

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

KATEDRA JADERNÉ CHEMIE



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Sorpce radionuklidů na materiály inženýrských bariér

Autor: Bc. Olga Bouchalová

Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, Ph.D.
Praha, 2024

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Bouchalová** Jméno: **Olga** Osobní číslo: **495504**
Fakulta/ústav: **Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra jaderné chemie**
Studijní program: **Jaderná chemie**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Sorpce radionuklidů na materiály inženýrských bariér

Název diplomové práce anglicky:

Sorption of radionuclides on engineering barrier materials

Pokyny pro vypracování:

1. Rešeršní část: problematika ukládání radioaktivních odpadů v podzemních úložištích, chování radionuklidů v prostředí inženýrských bariér
2. Experimentální část: sorpce vybraných radionuklidů na materiálech inženýrských bariér (kinetické a rovnovážné závislosti, stanovení distribučního poměru)
3. Diskuze výsledků a sepsání diplomové práce

Seznam doporučené literatury:

- 1) Křitnerová, J., 2023. Interakce radionuklidů s cementovými pojivky. Disertační práce. Praha, ČVUT – FJFI, Katedra jaderné chemie.
- 2) Havlová, V.; Bedrníková, E.; Večerník, P.; Kolomá, K.; Vopálka, D.; Baborová, L.; Drtinová, B., 2022. Nejistoty postupů využívaných pro predikci retardačních parametrů bariér a migrace radionuklidů v HÚ [Technical Report]. Praha 1, Správa úložišť radioaktivních odpadů, Report no. 593/2022.
- 3) Kroupová, H., 2004. Studium sorpčních interakcí v systému: Bentonit – vybrané radionuklidy a produkty koroze kontejneru – podzemní voda. Disertační práce. Praha, ČVUT – FJFI, Katedra jaderné chemie.
- 4) Články v odborných časopisech na základě rešerše z databázi INIS a WoS. Další publikace podle doporučení vedoucí práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Barbora Drtinová, Ph.D. katedra jaderné chemie FJFI


Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **20.10.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **10.05.2024**

Platnost zadání diplomové práce: **20.10.2025**


Ing. Barbora Drtinová, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce


podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry


doc. Ing. Václav Čubá, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomantka bere na vědomí, že je povinna vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

31. 10. 2023
Datum převzetí zadání

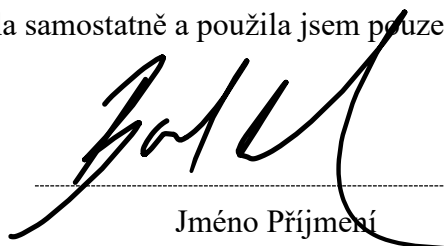



Podpis studentky

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne 10. 05. 2024


Jméno Příjmení

Poděkování

Děkuji

Ing. Barboře Drtinové, Ph.D. za čas a pomoc při analýze experimentálních roztoků, a za vedení této práce,

Ing. Martě Burešové za cenné rady a pomoc při laboratorních experimentech a následném vyhodnocení dat,

Ing. Janu Bártovi, Ph.D. za rady a pomoc v laboratoři,

a všem ostatním, zejména svým blízkým, kteří mě po celou dobu podporovali.

Název práce: **Sorpce radionuklidů na materiály inženýrských bariér**
Autor: Olga Bouchalová
Obor: Jaderná chemie
Druh práce: Diplomová práce
Vedoucí práce: Ing. Barbora Drtinová, Ph.D.
Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, České vysoké učení technické v Praze

Abstrakt:

Diplomová práce se zabývá studiem sorpce olova a europia na cementové materiály. Řešená problematika je součástí evropského projektu EURAD, WP3 CORI (Cement Organic Radionuclide Interactions).

Ukládání radioaktivního odpadu (RAO) je téma, kterým se společnost zabývá již od minulého století. V České republice jsou celkem čtyři úložiště RAO a v řešení je i plánované hlubinné úložiště (HÚ). Pro ukládání nízko a středněaktivních odpadů, zejména pak kapalných RAO, se v ČR hojně využívá procesu cementace. Předpokládá se, že materiály na bázi cementu se budou využívat i při stavbě HÚ jako konstrukční materiál a zároveň i při samotném ukládání odpadu do HÚ, do sekce pro středněaktivní odpad vznikající zejména při provozu jaderné elektrárny nebo při jejím vyřazování. Z toho důvodu je zapotřebí studovat interakci potenciálně uvolnitelných radionuklidů s cementovými materiály.

V této diplomové práci je studována sorpce olova a europia na různých cementových materiálech. Konkrétně byly použity hydratovaná cementová pasta (HCP) CEM I, degradovaná HCP CEM I, HCP CEM III, ozářená HCP CEM I a HCP CEM I obsahující superplastifikátor CX Isoplast 531. S těmito materiály byly provedeny kinetické i rovnovážné experimenty za různých podmínek. Proměnnými parametry bylo složení kapalně fáze, přídavek organických látek a poměr fází L/S. Experimenty byly vyhodnoceny pomocí distribučního poměru R_d , sorpčního redukčního faktoru (SRF) a sorpčních izoterem.

Klíčová slova: Cementové materiály, sorpce, olovo, europium, radioaktivní odpady

Title: **Sorption of radionuclides onto engineering barrier materials**

Author: Bc. Olga Bouchalová

Abstract:

The thesis deals with the study of lead and europium sorption on cementitious materials. The addressed issue is part of the European project EURAD, WP3 CORI (Cement Organic Radionuclide Interactions).

The storage of radioactive waste (RAW) has been a topic of concern for society since the last century. In the Czech Republic, there are a total of four RAW repositories, and a deep geological repository (DGR) is planned. For the disposal of low and intermediate-level waste, especially liquid RAW, cementation processes are widely used in the Czech Republic. It is anticipated that cement-based materials will also be utilized in the construction of the DGR as structural materials, as well as in the actual disposal of waste into the DGR, specifically for the section dedicated to intermediate-level waste generated mainly during the operation or decommissioning of nuclear power plants. Therefore, it is necessary to study the interaction of potentially released radionuclides with cementitious materials.

This thesis investigates the sorption of lead and europium on various cementitious materials. Specifically, hydrated cement paste (HCP) CEM I, degraded HCP CEM I, HCP CEM III, irradiated HCP CEM I, and HCP CEM I containing superplasticizer CX Isoplast 531 were studied. Kinetic and equilibrium experiments were conducted under various conditions. The variable parameters included the composition of the liquid phase, the addition of organic substances, and the phase ratio L/S. The experiments were evaluated using the distribution ratio R_d , sorption reduction factor (SRF), and sorption isotherms.

Key words: Cementitious materials, sorption, lead, europium, radioactive waste

Obsah

1.	Seznam zkratk	9
2.	Seznam tabulek	11
3.	Seznam obrázků	13
4.	TEORETICKÁ ČÁST	15
4.1	Úvod	15
4.2	Cement	15
4.2.1	Složení cementu	15
4.2.2	Hydratace cementu	17
4.2.3	Degradace HCP	18
4.3	Úložiště radioaktivního odpadu	19
4.3.1	Radioaktivní odpad	19
4.3.2	Stávající úložiště	21
4.3.3	Hlubinné úložiště	21
4.3.4	Proces ukládání RAO	24
4.3.5	Cementové materiály v úložištích	25
4.4	Použité nuklidy	26
4.4.1	Olovo	26
4.4.2	Europium	27
4.5	Sorpce	28
4.5.1	Sorpční izotermy	29
4.5.2	Mechanismus sorpce olova na cementové materiály	30
4.5.3	Mechanismus sorpce europia na cementové materiály	32
4.5.4	Vliv organických látek na sorpci radionuklidů	33
5.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
5.1	Použité materiály a metody	36
5.1.1	Cementové materiály	36
5.1.2	Použité chemikálie	37
5.2	Použité analytické metody	37
5.2.1	Atomová absorpční spektroskopie (AAS)	37
5.2.2	Rentgenová difrakce (XRD)	38
5.2.3	Gama spektrometrie	39
5.3	Kinetické a rovnovážné sorpční experimenty s olovem	39
5.3.1	Postup	42
5.4	Vyhodnocení experimentální části – olovo	42

5.4.1	Kinetické experimenty	43
5.4.2	Rovnovážné experimenty	45
5.5	Analýza neznámé látky	61
5.6	Kinetické a rovnovážné sorpční experimenty s europiem	62
5.6.1	Postup	63
5.7	Vyhodnocení experimentální části – europium	64
6.	Závěr.....	68
7.	Literatura	70

1. Seznam zkratek

Afm – kalciummonosulfoaluminát

Aft – ettringit, kalciumtrisulfoaluminát

AAS – atomová absorpční spektrometrie

CAC – calcium aluminate cement

CEM – cement

CORI – Cement-Organics-Radionuclide-Interactions – název pracovní oblasti projektu se zaměřením na interakce cementových materiálů, organických látek a radionuklidů v podmínkách úložišť radioaktivních odpadů.

CSH – hydratované křemičitany vápenaté (calcium silicate hydrate)

EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina

EURAD – European Joint Programme on Radioactive Waste Management – název projektu

HCP – hydratovaná cementová pasta (hydrated cement paste)

HÚ – hlubinné úložiště

JE – jaderná elektrárna

KBS-3 – švédský koncept hlubinného ukládání

NEC – no effect concentration

OPC – Ordinary portland cement

OPC/BFS – Ordinary portland cement blended with blast furnace slag

RAO – radioaktivní odpad

SAO – středněaktivní odpad

SRF – sorpční redukční faktor

SRPC – Sulphate Resisting Portland Cement

SÚRAO – Správa úložišť radioaktivních odpadů

ÚRAO – Úložiště radioaktivních odpadů

VAO – vysokoaktivní odpad

VJP – vyhořelé jaderné palivo

WP – Work Package – pracovní oblast (balíček); v rámci EURAD odpovídá rozsahem samostatnému projektu

XRD – rentgenová difrakční analýza

2. Seznam tabulek

Tab. 1: Chemické vzorce a triviální názvy pro nejběžnější složky slínku	16
Tab. 2: Vybrané vlastnosti olova (Housecroft, 2014)	26
Tab. 3: Vybrané vlastnosti europia (Atkins, Overton, Rourke, Weller, 2010) a (Housecroft, 2014).....	28
Tab. 4: Hodnoty R_d (l/kg) pro jednotlivé fáze degradace cementu (Ochs et al., 2016).....	31
Tab. 5: Zjištěná procentuální vlhkost ve studovaných cementových materiálech	36
Tab. 6: Přehled provedených kinetických experimentů a doba odběrů.....	40
Tab. 7: Přehled studovaných systému	41
Tab. 8: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I bez a s přidavky organických látek, vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$	46
Tab. 9: Hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za přidavku uvedených organických látek	48
Tab. 10: Hodnoty distribučního poměru R_d pro studované cementové materiály bez přidavku organických látek, vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$	49
Tab. 11: Hodnoty distribučního poměru R_d pro studované cementové materiály s přidavkem organických látek ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$	49
Tab. 12: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I v kontaktu s NaOH bez a s přidavky uvedených organických látek a se vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.....	51
Tab. 13: Hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro CEM I v kontaktu s NaOH při přidavku uvedených organických látek	51
Tab. 14: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I ozářený v kontaktu s NaOH bez a za přidavku uvedených organických látek	53
Tab. 15: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I s CX Isoplast 531 v kontaktu s NaOH bez a při přidavku uvedených organických látek	54
Tab. 16: Hodnoty parametrů Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro dané systémy.....	55
Tab. 17: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a s přidavky uvedených organických látek a se vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. 57	57
Tab. 18: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I v kontaktu s NaOH bez a s přidavky uvedených organických látek a se vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l.....	58
Tab. 19: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM III v kontaktu s NaOH bez a při přidavku uvedených organických látek	59
Tab. 20: Průměrné hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro studované systémy	60

Tab. 21: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I a CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a za přídavku EDTA o koncentraci 0,1M.....	65
Tab. 22: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I a CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s různými přídavky EDTA	66

3. Seznam obrázků

Obr. 1: Struktura 1,4-nm tobermoritu (Chen et al., 2004).....	18
Obr. 2: Fáze degradace cementových materiálů v závislosti na čase (Ochs et al., 2016)	19
Obr. 3: Mapa stávajících úložišť RAO, doporučených lokalit pro hlubinné úložiště a jaderných reaktorů v ČR (Dohnálková, 2022) [31.03.2024]	22
Obr. 4: Schéma plánovaného hlubinného úložiště v ČR (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]	23
Obr. 5: Schéma zobrazující součásti atomového absorpčního spektrometru (Housecroft, 2014)	38
Obr. 6: Kinetická závislost pro CEM I a degradovaný CEM I pro poměr fází L/S = 100 l/kg a L/S = 500 l/kg v kontaktu s Ca(OH) ₂ (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky).....	43
Obr. 7: Kinetická závislost pro ozářený CEM I a CEM I s CX Isoplast 531 pro poměr fází L/S = 100 l/kg a L/S = 500 l/kg v kontaktu s Ca(OH) ₂ (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)	44
Obr. 8: Kinetická závislost CEM I pro poměr fází L/S = 100 l/kg a L/S = 500 l/kg s přídavkem kyseliny adipové ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) a EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) v kontaktu s NaOH (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky).....	45
Obr. 9: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na degradovaný CEM I pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l v kontaktu s Ca(OH) ₂ (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky).....	47
Obr. 10: Porovnání sorpčních redukčních faktorů SRF zachytu olova na degradovaný CEM I pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg	48
Obr. 11: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na čtyři různé cementové materiály bez a za přítomnosti kyseliny adipové nebo ftalové ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uvedeny chybové úsečky)	50
Obr. 12: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM I v kontaktu s NaOH pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uvedeny chybové úsečky).....	52
Obr. 13: Porovnání sorpčních redukčních faktorů SRF zachytu olova na CEM I pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s NaOH.....	52

Obr. 14: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na ozářený CEM I pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.....	53
Obr. 15: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM I s CX Isoplast 531 v kontaktu s NaOH pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.....	54
Obr. 16: Proložení experimentů s degradovaným CEM I v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a za přidavku organických látek oběma izotermami.....	56
Obr. 17: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	57
Obr. 18: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM I v kontaktu s NaOH pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	58
Obr. 19: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM III pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.....	59
Obr. 20: Difraktogram neznámého vzorku.....	62
Obr. 21: Kinetická závislost pro CEM I a degradovaný CEM I pro poměr fází L/S 500 l/kg v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez organické látky a za přítomnosti EDTA o koncentraci 0,1 M (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky).....	64
Obr. 22: Sorpce europia bez a za přidavku EDTA o koncentraci 0,1M v závislosti na poměru fází.....	65
Obr. 23: Sorpce europia s přidavky EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v závislost na poměru fází	66

4. TEORETICKÁ ČÁST

4.1 Úvod

Cementové materiály jsou běžně používané materiály pro zpracování RAO, konkrétně jako matrice při procesu cementace, který je využíván i v České republice. Při ukládání RAO plní materiály na bázi cementů také konstrukční funkci a jsou přítomné jako inženýrská bariéra, tzv. backfill. V současné době jsou na území České republiky čtyři úložiště RAO, v nichž je materiál na bázi cementu hojně zastoupen, a plánováno je HÚ, kam by se mělo ukládat vyhořelé jaderné palivo (VJP) a vysoko a středněaktivní RAO. Z toho důvodu je zapotřebí studovat interakci možných uvolněných radionuklidů s cementovými materiály.

Mezi radionuklidy, které se mohou vyskytovat v ukládaném RAO, patří i ^{210}Pb které je součástí přirozených přeměnových řad. V této práci je popsána sorpce olova na cementové materiály pomocí distribučních poměrů R_d , které kvantifikují rozdělení radionuklidu mezi kapalnou a pevnou fází. Této problematice byla věnována největší pozornost.

Dále byly provedeny sorpční experimenty s radionuklidem ^{152}Eu , který se nejčastěji využívá jako analog ^{241}Am , které byly taktéž vyhodnoceny pomocí distribučních poměrů.

4.2 Cement

Jako cement lze označit určitá pojiva, která mají vlastnost spojovat materiály v soudržné celky. Jedná se o jemně namletou anorganickou látku, která dokáže vytvořit kašovitou strukturu po smíchání s vodou. Takto hydratovaný cement se nazývá hydratovaná cementová pasta (HCP, Hydrated Cement Paste). Z důvodu hydratačních reakcí pak tato kaše tuhne a tvrdne a získává tak mechanickou pevnost. Této vlastnosti se využívá k přípravě betonu a malty, jejichž složení je dáno specifickými poměry cementu, kameniva, případně písku a vody.

Cement se podle evropské normy EN 197-1 označuje jako CEM. Tato norma specifikuje různé druhy cementů, kdy každý cement je definován poměrem složek a vlastnostmi mechanickými, fyzikálními i chemickými. Dále je cement charakterizován normalizovanou pevnostní třídou, která se stanovuje po 28 dnech a je možné rozeznat 3 třídy této normalizované pevnosti. (Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2 (TP 2.2) [25.03.2024])

4.2.1 Složení cementu

Hlavní složkou cementů jsou slínky. Jsou to komplexy, které se skládají z různých oxidů, z nichž ty nejběžnější mají svůj triviální název. Častěji se lze setkat se zjednodušenými zápisy, kdy se pro oxidy používá označení písmeny. Pro CaO se používá pouze C, pro SiO_2 písmeno S, pro Al_2O_3 písmeno A a pro Fe_2O_3 je to písmeno F. Pak lze např. trikalciumsilikát zapsat jako

C₃S. V následující tabulce (Tab.1) jsou uvedeny čtyři nejznámější složky slínku s jejich triviálním názvem a chemickým i zjednodušeným vzorcem.

Tab. 1: Chemické vzorce a triviální názvy pro nejběžnější složky slínku

<i>Název</i>	<i>Chemický vzorec</i>	<i>Triviální název</i>	<i>Zjednodušený vzorec</i>
Trikalciumsilikát	3CaO · SiO ₂	alit	C ₃ S
Dikalciumsilikát	2CaO · SiO ₂	belit	C ₂ S
Tetrakalciumaluminiumferit	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	celit	C ₄ AF
Trikalciumaluminát	3CaO · Al ₂ O ₃	-	C ₃ A

Složení slínku je dáno především složením výchozích surovin. Další složky cementu mohou být např. granulovaná vysokopecní struska, pucolány, popílky, křemičité popílky, vápenaté popílky, kalcinované břidlice či křemičitý úlet. Procentuální zastoupení slínku a příměsí a jejich typ určují různé vlastnosti cementu. Cementy jsou rozlišovány na základě složení a procentuálního obsahu těchto příměsí do pěti hlavních skupin, které označujeme římskými číslicemi I až V následně:

- I. – CEM I neboli Portlandský cement
- II. – CEM II neboli Portlandský cement směsný
- III. – CEM III neboli Vysokopecní cement
- IV. – CEM IV neboli Pucolánový cement
- V. – CEM V neboli Směsný cement

CEM I – Portlandský cement byl dosud nejpoužívanějším druhem cementu pro výrobu stavebních materiálů; betonu a malty. Tento cement je získáván pálením surového materiálu, jedná se o směs vápence s jíly či písky. Vzniklý produkt je nazýván slínek, což je hlavní složka cementu. Jeho namletím za přídavku sádrovce získáme portlandský cement.

Další typy cementu obsahují různé příměsí, jak již bylo uvedeno výše. (Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2 (TP 2.2) [25.03.2024])

Dále v textu se bude zjednodušenými pojmy cement nebo cementový materiál označovat

výhradně HCP.

4.2.2 Hydratace cementu

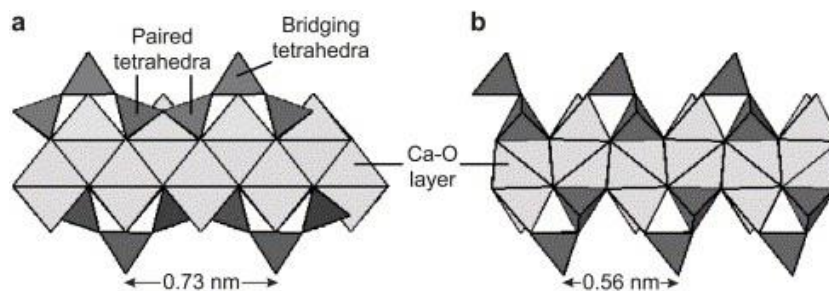
Při kontaktu cementového slínku s vodou dochází k procesu hydratace, který vede k vytváření různých hydratačních produktů. Jedním z hlavních produktů hydratace je hydroxid vápenatý, známý též jako portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dalšími produkty jsou např. amorfni fáze hydratovaných křemičitanů vápenatých (CSH), AFt fáze $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O})$ a AFm fáze $(\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{X}^{2-})\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, kde X^{2-} je např. síranový či chloridový aniont). Tyto fáze obsahují různé anionty a jsou klíčové pro stabilitu a další vlastnosti cementové matrice. Mezi další produkty hydratace patří hydrogarnet $(3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, který přispívá k pevnosti a trvanlivosti cementové matrice a hydrotalcit $(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$, který může zlepšit vlastnosti cementu nebo betonu, jako je odolnost vůči chemické korozi a stabilita v čase. Tyto vzniklé fáze poskytují dodatečné vazebné vlastnosti a přispívají k celkové pevnosti cementu nebo betonu. (Ochs et al., 2016)

Z hlediska sorpce radionuklidů jsou nejvýznamnější Aft, AFm a CSH fáze. První dvě vyjmenované především ovlivňují vázání aniontů v HCP, zatímco záchyt kovových kationtů je převážně ovlivněn fázemi CSH. (Wieland, 2014) CSH váže ionty a soli obsažené v RAO prostřednictvím různých mechanismů, jako je sorpce, přimísení jiných fází nebo substituce v prostoru mezi vrstvami, z nichž se CSH skládá. (Wieland, 2003)

4.2.2.1 CSH

Calcium Silicate Hydrates (CSH) neboli hydratované křemičitaný vápenatý patří mezi základní hydratační produkty, které se tvoří během procesu hydratace cementu. Jak je uvedeno v (Pointeau et al., 2006), hydratovaná cementová pasta typu CEM I obsahuje přibližně 50 % CSH, 20 % portlanditu, 5 % ettringitu $(6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 36\text{H}_2\text{O})$ a zbylých 25 % tvoří např. AFm, hydrogarnet a kalcit (CaCO_3) .

Struktura CSH je komplikovaná, současně je ale podobná strukturám přirozeně se vyskytujících minerálů tobermoritu a jennitu. Strukturu tobermoritu popisuje např. (Chen et al., 2004) a je znázorněna na Obr. 1. Na tomto obrázku je světlými trojúhelníky zobrazena centrální vrstva oxidu vápenatého, na kterou navazují tmavší trojúhelníky, zobrazující řetězce silikátů. Tyto silikátové struktury se opakují v intervalech po třech. Prostory mezi vrstvami obsahují molekuly vody a kationty vápníku. Jennit má podobnou strukturu jako tobermorit. Významným rozdílem je nahrazení každého druhého uskupení silikátových řetězců řadou OH skupin.



Obr. 1: Struktura 1,4-nm tobermoritu (Chen et al., 2004)

Ve srovnání s těmito minerály obsahuje struktura CSH více nedokonalostí. Existuje více než 30 fází CSH, z nichž některé vykazují semikrystalickou povahu, zatímco jiné jsou téměř amorfni. (Chen et al., 2004)

Pro popis CSH se používá C/S poměr (někdy také Ca/Si), který vyjadřuje poměr počtu atomů vápníku ku atomům křemíku ve struktuře fáze. Poměry C/S pro CSH i tobermorit popisuje např. (Cuesta et al., 2021) a (Lothenbach & Nonat, 2015). Poměr C/S u CSH v cementové pastě je obvykle vyšší než 1,5, v průměru 1,7. (Lothenbach & Nonat, 2015)

4.2.3 Degradace HCP

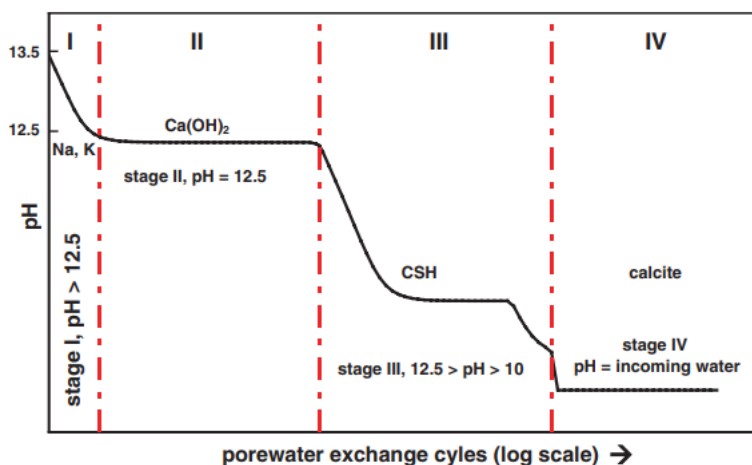
Mezi degradační procesy, které ovlivňují složení a chování cementových materiálů, lze řadit stárnutí HCP, ke kterému dochází vlivem vody, a rovněž např. vliv ionizujícího záření.

4.2.3.1 Stárnutí HCP

Cementové materiály podléhají stárnutí neboli degradaci. Degradace je proces, kdy se časem mění vlastnosti materiálu v závislosti na okolním prostředí. Mezi hlavní činitele ovlivňující degradaci patří teplota, vliv vody a složení HCP. Je prokázáno, že degradace hydratovaného cementu má několik postupných stavů, které jsou charakterizovány klesajícím pH. (Ochs et al., 2016)

- Fáze I – Ve fázi I je pH v rozmezí 12,5 až 13,5 při 25 °C. Ve složení pórové tekutiny dominuje Na^+ , K^+ a OH^- a díky malé rozpustnosti portlanditu při zmíněných hodnotách pH dochází k malému uvolňování Ca a poměr C/S je vysoký.
- Fáze II – Hlavní sloučeninou této fáze je $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a pH je rovno 12,5. Trvání této fáze je úměrné množství portlanditu v HCP.
- Fáze III – Zde dochází k rozpuštění CSH, což vede ke snižování pH až na hodnotu 10 a také ke snižování poměru C/S.
- Fáze IV – CSH a další komponenty hydratovaného cementu jsou již rozpuštěny a pH klesá pod hodnotu 10. Zbývající přítomnou složkou v této fázi je kalcit.

Průběh jednotlivých fází stárnutí HCP je znázorněn na Obr. 2.



Obr. 2: Fáze degradace cementových materiálů v závislosti na čase (Ochs et al., 2016)

4.2.3.2 Vliv ozáření na HCP

Drtivá většina výzkumů na degradaci betonu v jaderných aplikacích je zaměřená na účinky neutronů, které způsobují převážnou část poškození betonu, potažmo cementu v jaderných reaktorech. Naproti tomu, v oblasti ukládání a skladování RAO, lze za mechanismus zhoršující vlastnosti materiálu považovat hlavně působení γ záření. (Reches, 2019)

Účinky záření mohou být různé a lze je rozdělit na efekty ve vodné a pevné fázi. Primárním efektem γ záření v pevné fázi je radiogenní ohřev, který může zhoršit mechanické vlastnosti cementu. V důsledku ohřevu se část vody z HCP může vypařovat. Pravděpodobným efektem ve vodné fázi je pak radiolýza vody. Vznikající radikály mohou reagovat s produkty hydratace cementu, a tím měnit vlastnosti materiálu. Tyto účinky γ záření na HCP popsal např. (Kontani et al., 2013). Proměnnými parametry v experimentech byla velikost dávkového příkonu, množství pórové vody a teplota. Nejdůležitějším zjištěním bylo, že vypařitelná, pórová voda v cementové pastě se účinky γ záření snadno rozložila, zatímco chemicky vázaná voda zůstala téměř neporušena.

4.3 Úložiště radioaktivního odpadu

4.3.1 Radioaktivní odpad

Pojem radioaktivní odpad (RAO) je definován zákonem č. 263/2016 Sb., a to následovně: jedná se o věc, která je radioaktivní látkou nebo předmětem nebo zařízením ji obsahujícím nebo jí kontaminovaným, pro kterou se nepředpokládá další využití a která nesplňuje podmínky stanovené zákonem č. 263/2016 Sb. pro uvolňování radioaktivní látky z pracoviště. (Zákon č. 263/2016 Sb.)

4.3.1.1 Dělení RAO

Jako radioaktivní odpad se označují látky různého charakteru, které se mohou odlišovat na základě různých parametrů. RAO tedy dělíme podle skupenství, aktivity, místa vzniku a podle doby, po kterou se musí RAO izolovat.

Podle skupenství dělíme RAO na kapalně, plynné a pevné. Dle aktivity se RAO dělí na přechodně aktivní, nízkoaktivní, středně aktivní, vysoce aktivní a vyhořelé jaderné palivo (VJP).

S aktivitou odpadu úzce souvisí podmínky jeho uložení. Do povrchových úložišť mohou být ukládány pouze nízkoaktivní odpady. Středně aktivní odpady již musí být ukládány do podzemních úložišť a speciální ukládání pak platí pro vysoce aktivní odpady a vyhořelé jaderné palivo. VJP je prozatím ukládáno v meziskladech v areálech jaderných elektráren (JE). Některé vysoce aktivní odpady jsou přechodně uloženy v úložišti Richard, ale je počítáno s jejich přemístěním do plánovaného hlubinného úložiště. Za nejbezpečnější způsob zneškodnění vysokoaktivních odpadů a VJP se celosvětově považuje uložení do hlubinného úložiště (Stávající úložiště, 2024) [30.03.2024].

Dalším možným dělením RAO je dělení podle původu, a to konkrétně na institucionální a energetický odpad. Institucionální odpad může vznikat v průmyslu, zdravotnictví nebo výzkumu. Jedná se například o vyřazené radioaktivní zářiče, jako jsou požární hlásiče nebo hladinoměry, dále také kontaminovaná suť, plasty a papír. (Úložiště Richard, 2024) [30.03.2024] Energetické odpady nebo také provozní odpady z jaderných elektráren jsou nejrůznější kapaliny a ochranné pomůcky, které byly kontaminovány během jejich provozu.

4.3.1.2 Ukládání RAO

Radioaktivní odpad se ukládá do úložišť, které jsou zákonem definované jako prostor nebo objekt, který slouží k ukládání radioaktivních odpadů. Stejný zákon definuje i pojem vyhořelé jaderné palivo, a to následujícím způsobem. Jedná se o ozářené jaderné palivo, které bylo trvale vyjmuto z aktivní zóny jaderného reaktoru. (Zákon č. 263/2016 Sb.) Z této definice vyplývá, že vyhořelé palivo není právně pokládáno za radioaktivní odpad. Současně je ale při nakládání s ním třeba plnit veškerá ustanovení, jako by se o RAO jednalo. Nakládání s RAO je pak definováno jako všechny činnosti, které souvisí se shromažďováním, tříděním, zpracováním, úpravou, skladováním a ukládáním radioaktivního odpadu, s výjimkou přepravy mimo prostor zařízení, ve kterém jsou tyto činnosti vykonávány.

Zákon 263/2016 Sb. rovněž definuje pojmy skladování a ukládání RAO. Tyto pojmy se od sebe

odlišují časovým horizontem událostí. Skladování RAO je časově omezeno a předpokládá další nakládání.

4.3.2 Stávající úložiště

V současné době jsou na území ČR v provozu tři přípovrchová úložiště nízko a středněaktivního odpadu. Jmenovitě se jedná o úložiště Richard, Bratrství a Dukovany. Tyto úložiště jsou zobrazeny na Obr. 3 zeleným čtvercem. Úložiště Richard se nachází v bývalém vápencovém dole Richard II u Litoměřic, Bratrství ve stejnojmenném uranovém dole u Jáchymova a Dukovany v areálu jaderné elektrárny Dukovany. (Stávající úložiště, 2024) [30.03.2024]

Dále se v ČR nachází ještě jedno, již uzavřené úložiště Hostim, nacházející se v blízkosti města Beroun. Toto úložiště bylo uzavřeno v druhé polovině 20. století, konkrétně v 60. letech. V roce 1997 bylo toto úložiště vyplněno betonem a nyní je monitorováno Správou úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO).

4.3.3 Hlubinné úložiště

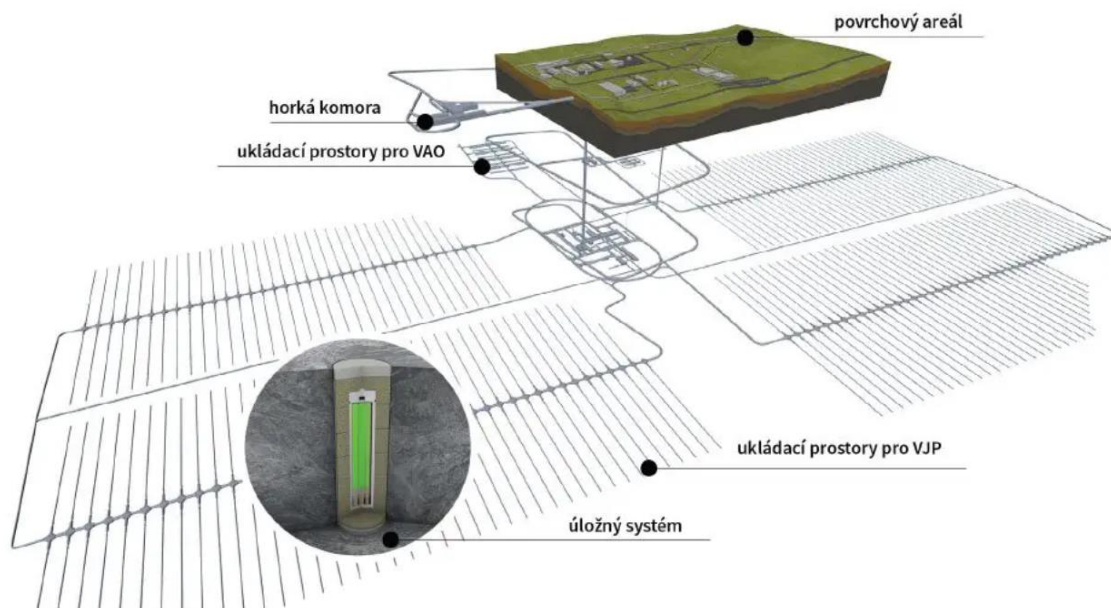
HÚ je komplexní systém geologických a inženýrských bariér, které se navzájem doplňují. Koncept hlubinného úložiště se považuje za nejbezpečnější formu ukládání RAO. (Co je hlubinné úložiště, jeho přínosy a související výzkum, 2024) [31.03.2024] HÚ má sloužit k ukládání dlouhodobých, středně a vysokoaktivních odpadů. V současnosti jsou na území ČR vytipovány 4 lokality, kde by se budoucí hlubinné úložiště mohlo nacházet. Konkrétně se jedná o lokality Březový potok, Horka, Hrádek a Janoch, které jsou rovněž uvedeny na Obr. 3. Do roku 2030 by měla být vybrána jedna hlavní a jedna záložní lokalita. (Kritéria a proces výběru lokalit, 2024) [31.03.2024]



Obr. 3: Mapa stávajících úložišť RAO, doporučených lokalit pro hlubinné úložiště a jaderných reaktorů v ČR (Dohnálková, 2022) [31.03.2024] ¹

Projekt hlubinného úložiště v ČR vychází ze švédského modelu KBS-3. HÚ se bude skládat z povrchového areálu a podzemní části, jak je zobrazeno na Obr. 4. Areály náležející povrchovému areálu jsou objekty zajišťující ražbu a přípravu odpadů, přípravná bentonitu, dílny, sklady, zázemí pro zaměstnance, administrativní budovy a objekty pro nakládání s vytěženou rubaninou (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]. Velikost tohoto areálu bude záviset na konkrétní lokalitě, ale odhadovaná rozloha je maximálně 20 ha. Podzemní část se bude skládat ze systému chodeb, nacházející se v hloubce 500 m, kam bude ukládáno VJP a další RAO. (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]

¹ Na obrázku chybí druhý reaktor v Praze, VR-2, který byl spuštěn v roce 2023. Je zde ale vyznačeno podzemní výzkumné pracoviště Bukov, které se nachází v katastru obce Bukov na Vysočině, v němž probíhají in situ experimenty vztahující se k ukládání RAO.



Obr. 4: Schéma plánovaného hlubinného úložiště v ČR (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]²

Dle stávajících plánů by měl být provoz HÚ zahájen od roku 2050 a doba provozu je odhadována na 100 let. (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]

4.3.3.1 Životní fáze HÚ

Životní fáze HÚ se rozdělují na čtyři etapy – příprava, výstavba, provoz a uzavírání HÚ.

První fáze zahrnuje činnosti jako geologické práce, projektové řešení nadzemního a podzemního areálu, monitorovací fáze a dialog s dotčenou veřejností. Právě v první fázi se nyní nachází projekt HÚ v ČR.

Ve druhé fázi bude probíhat samotná stavba HÚ. Stavba HÚ bude zahájena ražbou úvodních podzemních děl, jako jsou např. tunely, a následnou realizací tzv. konfirmační laboratoře (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]. Konfirmační laboratoř je průzkumné dílo, které má za cíl potvrdit vlastnosti a předpokládané chování horninového masivu.

Následuje samotný provoz HÚ a jeho uzavírání. Při procesu uzavírání se ukládací prostory uzavřou systémem zátek a výplní a povrchový areál bude rekultivován. (Fáze hlubinného úložiště, 2024) [31.03.2024]

4.3.3.2 HÚ v Evropě

Hlubinná úložiště pro vyhořelé jaderné palivo jsou nezbytnou součástí dlouhodobého plánování

² Na obrázku je sekce pro RAO označena jako „ukládací prostory pro VAO“. V současném stavu koncepce HÚ se ovšem jedná o „ukládací prostory pro SAO“.

nakládání s jaderným odpadem v zemích Evropské unie s jadernými elektrárnami. Evropská unie vydala směrnici, která klade důraz na bezpečné a odpovědné nakládání s radioaktivními odpady v souladu s nejnovejšími vědeckými poznatky. Švédský model KBS-3, který slouží jako vzor pro mnoho zemí včetně Finska a České republiky, je jedním z hlavních konceptů hlubinných úložišť pro jaderný odpad.

4.3.3.2.1 Onkalo

Onkalo je celosvětově první HÚ pro vyhořelé jaderné palivo nacházející se ve Finsku, v blízkosti jaderné elektrárny Olkiluoto. Toto úložiště stejně jako plánované HÚ v ČR vychází z výše zmíněného švédského modelu KBS-3.

Práce na stavbě byla rozdělena do několika fází, kdy první z nich započala v roce 2004. V roce 2015 byla zahájena samotná stavba úložiště a v roce 2021 začala ražba prvních tunelů. (Posiva - Excavation of World's First Final Deposition Tunnels Starts in Posiva's ONKALO Facility, 2021) [01.04.2024]

Dne 13.3.2024 byla dokončena instalace posledních komponent zařízení pro přenos paliva. Toto zařízení umožňuje přesun paliva z transportního kontejneru do stanice pro sušení paliva a odtud do konečného ukládacího pouzdra. (Posiva - All of the Fuel Transfer Machine Now at Encapsulation Plant, 2024) [01.04.2024]

Onkalo poskytuje cenné zkušenosti, které mohou být přínosné i pro plánovaná hlubinná úložiště v jiných zemích, včetně České republiky.

4.3.4 Proces ukládání RAO

Všeobecně je snaha o snížení množství RAO. Proto je zapotřebí vždy vytrídřit odpad, a následně ho upravit, aby zaujímal co nejmenší objem. Úprava odpadu se pak odvíjí od jeho skupenství. Pevné odpady se nejčastěji lisují v sudech, ve kterých jsou následně ukládány. U kapalných odpadů se provádí proces zvaný solidifikace neboli zpevnění, jehož produktem je tzv. solidifikát. Těmito procesy se odpad stabilizuje, aby se snížilo kritérium loužitelnosti radionuklidů, čímž dochází ke snížení rizika kontaminace životního prostředí. Nejběžnějšími procesy solidifikace jsou cementace a bitumenace, používá se rovněž vitrifikace.

Tato práce se bude dále detailněji zabírat cementovými materiály, které mohou sloužit i přímo jako surovina pro proces cementace, který je popsán v následujícím oddíle.

4.3.4.1 Solidifikační procesy

Proces cementace je využitelný pro kapalně a pevně odpady. U procesu cementace rozlišujeme

dva základní postupy – přímou cementaci kapalného RAO nebo cementaci kalcinátu. Při cementaci kalcinátu je RAO nejdříve zahuštěn v kalcinační peci. Kapalný RAO nebo vzniklý kalcinát je následně umístěn do sudu, kde je smísen s cementem. Po zatvrdnutí cementu je sud s RAO vložen do dalšího, většího sudu a prostor mezi těmito sudy je vyplněn betonem.

Před samotnou cementací je u některých odpadů nutné je nejdříve upravit. Může se jednat o úpravu pH nebo převedení RAO na méně rozpustné soli, či v případě konkrétního odpadu, např. ionexů, jeho převedení do vhodné formy.

Cement je snadno dostupný (zatím) a relativně levný materiál pro použití při zpracování kapalného a pevného RAO. Používání cementu pro imobilizaci RAO nabízí širokou škálu možností pro optimalizaci vlastností finálního produktu procesu cementace. (Cementation | Westinghouse Electric Company, n.d.) [01.04.2024]

Bitumenace je další proces zpracování kapalných RAO. Principem tohoto procesu je smísení odpadu s tzv. bitumenem, což je chemicky vysokomolekulární uhlovodík, který je získáván při rafinaci ropy. Stejně jako u cementace existují dva postupy bitumenace – přímé zalití RAO bitumenem nebo bitumenace kalcinátu RAO.

Kromě solidifikačních procesů jako cementace a bitumenace je taktéž pro zpracování RAO používána solidifikace vitrifikací, která probíhá po smísení zahuštěného nebo kalcinovaného kapalného RAO s fixačními přísadami v peci vyhřívané na 900 až 1200 °C. Přidávanými fixačními přísadami jsou skelné materiály jako fosfátová, borátová nebo silikátová skla. Tyto metody jsou ale zřídka používány v průmyslových aplikacích díky jejich nevýhodám jako je provozní složitost či vysoká teplota a z toho vyplývající cena. (Li & Wang, 2006)

4.3.5 Cementové materiály v úložištích

Důležitost úložišť RAO spočívá v oddělení RAO od okolního životního prostředí. K tomu slouží soustava bariér, které jsou na sobě nezávislé, ale zároveň se doplňují. Jednou z těchto bariér bývá právě cement. (Jak zajišťujeme bezpečnost úložišť, 2024) [01.04.2024] a (Near Surface Disposal Facilities for Radioactive Waste, 2014) [01.04.2024] Cementové materiály se využívají při zpracování RAO procesem cementace, který byl popsán v předchozím oddíle.

V provozovaných úložištích plní cement několik funkcí. Především plní úlohu jako inženýrská bariéra, která obklopuje samotné radioaktivní materiály, a zabraňuje jejich šíření do okolí. Výhodou tohoto materiálů je tvorba velmi alkalického prostředí, které významně omezuje korozi kovových ukládacích obalových souborů (sudů). Dále je používán jako výplňový

materiál, tzv. matrice, v ukládacích obalových souborech. Cement také hraje roli těsnícího a výplňového materiálu ve strukturách a prostorách úložiště a samozřejmě bývá použit i jako konstrukční materiál.

V plánovaném HÚ bude cement používán zejména jako konstrukční materiál. V roli inženýrské bariéry bude v HÚ využit pravděpodobně v sekci pro uložení středněaktivního odpadu z provozu a vyřazování jaderných elektráren a odpadu neuložitelného v ostatních úložištích, případně po vyčerpání jejich kapacity.

Kontaktem cementových materiálů s vodou dochází k jeho loužení, a tím ke zvýšení pH vodního prostředí a k dalším změnám, zejména v chemickém složení. (Vehmas et al., 2020) Tyto změny mohou ovlivnit nejen sorpční chování radionuklidů, ale i další materiály použité v HÚ, zejména bentonit, který bude sloužit jako inženýrská bariéra v sekci s VJP a který vykazuje při styku s vysoce alkalickým výluhem z cementových materiálů omezenou botnavost. Rozsah použití cementových materiálů v HÚ je tedy třeba velmi pečlivě uvážit nejen na základě studia jejich sorpčního chování vůči radionuklidům.

4.4 Použité nuklidy

4.4.1 Olovo

Olovo je prvek s protonovým číslem 82 a značkou Pb. V periodické tabulce se nachází ve 14. skupině společně s uhlíkem, křemíkem, germaniem a cínem. Jeho elektronová konfigurace je $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ (Housecroft, 2014). Olovo má 3 stabilní izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb , které jsou produkty přeměnových řad.

Olovo je lesklý, měkký, stříbrošedý, kujný, toxický kov s nízkou teplotou tání. Výčet některých základních vlastností se nachází v Tab. 2.

Tab. 2: Vybrané vlastnosti olova (Housecroft, 2014)

Vlastnost	Hodnota
Relativní atomová hmotnost	207,2
Hustota	11,34 g/cm ³ při 20 °C
Bod tání	327 °C
Bod varu	1749 °C
Poloměr iontu	119 pm (+2); 78 pm (+4)
Izotopy	13
Elektronová konfigurace	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
1. ionizační energie	716 kJ/mol

Ačkoliv ve 14. skupině je nejběžnějším oxidačním stavem stav +4, pro olovo je typickým

stavem stav +2. Může však tvořit i sloučeniny v mocenství +4, ale sloučeniny ve stavu +2 jsou všeobecně stabilnější. V alkalickém prostředí pak v roztocích naprosto převládá oxidační stav +2, a to hlavně ve formě hydroxidů a oxidů.

4.4.1.1 Výskyt

Zastoupení olova v zemské kůře je zhruba v rozmezí 12 - 16 ppm ($6 \cdot 10^{-5} - 8 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Na základě umístění olova v periodické tabulce by bylo možné předpokládat ještě nižší zastoupení. Jeho vyšší zastoupení lze vysvětlit faktem, že konečným produktem přeměnových řad (uran-radiové, uran-aktiniové a thoriové) jsou již výše zmíněné izotopy olova ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb . Olovo je nejtěžší prvek se stabilními izotopy. Za další stabilní izotop se pokládá také ^{204}Pb , které má dlouhý poločas přeměny, konkrétně $T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{17}$ let. (*NuDat 3*, n.d.) [29.03.2024]

V přírodě se olovo vyskytuje ve formě minerálu galenitu, což je chemicky sulfid olovnatý PbS . Mezi méně běžné minerály pak patří cerusit - PbCO_3 nebo anglesit - PbSO_4 . Olovo se může také nacházet v malé míře v rudách mědi, zinku a stříbra. Elementární výskyt olova je vzácný. (Housecroft, 2014)

V životním prostředí se celkově nachází více olova v důsledku lidské činnosti. V minulosti se olovo dostávalo do prostředí zejména používáním olovnatých benzínů. V současnosti se již tyto benzíny nepoužívají, což souvisí s toxicitou olova. Olovo je jedním z nejvíce toxických prvků vůbec. Z toho důvodu je důležité studovat chování olova v prostředích, kde by se olovo mohlo šířit do životního prostředí.

4.4.1.2 Radionuklid ^{210}Pb

Radionuklid ^{210}Pb je součástí uran-radiové přeměnové řady. Ve starší literatuře může být označován také jako RaD. Vzniká zejména přeměnou α z mateřského ^{214}Po (99,98 %). Další možnou cestou vzniku je β přeměna z ^{210}Tl (0,02 %). Poločas přeměny radionuklidu ^{210}Pb je 22,2 let (*NuDat 3*, n.d.) [29.03.2024]. Právě díky svému poločasu přeměny tvoří tzv. dlouhodobé radioaktivní depozity, jak je uvedeno v (Majer, 1981).

4.4.2 Europium

Europium je prvek s protonovým číslem 63 a značkou Eu. V periodické tabulce se nachází ve skupině lanthanoidů, jako sedmý prvek této skupiny. Před Europiem se nachází prvek Samarium a za ním Gadolinium. Elektronová konfigurace europia je $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$.

Europium má pouze jeden stabilní izotop, kterým je ^{153}Eu . Izotop ^{151}Eu je α zářič s extrémně dlouhým poločasem přeměny $1,7 \cdot 10^{18}$ let. Tyto dva izotopy jsou přírodního původu. Dále existuje několik radioaktivních izotopů s nukleonovým číslem 130 až 170 (*NuDat 3*, n.d.)

[29.03.2024]. Radioizotopy s nukleonovými čísly 149,148,150,152,154,155 mají poločasy přeměny v řádech let a dní, zatímco zbylé mají kratší poločasy většinou v řádech sekund.

V experimentální části této práce byly provedeny experimenty s ^{152}Eu , jehož poločas přeměny je 13,5 roku.

Europium je kovový prvek stříbřité barvy. Europium je nejreaktivnějším prvkem skupiny lanthanoidů. S vodou reaguje za vzniku hydroxidu a při reakci s kyslíkem za teploty vyšší než 150 °C dochází ke vzniku oxidu europitého. Oproti ostatním prvkům ve skupině má europium nízkou teplotu tání a varu. Některé základní vlastnosti europa jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3: *Výbrané vlastnosti europa* (Atkins, Overton, Rourke, Weller, 2010) a (Housecroft, 2014)

Vlastnost	Hodnota
Relativní atomová hmotnost	151,964
Hustota	5,26 g/cm ³ při 20 °C
Bod tání	826 °C
Bod varu	1529 °C
Poloměr iontu	107 pm (+3)
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f ⁷ 6s ²

Pro Europium je nejstabilnější oxidační stav +3, který je typický pro skupinu lanthanoidů. Další výjimku mezi lanthanoidy má Eu i díky známému oxidačnímu stavu +2. Sloučeniny v tomto mocenství jsou také stálé. (Atkins, Overton, Rourke, Weller, 2010)

4.4.2.1 Výskyt

Ve vesmíru je europium poměrně vzácným prvkem. Na Zemi se vyskytuje v zemské kůře v koncentracích cca 2,14 ppm (Gorbunov et al., 1992). V přírodě se vyskytuje ve sloučeninách. Europium lze nalézt v různých minerálech např. v monazitu a bastnäsite. Důležité je zmínit, že v těchto minerálech se nenachází samotné europium. Jedná se tzv. směsné minerály, které obsahují různé prvky ze skupiny lanthanoidů.

4.5 Sorpce

Pojem sorpce se používá jako souhrnný název pro absorpci, adsorpci, chemisorpci a fyzikální sorpci.

U fyzikální adsorpce jsou hnacími silami slabé a nespecifické interakce typu van der Waalsových sil. Fyzikální adsorpce tedy není specifická a probíhá na celém povrchu pevné látky. (Bartovská, 2005) [27.04.2024]

Při chemické adsorpci neboli chemisorpci dochází k tvorbě chemické vazby mezi adsorbátem a povrchem adsorbentu. Chemisorpce je specifická, jelikož molekuly adsorbátu mohou být zachyceny pouze na určitých místech povrchu adsorbentu (aktivní centra/místa). Na povrchu adsorbentu se tak tvoří monomolekulární vrstva. V případě vzniku více vrstev, jsou již další vrstvy vázány jen fyzikálními silami. (Bartovská, 2005) [27.04.2024]

Absorpce označuje proces, při kterém dochází k pohlcení absorbované látky do objemu látky jiné, zvané také absorpční prostředí. Oproti adsorpci tedy neprobíhá pouze na povrchu látky, ale i v jejím objemu. Hlavní hnací silou při absorpci je rozdíl koncentrací látky mezi prostředím a absorbovanou látkou.

4.5.1 Sorpční izotermy

V této práci byla studována sorpce na cementové materiály v přítomnosti organických látek. Pro popis těchto modelů lze využít sorpční izotermy. Sorpční izoterma vyjadřuje závislost sorbovaného množství složky na její koncentraci za konstantní teploty (Limousin et al., 2007). Je nutno podotknout, že systém pro vyhodnocení pomocí izoterem je zjednodušený a systémy zde jsou uvažovány jako jednosložkové. Popis jednosložkovým modelem je ve své podstatě značným zjednodušením daného problému, neboť těmto modelům odpovídající jednosložkový reálný systém prakticky neexistuje. (Štamberg, 1996)

Pro popis sorpce je často využíván lineární K_d model (1), kde je distribuční koeficient K_d [l/kg] konstantní při daném intervalu koncentrací, což platí, pokud je koncentrace zadržené látky dostatečně nízká (Limousin et al., 2007). Tato izoterma je popsána rovnicí:

$$q = K_d \cdot c, \quad (1)$$

kde q [mol/kg] je koncentrace složky v pevné fázi, c [mol/l] je koncentrace složky v kapalně fázi a K_d [l/kg] je distribuční koeficient.

Dalším modelem je Langmuirova izoterma (2), která je definována dle následující rovnice

$$q = \frac{K_L \cdot c \cdot Q_{max}}{1 + K_L \cdot c}, \quad (2)$$

kde q a c jsou opět koncentrace složky v pevné/kapalně fázi, K_L [l/kg] je rovnovážná konstanta adiční reakce, Q_{max} [mol/kg] je maximální dosažitelná koncentrace dané složky v pevně fázi nebo také maximální adsorpční kapacita.

Langmuirova izoterma předpokládá homogenní povrch, jednu vrstvu adsorbovaného materiálu

a mechanismus adiční reakce. Popisuje nelineární, vypuklý (konvexní) tvar izotermy, lze ji ale použít i na vydutou (konkávni) izotermy. Z důvodu, že Langmuirova izoterma vychází z předpokladu, že se uskutečňuje adiční reakcí, jsou její stechiometrické koeficienty rovny jedné. Přesto je použitelná pro velkou část jednoduchých reálných systémů. (Štamberg, 1996)

Dalším možným způsobem popisu je Freundlichova izoterma. Vztah (3) popisuje nelineární rovnovážnou izotermy a je používán pro popis fyzikální či chemické sorpce.

$$q = K_F \cdot c^{1/p}, \quad (3)$$

kde K_F [l/kg] a p jsou empirické koeficienty. V tomto případě se jedná spíše o regresní rovnici než o fyzikální model. Přesto je Freundlichova rovnice použitelná pro velkou část systémů jako v případě Langmuirovy izotermy. (Štamberg, 1996)

Dále byly odvozeny modely vícesložkové sorpce jako např. rozšířená Langmuirova izoterma, kompetitivní Langmuirova izoterma a další modely uvedené např. v (Amrutha, 2023).

Při popisu sorpce je obvykle používána jedna z následujících dvou veličin. Distribuční poměr R_d , pomocí něhož byly vyhodnocovány i data v této práci (rovnice 7 a 8), a distribuční koeficient K_d . Distribuční poměr R_d vyjadřuje poměr koncentrace látky zachycené na pevné fázi k její koncentraci v roztoku. Čím vyšší je hodnota R_d , tím více je sledovaná složka (ad)sorbována na daném materiálu. Distribuční koeficient K_d je poměr koncentrace látky v adsorbované fázi k její koncentraci v roztoku za rovnovážných podmínek. Rozdíl mezi distribučním koeficientem K_d a distribučním poměrem R_d spočívá v tom, že K_d je obecněji definován pro různé procesy distribuce látky, zatímco R_d se obvykle používá specificky v kontextu adsorpce. Význam těchto veličin je ale podobný. U cementových materiálů, které se vyznačují velkou mírou heterogenity, se používá spíše vyhodnocení pomocí R_d .

4.5.2 Mechanismus sorpce olova na cementové materiály

Tato podkapitola se zabývá sorpcí olova v cementových materiálech a významem tohoto procesu při ukládání RAO. Sorpce, která zahrnuje absorpci a dále chemickou a fyzikální sorpci, může hrát klíčovou roli při záchytu radionuklidů cementovou bariérou v úložišti. Jsou známy různé faktory, které mohou ovlivňovat sorpci a možnou migraci radionuklidů. Jedním z nich je rozpustnost radionuklidů. Ve studii (Bayliss et al., 1987) bylo prokázáno, že olovo má maximální mez rozpustnosti asi 10^{-3} mol/l při vysokém pH. Mezi další faktory patří pH a počáteční koncentrace daného prvku, neboť s rostoucí počáteční koncentrací olova sorpce na cementových materiálech klesá. A sorpce se naopak zvyšuje s klesajícím pH. (Ochs et al., 2016)

Dalším faktorem je také typ sorpčního systému, na kterém může k záchytu olova dojít. První systém zahrnuje záchyt na již existující pevné fázi, kde probíhá sorpce pomocí iontové výměny. Druhý systém představuje paralelní tvorbu pevné fáze s procesem sorpce, což může vést k současnému záchytu a vzniku nových sorpčních míst (Evans, 2008). V (Moulin et al., 2000) je uvedeno, že olovo se váže na CSH. Současně je předpokládáným mechanismem záchytu olova na cementových materiálech izomorfní substituce Pb^{2+} za Ca^{2+} .

V experimentální části této práce byla studována sorpce na nadrcených cementových materiálech v kontaktu s portlanditovou vodou, což je saturovaný roztok $Ca(OH)_2$. (Ochs et al., 2016) uvedl hodnoty distribučního poměru mezi kapalnou a pevnou fází R_d pro olovo během všech fází stárnutí HCP v rozmezí pH 10 – 13,5. Tyto hodnoty jsou shrnuty v Tab. 4.

Tab. 4: Hodnoty R_d (l/kg) pro jednotlivé fáze degradace cementu (Ochs et al., 2016)

<i>Fáze</i>	<i>R_d [l/kg]</i>
Fáze I	$3 \cdot 10^2$
Fáze II	$3 \cdot 10^3$
Fáze III	$3 \cdot 10^4$
Fáze IV	$8 \cdot 10^2$

(Bayliss et al., 1987) studoval sorpci ^{210}Pb na SRPC (Sulphate Resisting Portland Cement neboli portlandský cement odolný síranům) a OPC/BFS (Ordinary portland cement blended with blast furnace slag neboli portlandský cement smíchaný s vysokopecní struskou). Sorpce ^{210}Pb byla prováděna v rukavicovém boxu v atmosféře dusíku a daný cement byl přidán k roztoku v poměru fází L/S = 40 l/kg. Rovnovážný stav pro oba cementy nastal po 60 dnech. Distribuční poměr R_d pro SRPC byl určen pro dvě různé koncentrace olova. Pro koncentraci 10^{-3} mol/l byla hodnota rovna $R_d = 500$ l/kg a pro koncentraci 10^{-5} mol/l $R_d = 1300$ l/kg. Pro druhý cementový materiál OPC/BFS byl distribuční poměr roven $R_d = 2000$ l/kg pro vyšší koncentraci olova, a pro nižší koncentraci olova byly výsledky různorodé a žádná hodnota nebyla stanovena.

V (Martens et al., 2010) byly pomocí PHREEQC – 2.15 modelovány data pro Na, K, Ca, Mg, Al a Pb, které byly vylouženy z nekarbonizovaných a karbonizovaných vzorků OPC (Ordinary Portland Cement) a popela z komunálních spaloven. Model, který kombinuje různé mechanismy imobilizace Pb, poskytl nejlepší shodu mezi modelem a provedenými experimenty. Modely ukázaly, že vyluhování olova není ovlivněno pouze rozpouštěním či srážením.

Interakcemi iontů Cu^{2+} , Zn^{2+} a Pb^{2+} s nadrceným cementem (1–2 mm) se zabýval (Coleman et al., 2005). Nadrcený cement byl přidán k roztoku dusičnanu olovnatého ($L/S = 40$ l/kg) se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Za těchto podmínek nastal rovnovážný stav sorpce za dobu 48 hodin. Za tuto dobu se vyloučilo 90 % olovnatých iontů z roztoku, z toho 79 % bylo navázáno na nadrcený cement a zbytek se vysrážel. V této studii se ukázalo, že hlavním mechanismem vychytávání Pb^{2+} byla difúze do cementové matrice.

Studie (Navarro-Blasco et al., 2013) se zabývala procesy tuhnutí a stabilizace olovnatých, měďnatých a zinečnatých iontů na CAC (calcium aluminate cement) matricích. CAC obsahuje oproti OPC vyšší podíl aluminátových sloučenin. CAC také rychleji tuhne a má větší počáteční pevnost. V dlouhodobém měřítku je jeho stabilita a pevnost horší než OPC. Obecně vzorky CAC dopované olovem za podmínek 60 °C a 100% relativní vlhkosti po dobu 24 hodin vykazovaly vyšší pevnost v tlaku než hodnoty uvedené v literatuře pro OPC dopované olovem. Mechanické pevnosti CAC po 28 dnech splňovaly normy, což z CAC činí alternativu k OPC pro tuhnutí a skladování toxického odpadu.

Obecně je HCP důležitá bariéra, na kterou se sorbují různé radionuklidy a tím dochází k jejich imobilizaci.

4.5.3 Mechanismus sorpce europia na cementové materiály

Americium je významným trojmocným aktinoidem, se kterým se lze setkat při zpracování RAO. Z praktických důvodů se jako jeho chemický analog v laboratořích používá právě Eu^{3+} , s nímž se snáze pracuje (i s jeho stabilním izotopem). Současně je možné provádět experimenty v širokém koncentračním rozpětí (Tits & Wieland, 2018). Aktinoidy a lanthanoidy se pravděpodobně rychle váží na povrch CSH fáze a následně se již pomaleji inkorporují do této struktury, a tím pravděpodobně nahrazují vápníkové ionty. Přestože byly provedeny důkladné studie, existuje stále určitá nejistota ohledně mechanismů těchto procesů.

Při zkoumání sorpce europia na hydratované cementové pastě portlandského cementu v prostředí umělé cementové vody byly hodnoty R_d určeny na přibližně 10^6 l/kg. Podobné hodnoty byly zjištěny i při použití stejného prostředí a jiného poměru fází L/S (Glaus et al., 2004). Dle této studie se distribuční poměry R_d obvykle pohybují mezi $10^5 - 10^6$ l/kg.

Stejnou pevnou fází se zabývala také studie (Wieland et al., 1997). V tomto případě ale byl použit jiný poměr fází, konkrétně $L/S = 10000$ l/kg a také jiná koncentrací europia ($1,2 \cdot 10^{-10}$ mol/l). Hodnoty R_d jsou ale srovnatelné s předešlou studií.

4.5.4 Vliv organických látek na sorpci radionuklidů

Organické materiály jsou široce používány v jaderných elektrárnách a výzkumných zařízeních, kde se mohou kontaminovat štěpnými a aktivačními produkty. (Pre-disposal Management of Organic Radioactive Waste, 2004)

U středněaktivních odpadů lze předpokládat přítomnost organického odpadu. Organický odpad může být různého původu, nejčastěji se jedná o kontaminované rukavice, ampule či další plastové laboratorní vybavení, části oděvů, papír nebo i elektrickou izolaci. Takový odpad lze označit za odpad technologického rázu. Dalším možným organickým odpadem je odpad procesního rázu, čímž se rozumí organické materiály jako ionexy, prach a usazeniny z nádrží a šachet. Všechny vyjmenované organické odpady a produkty jejich degradace, tedy zejména nízkomolekulární látky, mohou ovlivnit sorpci radionuklidů v cementových systémech, jelikož organické látky přítomné v radioaktivních odpadech mohou snižovat sorpci kovových iontů při vysokém pH v cementových maticích a tím zvyšovat jejich možnou migraci. (Dario et al., 2006)

Organické látky mohou být přítomné i ve formě plastifikátorů a superplastifikátorů, což jsou aditiva, které se běžně používají ke zlepšení zpracovatelnosti cementů (a snížení objemu vody při přípravě HCP nebo betonu). Z toho důvodu jsou aditiva jako plastifikátory považovány za nevyhnutelnou součást některých materiálů na bázi cementu, které budou použity v HÚ. Ve většině případů se příměsi skládají z jedné nebo několika komplikovaných polymerních organických sloučenin. Plastifikátory mohou mít dlouhodobý vliv na bezpečné ukládání RAO z důvodu možného ovlivnění migrace radionuklidů v inženýrské bariéře. Ovlivnění sorpčního chování radionuklidů je obvykle způsobeno tvorbou organických komplexů s radionuklidem. (Wieland, 2014) Nejproblematictější mohou být z tohoto hlediska nízkomolekulární látky vznikající degradací přítomných polymerů.

Dalším možným původcem organických látek jsou dekontaminační činidla. Běžně používaným dekontaminačním činidlem je např. EDTA, se kterou bylo pracováno i v experimentální části této práce.

Jak již bylo zmíněno výše, ligandy organických i anorganických sloučenin mohou vytvářet komplexy s radionuklidy, a tím snižovat sorpci. Mezi nejdůležitější komplexotvorné organické ligandy patří např. kyselina isosacharinová (ISA) jako produkt degradace celulózy, kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA), kyselina nitrilotrioctová (NTA) a anionty karboxylových kyselin jako např. citrát či šťavelan. Molekuly těchto organických kyselin mají v alkalickém

cementovém prostředí obvykle vysokou rozpustnost a nesou vysoký záporný náboj. Kromě tvorby komplexů může docházet také k sorpci organických látek na sorpční místa cementových materiálů, a tím tedy ke kompetici s radionuklidy. (Ochs et al., 2022) Mezi další identifikované organické degradační produkty patří ftalát a adipát, studované v této práci. Řadí se mezi tzv. modelové molekuly.

Význam organických látek na sorpční chování je kvantifikován pomocí sorpčního redukčního faktoru (SRF) (např. Burešová et al., 2023) . Tento faktor udává pokles sorpce daného radionuklidu v závislosti na koncentraci organické látky oproti jeho chování v systému bez organiky. SRF se používá pro specifické systémy s konstantními podmínkami. Hodnoty SRF lze získat přímo z experimentu jako podíl distribučního poměru v systému bez organiky a s organikou podle následující rovnice (1).

$$SRF = \frac{K_{d(\text{bez org.})}}{K_{d(\text{org.})}} \quad (4)$$

Tento postup získání hodnot SRF byl proveden i v této práci.

Dalším parametrem pro hodnocení vlivu organických látek na sorpci radionuklidů je tzv. No Effect Concentration (NEC), což je maximální koncentrace organických látek, při které nedochází k významnému ovlivnění sorpce. Obvykle se pohybuje kolem 10^{-2} až 10^{-4} mol/l (Ochs et al., 2022). Pokud je koncentrace organických látek nižší než hodnota NEC, nemívají významný vliv na sorpci radionuklidů. Naopak překročení hodnoty NEC může vést k potenciálnímu snížení sorpce a zvýšenému riziku migrace radionuklidů z inženýrské bariéry. Proto je důležité, aby byla hodnota NEC zohledněna při nakládání s radioaktivními odpady.

V (Ait-Mouheb et al., 2024) byly provedeny vsádkové experimenty s ^{241}Am a ^{152}Eu a CEM V/A za přítomnosti ftalátu o koncentracích 10^{-1} – 10^{-5} mol/l. V této studii bylo dokázáno, že koncentrace kyseliny ftalové vyšší než NEC (cca 10^{-3} mol/l) vedly k silnému poklesu sorpce. Současně tento pokles sorpce nebyl způsoben komplexací radionuklidů organickým ligandem. Snížení schopnosti sorpce je dáno spíše dekalifikací CSH fáze v důsledku zvýšené tvorby vápenato – ftalátových komplexů ve vodné fázi. Dalším možným důvodem je sorpce ftalátových iontů právě na CSH fázi.

Velké množství nových výsledků týkající se studované problematiky je aktuálně zpracováváno v rámci závěrečného reportování WP3 CORI. Výsledkem by měla být možnost srovnat vliv

různých degradačních organických produktů, jako např. zde studovaného adipátu, ftalátu a EDTA, na sorpční chování radionuklidů v cementovém prostředí.

5. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Použité materiály a metody

5.1.1 Cementové materiály

Sorpční experimenty byly provedeny na níže uvedených hydratovaných cementových pastách (HCP) CEM I, připravených z portlandského cementu typu CEM I 42,5 (CEMEX Czech Republic s.r.o., Prachovice), a HCP CEM III, pevnostní třída 32,5 (CEMEX Czech Republic s.r.o., Prachovice). Materiály byly dodány ÚJV Řež a.s., a po nadrcení byly používány ve formě prášku s velikostí zrn menší než 0,4 mm. HCP CEM III byl získán jako samotná cementová složka z betonu používaného v ÚRAO Richard. (Večerník et al., 2019)

Jako referenční materiál byla použita čerstvá HCP CEM I.

HCP CEM I degradovaný do fáze II (připravený dlouhodobým loužením s destilovanou vodou) je materiál v rovnováze s portlanditovou vodou.

HCP CEM I ozářený (ve formě nízkého válce, ozářený dávkou 7 MGy na kobaltovém zdroji), je materiál totožný s prvním zmiňovaným vyjma ozáření.

Dalším testovaným materiálem byla HCP CEM I obsahující superplastifikátor CX Isoplast 531. Podrobnosti o přípravě hydratovaných cementových past, ozařování a superplastifikátoru lze najít v (Drtinová et al., 2023).

HCP CEM III je pojivová část referenčních vzorků betonu z úložiště Richard. Tyto vzorky byly nadrceny a využita byla jen cementová část, která je tvořena vysokopecním síranovzdorným cementem s obsahem slínku 20-34 % a vysokopecní strusky 66-80 % s minimální pevností v tlaku po 28 dnech 32,5 MPa.

Dále bude v této práci používáno pro jednotlivé materiály označení bez HCP. Tedy pouze CEM I, degradovaný CEM I, CEM I ozářený, CEM I s CX Isoplast 531 a CEM III.

U všech použitých materiálů byla stanovena vlhkost vysušením při teplotě 105 °C po dobu 3 dnů. Údaje o vlhkosti jsou uvedeny v (Tab. 5).

Tab. 5: Zjištěná procentuální vlhkost ve studovaných cementových materiálech

<i>Materiál</i>	<i>Vlhkost [%]</i>
CEM I	5,3
CEM I degradovaný	9,9
CEM I ozářený	3,0
CEM I s CX Isoplast 531	4,6
CEM III	3,3

5.1.2 Použité chemikálie

Pro sorpční experimenty s olovem bylo vzhledem k jeho poměrně vysoké mezi rozpustnosti i ve velmi alkalickém prostředí cementové vody použito stabilní olovo a jeho koncentrace v kapalně fázi byla stanovována metodou AAS. Zásobní roztok olova o koncentraci $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l byl připravován z $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a., Lachema Brno, dále byl používán nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ neboli portlanditová voda o koncentraci $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l a 0,1 M roztok NaOH. Nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byl používán jako aproximace kapalně fáze v rovnováze s fází II degradace cementu. Roztok NaOH odpovídá přibližně výluhu z čerstvého cementu, tedy HCP ve fázi I. Obě kapalná prostředí byla odsouhlasena kolektivem řešitelů v rámci WP3 CORI. Některé experimenty byly provedeny i v kombinaci čerstvého HCP s portlanditovou vodou.

Radioizotop ^{152}Eu byl použit ve formě EuCl_3 v koncentraci $1,75 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Tento zásobní roztok v čistotě 99 % je od firmy POLATOM.

Roztoky organických látek o požadovaných koncentracích byly připraveny z kyseliny adipové p.a., Sigma Aldrich, kyseliny ftalové p.a., Sigma Aldrich a kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) p.a., Sigma Aldrich. Dále budou používány názvy adipát, ftalát a EDTA.

5.2 Použité analytické metody

V následujících odstavcích jsou stručně popsány metody, které byly použity v experimentální části této práce.

5.2.1 Atomová absorpční spektroskopie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie se řadí mezi analytické metody, které jsou založené na interakci hmoty a elektromagnetického záření. Tato metoda slouží ke stanovení koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Pomocí této metody lze určit přes 60 prvků.

Jako analytická vlastnost je u této metody využívána absorpce záření volnými atomy v plynném stavu. Atomy analyzovaného vzorku jsou do plynného stavu převáděny plamenem nebo pomocí atomizátorů. Následně absorbují záření určité vlnové délky, čímž atomy přechází do vzbuzeného stavu. O toto absorbované množství je procházející záření zeslabeno a pro tento úbytek platí Lambertův-Beerův zákon (5). Lambertův-Beerův zákon lze vyjádřit v následujícím tvaru:

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{(-k \cdot n \cdot l)}, \quad (5)$$

kde Φ_0 značí intenzitu budícího záření, Φ intenzitu záření po absorpci jeho části, k [cm^{-1}] je atomový absorpční koeficient, n je počet atomů analyzovaného prvku a l [cm] je délka

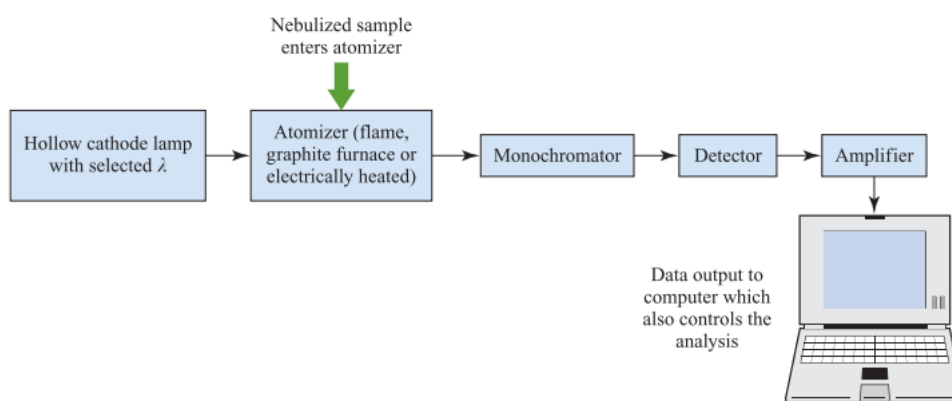
absorpční vrstvy.

V praxi se lze častěji setkat s jinou formulací Lambertova-Beerova zákona (6):

$$A = -\log\left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) = -\log T, \quad (6)$$

kde A označuje veličinu zvanou absorbance a T veličinu zvanou transmittance.

Následující schéma (Obr. 5) znázorňuje uspořádání atomového absorpčního spektrometru s čárovým zdrojem.



Obr. 5: Schéma zobrazující součásti atomového absorpčního spektrometru (Housecroft, 2014)

Nejčastěji používaným zdrojem záření v atomové absorpční spektrometrii je výbojka s dutou katodou (Skoog et al., 2019). Taková výbojka se obvykle skládá z wolframové anody a válcové kovové katody, které jsou uzavřeny v trubici s inertní atmosférou o tlaku přibližně 100 kPa. Kovová katoda je vyrobena z prvku, který je analyzován, nebo je alespoň pokryta tenkou vrstvou tohoto prvku.

Koncentrace olova ve vzorcích byla stanovena pomocí AAS. Měření bylo provedeno na přístroji Varian AA240FS a k vyhodnocení byl použit program SpectraAA.

Pro olovo byla použita vlnová délka $\lambda = 283,3$ nm a plamen acetylen – vzduch. Před stanovením byly všechny připravené vzorky okyseleny koncentrovanou HNO_3 tak, aby její výsledný objem byl 1 %.

5.2.2 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je nedestruktivní analytická metoda, která se používá zejména ke kvalitativní analýze.

Princip práškové rentgenové difrakce spočívá v ozáření krystalické látky rentgenovým zářením, které je následně rozptýleno v různých úhlech. Tento rozptyl vytváří charakteristické difrakční vzory, které jsou specifické pro daný krystalový materiál. Rentgenové paprsky, které mají vlnovou délku odpovídající rozměrům atomů v krystalové mřížce, se odrážejí od atomů v krystalu a interferují mezi sebou. V důsledku toho vznikají konkrétní difrakční úhly, které jsou charakteristické pro konkrétní strukturu a uspořádání atomů v krystalu. Každý krystal má svůj unikátní difrakční vzor, který lze použít k identifikaci krystalových fází a určení jejich orientace a kvality. Tento proces umožňuje identifikovat a kvantifikovat minerály nebo krystalické fáze ve vzorku. (Bunaciu et al., 2015)

Metoda XRD byla použita pro analýzu neznámé pevné látky. Měření bylo provedeno na difraktometru Rigaku MiniFlex 600. Získaná data byla vyhodnocena pomocí programu PDXL2 a databáze ICDD PDF-2.

5.2.3 Gama spektrometrie

Gama spektrometrie je metoda, která je používána pro kvalitativní a kvantitativní stanovení radionuklidů, které emitují gama záření. Hlavní součásti gama detektoru jsou energeticky citlivý detektor záření a elektronická zařízení analyzující výstup detektoru. Běžně používaným detektorem je HPGe detektor, který obsahuje materiál citlivý na gama záření, konkrétně germanium. Tento typ detektoru byl použit i v této práci. Princip HPGe detektoru spočívá v absorpci gama záření v materiálu detektoru, čímž dojde k vytvoření elektrických signálů odpovídajících energii absorbovaného záření. Výsledkem měření je energetické spektrum. (Buchta, n.d.)

Analýza izotopu ^{152}Eu byla provedena pomocí koaxiálního HPGe Detektoru GEM40P4 od společnosti Ortec. Data byla analyzována pomocí datového akvizičního systému Ortec DSPEC jr 2.0 a software Maestro ve verzi 7.0 byl využit k zpracování a správě dat. Vzorky byly měřeny po dobu 10 minut.

5.3 Kinetické a rovnovážné sorpční experimenty s olovem

Nejprve byly provedeny kinetické experimenty s olovem s počáteční koncentrací ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) a s CEM I při poměrech fází L/S = 100 a 500 l/kg za laboratorní teploty. Kontaktním roztokem byl nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Experiment trval 28 dní pro CEM I a jednotlivé odběry byly prováděny po 1; 4; 8; 24 a 48 hodinách a 5; 7; 14; 21 a 28 dnech. Stejný experiment pro degradovaný CEM I byl prodloužen na dobu 35 dní s odběry po 6; 24; a 48 hodinách a 5; 7; 14; 21; 28 a 35 dnech. Pro CEM I ozářený a CEM I s CX Isoplast 531 byly odběry provedeny po

1; 24; 48 hodinách a 5; 7; 14; 21 a 28 dnech. U dalšího kinetického experimentu pro CEM I byl kontaktním roztokem 0,1M NaOH. Poměry fází byly zachovány a experiment byl proveden pro systém bez přídavku organické látky, s kyselinou adipovou ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) a s EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Experiment trval 35 dní s odběry po 7 hodinách 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28 a 35 dnech. Přehled všech provedených kinetických experimentů je uveden v Tab. 6.

Tab. 6: Přehled provedených kinetických experimentů a doba odběrů

HCP	Kapalná fáze	Organika	c_{Pb} [mol/l]	Doba odběrů [d]
CEM I	Ca(OH) ₂	×	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04; 0,17; 0,33; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28
Degradovaný CEM I	Ca(OH) ₂	×	$5 \cdot 10^{-4}$	0,17; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28; 35
CEM I ozářený	Ca(OH) ₂	×	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28
CEM I s CX Isoplast 531	Ca(OH) ₂	×	$5 \cdot 10^{-4}$	0,04; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28
CEM I	NaOH	×	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28; 35
CEM I	NaOH	Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28; 35
CEM I	NaOH	EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28; 35
CEM I	NaOH	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l	$5 \cdot 10^{-4}$	0,3; 1; 2; 5; 7; 14; 21; 28; 35

Z kinetických experimentů byla stanovena doba pro ustanovení stacionárního stavu, a tedy doba potřebná pro rovnovážné experimenty, a to 3 týdny.

Rovnovážné experimenty, s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, byly provedeny pro čtyři různé HCP: CEM I, degradovaný CEM I, ozářený CEM I, CEM I s plastifikátorem a CEM III. Pro každý systém byly studovány poměry fází: L/S 100; 250; 500 a 800 l/kg. Systémy, v nichž nebyla přítomná organická látka, sloužily jako vztažné, s nimiž jsou porovnávány výsledky systémů obsahujících přidanou organiku, tedy kyselinu adipovou, kyselinu ftalovou a EDTA. Jejich pracovní koncentrace ($5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) byla zvolena na základě studie (Van Loon & Hummel, 1995) jako koncentrace odpovídající hodnotě NEC a koncentrace vyšší než NEC, u níž by se měla přítomnost organické látky na sorpční chování studovaného prvku již projevit. Jako kapalná fáze byl použit nasycený roztok Ca(OH)₂ nebo 0,1 mol/l NaOH.

Rovněž byly provedeny rovnovážné experimenty s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Tyto experimenty byly provedeny pro CEM I v kontaktu s NaOH a pro degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Pro každý systém byly studovány všechny zvolené poměry fází: L/S 100; 250; 500 a 800 l/kg a vliv přítomnosti všech výše uvedených organických sloučenin ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Přehled všech studovaných systémů je uveden v Tab. 7.

Tab. 7: Přehled studovaných systémů

HCP	Kapalná fáze	c_{pb} [mol/l]	Organika
Degradovaný CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-3}$	$x, 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l EDTA, adipát, ftalát
CEM I	NaOH	$5 \cdot 10^{-3}$	$x, 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l EDTA, adipát, ftalát
CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l adipát, ftalát
Degradovaný CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, EDTA, adipát, ftalát
CEM I ozářený	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l adipát, ftalát
CEM I s CX Isoplast 531	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l adipát, ftalát
CEM I	NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, EDTA, adipát, ftalát
CEM I s CX Isoplast 531	NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l EDTA, adipát, ftalát
CEM I ozářený	NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l EDTA, adipát, ftalát
CEM III	NaOH	$5 \cdot 10^{-4}$	$x, 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l EDTA, adipát, ftalát

Rovnovážné experimenty byly vyhodnoceny pomocí hodnoty distribučního poměru R_d , který byl vypočítán dle rovnice (7):

$$R_d = \frac{c_{pev} \cdot \frac{V}{m}}{\frac{c_{kap}}{c_{vz}}}, \quad (7)$$

kde c_{pev} [mol/l] je koncentrace olova v pevné fázi, V [l] je objem kapalné fáze, m [kg] je hmotnost pevné fáze, c_{kap} [mol/l] je koncentrace olova v kapalné fázi a c_{vz} [mol/l] je koncentrace olova ve vztažném vzorku. Hodnota distribučního poměru umožňuje kvantifikovat sorpční

chování na základě distribuce prvku (radionuklidu) mezi kapalnou a pevnou fází, aniž by R_d poskytoval informaci o mechanismu sorpce. (Maes, 2021)

5.3.1 Postup

Do plastových ampulí byla navážena pevná fáze, jejíž hmotnost odpovídala konkrétnímu poměru fází pro celkový objem 9 ml vzorku. Pro každý vzorek byly připraveny dvě ampule jako paralelní sady, aby byla zajištěna konzistence provedení experimentu. V den nasazení vzorků byl připraven roztok 0,1 mol/l NaOH nebo byl přefiltrován potřebný objem nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (koncentrace $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l), do kterého bylo následně přidáno odpovídající množství $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ tak, aby byla dosažena požadovaná vstupní koncentrace olova. V případě experimentu s organickými látkami bylo do roztoku přidáno ještě odpovídající množství kyseliny adipové, ftalové nebo ethylendiamintetraoctové. Tato směs byla promíchána a do každé ampule s naváženým vzorkem bylo napipetováno 9 ml tohoto roztoku. Ke každé sadě vzorků byl připraven vztažný vzorek, a to následovně. Do 10ml odměrné baňky bylo napipetováno 5 ml pracovního roztoku, 100 μl koncentrované kyseliny HNO_3 a baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou. Pro experimenty se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l bylo do 10ml odměrné baňky napipetováno 400 μl pracovního roztoku, 100 μl koncentrované kyseliny HNO_3 a baňka byla doplněna destilovanou vodou po rysku. Takto připravené vztažné vzorky byly uzavřeny a zaparafilmovány.

Sady vzorků rovnovážných experimentů byly doplněny o 2 ampule, do kterých bylo napipetováno pouze 9 ml pracovního roztoku. Tyto ampule sloužily pro stanovení sorpce olova na stěny ampulí.

Připravené vzorky byly uzavřeny víčkem, protřepány a vloženy po pěti do plastových sáčků a umístěny na třepačku (120 otáček/min). V čase odběru byly ampule vloženy do centrifugy v programu 3000 otáček/min (RCF 900 g) po dobu 10 minut. Následně bylo z každé ampule odebráno 5 ml roztoku do skleněné 10ml odměrné baňky, v případě experimentu s koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l se jednalo o 400 μl . K takto odebraným vzorkům bylo přidáno 100 μl koncentrované kyseliny HNO_3 a baňka byla doplněna po rysku destilovanou vodou, stejně jako u vztažných vzorků.

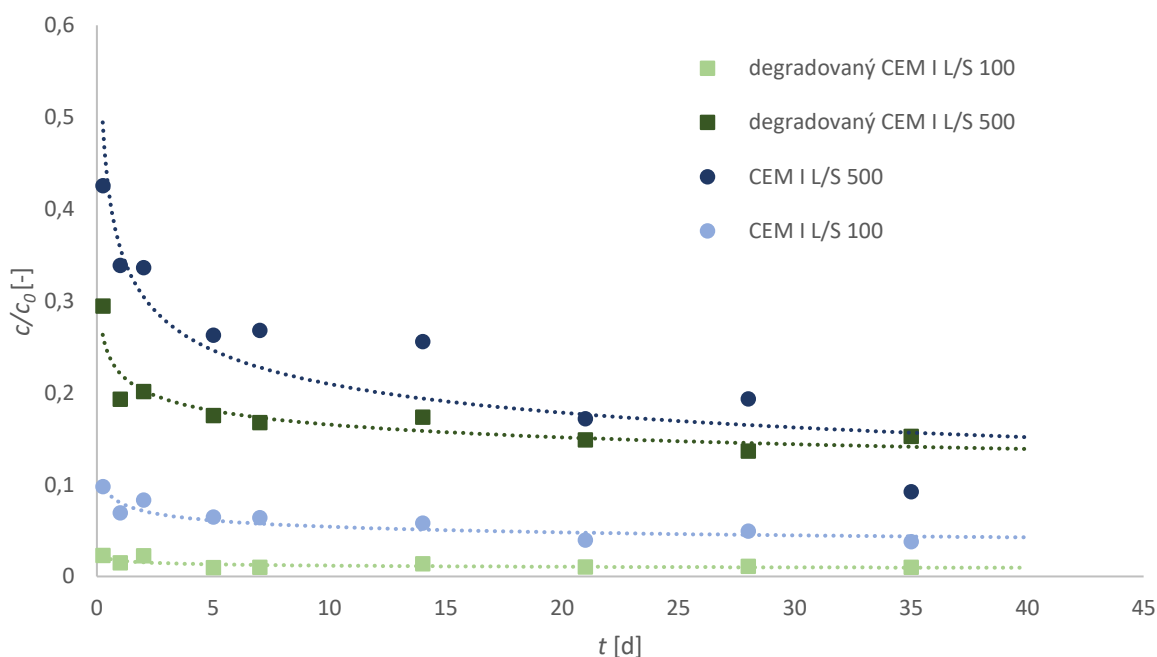
5.4 Vyhodnocení experimentální části – olovo

V provedených sorpčních experimentech byl proměnným parametrem pro kinetické i rovnovážné experimenty poměr L/S a složení kapalně fáze – zvolený roztok a přídavek organické sloučeniny. Byl rovněž studován vliv stárnutí HCP, jeho degradace ozářením a vliv

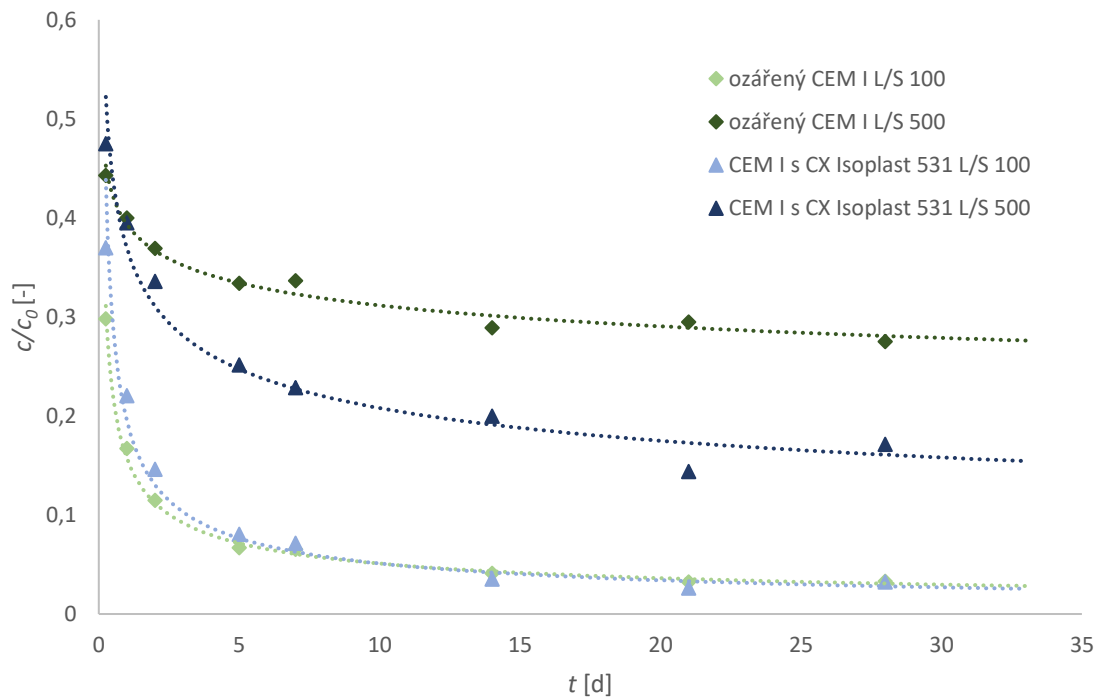
přítomného plastifikátoru. U rovnovážných experimentů byla proměnným parametrem také vstupní koncentrace olova.

5.4.1 Kinetické experimenty

Počáteční kinetické experimenty byly provedeny pro dva poměry fází, $L/S = 100$ l/kg a $L/S = 500$ l/kg, a sloužily k získání informace o čase potřebném k ustanovení rovnováhy v daném systému, k porovnání vlivu jednotlivých složek systému a také k porovnání rychlosti kinetiky právě v závislosti na L/S . Na následujících grafech (Obr. 6 a 7) jsou uvedeny průběhy kinetických experimentů pro CEM I, degradovaný CEM I, ozářený CEM I a CEM I s CX Isoplast 531 bez přídavku organické látky. Z důvodu lepší přehlednosti nejsou u kinetických závislostí uváděny chybové úsečky. Chyby byly vyhodnoceny pomocí Gaussova zákona o šíření chyb a u žádného systému nepřesáhly hodnotu 1,5 %

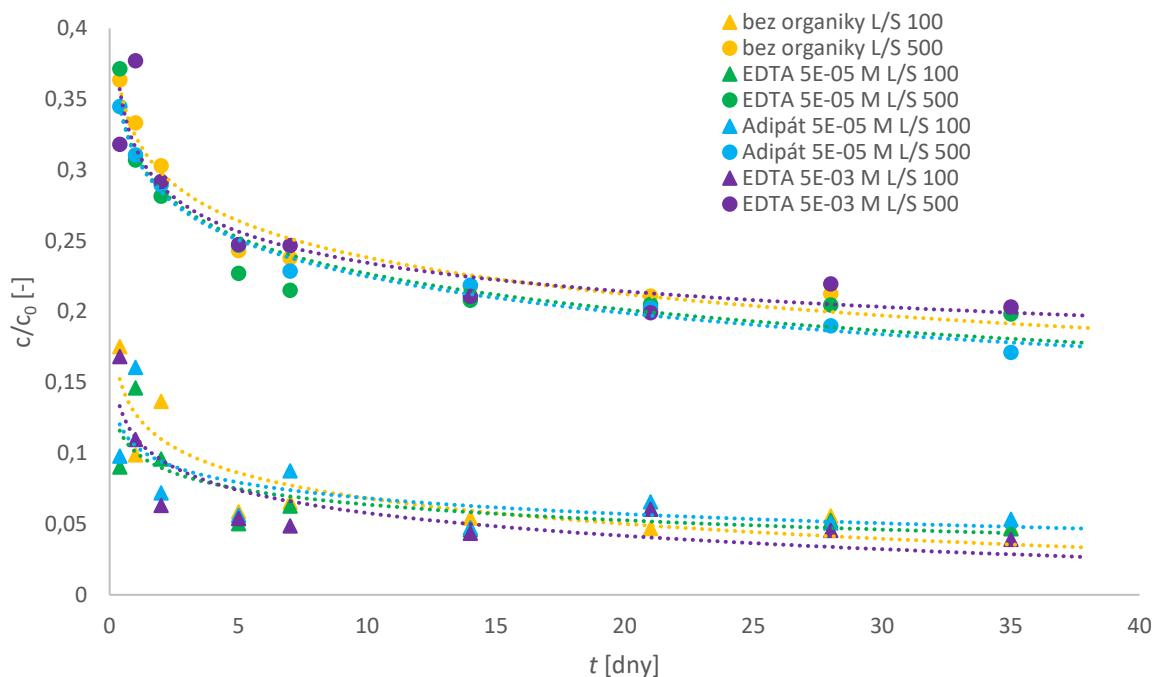


Obr. 6: Kinetická závislost pro CEM I a degradovaný CEM I pro poměr fází $L/S = 100$ l/kg a $L/S = 500$ l/kg v kontaktu s $Ca(OH)_2$ (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)



Obr. 7: Kinetická závislost pro ozářený CEM I a CEM I s CX Isoplast 531 pro poměr fází $L/S = 100 \text{ l/kg}$ a $L/S = 500 \text{ l/kg}$ v kontaktu s Ca(OH)_2 (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)

Na Obr. 8 jsou uvedeny průběhy kinetických experimentů pro CEM I za přídavku organických látek. Byly zvoleny systémy s kyselinou adipovou ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) a EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) pro poměry fází $L/S = 100 \text{ l/kg}$ a $L/S = 500 \text{ l/kg}$. Kontaktním roztokem byl $0,1 \text{ mol/l NaOH}$.



Obr. 8: Kinetická závislost CEM I pro poměr fází $L/S = 100$ l/kg a $L/S = 500$ l/kg s přidavkem kyseliny adipové ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) a EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l a $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) v kontaktu s NaOH (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)

Kinetická data v (Ochs et al., 2016) pro sorpci olova indikují rychlý iniciační sorpční krok, následovaný mnohem pomalejším procesem, pravděpodobně zahrnujícím difúzi do pevné matrice. Toto tvrzení potvrzují všechny uvedené kinetické závislosti na Obr. 6 až 8. Z uvedeného lze tvrdit, že s nižším poměrem fází L/S , a tedy s vyšší navázkou cementového materiálu, probíhá sorpce rychleji. Zároveň lze tvrdit, že přidavek organických látek NEC ve studovaných koncentracích nemá významný vliv na sorpci.

Kinetické experimenty ($c_{Pb} = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v délce 5 týdnů byly provedeny pro ověření stanovení doby, za kterou systém dosáhne rovnováhy, přestože zde bylo použito jiné kapalně prostředí. Tato doba byla určena na 3 týdny.

5.4.2 Rovnovážné experimenty

Rovnovážné experimenty byly vyhodnoceny pomocí hodnoty distribučních poměrů R_d , které byly vypočítány podle rovnice (7) uvedené výše. Při výpočtu distribučního poměru byla provedena korekce na vlhkost cementů, která již byla pro jednotlivé materiály uvedena v Tab. 5 a dále korekce na sorpci na stěny ampulí. Výsledné hodnoty distribučního poměru pro jednotlivé systémy jsou uvedeny v následujících tabulkách a grafech. Rovnovážné experimenty byly provedeny pro čtyři poměry fází, L/S 100; 250; 500 a 800 l/kg, u všech studovaných materiálů.

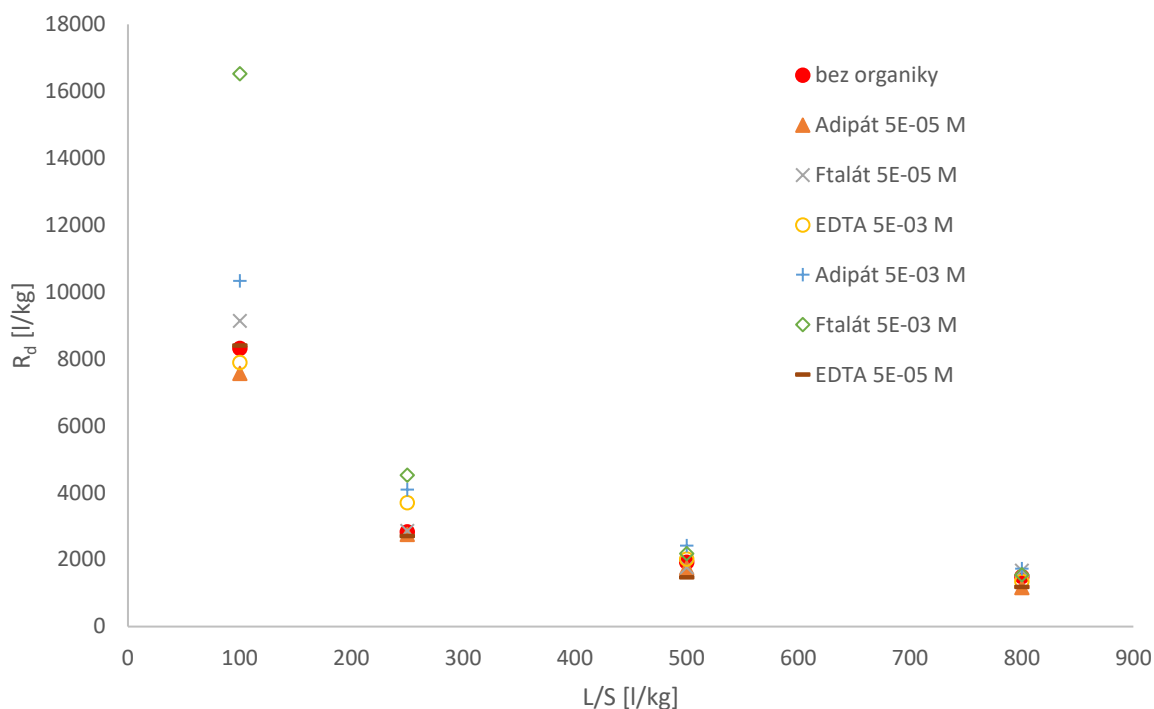
5.4.2.1 Kapalná fáze – nasycený $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Rovnovážné experimenty byly provedeny pro jednotlivé cementové materiály bez a za přítomnosti organických látek, a to konkrétně kyseliny adipové, ftalové a ethylendiamintetraoctové. Kapalnou fází byl nasycený roztok $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

V Tab. 8 jsou uvedené hodnoty distribučních faktorů pro různé systémy s degradovanou CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Získané hodnoty R_d byly vyneseny v závislosti na poměru fází L/S na Obr. 9.

Tab. 8: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I bez a s přísávkami organických látek, vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Popis systému	R_d [l/kg]			
	100	250	500	800
bez organiky	8322 ± 3022	2832 ± 323	1927 ± 83	1499 ± 51
EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	7896 ± 4215	3702 ± 659	2022 ± 111	1353 ± 47
Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	10335 ± 4011	4094 ± 719	2422 ± 123	1653 ± 52
Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M	16532 ± 9660	4532 ± 906	2180 ± 99	1558 ± 44
EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M	8407 ± 3116	2711 ± 351	1475 ± 52	1187 ± 34
Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M	7575 ± 3125	2754 ± 341	1768 ± 79	1168 ± 40
Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M	9139 ± 5844	2862 ± 391	1769 ± 75	1680 ± 61



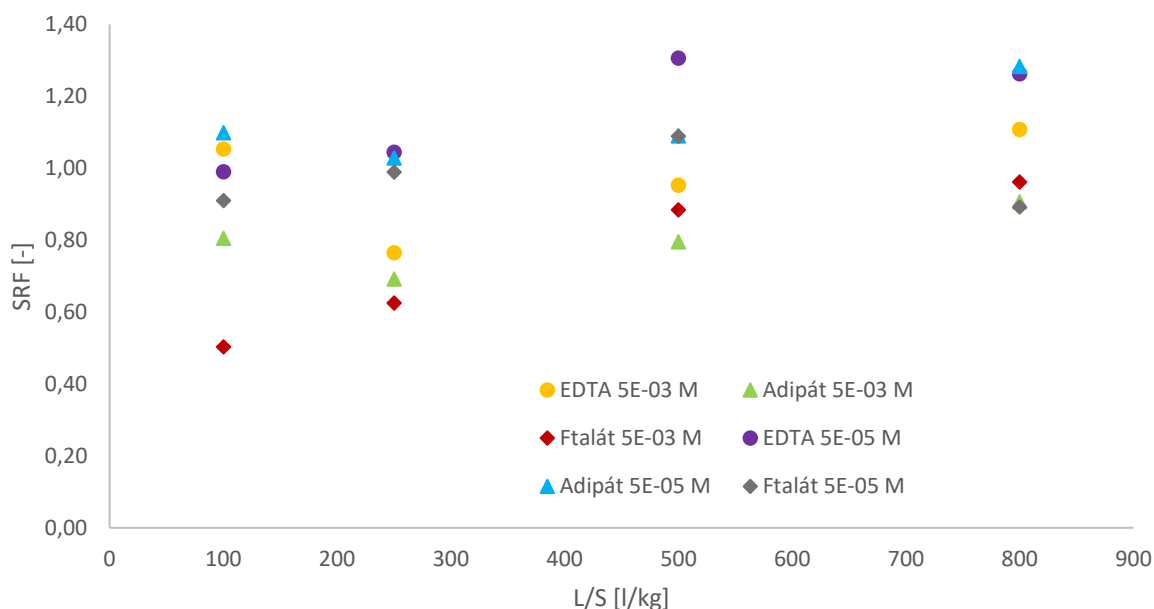
Obr. 9: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na degradovaný CEM I pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)

Z Tab. 8 je patrné, že nejvyšších hodnoty distribučního poměru dosahuje při $L/S = 100$ l/kg systém za přidavku kyseliny ftalové o koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, který je následován systémem za přidavku kyseliny adipové o totožné koncentraci. Podle (Bradbury & Van Loon, 1997) byla při vyšší koncentraci organických látek předpokládána komplexace olova, a tím i redukce sorpce olova na cementové materiály, což získané výsledky nepotvrzují. Toto chování by mohlo být způsobeno zachycením kladně nabitého komplexu olova a organické látky do matrice cementového materiálu nebo dalšími procesy spojenými s komplexací prvků. (Bradbury & Van Loon, 1997)

Podle rovnice (4) byly vypočítány hodnoty SRF (Tab. 9), které byly vyneseny do závislosti na poměru fází L/S (Obr. 10). Nejnižší hodnotu SRF má očekávaně systém s přidavkem kyseliny ftalové ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) při poměru fází $L/S = 100$ l/kg, kde za daných podmínek došlo k nárůstu sorpce radionuklidu.

Tab. 9: Hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za přidavku uvedených organických látek

Popis systému	SRF [-]				
	L/S [l/kg]	100	250	500	800
EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M		$1,05 \pm 0,31$	$0,76 \pm 0,16$	$0,95 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,05$
Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M		$0,81 \pm 0,22$	$0,69 \pm 0,12$	$0,8 \pm 0,14$	$0,91 \pm 0,04$
Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M		$0,5 \pm 0,25$	$0,62 \pm 0,14$	$0,88 \pm 0,12$	$0,96 \pm 0,05$
EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M		$0,99 \pm 0,19$	$1,04 \pm 0,18$	$1,31 \pm 0,11$	$1,26 \pm 0,06$
Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M		$1,1 \pm 0,2$	$1,03 \pm 0,17$	$1,09 \pm 0,07$	$1,28 \pm 0,09$
Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M		$0,91 \pm 0,19$	$0,99 \pm 0,18$	$1,09 \pm 0,07$	$0,89 \pm 0,06$



Obr. 10: Porovnání sorpčních redukčních faktorů SRF záchytu olova na degradovaný CEM I pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg

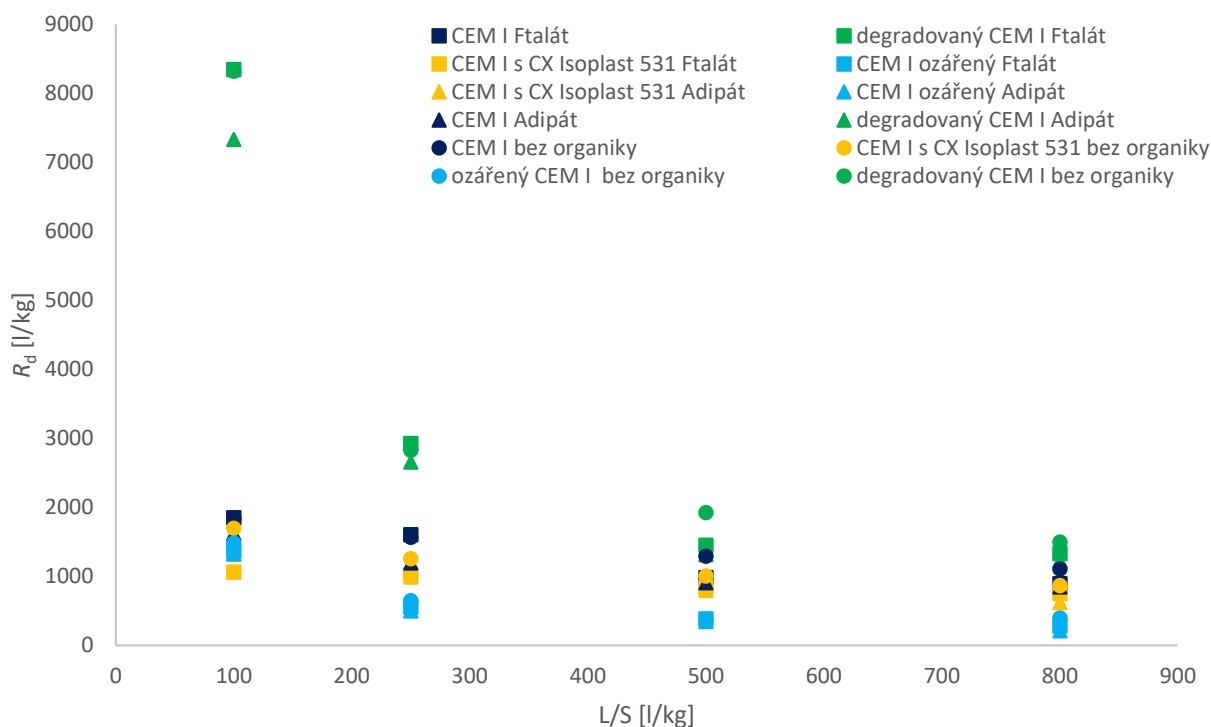
Dále byly provedeny experimenty za přidavku kyseliny ftalové a adipové ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) pro různé cementové materiály. Současně byly provedeny pro porovnání identické experimenty i bez přidavku organických látek. Získané hodnoty R_d pro CEM I, degradovaný CEM I, CEM I s CX Isoplast 531 a ozářený CEM I bez přidavku organických látek jsou uvedeny v Tab. 10 a s přidavkem kyseliny adipové a ftalové ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) v Tab. 11.

Tab. 10: Hodnoty distribučního poměru R_d pro studované cementové materiály bez přidavku organických látek, vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Poměr fází	R_d [l/kg]				
	L/S [l/kg]	CEM I	degradovaný CEM I	CEM I s CX Isoplast 531	CEM I ozářený
100		1847 ± 360	8322 ± 4567	1699 ± 201	1483 ± 231
250		1569 ± 115	2832 ± 254	1259 ± 175	652 ± 21
500		1293 ± 52	1927 ± 156	1006 ± 45	378 ± 9
800		1107 ± 41	1499 ± 60	866 ± 19	400 ± 9

Tab. 11: Hodnoty distribučního poměru R_d pro studované cementové materiály s přidavkem organických látek ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), vstupní koncentraci olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Organická látka	Poměr fází	R_d [l/kg]				
		L/S [l/kg]	CEM I	degradovaný CEM I	CEM I s CX Isoplast 531	CEM I ozářený
Ftalát	100		1851 ± 363	8347 ± 4589	1062 ± 114	1366 ± 226
	250		1606 ± 118	2926 ± 368	1031 ± 47	555 ± 18
	500		982 ± 28	1452 ± 53	842 ± 17	384 ± 9
	800		894 ± 16	1331 ± 27	752 ± 16	283 ± 7
Adipát	100		1625 ± 284	7334 ± 3341	1328 ± 187	1326 ± 200
	250		1198 ± 48	2659 ± 238	992 ± 52	503 ± 14
	500		908 ± 20	1317 ± 44	800 ± 18	348 ± 8
	800		850 ± 17	1225 ± 30	622 ± 12	212 ± 8



Obr. 11: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na čtyři různé cementové materiály bez a za přítomnosti kyseliny adipové nebo ftalové ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uvedeny chybové úsečky)

Na Obr. 11 jsou patrné vyšší hodnoty distribučního poměru pro $L/S = 100$ l/kg a navíc $L/S = 250$ l/kg u degradovaného CEM I, a to za přídavku obou organických látek. Tento trend lze pozorovat ve všech systémech degradovaného CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Tab. 6, 8 a 9). Z teorie degradace cementu je známo, že zde studovaný degradovaný CEM I je v adsorpční rovnováze s $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tyto výsledky tedy naznačují skutečnost, že proces degradace by mohl způsobit zvýšení schopnosti cementu sorbovat olovo. Další možností je kompetice organických látek s olovem a vápníkem. Je známo, že vápník může konkurovat olovu v sorpci jak na povrchu, tak i ve struktuře cementu, což by mohlo ovlivnit sorpční vlastnosti. Současně u těchto systémů při poměru fází $L/S = 100$ l/kg vychází vysoké chyby, které byly počítány pomocí Gaussova zákona o šíření chyb. I přes tuto skutečnost lze usoudit, že degradovaný cementový materiál má nejlepší sorpční vlastnosti.

5.4.2.2 Kapalná fáze – NaOH

Následují výsledky pro CEM I v kontaktu s $0,1$ mol/l NaOH a vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, které jsou uvedeny v Tab. 12 a Tab. 13.

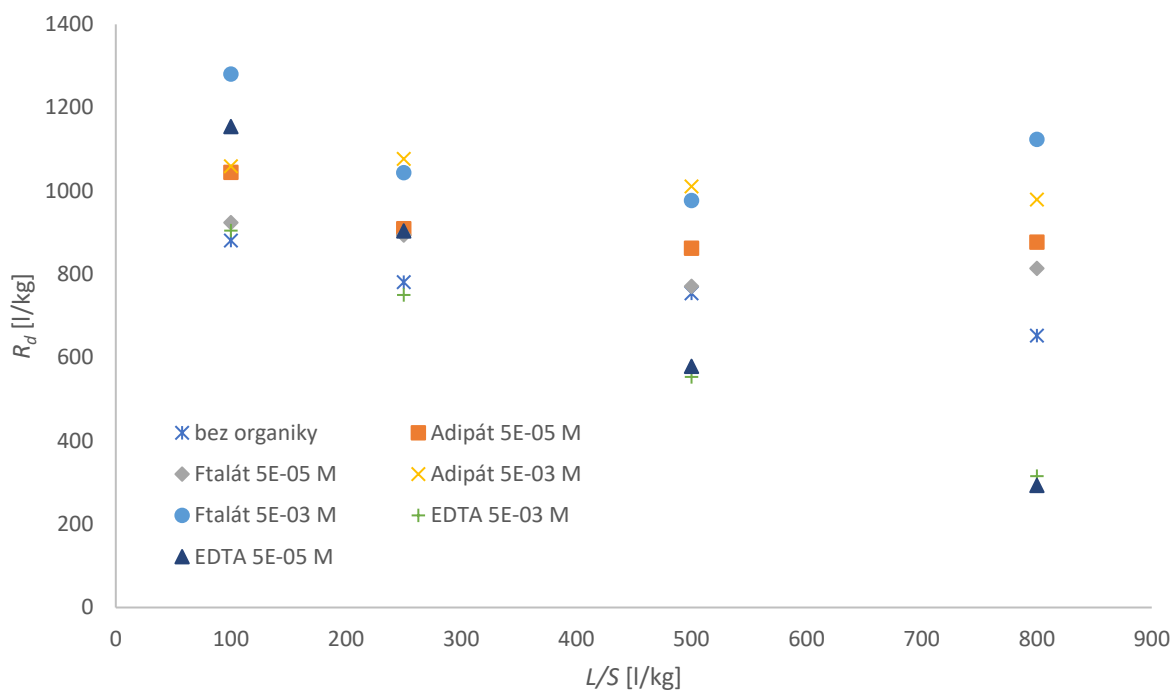
Tab. 12: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I v kontaktu s NaOH bez a s přidavky uvedených organických látek a se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Popis systému	R_d [l/kg]			
	100	250	500	800
L/S [l/kg]				
bez organiky	881 ± 84	782 ± 30	755 ± 18	653 ± 17
EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	1155 ± 102	904 ± 51	579 ± 46	294 ± 17
Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	1060 ± 96	1077 ± 49	1011 ± 29	980 ± 22
Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M	1281 ± 162	1044 ± 47	977 ± 26	1124 ± 38
EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M	905 ± 89	750 ± 28	554 ± 25	316 ± 19
Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M	1045 ± 112	910 ± 42	863 ± 21	878 ± 22
Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M	924 ± 88	894 ± 34	771 ± 20	815 ± 20

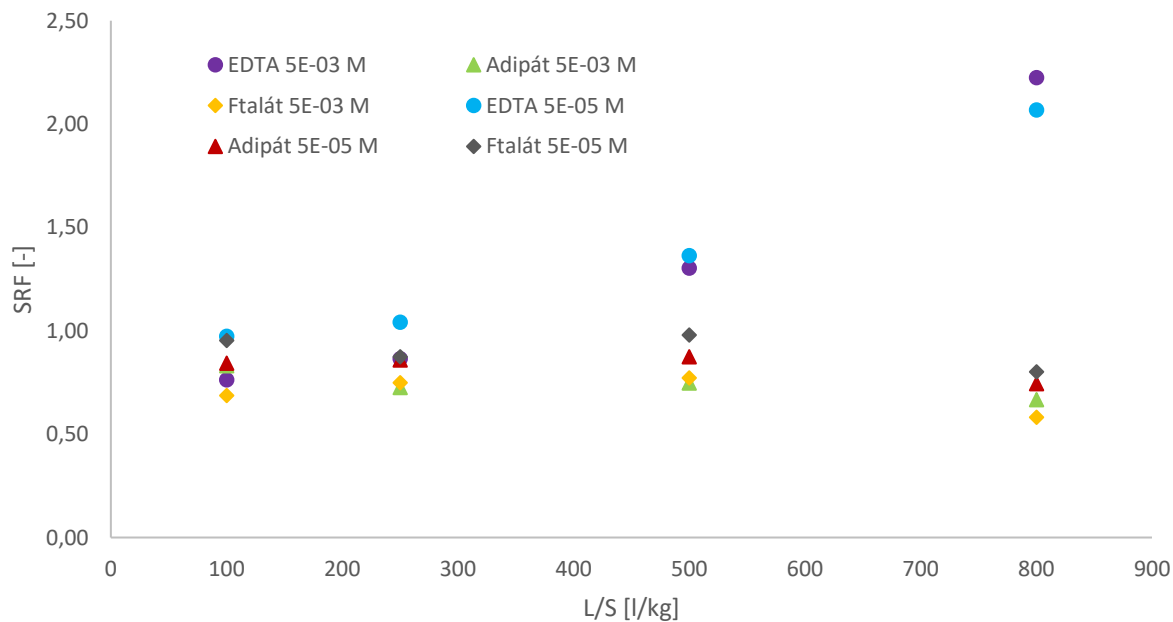
Tab. 13: Hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro CEM I v kontaktu s NaOH při přidavku uvedených organických látek

Popis systému	SRF [-]			
	100	250	500	800
L/S [l/kg]				
EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	0,76 ± 0,1	0,86 ± 0,06	1,3 ± 0,11	2,22 ± 0,14
Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	0,83 ± 0,11	0,73 ± 0,04	0,75 ± 0,03	0,67 ± 0,02
Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M	0,69 ± 0,11	0,75 ± 0,04	0,77 ± 0,03	0,58 ± 0,02
EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M	0,97 ± 0,13	1,04 ± 0,06	1,36 ± 0,07	2,07 ± 0,14
Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M	0,84 ± 0,12	0,86 ± 0,05	0,87 ± 0,03	0,74 ± 0,03
Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M	0,95 ± 0,13	0,87 ± 0,05	0,98 ± 0,03	0,8 ± 0,03

Výsledky těchto tabulek jsou znázorněny na následujících grafických závislostech (Obr. 12 a Obr. 13).



Obr. 12: Porovnání distribučních poměrů R_d záchytu olova na CEM I v kontaktu s NaOH pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uvedeny chybové úsečky)



Obr. 13: Porovnání sorpčních redukčních faktorů SRF záchytu olova na CEM I pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l a v kontaktu s NaOH

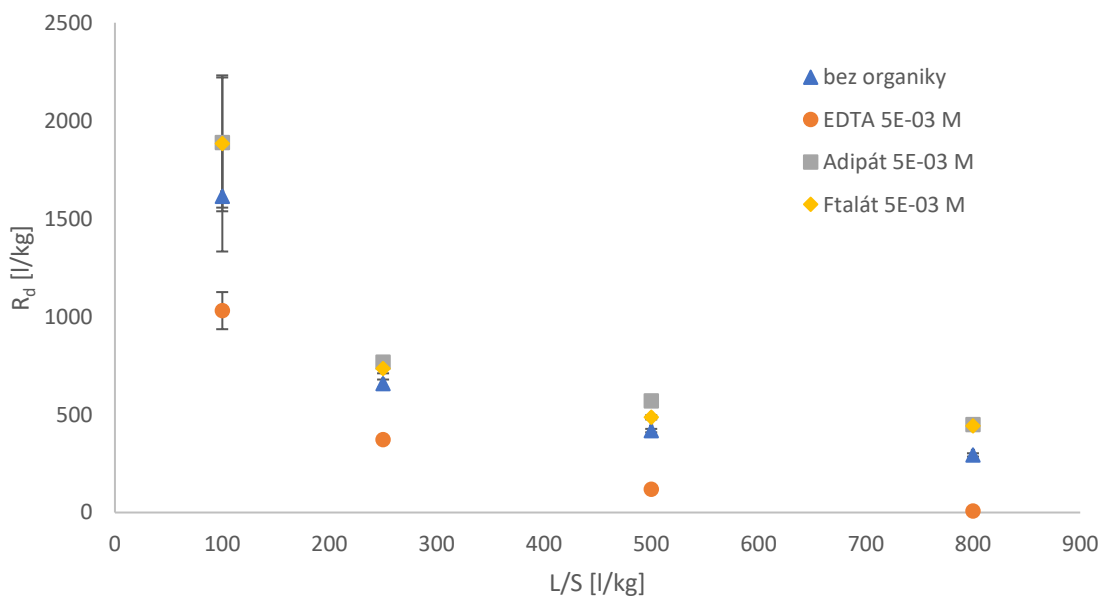
Na Obr. 13 si lze povšimnout, že hodnoty SRF pro poměr fází $L/S = 100$ l/kg se nachází v malém intervalu, ale již u tohoto poměru fází je evidentní, že nejvyšší hodnotu mají systémy

s přidavkem EDTA. Pro další poměry fází je již patrné, že hodnoty SRF pro tyto systémy jsou vyšší. Na základě zjištěných hodnot pro systémy s přidavkem EDTA lze tvrdit, že s vyšším poměrem fází, a tedy s nižší navázkou, roste i hodnota SRF. A tedy došlo k potlačení sorpce v těchto systémech.

Následují experimenty pro CEM I ozářený a CEM I s CX Isoplast 531. V Tab. 14 a Tab. 15 jsou uvedeny zjištěné hodnoty R_d pro tyto materiály. Na Obr. 14 a 15 jsou tyto hodnoty vyneseny v závislosti na poměru fází.

Tab. 14: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I ozářený v kontaktu s NaOH bez a za přidavku uvedených organických látek

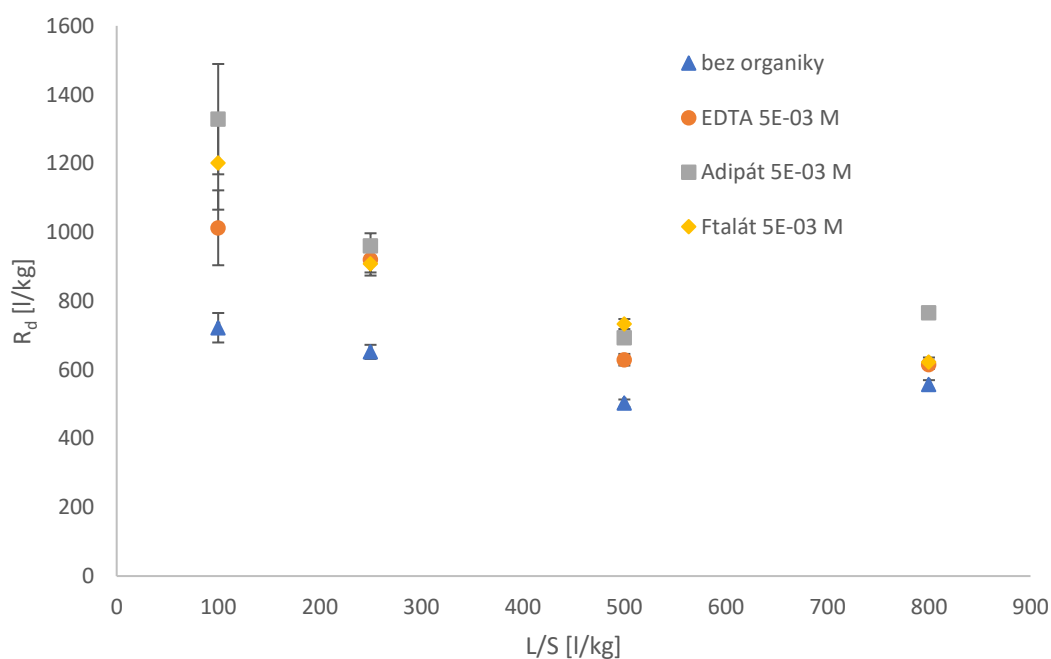
Poměr fází	R_d [l/kg]				
	L/S [l/kg]	bez organiky	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M
100		1614 ± 282	1030 ± 95	1888 ± 332	1884 ± 347
250		658 ± 21	372 ± 8	768 ± 26	735 ± 24
500		418 ± 9	118 ± 4	569 ± 10	486 ± 11
800		294 ± 9	7 ± 5	449 ± 8	443 ± 9



Obr. 14: Porovnání distribučních poměrů R_d záchytu olova na ozářený CEM I pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Tab. 15: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I s CX Isoplast 531 v kontaktu s NaOH bez a při přidavku uvedených organických látek

Poměr fází	R_d [l/kg]			
L/S [l/kg]	bez organiky	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M
100	722 ± 43	1013 ± 109	1329 ± 160	1202 ± 136
250	652 ± 21	920 ± 37	960 ± 37	908 ± 34
500	503 ± 11	629 ± 12	693 ± 14	733 ± 15
800	557 ± 13	614 ± 12	765 ± 17	623 ± 13



Obr. 15: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM I s CX Isoplast 531 v kontaktu s NaOH pro poměr fází L/S = 100, 250, 500 a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

U těchto studovaných materiálů lze pozorovat podobný trend v hodnotách distribučních poměrů. Pro CEM I ozářený se hodnoty nachází v širším intervalu, než u CEM I s CX Isoplast 531. Hodnoty pro L/S = 100 l/kg jsou kromě systému s přidavkem EDTA vyšší pro CEM I ozářený než u cementu s CX Isoplast 531. U ozářeného CEM I s EDTA si lze povšimnout, že hodnoty distribučního poměru jsou nejnižší pro všechny poměry fází. U CEM I s CX Isoplast 531 jsou nejnižší hodnoty pro systém bez organiky.

U všech experimentů byla sledována sorpce na stěny, která byla zohledněna při výpočtech distribučního poměru. Zároveň ale pro všechny systémy se vstupní koncentrací olova

$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l sorpce na stěny nikdy nepřesáhla 5 %.

5.4.2.3 Vyhodnocení pomocí sorpčních izoterem

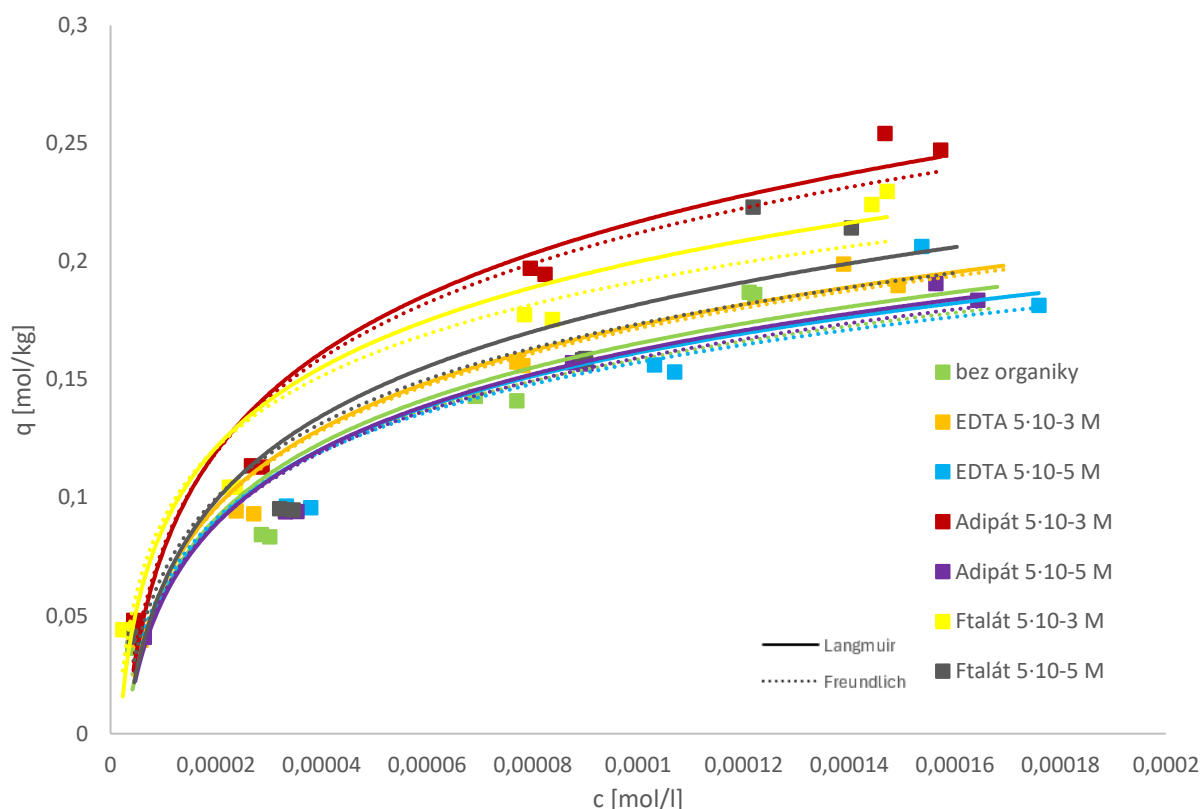
Mezi důležité nástroje pro vyhodnocení sorpčních experimentů patří sorpční izotermy, které charakterizují sorpční chování, umožňují kvantifikovat sorpční kapacitu materiálu nebo poskytují data pro vytvoření matematických modelů.

Systémy s degradovaným CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly vyhodnoceny pomocí sorpčních izoterem, které byly popsány v teoretické části. V Tab. 16 jsou uvedeny výsledné parametry, které byly získány v Excelu pomocí funkce LINREGRESE.

Tab. 16: Hodnoty parametrů Langmuirovy a Freundlichovy izotermy pro dané systémy

Popis systému	Langmuir		Freundlich	
	K_L [l/kg]	q [mol/kg]	K_F [l/kg]	p [-]
CEM I + NaOH bez organiky	26303	0,23	15	0,49
EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	31383	0,23	14	0,48
EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M	29446	0,22	8	0,43
Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	27583	0,30	17	0,48
Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M	28247	0,22	11	0,46
Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M	40039	0,25	8	0,41
Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M	23729	0,26	14	0,48

Pomocí parametrů v Tab. 16 byly sestrojeny Langmuirovy a Freundlichovy izotermy, které jsou na Obr. 16. Experimentální data jsou v grafu ve formě bodů tvaru čtverce. Langmuirovy izotermy jsou znázorněny plnou čarou, Freundlichovy přerušovanou čarou. Stejně systémy jsou vždy zobrazeny stejnou barvou.



Obr. 16: Proložení experimentů s degradovaným CEM I v $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a za přidavku organických látek oběma izotermami

Distribuční poměr R_d závisí na poměru fází L/S, a proto nebyly získány lineární izotermy. Izotermy mají konkávní tvar, což značí přirozený průběh sorpčního procesu, kdy se sorpce zpočátku zvyšuje s rostoucí koncentrací adsorbátu v roztoku, a následně se zpomaluje, dokud není dosaženo nasycení povrchu adsorbentu.

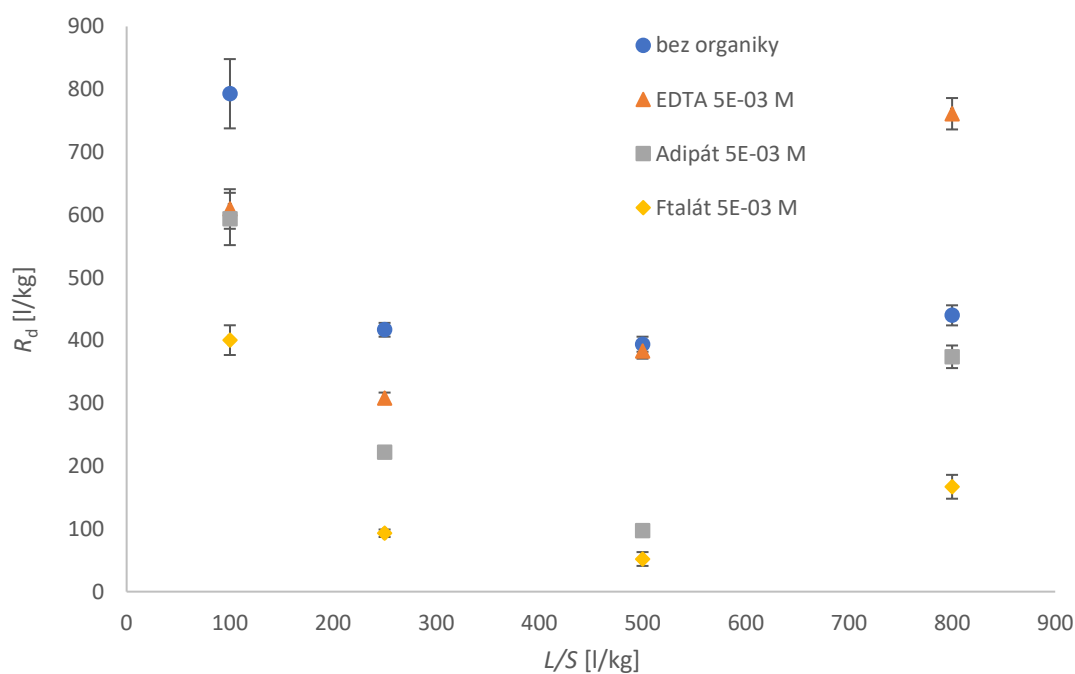
Vyhodnocení pomocí izoterm bylo provedeno i v (Navarro-Blasco et al., 2013), kde byl jako sorpční materiál používán CAC. Hodnoty parametrů v této studii pro Langmuirovu izotermu byly $q = 0,1368 \text{ mol/kg}$ a $K_L = 9 \cdot 10^{-6} \text{ l/kg}$. Hodnota parametru q je nižší a hodnota koeficientu K_L je o několik řádů vyšší než parametry uvedené v Tab. 15.

5.4.2.4 Experimenty s vyšší vstupní koncentrací olova

Pro systémy s degradovaným CEM I v kontaktu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a CEM I v kontaktu s NaOH, bez a za přidavku organických látek byly provedeny experimenty i s vyšší vstupní koncentrací olova ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$). Koncentrace přidávaných organických látek byla $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Výsledné hodnoty R_d jsou uvedeny v Tab. 17 pro systémy s degradovaným CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a v Tab. 18 pro CEM I v kontaktu s NaOH.

Tab. 17: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a s přísadky uvedených organických látek a se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

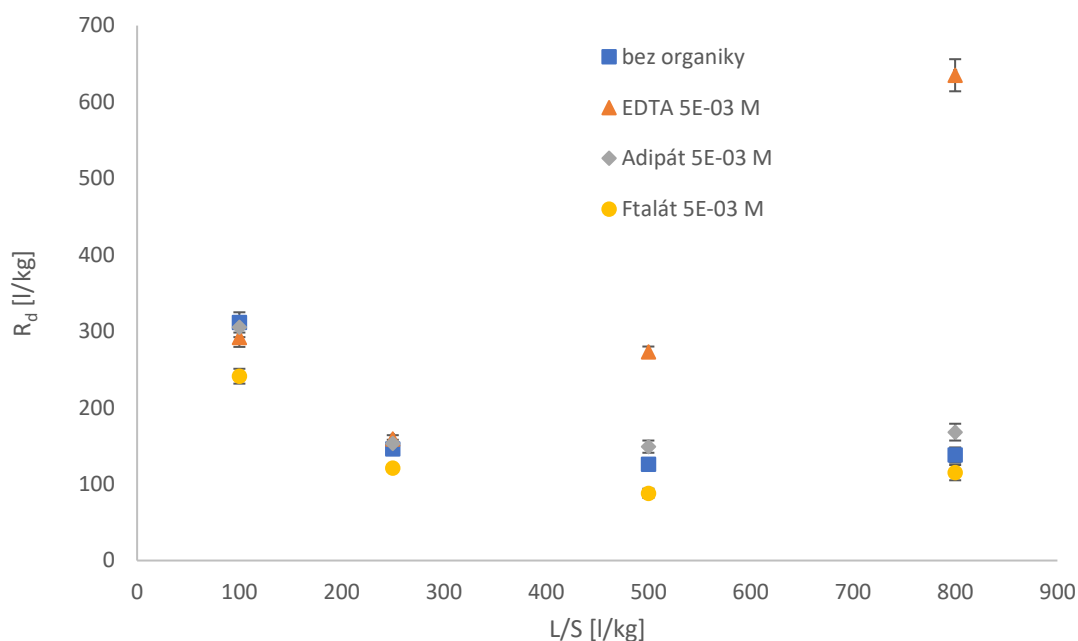
Poměr fází	R_d [l/kg]				
	L/S [l/kg]	bez organiky	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M
100		793 ± 55	609 ± 32	593 ± 42	401 ± 24
250		417 ± 11	308 ± 9	222 ± 9	93 ± 6
500		394 ± 12	383 ± 12	97 ± 9	52 ± 11
800		440 ± 16	761 ± 25	374 ± 18	167 ± 19



Obr. 17: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na degradovaný CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Tab. 18: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM I v kontaktu s NaOH bez a s přidavky uvedených organických látek a se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Poměr fází L/S [l/kg]	R_d [l/kg]			
	bez organiky	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M
100	312 ± 13	292 ± 12	305 ± 13	241 ± 10
250	146 ± 6	159 ± 5	153 ± 5	121 ± 4
500	126 ± 7	273 ± 7	149 ± 8	88 ± 6
800	138 ± 10	635 ± 21	168 ± 11	115 ± 10



Obr. 18: Porovnání distribučních poměrů R_d záchytu olova na CEM I v kontaktu s NaOH pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

U experimentů s vyšší koncentrací olova si lze na Obr. 17 a Obr. 18 povšimnout, že hodnota R_d je u systém s přidavkem EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nejvyšší pro poměr fází $L/S = 800$ l/kg. U všech studovaných systémů je současně vždy vyšší hodnota R_d pro poměr $L/S = 800$ l/kg než u poměru $L/S = 500$ l/kg.

Systémy s CEM I a NaOH i při vyšší vstupní koncentraci olova dosahovaly hodnoty sorpce na stěny maximálně 4,7 %. Naopak u degradovaného CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a počáteční koncentrací olova ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) byly zaznamenány vyšší hodnoty. Nejvyšší hodnota byla získána v přítomnosti EDTA, ale i u systému bez přidavku organických látek dosahovala hodnota přes 40 %. Tyto skutečnosti byly zohledněny při výpočtech distribučních poměrů.

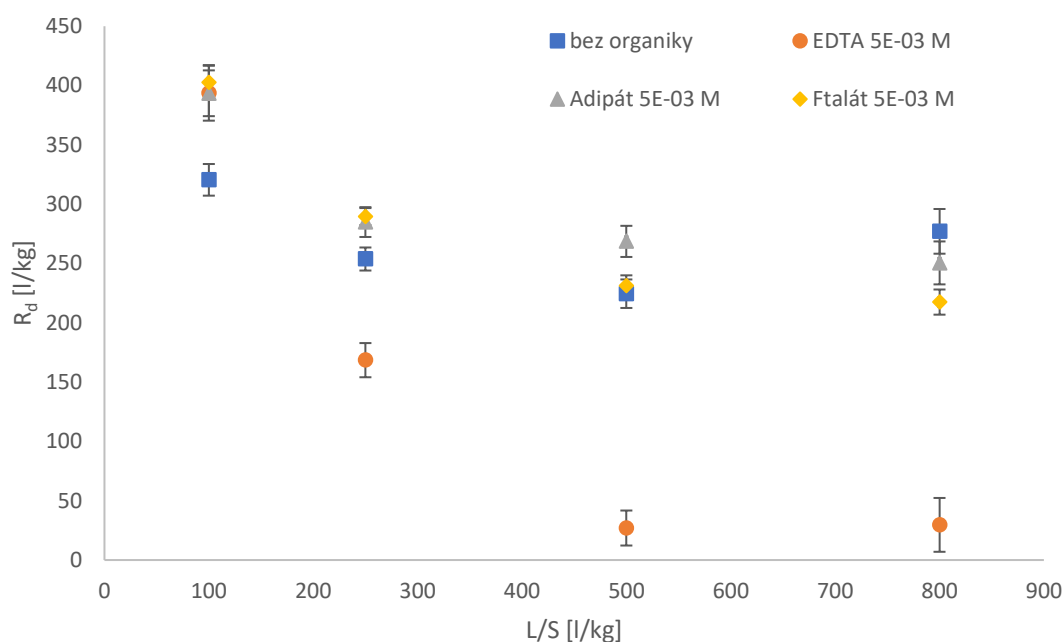
Dále byly u experimentů s vyšší koncentrací olova získány nižší hodnoty distribučních poměrů než u stejných systémů s nižší koncentrací olova. Při stejném množství cementového materiálu je k dispozici určitý počet sorpčních míst a s vyšší počáteční koncentrací olova se tedy jejich počet efektivně snižuje, což pravděpodobně důvodem nižšího distribučního poměru.

5.4.2.5 Experimenty s CEM III

Dalším studovaným materiálem byl CEM III. V Tab. 19 jsou uvedeny hodnoty R_d pro materiál CEM III v kontaktu s NaOH. Tyto hodnoty jsou vyneseny rovněž graficky (Obr. 19).

Tab. 19: Hodnoty distribučního poměru R_d pro CEM III v kontaktu s NaOH bez a při přidavku uvedených organických látek

Poměr fází	R_d [l/kg]			
	bez organiky	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M
L/S [l/kg]				
100	321 ± 13	394 ± 23	393 ± 19	402 ± 14
250	254 ± 10	168 ± 14	285 ± 13	290 ± 7
500	225 ± 12	27 ± 15	269 ± 13	231 ± 9
800	277 ± 19	30 ± 23	250 ± 18	217 ± 11



Obr. 19: Porovnání distribučních poměrů R_d zachytu olova na CEM III pro poměr fází $L/S = 100, 250, 500$ a 800 l/kg systémů s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Hodnoty distribučních poměrů pro CEM III patří mezi nejnižší získané hodnoty z celé této práce. Dále si lze povšimnout, že hodnoty R_d pro systém za přidavku EDTA pro $L/S = 500$

a 800 l/kg jsou nejnižší. I u $L/S = 250$ l/kg je hodnota nižší než u ostatních studovaných systémů. Ze studovaných sad s CEM III lze tedy systém za přídavku EDTA prohlásit za materiál s nejmenší schopností sorpce. V (Drtinová et al., 2023) byly provedeny sorpční experimenty s CEM III, rozdílem byl použitý kontaktní roztok, a to $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hodnoty R_d pro systém bez přídavku organických látek jsou nižší než hodnoty uvedené v Tab. 19 pro týž systém. Ve stejné studii byl zkoumán i systém za přídavku EDTA ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). R_d pro poměr fází $L/S = 100$ l/kg se blíží získané hodnotě v Tab.19, ale pro ostatní poměry fází nedošlo k tak markantnímu poklesu, jak je vidět na Obr. 19.

5.4.2.6 Vyhodnocení pomocí SRF

U systémů, kde se nachází daný cementový materiál v rovnováze s použitou kapalnou fází, již byly uvedeny hodnoty SRF pro jednotlivé poměry fází (Tab. 9 a 13). V Tab. 20 jsou uvedeny průměrné hodnoty SRF pro všechny studované systémy v této práci. Modrou barvou jsou v tabulce vyznačeny hodnoty, které již byly uvedeny v (Kittnerová, 2022).

Tab. 20: Průměrné hodnoty sorpčního redukčního faktoru SRF pro studované systémy

Popis systému			EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-3}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-3}$ M	EDTA $5 \cdot 10^{-5}$ M	Adipát $5 \cdot 10^{-5}$ M	Ftalát $5 \cdot 10^{-5}$ M
$\text{Pb } 5 \cdot 10^{-3}$ M	Degradovaný CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$1,07 \pm 0,31$	$2,11 \pm 1,15$	$4,17 \pm 2,17$			
	CEM I	NaOH	$0,66 \pm 0,34$	$0,91 \pm 0,09$	$1,28 \pm 0,10$			
$\text{Pb } 5 \cdot 10^{-4}$ M	CEM I s CX Isoplast 531	NaOH	$1,02 \pm 0,10$	$0,92 \pm 0,02$	$0,99 \pm 0,09$			
	CEM ozářený	NaOH	$1,00 \pm 0,05$	$0,91 \pm 0,03$	$0,98 \pm 0,04$			
	CEM III	NaOH	$3,52 \pm 2,40$	$0,91 \pm 0,12$	$0,98 \pm 0,16$			
	CEM I	NaOH	$1,29 \pm 0,58$	$0,74 \pm 0,06$	$0,07 \pm 0,07$	$1,36 \pm 0,43$	$0,83 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,07$
	degradovaný CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$0,97 \pm 0,13$	$0,8 \pm 0,08$	$1,15 \pm 0,19$	$1,15 \pm 0,14$	$1,13 \pm 0,10$	$0,97 \pm 0,08$
	CEM I	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$0,7 \pm 0,1$			$1,0 \pm 0,1$	$1,29 \pm 0,10$	$1,13 \pm 0,15$
	CEM I s CX Isoplast 531	$\text{Ca}(\text{OH})_2$					$1,29 \pm 0,05$	$1,29 \pm 0,18$
	CEM I ozářený	$\text{Ca}(\text{OH})_2$					$1,38 \pm 0,24$	$1,20 \pm 0,09$

Z tabulky je patrné, že u systémů CEM I s NaOH a počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l došlo ve všech případech, s výjimkou systémů s přídavkem EDTA, k nárůstu sorpce. Tento pokles sorpce u systémů s EDTA by mohl být způsobený tvorbou Pb - EDTA komplexů, neboť EDTA je silné chelatační činidlo.

V systému s přídavkem EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) bylo dosaženo nejnižších hodnot SRF v systému CEM I s NaOH s počáteční koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Naopak systém s CEM III a NaOH

má jednu z nejvyšších získaných hodnot SRF, což indikuje největší redukci sorpce. Tento fakt podporují i nízké hodnoty distribučních poměrů uvedené v Tab. 19.

Při porovnání stejných systémů s různými počátečními koncentracemi olova je zřejmé, že kromě systému CEM I s NaOH a přidavkem EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), došlo ve všech případech ke zvýšení hodnot SRF. V těchto systémech došlo pravděpodobně k redukci sorpce a tvorbě Pb-EDTA komplexů. Jako další možné vysvětlení tohoto poklesu byla zkoumána sorpce na stěny ampulí. Porovnáním sorpce olova na stěny ampulí v systémech s CEM I v kontaktu s NaOH s a bez přidavku organických látek nebyl zjištěn významný rozdíl, a to ani se zvýšením počáteční koncentrace olova. Ve všech systémech se hodnoty pohybovaly v rozmezí 2,2 - 4,6 %, přičemž u systému s EDTA byla hodnota nejmenší. Naopak u systémů s degradovaným CEM I a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly zjištěny výrazné rozdíly mezi systémy s odlišnou koncentrací olova. Bylo zjištěno, že s vyšší vstupní koncentrací olova se zvýšila i sorpce na stěny ampulí, a to až na 50 %. Důvodem zvýšení hodnoty SRF, a tedy redukce sorpce u těchto systémů, může být tvorba Pb-EDTA komplexů a jejich sorpce na stěny ampule.

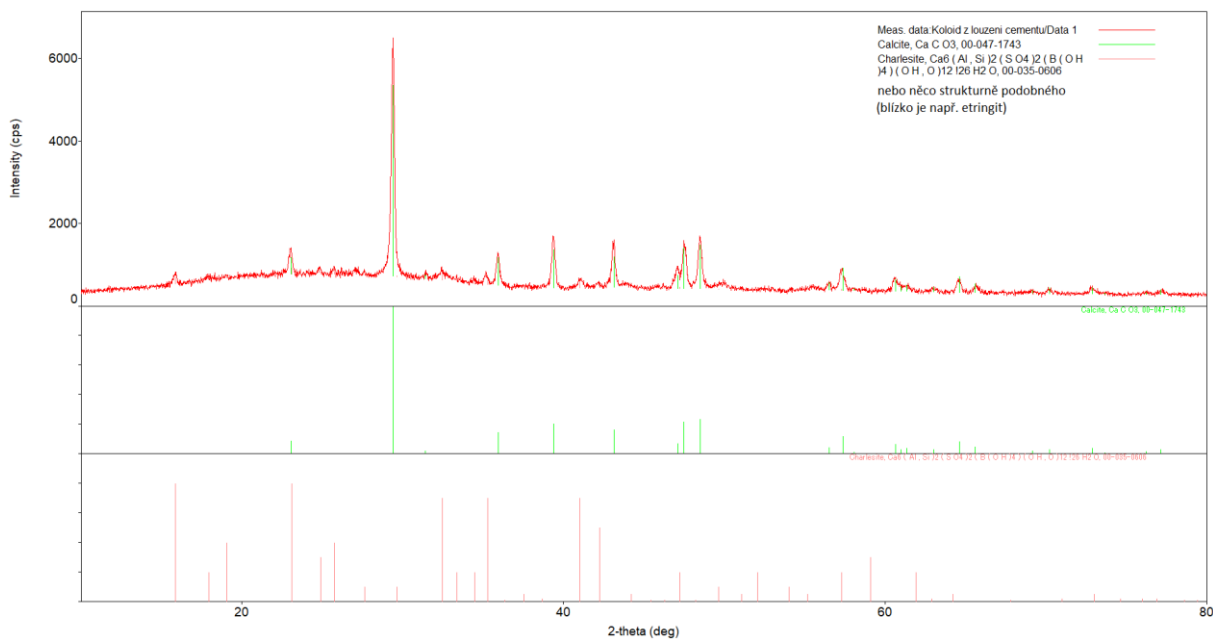
Hodnoty pro CEM I s CX Isoplast 531 se v porovnání s ostatními materiály nijak neodlišují. Přítomnost superplastifikátoru v cementovém materiálu tedy nemá zásadní vliv na sorpční vlastnosti.

5.5 Analýza neznámé látky

Během rovnovážných experimentů byla zjištěna tvorba neznámé bílé pevné látky v systémech CEM I v kontaktu s NaOH za přidavku EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) pro poměr fází L/S = 100 l/kg a vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Experiment byl tedy zopakován.

Pro danou sadu bylo připraveno 10 ampulí stejným způsobem, jako bylo uvedeno u rovnovážných experimentů.

Po uplynutí doby 3 týdnů byly vzorky zcentrifugovány a následně byl roztok přefiltrován přes PVDF filtr VVLP 0,1 μm tak, aby cement zůstal v ampulí. Filtr s neznámou látkou byl vysušen a následně změřen na XRD. Získaný difraktogram je uveden na Obr. 20.



Obr. 20: Difraktogram neznámého vzorku

Podle databáze naměřenému difraktogramu nejlépe odpovídal kalcit. Další možností, která se však již méně shodovala, byl ettringit.

Získaný filtrát byl proměřen pomocí přístroje Zetasizer – Ultra Red od firmy Malvern Panalytical, aby bylo zjištěno, zda v roztoku nevznikaly koloidní látky. Měřením bylo zjištěno, že v roztoku žádné koloidní látky nejsou přítomny.

5.6 Kinetické a rovnovážné sorpční experimenty s europiem

Podle výsledků kinetických experimentů uvedených v článku (Burešová et al., 2023) bylo zjištěno, že přidavek EDTA o koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ nebo $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l nemá významný vliv na dobu dosažení rovnováhy sorpce ^{152}Eu na HCP CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$, která byla dosažena ve všech případech do 24 hodin. Dále bylo zjištěno, že nižší poměr fází L/S = 100 l/kg vedl k rychlejšímu dosažení rovnováhy.

Pro rovnovážné experimenty s koncentrací organické látky ($5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v této práci tak nebyly provedeny kinetické studie a doba potřebná k dosažení rovnováhy byla zvolena podle (Burešová et al., 2023).

Kinetický sorpční experiment byl proveden pouze pro vyšší koncentraci organické látky, konkrétně 0,1 M EDTA pro L/S = 500 l/kg a pro srovnání pro stejný systém bez EDTA. Výsledky byly zpracovány do grafické závislosti (Obr. 21). Experiment trval 5 dní s odběry po 20; 40 a 60 minutách, po 2; 4; 7; 10; 24 hodinách a po 4 a 5 dnech.

Všechny rovnovážné experimenty s Eu byly provedeny pro poměry fází: L/S = 100; 250; 500 a 800 l/kg a různé přídavky EDTA ($5 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-3}$ a 0,1 mol/l). Kontaktním roztokem byl $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Rovnovážné experimenty byly vyhodnoceny pomocí hodnoty distribučního poměru R_d , který byl vypočítán dle následující rovnice (8):

$$R_d = \frac{A_{init} - A_t}{A_t} \cdot \frac{V}{m} \quad (8)$$

kde A_{init} je počáteční aktivita radionuklidu v roztoku stanovená v jednotkách Bq, A_t je aktivita radionuklidu v roztoku v čase t , V [l] je objem kapalně fáze a m [kg] hmotnost pevné fáze. (Kittnerová et al., 2020)

5.6.1 Postup

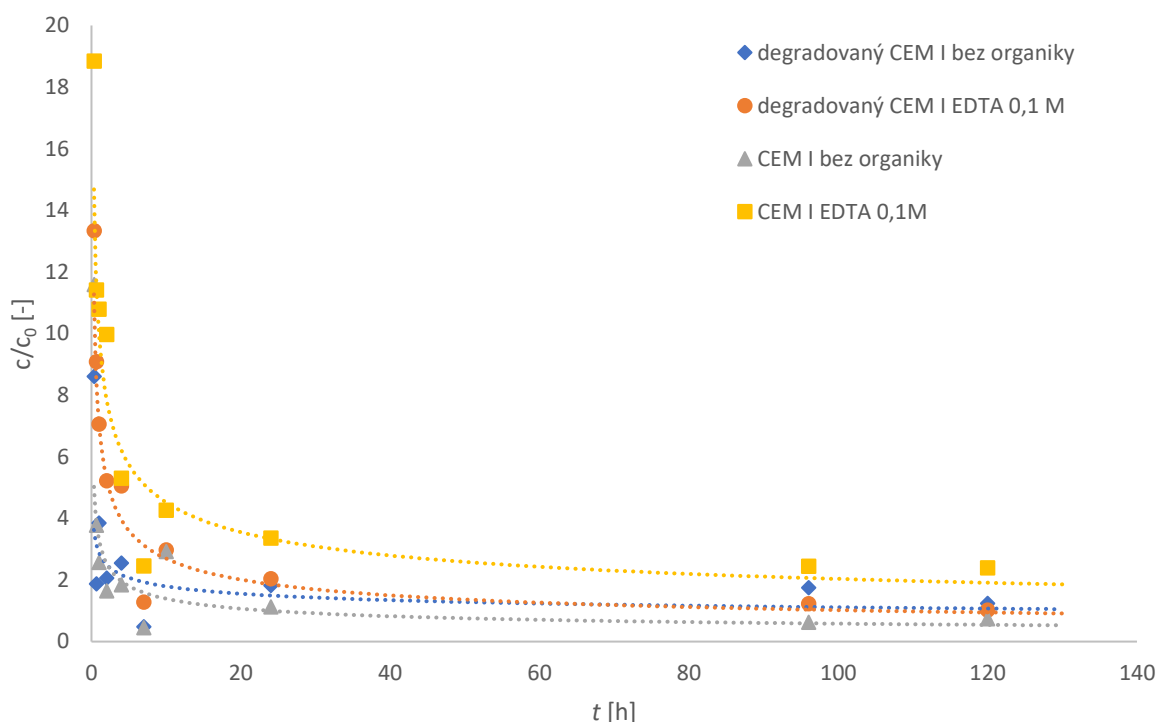
Do plastových ampulí byla navážena pevná fáze, jejíž hmotnost odpovídala konkrétnímu poměru fází pro celkový objem 6 ml vzorku. V den nasazení vzorků byl přefiltrován potřebný objem nasyceného roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (koncentrace $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l), do kterého bylo následně přidáno odpovídající množství zásobního roztoku EuCl_3 ($c = 2,9 \cdot 10^{-9}$ mol/l). V případě experimentu s organickými látkami bylo do roztoku přidáno ještě odpovídající množství kyseliny adipové, ftalové nebo ethylendiamintetraoctové. Tato směs byla promíchána a do každé ampule s naváženým vzorkem bylo napipetováno 6 ml tohoto roztoku. Ke každé sadě vzorků byl připraven vztažný vzorek, a to následovně. Do nové ampule byly napipetovány 2 ml pracovního roztoku. Takto připravené vztažné vzorky byly následovně změřeny na koaxiálním HPGe detektoru.

Sady vzorků rovnovážných experimentů byly doplněny o 2 ampule, do kterých bylo napipetováno 6 ml pracovního roztoku, bez přídavku pevné fáze. Tyto ampule sloužily pro stanovení sorpce europia na stěny ampulí.

Připravené vzorky byly uzavřeny víčkem, protřepány a vloženy po pěti do plastových sáčků a umístěny na třepačku (120 otáček/min). V čase odběru byly ampule vloženy do centrifugy v programu 3000 otáček/min (RCF 900 g) po dobu 10 minut. Následně byly z každé ampule odebrány 2 ml roztoku do scintilační ampule. A vzorek byl změřen koaxiálním HPGe detektorem.

5.7 Vyhodnocení experimentální části – europium

Data získaná z kinetického experimentu pro degradovaný CEM I a CEM I bez a za přidavku EDTA o koncentraci 0,1 mol/l byly vyneseny do grafické závislosti (Obr. 21).



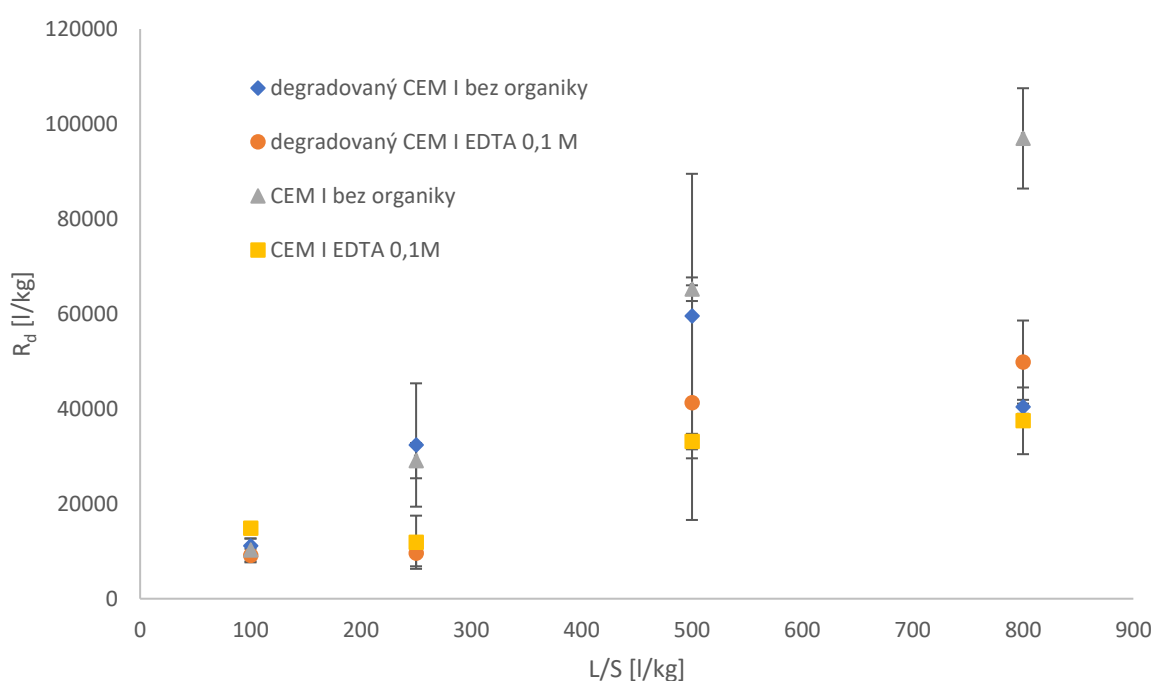
Obr. 21: Kinetická závislost pro CEM I a degradovaný CEM I pro poměr fází L/S 500 l/kg v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez organické látky a za přítomnosti EDTA o koncentraci 0,1 M (z důvodu lepší přehlednosti nejsou uváděny chybové úsečky)

Z uvedené grafické závislosti lze usuzovat, že přidavek EDTA vyšší než NEC, nemá významný vliv na dobu pro dosažení rovnováhy. Získané výsledky se shodují s tvrzením v (Burešová et al., 2023).

Pro stejné systémy byly provedeny rovnovážné experimenty, které trvaly 48 hodin. V (Tab. 21) jsou uvedeny získané hodnoty pro jednotlivé poměry fází. Data byla následně vynesena do grafické závislosti (Obr. 22).

Tab. 21: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I a CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bez a za přidavku EDTA o koncentraci 0,1M

Poměr fází	R_d [l/kg]			
	Degradovaný CEM I		CEM I	
L/S [l/kg]	bez organiky	EDTA 0,1M	bez organiky	EDTA 0,1M
100	11107 ± 1597	9088 ± 1426	10249 ± 2404	14820 ± 67
250	32379 ± 12993	9574 ± 2744	29085 ± 3712	11895 ± 5603
500	59539 ± 29965	41305 ± 24714	65193 ± 2487	33102 ± 1635
800	40422 ± 1469	49847 ± 8754	96964 ± 10567	37474 ± 7027



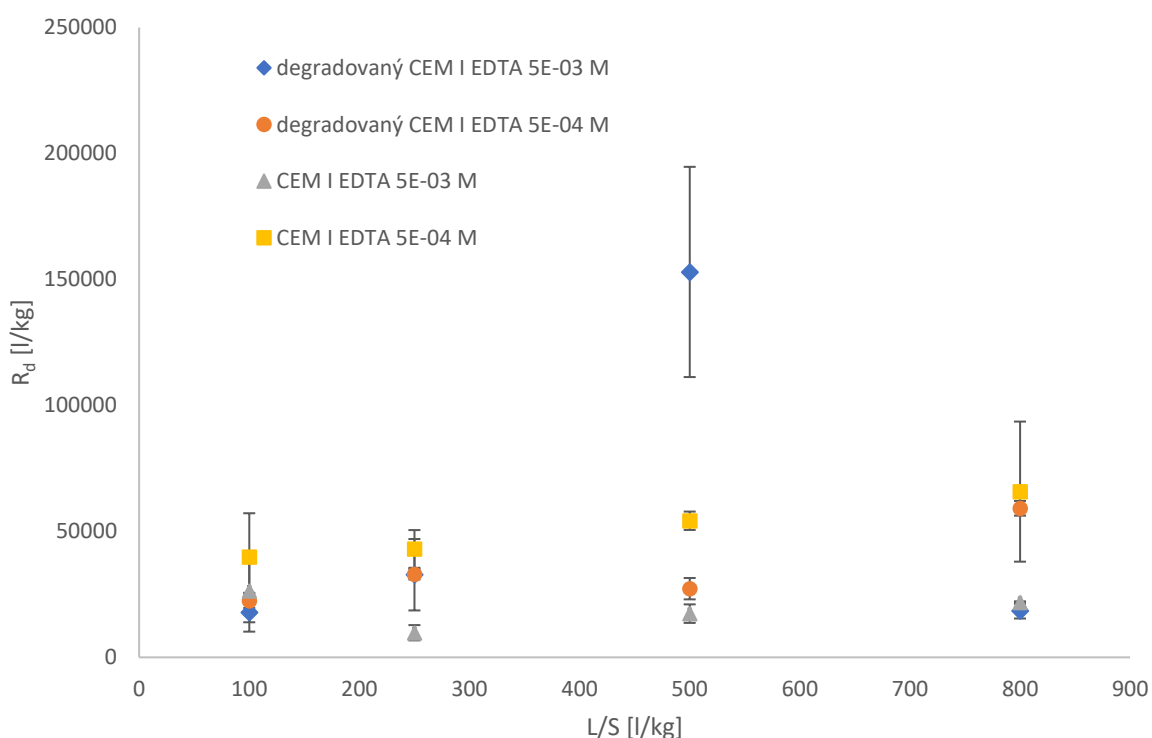
Obr. 22: Sorpce europia bez a za přidavku EDTA o koncentraci 0,1M v závislosti na poměru fází

V (Ait-Mouheb et al., 2024) je uvedeno, že u systémů, ve kterých byla koncentrace kyseliny ftalové vyšší než NEC (cca 10^{-3} mol/l), docházelo ke zmenšení R_d až o dva řády ve srovnání se systémem bez přítomnosti kyseliny ftalové. Toto tvrzení se shoduje i s výsledky této práce. Z Tab. 21 a Obr. 22 je patrné, že hodnoty distribučního poměru R_d jsou nižší pro systémy za přidavku EDTA o koncentraci 0,1M. U systému s degradovaným CEM I pro poměry fází L/S = 100 a 250 je rozdíl o jeden řád. Ve výše uvedené studii byly rozdíly markantnější, ale současně byly používány jiné poměry fází i složení kapalně fáze.

Dále byly provedeny experimenty, kde odlišným parametrem je koncentrace EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Výsledné hodnoty jsou uvedené v Tab. 22. Z těchto hodnot byla opět vytvořena grafická závislost (Obr. 23).

Tab. 22: Hodnoty distribučního poměru R_d pro degradovaný CEM I a CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ s různými přísadkami EDTA

Poměr fází	R_d [l/kg]			
	Degradovaný CEM I		CEM I	
	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	EDTA $5 \cdot 10^{-4}$ M	EDTA $5 \cdot 10^{-3}$ M	EDTA $5 \cdot 10^{-4}$ M
L/S [l/kg]				
100	17908 ± 7699	22465 ± 2862	26337 ± 12413	39793 ± 17407
250	32802 ± 14173	33017 ± 2112	9770 ± 3036	43035 ± 7484
500	152978 ± 41718	27258 ± 4238	17357 ± 3678	54225 ± 3651
800	18555 ± 3132	59174 ± 2927	21745 ± 489	65786 ± 27804



Obr. 23: Sorpce europia s přísadkou EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) v závislosti na poměru fází

U systémů bez organiky pro oba dva použité materiály byly získány hodnoty distribučního poměru srovnatelné s prací (Burešová et al., 2023). Současně je v této studii i uvedena průměrná hodnota R_d pro systém s CEM I za přísadku EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), která je rovna 25700 ± 4800 l/kg a s přísadkou EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) 31900 ± 6000 l/kg. Průměrná hodnota

R_d v této práci pro totožný systém s EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) byla stanovena na 18802 ± 4904 l/kg a pro systém s EDTA ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) 50710 ± 14086 l/kg. Získaná hodnota pro systém s koncentrací EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) se blíží hodnotě uvedené v (Burešová et al., 2023). Pro další experiment byla zvolena koncentrace EDTA ($5 \cdot 10^{-4}$ mol/l). U tohoto systému byla průměrná hodnota R_d vyšší v porovnání se systémem, kde byla koncentrace EDTA ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

Jak již bylo zmíněno v teoretickém úvodu, touto problematikou se zabýval např. (Glaus et al., 2004) a (Wieland et al., 1997). Všechny hodnoty distribučních poměrů R_d v této práci jsou řádově nižší než hodnoty uvedené ve zmiňovaných studiích.

V Tab. 22 si lze povšimnout, že hodnoty R_d jsou vyšší pro systémy s nižším přídatkem EDTA. Výjimkou je pouze systém s degradovaným CEM I v poměru L/S = 500 l/kg.

6. Závěr

Byly provedeny kinetické a rovnovážné sorpční experimenty s olovem a europiem pro studované cementové materiály bez a v přítomnosti organických látek.

U kinetických experimentů s olovem byl potvrzen předpoklad rychlého iniciačního kroku, jak je uvedeno v (Ochs et al., 2016). Dále bylo zjištěno, že s nižším poměrem fází L/S dochází k rychlejšímu procesu sorpce olova na studovaných cementových materiálech a byla stanovena doba pro ustanovení rovnováhy, a to na 3 týdny. Také lze tvrdit, že přidavek organických látek o koncentraci na předpokládané úrovni NEC neměl významný vliv na sorpci.

U všech provedených rovnovážných experimentů se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l lze pozorovat trend klesajícího R_d s rostoucím L/S. Tento trend již není patrný u experimentů se vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. U všech těchto experimentů jsou hodnoty R_d pro poměr fází L/S = 800 l/kg vždy vyšší než pro L/S = 500 l/kg. Výrazně vyšší pak tyto hodnoty byly u systémů s přidavkem EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Jak u degradovaného CEM I s Ca(OH)_2 , tak i pro CEM I s NaOH byly dokonce u systémů s přidavkem EDTA hodnoty R_d pro poměr fází L/S = 800 l/kg nejvyšší.

Kromě již zmíněných systémů s přidavkem EDTA a vyšší vstupní koncentrací olova jsou ve všech systémech patrné vyšší hodnoty distribučního poměru pro L/S = 100 l/kg. Nejvyšší hodnoty R_d v systému bez přidavku organických látek má degradovaná CEM I pro L/S = 100 l/kg, a to konkrétně 8300 l/kg. Ze všech studovaných materiálů jsou nejvyšší hodnoty distribučního poměru R_d pozorovány u systémů s degradovaným CEM I, a to i v systémech obsahujících přidavky organických látek, zejména pak u nižších poměrů fází. Současně byly pro poměr fází L/S = 100 l/kg u degradovaného CEM I v Ca(OH)_2 bez i za přidavku organických látek stanoveny vysoké chyby distribučního poměru, které byly počítány pomocí Gaussova zákona o šíření chyb. Pro další poměry fází byly již chyby stanovení přijatelné. Jelikož i pro poměr L/S = 250 l/kg byly hodnoty R_d vyšší než pro ostatní cementové materiály v kontaktu s Ca(OH)_2 , lze tvrdit, že degradovaný cementový materiál, který je v rovnováze s Ca(OH)_2 , má za daných podmínek nejlepší sorpční vlastnosti ze studovaných materiálů.

Nejnižší hodnoty R_d byly zjištěny pro CEM III (vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) a pro CEM I (vstupní koncentrací olova $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). U experimentu s vyšší koncentrací olova již byla zmíněna výjimka u systému s přidavkem EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Pro ostatní systémy s tímto materiálem a uvedenou koncentrací olova byly získané hodnoty R_d nejnižší ze všech.

Při porovnání systémů degradovaného CEM I s a bez přítomnosti organiky nebyly pozorovány u většiny systémů výrazné rozdíly. Hodnoty R_d v systémech s kyselinou adipovou, ftalovou nebo ethylendiamintetraoctovou o koncentraci ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) jsou nižší nebo se velmi blíží hodnotám systému bez přítomnosti organické látky. Lze tedy prohlásit, že studované organické sloučeniny o zvolené koncentraci $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l výrazně neovlivňují záchyt olova v těchto systémech a jedná se jistě o NEC daných látek.

S problematikou organických látek souvisí také použití cementového materiálu se superplastifikátorem CX Isoplast 531. Hodnoty R_d jsou pro tento materiál ve všech systémech podobné, tudíž přítomnost této organické sloučeniny v cementu a ani složení kapalné fáze nemělo zásadní vliv na sorpční vlastnosti tohoto materiálu.

Systémy s degradovaným CEM I v kontaktu s $\text{Ca}(\text{OH})_2$ byly vyhodnoceny pomocí sorpčních izoterem – Langmuirovy a Freundlichovy. Distribuční poměr závisí na poměru fází L/S, a z toho důvodu nejsou izotermy lineární. Získané izotermy mají konkávní tvar, což značí přirozený průběh sorpčního procesu.

V systémech CEM I v kontaktu s NaOH za přídavku EDTA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) pro poměr fází L/S = 100 l/kg byla zjištěna tvorba neznámé bílé látky, která byla pomocí XRD identifikována jako kalcit. V menší míře byly provedeny i experimenty s europiem. Kinetický experiment s europiem na degradovaný CEM I a CEM I bez a za přídavku EDTA o koncentraci 0,1 mol/l, neprokázal významný vliv na dobu pro dosažení rovnováhy. Současně se získaná data shodují s tvrzeními uvedenými v (Burešová et al., 2023), a to že při kinetických experimentech v této studii byla rovnováha dosažena do 24 hodin.

U rovnovážných experimentů byly stanoveny hodnoty distribučních poměrů R_d . Hodnoty R_d jsou řádově shodné v systémech s organickými látkami i bez nich a trend klesajícího R_d se vyskytuje napříč všemi systémy. Na tomto základě lze tvrdit, že organické látky o použité koncentraci mají minimální vliv na sorpční vlastnosti studovaných cementových materiálů.

7. Literatura

ČESKO. § 110 odst. 1 zákona č. 263/2016 Sb., atomový zákon - znění od 1. 1. 2024. In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010–2024 [cit. 2. 4. 2024]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-263#p110-1>.

AIT-MOUHEB, Naila, Nathalie MACÉ, Pierre HENOCQ, Dirk BOSBACH a Guido DEISSMANN. Effects of organic degradation products on the migration behaviour of radionuclides in cementitious materials. *MRS Advances* [online]. [cit. 2024-04-06]. ISSN 2059-8521. Dostupné z: [doi:10.1557/s43580-024-00819-y](https://doi.org/10.1557/s43580-024-00819-y).

All of the fuel transfer machine now at encapsulation plant [online], 2024. POSIVA. [cit. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://www.posiva.fi/en/index/news/pressreleasesstockexchangereleases/2024/all-of-the-fuel-transfer-machine-now-at-encapsulation-plant.html>

AMRUTHA, Gautham JEPPU, C. R. GIRISH, Balakrishna PRABHU a Katharina MAYER, 2023. Multi-component Adsorption Isotherms: Review and Modeling Studies. *Environmental Processes* [online]. 10(2) [cit. 2024-04-27]. ISSN 2198-7491. Dostupné z: [doi:10.1007/s40710-023-00631-0](https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0).

ATKINS, P. W., 2010. *Shriver & Atkins inorganic chemistry*. 5th ed. Oxford: Oxford University Press. ISBN 9780199236176.

BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ, 2005. Co je co v povrchové a koloidní chemii: elektronický interaktivní slovník [online]. 1. Praha [cit. 2024-04-27]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy//uid_es-001/ebook.anotace.htm.

BAYLISS, S., F. T. EWART, R. M. HOWSE, J. L. SMITH-BRIGGS, H. P. THOMASON a H. A. WILLMOTT, 1987. The Solubility and Sorption of Lead-210 and Carbon-14 in a Near-Field Environment. *MRS Proceedings* [online]. 112 [cit. 2024-03]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: [doi:10.1557/PROC-112-33](https://doi.org/10.1557/PROC-112-33)

BRADBURY, M.H. & VAN LOON, L.R. 1998). Cementitious near-field sorption data bases for performance assessment of a LALW repository in a Palfris marl host rock, CEM-94: UPDATE 1, June 1997. PSI Bericht 98-01, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland, and Nagra Technical Report NTB 96-04, Nagra, Wettingen, Switzerland.

BUCHTELA, K., 2014. RADIOCHEMICAL METHODS|Gamma-Ray Spectrometry☆. In: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering [online]. Elsevier, s. 72-79 [cit. 2024-05-06]. ISBN 9780124095472. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.11333-2.

BUNACIU, Andrei A., Elena gabriela UDRIȘTIOIU a Hassan Y. ABOUL-ENEIN, 2014. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry [online]. 2014-10-02, 45(4), 289-299 [cit. 2024-04-26]. ISSN 1040-8347. Dostupné z: doi:10.1080/10408347.2014.949616.

BUREŠOVÁ, Marta, Jana KITTNEROVÁ a Barbora DRTINOVÁ, 2023. Comparative study of Eu and U sorption on cementitious materials in the presence of organic substances. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [online]. 332(5), 1499-1504 [cit. 2024-05-04]. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1007/s10967-022-08705-3.

CHEN, Jeffrey J., Jeffrey J. THOMAS, Hal F.W. TAYLOR a Hamlin M. JENNINGS, 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. Cement and Concrete Research [online]. 34(9), 1499-1519 [cit. 2024-03-31]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.034.

Co je hlubinné úložiště, jeho přínosy a související výzkum [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/hlubinne-uloziste/co-je-hu/>.

COLEMAN, N, W LEE a I SLIPPER, 2005. Interactions of aqueous Cu, Zn and Pb ions with crushed concrete fines. Journal of Hazardous Materials [online]. 2005-05-20, 121(1-3), 203-213 [cit. 2024-05-06]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.02.009.

CUESTA, Ana, Isabel SANTACRUZ, Angeles G. DE LA TORRE, Monica DAPIAGGI, Jesus D. ZEA-GARCIA a Miguel A.G. ARANDA, 2021. Local structure and Ca/Si ratio in C-S-H gels from hydration of blends of tricalcium silicate and silica fume. Cement and Concrete Research [online]. 143 [cit. 2024-05-06]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2021.106405.

DARIO, M., M. MOLERA a B. ALLARD, 2006. Sorption of europium on TiO₂ and cement at high Ph in the presence of organic ligands. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry [online]. 270(3), 495-505 [cit. 2024-04-29]. ISSN 0236-5731. Dostupné z: doi:10.1007/s10967-006-0455-4.

DOHNÁLKOVÁ, Markéta, 2022. Projekt hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva v České republice I. In: Časopis stavebnictví [online]. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.casopisstavebnictvi.cz/clanky-projekt-hlubinneho-uloziste-vyhoreleho-jaderneho-paliva-v-ceske-republice-i.html>.

DRTINOVÁ, Barbora, Jana KITTNEROVÁ, Karolína BERGELOVÁ, Marta BUREŠOVÁ a Lucie BABOROVÁ, 2023. Sorption of lead on cementitious materials in presence of organics. *Frontiers in Nuclear Engineering* [online]. 2023-1-6, 1 [cit. 2024-04-28]. ISSN 2813-3412. Dostupné z: doi:10.3389/fnuen.2022.1095233.

Druhy a složení cementů podle ČSN EN 197-1 ed. 2 (TP 2.2). Profesionální informační systém ČKAIT [online]. [cit. 2024-03-28]. Dostupné z: <https://profesis.ckait.cz/dokumenty-ckait/tp-2-2/>.

EVANS, N.D.M., 2008. Binding mechanisms of radionuclides to cement. *Cement and Concrete Research* [online]. 38(4), 543-553 [cit. 2024-04-28]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.004.

Excavation of world's first final deposition tunnels starts in Posiva's ONKALO facility [online], 2021. POSIVA. [cit. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://www.posiva.fi/en/index/news/pressreleasesstockexchangereleases/2021/excavationofworldsfirstfinaldepositiontunnelsstartsinposivasonkalofacility.html>.

Fáze hlubinného úložiště [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/hlubinne-uloziste/faze-hlubinneho-uloziste/>.

GLAUS, M. A., A. LAUBE a L. R. VAN LOON, 2003. A Generic Procedure for the Assessment of the Effect of Concrete Admixtures on the Sorption of Radionuclides on Cement: Concept and Selected Results. *MRS Proceedings* [online]. 807 [cit. 2024-04-26]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-807-365.

GORBUNOV, A.V., M.V. FRONTASYEVA, S.F. GUNDORINA, T.L. ONISCHENKO, B.B. MAKSJUTA a Chen Sen PAL, 1992. Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace elements in soils and vegetation. *Science of The Total Environment* [online]. 122(3), 337-346 [cit. 2024-04-12]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/0048-9697(92)90051-S.

HOUSECROFT, Catherine E. a Alan G. SHARPE, 2014. *Anorganická chemie*. Přeložil Ondřej BENEŠ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická. ISBN 978-80-7080-872-6.

Jak zajišťujeme bezpečnost úložišť [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-04-01]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/stavajici-uloziste/stavajici-uloziste/jak-zajistujeme-bezpecnost-ulozist/>.

KITTNEROVÁ, Jana, Barbora DRTINOVÁ, Karel ŠTAMBERG, Dušan VOPÁLKA, Nicholas EVANS, Guido DEISSMANN a Steve LANGE, 2020. Comparative study of radium and strontium behaviour in contact with cementitious materials. *Applied Geochemistry* [online]. 122 [cit. 2024-05-04]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104713.

KITTNEROVÁ, Jana, 2022. Sorpce vybraných radionuklidů na cementových pojivech. Praha. Disertační práce. České vysoké učení technické v Praze.

KONTANI, Osamu, Shohei SAWADA, Ippei MARUYAMA, Masayuki TAKIZAWA a Osamu SATO, 2013. Evaluation of Irradiation Effects on Concrete Structure: Gamma-Ray Irradiation Tests on Cement Paste. In: Volume 2: Reliability, Availability and Maintainability (RAM); Plant Systems, Structures, Components and Materials Issues; Simple and Combined Cycles; Advanced Energy Systems and Renewables (Wind, Solar and Geothermal); Energy Water Nexus; Thermal Hydraulics and CFD; Nuclear Plant Design, Licensing and Construction; Performance Testing and Performance Test Codes [online]. American Society of Mechanical Engineers, 2013-07-29, - [cit. 2024-05-06]. ISBN 978-0-7918-5606-2. Dostupné z: doi:10.1115/POWER2013-98099.

Kritéria a proces výběru lokalit [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-03-31]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/hlubinne-uloziste/lokality/kriteria-proces-vyberu-lokalit/>.

LI, J a J WANG, 2006. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006-07-31, 135(1-3), 443-448 [cit. 2024-05-06]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.053.

LIMOUSIN, G., J.-P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHÈS a M. KRIMISSA, 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* [online]. 22(2), 249-275 [cit. 2024-05-03]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010.

LOTHENBACH, Barbara a André NONAT, 2015. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research* [online]. 78, 57-70 [cit. 2024-05-06]. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.019.

MAES, Norbert, Martin GLAUS, Bart BAEYENS, et al., 2021. State-of-the-Art report on the understanding of radionuclide retention and transport in clay and crystalline host rocks. 1.

MAJER, Vladimír, 1981. Základy jaderné chemie. 2. přepracované vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury.

MOULIN, Isabelle, Jérôme ROSE, William STONE, Jean-Yves BOTTERO, Francis MOSNIER a Claude HAEHNEL, 2000. Lead, zinc and chromium (III) and (VI) speciation in hydrated cement phases. In: Waste Materials in Construction Wascon 2000 - Proceedings of the International Conference on the Science and Engineering of Recycling for Environmental Protection, Harrogate, England 31 May, 1–2 June 2000 [online]. Elsevier, s. 269-280 [cit. 2024-05-06]. Waste Management Series. ISBN 9780080437903. Dostupné z: doi:10.1016/S0713-2743(00)80039-2.

NAVARRO-BLASCO, I., A. DURAN, R. SIRERA, J.M. FERNÁNDEZ a J.I. ALVAREZ, 2013. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. Journal of Hazardous Materials [online]. 260, 89-103 [cit. 2024-05-06]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.048.

Near Surface Disposal Facilities for Radioactive Waste [online], 2014. IAEA. [cit. 2024-04-01]. Dostupné z: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1637_web.pdf.

Nudat. National Nuclear Data Center [online]. [cit. 2024-03-29]. Dostupné z: <https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>.

OCHS, Michael, Florian DOLDER a Yukio TACHI, 2022. Decrease of radionuclide sorption in hydrated cement systems by organic ligands: Comparative evaluation using experimental data and thermodynamic calculations for ISA/EDTA-actinide-cement systems. Applied Geochemistry [online]. 136 [cit. 2024-05-06]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2021.105161.

OCHS, Michael, Dirk MALLANTS a Lian WANG, 2016. Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete [online]. Cham: Springer International Publishing [cit. 2024-05-06]. Topics in Safety, Risk, Reliability and Quality. ISBN 978-3-319-23650-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-23651-3.

POINTEAU, Ingmar, Pascal REILLER, Nathalie MACÉ, Catherine LANDESMAN a Nathalie COREAU, 2006. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated

cement pastes as a function of degradation. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 300(1), 33-44 [cit. 2024-05-06]. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2006.03.018.

Predisposal Management of Organic Radioactive Waste [online], 2004. IAEA. [cit. 2024-05-06]. Dostupné z: <https://www.iaea.org/publications/7004/predisposal-management-of-organic-radioactive-waste>.

RECHES, Yonathan, 2019. A multi-scale review of the effects of gamma radiation on concrete. *Results in Materials* [online]. 2 [cit. 2024-05-06]. ISSN 2590048X. Dostupné z: doi:10.1016/j.rinma.2019.100039.

SKOOG, Douglas A., Donald M. WEST, F. James HOLLER a Stanley R. CROUCH, 2019. Analytická chemie. Přeložil Karel NESMĚRÁK, přeložil Václav ČERVENÝ, přeložil Tomáš KRÍŽEK, přeložil Eliška NOVÁKOVÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 978-80-7592-043-0.

Stávající úložiště [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/stavajici-uloziste/>.

ŠTAMBERG, Karel, 1996. Modelování migračních procesů v životním prostředí. Praha: Vydavatelství ČVUT. ISBN 8001015106.

TITS, Jan a Erich WIELAND, 2018. Actinide Sorption by Cementitious Materials. PSI Bericht Nr. 18-02. ISSN 1019-0643.

Úložiště Richard [online], 2024. SÚRAO. [cit. 2024-03-30]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/stavajici-uloziste/uloziste-richard/>

VAN LOON, L.R. a W. HUMMEL, 1995. The Radiolytic and Chemical Degradation of Organic Ion Exchange Resins under Alkaline Conditions: Effect on Radionuclide Speciation. In: PSI Bericht Nr. 95-13 [online]. [cit. 2024-05-06]. ISSN 1019-0643. Dostupné z: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/010/27010434.pdf.

VEČERNÍK, Petr a Barbora DRTINOVÁ, 2019. Transportní vlastnosti cementových materiálů – Závěrečná zpráva. (Technická zpráva 430/2019).

VEHMAS, Tapio, Vanessa MONTROYA, Maria Cruz ALONSO, et al., 2020. Characterization of Cebama low-pH reference concrete and assessment of its alteration with representative waters in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry* [online]. 121 [cit. 2024-05-06]. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104703.

WESTINGHOUSE ELECTRIC COMPANY, 2015. Cementation. Westinghouse Nuclear [online]. [cit. 2024-04-04]. Dostupné z: <https://www.westinghousenuclear.com/flysheet-directory/cementation/>.

WIELAND, Erich a Isabelle BONHOURE, 2003. Combined wet chemistry and EXAFS studies on the radionuclide immobilisation by cement and calcium silicate hydrates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

WIELAND, Erich, 2014. Sorption Data Base for the Cementitious Near Field of L/ILW and ILW Repositories for Provisional Safety Analyses for SGT-E2 [online]. (Nagra Technical Report 14-08) [cit. 2024-05-06]. Dostupné z: https://nagra.ch/wp-content/uploads/2022/08/e_ntb14-008.pdf.

WIELAND, E., J. TITS, P. SPIELER a J.P. DOBLER, 1997. Interaction of Eu(III) and Th(IV) With Sulfate-Resisting Portland Cement. *MRS Proceedings* [online]. 506 [cit. 2024-05-06]. ISSN 0272-9172. Dostupné z: doi:10.1557/PROC-506-573.