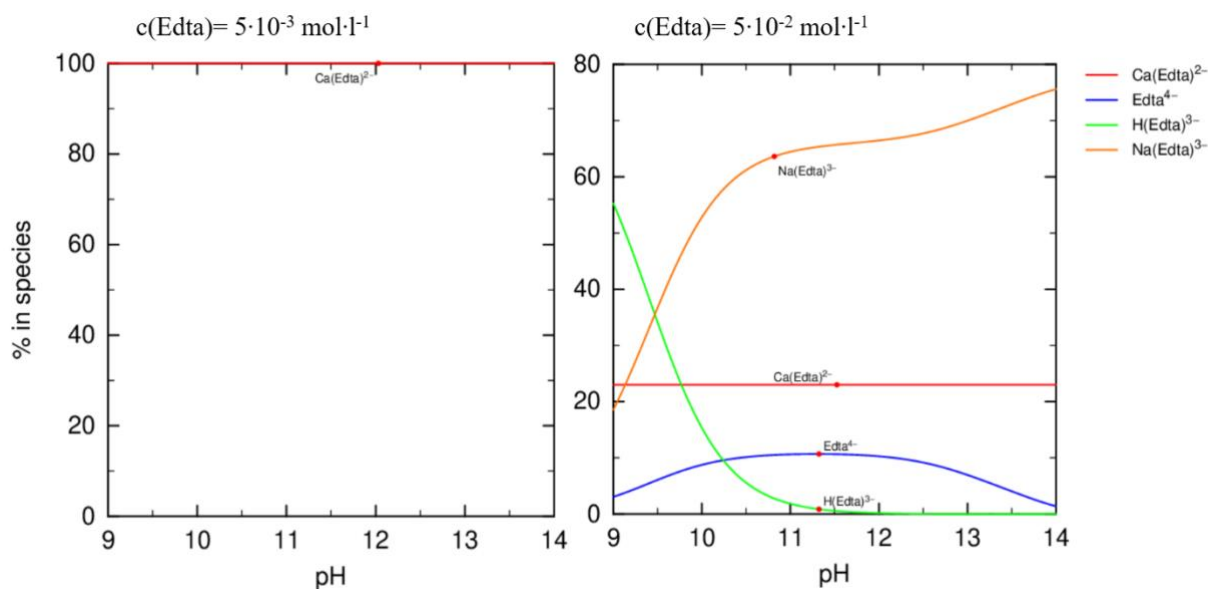


Obr. 3.2.8: Speciace uranu v systému s $1,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ uranem, $0,1 \text{M}$ NaOH a $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ EDTA při poměru fází $L:S = 100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Obr. 3.2.9: Speciace uranu v systému s $1,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ uranem, $0,1 \text{M}$ NaOH a $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ EDTA při poměru fází $L:S = 100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Následující graf srovnávající speciace EDTA pro různé koncentrace EDTA (Obr. 3.2.10) dále ilustruje významný rozdíl ve speciaci pro koncentrace EDTA okolo $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ – zatímco pro koncentraci EDTA $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je v pásmu pH 9-14 zastoupena pouze forma $\text{Ca}(\text{Edta})^{2-}$, pro koncentraci $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je speciace EDTA významně složitější. Pro nižší pH je nejvýznamněji zastoupenou formou $\text{H}(\text{Edta})^{3-}$, pro vyšší pH přibližně od 9,5 pak $\text{Na}(\text{Edta})^{3-}$.



Obr. 3.2.10: Srovnání speciace EDTA v systému s $1,2\cdot 10^{-6} \text{ M}$ uranem, $0,1 \text{ M}$ NaOH při poměru fází $L:S = 100 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$. Vlevo koncentrace EDTA $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, vpravo $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$.

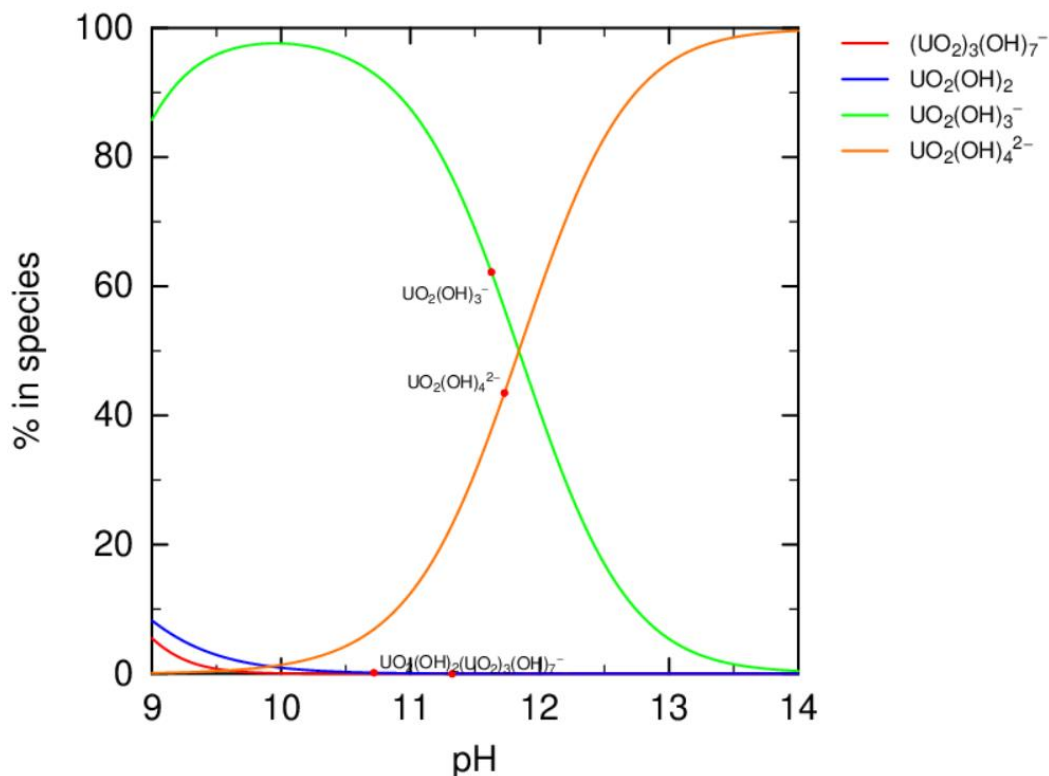
3.2.4.3 Systém uran – NaOH – ftalát – cementový výluh

Následující podkapitola se zabývá speciací uranu v systému spolu s NaOH, ftalátem a cementovým výluhem. Stejně jako v jednodušším případě bez cementového výluhu (podkapitola 3.2.3) i zde přesnost modelování naráží na problém s nedostatkem dat o komplexech s ftalátem v dostupné literatuře. Z kationtů z Tab. 3.2.1 jsou v databázi Thermochimie definovány pouze jeho komplexy s vápníkem.

Numerický experiment byl proveden pro různé koncentrace uranu i ftalátu pro různé poměry fází, ale v žádném z případů se v rozmezí pH 9-14 neobjevil komplex uranu s ftalátem. Podobně jako v podkapitole 3.2.3, i zde bylo zjištěno že komplex $\text{UO}_2(\text{Phthalat})$ je zastoupen pouze pro kyselou oblast, která není relevantní pro tuto práci.

Na Obr. 3.2.11 je uveden příklad speciace uranu v systému obsahujícím ftalát (o koncentraci $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) a cementový výluh. Ukazuje se, že (podle dostupných dat ke

komplexům s ftalátem) je speciace v rozmezí pH 9-14 prakticky stejná jako v případě, že cementový výluh není uvažován (Obr. 3.2.5).



Obr. 3.2.11: Speciace uranu v systému s $1,2 \cdot 10^{-6} \text{M}$ uranem, $0,1 \text{M}$ NaOH a $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ftalátem při poměru fází $L:S = 100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Byly provedeny také numerické studie speciace vápníku a ftalátu v tomto systému. Speciace vápníku je pro pH 9-14 prakticky shodná s jeho speciací v systému bez ftalátu (Obr. 3.2.7). Speciace ftalátu v tomto pásmu pH je pouze forma Phthalat²⁻. Jelikož nejsou dostupná termodynamická data např. pro komplexy ftalátu se sodíkem, nelze tento výsledek brát zcela závazně; svědčí však o tom, že pro pH 9-14 nedochází k tvorbě komplexů vápníku s ftalátem, které definované jsou.

4 Vyhodnocení a diskuse

Hlavním problémem modelování interakcí radionuklidů s organickými látkami, které mohou být přítomny v úložiscích RAO, je skutečnost, že potřebná termodynamická data jsou pro řadu kombinací radionuklidů s karboxylovými kyselinami málo obsáhlá, až nedostupná. To se týká i interakcí uranu s ftalátem a adipátem, které byly součástí laboratorních experimentů v této práci. Výsledky modelování interakcí s ftalátem a adipátem nelze brát příliš vážně, jelikož neexistují potřebné konstanty stability pro mnoho jejich komplexů s radionuklidy. Pro zajištění korektnosti modelů získaných v geochemických programech, jako je PhreeqC, bude potřebné získat podrobnější termodynamická data k takovýmto systémům.

Podrobnější numerická studie byla provedena pro interakce s EDTA, jelikož termodynamická data pro komplexy s uranem jsou úplnější než v případě ftalátu či adipátu. Důležitým faktem, který byl při modelování zjištěn, je odlišnost chemického chování EDTA v systému, v němž uvažujeme cementový výluh, při koncentraci EDTA nad a pod hranici přibližně $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ (Obr. 3.2.10). Zatímco při koncentraci $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je ve speciaci EDTA jedinou významnou formou $\text{Ca}(\text{Edta})^{2-}$, při koncentraci $5\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ je speciace mnohem složitější a nejsilněji zastoupenou formou pro pH nejvíce relevantní pro problematiku této práce (tj. pH okolo 12,5) je $\text{Na}(\text{Edta})^{3-}$, tedy komplex se sodíkem, který pochází především z disociace použité výchozí kapalné fáze, NaOH a v malé míře pravděpodobně také z loužení cementového materiálu. Tato skutečnost je přibližně v souladu s výsledky sorpčního experimentu, v němž se ukázalo, že zatímco přítomnost nízké koncentrace EDTA $5\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ prakticky nemá na průběh sorpce vliv, vyšší koncentrace $5\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ už závislost sorpčního poměru na poměru fází významně mění (Obr. 3.1.3). Limit je oproti poznatkům z modelování posunutý k mírně nižší koncentraci, což může být způsobeno tím, že zkoumaný systém je zatížen poměrně velkou chybou, jejíž příčinou jsou především velmi malé použité koncentrace uranu a další jevy jako např. zhášení, v kombinaci s tím, že také dostupná termodynamická data jsou zatížena určitou chybou. Mimo to jsou složení cementových výluhů velmi proměnlivá a v případě modelových cementových výluhů se čas, pro něž byly stanovovány koncentrace kationtů v nich obsažených, neshoduje s dobou trvání rovnovážných experimentů (rovnovážné experimenty v této práci trvaly tři týdny, zatímco údaje o složení cementového výluhu v Tab. 3.2.1 byly získány pro 96 hodin, tedy pro 4 dny po uvedení cementového materiálu do kontaktu s kapalnou fází).

Oběcně jsou speciační diagramy uranu výrazně jednodušší v silně alkalickém pásmu než pro běžnější rozsahy pH – vyskytují se prakticky pouze hydroxidové komplexy. Je to dáno tím, že pro extrémní hodnoty pH dochází ve velké míře k hydrolyze.

Pro zvýšení přesnosti modelování by také bylo vhodné zařadit ustavení rovnováhy se vzdušným oxidem uhličitým, avšak PhreeqC s tímto případem nedokáže počítat pro silně zásaditou oblast pH. Podle studie (Tits et al., 2011) se však zdá, že karbonátové komplexy nejsou v oblasti velmi vysokých pH příliš významné.

5 Závěr

V této práci byly provedeny kinetické a sorpční experimenty v silně zásaditém prostředí v systémech obsahující uran, cementový materiál CEM I a různé kapalně fáze – obsahující pouze 0,1M NaOH, nebo 0,1M NaOH doplněný o organické molekuly.

Kinetické experimenty byly provedeny pro $7 \cdot 10^{-8}$ M uran zaprvé v prostředí NaOH a zadruhé NaOH spolu s $5 \cdot 10^{-5}$ M EDTA, vždy s poměrem fází $100 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, a v obou případech bylo zjištěno velmi rychlé ustavení rovnováhy během přibližně jednoho dne. To je kratší doba, než byla nalezená v některých podobných studiích, což může do určité míry být způsobeno tím, že ve všech experimentech s uranem v silně zásaditém prostředí je nutné používat velmi nízké koncentrace uranu vzhledem k velmi nízkému limitu rozpustnosti uranu, a v důsledku toho jsou systémy s uranem zatíženy velkými chybami. Rozdílnost s údaji v literatuře však byla brána do úvahy a na tomto základě byla stanovena doba pro trvání rovnovážných experimentů 3 týdny.

Sorpční experimenty byly kromě zmíněných dvou systémů provedeny také pro $1,2 \cdot 10^{-6}$ M uran a pět různých složení kapalně fáze – 0,1M NaOH, 0,1M NaOH spolu s $5 \cdot 10^{-5}$ M EDTA, 0,1M NaOH s $5 \cdot 10^{-5}$ M ftalátem, 0,1M NaOH s $5 \cdot 10^{-5}$ M adipátem a 0,1M NaOH s $5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA. Poměry fází v sorpčním experimentu byly 100, 250, 500 a $800 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ve všech případech byla zjištěna velmi silná sorpce s hodnotami distribučního poměru R_d v řádu 10^3 až $10^4 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$, což je v souladu s literaturou. Ukázalo se, že přítomnost organických molekul s koncentrací $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ prakticky nemá na průběh sorpce vliv – s vyšším poměrem fází v těchto případech narůstaly i hodnoty distribučního poměru R_d a hodnoty byly pro všechna složení kapalně fáze podobné. Významně jiná byla situace pouze pro $5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA – se vzrůstajícími hodnotami poměru fází hodnoty R_d klesaly a dostaly se na významně nižší hodnoty než pro ostatní složení kapalně fáze.

Kromě toho bylo součástí sorpčního experimentu také stanovení sorpce na stěny a parametrů pro sorpční izotermy. Procento sorpce na stěny bylo zanedbatelné ($(2,50 \pm 1,19) \%$), sorpční izotermy Langmuirova i Freundlichova jsou konvexní pro všechny systémy kromě systému s $5 \cdot 10^{-3}$ M EDTA, v němž mají obě izotermy tvar konkávní. Tento výsledek koresponduje s průběhem závislosti R_d na poměru fází. Pro některá složení kapalně fáze se lépe hodí Langmuirova izoterma, pro ostatní spíše Freundlichova.

V numerické studii realizované v geochemickém modelovacím softwaru PhreeqC byla studována speciace uranu v systémech, které byly použity v sorpčních experimentech a podobných systémech se změnami v koncentraci uranu, látek v kapalně fázi a pro různá složení cementových výluhů. V silně zásaditém pásmu pH 9-14, jímž se tato práce zabývá, dochází pro většinu látek k hydrolyze, a proto speciace uranu není tak složitá jako v případě nižšího pH – je tvořena komplexy s hydroxylovým aniontem. Pro silně zásaditou oblast nejvíce relevantní pro téma této práce převládá forma $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$, pro nižší zásaditá pH pak $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$. Tento výsledek je shodný se studií (Tits et al., 2011).

Modelování pro systém s EDTA a cementovým výluhem ukázalo podobný jev, jaký byl pozorován při sorpčních experimentech – existuje limit koncentrace, po jehož překročení se EDTA v systému chová významně jinak. Konkrétně bylo pozorováno, že zatímco při koncentraci $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je ve speciaci EDTA jedinou významnou formou $\text{Ca}(\text{Edta})^{2-}$, při koncentraci $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ je speciace mnohem složitější a nejsilněji zastoupenou formou pro pH nejvíce relevantní pro problematiku této práce (tj. pH okolo 12,5) je $\text{Na}(\text{Edta})^{3-}$. Limit je však oproti výsledkům sorpčního experimentu posunut, což může být způsobeno tím, že systém s uranem je zatížen poměrně velkou chybou, také termodynamická data jsou zatížena určitou chybou a složení cementových výluhů jsou obecně velmi proměnlivá.

Problematické bylo modelování interakcí uranu s ftalátem a s adipátem, neboť v dostupné literatuře k tomu nejsou k dispozici potřebná data. Pro zlepšení možností modelování speciace uranu v systémech s ftalátem a adipátem by bylo potřeba nejprve experimentálně stanovit konstanty stability odpovídající iontové síle $0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

6 Reference

- Ahenkorah, S., Cassells, I., Deroose, C. M., Cardinaels, T., Burgoyne, A. R., Bormans, G., Ooms, M., Cleeren, F. (2021): Bismuth-213 for Targeted Radionuclide Therapy: From Atom to Bedside. *Pharmaceutics*, 13(5), 599. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13050599>
- Baston G., Cowper M., Davies P., Dawson J., Farahani B., Heath T., Schofield J., Smith V., Watson S., Wilson J. (2017): The impacts of PVC additives and their degradation products on radionuclide behavior. Rapport RWM, RWM005769.
- Batchelor B. (2006): Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management*, 26(7), 689–698. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.020>
- Bayliss S., Ewart F. T., Howse R. M., Smith-Briggs J. L., Thomason H. P., Willmott H. A. (1987): The Solubility and Sorption of Lead-210 and Carbon-14 in a Near-Field Environment. *MRS Proceedings*, 112. <https://doi.org/10.1557/proc-112-33>
- Berner U. (1992): Evolution of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment. *Waste Management*, 12(2–3), 201–219. [https://doi.org/10.1016/0956-053x\(92\)90049-o](https://doi.org/10.1016/0956-053x(92)90049-o)
- Berner U. (2002): Project Opalinus Clay: Radionuclide concentration limits in the cementitious nearfield of an ILW Repository. PSI Report Nr. 02-26. Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, 62 s.
- Brownsword M., Buchan A.B., Ewar F.T., McCrohon R., Ormerod G.J., Smith-Briggs J.L., & Thomason, H.P. Oversby, V.M., Brown, P.W. (Eds.) (1990): The solubility and sorption of uranium(VI) in a cementitious repository. United States: Materials Research Society.
- Chen J. J., Thomas J. J., Taylor H. F., Jennings H. M. (2004): Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1499–1519. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.034>
- Claus M., Van Loon L.R. (2008) Degradation of cellulose under alkaline conditions: news insights from a 12 years degradation study. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2906- 2911.
- Drtinová B., Vašíček R., Večerník P., Hlaváč, Z. (2021): WP3 CORI: Souhrn výstupů českých stran projektu EURAD.
- EBETON, Cement: <http://www.ebeton.cz/pojmy/cement> [online 13.7.2021]

Energetický Regulační úřad, Roční zpráva o provozu ES ČR (2021): https://www.eru.cz/sites/default/files/obsah/prilohy/eru_elektro_2021.pdf [online 24.6.2022]

Evans N. (2008): Binding mechanisms of radionuclides to cement. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 543–553. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.11.004>

Filipská H., Adam R., Hofmanová E., Kozempel J., Štamberg K., Vlk M., Vopálka D. (2014): Interakce radia s cementovými materiály. Závěrečná zpráva. SÚRAO, ČVUT. 34 s.

Fromentin E. (2017) : Lixiviation des polymères irradiés: caractérisation de la solution et complexation des actinides. Thèse de doctorat, Ecole doctorale Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre.

Glaus M. A., Van Loon L. R., Achatz S., Chodura A., Fischer K (1999): Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste. Part I : Identification of degradation products. *Analytica Chimica Acta*, 398, 111 – 122.

Gougar M., Scheetz B., Roy D. (1996): Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management*, 16(4), 295–303. [https://doi.org/10.1016/s0956-053x\(96\)00072-4](https://doi.org/10.1016/s0956-053x(96)00072-4)

Grenthe I., Wanner H., Forest I., & OECD Nuclear Energy Agency (2002): *Chemical Thermodynamics of Uranium*. North-Holland.

Harfouche M., Wieland E., Dähn R., Fujita T., Tits J., Kun, D., Tsukamoto M. (2006): EXAFS study of U(VI) uptake by calcium silicate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 303(1), 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.019>

Höglund S., Eliasson L., Allard B., Andersson K., Torstenfelt B. (1985): Sorption of Some Fission Products and Actinides in Concrete Systems. *MRS Proceedings*, 50. <https://doi.org/10.1557/proc-50-683>

Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thoenen T. (2002): *Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01*. Nagra Technical Report NTB 02-16, Wetingen, Switzerland, and, UniversalPublishers/uPublish.com, Parkland, Florida, 565p.

Hummel W. (1993): Organic Complexation of Radionuclides in Cement Pore Water: A Case Study. PSI, Report Number TM-41-93-03/PES-93-617.

Kittnerová J. (2017): Sorpce radia na vybrané cementové materiály. Diplomová práce, Katedra jaderné chemie, FJFI ČVUT.

Kittnerová J. (2019): Interakce radionuklidů s cementovými materiály - odborná studie k disertační práci.

Kittnerová J., Drtinová B., Vopálka D. (2019): Studies of Radium and Strontium uptake on Cementitious materials within CEBAMA PROJECT

Kittnerová J., Drtinová B., Štamberg K., Vopálka D., Evans N., Deissmann G., Lange S. (2020): Comparative study of radium and strontium behaviour in contact with cementitious materials. *Applied Geochemistry*, 122, 104713. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104713>

KJCH FJFI ČVUT: Úlohy pro praktika z detekce ionizujícího záření: Měření na kapalinovém scintilačním počítači. [cit. 16.08.2021]

Majer V. (1981): Základy jaderné chemie: vysokoškolská příručka. 2. přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury.

Milestone 17: CORI Technical Report – Task 2 State-of-art report on organic degradation by radiolytic and hydrolytic processes. Andra, 2019.

Moroni L., Glasser F. (1995): Reactions between cement components and U(VI) oxide. *Waste Management*, 15(3), 243–254. [https://doi.org/10.1016/0956-053x\(95\)00022-r](https://doi.org/10.1016/0956-053x(95)00022-r)

Nucléide – Lara: Library for gamma and alpha emissions: <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php> [online 1.8.2021]

O energetice, Co říká taxonomie o jaderné energetice, recyklaci a úložišti: <https://oenergetice.cz/jaderne-elektrarny/rika-taxonomie-jaderne-energetice-recyklaci-ulozisti> [online 30.6.2022]

Ochs M., Talerico C., Lothenbach B., Giffaut E. (2002): Systematic Trends and Empirical Modeling of Lead Uptake by Cements and Cement Minerals. *MRS Proceedings*, 757. <https://doi.org/10.1557/proc-757-ii10.1>

Oertel K, Glaeser E., Bosholm J., Hoffmann H.J. (1976): Decontamination of primary circuit equipment using EDTA. *Kernenergie*, 19(4), 129-132.

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, 504 s.

Pavasars I., Hagberg J., Borén H., Allard B. (2003): Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics. *Journal of Polymers and the Environment*, 11, 39-47.

PIDG (2014) : Programme Industriel De Gestion des dechets - Projet Cigéo, version D. Document technique Andra CGPEADPC110074.

Pointeau I., Landesma C., Giffaut E., Reiller P. (2004): Reproducibility of the uptake of U(VI) onto degraded cement pastes and calcium silicate hydrate phases. *Radiochimica Acta*, 92(9–11), 645–650. <https://doi.org/10.1524/ract.92.9.645.55008>

Pointeau I., Reiller P., Macé N., Landesman C., Coreau N. (2006): Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.03.018>

Posiva, Repository in ONKALO:

www.posiva.fi/en/index/finaldisposal/researchandfinaldisposalfacilitiesatonkalo.html

[online 25.2.2022]

Pospíšková I., Vokál A., Fiedler F., Prachař I., Kotnour P. (2012): Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě. *SÚRAO*. 117 s.

Profesní informační systém ČKAIT, Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2 (TP 2.2): <https://profesis.ckait.cz/dokumenty-ckait/tp-2-2/> [online 16.7.2021]

Ryan J. L., Rai D. (1983): The solubility of uranium(IV) hydrous oxide in sodium hydroxide solutions under reducing conditions. *Polyhedron*, 2(9), 947–952. [https://doi.org/10.1016/s0277-5387\(00\)81413-8](https://doi.org/10.1016/s0277-5387(00)81413-8)

Singh R., Sircar J., Yadava J., Yadava P., Yadava K. (1981): Stability constants of adipate complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II), cobalt(II), uranyl(II) and thorium(IV) determined by electrophoresis. *Electrochimica Acta*, 26(3), 395–398. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(81\)85028-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(81)85028-1)

Štamberg K. (1998): Modelování migračních procesů v životním prostředí. FJFI ČVUT, Praha, 120 s.

Stavební komunita, Cement do betonu: <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/cement-do-betonu> [online 13.7.2021]

Stavební komunita, Druhy cementů do betonu: <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/druhy-cementu-do-betonu> [online 20.7.2021]

Stavební komunita, Složky cementu: <http://stavebnikomunita.cz/profiles/blogs/slozky-cementu> [online 17.7.2021]

SÚJB, Nový atomový zákon: https://www.sujb.cz/fileadmin/sujb/docs/legislativa/263_2016_AZ_20220201_01.pdf [online 26.9.2021]

SÚRAO, Co je to hlubinné úložiště: <https://www.surao.cz/pro-verejnost/pripravovane-uloziste/co-je-to-hlubinne-uloziste/> [online 30.9.2021]

SÚRAO, Doporučené lokality: <https://www.surao.cz/doporucene-lokality/> [online 30.9.2021])

SÚRAO, Fáze hlubinného úložiště: <https://www.surao.cz/faze-hlubinneho-uloziste/> [online 5.10.2021]

SÚRAO, Hlubinné úložiště: https://www.surao.cz/wp-content/uploads/2019/09/surao_brozuraHU_online.pdf [online 30.6.2022])

SÚRAO, Jak se dělí radioaktivní odpady: <https://www.surao.cz/pro-verejnost/radioaktivni-odpady/jak-se-deli-radioaktivni-odpady/> [online 28.9.2021]

SÚRAO, Jak radioaktivní odpady ukládáme: <https://www.surao.cz/pro-verejnost/radioaktivni-odpady/jak-radioaktivni-odpady-ukladame/> [online 28.9.2021]

SÚRAO, O úložištích: <https://www.surao.cz/pro-verejnost/stavajici-uloziste/o-ulozistich/> [online 28.9.2021]

SÚRAO, Proces výběru lokality: <https://www.surao.cz/pro-odborniky/vyzkum-vyvoj/proces-vyberu-lokality/> [online 30.9.2021]

Sylwester E. R., Allen P. G., Zhao P., Viani B. E. (1999): Interactions of Uranium and Neptunium With Cementitious Materials Studied by XAFS. *MRS Proceedings*, 608. <https://doi.org/10.1557/proc-608-307>

Thermochimie, Organics: <https://www.thermochimie-tdb.com/docs/pdf/organics.pdf> [online 15.6.2022]

Tits J., Geipel G., Macé N., Eilzer M., Wieland E. (2011): Determination of uranium(VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 359(1), 248–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.046>

Van Loon L. R., Glaus M. A., Laube A., Stallone S. (1999): Degradation of cellulosic materials under the alkaline conditions of a cementitious repository for low and intermediate-level radioactive waste II. Degradation kinetics, *Journal of environmental polymer degradation*, 7, 41 – 51.

Vazquez G. J., Dodge C. J., Francis A. J. (2008). Interaction of Uranium(VI) with Phthalic Acid. *Inorganic Chemistry*, 47(22), 10739–10743. <https://doi.org/10.1021/ic801230s>

Večerník P., Drtinová B. a kol. (2019): Technická zpráva číslo 365/2019: Transportní vlastnosti cementových materiálů – průběžná zpráva IV.

Vokál A., Havlová V., Hercík M., Landa J., Lukin D., Vejsada J. (2010): SÚRAO: Aktualizace referenčního projektu hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v hypotetické lokalitě: III. etapa, Studie zadávací bezpečnostní zprávy, Dokumentační část, Hodnocení dlouhodobé bezpečnosti HÚ. SÚRAO, Praha, 176 s.

Wieland E., Bonhoure I., Fujita T., Tits J., Scheidegger A.M. (2002): Combined wet chemistry and EXAFS studies on the radionuclide immobilisation by cement and calcium silicate hydrates, *Geochim Cosmochim Acta Supp* 67 (18), 532.

Wieland, E., Van Loon L.R. (2003): Cementitious Near-Field Sorption Data Base for Performance Assessment of an ILW Repository in Opalinus Clay, PSI Report Nr. 03-06, Paul Scherrer Institut, Villigen. Switzerland, Nagra NTB 02-20

Wieland E., Tits J., Kunz D., Dähn, R. (2007): Strontium Uptake by Cementitious Materials. *Environmental Science & Technology*, 42(2), 403–409. <https://doi.org/10.1021/es071227y>

Wieland E., Macé N., Dähn R., Kunz D., Tits J. (2010): Macro- and micro-scale studies on U(VI) immobilization in hardened cement paste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286(3), 793-800.

World Nuclear News. Swedish government gives go-ahead for used fuel repository:
<https://www.world-nuclear-news.org/Articles/Swedish-government-gives-go-ahead-for-used-fuel-re> [online 25.2.2022]

World Nuclear News. Work starts on first disposal tunnel at Finnish repository:
<https://www.world-nuclear-news.org/Articles/First-disposal-tunnel-under-construction-at-Finnis> [online 30.6.2022]

7 Přílohy

Příloha 1: Příklad vstupu pro speciální výpočty v PhreeqC.

SPECIATION

```
database          C:\phreeqc\database\ThermoChimie_PHREEQC_eDH_v9b0.dat
jobTitle          "Speciation vs pH using 'species' plot type"
calculationType   species
calculationMethod 1
mainSpecies       "U"
xmin              9
xmax              14
resolution        100
```

PLOT

```
plotTitle         "U speciace vs pH"
pxmin             9
pxmajor           1.0
labelSize         1.5
minimumYValueForPlotting 1.0
extraText         "extratextUspeciation_ox.dat"
```

CHEMISTRY

```
include 'speciesvsph.inc'
```

PHASES

```
Fix_H+
```

```
H+ = H+
```

log_k 0.0

SELECTED_OUTPUT

-reset false

SOLUTION 1

temp 25

pH 1

pe 4

units mol/kgw

U 7e-6

OH 0.1

Na 0.1

Edta 5e-5

END

USE solution 1

EQUILIBRIUM_PHASES

Fix_H+ -<x_axis> NaOH 1

-force_equality true

END

Příloha 2: Konstanty stability z databáze Thermochemie, verze 10d, uvedené pro formy vyskytující se v kapitole 3.2 (pořadí v tabulce je podle pořadí výskytu v textu).

reakce	log <i>k</i>
+3.000UO ₂ +2 -7.000H ⁺ +7.000H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₇ ⁻	-32.20
+1.000UO ₂ +2 -2.000H ⁺ +2.000H ₂ O = UO ₂ (OH) ₂	-12.15
+1.000UO ₂ +2 -3.000H ⁺ +3.000H ₂ O = UO ₂ (OH) ₃ ⁻	-20.25
+3.000UO ₂ +2 -4.000H ⁺ +4.000H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₄ +2	-11.90
+3.000UO ₂ +2 -5.000H ⁺ +5.000H ₂ O = (UO ₂) ₃ (OH) ₅ ⁺	-15.55
+4.000UO ₂ +2 -7.000H ⁺ +7.000H ₂ O = (UO ₂) ₄ (OH) ₇ ⁺	-21.90
+1.000UO ₂ +2 +1.000Edta-4 = UO ₂ (Edta)-2	+13.70
+1.000UO ₂ +2 +1.000Phthalat-2 = UO ₂ (Phthalat)	+5.56
+1.000Ca+2 -1.000H ⁺ +1.000H ₂ O = Ca(OH) ⁺	-12.78
+1.000Ca+2 +1.000Edta-4 = Ca(Edta)-2	+12.69
+1.000H ⁺ +1.000Edta-4 = H(Edta)-3	+11.24
+1.000Na ⁺ +1.000Edta-4 = Na(Edta)-3	+2.80