

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



**Difúze europia v materiálech bariér  
úložišť**

Bakalářská práce

Autorka: Aneta Čejková

Vedoucí práce: doc. Mgr. Dušan Vopálka, Csc.

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: **Aneta Čejková**

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Jaderná chemie

Název práce: **Difúze europia v materiálech bariér úložišť**  
(česky)

Název práce: Europium diffusion in repository barrier materials  
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

1. Přehled metodik vedení a vyhodnocování difúzních experimentů vyvinutých v rámci českého programu přípravy ukládání vyhořelého jaderného paliva do hlubinného úložiště.
2. Rešerše o interakci trojmocných aktinoidů a europia, jejich chemického analogu, s bariérovými materiály.
3. Návrh souboru interakčních a difúzních experimentů europia s vybranými bariérovými materiály.
4. Zhodnocení výsledků experimentálního studia interakce europia s bariérovými materiály na základě literárních poznatků, případně s uvážením výsledků vlastních úvodních experimentů.

Doporučená literatura:

- [1] Hofmanová, E., Červinka, R., Vopálka, D., Baborová, L., Brázda, L., Pecková, A., Vetešník, A., Viglašová, E., Vašíček, R. (2020): Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry. Závěrečná zpráva. Technická zpráva číslo 420/2019, SÚRAO / ÚJV Řež, 128 s.

- [2] Mizera, J., Beneš, P., Hvoždová, I., Jansová, A. (2001): Application of radiotracer techniques to a kinetic study of the interaction of Eu with humic acid. *Radiochim. Acta* 89, 785-789.
- [3] Dario, M., Molera, Allard B. (2004): Effect of organic ligands on the sorption of europium on TiO<sub>2</sub> and cement at high pH. SKB TR-04-04, Svensk Kärnbränslehantering AB, 77 s.


Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc., Katedra jaderné chemie, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská


Datum zadání bakalářské práce: 20. 10. 2020

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

  
.....  
Garant oboru

prof. Ing. Jan John, CSc.

  
.....  
Vedoucí katedry



prof. Ing. Igor Jex, DrSc.

  
.....  
Děkan

V Praze dne: 20. 10. 2020

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracovala samostatně a použila jsem k tomu pouze zdroje uvedené na konci práce, a to v souladu s Metodickým pokynem o etické přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne: 4.8.2021

.....

jméno a příjmení

## **Poděkování**

Děkuji

doc. Mgr. Dušanovi Vopálkovi, CSc. za odbornou pomoc, velikou trpělivost při vedení mé bakalářské práce a podnětné návrhy, které ji obohatily.

Ing. Janě Kittnerové za ochotu, pomoc a konzultaci spojenou s přípravou a průběhem experimentů.

Ing. Šárce Hráčkové a Olze Múčkové za pomoc při práci v laboratoři.

*Název práce:* Difúze europia v materiálech bariér úložišť

*Autor:* Aneta Čejková

*Obor:* Jaderná chemie

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc.

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

*Abstrakt:* Práce se zabývá difúzí europia bariérami úložišť radioaktivního odpadu. V teoretické části jsou shrnuty metodiky a vyhodnocování difúzních experimentů, kterými se laboratoř KJCH FJFI v rámci českého programu ukládání zabývá. Rešeršní část je dále zaměřena na popis interakce třímocných aktinoidů a lanthanoidů s bariérovými materiály úložišť a na charakterizaci cementových bariér. V praktické části byly provedeny difúzní experimenty s plošným zdrojem (PS) a průnikové experimenty (TD) vrstvou drceného hydratovaného cementu typu CEM I. Sledovaným radionuklidem bylo zvoleno Eu, které tak zastupuje skupinu třímocných lanthanoidů. Experimenty byly prováděny za stejných podmínek s rozdílem přidané organické látky (EDTA, kys. ftalová, kys. adipová), která byla do experimentu přidána v souvislosti se spoluprací s programem EURAD – CORI. Tyto experimenty byly vedeny s uvážením sorpce Eu na stěny používaného materiálu. V závěru byly výsledky z experimentální části zhodnoceny.

*Klíčová slova:* Difúzní experimenty, europium, cement, EDTA

*Title:* Europium diffusion in repository barrier materials

*Author:* Aneta Čejková

*Abstract:* The work deals with the europium diffusion in repository barrier materials of radioactive waste repositories. The theoretical part summarizes the methodology and evaluation of diffusion experiments, which KJCH has dealt with so far in the Czech program. The research part is focused on the description of the interaction of trivalent actinoids and lanthanides with the barrier materials of repositories and characterization of cement-based barriers. At the practical part the diffusion experiments with planar source (PS) and through diffusion experiments (TD) were done with layer of hydrated cement type CEM I. The europium (Eu) was chosen as the monitoring radionuclide which represents the group of trivalent lanthanoids. The experiments were performed under same conditions except of the added organic substance (EDTA, phthalic acid, adipic acid). The organic matter was added to the experiment due to cooperation with the project EURAD-CORI. These experiments were considering the sorption of Eu into surface of the used material. In the conclusion, the results from practical part were reviewed.

*Key words:* Diffusion experiments, europium, cement, EDTA

## Obsah

1	Úvod.....	10
2	Teoretická část .....	12
2.1	Bariérové materiály.....	12
2.1.1	Způsob ukládání odpadů v ČR.....	12
2.1.2	Obalové soubory .....	12
2.1.3	Cement – vlastnosti, hydratace, pH cementových materiálů .....	13
2.1.4	Silikátový cement.....	14
2.1.5	Cementy pro běžné použití .....	14
2.2	Lanthanoidy .....	15
2.2.1	Europium.....	15
2.3	Sorpce <sup>152</sup> Eu na materiály bariér úložišť.....	16
2.4	Vliv organických ligandů na cementové matrice.....	18
2.4.1	Afinita organických látek s povrchy materiálů bariér.....	20
2.4.2	Difúze organických látek s radionuklidy .....	20
2.4.3	Sorpce organických látek.....	20
2.4.4	EURAD-CORI.....	21
2.5	Migrace .....	21
2.5.1	Retardační koeficient .....	22
2.5.2	Difúze.....	23
2.5.3	Fickovy zákony .....	23
2.5.4	Difúzní koeficienty .....	24
2.6	Metodiky difúzních experimentů.....	25
2.6.1	Vyhodnocování difúzních experimentů .....	28
2.6.2	Přehled metodik vedení a vyhodnocení v rámci českého programu.....	30
3	Experimentální část.....	32
3.1	Použité pomůcky a přístroje.....	32
3.2	Použité chemikálie .....	32
3.3	Průnikové difúzní experimenty .....	33
3.3.1	Metodika – TD experimenty .....	33
3.3.2	Popis TD experimentu .....	35
3.3.3	Modifikace postupu.....	37
3.3.4	Výsledky TD experimentu.....	37
3.4	Difúzní experimenty s plošným zdrojem .....	41
3.4.1	Metodika – PS experimenty.....	41



3.4.2	Popis PS experimentu .....	41
3.4.3	Výsledky PS experimentu.....	43
3.5	Látková bilance.....	44
4	Shrnutí a závěry .....	46
5	Literatura .....	47

# 1 Úvod

Výroba elektrické energie pomocí štěpení  $^{235}\text{U}$  v jaderném reaktoru, resp. v technologickém zařízení přeměňující vazebnou energii jader těžkých prvků na elektrickou energii, je pokrokový způsob výroby elektřiny pro obyvatelstvo. Nicméně problémy s ukládáním vyhořelého jaderného paliva a obecná správa úložišť pro jaderný odpad, které jsou s tímto procesem spjaté, jsou dosud neuzavřeným tématem k řešení.

Vyhořelé jaderné palivo je radioaktivní, protože kontaminující radionuklidy jsou nestabilní atomy, které dosáhnou stability samovolně emitujícím ionizujícím zářením, které se může uvolnit v podobě  $\alpha$  a  $\beta$  částic,  $\gamma$  záření a neutronů. Koncentrace kontaminujících radionuklidů přesahuje limitní hodnoty, které jsou ještě považovány za bezpečné a které stanovuje Státní úřad pro jadernou bezpečnost. Z tohoto důvodu se musí jaderný odpad izolovat, aby nezasahoval do životního prostředí. Právě kvůli přítomnosti radioaktivního materiálu a souvisejícímu potenciálnímu nebezpečí ze zdravotního hlediska a škodlivému dopadu na životní prostředí po velmi dlouhou dobu, musí být s radioaktivními odpady zacházeno jinak než s jiným průmyslovým odpadem. Principem nakládání s radioaktivním odpadem je minimalizace vystavení ionizujícímu záření lidí, zvířat i rostlin. Odpady se obvykle dělí podle své aktivity na zproštěné (EW), velmi krátce žijící (VSLW), velmi nízko aktivní (VLLW), nízkoaktivní (LLW), středněaktivní (ILW) a vysokoaktivní (HLW), jejichž ukládání má na starost podle „Atomového zákona“ státní úřad radioaktivních odpadů SÚRAO. Dosud nejlepším způsobem nakládání s radioaktivním odpadem je chránění obalovým souborem a skladování (Darda et al., 2021).

V bakalářské práci se, v souladu se zadáním, věnuji přehledu metodik vedení a vyhodnocování difúzních experimentů, které probíhají v bariérách úložišť jaderného odpadu. Konkrétně je práce zaměřena na zkoumání difúze europia, což je prvek patřící mezi skupinu lanthanoidů a zajistit tak v rámci projektu EURAD - CORI dostatečné informace potřebné pro zhodnocení potenciálních lokalit pro umístění hlubinných úložišť z hlediska dlouhodobé bezpečnosti.

Všechny EU členské státy generují tuny radioaktivního odpadu. V zájmu všech je jejich dlouhodobé a bezpečné uložení. Prostřednictvím rady EU pro výzkum a vysokoškolské vzdělávání, byl pro členské státy EU ministry schválen v prosinci 2008 nový koncept výzkumné spolupráce. To bylo definováno jako proces, kterým by země rozvíjely společné vize a strategické výzkumy v oblasti managementu radioaktivních odpadů. Vznikl EURAD, program zabývající se likvidací radioaktivního odpadu. V programu je již zahrnuto 51 organizací a 23 států (EURAD, 2018).

V teoretické části se nejprve věnuji migračním dějům a parciálním rovnicím spjatými s problematikou difúzních dějů, dále se zabývám dílčími metodikami difúzních experimentů a na závěr jejich analytickým a numerickým

vyhodnocováním. Dále se zabývám interakcí trojmocných radionuklidů s bariérovými materiály.

V experimentální části jsou uvedeny provedené laboratorní pokusy k prověření zkoumané tematiky. Byly provedeny celkově dva PS – experimenty (planar source diffusion) a čtyři TD-experimenty (through diffusion). Byl sledován koncentrační profil radionuklidu ve vrstvě kompaktovaného bariérového materiálu (drcený cementový kámen z cementu typu CEM I) po skončení difúzního experimentu a průběh koncentrace ve startovním a cílovém rezervoáru. Následně byl diskutován i vliv sorpce použitého radionuklidu Eu, zastupujícího chování třímocných aktinoidů a lanthanoidů, na stěny použitého materiálu.

# 2 Teoretická část

## 2.1 Bariérové materiály

### 2.1.1 Způsob ukládání odpadů v ČR

V ČR v současnosti existují v souvislosti s ukládáním radioaktivního odpadu dva hlavní typy. Prvním je ukládání nízko a středněaktivních jaderných odpadů do přípovrchových úložišť. Aktuálně jsou v ČR v provozu tři přípovrchová úložiště (O úložištích - SÚRAO, 2021). Druhým typem je hlubinné úložiště pro vysokoaktivní odpad. V literatuře (Ross, 1989) a (Jak radioaktivní odpady ukládáme – SÚRAO, 2021) se shodují, že před uložením do jednotlivých typ úložišť je odpad zajištěn obalovým souborem. Cementové materiály jsou použity v konstrukci v obou případech (Jak radioaktivní odpady ukládáme – SÚRAO, 2021).

### 2.1.2 Obalové soubory

Izolování odpadu od okolí je založeno na multibariérovém systému. Základními částmi jsou přírodní a inženýrská bariéra. Přírodní bariérou je míněno úložiště samo o sobě. Vhodné geologické lokality jsou většinou jílovité sedimenty, rulové horniny a solná ložiska.

Způsob zpracování radioaktivního odpadu závisí na jeho typu a skupenství. Kapalné odpady se před ukládáním koncentrují a ztužují cementací. Cementací se dá zajistit imobilizovaná forma odpadu, která obsahuje radionuklidy. Pevné odpady se lisují. Obecně je snaha dosáhnout co nejmenšího objemu a převedení radioaktivních nuklidů na jejich stabilní formu a následné uzavření do matric, kterými se zamezí kontaktu s životním prostředím.

Vitrifikace je proces, kdy dochází k znehybnění radionuklidů v odolné vrstvě. Slouží tak ke stabilizaci a zapouzdření odpadu. U vysoce aktivních odpadů se používá borosilikátové sklo.

Tzv. metoda synroc je zapouzdření odpadu do keramiky vyrobené z několika přírodních materiálů titaničitanu, smíchané s malým množstvím kovové slitiny (Darda et al., 2021).

Další bariéru tvoří obal, v němž je odpad umístěn. Jedná se o sudy z nerezové oceli. Tyto sudy by měly mít specifické vlastnosti jako tepelnou odolnost, nepropustnost, odolnost vůči korozi apod. Jako materiál těchto sudů se krom oceli používá i titan či beton. Do většího sudu může být vložen menší a meziprostor může být vyplněn betonem. Při skladování radioaktivního odpadu se musí počítat s tím, aby kontejner byl schopen udržet svoji integritu i po několik set až tisíc let.

Samotná geosféra je další velmi významnou izolační vrstvou. V literatuře (Landa, 2012) byl prokázán velký vliv průtoku pozemní vody geosférou, kdy při vysokých

průtocích jsou vyplavovány méně rozpustné radionuklidy, které jsou poté kumulovány v biosféře, a naopak dobře rozpustné radionuklidy jsou naředěny.

Horniny bohaté na jíly jsou považovány za potenciální hostitelské horniny pro výstavbu geologických úložišť pro radioaktivní odpad. Hlavně kvůli difúzním vlastnostem a kapacitě jílovité horniny k adsorpci většiny radionuklidů (Dagnelie et al., 2014).

### 2.1.3 Cement – vlastnosti, hydratace, pH cementových materiálů

Nejdůležitější reakce radioaktivních odpadů s cementem jsou ty, které povedou k chemické reakci a ta k vytvoření chemické vazby. Povaha vazebných sil v cementové matici je druhově specifická, tak je obtížné vytvořit obecný popis. Mnoho druhů také tvoří jednu nebo více fází omezujících rozpustnost reakcí s cementovými komponenty. To znamená, že se tvoří fáze, která by běžně v cementu neexistovala, protože obsahuje jeden nebo více radioaktivních druhů (Evans, 2008).

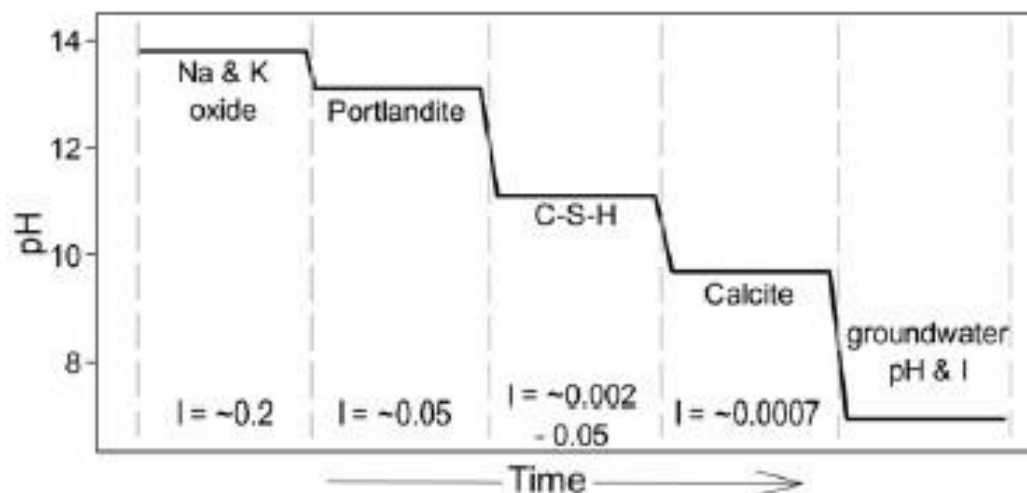
Hydratace cementu je komplexní proces, při kterém dochází k chemickým, fyzikálním i mechanickým jevům. Důležitými faktory jsou slínkové materiály, křivka zrnitosti, vodní součinitel, teplota. Významnými činiteli jsou také vlhkost prostředí, přísady a volné alkálie (Svoboda, 2018).

Analyticky je možné ověřit, že množství hydratací uvolněného hydroxidu vápenatého  $\text{Ca(OH)}_2$  je poměrně značné. Hydroxid vápenatý  $\text{Ca(OH)}_2$  tak zůstává poměrně volný a ve vytvrzeném cementu způsobuje alkalické prostředí. Toto prostředí vymizí jen velmi pomalu tím, že hydroxid vápenatý  $\text{Ca(OH)}_2$  přechází účinkem oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  na uhličitán vápenatý  $\text{CaCO}_3$ .

Pokud přetrvá alkalické prostředí, pak voda pH v pórech je okolo 12. Stejně pH odpovídá i nasycenému roztoku hydroxidu vápenatého  $\text{Ca(OH)}_2$  (Svoboda, 2018).

Struktura cementu se stane poréznější a méně pevnou, pokud je z prostoru mezi hydrosilikáty C-S-C hydroxid vápenatý odstraněn  $\text{Ca(OH)}_2$ . Rychlejší tvrdnutí probíhá u jemnějších cementů (Svoboda, 2018).

Chemické degradační reakce, které by mohly v hydratovaném cementu nastat, zahrnují rozpouštění, loužení a další související procesy jako je karbonatace a odvápnění. Tyto reakce vyvolají postupné změny ve složení intersticiální vody, od výluhu betonu s pH 13 pod pH 10 (Stockdale & Bryan, 2013).



Obrázek 1 Schéma poklesu pH v různých fázích degradace cementu. Převzato od (Stockdale & Bryan, 2013).

## 2.1.4 Silikátový cement

Cement je hydraulické pojivo nejčastěji používaným ve stavebnictví. Hydraulické pojivo je označení pro jemně mletou anorganickou látku, která po přidání vody vytvoří kaši a tuhne v důsledku hydratačních procesů. Mezi křemičitanové neboli silikátové cementy patří cement portlandský s převahou křemičitanů vápenatých v příměsi. Jedná se o nejčastěji používaný typ cementu. Portlandský cement se označuje jako jednosložkový a obsahuje pouze slínek bez dalších příměsí kromě sádrovce. Slínek je meziproduct, který vzniká při tvorbě cementu. Cement vzniká mechanickými postupy a homogenizací základních surovin pro výrobu, čímž jsou vápencové slíny. Následným výpalem vzniká již zmíněný meziproduct slínek, který se po ochlazení rozemele s příměsí 2-6% sádrovce  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  na cement (Jirásek et al., 2008).

## 2.1.5 Cementy pro běžné použití

Cementy pro běžné použití se značí CEM a čísly se od I do V.

Tabulka 1 Základní druhy cementu (převzato Svoboda, 2018).

Druh cementu	Slovní označení druhu
CEM I	Portlandský cement
CEM II	Portlandský cement směsný
CEM III	Vysokopeční cement
CEM IV	Pucolánový cement
CEM V	Směsný cement

CEM I – portlandský cement, má brzký proces hydratace (Svoboda, 2018).

## 2.2 Lanthanoidy

V této práci bylo použito Eu jako analog třímocných aktinoidů, které jsou významné pro bezpečnostní hodnocení úložišť.

Lanthanoidy jsou chemické prvky, které mají protonové číslo 58-71. Jsou to stříbrné kovy až na výjimky Eu a Yb, které jsou světle žluté. Jsou to spíše měkké kovy, ale postupem řadou se stávají těžšími. Většina z nich existuje ve více krystalografických formách. Mají složitá atomová spektra a kvůli tomu se stanovuje obtížně jejich elektronová konfigurace. Bylo ale obecně dohodnuto, že se až na výjimky shodují na konfiguraci  $[Xe]4f^n5d06s^2$ . Zmíněnou výjimkou je Ce, Gd a Lu. Je pozorován trend, při kterém se postupně zmenšují atomové poloměry prvků se zmenšujícím se protonovým číslem, Tento jev je u lanthanoidů výrazný a nazývá se lanthanoidová kontrakce. Tento jev se objevuje, protože postupně doplňované elektrony do orbitalů 4f zapříčiní nízké stínění kladného náboje atomového jádra, a tak následně s nárůstem protonového čísla narůstá efektivní náboj jádra působícího přitažlivou silou na elektrony. Jde o velmi elektropozitivní a reaktivní kovy. Kromě Yb jejich reaktivita záleží na velikosti poloměru, takže Eu s největším poloměrem je z lanthanoidů nejreaktivnější. Pro celou skupinu lanthanoidů dominuje stav 3+. Převaha oxidačního stavu 3+ je důsledkem stabilizačních účinků působících na orbitály zvyšováním iontového náboje (Greenwood et al., 1997).

### 2.2.1 Europium

Europium je měkký lesklý kov, který patří do skupiny lanthanoidů, které byly blíže popsány již v předchozí kapitole. V zemské kůře je poměrně řídko zastoupeno. Nejčastější použití se uplatní v luminiscenčních materiálech. Má dva stabilní izotopy, kterými jsou  $^{152}\text{Eu}$  a  $^{151}\text{Eu}$ . Za významné se považuje  $^{152}\text{Eu}$ , které má poločas přeměny 13,5 let a má poměrně složitě rozpadové schéma. Dochází v něm převážně elektronovému záchytu a k  $\beta^-$  přeměně.

U europia převážně dominuje oxidační stav 3+ jako u zbytku prvků ze skupiny lanthanoidů, nicméně je schopné nabýt i hodnoty 2+. Oxidační číslo 2+ je stálé ve vodném prostředí a je silně redukující. Vazby jsou typicky iontového charakteru a  $\text{Eu}^{3+}$ , jako ostatní lanthanoidy v oxidačním stavu 3+, vykazuje převážně preferenci vůči donorovým ligandům kyslíku O (Greenwood et al., 1997).

$\text{Eu}^{\text{III}}$  je považován za chemický analog trivalentních aktinidů, zejména  $\text{Am}^{\text{III}}$  a  $\text{Cm}^{\text{III}}$ , které jsou velmi důležité z radiologického hlediska. Iontový poloměr  $\text{Eu}^{\text{III}}$  není tak odlišný od iontového poloměru  $\text{Ca}^{2+}$ , což znamená, že  $\text{Eu}^{\text{III}}$  může být začleněn do kalcitu jen s nenápadným zkreslením. (Lakshtanov et al., 2004)

## 2.3 Sorpce $^{152}\text{Eu}$ na materiály bariér úložišť

Znalost sorpčního procesu je důležitá, protože má vliv na predikci migrace radionuklidů a dlouhodobé chování inženýrských bariér. Podle (Pointeau et al., 2001) byly zkoumány sorpční mechanismy trojmocného europia na hydrátu křemičitanu vápenatého, který je hlavním důvodem pevnosti materiálů na bázi cementu. Hydratovaný cement v této studii tak posloužil k predikci chování trojmocných radionuklidů v degradovaném cementu v úložištích jaderného odpadu. Zvláštní chování takových prvků v přítomnosti cementu souvisí s jejich nízkou rozpustností, kvůli vysokým hodnotám pH cementových vod. Výsledky z této studie ukázaly, že se europium v roztoku nevysráží navzdory své nízké meze rozpustnosti, ale protože přítomnost hydrátu křemičitanu vápenatého (CSH) způsobuje odporovou sílu, která brání normálnímu srážení.

V literatuře (Pointeau et al., 2001) bylo za použití luminiscenční spektroskopie stanoveno, že míra sorpce až 99,8 % způsobila zachycení europia na povrchu hydrátu křemičitanu vápenatého (CSH), nebo v povrchové vrstvě, což předpovídá i vysokou hodnotu retence pro další analogické trojmocné prvky. Zároveň se přišlo na to, že europium je sorbováno s rychlou kinetikou a vysokou účinností. Před modelováním migrace u těchto prvků je tak zapotřebí charakterizovat i sorpční procesy. Studie tak potvrdila, že silná sorpce europia a radionuklidů s analogickými chemickými vlastnostmi je příznivá pro více bezpečné a předvídatelné ukládání. V práci (Glaus et al., 2020) byl docílen podobný závěr, s tím, že Eu má tendenci sorbovat se na téměř všechny povrchy pracovního materiálu či pomůcek, v němž se Eu nachází. Tím se komplikují experimenty, které je třeba provádět při studiu sorpce a difúze.

Rozsah absorpce sledovaného třímocného kationtu závisí na pH a koncentraci izotopu (Glaus et al., 2020).

Při nižších koncentracích byla pozorována vyšší sorpce. Existence různých sorpčních mechanismů jako iontová výměna a povrchová komplexace, mohou vést k různému transportnímu chování (García-Gutiérrez et al., 2011).

Pro nesorbující či slabě sorbující látky dochází k průniku ve vrstvě pevného vzorku v časovém rozmezí řádů dnů až měsíců. V případě silně sorbujících radionuklidů, průchod může vyžadovat roky.  $\text{Cs}^I$  a  $\text{Eu}^{III}$  jsou považovány za silně se sorbující ionty (Kasar et al., 2016).

Předpokládá se, že více nabité ionty jsou přednostně sorbovány před méně nabitými, což je vysvětleno např. vyšším  $K_d$   $\text{Sr}^{II}$  než  $\text{Na}^I$ . Ale v případě komplexačních reakcí  $\text{Eu}^{III}$ , oproti iontové výměně u  $\text{Sr}^{II}$ ,  $\text{Ce}^I$ ,  $\text{Na}^I$ , to vede k silné retenci a vysoké hodnotě  $K_d$  (Kasar et al., 2016).

Různé experimenty prokázaly, že sorpce kationtů na pevný povrch, konkrétně v případě bentonitu, závisí na koncentraci konkurečních iontů v roztoku (Yu & Nerentnieks, 1997).



Sorpce je obecný pojem, který zahrnuje společně procesy jako je absorpce, fyzikální adsorpce a chemická adsorpce. Sorpční mechanismy záleží na chemické speciaci sorbatu a chemických a fyzikálních vlastnostech sorbentu. Absorpce je začlenění sorbatu do fyzikální či molekulární struktury sorbentu. Jde o reversibilní proces, kde látku můžeme získat zpět resorpcí. Adsorpce je proces, při kterém je látka pevně vázána na povrch sorbentu prostřednictvím mezipovrchových přitažlivých sil. Adsorpci dělíme na dva druhy a to fyzikální, která vzniká Van der Waalsovými přitažlivými silami a chemisorpci, která je tvořena chemickými vazbami. Fyzikální adsorpce může být rozdělena do tří typů (Evans, 2008):

- Povrchová komplexace, která je kombinací chemické a elektrostatické interakce
- Iontová výměna, která je příkladem elektrostatické adsorpce, kvůli přitažlivým coulombovským silám mezi nabitým sorbatem a sorbentem
- Jiné mechanismy

V literatuře (Evans, 2008) byla popsána adsorpce  $\text{Eu}^{3+}$  na CSH. Výsledky ukázaly, že sorpční proces řídicí retenci Eu naznačuje, že absorpce je pravděpodobně řízena adsorpčním procesem.

Imobilizace  $\text{Eu}^{3+}$  byla studována v přítomnosti huminových látek a bylo ukázáno, že adsorpce huminových látek výrazně redukuje adsorpci europia na goethit ve středních a vysokých hodnotách pH (Naveau et al., 2005). Experimentální a teoretická data v literatuře (Naveau et al., 2005) poukázala na signifikantní vliv elektrolytu na sorpci europia v goethitu.

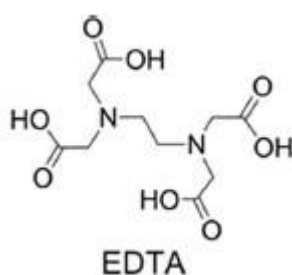
V článku (Zhang et al., 2021) byla provedena studie sorpce Eu na hornině tamusu a experimenty ukázaly, že sorpce Eu rapidně vzrostla, když vzrostly hodnoty pH, avšak když iontová síla v roztoku klesla, rychlost sorpce vzrostla i při nízkém pH. Výsledky tak ukázaly, že iontová výměna byla hlavním sorpčním procesem při nízkém pH a při vyšším pH dominoval proces povrchové komplexace. Sorpce Eu vzrostla v přítomnosti huminových kyselin o nízkém pH. Když počáteční koncentrace Eu vzrostla, rychlost sorpce klesla. Sorpce Eu tak je spontánní a endotermický proces.

V literatuře (Karimzadeh et al., 2020) byla pozorována sorpce  $\text{Eu}^{3+}$  na povrch křemenu jako funkci pH v přítomnosti a nepřítomnosti kyseliny diethylentriaminpentaoctové (DTPA). Experimenty ukázaly závislost sorpce  $\text{Eu}^{3+}$  na pH. Přítomnost přidané kyseliny vede k vyšší sorpci  $\text{Eu}^{3+}$  při neutrálním až mírně kyselém pH a podstatně nižší sorpci za alkalických podmínek.

## 2.4 Vliv organických ligandů na cementové matrice

Organické komplexující látky jsou známy tím, že ovlivňují pohyblivost radionuklidů v životním prostředí. Jsou uvolňovány z kontejnerů, odpadních obalů a jsou produkty degradace biosféry. Antropogenní organická hmota tak může mít různý původ. Významnou látkou je organický komplexant, kyselina ethylendiamintetraoctová (EDTA) používaná v dekontaminačních procesech (Dagnelie et al., 2014).

EDTA má dvě amino skupiny a čtyři karboxylové skupiny, které mohou být použity jako vazebná místa kovových iontů.



Obrázek 2 Vzorec kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA) převzato (Zhang et al., 2021).

EDTA má širokou škálu koordinačních schopností a může tvořit stabilní ve vodě rozpustné cheláty s téměř všemi přechodnými kovovými ionty. EDTA a iont dvojmocného kovu tvoří chelát s pětičlennými kruhy, ve kterém je jedna karboxylová skupina volná a jedna molekula vody je koordinovaná s centrálním atomem kovu. To splňuje koordinační číslo většiny iontů kovů, protože to má koordinační číslo 6. Díky své silné chelatační schopnosti je EDTA široce používána v chemickém průmyslu (Zhang et al., 2021).

Přítomnost anorganických i organických ligandů zvyšuje rozpustnost kovů v roztoku a snižuje adsorpci snížením koncentrace volných kationtů v roztoku (Descostes et al., 2017).

Adsorbenty na bázi EDTA adsorbují hlavně ionty těžkých kovů prostřednictvím chelatace, iontové výměny a elektrostatické interakce. Kyslík na čtyřech karboxylových skupinách a dvou aminových skupinách molekuly EDTA má osamocené páry elektronů. Tyto osamocené páry elektronů lze naplnit v prázdném orbitalu kovových iontů za vzniku komplexů. Proto, EDTA má silnou chelatační schopnost, která je považována za hlavní mechanismus adsorbentů na bázi EDTA pro odstraňování kovových iontů. Obecně adsorpční mechanismus adsorbentů na bázi EDTA je velmi ovlivněn materiálem nosiče. Je požadováno, aby takový adsorbent měl silnou adsorpční selektivitu a rozlišoval specifické ionty, aby mohlo dojít k obnově kovového iontu. EDTA disponuje touto dobrou adsorpční selektivitou, kapacita a rychlost, nízkými náklady a chemickou stabilitou (Zhang et al., 2021).

V literatuře (Descostes et al., 2017) byly zkoumány adsorpční a difúzní experimenty  $\text{Eu}^{\text{III}}$  s přidanou EDTA na jílovité hornině. Europium bylo použito jako nosič pro studium chování transportu s EDTA. Při nízkých koncentracích EDTA bylo chování nosiče  $\text{Eu}^{\text{III}}$  převážně řízeno komplexací uhličitany či EDTA a adsorbci  $\text{Eu}^{3+}$ . Naopak při vyšších koncentracích EDTA, bylo chování nosiče řízeno adsorbci  $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{-EDTA}]^-$ . Efektivní difúzní koeficient dokázal, že dochází k iontové výměně  $[\text{Eu}^{\text{III}}\text{-EDTA}]^-$  v prostředí jílovité horniny. Difúzní křivka potvrdila zpoždění děje kvůli významně velké adsorpci ( $R_d(\text{Eu}^{\text{III}}\text{-EDTA}) \sim 6\text{-}4 \text{ L kg}^{-1}$ ) oproti anorganickým iontům. Všechny provedené experimenty vykazovaly časný vznik komplexů s EDTA. Toto chování bylo v rozporu s výsledky na sedimentech bohatých na oxidy železa, což obvykle vedlo k větší retardaci děje.

V cementu se obecně nacházejí různé druhy aditiv, například v podobě organických polymerů. S postupem času bude degradace těchto látek způsobovat nárůst nízkomolekulárních organických látek, a nakonec i oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ . Podíl organické hmoty v cementové matici proto bude významný. Je totiž možné, že tyto látky působí jako činidla, která vytvářejí komplexy kovů se schopností zvyšovat rozpustnost a mobilitu radionuklidů z radioaktivního odpadu uvnitř cementu nebo v kontaktu s ním. Ve studii (Dario et al., 2004) byly porovnávány účinky přítomnosti těchto organických látek a přísad na distribuci europia. Distribuce radionuklidu, europia, byla měřena radiometricky jako závislost koncentrace na čase. Obecně dochází ke snížení sorpce radionuklidu na povrchu stěn v důsledku přítomnosti aditiv cementu. Přítomnost  $\text{Ca}^{2+}$  v roztoku ovlivňuje komplexaci mezi  $\text{Eu}^{3+}$  a EDTA, která slouží jako chelatační činidlo a adsorbuje se na minerální povrchy. Protože vápník se nachází jako přísada ve větším nadbytku, tak může  $\text{Ca}^{2+}$  soupeřit s jinak silněji komplexujícím  $\text{Eu}^{3+}$  o ligand EDTA (Dario et al., 2004).

Humínové látky (HS) jsou organické látky, které vznikají rozkladem biomasy a jsou hojně zastoupeny v půdě a některých vodách. V literatuře (Mizera et al., 2001) byla zkoumána interakce humínových látek s ionty kovů, speciálně europia Eu, který zastupoval trojmocné lanthanoidy. Vysoké náboje lanthanoidů podporují tvorbu komplexů, avšak závisí také na iontovém poloměru jednotlivých prvků. Stabilní komplex lanthanoidů může být tvořen s organokovovou skupinou. Disociace komplexu Eu-HS byla ve zmíněné literatuře pozorována skrz izotopovou výměnu. Reakce závisí na klesající hodnotě pH a rostoucí iontové síle.

Většina studií o kinetice disociace komplexů aktinidy-HS nebo lanthanidy-HS použila metody konkurenčního ligandu nebo chelatující iontové výměny, aby osamostatnily disociovaný kovový iont z původního komplexu (Mizera et al., 2001).

Humínové látky obsahují makromolekuly, které tvoří komplexy s kovy. Tyto makromolekuly jsou o různé hmotnosti a nábojové hustotě a složité struktúře, zatímco organická jílovitá hmota může tvořit malé pohyblivé komplexy. Většina studií zabývajících se pohyblivostí iontů kovů v horninách, vychází z experimentů za normální laboratorní teploty a nízké iontové síle použitého vodného roztoku nebo v inertních elektrolytech. Nicméně kvůli teplu uvolňovanému z vysoce radioaktivního

odpadu je okolí kontejnmentu zahřáto na teplotu 60-100 °C. Tudiž vlastnosti horniny mohou být v důsledku toho změněny a podle toho i retenční chování radionuklidů uvolněných případným poškozením kontejnmentu (Kautenburger et al., 2019).

Rozpuštěné organické látky související s transportem radionuklidu vyžadují pečlivé zvážení v rámci vyhodnocení. (Stockdale & Bryan, 2013).

### 2.4.1 Afinita organických látek s povrchy materiálů bariér

V literatuře (Dagnelie et al., 2014) byla provedena studie o chování ligandů v přírodních materiálech. Byly provedeny difúzní a sorpční experimenty s EDTA a dalšími organickými látkami, jako například kyselinou ftalovou, které byly vyhodnoceny instrumentálními metodami. Výsledky z vyhodnocení hmotnostní spektrometrie potvrdily, že hlavní píky pozorované u EDTA odpovídají komplexovaným formám například s vápníkem, hořčíkem  $[M-EDTA]^{2-}$  či případně i sodíkem. Tento výsledek potvrzuje afinitu mezi EDTA a kationty vedoucí k negativně nabitým komplexům. Ftalát měl z výsledků nejnižší afinitu k jílovité hornině, což má ale přesto stále vyšší hodnotu, než obvykle hodnoty pro anorganické anionty. Obecně ale organické ligandy disponují velkou afinitou k jílovitým horninám.

### 2.4.2 Difúze organických látek s radionuklidy

Při difúzních experimentech byla v cílovém rezervoáru EDTA zaznamenána až po 40 dnech. Výsledky pro oxalát a ftalát byly velmi podobné, což může zapříčinit přítomnost aromatického kruhu. Hodnoty pro EDTA a ftalát byly ve výsledku velmi blízké (Dagnelie et al., 2014).

Pokles europia při difúzních experimentech je strmější oproti poklesu EDTA v roztoku což indikuje nízký efektivní difúzní koeficient, ale také sníženou adsorpci Eu způsobenou komplexací s EDTA (Dagnelie et al., 2015).

### 2.4.3 Sorpce organických látek

Bylo zjištěno, že organické ligandy jsou schopné zvýšit stejně jako snížit sorpci radionuklidů v závislosti na pH. V literatuře (Karimzadeh et al., 2020) byly zkoumány polykarboxylové kyseliny a aminopolykarboxylové kyseliny jako je EDTA. EDTA snižuje sorpci  $Eu^{3+}$  kvůli tvorbě binárních komplexů ligand- $Eu^{3+}$  v roztoku. Taktéž i DTPA snižuje sorpci  $Eu^{3+}$  při alkalickém pH a tím zvyšuje jeho pohyblivost díky tvorbě komplexů ligand- $Eu^{3+}$  v roztoku. Výsledky tak ukázaly, že mobilita trivalentních aktinidů a lanthanoidů může být změněna za přítomnosti aminopolykarboxylových kyselin. Významná sorpce ligandů byla prokázána u difúzních i sorpčních experimentů i v případě studie v literatuře (Dagnelie et al., 2014).

K popisu sorpce lze zmínit několik mechanismů, kterými se sorbují organické látky na povrchy materiálů, jsou jimi: iontová výměna, záměna ligandů, Van der Waalsova vazba a hydrofobní účinky (Dagnelie et al., 2014)

Jsou stanoveny různé koncentrace organických látek pro  $\text{Eu}^{\text{III}}$  a  $\text{Th}^{\text{IV}}$ , od  $10^{-7}$  do 1 M, nad kterými komplexace radionuklidů s organickou látkou vede ke snížení sorpce. Ta koncentrace však záleží na povaze organické sloučeniny a podmínkách životního prostředí (Fralova et al., 2021).

#### 2.4.4 EURAD-CORI

Poznatky z této bakalářské práce budou využity v rámci projektu EURAD-CORI. EURAD neboli European joint programme on radioactive waste management, který si klade za cíl spojovat a doplňovat programy členských států v EU, aby se udržela bezpečná a veřejně přijatelná řešení pro nakládání s radioaktivními odpady v celé Evropě nyní i v budoucnu.

Program CORI v rámci projektu EURAD pracuje na vylepšení znalostí o problematice uvolňování organických látek, které mohou urychlit migraci radionuklidů v geologických úložištích. CORI neboli cement-organic-radionuclides-interactions se tak zabývá tématy o interakci radionuklidů a organických látek v cementu. Bylo pozorováno odlišné chování při difúzi u různých cementových matric a s ohledem na specifické vlastnosti každého cementového materiálu nelze vyvodit obecné závěry v oblasti difúze. Nicméně, lze v těchto případech konstatovat, že efektivní difúzní koeficient  $D_e$  klesá, když klesá poměr vody k cementu. Zároveň bylo zjištěno, že kvůli chemickým podmínkám daným přítomností cementu znamenají vysoké adsorpce a nízkou rozpustnost mnoha prvků, proto difúzní experimenty se středně a vysoce sorbujícími chemickými prvky vyžadují dlouhou dobu trvání experimentu, řádově až měsíce či roky rezervoáru (EURAD CORI, 2020).

### 2.5 Migrace

Podle (Červinka et al., 2015) a (Brdička et al., 1977) je migrace pohyb sledované látky, která může probíhat v nenasyčené i nasycené vrstvě, ale vzhledem k tomu, že v okolí úložiště se předpokládá plné nasycení podzemní vodou, tak je tento výzkum věnován transportu v nasycené vrstvě. Pokud je vrstva nasycena jen z části (např. půda), je popis migrace složitější.

K migraci v nasycené porézní vrstvě materiálu může docházet v důsledku více možných dějů například disperze, difúze, advekce, záchyt. Pokud se ovšem advektivní tok kapalně fáze blíží nule, pak se pohyb sledované složky uskuteční pouze difúzí, která bude zpomalována, resp. retardována interakčním dějem. Interakční děje jsou chemické reakce, sorpce, desorpce apod.

Pro obecný popis transportu v nasycené vrstvě při neuvažování radioaktivní přeměny, vycházíme z této parciální diferenciální rovnice

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_c \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_d}{\varepsilon} f'(C) \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

kde značí:

$C$	koncentraci sledované složky v kapalně fázi [ $\text{mol} \cdot \text{m}^3$ ]
$t(\text{s})$	čas
$x(\text{m})$	délkovou souřadnici ve směru migrace
$D_p$	pórový disperzní koeficient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$v_c$	rychlost proudění vody [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\rho_d$	objemovou hmotnost [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$\varepsilon$	porozitu
$f'(C)$	derivaci sorpční izotermy $q = f(C)$ podle $C$ [ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]

Členy pravé strany bilanční rovnice odpovídají v pořadí zleva doprava – disperzi, advekci a interakci. V případě difúze v nasycené porézní vrstvě materiálu vycházíme z představy rovnovážné dynamiky sorpce, jako jednoho z interakčních dějů, kde se předpokládá, že se při průtoku kapalně fáze vrstvou v každém jejím elementárním objemu ustaví chemická (sorpční/desorpční) rovnováha mezi kapalnou a pevnou fází.

Migrace radionuklidů v přírodním vodním systému je zásadní proces v hodnocení dlouhodobé bezpečnosti úložišť jaderného odpadu. Sorpce a desorpce na površích hornin a vznik komplexů s organickými ligandy je hlavním procesem kontrolujícím mobilitu aktinidů a lanthanidů. Proto kvantitativní experimentální data o účincích komplexujících ligandů organických látek jsou nutné pro základní pochopení migrace (Karimzadeh et al., 2020).

## 2.5.1 Retardační koeficient

Dále definujeme retardační koeficient

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon} f'(C) \quad (2)$$

Protože člen  $f'(C)$  je první derivací funkce  $q = f(C)$ , tak vidíme, že retardační koeficient je funkcí tvaru rovnovážné izotermy a je koncentračně závislý. Retardační koeficient se stane konstantou právě tehdy, když je rovnovážná izoterma lineární, tzn. že vyjdeme z tzv.  $K_d$  modelu, kde  $q = K_d \cdot C$  a můžeme tak uvažovat  $f'(C) = K_d$ . Konstantu  $K_d$  označujeme jako lineární distribuční koeficient (Štamberg, 1996).

Spojením rovnice (1) a (2) získáme

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_p}{R} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{v_c}{R} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

Uvažujeme-li  $f'(C) = K_d$ , pak

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_c \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

kde značí:

$D_a$  zdánlivý disperzní koeficient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$V_c$  zdánlivou migrační rychlost [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

Rovnice (4) se pro nulovou advektivní rychlost převádí na tvar 2. Fickova zákona, kde vystupuje již zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$ .

### 2.5.2 Difúze

Difúze je samovolně probíhající a jednosměrný převod rozpouštěné látky z míst s větší koncentrací na místa s nižší koncentrací a trvá tak dlouho, dokud systém nedojde do stavu termodynamické rovnováhy. Příčinou difúze v roztoku jsou osmotické síly, které působí na částice ve směru poklesu jejich osmotického tlaku, dokud se koncentrace rozpouštěné látky v celém roztoku nevyrovná. Rychlost difúze vyjadřuje látkové množství  $n$  prošlé zvoleným průřezem za jednotku času, definované jako látkový tok. Látkový tok je úměrný gradientu koncentrace a konstanta úměrnosti  $D$  se nazývá difúzní koeficient. Jestliže průtoková rychlost kapalně fáze ve studované porézní vrstvě je blízká nule, potom disperzní koeficient je blízký difúznímu koeficientu. Takový případ nastává tehdy, když hydraulická vodivost vrstvy pevné fáze je extrémně nízká, jako je tomu například u jílových materiálů. Z tohoto důvodu se při studiu oblasti blízkých interakcí hlubinných úložišť vyhořelého paliva takřka výhradně studují nikoliv disperzní, ale difúzní děje (Brdička et al., 1977) a (Štamberg, 1996).

Difúze je proces, který záleží na mnoha faktorech jako je iontový náboj, velikost molekul, sorpce na povrch bariérových materiálů, konstruktivistická pórů, složení podzemních vod apod. Je však důležité vzít v potaz i metasomatickou rekrystalizaci, která by změnila vlastnosti horniny. K průzkumu v laboratořích jsou běžně používány vzorky, které byly odebrány z hluboce umístěných prostředí, kde je vysoký tlak. Takovéto vzorky jsou běžně v laboratoři před jejich použitím skladovány při pokojové teplotě, kde mohou snadno podlehnout oxidaci. Tyto podmínky ale mohou vést k mineralogickým změnám vzorku (Havlová et al., 2012).

Difúze popisuje transport hmoty v důsledku náhodného pohybu molekul, tzv. Brownův pohyb (García-Gutiérrez et al., 2006).

### 2.5.3 Fickovy zákony

Jsou to dvě rovnice, kterými je matematicky popsán děj difúze. První z těchto rovnic vystihuje závislost látkového toku na koncentračním gradientu. Tento zákon se dá odvodit z představy osmotického tlaku jako hnací síly difúze.

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{SRT}{N_A 6 \pi \eta r} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

Pro ustálený stav, kdy se předpokládá, že se koncentrační gradient  $\frac{\partial c}{\partial x}$  nemění v čase, je rovnice v následujícím tvaru:

$$J = -D_0 \frac{\partial c}{\partial x} \quad (6)$$

kde značí:

$J$  difúzní tok látky [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$D_0$  difúzní koeficient ve vodné fázi [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]

$c$  objemovou koncentraci látky [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$x$  polohová souřadnice nebo vzdálenost ve směru osy  $x$ , která je dána směrem difúze [m]

$\frac{\partial c}{\partial x}$  gradient koncentrace látky [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$ ]

Difúzní koeficient ve vodné fázi  $D_0$  představuje primární parametr řídící difúzi chemických látek ve vodném roztoku (Shackelford & Moore, 2013).

Během difúze se ovšem koncentrace v jednotlivých vrstvách mění, takže koncentrační gradient závisí na čase a v tom se liší 1. a 2. Fickův zákon, který je definován jako:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D_a \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (7)$$

Ve 2. Fickově zákonu vystupuje koeficient zdánlivé difúze  $D_a$ .

## 2.5.4 Difúzní koeficienty

V této kapitole budou definovány difúzní koeficienty, které jsou pro tento výzkum esenciální. Při vyhodnocování difúzí experimentů nás zajímá zdánlivý difúzní koeficient, efektivní difúzní koeficient a pórový difúzní koeficient, které budou následně popsány.

Zdánlivý difúzní koeficient definovaný jako:

$$D_a = \frac{GD_w}{R} = \frac{D_p}{R} \quad (8)$$

kde značí:

$G$  (-) geometrický faktor

$D_w$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) referenční difuzivita

$D_p$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pórový difúzní koeficient

$R$  (-) retardační faktor, odvozený parametr, který pro případ nelineárního charakteru sorpce závisí na koncentraci  $C$

Parametr  $D_w$  reprezentuje mobilitu specií ve volné vodě, tedy bez ovlivnění porézním prostředím.



Geometrický faktor  $G$  pak reprezentuje odchylku od  $D_w$  danou reálným prostředím v pórech, respektuje tedy geometrickou odlišnost difúze v pórech. Může nabývat maximálně hodnoty 1.

Efektivní difúzní koeficient  $D_e$  popisuje difúzi v ustáleném stavu vztaženou na celou plochu příčného řezu sledované porézní vrstvy. Jedná se o veličinu, která je závislá na porozitě  $\varepsilon$ .

$$D_e = \varepsilon \cdot D_p \quad (9)$$

Vztah mezi efektivním difúzním koeficientem  $D_e$  a zdánlivým difúzním koeficientem  $D_a$  je potom vyjádřen vztahem (9)

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (10)$$

kde značí:

$\alpha$  kapacitní faktor, který vyjadřuje poměr látkových množství sledované látky v celé vrstvě a v pórech

Pro lineární sorpční izotermu je kapacitní faktor definován:

$$\alpha = \varepsilon + \rho_d K_d \quad (11)$$

kde značí:

$\varepsilon$  (-) porozita popisující strukturu materiálu

$\rho_d$  ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) objemová hmotnost materiálu

$K_d$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ) rovnovážný distribuční koeficient

Pro mnoho organických látek v různých rozpouštědlech je ověřen předpoklad, že větší, těžké anionty vykazují nižší difúzní koeficienty a malé anionty difundují rychleji. U velkých organických molekul bude mít celkový náboj a solvatace menší účinek než velikost difundujících druhů (Dagnelie et al., 2014).

## 2.6 Metodiky difúzních experimentů

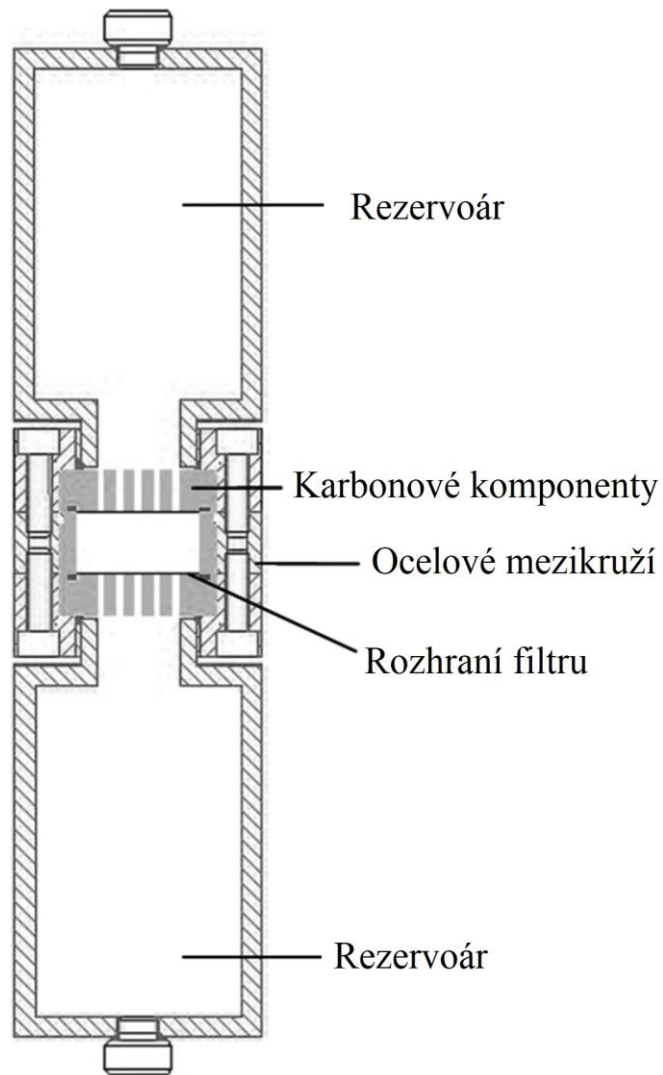
Dále budou uvedeny metodiky pro vyhodnocování parametrů popisujících difúzní transport, které byly uvedeny v předchozí části. Jedná se tedy o zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$  a o efektivní difúzní koeficient  $D_e$  v nasycené vrstvě porézního materiálu. Parametry, které jsou pro jejich určení určující, závisejí na daném radionuklidu a materiálu, případně na podmínkách prostředí a podobně. Podle (Shackelford & Moore, 2013) byl typ pórovitosti používaného materiálu identifikován jako významný faktor ovlivňující rychlost migrace radionuklidů a difúzní hmotnostní tok. Závisí tak tedy na typu výběru materiálu pro simulaci difúze radionuklidů přes bariéru. Pro stanovení difúzních koeficientů je celá škála metod. V této práci budou uvedeny metodiky, kterými se zabývá laboratoř KJCH.

## 1. Průnikové difúzní experimenty (TD, through-diffusion)

Studie difúze v jílovitých horninách byla zkoumána pro neutrálně nabitě molekuly (HTO), anionty ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) a slabě sorbující prvky ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ), zatímco je vydáno méně studií pro mírně sorbující prvky (Cs) a ještě méně studií pro silně sorbující prvky jako je Eu (García-Gutiérrez et al., 2011). Každá ze zkoumaných látek má své výhody i nevýhody. Neutrální specie, jako HTO, neinteragují s pevnou látkou a využívají veškerou pórovitost pro difúzní transport. Anionty jsou v bariérách jílového typu ovlivněny tzv. aniontovou exkluzí, v jejímž důsledku se snižuje efektivní porozita a difúze kationtů je ovlivněna sorpcí (García-Gutiérrez et al., 2011), řízenou většinou iontovou výměnou. Již zmíněné silně sorbující prvky se sorbují na komponenty difúzní cely a pro typ průnikové difúze (TD) to může významně ovlivnit výsledky měření či odhad hodnot difúzních koeficientů, a proto je typ silně sorbujících prvků považován za nevhodný pro tento typ difúzí. Z tohoto důvodu je pro silně sorbující prvky vhodné použít typ difúze s plošným zdrojem (PS), aby se tak co nejvíce zamezilo kontaktu radionuklidu s materiálem komponent aparatury (García-Gutiérrez et al., 2011).

Princip průnikového difúzního experimentu spočívá ve sledování difúze látky ze vstupního rezervoáru neboli startu, do výstupního rezervoáru neboli cíle, ve kterém je na počátku experimentu nižší koncentrace než ve vstupním rezervoáru. Tyto experimenty poskytují obsáhlejší množství dat získaných z celého měření, díky sledování průniku aktivity ze vstupního do výstupního rezervoáru, včetně získání informace o rozdělení aktivity ve sledované vrstvě po skončení experimentu. Časová náročnost experimentu při snaze splnit požadavek na uvedení experimentu do ustáleného stavu, kdy je tok vrstvou konstantní, a kontinuální měření odběrů je nevýhodou v praktickém užití.

Konstrukce vypadá, při realizaci v laboratořích ÚJV a FJFI podle (Gondolli a Večerník, 2014) a (Baborová et al., 2021) následovně. Mezi dva rezervoáry je našroubována složená konstrukce, která se skládá z dvou kovových okruží, samotné cely, plastového černého filtru, kovového filtru a umělohmotného filtru spolu s těsnícím materiálem. V cele je nalisován vzorek bariérového materiálu. Vstupní rezervoár obsahuje požadovanou specii. Pozorován je průnik specie do druhého rezervoáru a je sledován i pokles koncentrace specie v prvním rezervoáru, kam byl původně sledovaný kontaminant vložen. Daný vzorek pevného materiálu slouží jako bariéra mezi oběma rezervoáry. Pravidelnými odběry je zaznamenáván pokles aktivity, respektive koncentrace v roztoku na vstupní straně difúzní aparatury a nárůst koncentrace na výstupní straně. Při této metodě musí specie difundovat i skrz filtry neboli v sestavě roztok-filtr-vzorek-filtr-roztok. Toto uspořádání je nastíněno na Obrázku 1.



Obrázek 3 Znárodnění difúzní aparatury pro metodiku průnikových difúzních experimentů (vlevo) převzato z (Gondolli a Večerník, 2014).

Na Obrázku 1 je vidět schéma složené difúzní aparatury, kde v první nádrži je roztok kontaminován radionuklidem, v druhé nádrži je čistý roztok. Nádrže jsou odděleny příslušnými filtry a zkoumaným bariérovým materiálem. Průnikové difúzní experimenty jsou nejčastěji používanou metodu vůbec a v této práci se jí budu primárně zabývat.

Podle (Červinka et al., 2015) existují obecně čtyři typy TD experimentů v závislosti na tom, v kterém rezervoáru se udržuje koncentrace studované složky konstantní C nebo proměnlivá V a značí se zkratkou CC, CV, VC, VV.

Průnikové difúzní experimenty (TD) se ukázaly jako vynikající metoda pro stanovení difúzních koeficientů za jednoduchých experimentálních podmínek pro mírně sorbující látky (García-Gutiérrez et al., 2011).

## 2. Difúzní experimenty s plošným zdrojem (PS, planar source)

Tyto experimenty v porovnání s TD experimenty benefitují na své malé časové náročnosti. Princip spočívá v umístění plošného zdroje na povrch nasyceného vzorku. Pod pojmem plošný zdroj si můžeme představit studovanou specii napipetovanou na povrch nasyceného vzorku nebo ve formě filtračního papíru nasyceného studovanou specií. Tyto experimenty lze vykonat ve dvou uspořádáních, a to symetrickém označovaném jako sPS (symmetrical) a asymetrickém (asymmetrical), který je označován jako aPS. V případě symetrického uspořádání se jedná o umístění plošného zdroje mezi dva identické nasycené vzorky. V druhém případě se jedná o zkoumání pouze na jednom vzorku, kde po přidání studované specie neboli plošného zdroje se uzavře difúzní cela (Červinka et al., 2015). Analytickým vyhodnocováním obou PS experimentů pomocí migrační rovnice je možné zjistit požadované difúzní koeficienty.

V případě difúzních experimentů s plošným zdrojem s použitím filtračního papírku je jeho hlavním účinkem schopnost rovnoměrného rozložení koncentrace oproti přímé aplikaci na samotný vzorek pevného materiálu. Jeho efektivnost se však podle (García-Gutiérrez et al., 2011) ukázala jako málo relevantní. Metoda s planárním zdrojem je tak jednoduchým a užitečným nástrojem pro zkoumání difúze silně sorbujících prvků (a tedy sorpce).

PS metoda je vhodná pro stanovení  $D_a$  koeficientu a i v případě silně sorbujících prvků umožňuje analýzu menší hloubky difúze a vyhýbá se kontaktu stopového radionuklidu s komponenty difúzní cely (Kasar et al., 2016). Nevýhodou této metody je ovšem skutečnost, že umožňuje stanovit jenom jeden z parametrů potřebných pro modelování difúzního transportu, konkrétně zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$ . Pro stanovení či odhad hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  je třeba využít výsledky doplňujících experimentů (Baborová et al., 2021).

### 2.6.1 Vyhodnocování difúzních experimentů

Difúzní experimenty mohou být vyhodnocovány analyticky nebo numericky. Rozdílnost v porovnání těchto dvou základních možných způsobů vyhodnocení difúzních experimentů spočívá v tom, že numerické vyhodnocení, které je v laboratoři FJFI realizováno pomocí programu GoldSim, dokáže zohlednit i difúzní odpor oddělovacích filtrů, duální charakter difúze kationů, případně také transport přes dvě rozdílně charakterizované homogenní vrstvy (Hofmanová et al., 2020). Doplnkově může být využit i prostředí Excel, pro výpočty vycházející z analytických řešení difúzní rovnice s jednoduchými počátečními a okrajovými podmínkami.

Existují následující kategorie pro stanovení difúzních koeficientů v porézní homogenní vrstvě.

### 1. Analytické vyhodnocování experimentů s obecnými okrajovými podmínkami

Pro ustálený stav TD experimentu v reálné difúzní cele, který je dán shodou difúzních toků přes rozhraní roztok-filtr-vzorek-filtr-roztok, kdy ze vstupního rezervoáru látkový tok difunduje přes vrstvu filtru vyplněného pevnou látkou simulující bariéru úložišť do druhého rezervoáru, byla odvozena analytická metoda, která využívá pro vyhodnocení tři přímkové závislosti tzv. metoda (tří) přímek (Červinka et al., 2015). Metoda eliminuje vliv přítomnosti filtrů.

### 2. Využití metody time-lag

Metoda time-lag je jednoduchý analytický způsob vyhodnocování průnikových difúzních experimentů, které jsou vedeny za ideálních okrajových podmínek (je možno oprávněně očekávat, že koncentrace v obou pracovních rezervoárech zůstávají po celou dobu experimentu konstantní). Tato metoda umožní zdárně a jednoduše určit pro ustálený stav oba potřebné parametry pro popis difúzního transportu, tedy efektivní difúzní koeficient  $D_e$  a zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$ .

$$D_e = \frac{JL}{SC_0} \quad (12)$$

$$D_a = \frac{L^2}{6t_L} \quad (13)$$

kde značí:

$J$  ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ ) tok sledované látky porézní vrstvou, který se určuje ze směrnice asymptoty k časovému průběhu nahromaděného množství složky ve výstupním rezervoáru,

$L$  (m) šířku vzorku,

$S$  ( $\text{m}^2$ ) plochu kolmou ke směru difúzního toku

$C_0$  ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) konstantní koncentrace ve vstupním rezervoáru

$t_L$  (s) úsek na časové ose vyhodnocované závislosti definovaný průsečíkem časové osy s asymptotou závislosti nahromaděné aktivity na čase.

Vztahy (11) a (12) je možno použít tehdy, kdy  $C_0$  je konstantní a na výstupu je koncentrace nulová, tedy pro případ ideálních počátečních a okrajových podmínek.

V tomto případě je pro přechodový (neustálený) stav možné vyhodnotit TD experiment pomocí analytického řešení difúzní rovnice (6) odvozené pro zmíněné podmínky.

### 3. Analytické metody vyhodnocování TD experimentů s neideálními počátečními a okrajovými podmínkami

Pro neideální podmínky, při nichž se koncentrace v pracovních rezervoárech může v průběhu experimentu měnit, je třeba buď čekat do ustálení stacionárního stavu, kdy se následně použije metoda přímek, nebo se použije model připravený v programovém prostředí GoldSim (Červinka et al., 2015).

#### 4. Vyhodnocení difúzních experimentů s plošným zdrojem

Jak již bylo zmíněno dříve, tak difúzní experimenty s plošným zdrojem se dají provést ve dvou uspořádáních, v symetrickém (sPS) a asymetrickém (aPS) a při jejich vyhodnocování bude pro obojí platit stejná následující počáteční podmínka:

$$C(x, 0) = M \cdot \delta(x) \quad (14)$$

Kde  $M$  (mol) je látkové množství studované specie a  $\delta(x)$  je Diracův jednotkový impuls. Diracovu deltu funkci je možné použít proto, že tato metoda využívá toho, že počáteční šířka studovaného roztoku je velmi malá (Baborová et al., 2021).

Pro obě uspořádání sPS, aPS difúzních experimentů s plošným zdrojem se však okrajové podmínky pro vyhodnocování liší. Pro uspořádání sPS je na vzorek o nekonečné délce neobsahující studovanou specii analytické řešení následovné:

$$C(x, t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi D_a t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad (15)$$

Kde  $S$  (m<sup>2</sup>) je plocha vzorku,  $t$  (s) je čas trvání měření,  $x$  (m) je vzdálenost od pozice plošného zdroje a  $D_a$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) je zdánlivý difúzní koeficient. Pro experiment aPS, kdy  $x \geq 0$ , je koncentrace pro danou hodnotu  $x$  dvojnásobná v porovnání se vztahem (14) (Červinka et al., 2015).

Zlogaritmováním obou stran rovnice (14) dostaneme lineární tvar, pomocí něhož lze lineární regresí určit hodnotu zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ .

#### 2.6.2 Přehled metodik vedení a vyhodnocení v rámci českého programu

V rámci českého programu přípravy ukládání vyhořelého jaderného paliva do hlubinného úložiště byly také výzkumnou skupinou, zabývající se migrací radionuklidů a toxických látek v životním prostředí, difúzní experimenty studovány na KJCH FJFI. Podle výzkumné zprávy (Červinka et al., 2015) a bakalářských prací pořizovaných na katedře jaderné chemie (Jindrová, 2010) (Kočan, 2019.), byly v prvním případě použity průnikové difúzní experimenty a v druhém difúzní experimenty s plošným zdrojem. Ve všech výše zmíněných prací byl blíže zkoumán materiál bentonit. Difúzní experimenty probíhající heterogenní bariérou složené z cementové fáze a bentonitu (bentonit BaM-cement) byly zkoumány v bakalářské práci (Patočka, 2017).

Podle (Červinka et al., 2015) byly významné metodiky vedení TD experimentů v uspořádání TD-VV-PRO – PRO označuje, že při vyhodnocování byl brán v úvahu koncentrační profil ve vrstvě po skončení experimentu. Pro toto uspořádání bylo pro modelování a vyhodnocení použito modelu DifNelin1 z programového prostředí GoldSim. Tento modul byl vyvinut na Katedře jaderné chemie FJFI (KJCH) ve spolupráci s Ústavem jaderného výzkumu v Řeži (ÚJV). Umožňuje modelovat průnikový experiment jak s konstantní koncentrací ve vstupním rezervoáru, tak i ten, při němž se koncentrace na vstupu snižuje, v důsledku difúzního toku přes porézní

materiál a uvažuje i přítomnost oddělovacích filtrů. Způsob popisu difúzního experimentu v programu GoldSim je založen na principu znalosti analytického řešení difúzní rovnice v každé v parciální části, na které se popisovaná porézní vrstva myšlenkově rozdělí.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité pomůcky a přístroje

- Příprava cel  
Analytické váhy AE200, laboratorní hydraulický lis BSL 2, cement označený CEM1
- Sycení  
vakuová sušárna Vacucell 22 -komfort
- Začátek difúzního experimentu  
automatická pipeta s nastavitelným objemem Labopette, laboratorní třepačka
- Odběr vzorku řezáním  
extraktor
- Měření  
Anorganický scintilační studňový detektor NaI:Tl (TESLA, typ NKG 314), systém HPLC
- Sušení vzorků  
Sušárna STZ 15 FALC, exsikátor, laboratorní analytické váhy SA 210D

### 3.2 Použité chemikálie

Portlanditová voda (saturovaný  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pro cementy) o koncentraci  $2 \cdot 10^{-2}$  M, EDTA polyaminokarboxylová kyselina o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5}$  M, kyselina ftalová o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5}$  M, kyselina adipová o koncentraci  $5 \cdot 10^{-5}$  M,  $^{152}\text{Eu}$  v 0,1 M kyselině chlorovodíkové, destilovaná voda, 35% kyselina chlorovodíková na přípravu desorpční kyseliny



## 3.3 Průnikové difúzní experimenty

### 3.3.1 Metodika – TD experimenty

Nejprve je sestavena část konstrukce difúzní cely z komponent, které jsou uvedeny na obrázku 4.



*Obrázek 4 Komponenty difúzní cely. V horní řadě zleva doprava se nachází ocelové mezikruží, cela, nerezová membrána. V dolní řadě zleva doprava se nachází černý plastový filtr, tenká černá gumička, silná černá gumička, korozivzdorná kovová tkanina.*

Na černý plastový filtr je vkládána nerezová membrána pokrytá korozivzdornou kovovou tkaninou upevněné tenkou černou gumičkou. Vytvořený filtr je umístěn do kovového mezikruží, do kterého je ještě umístěna silná černá gumička. Takto nachystané předpřipravené konstrukce jsou označeny jako start a cíl. Následně proběhne příprava pevného vzorku na jemný prášek vhodný k lisování. Takto připravený vzorek je navážen na určené množství. Pomocí laboratorního hydraulického lisu je požadované množství naváženého pevného vzorku nalisováno do difúzní cely. K úkonu je zapotřebí použití speciálních komponent pro přípravu lisování cementu viz. Obrázek 5.



Obrázek 5 Speciální komponenty pro přípravu lisování cementu na hydraulickém laboratorním lisu.

Po nalisování vzorku do cely jsou popsané komponenty start a cíl spojeny šrouby. Přípravené části difúzních cel jsou takto připraveny na sycení roztokem. Před sycením jsou rezervoáry také popsány start a cíl. Roztok k sycení je nalit do rezervoáru, na který je následně našroubována připravená a označená část cely. Takto zhotovená polovina difúzní cely je vložena do vakuové sušárny Vacucell, která je podle návodu odvzdušněna a zapnuta. Po stanovenou dobu probíhá sycení vzorku pevného materiálu. V průběhu jsou cely ve vakuové sušárně otočeny, aby bylo docíleno dostatečného nasycení z obou stran. Potom se vstupní rezervoár o dané velikosti naplní požadovaným množstvím nasyceného roztoku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , radionuklidu a případně přidanou organickou látkou. Cílový rezervoár je naplněn pouze portlanditovou vodou.

Probíhají pravidelné odběry z rezervoárů, které se změní na příslušném detektoru a poté jsou vráceny zpět, aby se dodržel objem v rezervoárech.

Pokud je přidána do rezervoáru organická látka, tak je odebírána v pravidelných časových intervalech a malém množství, aby byla poté změřena pomocí instrumentálních metod. Tento objem již není vrácen zpět do rezervoáru a je třeba počítat s jeho úbytkem.

Po uplynutí doby trvání experimentu jsou odběry zastaveny a zkompletovaná cely je rozebrána. Je připraven řezák s příslušnými komponenty. Ocelové okružní s popsanou stranou cíl je z cely s nalisovaným vzorkem odejmuto a tímto směrem našroubováno do řezáku. Popsaná strana start je poté z vnější části řezáku odšroubována. Pevně nalisovaný vzorek je z cely postupně vytlačován tlakem a řezán na tenké plátky.

Tyto tenké plátky jsou odebírány do předem zvážených ampulí, které jsou poté znovu zváženy na analytických vahách. Do ampulí se vzorkem musí být přidáno stejné množství destilované vody, které bylo odebíráno při pravidelných odběrech, aby byla zachována geometrie měření. Takto připravené vzorky jsou opět změřeny na příslušném detektoru.

Vzorky jsou dány do sušárny a jsou ponechány k vysušení. Vysušené vzorky jsou znovu zváženy na analytických vahách.

### 3.3.2 Popis TD experimentu

Celkem byly provedeny čtyři průnikové difúzní experimenty (TD) viz. Tabulka 2. Experiment trval 37 dní pro difúzní experimenty bez přidané organické látky a s kyselinou polyaminokarboxylovou (EDTA). Experimenty s kyselinou ftalovou a kyselinou adipovou trvaly 35 dní. Postup přípravy, až na potřebné modifikace, probíhal podle ustálené metodiky laboratoře popsané v předchozích odstavcích.

Byla sestavena cela a proběhla příprava hydratovaného cementového kamene s označením CEM I, který byl dodán ve velkých kusech, které bylo zapotřebí nejprve nadrtit na jemný prášek za pomoci tloučku, třecí misky a analytického síta na prosívání pevného vzorku. Takto připravený cement byl navážen na určené množství 4,46 g a nalisován do cely, kde byl později nasycen roztokem hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o koncentraci  $2 \cdot 10^{-2}$  M. Množství cementu bylo stanoveno na základě výpočtu:

$$m = V \cdot \rho_v \cdot x = 3,53 \cdot 1,15 \cdot 1,05 = 4,28 \text{ g} \quad (15)$$

kde značí:

$V$  objem cely [ $\text{cm}^3$ ], jejíž výška byla  $a = 5$  mm a šířka  $b = 30$  mm

$\rho_v$  objemová hmotnost [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$x$  vlhkost cementu CEM I [%] (stanovená vlhkost sušárny 5 %)

Objem cely byl vypočten na základě vzorce:

$$V = \pi \cdot \left(\frac{b}{2}\right)^2 \cdot a = \pi \cdot \left(\frac{30}{2}\right)^2 \cdot 5 = 3534,29 \text{ mm}^3 \quad (16)$$

$$\frac{3534,29}{1000} = 3,53 \text{ cm}^3$$

Pro navážku byla zvolena větší hmotnost 4,46 g z důvodu ztrát při lisování cementu do cely.

*Tabulka 2 Navážky cementu CEM I do cel: cela E – přidaná EDTA, cela X – bez přidané organiky, cela A – přidaná kyselina adipová, cela F – přidaná kyselina ftalová.*

*Navážka [g] – zvolená hmotnost na základě výpočtu a úvah o ztrátách, ztráty [g] – ztráty způsobené manipulací při plnění cel u hydraulického lisu, m [g] – skutečná hmotnost cementu nalisovaného do cel*

Cela	Navážka [g]	Ztráty [g]	m [g]
E	4,464	0,0979	4,3661
X	4,4686	0,0495	4,4191
A	4,4647	0,212	4,2527
F	4,4617	0,0977	4,364

Poté byl startovní rezervoár zkompletované cely s označením „E“ naplněn 161,5 ml hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1,63 ml dané organické látky EDTA (při dalších pokusech byly použity kyselina adipová, kyselina ftalová) a 272  $\mu\text{l}$  Eu v 0,1 M kyselině chlorovodíkové. Cílový rezervoár cely „E“ byl naplněn pouze 160 ml hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . V případě difúzní cely bez přidané organické látky, označené „X“, bylo do startovního rezervoáru přidáno 162 ml hydroxidu vápenatého  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 272  $\mu\text{l}$  Eu v 0,1 M kyselině chlorovodíkové. Obsah cílového rezervoáru byl ve všech případech stejný.

Byl proveden první odběr a provedeno měření počáteční aktivity považované jako standard pro porovnání následujících měření. Takto připravená difúzní cela, viz Obrázek 3, byla ponechána ve vodorovné poloze na laboratorní třepačce do dalšího odběru.



*Obrázek 6 Zkompletovaná difúzní cela označená S.X – start bez přidání organické látky, C.X – cíl bez přidání organické látky. Rezervoáry jsou o objemu 160 ml.*

Odběry probíhaly dvakrát týdně. Byly odebírány 2 ml z každého rezervoáru, které byly vždy po změření vráceny zpět. Měření poklesu či nárůstu aktivity v jednotlivých rezervoárech byly stanoveny v anorganickém scintilátoru NaI:Ti (TESLA, typ NKG 314), který změřil  $\gamma$  záření daného vzorku odebraného v plastové ampulce. Toto měření trvalo vždy po dobu 100 s a opakovalo se třikrát. Všechny tři hodnoty byly pro další počítání zprůměrovány.

Při odběrech byl také odebírán z každého rezervoáru 0,5 ml na měření přidané organické látky v roztoku. Tyto organické látky byly změřeny metodou HPLC, aby bylo možné porovnat průnik a vliv konkrétních přidaných látek na působení cementové bariéry. High Performance Liquid Chromatography, neboli zkráceně HPLC, je v překladu vysokoúčinná kapalinová chromatografie, která poskytla kvalitativní i kvantitativní data o odebraném vzorku.

Po ukončení experimentu byl cement z cely nařezán do plastových ampulí. Tyto ampulky byly předem zváženy a očíslovány. Všechny vzorky byly zváženy na analytických vahách. Následně bylo do každé vialky se vzorkem automatickou

pipetou přidáno množství 2 ml destilované vody, aby byla dodržena geometrie měření ve studňovém scintilačním detektoru NaI:Tl, který detekuje záření  $\gamma$  emitované ze vzorků. Také tyto vzorky byly měřeny po dobu 100 s a každé měření bylo opakováno třikrát. Změřené vzorky byly umístěny do sušárny a byly ponechány k úplnému vysušení. Finálním krokem bylo zvážení jednotlivých vysušených vzorků.

### 3.3.3 Modifikace postupu

Vzorek cementu byl původně plánován odebírat pomocí řezáku, avšak bohužel nastala komplikace, která tento způsob odběru znemožnila. Hydratovaný cement nebylo možné nařezat na jednotlivé plátky tak, aby bylo docíleno stejné tloušťky jednotlivých řezů. Bylo tedy zapotřebí cement seškrabávat skalpelem, kdy bylo snahou zajistit rovnoměrný stěr po celé ploše

Zároveň bylo také potřebné zjistit, kolik daného radionuklidu europia  $^{152}\text{Eu}$  bylo sorbováno na stěny či přítomné komponenty zkomplementované cely. Byla připravena 1 M desorpční kyselina chlorovodíková HCl k použití. Rozebrané části cel byly jednotlivě nechány po dobu 21 dní v plastových kádinkách s dostatečným množstvím kyseliny pro desorpci.

### 3.3.4 Výsledky TD experimentu

Byly pravidelně dvakrát v týdnu odebírány vzorky z jednotlivých rezervoárů difúzních experimentů a měřila se tak jejich aktivita v jednotkách cp/100s na studňovém detektoru NaI:Tl. Vstupní koncentrace Eu ve startovních rezervoárech byla vypočtena následovně:

$$A = A_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T}t} \quad (17)$$

kde značí:

$A$  vstupní aktivita Eu [Bq]

$A_0$  vztažná aktivita standardu [Bq]

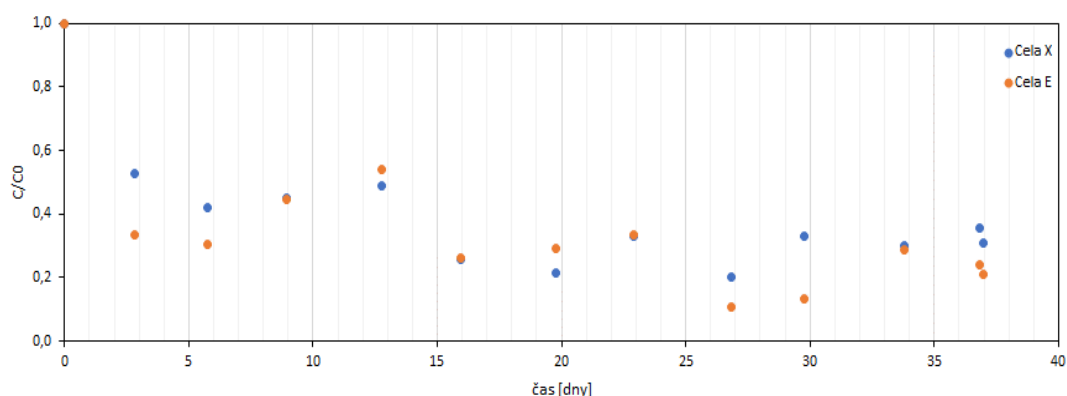
$T$  poločas přeměny [s]

$t$  pozorovací doba [s]

$$A = 108500 \cdot e^{-\frac{0,6931}{426272112} \cdot 100483200} = 92,14 \text{ kBq} \quad (18)$$

Referenční datum vztažného vzorku bylo 5.2.2018 a den měření 13.4.2021. Koncentrace  $^{152}\text{Eu}$  ve startovních rezervoárech byla vypočtena jako  $3 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$  když bylo použito 272  $\mu\text{l}$   $^{152}\text{Eu}$  s koncentrací  $1,75 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  na 163 ml.

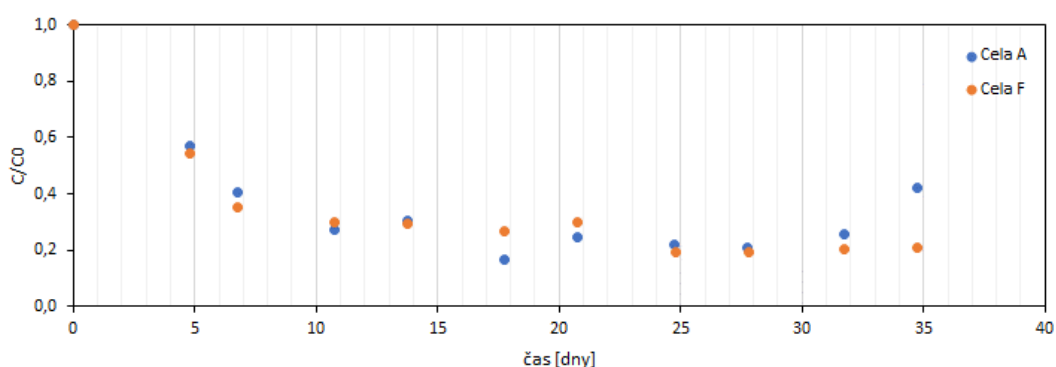
Výsledky byly následně vyneseny do grafů.



Obrázek 7 Pokles koncentrace/aktivity ve vstupním rezervoáru nasazených cel. Cella X značí experiment bez přidané organické látky. Cella s EDTA značí experiment s přidanou organickou látkou EDTA.

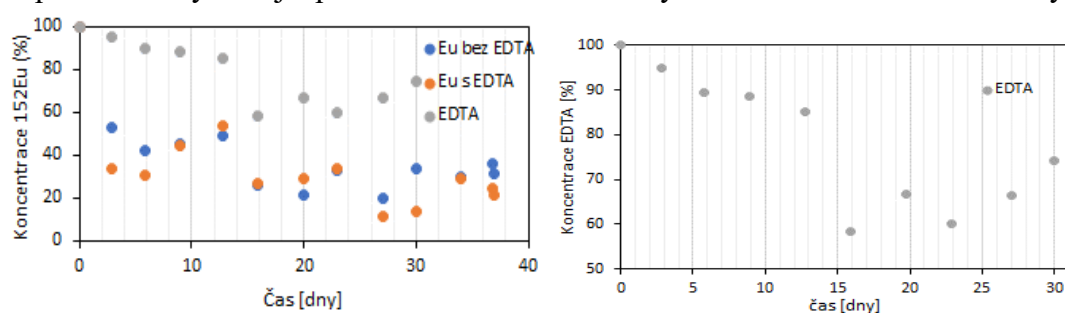
Z Obrázku 7 je vidět porovnání chování europia v průběhu třiceti sedmi dní v difúzní cele s přidanou organickou látkou EDTA a bez přidané organické látky. Trend naznačuje spíše nepředvídatelný charakter průběhu experimentu, ale i přesto s náznakem poklesu celkové koncentrace/aktivity ve vstupním rezervoáru. Do cílového rezervoáru žádná látka neprošla, a tudíž nedošlo ani k očekávané změně tamní koncentrace/aktivity.

Pro cely E a X byly též provedeny sorpční experimenty, aby se mohla na závěr provést celková látková bilance. Po ukončení difúzních experimentů byly jednotlivé komponenty rozložené difúzní cely desorbovány 1 M kyselinou chlorovodíkovou a ponechány ve výluhu po dobu téměř 3 týdnů. Poté byly udělány odběry z výluhů o objemu 2 ml, aby se dodržela stejná geometrie měření ze všech provedených experimentů. Odběry se proměřily vždy třikrát po dobu 100 s na studňovém scintilačním detektoru NaI:Tl. Všechny tři hodnoty byly vždy zprůměrovány, čímž se alespoň dodržela statistická významnost.



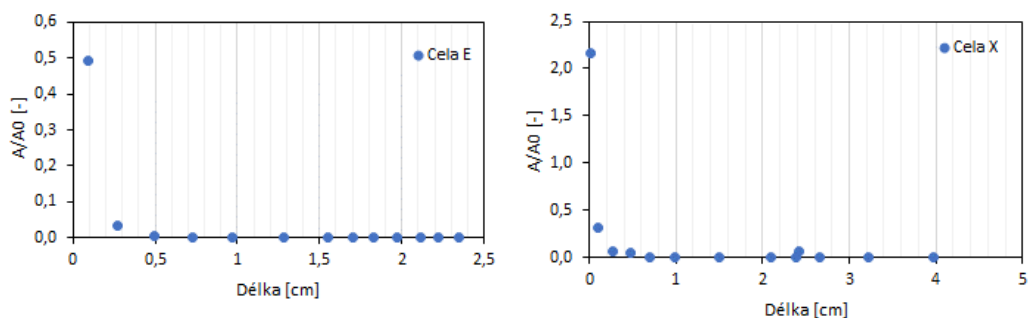
Obrázek 8 Pokles koncentrace/aktivity ve vstupním rezervoáru nasazených cel. Cella A značí experiment s přidanou organickou látkou kyselinou adipovou. Cella F značí experiment s přidanou organickou látkou kyselinou ftalovou.

Na Obrázku č. 8 jsou znázorněny zbylé dva průnikové difúzní experimenty (TD). Oba experimenty jsou s přidanými organickými látkami, které opět simultánně probíhaly třicet pět dní. Simultánní průběh vždy u dvou probíhajících reakcí zajistil stejné podmínky experimentů. Organické látky, kyselina ftalová a kyselina adipová, které byly aplikovány v celách A a F, se od sebe liší převážně rozdílem přítomnosti aromatického kruhu na kyselině ftalové. Shodují se ale v tom, že obě jsou dikarboxylové kyseliny. Průběh experimentu u cel A a F postupoval překvapivě pravidelněji nežli v případě cel E a X. Hodnoty poklesu koncentrace/ aktivity jsou si také více podobné než v případě cel E a X. Nejvíce předvídatelný průběh má cela pokles aktivity v cele F, pravděpodobně kvůli přítomnosti aromatického kruhu kyseliny ftalové. Areny jsou známy stálostí benzenového kruhu, na druhou stranu mají ale vyšší reaktivnost skupin, které se na kruh vážou. Tato vlastnost by mohla odpovídat za výraznější pokles koncentrace/ aktivity ve startovním rezervoáru cely F.



Obrázek 9 Vlevo: Pokles koncentrace/aktivity ve vstupním rezervoáru nasazených cel v porovnání s koncentrací naměřené organické látky EDTA na HPLC. Vpravo: Koncentrace organická látka EDTA ve vstupním rezervoáru změřená instrumentální metodou HPLC.

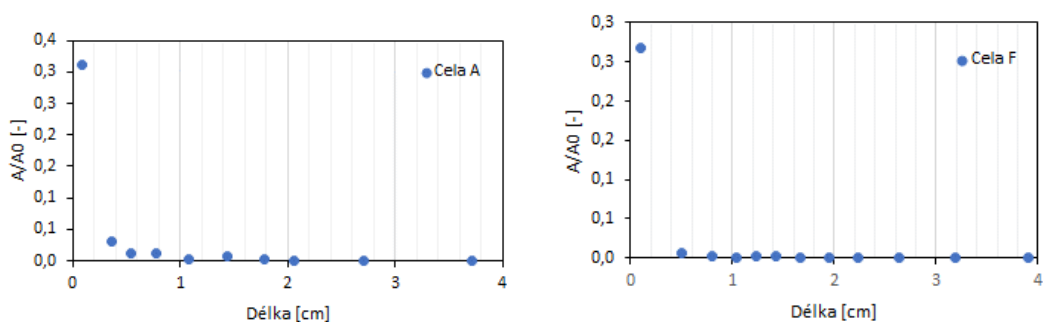
Na Obrázku 9 je znázorněn průběh koncentrace EDTA ve startovním rezervoáru cely E společně s porovnáním samotných průběhů cel E a X. EDTA byla zvláště pravidelně odebírána a byla stanovována její koncentrace instrumentální metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC), kterou laboratoř KJCH disponuje. V první polovině experimentu došlo k výraznému poklesu koncentrace, která z neznámého důvodu začala ve druhé polovině stoupat. Vzorky z té druhé poloviny byly měřeny s delším časovým odstupem a došlo k elučnímu posunutí časů a přístroj to nedokázal rovnou vyhodnotit na základě starší kalibrace, přesto by tento jev neměl ovlivnit celkové chování. Na výstupu nebylo opět nic detekováno.



Obrázek 10 Vlevo: celková aktivita Eu ve vrstvě cementu po skončení experimentu (vztažná aktivita  $A_0$  odpovídá počáteční aktivitě Eu ve vstupním rezervoáru cely E, kde byla přidána organická látka EDTA). Vpravo: celková aktivita Eu ve vrstvě cementu po skončení

experimentu (vztažná aktivita  $A_0$  odpovídá počáteční aktivitě  $E_u$  ve vstupním rezervoáru cely  $X$ , kde nebyla přidána organická látka).

Výsledky z řezání cementu jsou zaznamenány na Obrázcích 10 a 11. Ve všech případech nastává značný pokles aktivity do vzdálenosti 0,5 cm a poté jsou hodnoty skoro nulové. I z těchto hodnot dostaneme potvrzení nulového průniku látek skrze cementovou bariéru. V případě řezu cementu z cely označené E došlo k brzkému prasknutí tablety, což znemožnilo další rovnoměrný stěr po celé její ploše.



Obrázek 11 Vlevo: celková aktivita  $E_u$  ve vrstvě cementu po skončení experimentu (vztažná aktivita  $A_0$  odpovídá počáteční aktivitě  $E_u$  ve vstupním rezervoáru cely  $A$ , kde byla přidána organická látka kyselina adipová). Vpravo: celková aktivita  $E_u$  ve vrstvě cementu po skončení experimentu (vztažná aktivita  $A_0$  odpovídá počáteční aktivitě  $E_u$  ve vstupním rezervoáru cely  $F$ , kde byla přidána organická látka kyselina ftalová).



## 3.4 Difúzní experimenty s plošným zdrojem

### 3.4.1 Metodika – PS experimenty

U experimentů s plošným zdrojem (PS) je postupováno stejně jako v případě metodiky průnikových difúzních experimentů (TD), popsaných v předchozích odstavcích, až do bodu sycení cel s pevným vzorkem ve vakuové sušárně. Poté se postup práce liší, protože na celách již nejsou ponechány rezervoáry s kapalinou. Pouze na samotnou celu s implementovaným pevným vzorkem je nanesen daný objem radionuklidu automatickou pipetou a přes vzorek pevného materiálu je přetažena plastová fólie pro zabránění difúze mimo sledovanou vrstvu.

### 3.4.2 Popis PS experimentu

Nejprve byla sestavena cela stejným postupem jako je popsáno v odstavcích viz. Metodika-TD experimenty. Bylo postupováno stejně až do momentu sycení cel ve vakuové sušárně Vacucell.

Byly provedeny celkově dva experimenty s plošným zdrojem. Jeden z experimentů byl nasazen s filtračním papírem a druhý byl nasazen bez filtračního papíru. Tento postup byl zvolen, aby se porovnal účinnost filtračního papírku, na který bylo v tom jednom případě europium  $^{152}\text{Eu}$  nanášeno oproti druhému případu bez papírku, kam se nanášelo europium  $^{152}\text{Eu}$  přímo na vzorek cementu. Zároveň by se tak posoudilo, zda filtrační papír použít či nepoužít i pro případné další experimenty. Byl stanoven objem 0,075 ml Eu v 0,1 M kyselině chlorovodíkové, který byl aplikován v jednom případě na filtrační papírek a v druhém na cement.



*Obrázek 12 Difúzní experiment s plošným zdrojem (PS)*

Obě cely byly obaleny plastickou fólií, aby se tak zabránilo případné difúzi radionuklidu z aparatury. Experiment trval 7 dní. Poté byly jednotlivé cely rozebrány a našroubovány cílovou stranou do řezáku, z kterého se následně měl vytlačit cement a nařezat na plátky. I v tomto případě musela proběhnout modifikace postup, kdy bylo zapotřebí seškrábat vzorky z cementové tablety stejně jako je tomu popsáno v odstavci Modifikace postupu. Povedlo se tak odebrat pouhých 9 vzorků dokud

nedošlo k úplnému prasknutí a rozlomení tablety. Vzorky byly zváženy v plastových ampulích na analytických vahách a bylo k nim přidáno 2 ml destilované vody.

Poté byly všechny vzorky změřeny třikrát po dobu 100 s na studňovém scintilačním detektoru NaI:Tl a následně byly vzorky vloženy do sušárny, kde byly týden do jejich úplného vysušení. Na konec byly vysušené vzorky zváženy a tím byl ukončen experiment.

Tyto pokusy disponují svoji poměrně časovou nenáročností a jednoduchostí provedení. Byly v ně tedy vkládány naděje na roli stěžejního experimentu. Tyto experimenty byly naplánovány a provedeny, jejich přínos k diskuzi chování Eu byl však malý, což bude uvedeno ve výsledkové části

V následující tabulce 2 jsou pro přehlednost shrnuty veškeré provedené difúzní experimenty, kterým byl přiřazen jejich kód, typ difúze a jejich vstupní parametry. Pro všechny byl použit stejný druh cementu CEM I a portlandská voda.

*Tabulka 3 Vstupní parametry provedených difúzních experimentů. Typ experimentu TD- průnikové difúzní experimenty, PS – difúzní experimenty s plošným zdrojem*

Kód experimentu	TD-E	TD-X	TD-A	TD-F	PS-1	PS-2
Vzorek	CEM I	CEM I	CEM I	CEM I	CEM I	CEM I
Typ experimentu	TD	TD	TD	TD	PS	PS
V Eu [ $\mu$ l]	272	272	272	272	75	75
A (Eu) [kBq/ 1ml]	1 700	1 700	1 700	1 700	1 700	1 700
Koncentrace Eu vztážená k aktivitě na 1 ml [M]	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$
Přidaná látka	EDTA	X	Kyselina adipová	Kyselina ftalová	Filtrační papírek	X
Objem přidané látky [ml]	1,63	1,63	1,63	1,63	X	X
Koncentrace přidané látky [M]	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	X	X

### 3.4.3 Výsledky PS experimentu

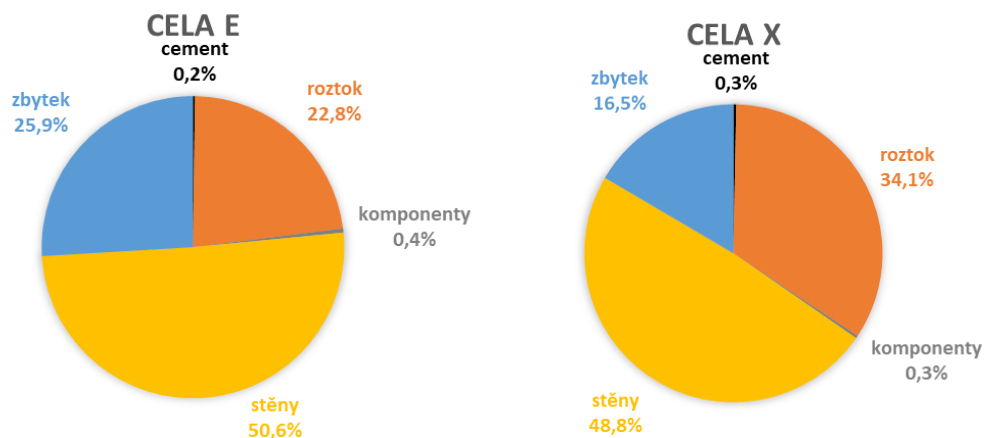
Tabulka 4 Výsledky z dvou provedených difúzních experimentů s plošným zdrojem (PS). Čísla ampulí 1-3 patří PS experimentu bez filtračního papírku. Čísla ampulí 15-20 patří PS experimentu s filtračním papírkem. Značení  $m_0$  je hmotnost prázdné ampule,  $m_2$  vysušený řez v ampuli, A-pozadí značí pozadí odečtené od průměrné aktivity vzorku,  $A/A_0$  značí průměrnou aktivitu vzorku vztahenou k aktivitě standardu (aktivity změřené třikrát na studňovém detektoru NaI:Tl),  $n$  [g] značí úbytek z celkové navážky cementu CEM I 4,46 g,  $m$  [g] hmotnost odřezaného úbytku,  $O$  [cm] značí přepočtené délkové souřadnice,  $A/m$  značí aktivitu vztahenou k hmotnosti,  $P$  [cm] značí finální délkové souřadnice s korekcí.

Ampulky	$m_2-m_0$	A-pozadí	$A/A_0$	$n$ [g]	$m$ [g]	$O$ [cm]	$A/m$	$P$ [cm]
1	0,3427	1039992	0,2414	4,1173	0,3427	0,1921	0,7045	0,0960
2	0,1638	1432147	0,3325	3,9535	0,5065	0,4760	2,0299	0,3341
3	0,0982	30071	0,0070	3,8553	0,6047	0,6229	0,0711	0,5494
15	0,0432	3698698	0,8587	3,8121	0,6479	0,7021	19,8774	0,6625
16	0,0631	40957	0,0095	3,7490	0,7110	0,7617	0,1507	0,7319
17	0,4939	41595	0,0097	3,2551	1,2049	1,0739	0,0196	0,9178
18	0,2701	0	0,0000	2,9850	1,4750	1,5022	0,0000	1,2881
19	0,1153	81263	0,0189	2,8697	1,5903	1,7182	0,1636	1,6102
20	0,1050	0	0,0000	2,7647	1,6953	1,8417	0,0000	1,7800

Z důvodu velké problematičnosti řezání cementu na extraktoru na plátky a přistoupení k nucené modifikaci postupu této metody, byl příspěvek těchto experimentů poměrně malý. Nicméně podle příložené Tabulky 3 je patrný obdobný trend s rapidním poklesem po prvních hodnotách jako v případech provedených průnikových difúzních experimentů (TD), kde jsou na Obrázcích 10 a 11 znázorněny celkové aktivity sledovaného europia po ukončení experimentu. Při těchto experimentech nebyl zkoumán vliv organické látky na transport radionuklidu skrz cementovou bariéru, a i to byl důvod proč již dále v těchto experimentech nepokračovat, protože výsledky z této bakalářské práce jsou poskytnuty do projektu EURAD-CORI, kde se řeší významnost ovlivnění transportu radionuklidů v materiálech bariér úložišť organickými látkami, které tam mohou být přítomny. Experimenty s plošným zdrojem byly v rámci práce úvodní – sloužily hlavně k přípravě metodiky řezání bločku kompaktovaného drceného cementového kamene, na němž zřejmě proběhla dodatečná hydratace. Jejich výsledky je nutno považovat za orientační.

### 3.5 Látková bilance

Celková látková bilance z experimentů s celami X, kde nebyla přidána žádná organická látka (pouze Eu) a s celou E, kde byla spolu s Eu přidána organické chelatační činidlo EDTA. Výsledky těchto bilancí jsou znázorněny na Obrázku 13.



Obrázek 13 Provedené látkové bilance u cely E, kde byla přidána EDTA a u cely X, kde nebyla přidána žádná organická látka

Tyto výsledky byly stanoveny na základě sorpčních experimentů pro tyto dvě cely E, X. Z obrázku je zřejmé, že nejvíce radionuklidu bylo sorbováno na stěny rezervoáru.

Tyto hodnoty činily až kolem 50 %. To potvrdilo fakt, že je europium silně sorbujícím prvkem, který není vhodný pro průnikové difúzní experimenty, protože zpomaluje celý průběh experimentu. Je možné se taktéž domnívat, že nastavená doba experimentů kolem 35 a 37 dní je malá a bylo by zapotřebí delšího časového úseku, nicméně z časové tísně nebylo možné tyto časově náročné experimenty ve finále prodloužit. Zároveň by se dalo usoudit, že přítomnost chelatačního činidla EDTA na transport europia v cele E má za důsledek obecně lehce vyšší sorpci, jak na stěny rezervoáru, tak na jednotlivé komponenty difúzní cely oproti cele X. Je tedy možné, že při vyšší koncentraci EDTA bylo chování nosiče řízeno spíše adsorpcí  $[Eu^{III}\text{-EDTA}]^-$  a došlo k vyšší retardaci děje.

Při desorpci jednotlivých komponent bylo zjištěno, že v případě cely X bylo 75 % aktivity zachyceno na černém plastovém filtru, 13 % na silné černé gumičce používané jako těsnění mezi plastovým filtrem a ocelovým okružím, 10 % na nerezové membráně, která je přímo vkládána na plastový černý filtr a 2 % byla zachycena na korozivzdorné kovové tkanině. Zbytek byl v rámci pozadí. V případě cely E bylo zjištěno, že 50 % bylo zachyceno na černém plastovém filtru, 44 % na nerezové membráně a 7 % na silné černé gumičce. Celkem ale dalo zachycené množství aktivit pouze 0,3 a 0,4 % v případě cely X a E. Je to tedy skoro až zanedbatelné množství oproti startovním rezervoárům.

Velké množství pozůstalé aktivity v rezervoárech po ukončení experimenty poukazuje na možné doporučení ponechat experimenty běžet delší dobu, než jakou probíhaly.

Na cement bylo nasorbováno poměrně stejně malé téměř zanedbatelné množství stejně jako v případě komponent. Přesto je ale vidět menší rozdíl mezi oběma celami a to, že v případě samotného europia bylo na cement zachyceno více aktivity. To se dá opět přisoudit možnosti tvorby komplexů Eu-EDTA, které zabrzdily průběh experimentu v případě cely E.

Zbytkem je myšleno množství aktivity, kde mohlo dojít ke ztrátám. Důvody, proč k tomu mohlo dojít jsou náhodnost radioaktivní přeměny, chyba měření v podobě lidského faktoru, pravidelné odběry 0,5 ml EDTA na kvantitativní vyhodnocení na vysokoúčinné kapalinové chromatografii, což je destruktivní metoda, na které se nám již vzorek nepovede vrátit zpět do rezervoáru, protože je všechn spotřebován na analýzu na této instrumentální metodě. Mohl by být také navržen případně delší čas loužení, nebo jde možná o důsledek nedostatečné dekontaminace komponent, avšak i po vysušení jednotlivých komponent byla kontrolována jejich aktivita ručním detektorem povrchů a jejich hodnoty byly již zanedbatelné vůči hodnotám pozadí laboratoře. Zároveň při sorpčním experimentu, kdy bylo zkoumáno množství zachycené aktivity na stěnách rezervoáru, nebylo možné celu naplnit až po její okraj, zazátkovat víčkem a položit rovnoměrně, protože víčko pro její uzavření chybí. Nedošlo tak pravděpodobně k vyloužení celé části rezervoáru a patrně malý kousek od vstupní části chyběl. Ve ztrátách je však již poměrně patrný rozdíl mezi celami E a X, kdy v cele E došlo k větším ztrátám a zároveň pozůstalo méně aktivity v roztoku. Je tedy možné přisuzovat, v závislosti na zkoumaných rozdílech obou cel, že je důvod přisouzen interakci organické látky s radionuklidem a její vliv na transport.

## 4 Shrnutí a závěry

V této bakalářské práci byl kladen důraz na sumarizaci a seznámení se s metodikami a vyhodnocováním difúzních experimentů vyvinutých v rámci českého programu. Tento bod byl shrnut v druhé polovině literární části. Následně byla zpracována literární rešerše zabývající se interakcí trojmocných aktinoidů a lanthanoidů s bariérovými materiály, které byly popsány v první polovině literární části. V literární části byl dále shrnut vliv organických látek na průběh transportu skrze bariéry.

Byl proveden soubor difúzních experimentů europia s vybranými materiály. Celkem bylo provedeno 6 difúzních experimentů, 4 průnikové (TD) a 2 experimenty s planárním zdrojem (PS). Do všech experimentů bylo přidáno stejné množství europia ( $3 \cdot 10^{-9} \text{ M} \cdot \text{L}^{-1}$  tudíž při TD experimentech byly počáteční koncentrace ve vstupním rezervoáru stopové). Europium bylo přidáno společně s organickou látkou, pouze v jednom případě nebyla organická látka aplikována. Zkoumal se tak vliv organických látek na transport radionuklidu skrz materiálovou bariéru vytvořenou z cementu CEM I. Výsledky obecně ukazují klesající trend koncentrace/aktivity europia ve vstupním rezervoáru. Přes cementovou bariéru, avšak neprošlo znatelné množství europia ani sledované organické látky EDTA.

Pro další zkoumání by bylo zapotřebí udělat tenčí řezy pro prvních 0,5 mm, kde došlo k nejrazantnějšímu poklesu aktivity v profilu vrstvy. Takto lze usoudit kvalitu nepropustnosti cementové bariéry, nicméně bez bližšího výzkumu koncentračního profilu nelze vyvodit jasné závěry. Významný vliv na celý průběh experimentů měla sorpce radionuklidu na součásti difúzní cely. Z provedené celkové látkové bilance je patrné, že sorpce na stěny rezervoárů byla dominantní. Cela s přidanou látkou EDTA vykazovala vyšší hodnoty sorpce, tedy byl potvrzen předpoklad, že přítomnost organických látek ovlivňuje transportní proces europia v cementové bariéře.

Úvodní experimenty zaměřené na difúzi europia bločkem kompaktovaného drceného cementovaného kamene měly význam pro zavedení ověřené metodiky i pro systém Eu/cement, přičemž europium bylo ve stopové koncentraci. Dosažené výsledky mají zatím orientační charakter. Při dalším studiu tohoto typu bude třeba, pro eliminaci sorpce europia na stěny aparatury, provést experimenty s vyšší koncentrací europia.

Tato bakalářská práce byla součástí projektu EURAD-CORI v rámci českého týmu za České vysoké učení technické v Praze.

## 5 Literatura

Baborová, L., Viglašová, E., Vopálka, D. (2021). Comparison of Sr transport in compacted homoionous na and ca bentonite using a planar source method evaluated at ideal and non-ideal boundary condition. *Water*, 13(11), (1-14). <https://doi.org/10.3390/w13111520>.

Brdička R., Dvořák J. *Základy fyzikální chemie: vysokoškolská učebnice. 2.,přepřac. vyd. Praha: Academia, 1977, (1-849)*

Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Ramešová, L., Reimitz, D., Šimúthová, Z., Štamberg, K., Vetešník, A. (2015). Transport radionukli dů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 1. průběžná zpráva. Technická zpráva číslo 51/2016 (1-101).

Dagnelie, R. V. H., Arnoux, P., Radwan, J., Lebeau, D., Nerfie, P., Beaucaire, C. (2015). Perturbation induced by EDTA on HDO, Br- and EuIII diffusion in a large-scale clay rock sample. *Applied Clay Science*, 105–106, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.004>

Dagnelie, R. V. H., Descostes, M., Pointeau, I., Klein, J., Grenut, B., Radwan, J., Lebeau, D., Geogin, D., Giffaut, E. (2014). Sorption and diffusion of organic acids through clayrock: Comparison with inorganic anions. *Journal of Hydrology*, 511, 619–627. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2014.02.002>

Darda, S. A., Gabbar, H. A., Damideh, V., Aboughaly, M., Hassen, I. (2021). A comprehensive review on radioactive waste cycle from generation to disposal. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 329(1), 15–31. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-07764-2>

Dario, M., Allard, B., Kärnbränslehantering, S. A. (2004). Effect of organic ligands on the sorption of europium on TiO<sub>2</sub> and cement at high pH. 270(3), 495–505.

Descostes, M., Pointeau, I., Radwan, J., Poonoosamy, J., Lacour, J. L., Menut, D., Vercouter, T., Dagnelie, R. V. H. (2017). Adsorption and retarded diffusion of EuIII-EDTA- through hard clay rock. *Journal of Hydrology*, 544, 125–132. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.11.014>

EURAD. (2018). EURAD Vision. 1–8.

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

Fralova, L., Lefèvre, G., Madé, B., Marsac, R., Thory, E., Dagnelie, R. V. H. (2021). Effect of organic compounds on the retention of radionuclides in clay rocks: Mechanisms and specificities of Eu(III), Th(IV), and U(VI). *Applied Geochemistry*, 127(August 2020), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104859>

García-Gutiérrez M, Cormenzana, J. L., Missana, T., Mingarro, M., Molinero, J. (2006). Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*, 32(1), 37–53. <https://doi.org/10.5209/JIGE.33940>

- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J. L., Missana, T., Alonso, U., Mingarro, M. (2011). Diffusion of strongly sorbing cations ( $^{60}\text{Co}$  and  $^{152}\text{Eu}$ ) in compacted FEBEX bentonite. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36(17–18), 1708–1713. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2011.10.013>
- Glaus, M. A., Frick, S., Van Loon, L. R. (2020). A coherent approach for cation surface diffusion in clay minerals and cation sorption models: Diffusion of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Eu}^{3+}$  in compacted illite as case examples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 274, 79–96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.01.054>
- Gondolli, J., & Večerník, P. (2014). The uncertainties associated with the application of through-diffusion, the steady-state method: a case study of strontium diffusion. *Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*, 603–612. <https://doi.org/10.1144/SP400.3>
- Havlová, V., Večerník, P., Najser, J., Sosna, K., Breiter, K. (2012). Radionuclide diffusion into undisturbed and altered crystalline rocks. *Mineralogical Magazine*, 76(8), 3191–3201. <https://doi.org/10.1180/minmag.2012.076.8.32>
- Jak radioaktivní odpady ukládáme - SÚRAO. Úvodní strana - SÚRAO [online]. Copyright © 2021 SÚRAO [cit. 19.07.2021]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/proverejnost/radioaktivni-odpady/jak-radioaktivni-odpady-ukladame/>
- Jindrová T. (2010). Modelování difúzního transportu radioaktivních kontaminantů v inženýrských bariérách. Bakalářská práce (1-54). KJCH FJFI ČVUT v Praze.
- Jirásek, J., Vavro, M.: Nerostné suroviny a jejich využití. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3 [cit. 2021-7-20].
- Karimzadeh, L., Lippold, H., Stockmann, M., Fischer, C. (2020). Effect of DTPA on europium sorption onto quartz – Batch sorption experiments and surface complexation modeling. *Chemosphere*, 239, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124771>
- Kasar, S., Kumar, S., Bajpai, R. K., Tomar, B. S. (2016). Diffusion of  $\text{Na(I)}$ ,  $\text{Cs(I)}$ ,  $\text{Sr(II)}$  and  $\text{Eu(III)}$  in smectite rich natural clay. *Journal of Environmental Radioactivity*, 151, 218–223. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.10.012>
- Kautenburger, R., Brix, K., Hein, C. (2019). Insights into the retention behaviour of europium (III) and uranium (VI) onto Opalinus Clay influenced by pore water composition, temperature, pH and organic compounds. *Applied Geochemistry*, 109(August), 1-10, 104404. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104404>
- Kočan K. (2019). Difúzia kritických radionúklidov kompaktovaným bentonitom. Bakalářská práce (1-57). KJCH FJFI ČVUT v Praze.
- Lakshatanov, L. Z., Stipp, S. L. S. (2004). Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4), 819–827. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.07.010>
- Landa, J. (2012). Modelování vlivu vybraných parametrů migrace radionuklidů z úložišť radioaktivních odpadů na jejich přenos do biosféry. Disertační práce. České vysoké učení technické v Praze. (1-25)



Mizera J., Beneš P., Hvoždová I., Jansová A. (2001): Application of radiotracer techniques to a kinetic study of the interaction of Eu with humic acid. *Radiochim. Acta* 89, 785-789

N. N. Greenwood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 2. vyd. Elsevier, 1997, (1-1359)

Naveau, A., Monteil-Rivera, F., Dumonceau, J., Boudesocque, S. (2005). Sorption of europium on a goethite surface: Influence of background electrolyte. *Journal of Contaminant Hydrology*, 77(1–2), 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2004.10.002>

O úložištích - SÚRAO. Úvodní strana - SÚRAO [online]. Copyright © 2021 SÚRAO [cit. 19.07.2021]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/pro-verejnost/stavajici-uloziste/o-ulozistich/>

Patočka, A. (2017). Difúze radionuklidů materiály bariér. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze

Pointeau, I., Piriou, B., Fedoroff, M., Barthes, M. G., Marmier, N., Fromage, F. (2001). Sorption mechanisms of Eu<sup>3+</sup> on CSH phases of hydrated cements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 236(2), 252–259. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7411>

Ross, B. (1989). Release of radioactivity from waste packages, 351–372.

Shackelford, C. D., & Moore, S. M. (2013). Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, Porosities, And complicating issues. *Engineering Geology*, 152(1), 133–147. <https://doi.org/10.1016/j.enggeo.2012.10.014>

Stockdale, A., Bryan, N. D. (2013). The influence of natural organic matter on radionuclide mobility under conditions relevant to cementitious disposal of radioactive wastes: A review of direct evidence. *Earth-Science Reviews*, 121, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.02.007>

Svoboda L., Stavební hmoty, 4. vyd. Praha, 2018, (1-400)

Štamberg, K. Modelování migračních procesů v životním prostředí. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996. ISBN 80-01-01510-6. (1-120)

Work Package 3, CORI. (2020). Deliverable 3.1: State of the art report on cement organic radionuclides interactions. 847593, 1–74.

Yu, J.-W., & Nerentnieks, I. (1997). Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. SKB Technical Report 97-12 (1-106), July, 98.

Zhang, H., He, H., Liu, J., Li, H., Zhao, S., Jia, M., Yang, J., Liu, N., Yang, Y., Liao, J. (2021). Sorption behavior of Eu(III) on Tamusu clay under strong ionic strength: Batch experiments and BSE/EDS analysis. *Nuclear Engineering and Technology*, 53(1), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.06.009>

Zhang, K., Dai, Z., Zhang, W., Gao, Q., Dai, Y., Xia, F., Zhang, X. (2021). EDTA-based adsorbents for the removal of metal ions in wastewater. *Coordination Chemistry Reviews*, 1-14, 434, 213809. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213809>