

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



Migrace niklu v bariérových materiálech

Migration of nickel in barrier materials

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Karol Kočan

Studijní program: Aplikace přírodních věd
Studijní obor: Jaderná chemie
Vedoucí práce: Ing. Eva Bedrníková, Ph.D.

Praha 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Karol Kočan**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Migrace niklu v bariérových materiálech**
(česky)

Název práce: Migration of nickel in barrier materials
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Rešerše zaměřená na stanovení migračního chování kritických radionuklidů v inženýrské bariéře bentonitu a přírodní bariéře krystalinických hornin.
2. Vybrat a otestovat faktory, které mohou ovlivnit záchyt Ni a Cs (např. ekvilibrace a třepání pevné fáze, koncentrace kontaminantu, přítomnost CO₂, teplota apod.), a případně podložit výpočtem speciace prvku v daných geochemických podmínkách.
3. Provedení migračních experimentů s niklem a vybranými srovnávacími prvky (např. Na, Cs, Sr a Ba) na základě výsledků z bodu 2.
4. Vyhodnocení a interpretace experimentálních dat.

Doporučená literatura:

- [1] Havlová V. a kol.: Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační procesy hornin českého masivu – Závěrečná zpráva. SÚRAO TZ 333/2018.
- [2] Baik M. H. a kol.: Sorption of ¹⁴C, ⁹⁹Tc, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶³Ni, and ²⁴¹Am onto a rock and a fracture-filling material from the Wolsong low- and intermediate-level radioactive waste repository, Gyeongju, Korea. J. Radioanal. Nucl. Chem. (2010) 283:337–345.
- [3] Maria Cristina Castillo Castillo Alvarez: Nickel isotope fractionation during adsorption on the calcite surface and coprecipitation with calcite. Mineralogy. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. English. NNT: 2019TOU30047. tel-02174593v2.

- [4] Baeyens B., Bradbury M. H. (1995): A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite Part I: Titration and sorption measurements. J. Contam. Hydrol. (1997) 27, 3–4, 199–222.
- [5] Drake H. a kol.: Mineralogy and geochemistry of rocks and fracture fillings from Forsmark and Oskarshamn: Compilation of data for SR-Can. SKB zpráva R-06-109, 2006.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Eva Hofmanová, Ph.D., ÚJV Řež, a. s.

Datum zadání diplomové práce: 20.10.2020

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
Garant oborů

prof. Ing. Jan John, CSc.

.....
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.

.....
Děkan

V Praze dne 20. října 2020

Prehlásenie

Prehlasujem, že som diplomovú prácu:

„Migrace niklu v barierových materiáloch“ vypracoval samostatne, pod odborným vedením Ing. Evy Bedrníkovej, Ph.D., s využitím literatúry uvedenej v zozname použitej literatúry.

V Prahe dňa 2. mája 2022

podpis:.....

Pod'akovanie

Ďakujem

Ing. Eve Bedrníkovej, Ph.D. za množstvo času venovaného skvelému vedeniu, asistencii pri realizovaní experimentov, odbornému dohľadu, vecným pripomienkam a za neutíchajúcu ochotu a trpezlivosť pri vypracovávaní práce.

Ing. Denise Mackovej za pomoc pri analýze aniónov a katiónov vo výluhoch, RNDr. Filipovi Janovskému a Mgr. Milanovi Zunovi, Ph.D. za prípravu horninových vzoriek,

a RNDr. Václave Havlovej, Ph.D. za cenné rady, ochotu a pomoc pri vypracovaní práce.

Abstrakt

Súčasťou migrácie rádionuklidov je aj ich záchyt v danom prostredí. Ten je kvantifikovaný sorpčnými koeficientami stanovenými v sorpčných experimentoch. Parametre sorpčných experimentov dokážu výrazne ovplyvniť výslednú hodnotu sorpčného koeficientu.

V experimentálnej časti boli študovanými faktormi sorpčných experimentov doba kontaktu, trepanie, ekvilibrácia a prítomnosť nosiča na hodnotu rozdeľovacieho koeficientu R_d pri záchyte Ni a Cs na PVP-2. Faktory SE sledované pri stanovení lineárneho distribučného koeficientu K_d pre Ni a Cs na PVP-2 boli pomer fáz m/V , počiatočná koncentrácia C_0 , vplyv AN prostredia a úpravy PF.

Pri sledovaní doby kontaktu a trepaní dochádzalo k zvyšovaniu záchytu pre Ni a Cs obrusovaním častíc pri interakcii fáz. Ekvilibrácia PF ukázala, že záchyt Ni nie je citlivý na zmeny úpravy PF ekvilibráciou. Naproti tomu Cs je citlivý a jeho záchyt bol vyšší na ekvilibrovanej PF. Záchyt Ni nebol ovplyvnený neprítomnosťou nosiča, narozdiel od Cs, u ktorého nepridanie nosiča rezultovalo k vyššiemu záchytu.

Metodika postupu zmeny pomeru m/V sa javí oproti postupu so zmenou počiatočnej C_0 vhodnejšou z dôvodu použitia viacerých pomerov m/V , možnosti lineárneho preloženia viacerých hodnôt q na C a nižšej náročnosti práce.

Záchyt Ni a Cs bol v anaeróbnom prostredí vyšší než aeróbnom. Záchyt Ni bol v SGW2 vyšší než v CaCl_2 v dôsledku rozdielneho pH či speciácie Ni. U Cs bol záchyt rovnaký. Úprava PVP-2 ultrazvukovým kúpeľom nespôsobila zmeny pri záchyte Ni v porovnaní s premytím na site, potvrdzujúc necitlivosť jeho záchytu na úpravy danej PF. Záchyt Cs na PVP-2 upravenú ultrazvukovým kúpeľom bol väčší v dôsledku rozpadu častíc biotitu.

Z výsledkov testovania faktorov vyplýva, že metodika zmeny pomeru m/V so stanovením K_d pre vzorky PVP-2 je robustnejšia než metodika stanovenia R_d . Použitá metodika s výsledným R_d , nie je vhodnou metódou vedenia SE s horninovými vzorkami. Taktiež sa ukázalo, že SE s metodikou zmeny pomeru m/V je uskutočniteľný v inertnej atmosfére anaeróbného boxu.

Následne boli prevedené SE cézia a niklu so syntetickým kalcitom kde sa ukázalo, že záchyt Ni bol malý a spôsobený výmennými reakciami s Ca iónmi. U Cs bol pokles aktivity interakciou syntetického kalcitu s použitými KF nevýznamný.

Metodika zmeny pomeru m/V bola použitá pre sorpčné experimenty so vzorkami projektu EURAD FUTURE. Záchyt Ni na okolitú horninu bol porovnateľný s PVP-2

v dôsledku podobnosti mineralogického zloženia. U Cs bol záchyt vyšší než u PVP-2. Nízky záchyt Ni (aj Cs) bol pozorovaný pre kalcit a kalcit s prímiesou horniny v dôsledku zvyšovania obsahu kalcitu s nízkym záchytom Ni (a aj Cs). Na vzorkách projektu EURAD FUTURE sa potvrdilo, že metodika zmeny pomeru m/V je aplikovateľná aj na neznáme heterogénne horninové vzorky s vyšším obsahom sorbujúcich minerálov, menej už však pre vzorky s vysokými obsahmi málo sorbujúcich minerálov (napr. kalcit).

Kľúčové slová: nikel, cézium, sorpčný experiment, hornina, kalcit

Abstract

Part of the migration of radionuclides is also their uptake in the present environment. This is quantified by sorption coefficients determined in sorption experiments. The parameters of sorption experiments can significantly affect the resulting value of the sorption coefficient.

In the experimental part, the studied factors were contact time, shaking, equilibration and presence of the carrier to the value of the partition coefficient R_d during Ni and Cs uptake on PVP-2. The sorption experiment factors observed in determining the linear distribution coefficient K_d for Ni and Cs on PVP-2 were the phase ratio m/V , the initial concentration C_0 , the influence of the anaerobic environment and the solid phase treatment.

When monitoring contact time and shaking, the uptake for Ni and Cs was increased by abrasion of the particles during phase interaction. Equilibration of the solid phase showed that Ni uptake was not sensitive to changes during solid phase adjustment by equilibration. In contrast, Cs was sensitive, and its uptake was higher on equilibrated solid phase. Ni uptake was not affected by the non-addition of the carrier, unlike Cs, in which the non-addition of the carrier resulted in a higher uptake.

Change m/V ratio method seems to be more suitable compared to initial C_0 change method due to the use of more m/V ratios, the linear regression possibility of several values q to C and lower lab work intensity.

The uptake of Ni and Cs was higher in anaerobic environment than in the aerobic one. Ni uptake in aerobic environment was higher in CaCl_2 solution than in SGW2 due to different pH or Ni speciation. For Cs, the uptake was same in both solutions. Treatment of PVP-2 with ultrasonic bath did not cause changes in Ni uptake compared to washing on a sieve, confirming the insensitivity of Ni uptake to solid phase treatments. The Cs uptake on solid phase treated with ultrasonic bath was greater due to the decomposition of biotite particles.

The results of factor testing show that the m/V ratio change method with K_d determination for PVP-2 treated with ultrasonic bath samples is more robust than the R_d determination method. The R_d determination method is not suitable method of conducting sorption experiments with rock samples. It has also been shown that sorption experiments with a given method is feasible in an inert box atmosphere.

Subsequently, sorption experiments of Ni and Cs with synthetic calcite were performed. Ni uptake turned out to be low and caused by exchange reactions with Ca ions.

For Cs the decrease in activity by interaction of synthetic calcite with used liquid phases was insignificant.

The m/V ratio change method was used for sorption experiments with EURAD FUTURE project samples. Ni uptake on surrounding rock was comparable to PVP-2 due to the similarity of the mineralogical composition. Cs uptake on surrounding rock was higher than on PVP-2. Low Ni (and Cs) uptake was observed for calcite and calcite with rock admixture due to increasing calcite content with low Ni (and also Cs) uptake. Sorption experiments on the EURAD FUTURE project samples confirmed that the m/V ratio change method is also applicable to unknown heterogeneous rock samples with higher content of minerals with higher Ni uptake, but less so for samples with high contents of low sorption minerals (e.g. calcite).

Keywords: nickel, cesium, sorption experiment, rock, calcite

Obsah

1.	ÚVOD	5
2.	TEORETICKÁ ČASŤ	6
2.1	STANOVENIE MIGRÁCIE RÁDIONUKLIDOV	6
2.2	SORPČNÝ EXPERIMENT	7
2.3	MERIA SORPCIE PRI ROZDIELNYCH SORPČNÝCH PARAMETROCH	9
2.3.1	ÚPRAVA HORNINY PRE SE	9
2.3.2	MIEŠANIE VZORIEK PRI SE	10
2.3.3	PRÍDAVOK NEAKTÍVNEHO NOSIČA	12
2.3.4	VPLYV ANAERÓBNÝCH PODMIENOK	12
2.3.5	EKVILIBRÁCIA MATERIÁLU PRED SE.....	14
2.4	RETENCIA PRVKOV NA POVRCHU MINERÁLOV	17
2.5	VYBRANÉ STOPOVAČE	21
2.5.1	CÉZIUM.....	21
2.5.2	NIKEL.....	22
2.6	MINERALÓGIA A VLASTNOSTI HORNÍN	24
3.	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	28
3.1	PRÍSTROJE A POMÔCKY	28
3.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	28
3.3	PEVNÉ FÁZY (PF)	29
3.3.1	ÚPRAVA PEVNÝCH FÁZ.....	33
3.4	KVAPALNÉ FÁZY (KF).....	33
3.5	METODIKA PRÁCE	34
3.5.1	PRÍPRAVA A ZLOŽENIE KF	36
3.5.2	KONTAKTOVANIE VZORIEK SE	37
3.5.3	EKVILIBRÁCIA PF	37
3.5.4	CHEMIZMUS KF PRI KONTAKTOVANÍ S PF.....	38
3.5.5	UKONČOVANIE EXPERIMENTOV	38
3.5.6	ANAERÓBNE PODMIENKY (AN).....	38
3.6	MERANIE KVAPALNEJ FÁZE	39
3.6.1	ANALÝZA OBJEMOVEJ AKTIVITY ¹³⁴ Cs A ⁶³ Ni.....	39
3.6.2	STANOVENIE KONCENTRÁCIE KATIÓNOV.....	39
3.6.3	STANOVENIE KONCENTRÁCIE ANIÓNOV.....	39
3.6.4	MERANIE PH.....	40
3.7	VÝPOČET PERCENTUÁLNEHO ZASTÚPENIA FORIEM VÝSKYTU NIKLU V SGW2 A CaCl ₂	40
4.	VÝSLEDKY A DISKUSIA	41
4.1	CHARAKTERIZÁCIA PF	41

4.2	TESTOVANIE VPLYVU FAKTOROV SE NA SORPCIU NI A CS	42
4.2.1	1. FÁZA TESTOVANIA FAKTOROV	42
4.2.2	2. FÁZA TESTOVANIA FAKTOROV	45
4.2.3	3. FÁZA TESTOVANIA PARAMETROV	48
4.3	SORPČNÉ EXPERIMENTY SO SYNTETICKÝM KALCITOM.....	54
4.4	SORPČNÉ EXPERIMENTY SO VZORKAMI PROJEKTU EURAD FUTURE	55
5.	ZÁVER	60
6.	LITERATÚRA.....	62

Zoznam skratiek a symbolov

Skratky

popis	skratka
atómová absorpčná spektrometria	AAS
aeróbny	AE
anaeróbny	AN
kapilárová elektroforéza	CE
miesta rozštiepeného okraju fylosilikátových vrstiev	FES
tríciová voda	HTO
hlbinné úložisko	HÚ
kvapalná fáza	KF
dvojvrstvé hydroxidy	LDH
pevná fáza	PF
podzemné výskumné pracovisko	PVP
vzorka migmatizovanej ruly z PVP Bukov	PVP-2
vzorka migmatizovanej ruly upravená ultrazvukovým kúpeľom	PVP-2_UK
vzorka migmatizovanej ruly upravená premytím na site	PVP-2_sito
sorpčný experiment	SE
syntetická granitická voda	SGW2
Správa úložíšť radioaktívnych odpadů	SÚRAO
špecifický povrch	ŠP
ultrazvukový kúpeľ	UK
ÚJV Řež, a.s.	ÚJV
výzkumná podpora bezpečnosti hlbinného úložíšťe	VPBHU
horninové vzorky projektu EURAD FUTURE	V_EuF
röntgenová prášková difrakcia	XRD

Symboly

popis	značenie
koncentrácia skúmanej látky	C
počiatočná koncentrácia v kvapalnej fáze	C_0
kationovo výmenná kapacita	CEC
redoxný potenciál	E_h
gram	g
rovnovážna konštanta	K
počet impulzov za minútu	Imp/min
lineárny distribučný koeficient	K_d
selektívny koeficient	K_{sel}
hmotnosť	m
koncentrácia	mol/l
mililiter	ml
ekvivalentné zastúpenie kationu na výmennom mieste	N
rozdeľovací koeficient	R_d
polčas rozpadu	$T_{1/2}$
objem	V
koncentrácia látky v pevnej fáze	q
aktivitný koeficient	γ

1. Úvod

Dôležitou súčasťou hodnotenia bezpečnosti hlbinného úložiska rádioaktívneho odpadu (HÚ) sú modelové výpočty vývoja migrácie kritických stopovačov. Neoddeliteľnou súčasťou predikcie vývoja migrácie HÚ je znalosť transportných charakteristík jednotlivých bariér pre kritické rádionuklidy. Jedná sa predovšetkým o difúzne a sorpčné koeficienty (napríklad zdanlivý difúzny koeficient D_a a lineárny distribučný koeficient K_d). Tieto transportné parametre je možné špecifickými metódami stanoviť v laboratórnych podmienkach. Lineárny distribučný koeficient K_d sa najčastejšie stanovuje sorpčnými experimentami (SE), ktoré je možné relatívne jednoducho a rýchlo laboratórne previesť. Na druhú stranu pre SE vďaka variabilite počiatočných parametrov a existencii viacerých metodík je potrebná určitá revidácia týchto postupov pre zvolenú pevnú fázu, aby výsledné výstupy SE boli dostatočne relevantné pre použitie v bezpečnostných výpočtoch. Preto veľká časť tejto práce je venovaná testovaniu parametrov SE na mieru sorpcie rádionuklidu niklu ^{63}Ni na horninovej vzorke z podzemného výskumného pracoviska (PVP) Bukov. Zistené poznatky z tohto testovania budú následne uplatnené pre horninové vzorky vybrané v podprojekte *WP 5: Fundamental understanding of radionuclide retention (FUTURE)* európskeho programu *European Joint Programme on Radioactive Waste Management (EURAD)* podporovaného Európskou komisiou, ktorého účastníkom je ÚJV Řež, a. s.. Hlavnými cieľmi podprojektu je posun smerom k lepšiemu kvantitatívne mechanistickému pochopeniu retencie rádionuklidov, prevedením simulácií ich transportu bariérami HÚ a tým zvýšiť predvídateľnosť migrácie rádionuklidov bariérami HÚ. Pracovisko ÚJV sa účastní oblasti zameranej na štúdium retenčných procesov kryštalických hornín (Havlová et al. 2021). Na základe podnetu štúdia retenčných vlastností puklinových výplní bola za základný materiál vybraná vzorka kalcitovej puklinovej výplne. Rádionuklidy boli zvolené na základe ich relevantnosti v rámci bezpečnosti HÚ, ich chemických a adsorpčných vlastností. Ide o rádionuklid niklu ^{63}Ni a cézia ^{134}Cs . Rádionuklid niklu, bol použitý vďaka jeho nespornej prítomnosti ako jedného z aktivačných produktov (^{63}Ni a ^{59}Ni) a ako referenčný prvok pre komparáciu bol zvolený rádionuklid cézia, vďaka jeho stabilnému chemizmu a podrobne preštudovanému zachytu na mnohých horninách a mineráloch (Cs je jedným z dôležitých štíepnych produktov).

2. Teoretická časť

Táto časť je zameraná na sumarizáciu informácií o stanovení migrácie rádionuklidov, sorpčnom experimente, metodikách SE a faktoroch SE ovplyvňujúce mieru záchytu stopovačov. Ďalej jej súčasťou je sumár informácií o procesoch záchytu na povrchoch minerálov. Následne je teoretická časť doplnená informáciami o používaných rádionuklidoch v tejto práci, ich chemických vlastnostiach, miere a mechanizmu záchytu zväčša na mineráloch puklinových výplní a horninových matric. Posledná časť je zameraná na zloženie samotných horninových vzoriek a ich retardačných vlastnostiach.

2.1 Stanovenie migrácie rádionuklidov

Migrácia rádionuklidov bariérovými materiálmi úložiska je dôležitým aspektom zohľadňovaným pri skúmaní vplyvu HÚ na okolité prostredie a jeho súčasti. Migrácia rádionuklidov je vo veľkej miere študovaná predovšetkým na materiáloch inžinierskych bariér, ktoré majú zabrániť pred potenciálnym únikom rádionuklidov. Okrem inžinierskej bariéry je súčasťou aj tzv. prirodzená bariéra tvorená horninovou masou. To aké procesy budú pri migrácii prebiehať závisí na prostredí, v ktorom k transporte dochádza. Napríklad v prípade migrácie rádionuklidov cez nasýtenú vrstvu kompaktovaného bentonitu, bude migrácia riadená procesom difúzie (príspevok advekcie k migrácii je relatívne malý v dôsledku nízkej hydraulickej vodivosti kompaktovaného bentonitu) (Shackelford a Moore 2013). Difúzia a s ňou spojené procesy sú v laboratórnych podmienkach študované difúznymi experimentami. Existuje viacero metód prevedenia difúzneho experimentu, kde zvolenie danej metodiky závisí na viacerých parametroch od vybraného stopovača až po preferencie daného pracoviska (za zmienku stojí klasicky používaný prienikový difúzny experiment, skôr vhodný pre málo sorbujúce stopovače a metóda plošného zdroja pre stopovače s vysokou sorpciou). Bolo prevedené veľké množstvo difúzných experimentov so sorbujúcimi aj nesorbujúcimi stopovačmi zväčša na materiáloch inžinierskych bariér. V ÚJV Řež, a.s. boli s niklom prevedené difúzne experimenty na bentonite BaM a Na-Kunipia metódou plošného zdroja ako súčasť výskumnej práce Kočan (2020), kde boli sledované jednotlivé postupy stanovenia aktivity rádionuklidu v bentonitových bločkoch a rôzne postupy prevedenia metódy plošného zdroja. V priebehu migrácie dochádza v závislosti na sledovanom stopovači do určitej miery k jeho záchytu materiálom, v ktorom daný transport prebieha. Miera tohto záchytu sa stanovuje sorpčnými experimentami (SE), ktoré sú podrobne popísané v podkap. 2.2. SE sa používajú pre stanovenie sorpčných charakteristík inžinierskych aj prírodných bariér.

Podobne ako v prípade difúzných experimentov tak rovnako pre nikel boli vo výskumnej práci Kočan (2020) prevedené sorpčné experimenty niklu s bentonitom BaM a Na-Kunipia, štandardnou metódou statických vsádzkových sorpčných experimentov.

2.2 Sorpčný experiment

Najvyužívanejšou metódou kvantitatívneho stanovenia miery distribúcie sledovaného stopovača pri interakcii pevnej a kvapalnej fáze je statický vsádzkový experiment (tzv. *batch* experiment). Metóda je založená na miešaní presného množstva materiálu s roztokom obsahujúcim sledovanú látku, vytvárajúc heterogénnu zmes nazývanú miešaný reaktor (Roy et al. 1992). Na základe štádia sorpčnej rovnováhy môžeme sorpčné experimenty rozdeliť na kinetické, u ktorých sa stanovuje sorpcia za nerovnovážneho stavu zvyčajne vo viacerých časových intervaloch (využívané na stanovenie doby potrebnej na ustanovenie sorpčnej rovnováhy) a rovnovážne sorpčné experimenty (sledovaná sorpcia za ustálenej sorpčnej rovnováhy) (Hofmanová et al. 2019). Množstvo nasorbovaného stopovača q (mol/kg) pri dostatočne nízkej počiatočnej koncentrácii C_0 (mol/l) je lineárne závislá na koncentrácii stopovača v kvapalnej fáze C (mol/l). Závislosť sa nazýva lineárna sorpčná izoterma ($q = K_d C$) a jej smernica sa označuje ako lineárny distribučný koeficient K_d :

$$K_d = \frac{q}{C} \quad (2.1)$$

Množstvo nasorbovaného stopovača na pevnej fáze sa stanovuje z rovnice (2.2) (Sposito 2008):

$$q = (C_0 - C) \cdot \frac{V}{m} \quad (2.2)$$

kde V (l) je objem kvapalnej fáze a m (kg) je hmotnosť pevnej fáze. Hodnota K_d je pomer immobilizovaného a rozpusteného stopovača. Závisí na vlastnostiach pevnej fáze (množstvo dostupných sorpčných miest, mineralogické zloženie atď.), vlastnosti kvapalnej fáze (pH, Eh, iónová sila, obsah špecifických iónov), stopovača (chemizmus, sorpčný mechanizmus, koncentrácia) a podmienok sorpčných experimentov (doba trvania, miešanie fáz, teplota, úprava materiálu atď.) (Essington 2004). Ide teda o komplexný parameter, závisiaci na experimentálnych podmienkach (Smith et al. 2001). Preto pri porovnávaní hodnôt K_d je potrebné zohľadnenie nielen pevnej, kvapalnej fáze a sledovaného stopovača ale aj experimentálnych podmienok za akých daný sorpčný experiment prebiehal (viac o vplyve týchto podmienok na mieru sorpcie v podkap. 2.3). Ďalším stanovovaním sorpčným koeficientom je tzv. rozdeľovací koeficient R_d , ktorý však slúži na stanovenie

rozdelenia daného stopovača medzi pevnú a kvapalnú látku pri ich jednom fixnom pomere, teda nejde o smernicu sorpčnej izotermy (Roy et al. 1993). Získať je ho možné z nasledujúcej rovnice:

$$R_d = \frac{(C_0 - C)}{C} \cdot \frac{V}{m} \quad (2.3)$$

Limitami vsádzkových experimentov je málo presná reprodukcia podmienok panujúcich v HÚ (napríklad nadhodnotenie špecifického povrchu neporušenej horniny stanovené extrapoláciou zo závislosti špecifického povrchu na veľkosti častíc a experimentálne stanoveného špecifického povrchu neporušenej horniny) (André et al. 2008)). Z toho pohľadu lepšej aproximácie *in situ* podmienok je tzv. dynamický kolónový experiment spočívajúci v prúdení kvapalnej fáze so sledovaným stopovačom cez vzorku nadrženej horniny. Táto metóda sa zväčša používa pre stopovače s nízkou mierou sorpcie (napr. ^{36}Cl , HTO, ^{99}Tc) (Kim et al. 2018; Štamberg et al. 2014). Výhodou vsádzkových sorpčných experimentov je však rýchle dosiahnutie sorpčnej rovnováhy za krátky čas a teda rýchle stanovenie sorpčných koeficientov a ich možné porovnávanie pre rôzne vzorky za rovnakých podmienkach. Ďalšou limitáciou vsádzkových experimentov je nemožné rozlíšenie sorbujúcich sa spécií daného stopovača (nie je možné sledovať sorpciu na atómovej/molekulárnej úrovni) (Dähn et al. 1997). SE je možné sledovať mieru sorpcie na makroskopickú úroveň a pri poznaní vplyvu sorpčných podmienok na jednotlivé mechanizmy sorpcie stopovačov je možné nepriamo odhadnúť tento mechanizmus (napr. nešpecifický záchyt - iónová výmena je závislá na iónovej sile kvapalnej fáze stanovenie mierou desorpcie vhodným desorpčným činidlom). Pre získanie mechanistických informácií o interakciách stopovačov s povrchom je však využívaná kombinácia vsádzkových sorpčných experimentov, so sorpčnými modelmi a spektroskopickými a mikroskopickými metódami, využívaných na stanovenie interakcie sledovaných stopovačov a povrchov na mikroskopickú úroveň (Dähn et al. 1997; Dähn et al. 2006).

2.3 Meria sorpcie pri rozdielnych sorpčných parametroch

Sorpčné experimenty pre stanovenie distribúcie stopovačov medzi pevnú a kvapalnú fázu sú výhodné vďaka svojej jednoduchosti prevedenia a relatívne veľmi krátkej dobe trvania experimentu súvisiac s rýchlosťou nastolenia sorpčnej rovnováhy (Sposito 2008). Získané sorpčné koeficienty sú výrazne závislé na vlastnostiach pevnej, kvapalnej fáze, vlastnostiach sledovaného stopovača a na spôsobe prevedenia SE (Roy et al. 1992). Sorpčné koeficienty sú dôležitým vstupným parametrom v hydro-geochemických transportných modeloch používaných pre výpočet miery uvoľňovania rádionuklidov z HÚ (Holgersson 2013). Preto je veľmi dôležité aby metodológia SE bola dostatočne robustná a štandardizovaná tak aby porovnateľné výsledky bez systematických chýb boli stanoviteľné pre rôzne stopovače v rovnakom systéme pevnej a kvapalnej fáze alebo pre rovnaké stopovače v rozdielnych systémoch. V prípade SE s horninou a príslušnou kvapalnou fázou existuje viacero parametrov sorpčného experimentu, ktoré môžu výrazne ovplyvniť výslednú hodnotu sorpčného koeficientu stanovujúcu mieru sorpcie sledovaného stopovača na daný materiál. Parametre sorpčných experimentov, ktoré budú ovplyvňovať výsledné hodnoty sorpcie stopovačov sú uvedené v nasledujúcich oddieloch.

2.3.1 Úprava horniny pre SE

Jedným z prvých úprav po odobraní vrtných jadier z odberových miest je ich samotná úprava drvením na využitie v SE. Je to potrebné z hľadiska podstaty statických vsádzkových experimentoch kde sa používajú výhradne frakcie s malým priemerom častíc (maximálne niekoľko mm) daného materiálu (Roy et al. 1992). Avšak hodnoty miery sorpcie na drvený materiál nie je možné považovať za ekvivalentné pre neporušenú horninu (platí pre väčšinu minerálov, výnimku tvoria íly a zeolity, u ktorých sa špecifický povrch (ŠP) (Bradbury a Baeyens 1998)). To sa koniec koncov prejavuje aj rozdielom medzi špecifickým povrchom drvenej a neporušenej horniny (pod pojmom neporušená hornina sa myslí kompaktný bloček valcovitého tvaru získaného z daného vrtného jadra) (opäť výnimku tvoria íly a zeolity, u ktorých je špecifický povrch neporušenej a drvenej horniny identický (Bradbury a Baeyens 1998)) (André et al. 2009; Bradbury a Baeyens 1998; Dubois 2011; Lehto et al. 2019). Jedným z dôvodov rozdielneho ŠP drvenej a neporušenej horniny je to, že pri procese drvenia dochádza k tvorbe veľkého množstva mechanicky vznikajúcich zón horniny a tým k vzniku nových potenciálnych povrchov využiteľných pre sorpciu (André et al. 2008, Dubois 2011; Lehto et al. 2019). Tieto novovzniknuté povrchy môžu mať taktiež rozdielne sorpčné vlastnosti než tie, ktoré už v danej hornine existujú (Torstenfelt et al. 1982). U sorpcii Cs sa ukázalo,

že jeho sorpcia je závislá na veľkosti častíc danej frakcie použitej pre sorpčný experiment, čo priamo koreluje so zvyšovaním ŠP so znižujúcou sa veľkosťou častíc (Lehto et al. 2019; Torstenfelt et al. 1982). Preto kvôli vzniku nových povrchov procesom drvenia horniny nie je možné stanoviť extrapoláciou závislosti špecifického povrchu na prevrátenej hodnote priemeru častíc špecifický povrch pre neporušenú horninu (a tým pádom aj hodnotu K_d) (André et al. 2009). Táto závislosť sa javí ako nelineárna a to z toho dôvodu, že v neporušenej hornine procesmi rezania, vrtania dochádza k vzniku mikrotrhlín, ktoré sú odkrývané u menších časticiach ale pri väčších časticiach (0,5-1 mm a vyššie frakcie) k tomu nemusí dochádzať (André et al. 2009; Tsang et al. 2015). To sa ukazuje aj na tom, že u menších frakciách (< 0,8 mm) celkovému povrchu dominuje vonkajší povrch častíc pričom u väčších časticiach to je naopak a dominuje u nich povrch vnútorný (Lehto et al. 2019). Tieto procesy spôsobujú, že hodnoty extrapolovaných špecifických povrchov pre neporušenú horninu sú výrazne nadhodnotené v porovnaní s experimentálne stanoveným povrchom (Dubois 2011; Dubois et al. 2011). Tieto procesy výrazne viac ovplyvňujú vysoko kryštalické horniny než horniny s vysokou porozitou (napríklad pieskovce, íly a pod.) (Bradbury a Baeyens 1998, Lehto et al. 2019).

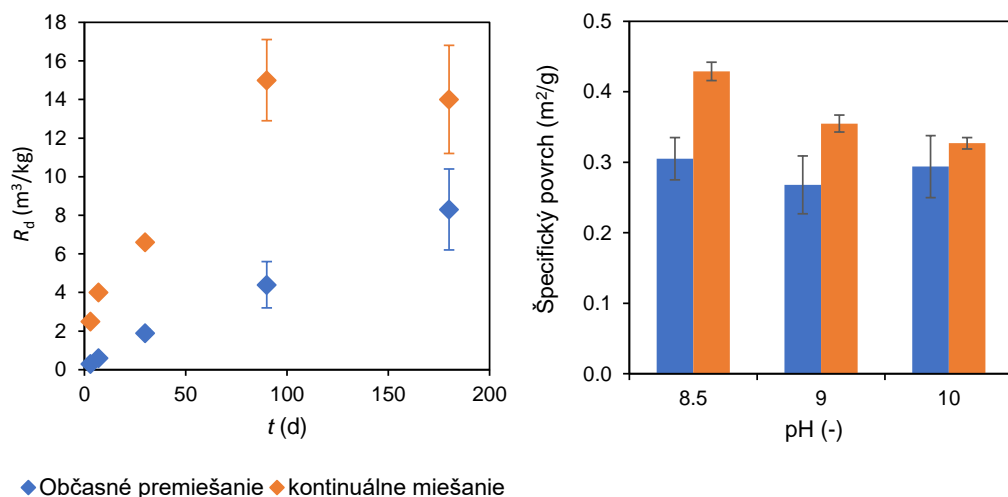
Pri porovnávaní distribučných koeficientov z rôznych prác je potrebné brať do úvahy nielen typ danej horniny ale aj frakciu veľkosti častíc použitú pre SE (Bradbury a Baeyens 1997). Na pracovisku ÚJV Řež, a. s. je štandardne využívanou frakciou drvených hornín pre SE 0,63-0,125 mm (Havlová et al. 2019).

Po nadržení a roztriedení horniny na príslušné frakcie je ďalším procesom úpravy vzoriek ich premývanie na zbavenia sa prachových častíc vznikajúcich pri drvení na požadovanú zrnitosť čo najšetrnejším spôsobom (André et al. 2008). Spôsoby premytia sú rôzne od použitia ultrazvukového kúpeľa (André et al. 2009; Havlová et al. 2019), premytia horniny etanolom (Holgersson 2013, Dubois et al. 2011) alebo destilovanou vodou (André et al. 2008).

2.3.2 Miešanie vzoriek pri SE

Horninový materiál je zložený z minerálov rozdielnej tvrdosti, preto počas intenzívneho miešania môže dochádzať k mechanickému narušeniu častíc čím sa odkrývajú nové sorpčné miesta (zvyšuje sa špecifický povrch častíc) (pozri Obr. 2.1) (Barrow a Shawn 1979; Holgersson 2012; Holgersson 2013; Huitti a Hakanen 1996; Schmeide et al. 2014b). Napríklad na sorpcii fosfátov (Barrow a Shawn 1979), kde použili viacero typov miešacích zariadení sa ukázalo, že adsorpcia bola vyššia v prípade použitia trepačky než v prípade miešacieho valčeka. Pri sorpcii európie na granit za konštantného

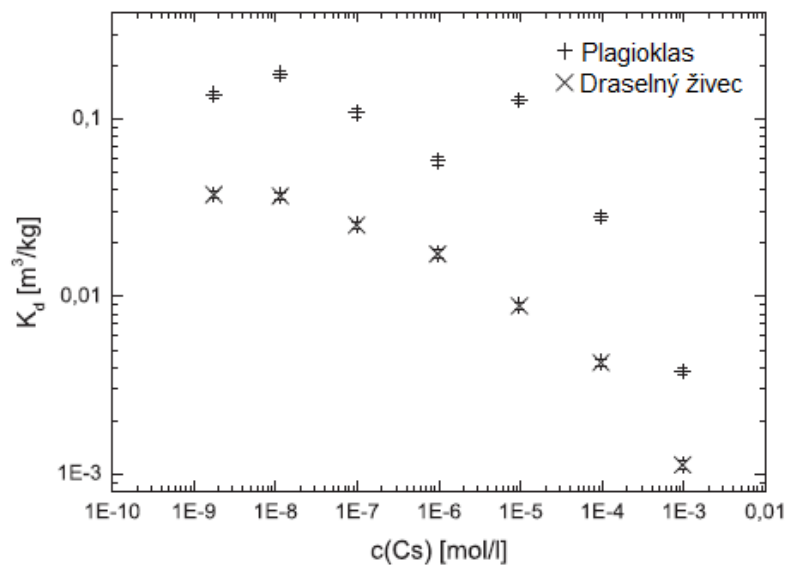
miešania (kontinuálny proces tzv. „end-over-end“ s nízkou rotačnou rýchlosťou – 2 cykly za minútu) sa zas ukázalo, že sorpcia bola mierne vyššia než za občasného premiešania daných zmesí (to sa ukázalo aj na zvýšenom špecifickom povrchu granitu pri konštantnom miešaní) (pozri Obr. 2.1) (Holgersson 2013). To ukazuje aj na fakt, že kontinuálnym miešaním dochádza k urýchleniu dosiahnutia sorpčnej rovnováhy (rýchlejšia kinetika) než u experimentu s občasným miešaním (Holgersson 2013). Autor uvádza, že za špecifických podmienok rigoróznejšieho miešania môže dochádzať k zvýšeniu sorpčných miest procesom kontinuálneho miešania (vyšším špecifickým povrch pre toto miešanie) avšak nakoniec v danej práci tento proces nepovažoval za dostatočne preukázaný. Zvýšenie sorpcie s rigoróznejším miešaním sledovali napríklad v práci Roy et al. (1992) pri sorpcii kadmia a arzénu na pôdnych vzorkách. Iní autori poukazujú na to, že zvýšením agitácie pravdepodobne dochádza k odstráneniu efektu vytvorenia rezistencie filmu na časticách (respektíve odporu prenosu hmoty) a následne jednoduchšej intračasticovej difúzie (Tsukamoto a Ohe 1991). Tým daný autori vysvetľovali dlhší čas potrebný na ustálenie rovnováhy koncentrácie medzi pevnú a kvapalnú fázu cézia a stroncia v systéme s granitickou horninou pri rozdielnej agitácii systémov (Skagius et al. 1982; Tsukamoto a Ohe 1991). V práci (Huitti a Hakanen 1996) sledovali sorpciu cézia na fínskom granite (Rapakivi), kde zvyšovanie sorpcie Cs s časom priebehu sorpčného experimentu (vzorky boli po celý čas miešané) samotný autori pripisovali tvorbe nových sorpčných miest.



Obr. 2.1 Trend zmeny R_d európiea s časom sorpčného vsádzkového experimentu na „Kivetty“ granite pri pH 8,5 (vľavo), Zmeny špecifického povrchu frakcie 0,045-0,2 mm „Kivetty“ granitu (vpravo) (prevzaté z Holgersson (2013), upravené autorom).

2.3.3 Prídavok neaktívneho nosiča

Ďalším parametrom s veľkým vplyvom na mieru sorpcie sledovaných stopovačov je prítomnosť a koncentrácia neaktívneho nosiča (sledovaná závislosť sorpcie na koncentracii napríklad pre stopovače Cs, Sr, Ba, Ni a Eu) (Holgersson 2013; Huitti a Hakanen 1996; Dash et al. 2020; Fuller et al. 2014; Muuri et al. 2016; Söderlund et al. 2019). Ukazuje sa, že s rastúcou koncentráciou pridaného neaktívneho nosiča daného stopovača sa znižuje hodnota K_d a tým sorpcia rádioaktívneho stopovača na daný povrch (pozri Obr. 2.2). Tento prídavok neaktívneho nosiča, ktorý je vo veľkom prebytku spôsobí zahľtenie sorpčných miest a v dôsledku toho je sorpcia rádioaktívneho stopovača nižšia v porovnaní so systémom kde samotný nosič nebol prítomný (Huitti a Hakanen 1996; Muuri et al. 2015). Zvýšená sorpcia bez prídavku neaktívneho nosiča je odôvodnená záchytnom na sorpčné miesta, ktoré majú pre dané stopovače vysokú afinitu (napríklad *FES* miesta pre Cs) (Muuri et al. 2016).



Obr. 2.2 Klesajúci trend pre K_d so zvyšujúcou sa koncentráciou neaktívneho nosiča Cs pre plagioklas a draselný živec (prevzaté z Muuri et al. (2016), upravené autorom).

2.3.4 Vplyv anaeróbných podmienok

Zmena redoxného potenciálu môže ovplyvňovať záchyt stopovačov buď priamym pôsobením na ich speciáciu alebo nepriamo zmenou kvapalnej fázy a zloženia samotnej horniny (Söderlund et al. 2016). Už pri odbere vrtných jadier horniny využívanej pre sorpčné experimenty dochádza k ich kontaktu s aeróbnym prostredím. Tento prechod z redoxného do oxidačného prostredia a následné spracovanie daných hornín procesmi rezania, drvenia, premývania a uskladnenia môže spôsobiť zmeny hornín (napríklad zmena redoxných párov), ktoré sa môžu odraziť na ich sorpčnej kapacite (Schmeide et al. 2014a;

Stage et al. 2012). Predpokladá sa, že k tomu bude dochádzať u minerálov, ktorých redoxný potenciál je dôsledkom prítomnosti Fe iónov (zvyčajne prítomné v biotite, chlorite a amfibole) (Huitti a Hakanen 1996). Veľký vplyv môže mať obsah pyritu (FeS_2), pretože na vzduchu dochádza k jeho oxidácii čo vyústi k existencii síry v kvapalných fázach vo forme síranov a siričitanov. Týmto procesom dochádza k tvorbe vodíkových katiónov a k zrážaniu Fe hydro(oxidov) (Descostes a Tevissen 2003). Vyššie množstvo H^+ iónov môže byť následne kompenzované rozpúšťaním uhličitanov (Descostes et al. 2002; Descostes a Tevissen 2003). Pre prvky citlivé na redoxné podmienky (napr. U, Np, Tc), ich chemizmus a samotná sorpcia je výrazne ovplyvnená redoxnými podmienkami (Huitti a Hakanen 1996). Preto viaceré práce, ktoré sledovali sorpciu stopovačov (ne/citlivé na redoxný potenciál) boli prevedené v anaeróbnom prostredí, tvorené zväčša inertnými plynmi N_2 a Ar, dvoma spôsobmi v závislosti na sledovanom vplyve an/aeróbného prostredia (Söderlund et al. 2016; Söderlund et al. 2018; Söderlund et al. 2019; Stage et al. 2012; Schmeide et al. 2014a). V prvom spôsobe využívali anaeróbné prostredie pre úplne zamedzenie oxidačných zmien horniny a ich vplyv na sorpciu sledovaných stopovačov (predovšetkým redoxne citlivých prvkov U, Np, ale aj necitlivých Cs, Eu) (Stage et al. 2012; Schmeide et al. 2014a; Schmeide et al. 2014b). Preto pri týchto experimentoch aby sa minimalizoval kontakt horniny so vzdušnou atmosférou boli všetky úpravy horniny pred samotným experimentom prevedené za anaeróbných podmienok (Schmeide et al. 2014a). U redoxne citlivých prvkov U a Np sa ukazuje, že sorpcia na švédsky diorit v prostredí podzemnej vody je nižšia za aeróbných než za anaeróbných podmienok, predovšetkým spôsobené redukciou vyšších oxidačných stavov až na povrchu horniny (Stage et al. 2012; Schmeide et al. 2014a). Podobne boli prevedené SE na granit a fínske minerálne pôdy (oblasť Olkiluoto) a švédsky diorit s Cs a aj u nich sa ukazuje, že sorpcia za AE a AN podmienok sa výrazne nemení (Lee et al. 2006a; Lee et al. 2006b; Söderlund 2016; Stage et al. 2012). Ale napríklad v práci Söderlund (2016) dochádza k mierne vyššej sorpcii cézia v AE podmienkach pričom tento jav sa snažili interpretovať cez tvorbu NH_4^+ iónov z redukcii z NO_3^- a konkurencii NH_4^+ s Cs v AN prostredí. Okrem možných zmien horniny spôsobenej jej vystaveniu vzdušnému prostrediu dochádza aj k zmenám chemizmu prítomnej kvapalnej fáze. Tento proces môže viesť k tvorbe komplexov, ktorých sorpcia je výrazne nižšia než v prípade ich foriem vznikajúcich za AE podmienok. Napríklad v prípade uránu je takýmto komplexom uhličitanová forma $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, ktorá môže znižovať sorpciu U na švédsky diorit v oblasti predpokladaného pH pre podzemnú vodu

(Schmeide et al. 2014b). V prípade Eu vznikajú v kvapalných fázach s vysokým obsahom uhličitanov komplexy, ktoré znižujú jeho sorpciu na granitické horniny, plagioklas a sľudové minerály (Ebong 2011). Podobný pokles sledujú aj pri sorpcii Eu na illit a montmorillonit (Fernandes et al. 2015). Pokles v hodnotách R_d nastáva v oblasti pH charakteristickej pre aniónové uhličitanové komplexy Eu. Pre stanovenie miery sorpcie iónových foriem stopovačov a zamedzenie tvorby týchto komplexov je možné využitím vhodnej kvapalnej fáze uskutočniť sorpčné experimenty v AN atmosfére a tým minimalizovať vplyv týchto komplexov na sorpciu stopovačov. Napríklad AN prostredie bolo využité pri sledovaní sorpcie alkalických kovov na biotite aby sa takýmto spôsobom predošlo k tvorbe uhličitanových fáz alkalických kovov a tak bolo možné sledovať len sorpciu ich iónových foriem (Söderlund et al. 2018; Söderlund et al. 2019). U týchto experimentov bol dôraz kladený na kvapalnú fázu a preto bola hornina spolu s kvapalnou fázou pripravovaná na vzduchu a až následne pre SE boli vložené do AN prostredia. Ekvilibrácia kvapalných fáz s AN prostredím prebiehala približne dva týždne (po dosiahnutí rovnovážneho obsahu kyslíka, pH a Eh fáze) (Lee et al. 2006a). Inde zase pred samotným vložením kvapalnej fáze do AN prostredia a jej zmiešaním s pevnou fázou, bola prebublaná inertným plynom a to pre odstránenie rozpustených plynov kvapalnej fáze (Söderlund et al. 2019).

2.3.5 Ekvilibrácia materiálu pred SE

Vplyvom procesov spracovania hornín pri ich extrakcii z odberných miest (vítanie, rezanie, drvenie) a vplyvom oxidačného prostredia sa horninová vzorka odlišuje od pôvodnej horninovej matrice (Descostes a Tevissen 2003; Schmeide et al. 2014b). Preto pre priblíženie sa podmienkam panujúcim v *in situ* prostredí a lepšej kontroly fyzikálne-chemických podmienok experimentu (pH, Eh, alkalinita, zmeny zloženia pevnej a kvapalnej fáze) je možné previesť ekvilibráciu horniny s vybranou kvapalnou fázou (Descostes a Tevissen 2003; Yoon et al. 2001).

Podstatou tohto procesu je výmena iónov medzi kvapalnou a pevnou fázou (rozpúšťanie minerálov, sorpcia iónov) až do ustálenia rovnováhy. Rovnováha nastáva v momente identických fyzikálnych podmienok (pH, Eh, vodivosti) a nemeňiacich koncentrácií iónov vo viacerých výluhoch horniny za sebou (pozri Obr. 2.3) (Descostes a Tevissen 2003). Ekvilibrácia má mnoho spôsobov prevedenia a nemusí nutne prebiehať len pred SE (okrem sorpčných je ekvilibrácia najčastejšie uskutočňovaná pred difúznymi experimentami (pozri Obr. 2.3) (Rosendorf 2016)).

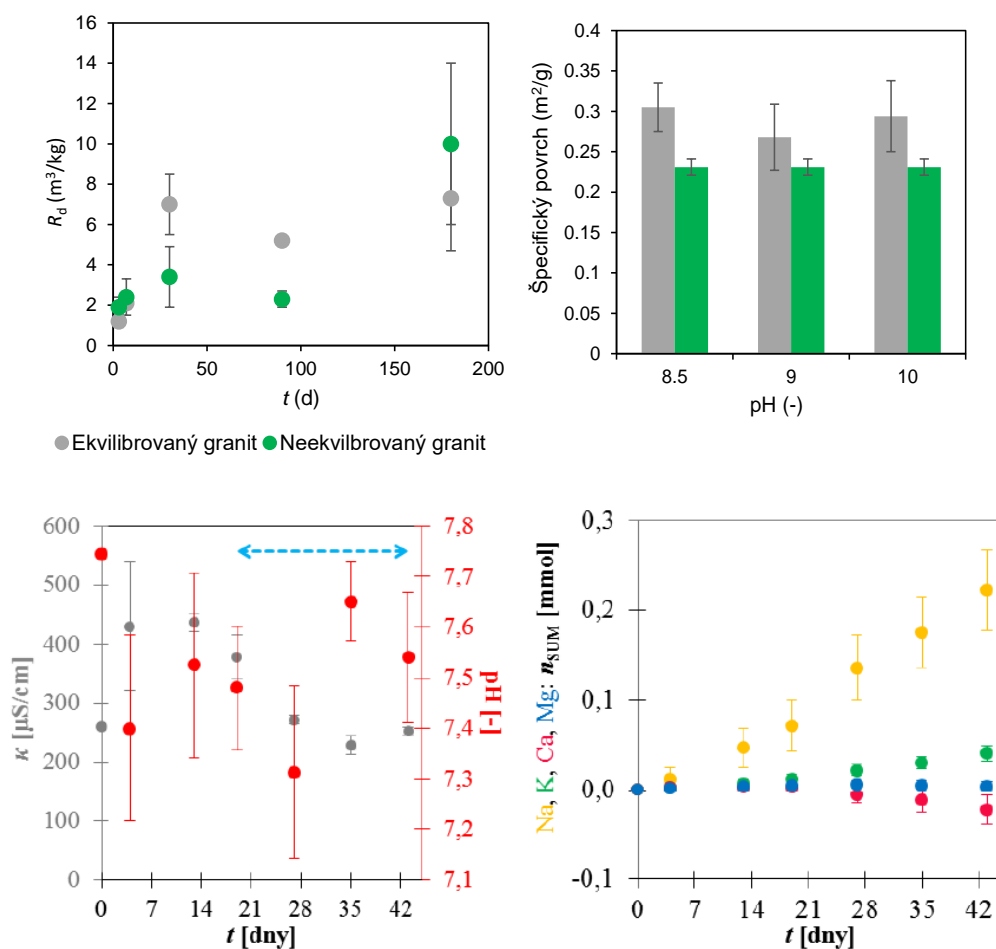
Najčastejšie variácie podmienok ekvibrácie sú doba trvania, počet výmen lúžiacich roztokov, úprava pH, pomer horniny a lúžiaceho roztoku a spôsob štartu sorpčného experimentu. Z časového hľadiska, môže ekvibrácia trvať rádovo týždne (Descostes a Tevissen 2003; Holgersson 2013; Huitti a Hakanen 1996; Lee et al. 2006; Park et al. 2006; Söderlund et al. 2018; Yoon et al. 2001) poprípade dni (Baik et al. 2010; Stage et al. 2012).

Ekvibrácia z hľadiska výmeny lúžiaceho roztoku môže byť rozdelená na dve spôsoby prevedenia – 1. spôsob je založený na výmene lúžiaceho roztoku za čerstvý v určitom fixnom časovom intervale (typicky dochádza k výmene roztoku štyrikrát (Schmeide et al. 2014a; Descostes a Tevissen 2003; Holgersson 2013). V práci (Descostes a Tevissen 2003) stanovili, že pre daný systém argilit/syntetická voda pre dosiahnutie ekvibrácie sú dostatočné štyri výmeny. Druhý spôsob je založený na tom, že nedochádza k výmene lúžiaceho roztoku počas trvania ekvibrácie (Muuri et al. 2016; Schmeide et al. 2014b; Park et al. 2006). Odôvodnením tohto spôsobu ekvibrácie bolo nastolenie podobnej rovnováhy medzi pevnou a kvapalnou fázou ako to je v *in-situ* podmienkach (Muuri et al. 2015; Muuri et al. 2016; Yoon et al. 2001). Z pohľadu úpravy pH je možné rozdeliť ekvibráciu na dve spôsoby – 1. počas ekvibrácie dochádza k úprave pH na požadovanú hodnotu (Baik et al. 2010; Schmeide et al. 2014a; Schmeide et al. 2014b) a pri druhom spôsobe nedochádza počas dĺžky trvania ekvibrácie k nijakým úpravám (Descostes a Tevissen 2003; Holgersson 2013; Lehto et al. 2019; Torstenfelt et al. 1982).

V práci (Schmeide et al. 2014a; Schmeide et al. 2014b) porovnávali ekvibráciu s úpravou pH a bez a ukázalo sa, že na sorpciu U a Np to nemalo žiaden vplyv. Počas úpravy pH však dochádzalo k zníženiu obsahu uhličitanov čo môže teoreticky poukazovať na zvýšenie lúženia hornín alebo zníženie množstva uhličitanov roztoku čo môže ovplyvniť zloženie kvapalnej fázy a následne aj sorpciu sledovaných stopovačov (Schmeide et al. 2014b).

V prípade spôsobu štartu sorpčného experimentu bol buď stopovač pridaný priamo do suspenzie bez výmeny posledného lúžiaceho roztoku (Schmeide et al. 2014a; Schmeide et al. 2014b) alebo bolo určité množstvo lúžiacej fázy nahradené roztokom s požadovanou koncentráciou stopovača a neaktívneho nosiča (Holgersson 2013; Schmeide et al. 2014b). Ďalším spôsobom bolo po ekvibrácii danú horninu vysušiť a až následne použiť v sorpčnom experimente (Yoon et al. 2001). Ekvibráciou dochádza do určitej miery k zmene vlastností horniny (zmena množstva nasorbovaných iónov,

rozpúšťanie minerálov) čo sa môže prejaviť aj na sorpcii sledovaných stopovačov (pozri Obr. 2.3) (Descostes a Tevissen 2003; Holgersson 2013). V práci Holgersson (2013) sledovali vplyv ekvilibrácie granitu na jeho špecifický povrch a sorpciu európie. V prípade sorpcie sa ukazuje, že ekvilibrácia granitu pred sorpčným experimentom nemá výrazný vplyv na sorpciu Eu (rozdielne R_d v niektorých prípadoch sú skôr vysvetľované heterogénnosťou vzoriek). Pri tomto procese ale dochádza k zvýšeniu špecifického povrchu granitu pravdepodobne v dôsledku odstránenia elektrostaticky viazaných jemných častíc z povrchu väčších častíc počas procesu ekvilibrácie (pozri Obr. 2.3) (Holgersson 2013).



Obr. 2.3 R_d európie pre ekvilibrovaný a neekvilibrovaný granit (vľavo hore) a trend zmeny ŠP ekvilibrovaneho a pôvodného granitu (vpravo hore) (prevzaté z Holgersson (2013), upravené autorom), Zmena vodivosti a pH pri ekvilibrácii bentonitu (vľavo dole) a variabilita kumulatívneho látkového množstva iónov pri ekvilibrácii bentonitu (prevzaté z Rosendorf (2016), upravené autorom).

2.4 Retencia prvkov na povrchu minerálov

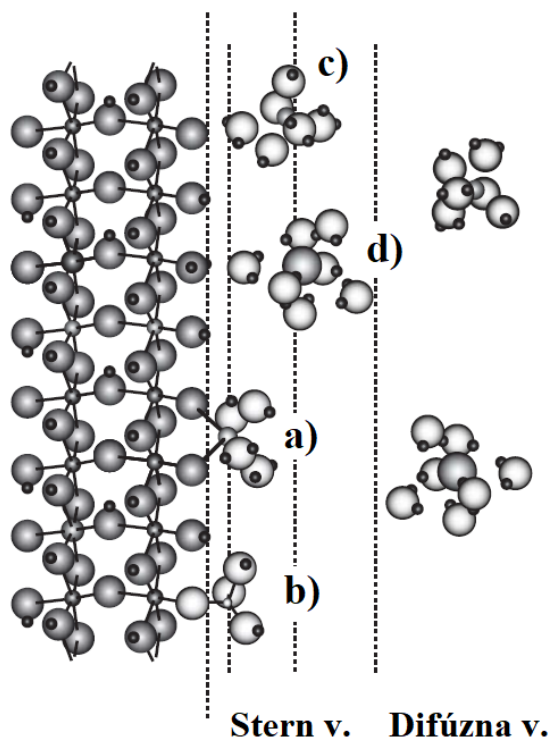
Každý minerál má určité štruktúrne usporiadanie, ktoré určuje mieru jeho interakcie s kvapalnou fázou a jej zložením (Sposito 2008). Minerály na svojom povrchu v dôsledku ich štruktúry vytvárajú dve typy náboja – permanentný, ktorý vzniká izomorfnou substitúciou katiónov v štruktúre minerálu (nazývaný tiež aj konštantný náboj povrchu, ktorý nie je možné ho modifikovať zmenou vlastností kvapalnej fázy) a náboj, ktorý je výsledkom adsorpcie potenciál určujúcich H^+ a OH^- iónov (pH závislý náboj alebo taktiež nazývaný konštantný potenciál povrchu) (Van Olphen 1977; Stumm and Morgan 1996; Essington 2004).

Izomorfná substitúcia teda spôsobuje vznik záporného náboja (výmena katiónu s menším nábojom nedokáže kompenzovať náboj naviazaných kyslíkov), ktorý je príčinou vzniku záchytného miesta v pseudo-hexagonálnej dutine tetraédrickej vrstvy (Essington 2004). Reaktivita dutiny závisí práve na distribúcií štruktúrneho náboja (Sposito 2008). Napríklad tento permanentný náboj je výrazne vysoký pre neexpandujúce vrstevnaté minerály v porovnaní s expandujúcimi, čo je spôsobené počtom a typom izomorfných substitúcií (Essington 2004).

Druhým typom náboja na mineráloch je pH závislý náboj, ktorý je spojený s prítomnosťou hydrolyzovateľných funkčných skupín (Bradbury a Baeyens 2011). Dôsledkom jeho existencie je to, že minerál nie je nekonečná štruktúra, pre ktorú platia Paulingove princípy ale na určitom mieste dochádza k jeho zlomu, kde kyslíky (O^{2-} pre Si a OH^- pre Al v závislosti na štruktúre) kompenzujú vznikajúci záporný náboj katiónmi z prítomného roztoku (Sposito 2008). Zväčša sú tieto funkčné skupiny kompenzované katiónom H^+ (Sposito 2008). Celkový náboj minerálu (vytváraný permanentným a pH závislým nábojom) vytvára na rozhraní s kvapalnou fázou elektrický potenciál, ktorý spôsobuje zmenu distribúcie iónov roztoku tak aby došlo k jeho kompenzácií, keďže navonok je minerál v danom systéme neutrálny (Smith 1999). Kompenzácia náboja minerálu prebieha záchytnom iónov na jeho povrchu a prítomnosťou iónov v difúznej vrstve (pozri Obr. 2.4). Z pohľadu modelu elektrickej dvojvrstvy, ktorá popisuje rozhranie medzi pevnou a kvapalnou fázou prebieha záchyt iónov v tzv. Stern vrstve (Bourg et al. 2017). Záchyt je buď špecifický alebo nešpecifický. Okrem toho zostávajúci nekompenzovaný náboj minerálu, keďže ten je navonok neutrálny je kompenzovaný iónmi z už spomínanej difúznej vrstvy (Sposito 2008). Existujú minerály, ktoré majú kombináciu permanentného a pH závislého náboja (vrstevnaté fylosilikáty) alebo existujú minerály, ktorých štruktúra

im dovoľuje vytvárať len pH závislý náboj, napríklad sa jedná o oxidy kovov (Essington 2004).

Minerál | Rozhranie PF/KF | Kvapalná fáza



Obr. 2.4 Rozhranie pevná/kvapalná fáza, na povrchu sú katióny viazané špecifickou väzbou bidentátne (a) a anióny monodendátne (b) v Stern vrstve, nešpecificky viazané katióny (c) a nešpecificky viazané anióny (d), katióny a anióny v difúznej vrstve (prevzaté z Essington (2004), upravené autorom).

Záchyt iónov sa uvádza zväčša pod pojmom sorpcia, ktorý definuje všetky procesy, pri ktorých sú látky zachytávané z roztoku existujúcou pevnou fázou pričom nedochádza vzniku nových pevných foriem (Curti 1997). Je potrebné uviesť, že okrem sorpcie je veľmi častým záchytným procesom aj zrážanie, resp. spoluzrážanie kedy ide o procesy záchytu iónov inkorporáciou do novovznikajúcej pevnej fázy alebo do nových vrstiev už existujúcich pevných fáz. Typickým príkladom minerálu, ktorý zachytáva ióny inkorporáciou a spoluzrážaním je kalcit (Curti 1997). Napríklad tento spôsob záchytu iónov sa predpokladá, že bude v dlhšom časovom horizonte dominovať pri záchyte niklu kalcitom (Lakshtanov a Stipp 2007).

Na základe povahy sorpčných miest a sorbovaného iónu je možné rozdeliť sorpciu na špecifickú a nešpecifickú (Sposito 2008). Špecifická sorpcia si vyžaduje tvorbu iónových alebo kovalentných väzieb, pričom z podstaty chemických väzieb vyplýva, že táto sorpcia bude výrazne závislá na elektrónovej konfigurácii povrchových skupín a sorbovaného iónu (Strawn 2021).

Iónová väzba vzniká skôr pri sorpcii v dutinách tetraédrických vrstiev s permanentným nábojom a kovalentná väzba vzniká medzi povrchovou skupinou (SiOH alebo AlOH) a sorbovanou látkou (Strawn 2021). Keďže ide o sorpciu prostredníctvom chemickej väzby, sorbovaný ión stráca počas sorpcie časť solvatačného obalu v mieste sorpcie na povrchovú skupinu minerálu (táto špecifická sorpcia sa zvyčajne označuje ako *inner-sphere* komplexy) (pozri Obr. 2.4). Prostredníctvom špecifického záchytu na funkčných skupinách na hranách štruktúrnych vrstiev dochádza k záchytu predovšetkým kovových iónov, ktoré majú tendenciu vytvárať kovalentné väzby.

Sorpcia kovových katiónov prebieha špecificky aj nešpecificky. To sa napríklad potvrdzuje pri sorpcii dvojmocných kovov na smektit (Bourg a Sposito 2011) alebo na muskovit (Lee et al. 2010) kde pri vysokej koncentrácii a nízkom pH dochádza k nešpecifickej sorpcii kovových iónov konštantným náboj povrchu. Zároveň pre tieto katióny platí, že ich sorpčná afinita na konštantný potenciál povrchu rastie s predpokladom tvorby špecifickej väzby (Sposito 2008). Táto afinita rastie s iónovým polomerom, pretože so zväčšujúcim sa polomerom dochádza k tvorbe nižšieho elektrického poľa iónu a tým stráca jednoduchšie solvatačnú vrstvu. Taktiež väčší polomer spôsobuje, že prvky majú labilnejšiu elektrónovú konfiguráciu a väčšiu tendenciu pre polarizáciu v elektrickom poli nabitého povrchu funkčných skupín (Essington 2004). Táto polarizácia je nevyhnutná pre narušenie elektrónovej konfigurácie a tvorbe kovalentných väzieb. To sa napríklad ukazuje pri sorpcii cézia na sludy, ktoré ako ión s veľkým iónovým polomerom ľahko stráca solvatačný obal a sorbuje sa špecifickou sorpciou na vysokoafinitné miesta (Okumura et al. 2018). Pre dvojmocné katióny prechodných kovov však okrem iónového polomeru hraje dôležitú úlohu aj elektrónová konfigurácia. Pri sorpcii kovových iónov na konštantný potenciál povrchu dochádza pri fixnej koncentrácii kovového iónu k zvýšeniu sorpcie s pH (Essington 2004). Zvýšenie sorpcie týchto kovových iónov súvisí s deprotonizáciou povrchových funkčných skupín daného minerálu a hydrolyzou daného prvku (Sposito 2008). Sorpciu iónov môžu do veľkej miery ovplyvňovať ligandy nachádzajúce sa v danom roztoku, vytvárajúc komplexy s týmito iónmi. To je pozorované napríklad pri sorpcii ortuti, kde na základe rozdielnych ligandov sa menila jeho sorpcia na gibbsit (Sarkar et al. 1999).

Druhým spôsobom sorpcie iónov na povrch minerálov je tzv. nešpecifická sorpcia. Pri tejto sorpcii dochádza k elektrostatickej interakcii sorbovaného iónu a povrchu minerálu, ktorá sa riadi Coulombovským zákonom. Táto sorpcia nie je závislá na elektrónovej konfigurácii sorbovaného iónu (Essington 2004). Ľahko vymeniteľné ióny

sú tie, ktoré môžu byť vymenené elektrolytom. Proces pri ktorom k tomu dochádza sa nazýva iónová výmena a výmenné ióny sú plne solvatované (Sposito 2008). Tento proces zahŕňa teda ióny viazané na povrchu nešpecificky (tvorba *outher-sphere* komplexov alebo aj ióny prítomné v difúznej vrstve). Iónovú výmenu popisuje nasledujúca reakcia (Missana a García-Gutiérrez 2007):



Kde X je povrch minerálu, A a B sú výmenné ióny, z_A a z_B sú náboje výmenných iónov. Kationové výmenné reakcie dodržiavajú tzv. zákon hmotnej akcie a na chemické zmeny systému reagujú podľa Le Châtelierovho princípu (Sposito 2008). To znamená, že v prípade ak sa dve výmenné ióny nachádzajú v systéme v rovnakých koncentráciách tak zachytávať sa bude viac ten, ktorý má vyššiu valenciu (tzv. valenčný efekt riedenia) (napr. Ca^{2+} sa bude zachytávať viac než Na^+). Avšak ak sa zmení tento systém (napr. Na^+ bude vo väčšom množstve), dôjde k výmene iónu, ktorý danú zmenu vyvolal podľa Le Châtelierovho princípu (Sposito 2008). Kationovú výmenu je možné vyjadriť selektívnym koeficientom K_{sel} . Selektívny koeficient je definovaný:

$${}^B_A K_{sel} = \frac{(N_B)^{z_A} \cdot (a_A)^{z_B}}{(N_A)^{z_B} \cdot (a_B)^{z_A}} \quad (2.5)$$

kde a sú aktivity kationov kvapalnej fázy a N sú ekvivalentné zastúpenie kationu na výmennom mieste. Ak je známy distribučný koeficient K_d a kationová výmenná kapacita CEC (*cation exchange capacity*) môžeme ho vyjadriť ako ((Missana a García-Gutiérrez 2007):

$${}^B_A K_{sel} = \left(\frac{K_d \cdot z_B}{CEC} \right)^{z_A} \frac{(\gamma_A)^{z_B}}{(\gamma_B)^{z_A}} A^{z_B} \quad (2.6)$$

kde γ sú aktivné koeficienty kationov. Ak je K_{sel} väčšie než 1, tak je preferovaným kationom A pred B ak je menšie ako 1 tak je preferovaným kationom B (Missana a García-Gutiérrez 2007). Keďže tento proces záchytu sa riadi Coulombovským zákonom, dôležitými vlastnosťami iónov sú valencia a efektívna veľkosť. Čím má ión vyššiu valenciu tým vytvára väčšiu elektrostatickú interakciu s povrchom. Zmenšením polomeru hydratovaného iónu sa zvýši elektrická príťažlivosť a tým aj afinita povrchu pre daný ión (Essington 2004). Platí, že všetky ióny, ktoré sú zachytávané iónovou výmenou môžu byť zachytávané aj špecifickou sorpciou (príkladom je sorpcia NH_4^+ alebo sorpcia Cs^+) (Söderlund 2016).

2.5 Vybrané stopovače

Ako už bolo spomenuté v úvode vybranými rádionuklidmi na základe ich relevantnosti z pohľadu bezpečnosti HÚ, ich chemických a adsorpčných vlastností boli rádionuklid nikel ^{63}Ni a ako referenčný rádionuklid bolo zvolené cézium ^{134}Cs . Preto nasledujúce kapitoly sú zamerané práve na tieto kritické rádionuklidy a predovšetkým na ich záchytné vlastnosti na mineráloch a horninách.

2.5.1 Cézium

Najdôležitejšími izotopmi cézia z pohľadu bezpečnosti HÚ sú jeho rádioizotopy, patriace do súboru fragmentov vznikajúcich pri štiepení ^{235}U , izotop ^{137}Cs ($T_{1/2} = (1,099 \pm 0,004) \cdot 10^4$ dní (Woods a Collins 2004) a ^{135}Cs ($T_{1/2} = 2,3 \cdot 10^6$ rokov) (MacDonald et al. 2016).

Cézium je veľmi slabá Lewisova kyselina preto má veľmi nízku tendenciu interagovať s organickými a anorganickými ligandmi, v dôsledku čoho sa vo vodných roztokoch vyskytuje prevažne vo forme jednomocného katiónu Cs^+ (Siegel a Bryan 2014). Jeho náboj je nezávislý na redoxných podmienkach a pH preto jeho interakcia s pevnou fázou nie je ovplyvnená jeho chemizmom (Fuller et al. 2014). Pri interakcii cézia s pevnou fázou sa sorbuje na sorpčné miesta permanentného náboja daného minerálu v mieste hexagonálnej dutiny tetraédrov (Muuri et al. 2016). Miera sorpcie cézia pri jeho vysokej koncentrácií priamo súvisí s CEC a ŠP (Yu a Nerentnieks 1997; Hakanen et al. 2014; Muuri et al. 2016). Muuri et al. (2016) popisuje zvyšujúcu sa sorpciu cézia s rastúcim ŠP minerálov, kde najnižšiu sorpciu sledovali pre kremeň s najmenšou hodnotou ŠP a najvyššiu sorpciu cézia pre biotit s najvyššou hodnotou ŠP. To ukazuje na to, že najdôležitejšími minerálmi spôsobujúcimi záchyt Cs sú sľudové (biotit, muskovit a iné) a ílové minerály (illit, kaolinit, montmorillonit) (majúce vysoké hodnoty CEC a ŠP) (Kyllönen et al. 2014; Torstenfelt et al. 1982; Hakanen et al. 2014). Avšak závislosť CEC respektíve ŠP tak ako to popisuje Muuri et al. (2016), že ide o priamu závislosť a so zvyšujúcimi sa hodnotami CEC, ŠP sa zvyšuje aj sorpcia cézia platí len pri vysokých koncentráciách cézia. Táto závislosť neplatí ak je koncentrácia nízka a daný minerál obsahuje dostatočné množstvo vysoko afinitných miest. To popisuje (Cornell 1993; Ohnuki a Kozai 2013) kde sorpcia cézia pri nízkej koncentrácií ($C \sim 10^{-9}$ mol/l) bola vyššia pre illit (vyšší počet vysokoafinitných sorpčných miest) v porovnaní s montmorillonitom, ktorý má vyššie CEC a ŠP ale nižší počet týchto vysokoafinitných miest. Minerály s vrstevnatou štruktúrou sú považované za tie s najväčšou sorpčnou kapacitou pre cézium (Fuller et al. 2014). Céziom je s vysokou mierou zachytávaný na miestach, ktoré vznikajú

pri expandovaní nehydratovaných medzivrstiev týchto minerálov tzv. *FES* miesta (napríklad biotit, illit) (Kitayama et al. 2019). Sorpcia cézia bola pozorovaná na viacerých horninách (napríklad granodiorite (Muuri et al. 2016; Baik et al. 2010), granite (Vlasova et al. 2017; Torstenfelt et al. 1982) a aj na minoritných mineráloch týchto hornín (sľuda, biotit atď.), kde sorpcia cézia bola výrazne vyššia práve na minoritné minerály s vysokými sorpčnými kapacitami (Torstenfelt et al. 1982; Lehto et al. 2019).

2.5.2 Nikel

Nikel patrí medzi prvky, ktorých rádionuklidy patria k kritickým z pohľadu bezpečnosti HÚ. Ide o aktivačné produkty záchytu neutrónov, rádionuklid ^{63}Ni s polčasom $T_{1/2} = 101,2 \pm 1,5$ rokov (Collé et al. 2008) a ^{59}Ni s polčasom $T_{1/2} = (76 \pm 5) 10^3$ rokov (Wallner et al. 2010).

V dôsledku elektrónovej konfigurácie sa nikel v iónovej forme vyskytuje v podobe dvojmocného katiónu Ni^{2+} . Nikel sa radí medzi Lewisove kyseliny a preto je schopný vytvárať komplexy s viacerými ligandmi (medzi najčastejšie patria uhličitaný, sírany, hydroxidy) (Yu a Nerentnieks 1997). Preto na jeho zastúpenie výrazne vplyva pH roztoku, v ktorom sa nachádza. Pri nižšom pH bude nikel prítomný vo forme hydratovaného katiónu $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (Uren 1992). So zvyšujúcim sa pH sa zvyšuje aktivita prítomných ligandov v roztoku, čo je dôsledkom rastúcej tvorby komplexov s niklom (hydroxidové, uhličitanové komplexy, komplexy s organickými ligandmi atď.) (Yu a Nerentnieks 1997). V prípade vysokého obsahu uhličitanov v roztoku má v alkalickej oblasti pH nikel tendenciu vytvárať uhličitanové a hydroxidové komplexy (Ramachandran a D'Souza 2013).

Vo väčšine prác zaoberajúcich sa sorpciou niklu sa poukazuje na to, že je výrazne závislá na pH. Táto závislosť bola potvrdená napríklad u sorpcie na granit (Hakanen et al. 2014), illit (Gu a Evans 2007; Bradbury a Baeyens 2009; Echeverría et al. 2002), chlorit (Gustafsson et al. 2004; Zazzi 2009; Zazzi et al. 2012). V prostredí kyslého pH prevláda nešpecifická sorpcia niklu iónovou výmenou na permanentnom náboji daného minerálu (Bradbury a Baeyens 1995). V prostredí neutrálneho a alkalického pH sa sorpcia zvyšuje, čo je dôsledkom deprotonizácie funkčných skupín pri zvýšenom pH tzv. povrchovou komplexáciou (špecifická sorpcia na daný materiál) (Bradbury a Baeyens 1995; Sposito 2008). Následne pri zvýšenom pH môže dochádzať aj k tvorbe povrchových hydroxidových komplexov, povrchových Ni-Al dvojvrstvových hydroxidov) (tzv. *Ni-Al double layered hydroxides*) (LDHs) a Ni fylosilikátov (Zhao et al. 2017). To sa potvrdzuje pri desorpčných experimentoch kde

desorpcia niklu je nižšia než v oblasti kyslého pH a zároveň sa znižuje s časom práve v dôsledku tvorby týchto fáz (Plante et al. 2010). Ich prítomnosť bola sledovaná pri experimentoch na illit (Elzinga a Sparks 2001), Al modifikovaný montmorillonit (Nachtegaal et al. 2005), pyrofylit (Scheidegger et al. 1996; Scheckel et al. 2000), gibbsit (Scheckel et al. 2000), mordenit (Yang et al. 2011).

V práci Baik et al. (2010) sledovali sorpciu viacerých rádionuklidov na kórejskom granodiorite a puklinových výplniach danej horniny v kontakte so syntetickou vodou. Ukazuje sa, že nikel pri pH ~ 8 je menej sa sorbujúcim prvkom ako Am a porovnateľne sa sorbujúcim Cs. Sorpcia niklu bola výrazne vyššia na puklinové výplne a to z dôvodu ich vysokého obsahu ílových minerálov v porovnaní s granodioritom (pri pH ~ 8 dochádza k 10 násobne vyššej sorpcii niklu v porovnaní s Cs). Podobne v práci Holgersson (2009) bola sledovaná sorpcia Ni na švédskych minerálnych vzorkách v syntetickej a prirodzenej podzemnej vode. Tri minerálne vzorky boli tvorené prevažne kremeňom, plagioklasom a K-živcom. U všetkých týchto vzorkách sa ukazuje, že sorpcia niklu je vyššia v prítomnosti syntetickej vody s vyšším pH v porovnaní s nižším pH prírodnej vody. Najväčšia hodnota R_d pripadá pre vzorku s najvyšším obsahom kremeňa, plagioklasu a K živcom. Plagioklas ako jeden z hlavných sorpčných minerálov pre sorpciu Ni určili v práci Plante et al. (2010) vo vzorkách kanadskej banskej odpadovej horniny, kde SE a metódou sekvenčnej extrakcie zistili, že nikel sa sorbuje predovšetkým na sorpčných miestach plagioklasu a ilmenitu. V práci Hakanen et al. (2014), kde stanovovali K_d sa ukazuje, že na sorpciu niklu má malý vplyv ŠP, keďže rula s vysokým obsahom sľudy má takmer 4 krát väčší špecifický povrch než granodiorit, avšak sorpcia Ni na tieto vzorky bola porovnateľná. Ebong (2011) pozoroval výraznú sorpciu Ni na sľudu, kde zistil že hodnoty R_d sú až 60krát vyššie než pre plagioklas a kremeň.

Miera sorpcie stopovačov je ovplyvnená aj prítomnosťou konkurenčných iónov. Bradbury a Baeyens (2011) zistili, že ión Fe dokáže redukovať K_d niklu pri jeho sorpcii na íl (tzv. *Opalinus clay*) až o polovicu. V práci (Pfungsten et al. 2011) sledovali konkurenciu Fe na sorpciu Ni na bentonit MX-80. Zistili, že Fe dokáže efektívne konkurovať Ni pri jeho sorpcii na vysokoafinitné miesta. V Bradbury a Baeyens (2005) sledovali, že Cd a Eu sú výraznými konkurujúcimi kationmi v ich nadbytku v kvapalnej fáze pri sorpcii Ni na Na-montmorillonit. Vápenaté a sodné ióny sú výraznými konkurenčnými kationmi pre sorpciu niklu v oblasti pH kde dochádza k nešpecifickej sorpcii (Bradbury a Baeyens 1995). V práci (Baeyens et al. 2014) stanovovali hodnoty R_d niklu pre rôzne horninové vzorky s rôznym obsahom ílov a kalcitu. U vzoriek s vysokým

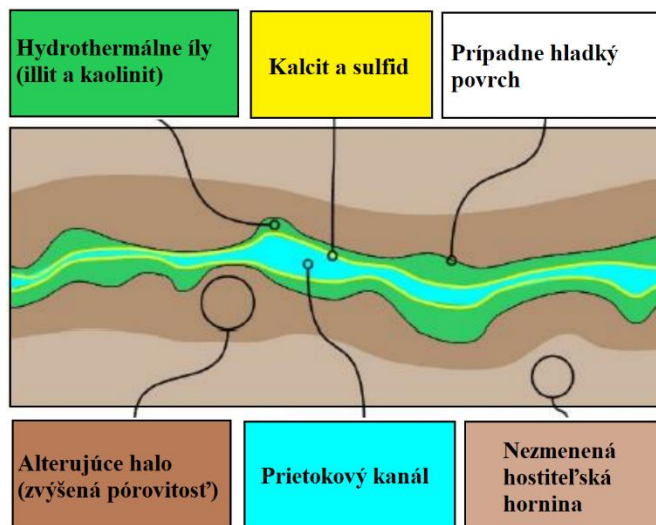
obsahom kalcitu a minimálnym obsahom ílov bola pozorovaná, nízka sorpcia niklu. Zo štúdia sorpcie Ni a Co pri koncentrácií stopovačov 10^{-8} mol/l na syntetický kalcit v NaHCO_3 pri pH 8,3 získali hodnoty R_d 10 ml/g pre nikel a 40 ml/g pre Co (Zachara et al. 1991). Podobne nízku hodnotu pre nikel zistili aj v práci (Alvarez 2019) ~ 10 ml/g v NaCl. Ešte nižšiu hodnotu 6 ml/g bola stanovená v NaCl pri pH 7,2 a koncentrácií Ni 10^{-7} mol/l. Podobne ako u ostatných minerálov a hornín tak aj u kalcitu, je sorpcia niklu závislá na pH (Alvarez 2019; Belova et al. 2014; Lamana 2010). Zachara et al. (1991) to prisudzuje znižujúcej sa koncentrácií H^+ a Ca^{2+} iónov, ktoré patria k hlavným konkurenčným iónom pri sorpcii niklu na kalcit. Ďalším z dôvodov je zmena náboja povrchu kalcitu, ktorý je nad hodnotou pH ~ 8 záporne nabitý (Belova et al. 2014; Pokrovsky et al. 2002). Sorpcia niklu na kalcit prebieha prostredníctvom výmenných reakcií na povrchu kalcitu (Belova et al. 2014). Pri vyššom pH a dobe kontaktu sa zväčšuje inertnosť jeho záchytu voči desorpcii čo je spôsobené jeho dehydratáciou na povrchu a následným spoluzrážaním kalcitu (Hoffman a Stipp 2001). To potvrdzujú aj práce (Lamana 2010; Lakshtanov a Stipp 2007) kde sa ukazuje, že vďaka jeho inkorporácií do kalcitu dochádza len k minimálnej desorpcii niklu.

2.6 Mineralógia a vlastnosti hornín

Horninové prostredie konceptu českého HÚ bude prevažne tvorené granitoidnými horninami. Tie sú zväčša tvorené kremeňom, K-živcom, sodno-vápenatým živcom (tzv. plagioklasom) a minerálmi sľúd, poprípade ďalšími minoritnými minerálmi (Havlová et al. 2016). Keďže hostiteľská bariéra nie je izolovaná od okolitého prostredia pôsobia na ňu fyzikálne procesy, ktoré môžu viesť k tvorbe puklín čo poskytuje prostredie pre transport podzemných vôd a to vyúsťuje následne do tvorby sekundárnych minerálov (vznikajú pri kontakte podzemnej vody s horninou ako produkt zvetrávania/alterácie alebo zrážania/kryštalizácie) (Gondolli et al. 2013). Puklinové výplne sú zväčša tvorené stabilnými minerálmi za nízkych teplôt ako íly, zeolity. Okrem toho môžu byť súčasťou týchto puklín aj minerály stabilné za vyšších teplôt, napríklad sľudy, druhá generácia kremeňa apod. (Gondolli et al. 2013). Prostredie horninových puklín predstavuje miesto, zabezpečujúce prúdenie podzemnej vody a tým vytvára potenciálne nebezpečenstvo pre únik rádioaktívnych látok do prostredia, ale zároveň je to miesto obsahujúce minerály, s vysokou sorpčnou kapacitou (Andersson et al. 1983) (pozri Obr. 2.5).

Jedným z vlastností minerálov vyplývajúci z jeho štruktúry, u ktorého sa vo veľkej miere začala sledovať jeho závislosť na retencii látok daným minerálom je jeho povrch. Vo väčšine prípadov sa veľkosť povrchu kvantifikuje ako špecifický povrch, tj. povrch

vztiahnutý na hmotnosť vzorky. Ten je možné stanoviť metódou BET izotermy, kde plyn je adsorbovaný na povrch fyzikálnou sorpciou (André et al. 2008).



Obr. 2.5 Zovšeobecnený konceptuálny model pukliny pre lokalitu Olkiluoto, Fínsko (prevzaté z (Posiva Oy 2012), upravené autorom).

Minerály, ktoré sú súčasťou granitických hornín je možné na základe ich štruktúry rozdeliť do troch skupín – tektosilikáty (reprezentantmi tejto skupiny sú napríklad kremeň, plagioklas, K-živce), fyllosilikáty (typickými predstaviteľmi sú ílové minerály, sľudy), oxidy železa (napríklad hematit) a inosilikáty (typický predstaviteľ je dvojreťazový amfibol) (Essington 2004).

Kremeň patrí k jedným z najviac zastúpených minerálov v granitických horninách (Gondolli et al. 2013). Kremeň sa z pohľadu sorpcie prvkov javí ako prakticky inertný minerál (Gondolli et al. 2013). Je to spôsobené jeho stabilnou štruktúrou, tvoriacou 3D sieť tetraédrov, kde každý kyslík je zdieľaný medzi susednými tetraédrami (Li et al. 2019). Preto jeho špecifický povrch je najmenší zo sledovaných minerálov vytvárajúcich granitické horniny (väčšinou 3-4 krát menší povrch než pre plagioklas a až 20 krát menej než u biotitu (Muuri et al. 2016)). Sledovaná sorpcia Cs, Ba a Sr na kremeň bola veľmi malá pre všetky sledované koncentrácie (Cornell 1993; Muuri 2015; Muuri et al. 2016)). Podobne sa ukazuje nízka sorpcia aj pre divalentné katióny prechodných kovových prvkov ako napríklad kadmium (Hayes et al. 2008). Nízka sorpcia je pozorovaná aj pre prvky s vysokým nábojom ako tórium, selén (Ida et al. 2016; Li et al. 2019).

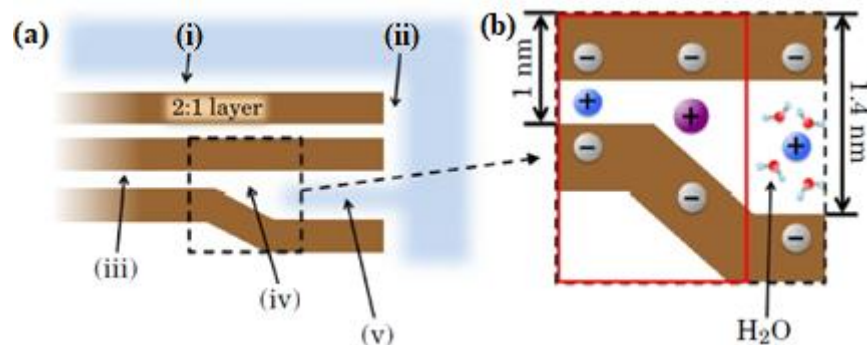
Ďalšími minerálmi, ktorý sa v granitických horninách vyskytuje vo väčšom množstve sú živce (napríklad Grimsel granodiorit (Muuri et al. 2016)). Ide o trojklonné hlinitokremičitany patriace do skupiny tektonitov s chemickým zápisom $K(Na, Ca)AlSi_3O_8$ (Na, Ca – plagioklasy). Živce majú podobnú štruktúru s kremeňom ale rozdiel je v tom, že

živce podliehajú izomorfným substitúciám Si tetraédrov za Al a tento vznikajúci náboj je kompenzovaný jednomocnými alebo dvojmocnými kationmi na povrchu (Sposito 2008). Sorpcia na živce prebieha na povrchových deprotonovaných miestach Al-OH a Si-OH alebo výmenou za ióny kompenzujúce náboj vznikajúci izomorfnou substitúciou (Söderlund et al. 2015b). V porovnaní s vrstevnatými fylosilikátmi majú nižšie hodnoty špecifického povrchu (zväčša 10násobne nižší špecifický povrch) (Muuri et al. 2015). Plagioklas sa považuje spolu s biotitom za hlavný sorpčný minerál v granite aj pre cézium (Muuri et al. 2016). Podobné výsledky prezentovali aj v práci (Söderlund et al. 2015a) pri sorpcii cézia na Olkiluoto horninové vzorky. Zvýšenú sorpciu cézia na plagioklas pripisovali deprotonáciám povrchových skupín (Si-O⁻ a Al-O⁻) kde cézium kompenzuje tento vznikajúci záporný náboj alebo výmene s Na/Ca iónmi (Söderlund et al. 2015b).

Ďalším významne zastúpenou skupinou minerálov je skupina amfibolu (napríklad vysoká prítomnosť amfibolu je pozorovaná v granitických vzorkách odoberaných z potenciálnych lokalít pre umiestnenie HÚ v ČR (Havlová et al. 2019)). Tá patrí do skupiny inosilikátov, ktoré sa vyznačujú reťazovou štruktúrou SiO₄ tetraédrov, spojenými bazálnymi atómami kyslíka (Essington 2004). Zástupcom skupiny amfibolu je rohovec (tzv. *hornbelde*) s sumárnym vzorcom [NaCa₂Mg₅Fe₂²⁺(AlSi₇)O₂₂(OH)] (Essington 2004). Reaktivita amfibolov vyplýva, z ich štruktúry, kde tetraédre zdieľajú dve alebo tri atómy kyslíka. V práci Söderlund et al. (2015a) sledovali sorpciu nióbu na viaceré minerály, kde najviac sorbujúcim minerálom bol práve rohovec. Dokonca sorpcia na rohovec bola vyššia než na vrstevnaté fylosilikáty (biotit, muskovit, kaolinit) aj keď ich ŠP bol výrazne vyšší. V prípade sorpcie cézia bolo zistené v práci Söderlund et al. (2015b), že sorpcia cézia na rohovec bola nízka, na úrovni K-živca.

Ďalšími minerálmi prítomné v prírodnej bariére HÚ sú vrstevnaté fylosilikáty (patria sem predovšetkým sľudy a chlority). Jedným z vrstevnatých fylosilikátov, ktorý sa najčastejšie vyskytuje v granitických horninách zväčša v minoritných obsahoch je sľudový minerál biotit (Muuri et al. 2016). Biotit patrí k fylosilikátom, ktorých izomorfná substitúcia je výhradne v tetraédrickej vrstve a permanentný náboj v medzivrstvách je kompenzovaný dehydratovaným kationom draslíka (Kitayama et al. 2019). U biotitu a aj u ďalších neexpandovateľných fylosilikátov (illit, muskovit) dochádza k vzniku špecifických miest v medzivrstvách, pri procese chemického zvetrávania (tzv. *FES* miesta) (pozri Obr. 2.6) (Mukai et al. 2018). Tieto miesta sú vysokoafinitné pre ióny s nízkymi hydratačnými energiami (Cs⁺, K⁺, NH₄⁺) (Mukai et al. 2018). Okrem toho obsahuje aj menej afinitné miesta tvorené predovšetkým permanentným nábojom (planárne miesta)

a pH závislé sorpčné miesta. Vysoký záchyt na biotite bol sledovaný pre prvky ako cézium; stroncium, nikel, európium, urán, bárium, niób, plutónium, selén, rádium (Ames et al. 1983; Furuya et al. 1997; Idemitsu et al. 1995; Li et al. 2019; Muuri et al. 2015; Olin et al. 2009; Söderlund et al. 2016; Torstenfelt et al. 1982). Sorpcia na biotit pre Cs v práci (Muuri et al. 2016) bola výrazne vyššia než v porovnaní s inými minerálmi a granitom. Vysoká sorpcia niklu a európie bola sledovaná na sľudu v práci Ebong (2011).



Obr. 2.6 Sorpčné miesta neexpandovateľných fylosilikátov (a) ((i) bazálne miesta, (ii) sorpčné miesta na hranách vrstiev, (iii) medzivrstvové miesta, (iv) FES miesta, (v) hydratované medzivrstvové miesta); štruktúra FES sorpčného miesta (b) (prevzaté z Okumura et al. (2013), upravené autorom).

V puklinových výplniach horninových matric sa môžu vyskytovať aj uhličitanové minerály, predovšetkým kalcit (Curti 1997). Jeho dôležitosť v prostredí HÚ sa spája s prítomnosťou cementových komponentov, ktoré s časom degradujú čím dochádza k uvoľňovaniu veľkého množstva vápenatých iónov, ktoré spolu s uhličitanovými aniónmi v podzemných vodách iniciujú tvorbu kalcitu (Fernandes et al. 2008). Sorpčný povrch kalcitu je na rozhraní kalcit/voda tvorený hydrolyzovanými skupinami $-CaOH$ a $-CO_3H$ kde dochádza k sorpcii iónov z kvapalnej fáze (Stipp a Hochella 1991). Preto sorpcia na kalcit je ovplyvnená predovšetkým pH (čo ovplyvňuje povrchové skupiny $-CaOH$ $-CO_3H$ kalcitu a koncentráciu Ca^{2+} v roztoku) (Alvarez 2019). V práci Bradbury et al. (2010) zosumarizovali hodnoty R_d viacerých prvkov z rôznych prác práve pri sorpcii na kalcit. Najväčšie hodnoty R_d dosahovali Am, Th, Cd a Eu, ktoré majú podobný iónový polomer s vápnikom a vysokú valenciu. Najnižšie hodnoty dosahovali ióny s najmenším iónovým polomerom, Ni a Se.

3. Experimentálna časť

3.1 Prístroje a pomôcky

- analytické váhy GH-252, A&D Company Ltd., AUS
- analytické váhy Precisa 240A, Precisa, CHE
- atómový absorpčný spektrometer SavantAA (AAS), GBC Scientific Equipment, USA
- centrifúga MPW 352, MPW Med.Instruments, POL
- centrifúga 5415 D, Eppendorf AG, DEU
- dávkovač FORTUNA POLYFIX 10ml, Poulten & Graf Ltd., GBR
- gama spektrometer Wizard²® 2480, Perkin Elmer Inc., USA
- kapilárna elektroforéza (CE) Agilent 7100, Agilent Technologies, DEU
- kvapalinový scintilačný spektrometer Hidex 300 SL, Hidex Oy, FIN
- navažovacia lyžica Fisherbrand 3475, ThermoFisher Scientific, USA
- papieriky pH Tritest pH 1-11, Macherey – Nagel GmbH & Co., DEU
- pipety automatické nastaviteľné Finnpipette® F1 a Finnpipette® F2, ThermoFisher Scientific, USA
- pH meter Titralab® Titration Manager TIM 800 s pH elektródou THETA '90 Typ: HC 153-FES, Radiometer-analytical Copenhagen, DEN
- rukavicový box Jacomex GP s 100 % argónovou atmosférou (obsahO₂ ~ do 10 ppm), Jacomex, FRA
- sito nerezové s veľkosťou otvorov 0,125 mm (norma ISO 3310-1), PRECISELEKT s.r.o, CZE
- systém na tvorbu ultračistej vody Milli-Q® – Milli-Q® Direct, Merck KGaA, DEU
- trepačka Multi-Shaker PSU 20, Biosan, USA
- trepačka IKA HS 260, IKA®-Werke GmbH & Co., DEU

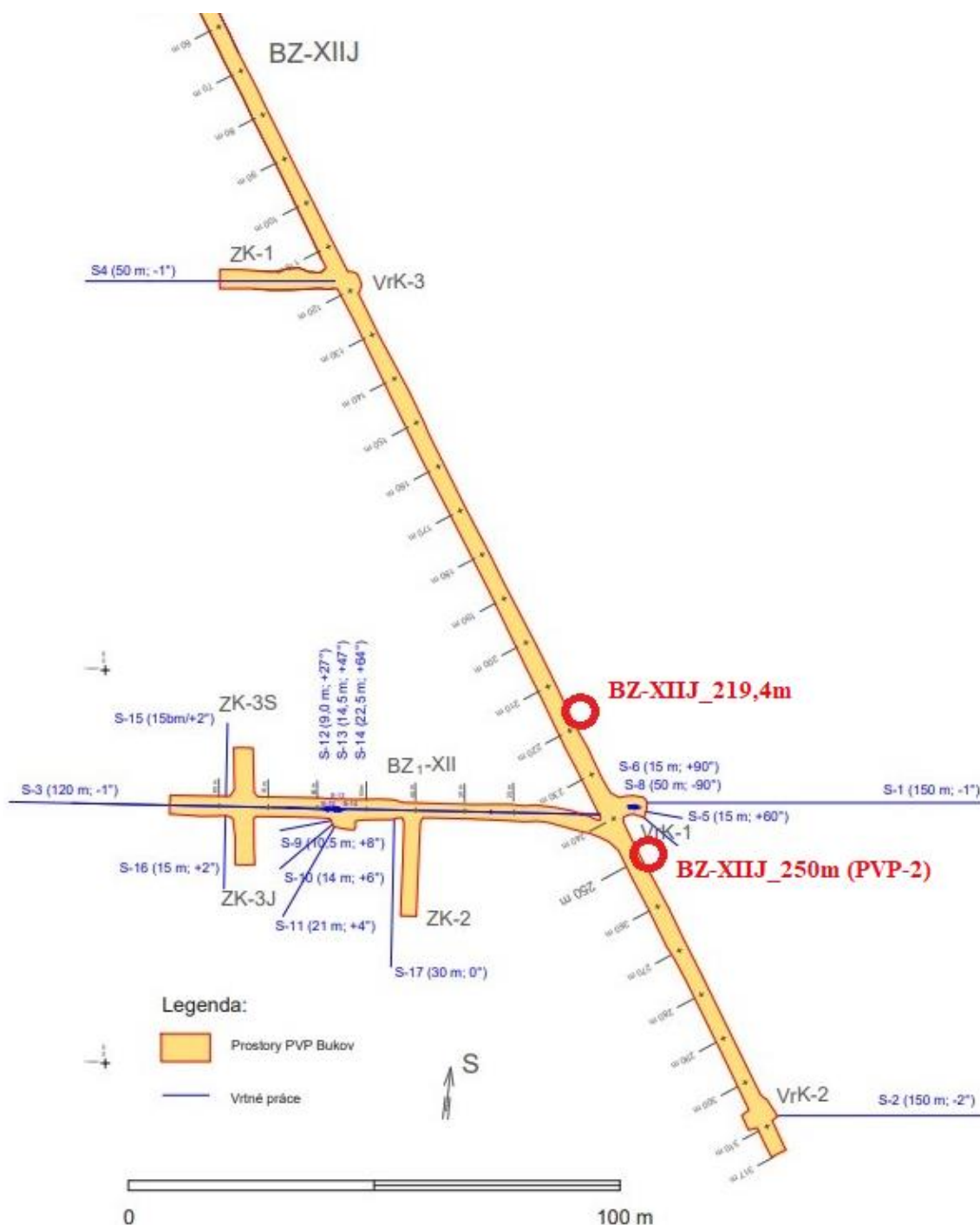
3.2 Použité chemikálie

- chlorid cézny (p.a. Penta s.r.o, CZE), $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l roztoky
- chlorid draselný (p.a. Penta s.r.o, CZE), 2 g/l roztok K⁺ pre meranie na AAS
- chlorid nikelnatý hexahydrát (p.a. Penta s.r.o, CZE), $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l roztoky
- chlorid vápenatý bezvodý (p.a. Penta s.r.o, CZE), 0,00166 a 0,033 mol/l roztok

- kalibračné štandardy na AAS (p.a. Fluka Analytical, Sigma-Aldrich, DEU), Na, K, Ca a Mg
- kalibračné pufre ROTI® Calipure, Carl Roth GmbH & Co., DEU, meranie na pH metre
- kyselina dusičná (p.a. Penta s.r.o, CZE), 2% roztok pre meranie na AAS
- ultračistá voda Milli-Q®, pre meranie na kap. elektroforéze
- zásobný roztok $^{134}\text{CsCl}$ v destilovanej vode s mernou aktivitou $A(13.7.2015) = 9,40 \pm 0,35 \text{ MBq/g}$, dodané LACOMED, spol s.r.o., CZE
- zásobný roztok $^{63}\text{NiCl}_2$ s NiCl_2 (0,020 g/l) a HCl (3 g/l) s mernou aktivitou $A(25.11.2019) = 531,8 \pm 6,4 \text{ kBq/g}$, dodané Českým metrologickým inštitútom, CZE
- scintilačný koktejl Rotiszint® Eco Plus, Carl Roth GmbH & Co., DEU

3.3 Pevné fázy (PF)

Z podzemného výskumného úložiska Bukov (<https://www.pvpbukov.cz/>), ktoré slúži ako testovacia lokalita pre získanie dát o chovaní horninového prostredia v predpokladanej hĺbke budúceho hlbinného úložiska boli získané vzorky z dvoch odberných miest na prístupovej chodbe – prekopu BZ-XIII (pozri Obr. 3.1). Vzorky boli nadržované na rôzne frakcie, pre experimenty bola zvolená len zrnitosť frakcie 0,63-0,125 mm. Vzorky boli v externých laboratóriách ocharakterizované na obsah minerálnych fáz (prášková rtg difrakcia – Česká geologická spoločnosť), a na špecifický povrch (BET analýza špecifického povrchu – Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe).



Obr. 3.1 Schematický náčrt časti PVP Bukov s vyznačenými miestami odberu horninových vzoriek na prístupovej chodbe BZ-XIIJ (prevzaté z Bukovská et al. (2017), upravené autorom).

Vzorka PVP-2

Horninová vzorka PVP-2 bola pripravená z vrtného jadra odobraného z odberového miesta BZ-XIIJ_250 m. Z geologického hľadiska sa jedná o migmatizovanú rulu. Vzorka bola použitá na štúdium vplyvu parametrov sorpčného experimentu na hodnoty sorpčných koeficientov (R_d a K_d). Na Obr. 3.2 je vyobrazená finálna podoba vzorky PVP-2, pripravená na použitie v experimentoch.



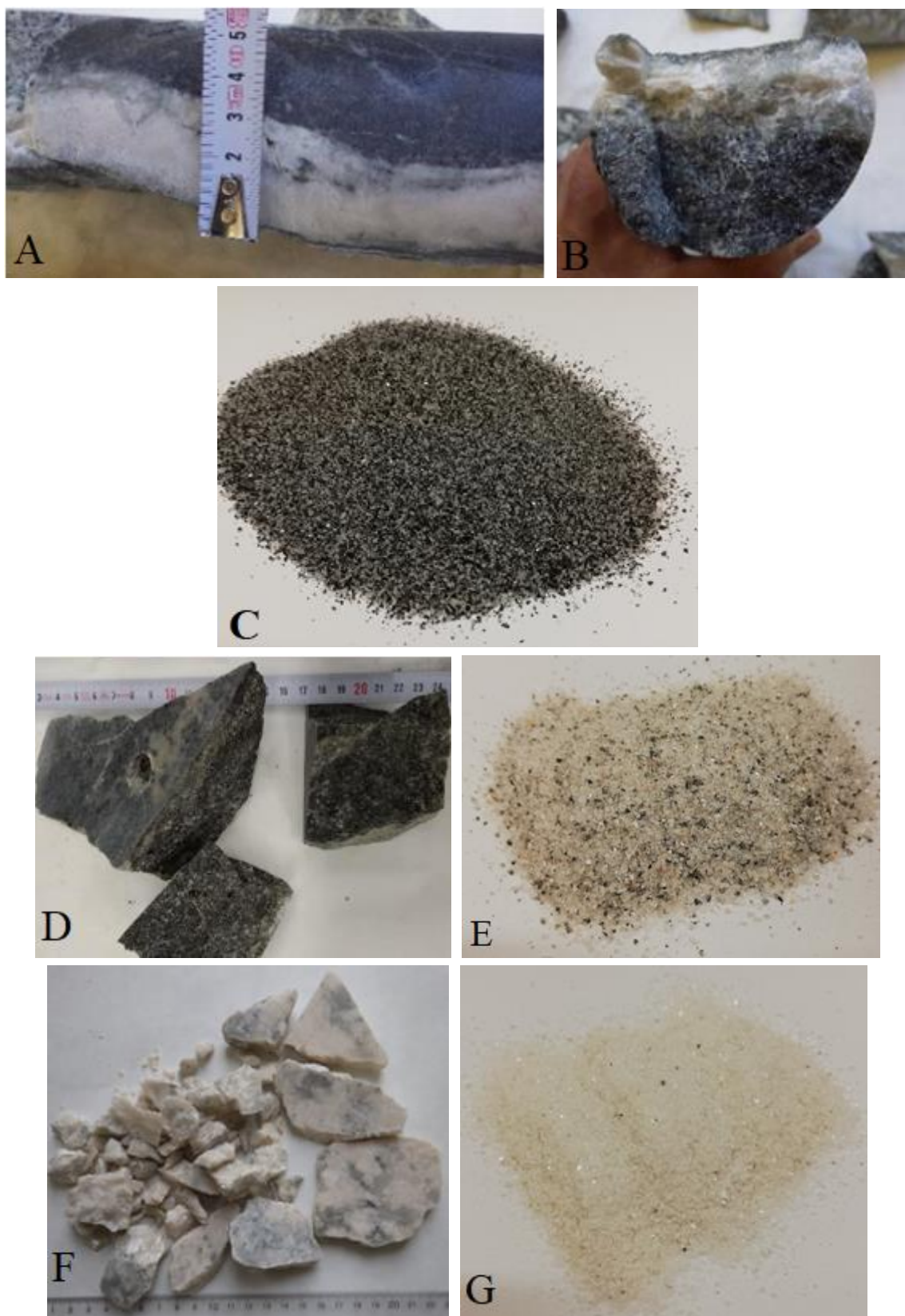
Obr. 3.2 Vzorka PVP-2 v zrnitosti 0,63-0,125 mm použitá v experimentoch.

Syntetický kalcit

Na základe práce Alvarez (2019) bol vybraný uhličitan vápenatý zrážaný, EMSURE® (p.a. Merck KGaA) s obsahom uhličitanu vápenatého väčšom ako 98,5 %. V tejto práci je táto PF označovaná ako syntetický kalcit. Syntetický kalcit bol použitý pre úvodné testovacie experimenty, s cieľom zistiť jeho sorpčné vlastnosti pre študované prvky pred experimentami so vzorkami kalcitu z PVP Bukov, ktoré bolo z vrtného jadra s puklinovou výplňou vyseparované len malé množstvo.

Vzorky projektu EURAD FUTURE

Z vrtného jadra odobraného z odberového miesta BZ-XIIJ_219,4 m boli pripravené pre využitie v projekte EURAD FUTURE tri vzorky: okolitá hornina (bez kalcitovej puklinovej výplne), kalcit s prímiesou horniny a vyseparovaný kalcit z puklinovej výplne (pozri Obr. 3.3). Vzorky projektu EURAD FUTURE sú nižšie v texte označované ako V_EuF.



Obr. 3.3 Vrtné jadro s kalcitovou puklinovou výplňou (A, B), okolitá hornina vo frakcii 0,63-0,125 mm (C) vyseparovaný kalcit s prímiesou horniny (D) a rovnaká PF vo frakcii 0,63-0,125 mm (E), vyseparovaný kalcit (F) a rovnaká PF vo frakcii 0,63-0,125 mm (G).

3.3.1 Úprava pevných fáz

Proces úpravy PF spočíval v premytí vzoriek (okrem syntetického kalcitu) syntetickou granitickou vodou SGW2 (pozri nižšie) aby došlo k zbaveniu prachových nečistôt vznikajúcich pri drvení vzoriek. Boli použité dva spôsoby premytia:

Prvý využitý spôsob spočíval v priliatí destilovanej vody k drvenej vzorke v kadičke, ktorá bola vložená do ultrazvukového kúpeľa (UK). Po UK cykle bola destilovaná voda vymenená za čerstvú. Tento proces sa opakoval, až do kým nezmizol zákal roztoku. Posledný preplach vzorky bol vykonaný s SGW2 vodou. Tento proces bol štandardne používaný pri príprave PF v odd. 2402 ÚJV Řež, a.s..

Druhý spôsob využíval laboratórne sitá s požadovanou veľkosťou oka, na ktorých bola vzorka premývaná postupným pridávaním destilovanej vody až do momentu vymiznutia zákalu. Posledný preplach vzorky na site bol vykonaný s SGW2 vodou. Premývanie vzoriek na site bolo vybrané, pretože v porovnaní s ultrazvukovým kúpeľom je možné ho považovať za šetrnejšie, keďže nedochádza k rozpadu častíc vzorky, napríklad biotitu, a zároveň sa zachováva zrnitosť danej frakcie (minimálne veľkosť zrn 0,125 mm). U oboch spôsobov boli vzorky po skončení úpravy vysušené na vzduchu. Použité spôsoby úpravy u jednotlivých PF sú uvedené v Tab. 3.1.

Tab. 3.1 Spôsoby úpravy PF.

úprava vzorky	ultrazvukový kúpeľ	premývanie sitom
PVP-2	áno	áno
V_EuF	nie	áno
syntetický kalcit	nie	nie

U vzorky PVP-2 sa nižšie v texte úprava ultrazvukovým kúpeľom označuje skratkou PVP-2_UK a úprava premývaním na site skratkou PVP-2_sito.

3.4 Kvapalné fázy (KF)

Boli zvolené dve kvapalné fázy v závislosti na použitej vzorke a sledovanom parametre:

Syntetická granitická voda SGW2

Táto voda reprezentuje hlbší obeh podzemných vôd v prostredí kryštalických hornín českého masívu. Ide o typ podzemnej vody s vysokým obsahom uhličitanov, tzv. typ Ca-HCO₃. Jej zloženie bolo zvolené na základe priemerného zloženia vody na lokalite Bukov v hĺbke okolo 600 m (pozri Tab. 3.2). Jej iónová sila je približne 0,005 mol/l. Podrobný postup prípravy je uvedený v práci Červinka a Gondolli (2016). Bola zvolená

ako jedna z referenčných podzemných vôd pre výskumný projekt SÚRAO VPBHU (Havlová et al. 2019). V nadväznosti na prevedené sorpčné experimenty s drvenými horninovými vzorkami v tomto predchádzajúcom projekte bola SGW2 použitá ako základná kvapalná fáza so všetkými pevnými fázami v tejto práci.

Tab. 3.2 Chemické zloženie vody SGW2 (prevzaté z Červinka a Gondolli (2016)).

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH
c (mmol/l)	0,718	0,054	0,931	0,341	0,119	0,228	2,765	8,2

Roztok chloridu vápenatého

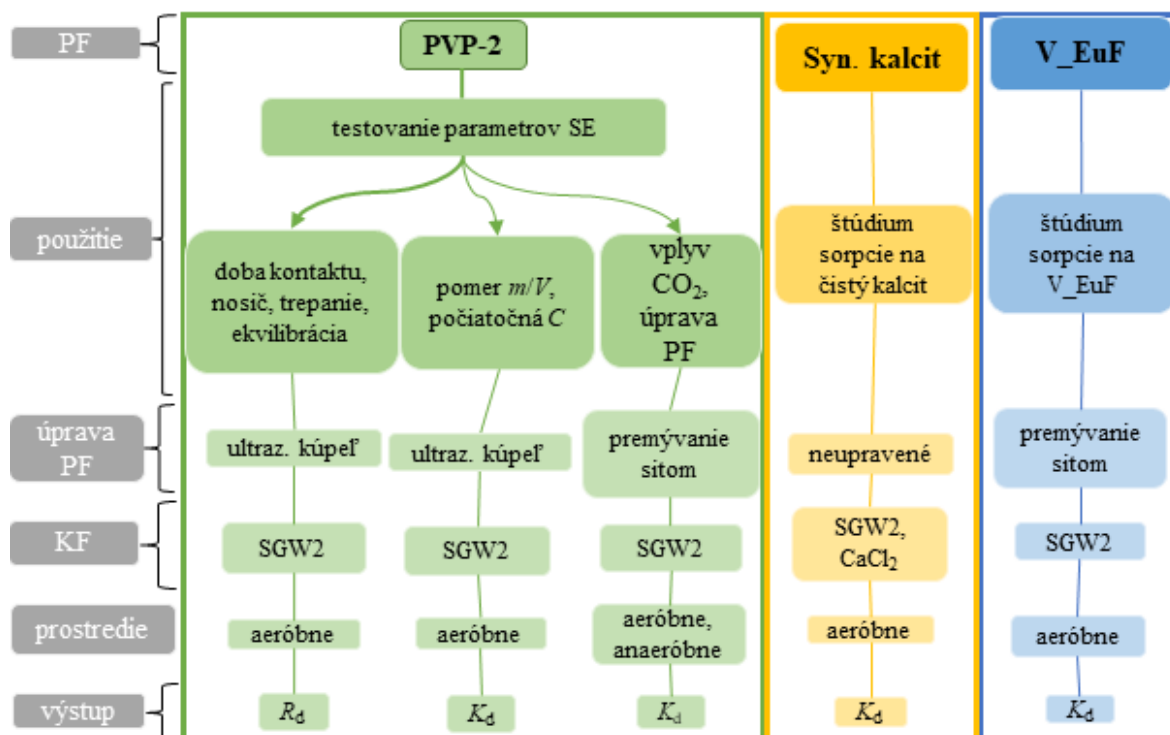
Roztok CaCl₂ bol zvolený z dôvodu náhrady komplexnej SGW2 vody typu Ca-HCO₃ za jednoduchý elektrolyt. Táto náhrada umožňuje študovať vplyv zloženia roztoku na sorpciu, vplyv uhličitanov na špeciáciu Ni a prácu v anaeróbných podmienkach (kedy SGW2 podlieha kompozičným zmenám spôsobenými únikom CO₂ a nárastu pH). Boli zvolené dve koncentrácie – 0,00166 mol/l a 0,033 mol/l. Koncentrácia 0,00166 mol/l má zhodnú iónovú silu s SGW2. Koncentrovanejší roztok CaCl₂ bol použitý z dôvodu sledovania odozvy sorpcie na vyššiu iónovú silu. Použitie koncentrácií roztoku CaCl₂ ako kvapalnej fázy s jednotlivými pevnými fázami zhrňuje Tab. 3.3.

Tab. 3.3 Koncentrácie roztoku CaCl₂ a ich použitie s PF.

C(CaCl ₂), mol/l	0,00166	0,033
PVP-2	áno	nie
V_EuF	nie	nie
syntetický kalcit	áno	áno

3.5 Metodika práce

Metodika práce spočívala v testovaní vplyvu parametrov sorpčných experimentov (SE) na sorpčné koeficienty študovaných prvkov na vzorku PVP-2 (obe spôsoby úpravy PF). Závery testovania vplyvu parametrov slúžili pre výber metodiky SE pre syntetický kalcit a V_EuF. Obr. 3.4 schematicky ilustruje postup prác a študovaných parametrov pri SE.



Obr. 3.4 Schéma prác SE.

Východiskovou metodikou SE bola metodika ÚJV použitá v projekte VPBHU pre štúdium sorpcie Cs, Sr, Se, I a U (Bukovská et al. 2017; Havlová et al. 2019). PF a KF obsahujúca záujmový stopovač boli kontaktované v pomere m/V 1:10 v triplete vzoriek. To pri tomto objeme KF 5 ml odpovedalo navážke PF 0,5 g. Ako KF bola použitá SGW2 s pridaným neaktívnym nosičom o koncentrácií $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l a prípadne rádioizotopom (napríklad ^{134}Cs , ^{85}Sr). Suspenzie boli po dobu kontaktu trepané na orbitálnej trepačke, pri otáčkach 140 rpm. V rôznych časových intervaloch (0,04; 0,31; 1; 2; 4 a 7 dní) boli experimenty ukončené, stanovená zmena koncentrácie stopovača v kvapalnej fáze a stanovené R_d . Následné odstavce prezentujú dôvody modifikácie tejto metodiky.

U niektorých horninových vzorkách sa u sorpcie Cs ukázalo, že doba kontaktu 7 dní nebola dostatočná pre dosiahnutie sorpčnej rovnováhy (pozri Tabuľka 18 a Obrázok 39 v Havlová et al. (2019)). Preto prvým faktorom testovaným v tejto práci bola **doba interakcie fáz**. V tejto práci bola testovaná doba interakcie fáz 14 a 28 dní.

Vo všetkých SE podľa metodiky ÚJV boli vzorky trepané na orbitálnej trepačke pri otáčkach 140 rpm. Tento proces môže viesť k rýchlejšiemu ustáleniu sorpčnej rovnováhy (napríklad trepanie drveného granitu pri SE s Eu v porovnaní s občasným premiešaním v práci Holgersson (2013)). Je možné predpokladať, že trepaním sa tým zväčší merný povrch. Preto druhým testovaným faktorom bol zvolený vplyv **trepania**.

Je možné predpokladať, že úprava PF ultrazvukovým kúpeľom s SGW2 nedospeje k rovnakej rovnováhe medzi fázami ako ekvilibraciou. Z dôvodu priblíženia sa rovnováhe medzi fázami v *in situ* podmienkach boli PF v práci Muuri et al. (2016) ekvilibrované s KF. Preto tretím testovaným faktorom bola **ekvilibrácia PF**.

Koncentrácia stopovača sa bude v HÚ s veľkou pravdepodobnosťou pohybovať pri stopových koncentráciách, preto použitá koncentrácia $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l neaktívneho nosiča nemusí byť relevantná z pohľadu získavania dát pre hodnotenie bezpečnosti HÚ. Preto štvrtým testovaným faktorom bol **prítomnosť nosiča**. Neskôr boli testované **rôzne počiatkové koncentrácie nosiča**.

Výstupom metodiky ÚJV bol rozdeľovací koeficient R_d pri jednom pomere fáz m/V . Táto metodika neumožňuje vyšetrenie či je závislosť q na C lineárna a vyhodnotiť tak prípadne lineárny distribučný koeficient K_d , ktorý vstupuje do hodnotenia bezpečnosti HÚ. Preto boli prevedené SE vyšetrujúce závislosť $q = f(C)$ a to využitím **rôznych počiatkových koncentrácií nosiča alebo rôznych pomerov fáz**.

Východisková metodika taktiež nesledovala, čo sa deje v KF pri interakcii s PF preto boli prevedené aj experimenty označované ako **chemizmus KF**.

SE v metodike ÚJV boli prevedené len v aeróbných podmienkach (AE), avšak to je v rozpore s očakávanými redukčnými podmienkami v HÚ. Zmena redoxných podmienok má vplyv na sorpciu redox-senzitívnych prvkov, pretože sa budú v AE nachádzať v inom oxidačnom stave (napríklad U a Se v Havlová et al. 2019). Aj pre prvky redoxne necitlivé ako Ni, môže byť sorpcia rozdielna v dôsledku tvorby uhličitanových komplexov v AE (Ramachandran a D'Souza 2013). Preto bola metodika SE a jej prevedenie testované aj v **anaeróbných podmienkach**.

Nasledujúce oddiely metodiky práce popisujú postup uskutočnených experimentov.

3.5.1 Príprava a zloženie KF

Najčastejšie používanou KF pri SE bol, podobne ako v metodike ÚJV, SGW2 s neaktívnym nosičom. KF bola pripravená napipetovaním alikvotného podielu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l roztoku NiCl_2 alebo CsCl tak aby výsledná koncentrácia nosiča v KF bola $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Ďalej bol pridaný alikvotný podiel ^{63}Ni alebo ^{134}Cs tak aby objemová aktivita zásobného roztoku KF pre ^{63}Ni bol približne 50000 Imp/min a pre ^{134}Cs približne

10000 Imp/min. Po každej príprave KF bolo skontrolované pH papierikom z dôvodu možného okyslenia roztoku prídavkom roztoku ^{63}Ni .

V SE bez nosiča nebol pridávaný žiaden alikvotný podiel roztoku NiCl_2 alebo CsCl .

V SE s rôznou počiatočnou koncentráciou nosiča bol pridávaný alikvotný podiel $1 \cdot 10^{-2}/1 \cdot 10^{-3}/1 \cdot 10^{-5}$ mol/l roztoku NiCl_2 alebo CsCl , aby výsledné koncentrácie boli $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$, $1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ a $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

V SE študujúcich chemizmus nebol pridávaný žiaden rádioaktívny stopovač, kvôli stanovení koncentrácií iónov v supernatantoch na AAS a CE na odd. 2402 ÚJV Řež, a. s. , ktoré neumožňujú analýzu aktívnych roztokov. Tieto experimenty bez prídavku rádioizotopu sú v texte nižšie pomenované ako neaktívne SE. V experimentoch, kde okrem rádioizotopu nebol pridávaný ani nosič sú nižšie v texte pomenované ako interakčné experimenty.

3.5.2 Kontaktovanie vzoriek SE

Do polyetylénových ampuliek k predom naváženej PF bolo pipetované 5 ml zo zásobného roztoku KF. Boli pripravené aj slepé vzorky a to tak, že do prázdnej ampulky bola pipetovaná len samotná KF. Následne po kontaktovaní fáz boli ampulky s PF a KF zvážené a vložené na orbitálnu trepačku (140 rpm) po dobu kontaktu (vrátane slepej vzorky). Vzorky pre sledovanie vplyvu doby interakcie, trepaniu, ekvilibrácie a prítomnosti nosiča boli pripravené v triplikáte. U vzoriek kde bola vyšetrovaná závislosť q na C bola použitá jedna navážka danej vzorky pre daný pomer m/V a počiatočnú koncentráciu C .

U SE bez trepania boli suspenzie ponechané v stojane a občasne boli manuálne premiešavané (frekvencia premiešavania 2-3 za týždeň).

3.5.3 Ekvilibrácia PF

Za účelom nastolenia koncentračnej rovnováhy medzi fázami bola u vzorky PVP-2_UK prevedená ekvilibrácia s SGW2. Princíp spočíval v opakovanom kontaktovaní PVP-2_UK s SGW2. Navážené vzorky (0,5 g) boli kontaktované s 5 ml SGW2 a vložené na trepačku. Nasledujúci týždeň boli vzorky zložené z trepačky a po sedimentácií PF boli vymenené 4 ml supernatantu za čerstvú SGW2 (4 ml). Po výmene boli vzorky vložené späť na trepačku. Tento proces sa opakoval celkovo trikrát po dobu troch týždňov. 28. deň interakcie (po troch výmenách SGW2) supernatant nebol odobraný ale do suspenzie bol pridávaný alikvotný podiel ^{63}Ni alebo ^{134}Cs tak aby objemová aktivita v supernatante odpovedala ostatným SE. Rovnako bol pridávaný aj neaktívny nosič tak aby jeho koncentrácia v supernatante bola $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Oba prídavky boli urobené tak, aby nedošlo

k významnej zmene pomeru m/V . Následne boli vzorky zvážené a vložené na trepačku. Tento SE trval 14 dní a bol ukončený podľa odd. 3.5.5.

3.5.4 Chemizmus KF pri kontaktovaní s PF

Pretože k analýze KF vybraných katiónov a aniónov bolo potrebných minimálne 25 ml supernatantu, bol pridávaný objem KF zvýšený z 5 ml zo SE na 40 ml. Aby bol zachovaný pomer m/V boli navážky adekvátne navýšené. Po zvolenej dobe interakcie boli experimenty ukončené podľa odd. 3.5.5 a v odobraných supernatantoch boli stanovované koncentrácie záujmových iónov, pozri odd. 3.6.2 a 3.6.3.

3.5.5 Ukončovanie experimentov

Po uplynutí doby kontaktu fáz boli u takmer všetkých experimentov (výnimka len anaeróbny SE, pozri odd. 3.5.6) oddelené dvojnásobným odstredením – pri 9000 rpm 15 minút v pôvodných ampulkách a potom bolo zo supernatantu odobrané 2 ml do mikrocentrifugačných ampuliek a odstredené pri 12000 rpm po dobu 5 minút. Tento postup bol zvolený z dôvodu odstránenia zákalu a odstredenia prípadných (rádio)koloidov, ktoré by mohlo ovplyvniť meranie aktivity ^{63}Ni a ^{134}Cs . Z ampuliek bol následne odobrané dva alikvotné podiely, v ktorom bola stanovená objemová aktivita rádioaktívneho stopovača, pozri odd. 3.6.1. Zo slepej vzorky boli odobrané tri alikvotné podiely pre stanovenie objemovej aktivity. Z nameraných dát boli vypočítané sorpčné koeficienty pre daný SE (pozri Obr. 3.4).

3.5.6 Anaeróbne podmienky (AN)

S cieľom testovania vplyvu CO_2 na K_d prebiehal SE v rukavicovom boxe s inertnou atmosférou. SE a doplnkové interakčné experimenty prebiehali na vzorke PVP-2_sito s kvapalnou fázou CaCl_2 . Navážené vzorky v ampulkách spolu s kvapalnou fázou tvorenou roztokom 0,00166 mol/l CaCl_2 a neaktívnym nosičom o koncentracii $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l boli vložené skrz vákuovú komoru do rukavicového boxu, kde boli ponechané otvorené po dobu minimálne 14 dní. Tato doba sa považuje za dostatočnú k odstráneniu rozpustených plynov, predovšetkým O_2 a CO_2 a ustálením rovnováhy PF s inertnou atmosférou argónu. Do rukavicového boxu bol taktiež vložený presný objem ^{63}Ni a ^{134}Cs v mikrocentrifugačných ampulkách potrebný k spusteniu daných SE. Rádioaktívne roztoky boli následne kvantitatívne preliate do predpripravených KF. Takto pripravené KF boli pipetované do ampuliek s PF. Narozdiel od SE v AE nebolo možné vzorky zvážiť a boli len orientačne prevážané lyžicovou váhou v rukavicovom boxe. Vzorky boli následne miešané identicky ako u ostatných SE. Ukončenie SE sa však mierne líšilo od ostatných

SE, keďže cieľom bolo čo najmenej vystavovať odobraný supernatant AE podmienkam. Preto bol supernatant po skončení miešania, odobraný ešte v rukavicovom boxe po sedimentácii pevnej fázy (približne 30 minút). Následne v dobre uzavretých mikrocentrifugačných ampulkách boli 2 ml supernatantu z rukavicového boxu skrz vákuovú komoru vybraný von a vložený do centrifúgy a odstredený pri 12000 rpm po dobu 15 minút. Odobranie alikvotného podielu na meranie objemovej aktivity prebiehalo totožne s aeróbnymi SE.

3.6 Meranie kvapalnej fázy

3.6.1 Analýza objemovej aktivity ^{134}Cs a ^{63}Ni

Objemová aktivita rádioizotopu ^{63}Ni bola meraná na automatickom kvapalinovom scintilačnom spektrometri Hidex 300 SL. Priebeh merania rádionuklidu ^{63}Ni bol identický s postupom v práci Kočan (2020), kde bol odoberaný 1 ml supernatantu a k nemu bolo pridané 2 ml scintilačného kokteilu. Objemová aktivita rádioizotopu ^{134}Cs v 1 ml supernatantu bola stanovená na automatickom gama spektrometri Wizard²® 2480 jedenkrát po dobu 5 minút podľa protokolu výrobcu určeného pre meranie ^{134}Cs . Objemová aktivita bola stanovená vo forme počtov impulzov za minútu v 1 ml supernatantu.

3.6.2 Stanovenie koncentrácie katiónov

Koncentrácia prítomných katiónov (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) v odoberaných supernatantoch pri ekvilibracii a chemizme bola stanovená na atómovom absorpčnom spektrometri SavantAA. Vzorky boli pred samotným meraním riedené 2% kyselinou dusičnou a to v závislosti na koncentracii a type stanovovaného iónu. Pre stanovenie vápniku bol použitý plameň acetylén – oxid dusný a pre ostatné katióny acetylén – vzduch. Pre potlačenie ionizácie vápnika a sodíka bol k nariedeným vzorkám pridávaný roztok chloridu draselného tak aby v meraných vzorkách bola koncentrácia draslíka 2 g/l.

3.6.3 Stanovenie koncentrácie aniónov

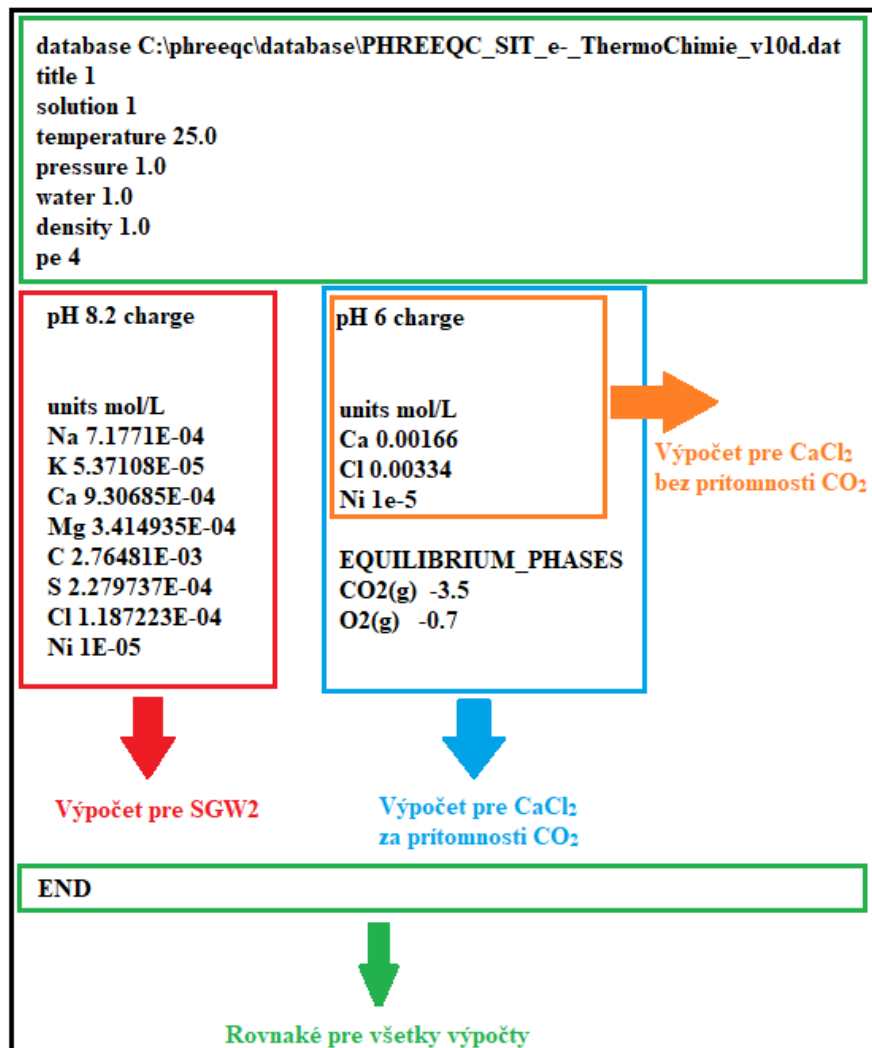
Koncentrácia prítomných aniónov pri chemizme kvapalných fáz bola v prípade Cl^- , SO_4^{2-} stanovená na kapilárovej elektroforéze Agilent 7100. Koncentrácia HCO_3^- bola stanovená alkalimetricky titračným stanovením, podľa technickej normy ČSN-ISO 9963-1 (podrobný návod v práci (Rosendorf 2016)).

3.6.4 Meranie pH

Pred meraním pH bola prevedená dvojbodová kalibrácia zvoleného pH metra, puframi o pH = 4,0 a 10,0. Neistota stanovenia pH sa pohybovala $\pm 0,1$ od zistenej hodnoty pH.

3.7 Výpočet percentuálneho zastúpenia foriem výskytu niklu v SGW2 a CaCl₂

Neoddeliteľnou súčasťou práce bolo aj geochemické modelovanie prostredníctvom PHREEQC (verzia 3), kedy bola počítaná speciácia študovaných prvkov za experimentálnych podmienok. Využívanou termodynamickou databázou bola Andra ThermoChimie (verzia 10d, vydanie 20.10.2021). Databáza bola zvolená na základe predchádzajúcich výsledkov v práci (Kočan 2020) a na základe doporučení vývojárov databáze MOLDATA (Dr. Salah). Kód pre výpočet speciácie v kvapalných fázach je na Obr. 3.5.



Obr. 3.5 Výpočetné kódy zastúpenia speciácie niklu v program PHREEQC.

4. Výsledky a diskusia

4.1 Charakterizácia PF

Výsledky charakterizácie PF sú uvedené v Tab. 4.1 a Tab. 4.2. Mineralogické zloženie okolitej horniny z odberného miesta BZ-XIII_250 m (PVP-2) a 219,4 m sú najviac percentuálne zastúpenými plagioklasom, kremeňom, amfibolom a biotitom. Minoritnými minerálmi sú kalcit, K-živec a chlorit. Oba vzorky predstavujú migmatizované ruly avšak svojím zložením sa mierne líšia. Je to spôsobené významnou premenlivosťou horninového prostredia v PVP Bukov (Bukovská et al. 2017). S metrážou prístupovej chodby BZ-XIII sa čiastočne mení horninové prostredie, čím sa mení aj mineralogické zloženie. Tieto vzorky majú najväčšie špecifické povrchy zo študovaných PF.

Tab. 4.1 Obsah minerálnych fáz (hm. %) študovaných PF.

vzorka	kalcit	kremeň	chlorit	plagioklas	K živec	amfibol	biotit
PVP-2	~ 0,5	14,5	1,5	42	0,5	29	12,5
okolitá hornina*	4,5	15,5	3	53	-	13	11
kalcit s prídavkom horniny	74,5	20,5	1,5	2,5	2	-	-
kalcit	89,5	10,5	-	-	-	-	-

*pravdepodobne je prítomnosť prehnitu, chalkopyritu, ilmenitu prípadne apatitu v množstve na hranici detekcie

Tab. 4.2 Špecifický povrch (m^2/g) študovaných PF

vzorka	špecifický povrch (N_2)	špecifický povrch (Kr)
PVP-2	0,1917 ± 0,0007	0,1687 ± 0,0008
okolitá hornina	0,4014 ± 0,0007	0,2878 ± 0,0006
kalcit s prídavkom horniny	0,1488 ± 0,0006	0,1318 ± 0,0017
kalcit	0,1463 ± 0,0020	0,0956 ± 0,0071
syntetický kalcit	0,1616 ± 0,0010	0,1148 ± 0,0077

Naproti tomu u PF vyseparovaných z kalcitovej výplne dominoval v zložení kalcit (viac ako 75 hm. %, zatiaľ čo v hornine bez kalcitovej puklinovej výplne sa obsah kalcitu pohyboval do 5 hm. %). Z Tab. 4.1 je možné pozorovať, že PF označovaná ako kalcit, nie je čistým kalcitom ale obsahoval 10,5 hm. % kremeňa. V porovnaní s vzorkou kalcitu s prídavkom horniny však neobsahuje žiadne minerály z okolitej horniny. Vzorka kalcitu s prídavkom horniny neobsahovala amfibol a biotit, taktiež obsah ďalšieho majoritného

minerálu v okolitej hornine, amfibolu, je výrazne znížený. Syntetický kalcit nebol pomocou XRD analyzovaný. Analýzu XRD daného typu syntetického kalcitu (Merck EMSURE® bola prevedená v práci Alvarez (2019), kde sa ukázalo, že ide o 100 % kalcit. Z hodnôt špecifického povrchu plynie, že PF s vysokým obsahom kalcitu majú menší povrch než vzorky okolitej horniny. Z toho je možné usudzovať, že do špecifických povrchov PF viac prispievajú plagioklas, amfibol a biotit. Trendy v špecifickom povrchu sú obdobné pre obe použité adsorptívne plyny.

U N_2 bol stanovený povrch vyšší než u Kr, čo bolo prisudzované ich rozdielnej reaktivite a z toho vyplývajúcej senzitivity k povrchu adsorbentu (Klank a Schneider 2015). Zatiaľ čo N_2 sa používa ako štandardné adsorptívum, Kr lepšie reaguje na malé zmeny tlakov a stanovenia špecifického povrchu s Kr je možné považovať za presnejšie (Dubois 2011).

4.2 Testovanie vplyvu faktorov SE na sorpciu Ni a Cs

V nasledujúcich oddieloch 4.2.1, 4.2.2 a 4.2.3 sú diskutované výsledky testovania vplyvu faktorov SE na hodnoty sorpčných koeficientov cézia a niklu na vzorke PVP-2_UK prevedených v troch fázach. Pre vyhodnotenie a stanovenie sorpčných koeficientov boli použité vzťahy (2.1) a (2.3). Neistota stanovenia R_d bola stanovená ako smerodajná odchýlka aritmetického priemeru. Pre stanovenie K_d (so smerodajnými odchýlkami) bola použitá funkcia LINEST v MS Excel.

4.2.1 1. fáza testovania faktorov

V prvej fáze testovania faktorov bola východisková metodika ÚJV modifikovaná v zmysle zvýšenia doby kontaktu fáz, ďalej bol testovaný vplyv trepania, ekvibrácie PF a prítomnosti nosiča. Vo všetkých testovaných usporiadaniach bol zachovaný pomer fáz 1:10 (teda navážka vzorky 0,5 g) a aeróbne podmienky. Odpovedajúce výsledky rozdeľovacieho koeficientu R_d pre cézium a nikel sú uvedené v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Experimentálne podmienky a výsledky rozdeľovacieho koeficientu 1. fáze testovania faktorov pre cézium a nikel na vzorke PVP-2_UK v prostredí SGW2. Zelené zvýraznenie označuje menený faktor oproti východiskovej metodike.

menený parameter	metodika ÚJV	doba kontaktu fáz	trepanie	ekvilibrácia PV	prítomnosť nosiča
úprava PF	PVP-2_UK	PVP-2_UK	PVP-2_UK	PVP-2_UK ekvilibrovaná s SGW2	PVP-2_UK
prítomnosť nosiča	áno	áno	áno	áno	nie
trepanie	áno	áno	nie	áno	áno
doba kontaktu, dni	7	14, 28	14	14	14
R_d (Cs), ml/g	14,0 ± 2,6	18,9 ± 1,9 (14 d) 21,6 ± 3,0 (28 d)	8,4 ± 0,2	51,6 ± 2,7	530 ± 45
R_d (Ni), ml/g	794 ± 64	1910 ± 55 (14 d) 2825 ± 521 (28 d)	205 ± 45	1747 ± 277	1913 ± 374

Z Tab. 4.3 je možné pozorovať, že s dobou kontaktu fáz dochádzalo k nárastu R_d u Cs aj u Ni. U Ni však tento nárast je ďaleko výraznejší. Za sledovanú dobu kontaktu u oboch stopovačov nedochádza k ustáleniu sorpčnej rovnováhy. To môže byť dôsledkom mechanického obrusovania častíc pri kontinuálnom trepaní a tým možného zväčšovania špecifického povrchu zrn horniny. PF po interakcii nebola podrobená ani sieťovej analýze ani stanoveniu špecifického povrchu ale dochádzalo k mierne sa zvyšujúcemu zakaleniu roztokov. V správe Havlová et al. (2021) boli interpretované výsledky interakčných experimentov vzorky PVP-2_UK s SGW2 trepaného 7, 14 a 28 dní. V nich dochádzalo k uvoľňovaniu takmer všetkých iónov okrem vápnika, pričom pri draslíku, horčíku a hydrogénuhličitanu dochádzalo aj k mierne narastajúcej koncentracii s dobou kontaktu. To môže byť dôsledkom spomínaného obrusovania častíc alebo aj rozpúšťaním minerálov prítomných v PVP-2. Nárast R_d s časom bol pozorovaný napríklad pri sorpcii Cs na drvený granit v práci Huitti a Hakanen (1998).

Pre SE bez trepania bolo stanovené najnižšie R_d z testovaných faktorov. V tomto usporiadaní je sorpčný proces riadený difúziou (difúziou v roztoku, povrchovou a vnútročasticovou) (Simonin a Bouté 2016). Nižšia sorpcia v porovnaní s trepanými vzorkami bola pozorovaná u netrepaných vzoriek drveného granitu pri sorpcii Cs a Sr v práci Tsukamoto a Ohe (1991).

Ekvilibrácia vzorky PVP-2_UK s SGW2 viedla u Cs k viac ako dvojnásobnému zvýšeniu R_d v porovnaní s neekvilibrovanou vzorkou. U niklu došlo u R_d k miernemu zníženiu. V správe Havlová et al. (2021) boli interpretované výsledky interakčných experimentov simulujúcim proces ekvibrácie. Bol monitorovaný priebeh chemizmu KF behom ekvibrácie. Od tretej čiastočnej výmeny KF za čerstvú sa koncentrácie iónov okrem draslíka a vápnika blížili koncentráciám v SGW2. Zvýšené R_d u Cs môže byť pravdepodobne dôsledkom výmeny draslíka za vápnik s následným rozťahnutím vrstiev biotitu čo spôsobilo zvýšenú sorpciu cézia na illit v práci Benedicto et al. (2014) a Wauters et al. (1994). U niklu sa ukazuje, že ekvibrácia vzorky PVP-2_UK nemala za následok zvýšenie sorpčného potenciálu sledovanej vzorky tak ako v prípade Cs, čo je možné prisúdiť pravdepodobne odlišnému mechanizmu sorpcie Cs a Ni. Z rešerše vyplynulo, že ekvibrácia granitu a granodioritu nemala na sorpciu sledovaných prvkov (Eu a U) výraznejší vplyv (Holgersson 2013, Stage et al. 2012) čo viac súhlasí s výsledkom pre Ni než pre Cs.

Pre ďalšie experimenty nebola ekvibrácia použitá. Dôvodom tejto voľby bola skutočnosť, že počas ekvibrácie nedošlo k ustáleniu koncentrácie u draslíka a vápniku na úroveň SGW2 vody. Zároveň predpokladom použitia ekvibrácie uvádzanej v rešerši ako proces na priblíženie sa rovnováhy medzi jednotlivými fázami rovnako ako v *in situ* podmienkach nie je pravdepodobne správne, keďže samotná drvená PF predstavuje odlišné sorpčné prostredie ako neporušená hornina v HÚ. Je možné predpokladať, že tento rozdiel medzi prostrediami bude pravdepodobne spôsobený rozdielnym pomerom fáz a z toho vyplývajúcim odlišným chemizmom.

Pri testovaní vplyvu pridaného neaktívneho nosiča bol pozorovaný rozdielny trend v R_d cézia a niklu. Zatiaľ čo u cézia bola stanovená najvyššia hodnota R_d práve pre experiment bez prídavku neaktívneho nosiča u niklu bola hodnota R_d bez prídavku neaktívneho nosiča podobná R_d s prídavkom nosiča. U cézia je možné vyššie R_d prisúdiť pravdepodobne zvýšenej dostupnosti sorpčných miest pre $^{134}\text{Cs}^+$ v neprítomnosti kompetitívnych neaktívnych Cs^+ (podobný trend pozorovali napríklad v práci Muuri et al. (2016)). U niklu hodnoty R_d poukazujú na dostatočné množstvo sorpčných miest pre tento stopovač aj za prítomnosti neaktívneho nosiča.

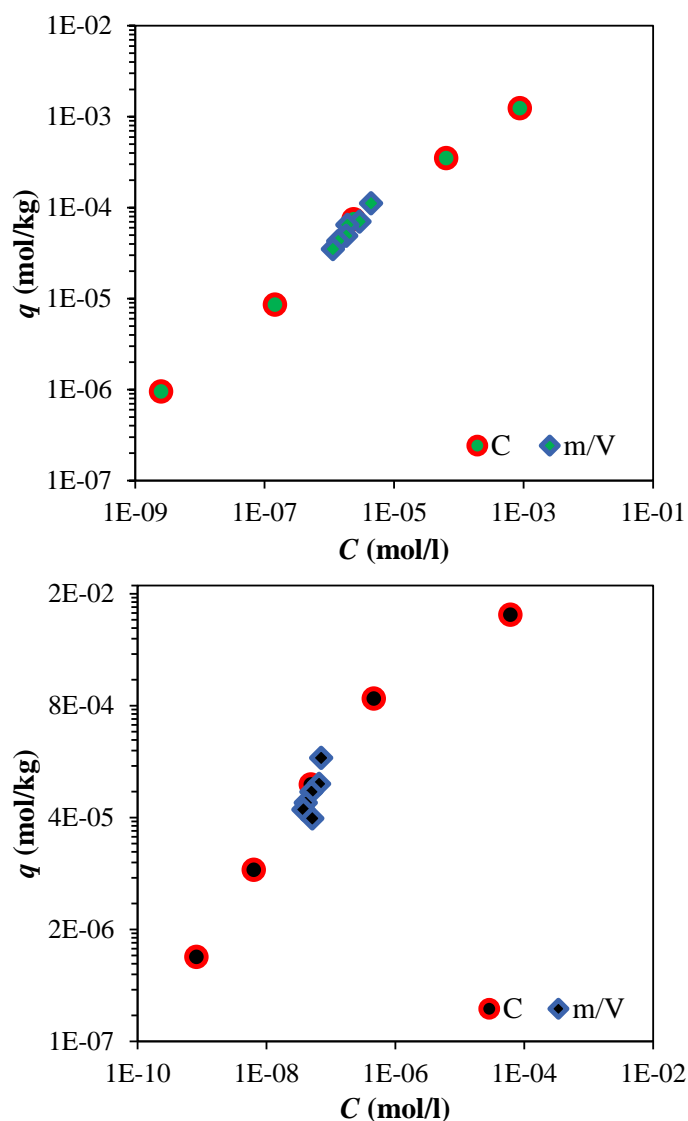
Na základe hodnôt R_d pre menenú dobu kontaktu fáz a hodnôt R_d pre netrepané vzorky bolo pre ďalšie experimenty zvolené trepanie vzoriek po dobu 14 dní. Voľba týchto parametrov vychádzala z predpokladu výhodnejšej vyššej rýchlosti priebehu SE

prebiehajúceho pri trepaní aj za cenu zvyšovania sorpčných koeficientov s dobou kontaktu a primerane dlhej doby experimentu (14 dní) aj za cenu neustálenej sorpčnej rovnováhy.

Postup pridávania neaktívneho nosiča z metodiky ÚJV bol zachovaný pre nasledujúce SE. Voľba prídavku neaktívneho nosiča vychádzala z predpokladu vyššej stability daného prvku pri vyššej koncentrácií (napríklad je možné zanedbať sorpciu na steny ampuliek) aj na úkor odchýlenia od podobnosti s potenciálne nízkymi koncentraciami rádionuklidov v prostredí HÚ.

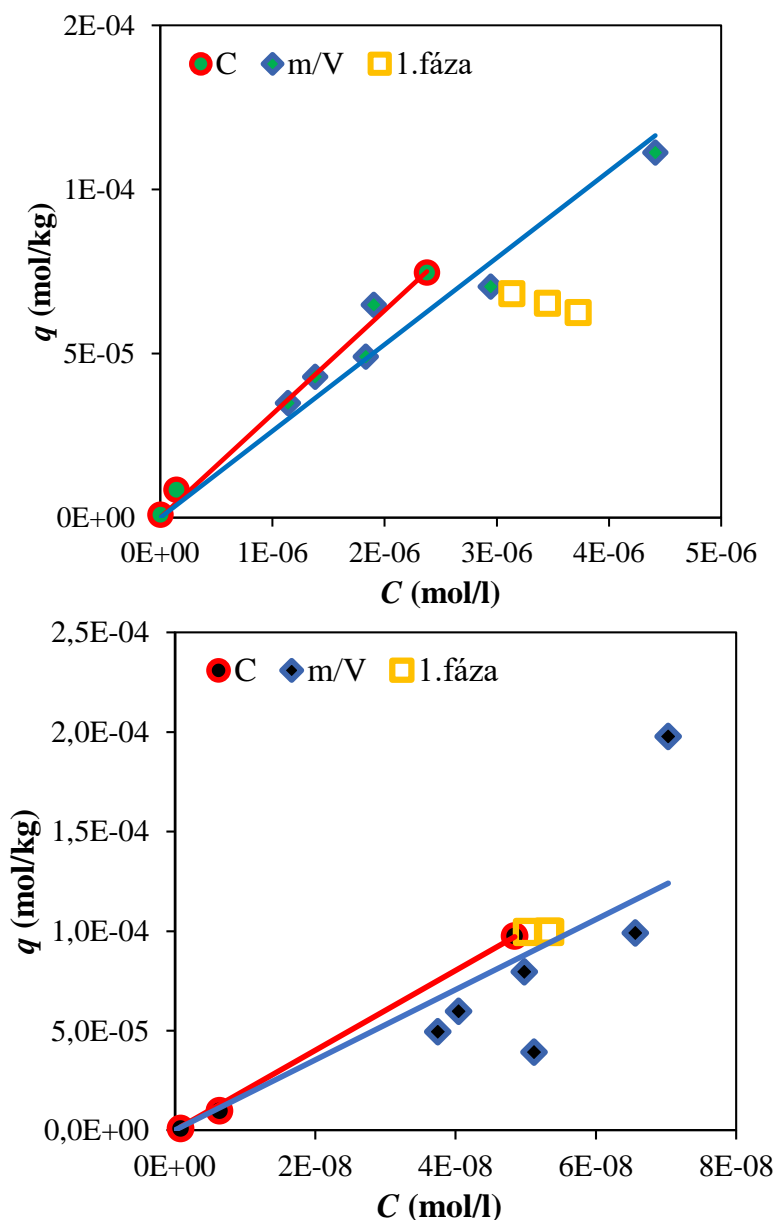
4.2.2 2. fáza testovania faktorov

V druhej fáze testovania faktorov bol sledovaný pomer fáz m/V a počiatočná koncentrácia nosiča C_0 . Zmena pomeru fáz alebo počiatočnej koncentrácie umožňuje vyšetriť priebeh nasorbovaného množstva q na rovnovážnu koncentráciu C . Ak neodchádza k zakrivení dát q n a C je možné preloženie tejto závislosti lineárnou sorpčnou izotermou a zo smernice určiť lineárny distribučný koeficient K_d . V oboch testovaných usporiadaniach bola doba kontaktu 14 dní a oba prebiehali za aeróbných podmienok. Pomer fáz pre zmenu počiatočnej C_0 bol 1:10 (navážka 0,5 g) a v prípade zmeny m/V sa pohyboval v rozmedzí 1:20-1:3 (navážka 0,25-1,67 g). U zmeny počiatočnej C_0 bola koncentrácia pridaného nosiča v intervale $1 \cdot 10^{-3}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Na Obr. 4.1 a Obr. 4.2 sú zobrazené výsledky rozdelenia Cs a Ni medzi PVP-2-UK a SGW2 2. fázy testovania faktorov.



Obr. 4.1 Rozdelenie cézia (hore) a niklu (dole) medzi pevnú fázu PVP-2_UK a kvapalnú fázu, v logaritmickej merítke.

Z Obr. 4.1 je pozorovateľné, že u cézia a aj niklu rozdelenie q na C je lineárne len v určitom rozsahu rovnovážnych koncentrácií. Pri rovnovážnych koncentrácií $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l dochádza k zakriveniu tejto závislosti spôsobenej saturáciou sorpčných miest. Preto pre vyhodnotenie K_d boli použité experimentálne body, pre koncentrácie nižšie než $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, pozri Obr. 4.2. Preto u zmeny počiatočnej C_0 boli pre preloženie závislosti lineárnou sorpčnou izotermou použité len body pre počiatočnú koncentráciu $1 \cdot 10^{-7}$, $1 \cdot 10^{-6}$ a $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l.



Obr. 4.2 Stanovenie K_d z rozdelenia cézia (hore) a niklu (dole) medzi PVP-2_UK a kvapalnú fázu, 1.fáza označuje rozdelenie q na C pre SE trvajúci 14 dní z 1.fáze testovania faktorov SE.

SE s počiatočnou koncentráciou nosiča $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l a premenlivým pomerom m/V poskytli rozdelenia q na C , ktoré v celom koncentračnom rozsahu boli lineárne (lepšie viditeľné na Obr. 4.2). Odľahlý bod u niklu bol získaný pre navážku 0,25 g. Z toho je možné usudzovať, že veľkosť navážky v prípade heterogénnej vzorky akou je drvený granit môže hrať rolu na rozptyl dát rozdelenia q na C .

Preloženie získaných dát v 2. fáze priamkami jasne ilustruje, že oba metodické postupy SE poskytujú veľmi podobné výsledky, pozri Tab. 4.4.

Tab. 4.4 Výsledné hodnoty lineárneho distribučného koeficientu K_d cézia a niklu na PVP-2_UK v prostredí SGW2.

menený faktor	pomer m/V	počiatočná C
K_d (Cs), ml/g	$26,4 \pm 1,4$	$31,5 \pm 1,2$
K_d (Ni), ml/g	1764 ± 318	2007 ± 42

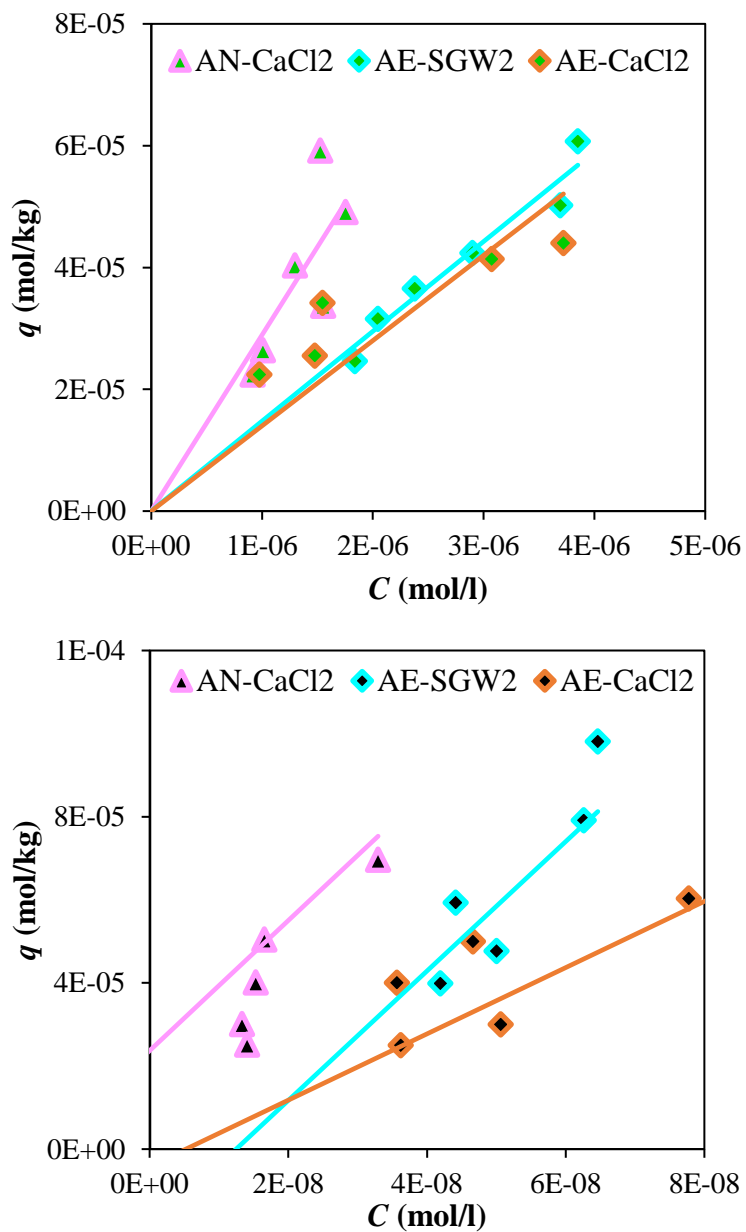
Obr. 4.2 navyiac zobrazuje dáta z 1. fáze s cieľom diskutovať vhodnosť metodiky ÚJV a jej modifikácií teda prevedenia SE v triplikáte pre jeden pomer fáz. Získa sa jeden „strojený“ bod rozdelenia q na C . Nezíska sa teda informácia o tvare rozdelenia, ktoré môže byť konvexné, lineárne alebo konkávne. Preto hodnotu rozdeľovacieho koeficientu R_d nie je možné považovať za rovnú lineárnemu sorpčnému koeficientu K_d , ktorý vstupuje do bezpečnostných výpočtov HÚ. V prípade zvolených podmienok metodiky ÚJV (okrem času) sa hodnoty R_d a K_d v tomto špecifickom prípade podobajú pre Ni a menej pre Cs. Metodika ÚJV však nevyšetruje rozdielne podmienky SE, ale získané hodnoty R_d , vždy závisia na týchto podmienkach. U cézia sa hodnota R_d podobá menej K_d z dôvodu možnej nižšej návažky, 0,5 g, pretože pri vážení dochádzalo k nabraniu rôznych zrn vzorky do jednotlivých navážok. Metodiky poskytujúce hodnotu K_d sú robustnejšie, keďže každé odchylenie od ideálu (heterogenita vzorky, rozdielne zloženie v KF pri SE) sa započíta do odchýlky K_d . Tie môžu byť väčšie než odchýlky R_d . Avšak hodnoty K_d aj s väčšími odchýlkami vychádzajú z lineárnej závislosti a preto má K_d väčšiu váhu než R_d . Postup so zmenou m/V sa javí oproti postupu so zmenou počiatočnej C vhodnejší z dôvodu použitia viacerých pomerov m/V aj za cenu možného rozdielneho chemizmu KF a možnosti lineárneho preloženia viacerých hodnôt q na C v porovnaní s postupom zmeny počiatočnej C_0 . Ďalšou výhodou postupu zmeny pomeru m/V je nižšia náročnosť práce, keďže sa pracuje len s jedným rádioaktívnym roztokom a nie je nutné pripravovať sériu roztokov o rozdielnej koncentrácii a generovať tým väčšie množstvo rádioaktívneho odpadu.

Z výsledkov prvej a druhej fáze testovania vplyvu faktorov SE na výsledky sorpcie cézia a niklu na vzorke PVP-2_UK bola vybranou metódou pre nasledujúcu fázu metodika so zmenou pomeru m/V .

4.2.3 3. fáza testovania parametrov

V tretej fáze testovania faktorov bol sledovaný vplyv inertných podmienok (bez prítomnosti O_2 a CO_2) na K_d cézia a niklu. Prevedením týchto experimentov bolo otestované, či je možné použitie metodiky SE aj v podmienkach anaeróbného boxu.

S cieľom následného porovnania výsledkov medzi oboma prostrediami boli SE prevedené aj v aeróbných podmienkach s rovnakou KF. SE prebiehali v oboch prostrediach identicky postupom so zmenou m/V . Na Obr. 4.3 sú zobrazené výsledky rozdelenia Cs a Ni medzi pevnú a kvapalnú fázu pre 3. fázu testovania faktorov.



Obr. 4.3 Rozdelenie cézia (hore) a niklu (dole) medzi PVP-2_sito a dve kvapalnú fázu v AE a AN prostredí..

Zo sklonu lineárnych sorpčných izoteriem na Obr. 4.3 je vidieť, že u cézia aj niklu bola sorpcia v anaeróbných podmienkach vyššia než v aeróbných. Stanovené hodnoty K_d , uvedené v Tab. 4.5 sú pre oba prvky viac ako dvakrát väčšie pre AN než AE prostredie.

Tab. 4.5 Výsledné hodnoty lineárneho distribučného koeficientu K_d cézia a niklu na PVP-2_sito v AE a AN prostredí.

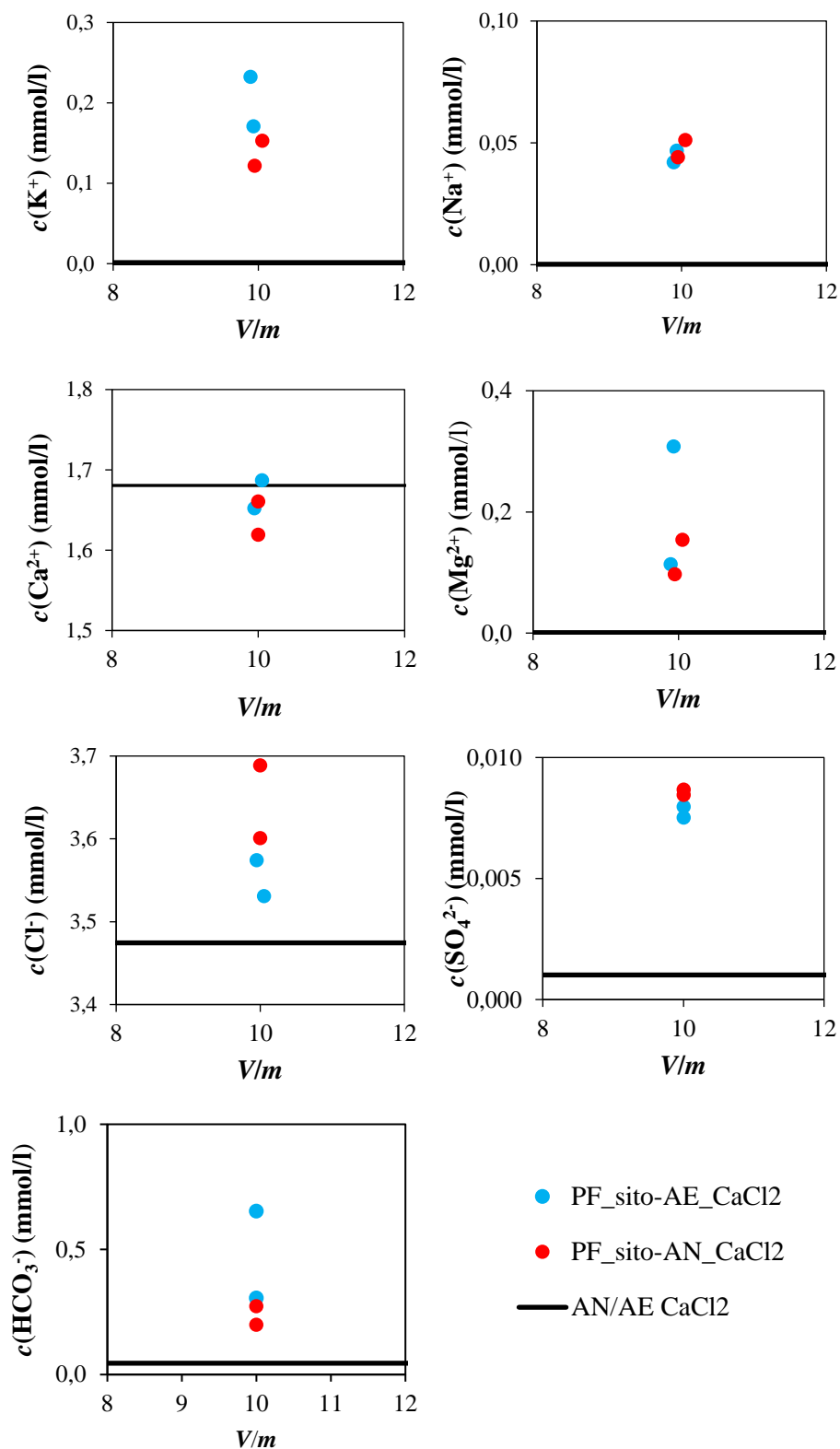
prostredie	AE		AN
kvap. fáza	CaCl ₂	SGW2	CaCl ₂
K_d (Cs), ml/g	14,0 ± 1,7	14,7 ± 0,4	28,9 ± 2,6
K_d (Ni), ml/g	869 ± 59	1256 ± 110	2285 ± 184

Stanovený rozdielny záchyt cézia v roztoku CaCl₂ v oboch prostrediach sa líši od záverov z prác Lee et al. (2006a) a Stage et al. (2012), ktorý nepozorovali významný rozdiel v sorpčnom chovaní cézia na granit a granodiorit v zvolených syntetických vodách medzi AE a AN podmienkami. Preto boli prevedené špeciálne výpočty aj pre Cs. V oboch prostrediach vyšlo že sa vyskytuje výhradne vo forme Cs⁺. Rozdielny záchyt cézia môže súvisieť s rozdielnym chemizmom KF v týchto podmienkach, ktorý bol vyšetřovaný interakčnými experimentami, pozri Obr. 4.4.

V AE prostredí bolo K_d niklu dvakrát nižšie než v AN prostredí. Jedným z možných vysvetlení by bola zmena speciácie Ni. Ale ako ukazuje Tab. 4.6 prechodom z AE do AN prostredia sa speciácia Ni takmer nemení. Z rešerše vyplynulo (pozri odd. 2.5.2), že veľký vplyv na sorpciu niklu má práve pH. Zvýšenie pH spôsobí deprotonizáciu funkčných skupín PF znížením koncentrácie H⁺ iónov (Yu a Nerentnieks 1997). Sorpcia Ni rastie s prechodom pH kvapalnej fáze do zásaditej oblasti (Bradbury a Baeyens 1995). Preto ďalším z vysvetlení je vplyv rozdielneho pH roztoku CaCl₂ v AN a AE prostredí. Preto bol pre vyšetřenie tohto rozdielu sledovaný chemizmus KF v AE a AN podmienkach interakčnými experimentami. Na Obr. 4.4 sú zobrazené koncentrácie iónov v supernatante po interakcii pevnej a kvapalnej fáze vzťahnuté na pomer fáz V/m.

Tab. 4.6 Percentuálne zastúpenie (%) foriem niklu pri $c(\text{Ni}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ v SGW2, roztoku chloridu vápenatého za a bez prítomnosti CO₂.

	Ni ²⁺	NiCO ₃	Ni(HCO ₃) ⁺	Ni(CO ₃) ₂ ²⁻	Ni(OH) ⁺	Ni(OH) ₂	NiSO ₄	NiCl ⁺
SGW2	77,9	13,1	3,9	< 1	2,2	< 1	2,0	< 1
CaCl ₂ (bez CO ₂)	99,5	-	-	-	< 1	< 1	-	< 1
CaCl ₂ (s CO ₂)	99,7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	-	< 1



Obr. 4.4 Koncentrácie iónov v supernatante po interakcii PVP-2_sito s kvapalnou fázou $CaCl_2$ v AE a AN prostredí, čiary vyjadrujú koncentrácie iónov v $CaCl_2$ bez prítomnosti PF.

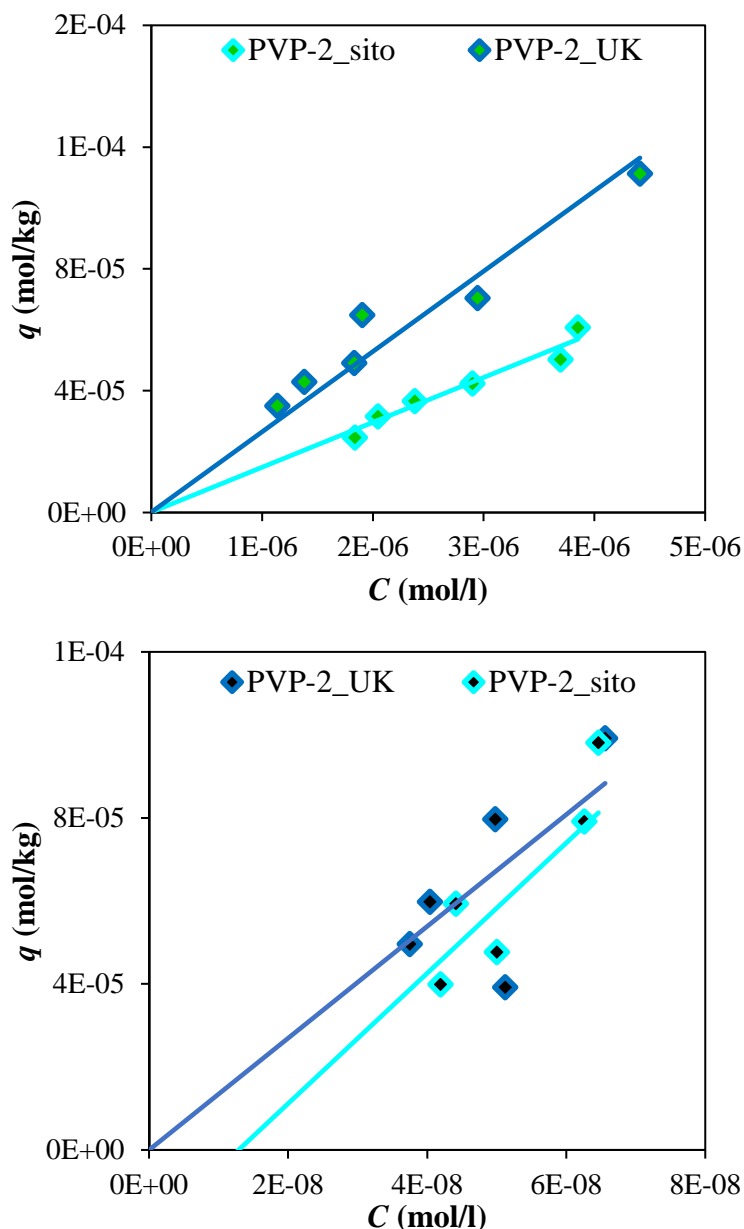
Na Obr. 4.4 je pozorovateľné, že uvoľňovanie iónov je pravdepodobne výsledkom výmenných reakcií s iónom vápnika v KF alebo rozpúšťaním minerálov danej vzorky. Je možné sledovať, rozdielnu koncentráciu iónu draslíka a hydrogénuhličitanu medzi

AE a AN experimentami v prostredí CaCl_2 . Viac ako dvakrát väčšie K_d oboch prvkov v AN oproti AE prostrediu sa nepodarilo pomocou interakčných experimentov vysvetliť a zostáva tak neobjasnené.

V nasledujúcom odstavci sú výsledky diskutované z pohľadu toho či náhrada komplexnej vody za jednoduchý elektrolyt pre experimenty v tejto fáze bola vhodná. Za identických podmienok boli prevedené SE v AE podmienkach v prostredí SGW2 a $0,00166 \text{ mol/l CaCl}_2$. Boli stanovené veľmi blízke hodnoty K_d u cézia v oboch KF čo indikuje, že zloženie roztoku (teda prítomnosť iných iónov a rozdielne pH) významne neovplyvňuje sorpčný proces Cs. Pre nikel boli však stanovené rozdielne hodnoty K_d približne 1,5krát väčšie v prostredí SGW2 oproti CaCl_2 o zhodnej iónovej sile. Z toho plynie, že záchyt Ni je ovplyvnený zložením roztoku (teda prítomnosťou iných iónov a rozdielnym pH).

Rozdielne zloženie roztoku SGW2 a CaCl_2 (aj keď pri zhodnej iónovej sile) implikuje iné pH týchto roztokov. Ako bolo diskutované vyššie, nárast sorpcie Ni v alkalickesom roztoku (tu SGW2) môže súvisieť s deprotonizáciou funkčných skupín PF. V tomto prípade je možné ale očakávať, že rozdielne zloženie oboch KF ovplyvňuje speciáciu Ni. Z Tab. 4.6 je vidieť, že nikel je v CaCl_2 výhradne zastúpený vo forme Ni^{2+} zatiaľ čo v SGW2 model predpokladá, prítomnosť Ni^{2+} a NiCO_3 , $\text{Ni}(\text{HCO}_3)^+$, $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Ni}(\text{OH})^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiSO_4 a NiCl^+ . Väčšia sorpcia Ni v prostredí SGW2 teda môže byť spôsobená práve prítomnosťou uhličitano-, hydroxo- alebo síranových komplexov. Je možné teda predpokladať, že k vysokému záchytu niklu v prostredí SGW2 okrem Ni^{2+} prispieva interakcia spécií s kladným nábojom ako $\text{Ni}(\text{HCO}_3)^+$ a $\text{Ni}(\text{OH})^+$.

Keďže použitá PF v 3.fáze testovania faktorov bola inak upravená (PVP-2_sito) v porovnaní s úpravou v 1. a 2. fáze testovania (PVP-2_UK), boli získané dáta pre oba úpravy porovnávané, pozri Obr. 4.5.

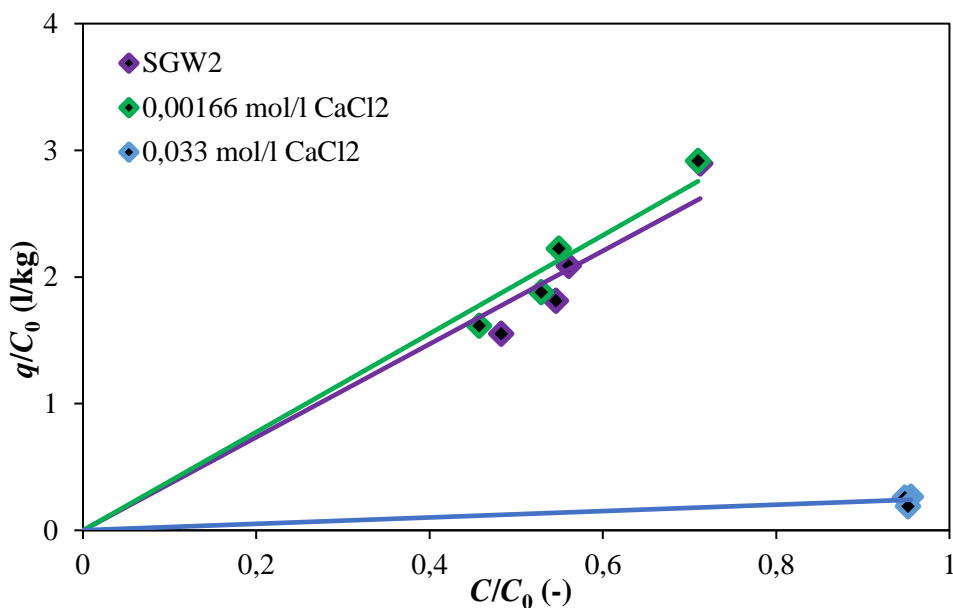


Obr. 4.5 Rozdelenie cézia (hore) a niklu (dole) medzi PVP-2_sito, PVP-2_UK a kvapalnú fázu SGW2, body pre PVP-2_UK sú prevzaté z 2. fáze testovania faktorov.

Z Obr. 4.5 je vidieť, že vplyv prípravy PF mal len na Cs. Hodnota K_d ($26,4 \pm 1,4$ ml/g) pre PF upravenú ultrazvukovým kúpeľom bola takmer dvakrát väčšia než pre PF upravenú premývaním na site ($14,7 \pm 0,4$ ml/g). Väčšie K_d u úpravy vzorky ultrazvukovým kúpeľom je možné prisúdiť prítomnosti drobných čiernych šupiniek biotitu, menších než 0,125 mm, pozorovaných vo vzorke PVP-2_UK. Prítomnosť týchto jemných častíc nebola pozorovaná vo vzorke PVP-2_sito, pretože premývaním na site nedochádzalo k narušeniu častíc biotitu, hlavného minerálu zodpovedného za záchyt Cs (Muuri et al. 2016), a zostala zachovaná zrnitosť vzorky. Sorpcia niklu nebola ovplyvnená úpravou PF, z toho je možné usudzovať, že biotit nie je hlavným minerálom zodpovedným za záchyt Ni v danej PF.

4.3 Sorpčné experimenty so syntetickým kalcitom

Na základe rešerše, kvôli nízkych sorpčných schopností kalcitu bola pre SE s Ni a Cs zámerne zvolená konfigurácia SE bez pridania nosiča, čím sa eliminovala prítomnosť konkurenčného iónu, a s meniacim sa pomerom m/V . Pomer m/V sa pohyboval v rozmedzí 1:20-1:3 (navážka 0,25-1,67 g). Boli použité tri KF – SGW2, 0,00166 mol/l a 0,0033 mol/l CaCl_2 . Na Obr. 4.6 je zobrazené rozdelenie niklu medzi syntetický kalcit a študované roztoky.



Obr. 4.6 Rozdelenie niklu medzi syntetický kalcit a študované KF s lineárnymi sorpčnými izotermami po 7 dňoch interakcie v AE podmienkach.

Je vidieť, že záchyt Ni v KF o zhodnej iónovej sile prebiehal zhodne. Zvýšením iónovej sily o dvadsaťkrát došlo k zníženiu záchytu Ni na veľmi nízku úroveň. Toto chovanie poukazuje na sorpčný mechanizmus kationovej výmeny Ni^{2+} za vápenaté ióny na povrchu kalcitu. Získané hodnoty K_d , pozri Tab. 4.7, sú rádovo podobné s výsledkami štúdií Alvarez et al. (2019), Bradbury a Baeyens (2010) a Zachara et al. (1991). Nízke hodnoty K_d pre syntetický kalcit sú ako uvádza Zachara et al. (1991), zapríčinené rozdielnym iónovým polomerom v porovnaní s iónom vápnika.

Tab. 4.7 Výsledné hodnoty lineárneho distribučného koeficientu K_d cézia a niklu na syntetický kalcit v prostredí SGW2, CaCl_2 o dvoch koncentráciách.

kvap.fáza		K_d , ml/g
CaCl ₂	0,033 mol/l	0,25 ± 0,03
	0,00166 mol/l	3,88 ± 0,15
SGW2		3,68 ± 0,20

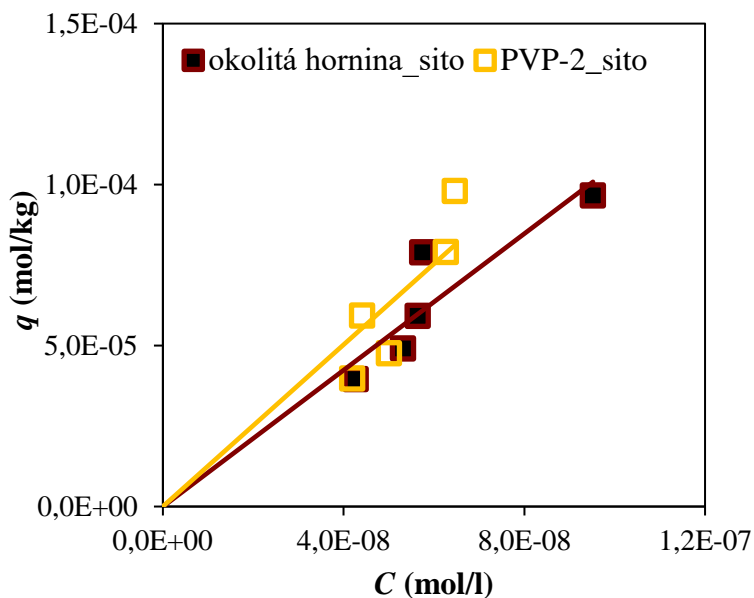
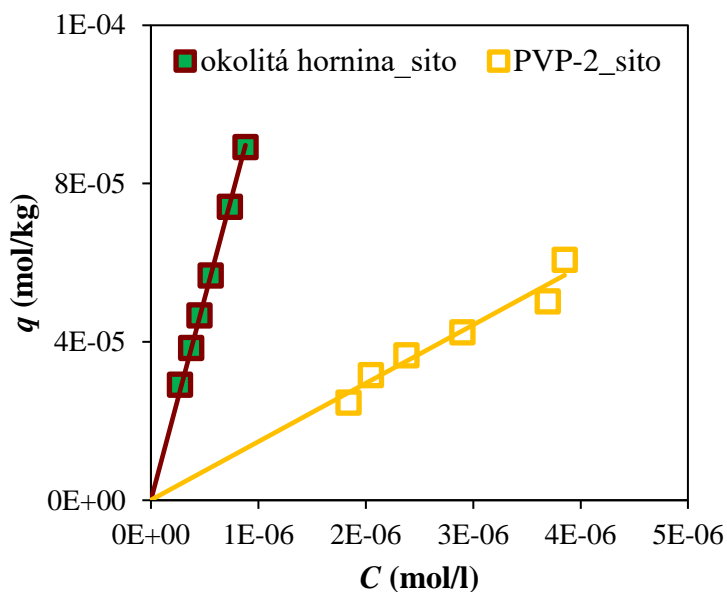
V porovnaní s horninovou vzorkou PVP-2 sú hodnoty $K_d(\text{Ni})$ pre syntetický kalcit výrazne nižšie. Oba materiály mali podobný ŠP. Z toho vyplýva, že hodnoty špecifického povrchu nie vždy odrážajú sorpčnú kapacitu daného materiálu.

U SE cézia so syntetickým kalcitom za žiadny podmienok ani u jedného z roztokov nebol stanovený významný pokles aktivity cézia ^{134}Cs v KF po interakcii. To znamená, že sorpcia Cs na syntetickom kalcite bola menšia než hranica stanoviteľnosti ($R_d < 0,29$ ml/g). Veľmi nízku sorpciu cézia na kalcitu s prímiesami iných minerálov stanovil aj Torstenfelt et al. (1982), R_d (Cs) = 1 ml/g. Výsledok o nezachytenej sorpcii Cs za použitých experimentálnych podmienok podporuje teóriu o minimálnom záchyťe jednomocných katiónov na kalcit s väčším iónovým polomerom než je u iónu vápnika (Curti 1997).

Pre ďalšie experimenty so vzorkami V_EuF obsahujúce vysoké množstvo kalcitu je možné očakávať, že kalcit nebude významným prispievateľom k záchyťu niklu a cézia. Pre zachytenie sorpcie cézia pre vzorky V_EuF s vysokým obsahom kalcitu bude nutné použiť vyššie navážky, aby bola spoľahlivo nameraná zmena koncentrácie stopovača v roztoku vplyvom interakcie s PF.

4.4 Sorpčné experimenty so vzorkami projektu EURAD FUTURE

Pre SE so vzorkami projektu EURAD FUTURE bol zvolený postup so zmenou m/V , tak ako v 2. fáze testovania faktorov, keďže sorpcia niklu na syntetický kalcit nebola významná. Bolo možné očakávať, že sorpcia niklu na väčšie navážky vzoriek V_EuF obsahujúcich vysoké množstvo kalcitu bude dostatočná pre zachytenie zmien aktivít v roztoku vplyvom interakcie Ni s PF. Najprv bude porovnané sorpčné chovanie vzoriek okolitej horniny s PVP-2, pozri Obr. 4.7, následne vzoriek s vysokým obsahom kalcitu.



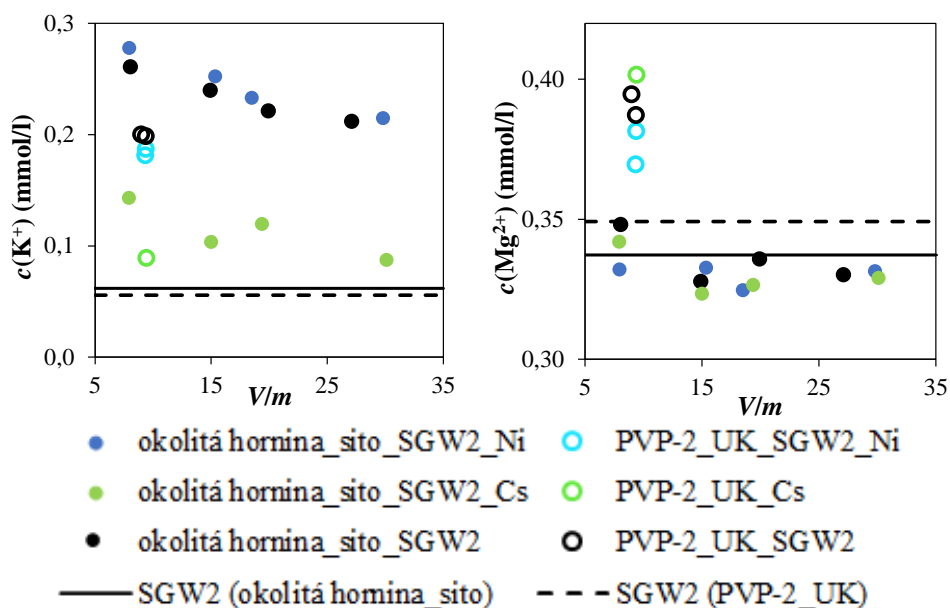
Obr. 4.7 Rozdelenie cézia (hore) a niklu (dole) medzi okolitá hornina_sito, PVP-2_sito v prostredí SGW2, hodnoty pre PVP-2_sito boli prevzaté z 3. fáze testovania faktorov SE.

Z Obr. 4.7 je vidieť, že záchyt cézia bol vyšší na okolitú horninu než na PVP-2, zatiaľ čo záchyt niklu bol porovnateľný. U cézia výrazne vyšší záchyt na okolitú horninu než na PVP-2 nie je v súlade s ich podobným mineralogickým zložením, pozri Tab. 4.1, ale kopíruje trend ich ŠP, uvedené v Tab. 4.2. Stanovené hodnoty K_d zhrňuje Tab. 4.8. Tieto pevné fázy majú podobné zloženie a výraznejšie sa odlišujú len v obsahu plagioklasu a amfibolu, pozri Tab. 4.1.

Tab. 4.8 Výsledné hodnoty K_d cézia a niklu na okolitá hornina-sito, PVP-2_sito a PVP-2_UK v prostredí SGW2, K_d pre PVP-2_sito a PVP_UK boli prevzaté z 2. a 3. fáze testovania faktorov.

PF	K_d (Cs) ,ml/g	K_d (Ni) ,ml/g
okolitá hornina_sito	102 ± 1	1060 ± 73
PVP-2_sito	14,7 ± 0,4	1256 ± 110
PVP-2_UK	26,4 ± 1,4	1347 ± 155

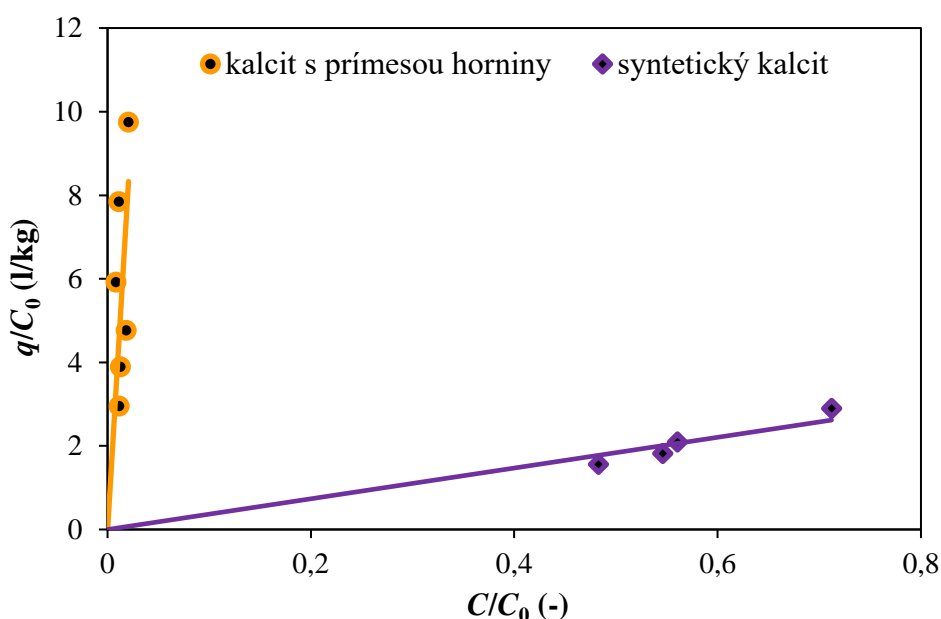
Podobný trend zvyšovania ŠP s hodnotami K_d sledovali pre Cs v práci Muuri et al. (2016). Väčší ŠP povrch určuje väčšie množstvo sorpčných miest pre záchyt Cs. Trend ŠP s K_d Cs, rovnako potvrdzuje, rozpad častíc biotitu PVP-2 ultrazvukovým kúpeľom. Hodnota K_d niklu pre okolitú horninu je porovnateľná s K_d pre PVP-2_sito aj PVP_UK. Zhoda K_d je dôsledkom porovnateľného mineralogického zloženia daných PF. Podobné K_d Ni pre PF odporuje rozdielnosti ŠP daných PF. Pri neutrálnom a alkalickom pH je prevládajúcim sorpčným mechanizmom Ni povrchová komplexácia (Bradbury a Baeyens 1995). Týmto spôsobom dochádza k tvorbe kovalentných väzieb, a u adsorptíva použitého pri stanovení ŠP prebieha adsorpcia fyzikálne (Klank a Schneider 2015; Essington 2004). Hypotézou rozdielnosti trendu ŠP s K_d Ni je nepostihnutie sorpčných miest pre Ni pri stanovení ŠP. Podobne minimálnu zmenu záchytu Ni medzi vzorkami s rozdielnymi ŠP sledoval Hakanen et al.(2014) a to na rulu s vyšším ŠP (spôsobený vysokým obsahom sľudy) a na granodiorit. Pre vyšetrenie rozdielov sorpcie Cs a podobnosti sorpcie Ni medzi PF bol sledovaný chemizmus KF pri neaktívnych SE, Obr. 4.8. Pomer fáz sa pohyboval v rozmedzí 1:27-1:8 (navážka 1,5-5 g).



Obr. 4.8 Koncentrácie kationu draslíka a horčíka v supernatante pri neaktívnych SE cézia a niklu s okolitá hornina_sito v prostredí SGW2, hodnoty pre PVP-2_UK v prostredí SGW2 boli prevzaté z Havlová et al. (2021), čiary vyjadrujú koncentrácie iónov v KF bez prítomnosti PF.

Na Obr. 4.8 je vidieť, že s rastúcou navážkou (s klesajúcim pomerom m/V) sa zvyšuje koncentrácia draslíka a horčíka v supernatante po interakcii okolitej horniny a KF. Podobne to prebiehalo u všetkých ostatných sledovaných iónov (Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}). Tieto ióny neboli zahrnuté v Obr. 4.8 v dôsledku nevýznamných zmien medzi okolitou horninou a PVP-2_UK. Rozdielny chemizmus KF pri rôznych pomeroch m/V potvrdzuje predpoklad rozdielneho chemizmu SE postupom zmeny m/V . U PVP-2_UK sa uvoľňuje menej draslíka a viac horčíka než u okolitej horniny. To môže napovedať, že v okolitej hornine je väčšie množstvo vymeniteľného K^+ . To by mohlo vysvetliť zvýšené K_d pre Cs, keďže draslík je významným konkurenčným iónom (Fuller et al. 2014). U okolitej horniny a PVP-2 sa ukazuje, že v prítomnosti Cs sa draslík menej uvoľňuje. Tento jav sa nepodarilo vysvetliť a zostáva tak neobjasnený. Rozdiel v lúžiacich koncentráciách medzi PF, pravdepodne nebude vplývať na záchyt Ni.

Vzorky V_EuF boli použité pre štúdium vplyvu obsahu kalcitu v PF na hodnoty K_d pre Cs a Ni. Na Obr. 4.9 je zobrazené rozdelenie niklu medzi pevnú a kvapalnú fázu.



Obr. 4.9 Rozdelenie niklu medzi kalcit s prímiesou horniny, syntetickým kalcitom v prostredí SGW2.

Záchyt Ni na kalcit a kalcit s prímiesou horniny V_EuF bol vyšší než jeho záchyt na syntetický kalcit, čo je viditeľné z Obr. 4.9 a z hodnôt K_d v Tab. 4.9. Pre kalcit na Obr. 4.9 nie sú zobrazené dáta, z dôvodu ich vysokého rozptylu čo sa prejavuje vysokou odchýlkou hodnoty K_d . Tento vysoký rozptyl je spôsobený vysokou heterogenitou vzorky, vysokým obsahom kalcitu s nízkou sorpčnou kapacitou pre Ni a rozdielnym obsahom zložiek vzorky v navážkach pre pomer m/V .

Tab. 4.9 Výsledné hodnoty lineárneho distribučného koeficientu K_d cézia a niklu na kalcit, kalcit s prímiesou horniny a syntetický kalcit v prostredí SGW2, K_d pre syntetický kalcit boli prevzaté so SE so syntetickým kalcitom.

PF	K_d (Cs) ,ml/g	K_d (Ni) ,ml/g
kalcit s prímiesou horniny	3,4 ± 0,1	351 ± 59
kalcit	< 0,29	39 ± 12
syntetický kalcit	< 0,29	3,7 ± 0,2

Takmer deväťkrát väčšie K_d Ni pre kalcit s prímiesou horniny než u kalcitu je zapríčinené prítomnosťou minoritných minerálov a vyšším obsahom kremeňa. To znamená, že so zvyšujúcim sa obsahom kalcitu vo vzorkách sa znižuje záchyt Ni. To súhlasí so zistením nízkeho záchytu Ni na syntetický kalcit, pozri Tab. 4.9. Z toho vyplýva, že kalcit významne neprispieva k záchytu Ni vo vzorkách V_EuF. Doplnením s okolitou horninou pre vzorky V_EuF dostávame trend klesajúceho K_d s obsahom kalcitu – okolitá hornina > kalcit s prímiesou horniny > kalcit > syntetický kalcit.

U cézia nebol za žiadnych podmienok stanovený významný pokles aktivity ^{134}Cs v kvapalnej fáze po interakcii s kalcitom. Z toho vyplýva, že pre cézium prítomnosť nielen kalcitu ale aj kremeňa, ktorý je súčasťou kalcitu V_EuF (pozri Tab. 4.1) nebude spôsobovať významný pokles jeho aktivity. To potvrdzuje veľmi nízky záchyt Cs na kremeň (Muuri et al. 2016). Vyšší záchyt Cs je pozorovateľný pre kalcit s prímiesou horniny v dôsledku prítomnosti minoritných minerálov (plagioklasu, chloritu).

Zo SE cézia a niklu so vzorkami V_EuF sa potvrdilo, že kalcit nie je pre nikel a cézium minerálom s vysokým príspevkom k ich záchytu vzorkami, ktorých je súčasťou. Dôležitými prispievateľmi k záchytu Ni a Cs sú iné minerály, napríklad biotit alebo plagioklas, u ktorých bolo potvrdené, že významne zachytávajú Ni aj Cs (Muuri et al. 2016; Ebong 2011; Plante et al. 2010).

U metodiky SE zmenou pomeru fáz m/V sa ukázalo, že je použiteľná pre neznáme vzorky ak disponujú dostatočnou kapacitou pre záchyt Ni (tzn. že sú tvorené minerálmi s vysokou sorpčnou kapacitou), napríklad vzorka okolitá hornina. U vzoriek, obsahujúcich vysoké percento minerálu s nízkym záchytom Ni (kalcit) a nízky obsah sorbujúceho minerálu (kremeň) metóda zmeny pomer fáz m/V je menej vhodnou v dôsledku vysokého rozptylu dát rozdelenia Ni medzi PF a KF spôsobených rozdielnym zložením navážok.

5. Záver

Rešerš tejto práce bola zameraná na opis migračného chovania rádionuklidov v bariérach HÚ. Značná časť bola venovaná sorpcii a faktorom sorpčných experimentov ovplyvňujúcim sorpčné koeficienty.

Fundamentálnym cieľom tejto práce bolo testovanie vplyvu faktorov SE na hodnoty sorpčných koeficientov rádionuklidu ^{63}Ni a ^{134}Cs na pevnej fáze PVP-2. Testovanie faktorov bolo rozdelené na tri fázy, kde v prvej fáze testovania faktorov bol rovnaký trend pre Ni a Cs pozorovaný pre dobu kontaktu a miešanie vzoriek. Hodnoty R_d s dobou kontaktu rástli, pravdepodobne v dôsledku mechanického obrusovania častíc. Výrazne nižšie R_d dosahovali vzorky netrepané, keďže difúzia bola riadiacim procesom záchytu. Parametre, ktorých trend účinku sa medzi Cs a Ni líšil boli prídavok neaktívneho nosiča a ekvilibrácia vzorky PVP-2_UK. V prípade Ni sa ukázalo, že ekvilibrácia vzorky PVP-2_UK nemala za následok zvýšenie R_d v dôsledku úpravy PF narozdiel od Cs, u ktorého sorpcia rástla. Hodnoty R_d niklu pre SE s a bez nosiča boli porovnateľné čo poukazuje na dostatočné množstvo sorpčných miest PF pre Ni. U Cs bolo R_d bez prítomnosti nosiča vyššie v dôsledku zvýšenej dostupnosti sorpčných miest pre $^{134}\text{Cs}^+$.

V druhej fáze testovania bol sledovaný vplyv zmeny pomeru fáz m/V a počiatočnej koncentrácie nosiča C_0 Ni a Cs pri ich rozdelení medzi PVP-2_UK a SGW2 s výstupným lineárnym distribučným koeficientom K_d . Testované faktory poskytli porovnateľné K_d . Postup zmeny m/V sa javí vhodnejší vďaka použitiu viacerých pomerov m/V možnosti lineárneho preloženia viacerých hodnôt q na C v porovnaní s postupom zmeny počiatočnej C_0 . Na základe podstaty stanovenia K_d vychádzajúc z lineárnej závislosti je metodika SE zmeny pomeru m/V pre vzorky PVP-2_UK robustnejšia než metodika stanovenia R_d . Použitá metodika s výsledným R_d , nie je z podstaty stanovenia R_d vhodnou metódou vedenia SE s horninovými vzorkami.

V tretej fáze testovania bol sledovaný vplyv CO_2 na záchyt Ni a Cs na vzorku PVP-2_sito v roztoku CaCl_2 o koncentrácií 0,00166 mol/l. Pre oba prvky boli získané hodnoty K_d vyššie v anaeróbnom prostredí. Tento rozdiel K_d nebolo možné interpretovať z výsledkov interakčných experimentov. Záchyt Ni bol na PVP-2_sito v prostredí SGW2 vyšší než v CaCl_2 . Príčinou toho môže byť, odlišné pH alebo rozdielna speciácia Ni v sledovaných KF. U Cs bolo K_d pre oba KF rovnaké. Zloženie KF nemá vplyv na záchyt Cs. Hodnoty K_d pre PVP-2_sito boli porovnané s PVP-2_UK v rovnakej KF: U Ni bol záchyt rovnaký pre oba PF, potvrdzujúc výsledok podobného záchytu Ni na ekvilibrovanú a neekvilibrovanú PF. U Cs bol vyšší záchyt u PVP-2_UK v dôsledku narušenia integrity

častíc biotitu. V 3. fáze testovania faktorov sa potvrdilo, že metodika SE je prevediteľná aj v inertnej atmosfére anaeróbného boxu.

Sorpčnými experimentami so syntetickým kalcitom bolo zistené, že u Ni bol na túto PF záchyt nízky. Záchyt Ni prebieha pravdepodobne iónovou výmenou s Ca^{2+} . U Cs nebol pozorovaný významný pokles aktivity v KF po interakcii so syntetickým kalcitom.

Následne boli získané K_d postupom m/V pri sorpcii Ni a Cs na vzorky projektu EURAD FUTURE. Na vzorku okolitej horniny bol záchyt Ni porovnateľný s PVP-2. Dôvodom je ich podobné mineralogické zloženie. U Cs bol záchyt vyšší na okolitú horninu, než na PVP-2. Záchyt Ni bol zo vzoriek V_EuF najvyšší pre okolitú horninu, potom nasledoval kalcit s prímiesou horniny a kalcit (podobne aj u Cs). Tento trend klesajúceho K_d je dôsledkom zvyšovania obsahu kalcitu. Z výsledkov vyplýva, že kalcit vo vzorkách V_EuF nemá významný vplyv na záchyt Ni a Cs. Na vzorkách V_EuF sa potvrdilo, že postup zmeny m/V sa javí ako použiteľná pre heterogénne horninové vzorky s obsahom minerálov s dostatočnou sorpčnou kapacitou pre Ni. Pre doplnenie SE na priblíženie chemizmu KF pri interakcii s PF sú vhodnými aj neaktívne SE. Výhodné je využiť aj výpočty na stanovenie speciácie a použiť ich pre interpretáciu výsledkov SE.

Výsledky pre V_EuF ukázali, že kalcit z pohľadu štúdia retenčných vlastností hornín pre prvky Ni a Cs nie je zaujímavým minerálom. Ďalšie práce v projekte EURAD FUTURE by sa mali zamerať na stanovenie práve minerálov s najväčším príspevkom k záchytu Ni na študované horniny. Určite by súčasťou budúcich experimentov mohol byť aj prevedenie SE kolónovou metódou a prevedenie difúzných experimentov na kompaktnnej horninovej vzorke.

6. Literatúra

- Aksoyoglu S., Mantovani M., Haselbeck S., Dierckx A. (1992). Sorption of nickel on marl and its components. *Internal Report TM-43-92-28*, Paul Scherrer Institut, Villigen, Švajčiarsko.
- Alvarez C.C.M. (2019). Nickel isotope fractionation during adsorption on the calcite surface and coprecipitation with calcite. *dizertačná práca*, Université Toulouse 3 – Paul Sabatier, Toulouse, Francúzsko.
- Ames L.L., Mcgarrah J.E., Walker B.A. (1983). Sorption of trace constituents from aqueous solutions onto secondary minerals. II. Radium. *Clays Clay Minerals*, 31, 335-342.
- Andersson K., Torstenfelt B., Allard B. (1983). Sorption of radionuclides in geologic systems. *Technical Report 83-63*, KBS, Štokholm, Švédsko.
- André M., Neretnieks I., Malmström M. (2008). Measuring sorption coefficients and BET surface areas on intact drillcore and crushed granite samples. *Radiochimica Acta*, 96(9), 673-677.
- André M., Malmström M., Neretnieks I. (2009). Specific surface area determinations on intact drillcores and evaluation of extrapolation methods for rock matrix surfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 110(1-2), 1-8.
- Baik M.H., Kim S.S., Lee J.K., Lee S.Y., Kim G.Y., Yun S.T. (2010). Sorption of ^{14}C , ^{99}Tc , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{63}Ni , and ^{241}Am onto a rock and a fracture-filling material from the Wolsong low- and intermediate-level radioactive waste repository, Gyeongju, Korea. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 283, 337-345.
- Baeyens B., Bradbury M.H. (1995). A quantitative mechanistic description of Ni, Zn and Ca sorption on Na-montmorillonite. Part II: Sorption measurements. *Technical Report NTB 95-05*, Nagra, Wettingen, Švajčiarsko.
- Barrow N.J., Shawn T.C. (1979). Effects of solution: soil ratio and vigour of shaking on the rate of phosphate adsorption by soil. *Journal of Soil Science*, 30, 67-76.
- Benedicto A., Missana T., Fernández A.M. (2014). Interlayer collapse effects on cesium adsorption onto illite. *Environmental Science Technology*, 48(9), 4909-4915.
- Belova D.A., Lakshtanov L., Carneiro J.F., Stipp S.L.S. (2014). Nickel adsorption on chalk and calcite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 170, 1-9.
- Bourg I.C., Lee S.S., Fenter P., Tournassat CH. (2017). Stern Layer Structure and Energetics at Mica–Water Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121, 9402-9412.
- Bourg I.C., Sposito G. (2011). Ion Exchange Phenomena. *Handbook of Soil Sciences (Huang P.M., Li Y., Sumner M.E., ed.)*, CRC Press: Boca Raton, Florida, USA.
- Bradbury M.H., Baeyens B. (1997). Far-field sorption data bases for performance assessment of a L/ILW repository in a disturbed/alterred Palfris marl host rock. *Technical Report NTB 96-06*. Nagra, Wettingen, Švajčiarsko.
- Bradbury M.H., Baeyens B. (1998). N₂-BET surface area measurements on crushed and intact minerals and rocks: a proposal for estimating sorption transfer factors. *Nuclear Technology*, 122(2), 250-253.

- Bradbury M.H., Baeyens B. (2005). Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 4187-4197.
- Bradbury M.H., Baeyens B. (2009). Sorption modelling on illite Part I: Titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(4), 990-1003.
- Bradbury M.H., Baeyens B., Thoenen T. (2010). Sorption Data Bases for Generic Swiss Argillaceous Rock Systems. *Technical Report NTB 09-03*. Nagra, Wettingen, Švajčiarsko.
- Bradbury M.H., Baeyens B. (2011). Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A “bottom-up” approach. *Pedobiologia*, 52(1), 27-33.
- Bukovská Z., Verner K., Buriánek D., Dobeš P., Dudíková Schulmannová B., Erban V., Franěk J., Halodová P., Holeček J., Jačková I., Jelének J., Kopačková V., Koucká L., Laufek F., Lněničková Z., Kočergina J., Myška O., Nahodilová R., Pertoldová J., Rukavičková L., Soejono I., Švagera O., Veselovský F. (2017). Komplexní geologická charakterizace prostorů PVP Bukov. *Závěrečná Zpráva 191/2017*, SÚRAO, Praha, Česko.
- Cornell R. (1993). Adsorption of cesium on minerals: A review. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 171, 483-500.
- Curti E. (1997). Coprecipitation of Radionuclides: Basic concepts, Literature Review and First Applications. *PSI-Report 97-10*. Paul Scherrer Institut, Villigen, Švajčiarsko.
- Collé R., Zimmerman B.E., Cassette P., Laureano-Perez L. (2008). ⁶³Ni, its half-life and standardization: Revisited. *Applied Radiation and Isotopes*, 66(1), 60-68.
- Červinka R. a Gondolli J. (2016). Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. *Technická Zpráva 41/2016*. SÚRAO, Praha, Česko.
- Dash B., Dash B., Rath S.S. (2020). A thorough understanding of the adsorption of Ni (II), Cd (II) and Zn (II) on goethite using experiments and molecular dynamics simulation. *Separation and Purification Technology*, 240.
- Dähn R., Scheidegger A., Baeyens B., Bradbury M.H. (1997). Determination of sorption mechanisms of radionuclides onto clays minerals using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy. Nagra, Wettingen, Švajčiarsko.
- Dähn R., Jullien M., Scheidegger A.M., Poinssot CH., Baeyens B., Bradbury M.H. (2006). Identification of neoformed Ni-phyllsilicates upon Ni uptake in montmorillonite: A transmission electron microscopy and extended X-ray absorption fine structure study. *Clays and Clay Minerals*, 54(2), 209-219.
- Descostes M., Beaucaire C., Mercier F., Savoye S., Sow J., Zuddas P. (2002). Effect of carbonate ions on pyrite (FeS₂) dissolution. *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 173(3), 265-270.
- Descostes M., Tevissen E. (2003). Definition of an equilibration protocol for batch experiments on Callovo-Oxfordian argillite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 29, 79-90.
- Dubois I.E. (2011). Specific surface area of some minerals commonly found in granite. *Dizertačná práca*. KTH Royal Institute of Technology, Štokholm, Švédsko.

- Dubois I.E., Holgersson S., Allard S., Malmström M. (2011). Dependency of BET surface area on particle size for some granitic minerals. *Proceeding in Radiochemistry*, 1(1), 75-82.
- Ebong F.S. (2011). Sorption of Ni and Eu to Granitic Rocks and Minerals. *Dizertačná práca*. Loughborough University, Loughborough, Anglicko.
- Echeverría J., Indurain J., Churio E., Garrido J. (2002). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 218, 175-187.
- Elzinga E.J., Sparks D.L. (2001). Reaction Condition Effects on Nickel Sorption Mechanisms in Illite-Water Suspensions. *Soil Science Society of America Journal*, 65(1), 94-101.
- Essington M.E. (2004). Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press LLC., Boca Raton, Florida, USA.
- Ferreira D.R, Thornhill J.A., Roderick E.I.N., Li Y. (2018). The impact of pH and ion exchange on ^{133}Cs adsorption on vermiculite. *Journal of Environmental Quality*, 47(6).
- Fernandes M.M., Vér N., Baeyens B. (2008). Predicting the uptake of Cs, Co, Ni, Eu, Th and U on argillaceous rocks using sorption models for illite. *Applied Geochemistry*, 59, 189-199.
- Fukushi K., Hasegawa Y., Maeda K., Aoi Y., Tamura A., Arai S., Yamamoto Y., Aosai D., Mizuno T. (2013). Sorption of Eu(III) on Granite: EPMA, LA-ICP-MS, Batch and Modeling Studies. *Environmental Science and Technology*, 47, 12811-12818.
- Fuller A.J., Shaw S., Peacock C.L., Trivedi D., Small J.S., Abrahamsen L.G., Burke I.T. (2014). Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Applied Geochemistry*, 40, 32-42.
- Fuller A.J., Shaw S., Ward M.B., Haigh S.J., Mosselmans F.W., Peacock C.L., Stackhouse S., Dent A.J., Trivedi D., Burke I.T. (2015). Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Applied Clay Science*, 108, 128-134.
- Furuya H., Idemitsu K., Inagaki Y., Arima T., Sasaki T., Kuroda Y., Uchikawa S., Mitsugashira S., Suzuki Y. (1997). Sorption of Plutonium on a Biotite Mineral. *Science Reports of the Research Institutes, Tohoku University, Series A-Physics*, 45(1), 89-91.
- Gu X., Evans L.J. (2007). Modelling the adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II) onto Fithian illite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 317-325.
- Gondolli J., Brynych V., Drtinová B., Hofmanová E., Večerník P., Videnská K., Vopálka D. (2013). Výzkum interakčních procesů vybraných radionuklidů s materiály inženýrských bariér. *Zpráva 14270, projekt TIP FR-TII/362, SÚRAO, Praha, Česko*.
- Gustafsson A., Molera M., Puigdomenech I. (2004). Study of Ni(II) sorption on chlorite – A fracture filling mineral in granites. *Materials Research Society symposia proceedings. Materials Research Society*, 824, 373-378.
- Grangeon S, Vinsot A., Tournassat CH., Catherine L. (2015). The influence of natural trace element distribution on the mobility of radionuclides. The example of nickel in a clay-rock. *Applied Geochemistry*, 52, 155-173.
- Hakanen M., Ervanne H., Puukko E. (2014). Safety Case for the Disposal of Spent Nuclear Fuel at Olkiluoto: Radionuclide Migration Parameters for the Geosphere. *Technical Report 2012-41*. Posiva, Eurajoki, Fínsko.

- Havlová V., Klajmon M., Červinka R., Kolomá K., Rukavičková L. (2016). Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu. *Technická Zpráva 104/2017*. SÚRAO, Praha, Česko.
- Havlová V., Kolomá K., Brázda L., Rukavičková L. (2017). Odhad hodnot transportní charakteristiky krystalinických hornin Českého masivu. *Technická Zpráva 102/2017*. SÚRAO, Praha, Česko.
- Havlová V., Zuna M., Brázda L., Kolomá K., Galeková E., Rosendorf T., Jankovský F. (2019). Migrační procesy radionuklidů v prostředí krystalických hornin a migrační parametry hornin Českého masivu. *Závěrečná Zpráva 333/2018*, SÚRAO, Praha, Česko.
- Havlová V., Kočan K., Hofmanová E., Jankovský F., Zuna M., Macková D. (2021). WP FUTURE Souhrn výsledků české strany projektu EURAD. *Technická Zpráva 560/2021*, SÚRAO, Praha, Česko.
- Hayes P.L., Malin J.N., Konek T.CH., Geiger M.F. (2008). Interaction of nitrate, barium, strontium and cadmium ions with fused quartz/water interfaces studied by second harmonic generation, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(4), 660-668.
- Hofmanová E., Červinka R., Vopálka D., Baborová L., Brázda L., Pecková A., Vetešník A., Viglašová E., Vašíček R. (2019). *Technická Zpráva 420/2019*, SÚRAO, Praha, Česko.
- Hoffman U., Stipp S.L.S. (2001). The behavior of Ni²⁺ on calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(22), 4131-4139.
- Holgersson S. (2009). Batch experiments of I, Cs, Sr, Ni, Eu, U and Np sorption onto soil from the Laxemar area. *Technical Report P-09-29*, SKB Sweden, Solna, Švédsko.
- Holgersson S. (2012). Studies on Batch Sorption Methodologies: Eu Sorption onto Kivetty Granite. *Procedia Chemistry*, 7, 629-640.
- Holgersson S. (2013). Studies on Batch Sorption Methodologies – Eu Sorption Onto Kivetty Granite. *Working Report 2013-06*, Posiva, Eurajoki, Fínsko.
- Huitti T., Hakanen M., Lindberg A. (1998). Sorption of cesium on Olkiluoto mica gneiss, granodiorite and granite. *Technical Report 98-11*, Posiva, Eurajoki, Fínsko.
- Ida Y., Yamaguchi T., Tanaka T., Hemmi K. (2016). Sorption behavior of thorium onto granite and its constituent minerals. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 53(10), 1-12.
- Idemitsu K., Obata K., Furuya H., Inagaki Y. (1995). Sorption behavior of uranium (VI) on a biotite mineral. *Materials Research Society Symposium – Proceedings*, 353(2), 981-988.
- Kim W.-S., Han S., Ahn J., Um W. (2018). Investigation of ³H, ⁹⁹Tc and ⁹⁰Sr transport in fractured rock and the effects of fracture-filling/coating material at LILW disposal facility. *Environmental Geochemistry and Health*, 41, 411-425.
- Kitayama R., Yanai J., Nakao A. (2019). Ability of micaceous minerals to adsorb and desorb caesium ions: Effects of mineral type and degree of weathering. *European Journal of Soil Science*, 71(4), 641-653.
- Klank D. Schneider D. (2015). Adsorption studies of porous and nonporous materials with various adsorptives in the entire temperature range from 77 K up to 323 K, *Yellow Paper 2-1*, 3P Instruments, Odelzhausen, Německo.

- Kočan K. (2020). Vývoj postupů pro stanovení migrace beta emitorů v bariérových materiálech úložiště. *Výzkumná práce*, ČVUT, Praha, Česko.
- Kyllönen J., Hakanen M., Lindberg A., Harjula R. (2014). Modeling of cesium sorption on biotite using cation exchange selectivity coefficients. *Radiochimica Acta*, 102(10).
- Lakshmanan L.Z., Stipp S.L.S. (2007). Experimental study of nickel(II) interaction with calcite: Adsorption and coprecipitation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 71, 3686-3697.
- Lamana T. (2011). Nickel sorption on calcite surface: a macroscopic experimental study. *Diplomová práce*. McGill University, Montreal, Kanada.
- Lehto J., Puukko E., Lindberg A., Voutilainen M. (2019). Batch sorption experiments of cesium and strontium on crushed rock and biotite for the estimation of distribution coefficients on intact crystalline rock. *Heliyon*, 5.
- Lee CH.-P., Lan P.-L., Jan Y.-L., Wei Y.-Y., Teng S.-P., Hsu CH.-N. (2006a). Sorption of cesium on granite under aerobic and anaerobic conditions. *Radiochimica Acta*, 94, 679-682.
- Lee CH.-P., Lan P.-L., Jan Y.-L., Wei Y.-Y., Teng S.-P., Hsu CH.-N. (2006b). Anaerobic and aerobic sorption of cesium and selenium on mudrock. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274, 145-151.
- Lee S.S., Fenter P., Park CH., Sturchio N.C., Nagy K. (2010). Hydrated Cation Speciation at the Muscovite (001)-Water Interface. *Langmuir* 2010, 26(22), 16647-16651.
- Li X., Puhakka E., Longcheng L., Wenzhong Z. (2019). Multi-site surface complexation modelling of Se(IV) sorption on biotite. *Chemical Geology*, 533, 119433.
- MacDonald C.M., Cornett R.J., Charles R.J., Zhao X.L., Kieser W.E. (2016). Measurement of the ¹³⁵Cs half-life with accelerator mass spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Physical Review C*, 93(1).
- Missana T., García-Gutiérrez M. (2007). Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C*, 32(8), 559-567.
- Mukai H., Tamura K., Kikuchi R., Takahashi Y., Yaita T., Kogure T. (2018). Cesium desorption behavior of weathered biotite in Fukushima considering the actual radioactive contamination level of soils. *Journal of Environmental Radioactivity*, 190-191, 81-88.
- Muuri E. (2015). The sorption and diffusion of ¹³³Ba in granitic rocks. *Diplomová práce*. University of Helsinki, Helsinki, Fínsko.
- Muuri E., Ikonen J., Matara-aho M., Lindberg A., Holgersson S., Voutilainen M., Siitari-Kauppi M., Martin A. (2016). Behaviour of Cs in Grimsel granodiorite: sorption on main minerals and crushed rock. *Radiochimica Acta*, 104, 575-582.
- Ohnuki T., Kozai N. (2013). Adsorption behaviour of radioactive cesium by non-mica minerals. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 50(4), 369-375.
- Okumura M., Nakamura H., Machida M. (2013). Mechanism of Strong Affinity of Clay Minerals to Radioactive Cesium: First-Principles Calculation Study for Adsorption of Cesium at Frayed Edge Sites in Muscovite. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82, 033802.

- Okumura M., Kerisit S., Bourg I.C., Lammers L.N., Ikeda T., Sassi M., Rosso K.M., Machida M. (2018). Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *Journal of Environmental Radioactivity*, 189, 135-145.
- Olin M., Puukko E., Puhakka E., Hakanen M., Lindberg A., Lehikoinen J. (2009). Sorption of biotite. *4th Annual Workshop Proceedings of the Integrated Project "Fundamental Processes of Radionuclide Migration" (6th EC FP IP FUNMIG)*, 335-343, Karlsruhe, Nemecko.
- Park Ch.-K., Cho W.-J., Hahn P.-S. (2006). Sorption Properties of Radionuclides onto a Granite: Sorption Reversibility and Concentration Dependency. *Proceedings of the KNS spring meeting*, Chuncheon, Južná Kórea.
- Pfingsten W., Bradbury M., Baeyens B. (2011). The influence of Fe(II) competition on the sorption and migration of Ni(II) in MX-80 bentonite. *Applied Geochemistry*, 26, 1414-1422.
- Plante B., Benzaazoua M., Bussiere B., Biesinger M.C., Pratt A.R. (2010). Study of Ni sorption onto Tio mine waste rock surfaces. *Applied Geochemistry*, 25, 1830-1844.
- Pokrovsky O.S., Schott J. (2002). Surface Chemistry and Dissolution Kinetics of Divalent Metal Carbonates. *Environmental Science and Technology*, 36(3), 426-432.
- Posiva Oy (2012). Safety case for the disposal of spent nuclear fuel at Olkiluoto-synthesis 2012, *Technical Report 2012-12*, Posiva, Solna, Fínsko.
- Ramachandran V., D'Souza S.F. (2013). Adsorption of nickel by Indian soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 13(1), 165-173.
- Rosendorf T. (2016). Studium difúze radionuklidů kompaktovaným bentonitem ovlivněné jinými bariérovými materiály. *Diplomová práce*, ČVUT, Praha, Česko.
- Roy W.R., Krapac I.G., Chou S.F.J., Griffin R.A. (1992). Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. *Technical Resource Document EPA/530-SW-87-006-F*, EPA, Washington, USA.
- Sarkar D., Essington M.E., Misra K.C. (1999). Adsorption of Mercury(II) by Variable Charge Surfaces of Quartz and Gibbsite. *Soil Science Society of America Journal*, 63, 1626-1636.
- Siegel M., Bryan Ch. (2013). Radioactivity, Geochemistry, and Health. V knihe: *Treatise on Geochemistry (H. D. Holland, K. K. Turekian, ed.)*, 2nd Ed., Elsevier Ltd., Oxford, Anglicko.
- Smith K.S. (1999). Metal sorption on mineral surfaces: An overview with examples relating to mineral deposits. *Reviews in Economic Geology*, 6A.
- Stipp S.L., Hochella M.F. (1991). Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1723-1736.
- Stipp S.L., Hochella M.F., Parks G.A., Leckie J.O. (1992). Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(5), 1941-1954.
- Söderlund, M., Hakanen M., Lehto J. (2015a). Sorption of niobium on boreal forest soil. *Radiochimica Acta*, 03(12), 859-869.

- Söderlund M., Hakanen M., Lehto J. (2015b). Sorption of caesium on boreal forest soil I: the effect of grain size, organic matter and mineralogy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 309, 637-645.
- Söderlund M., Virkanen J., Holgersson S., Lehto J. (2016). Sorption and speciation of selenium in boreal forest soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 164, 220-231.
- Söderlund M., Ervanne H., Muuri E., Lehto J. (2018). Sorption of alkaline earth metals on biotite on Olkiluoto bedrock. *Working Report 2017-41*, Posiva, Solna, Fínsko.
- Söderlund M., Ervanne H., Muuri E., Lehto J. (2019). Sorption of alkaline earth metals on biotite. *Geochemical Journal*, 53, 223-234.
- Strawn D.G. (2021). Sorption Mechanisms of Chemicals in Soils. *Soil Systems*, 5(1), 13.
- Stumm W., Morgan J.J. (1996). Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. 3rd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
- Scheidegger A.M., Sparks D.L., Fendorf M. (1996). Mechanisms of Nickel Sorption on Pyrophyllite: Macroscopic and Microscopic Approaches. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6), 1763-1772.
- Scheckel K.G., Sparks D.L. (2000). Kinetics of the Formation and Dissolution of Ni Precipitates in a Gibbsite/Amorphous Silica Mixture. *Journal of Colloid and Interface Science*, 229, 222-229.
- Stage E., Huber F., Heck S., Schäfer T. (2012). Sorption/desorption of $^{137}\text{Cs}(\text{I})$, $^{152}\text{Eu}(\text{III})$ and $^{233}\text{U}(\text{VI})$ onto new rock derived ÄSPÖ diorite – A batch type study. *Final Workshop Proceedings of the Collaborative Project “Crystalline ROCK Retention Processes” (7th EC FP CP CROCK)*, Karlsruhe, Nemecko.
- Schmeide K., Gürtler S., Bok F., Brendler V. (2014a). Interaction of uranium(VI) and neptunium(V) with ÄSPÖ diorite under anoxic conditions. *Final Workshop Proceedings of the Collaborative Project “Crystalline ROCK Retention Processes” (7th EC FP CP CROCK)*, Karlsruhe, Nemecko.
- Schmeide K., Gürtler S., Müller K., Steudtner R., Joseph C., Bok F., Brendler V. (2014b). Interaction of U(VI) with Äspö diorite: A batch and in situ ATR FT-IR sorption study. *Applied Geochemistry*, 49, 116-125.
- Sposito G. (2008). The Chemistry of Soils. 2nd Ed., Oxford University Press, New York, USA.
- Štamberg K., Palágyi Š., Videnská K., Havlová V. (2014). Interaction of $^3\text{H}^+$ (as HTO) and $^{36}\text{Cl}^-$ (as Na^{36}Cl) with crushed granite and corresponding fracture infill material investigated in column experiments, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299(3), 1625-1633.
- Tsang C-F., Bernier F., Davies C. (2005). Geohydromechanical processes in the Excavation Damaged Zone in crystalline rock, rock salt, and indurated and plastic clays — in the context of radioactive waste disposal. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42, 109-125.
- Torstenfelt B., Anderson K., Allard B. (1982). Sorption of strontium and caesium on rocks and minerals. *Chemical Geology*, 36, 123-138.
- Uren N.C. (1992). Forms, Reactions, and Availability of Nickel in Soils. *Advances in Agronomy*, 48, 141-203.

- Van Olphen H. (1977). An Introduction to Clay Colloid Chemistry. *Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*. 2nd Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, USA.
- Vlasova I., Petrov V., Kuzmenkova N., Kashtanov A., Petrov V., Poluektov V., Kalmykov S., Hammer J. (2016). Sorption of radionuclides on the rocks of the exocontact zone of Nizhnekansky granitoid massif. *MRS Advances*, 1, 4061-4067.
- Wallner A., Knie K., Faestermann T., Korschinek G., Kutschera W., Rochow W., Rugel G., Vonach H. (2007). Study of the $^{60}\text{Ni}(n,2n)^{59}\text{Ni}$ reaction from threshold to 20 MeV and the half-life of ^{59}Ni . *International Conference on Nuclear Data for Science and Technology ND 2007*, 2, Nice, Francúzsko.
- Wang Z., Stumm W. (1987). Heavy metal complexation by surfaces and humic acids: a brief discourse on assessment by acidimetric titration. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 35, 231-240.
- Wauters J., Sweeck L., Valcke E., Elsen A., Cremers A. (1994). Availability of radiocaesium in soils: a new methodology. *Science of the Total Environment*, 157, 239-248.
- Woods M.J., Collins S.M. (2004). Half-life data-a critical review of TECDOC-619 update. *Applied Radiation and Isotopes*, 60, 257-262.
- Yamamoto T., Takigawa T., Fujimura T., Shimada T., Ishida T., Inoue H., Takagi S. (2019). Which types of clays minerals fix cesium ions effectively? The “cavity-charge matching effect”. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 9352-9356.
- Yang S., Sheng G., Tan X., Hu J. (2011). Determination of Ni(II) uptake mechanisms on mordenite surfaces: A combined macroscopic and microscopic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(21), 6520-6534.
- Yoon Y.Y., Lee K.Y., Lee D.H., Lee S.K., Kim Y.J. (2001). The sorption behavior of Np on the crushed granite media. *Analytical Science/Supplements, Proceedings of IUPAC International Congress on Analytical Sciences*, 17, 1609-1611.
- Yu J.W., Neretnieks I. (1997). Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. *Technical Report 97-12*, SKB Sweden, Solna, Švédsko.
- Zachara J.M., Cowan C.E., Resch C.T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55(6), 1549-1562.
- Zazzi Å. (2009). Chlorite: Geochemical properties, Dissolution kinetics and Ni(II) sorption. *Dizertačná práca*. KTH Royal Institute of Technology, Štokholm, Švédsko.
- Zazzi Å., Jakobsson A.-M., Wold S. (2012). Ni(II) sorption on natural chlorite. *Applied Geochemistry*, 27(6), 1189-1193.
- Zhao X., Qiang S., Wu H., Yang Y., Shao D., Fang L., Liang J., Li P., Fan, Q. (2017). Exploring the Sorption Mechanism of Ni(II) on Illite: Batch Sorption, Modelling, EXAFS and Extraction Investigations. *Scientific Reports*, 7(1), 8495.