

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ



DISERTAČNÍ PRÁCE

STUDIUM DIFÚZE SR A CS V KOMPAKTOVANÉM BENTONITU

Praha 2021

Lucie Baborová

## Bibliografický záznam

Autorka	Mgr. Lucie Baborová (roz. Ramešová) České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra jaderné chemie
Název práce	Studium difúze Sr a Cs v kompaktovaném bentonitu
Studijní program	Aplikace přírodních věd
Studijní obor	Jaderná chemie
Školitel	doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc. České vysoké učení technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra jaderné chemie
Konzultant	doc. Ing. Karel Štamberg, CSc. České vysoké učení Technické v Praze Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská Katedra jaderné chemie
Akademický rok	2021/2022
Počet stran	191
Klíčová slova	difúze, sorpce, transportní modelování, bentonit, hlubinné úložiště radioaktivních odpadů, štěpné produkty, stroncium, cesium

## Bibliographic Entry

Author	Mgr. Lucie Baborová (Ramešová) Czech technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Nuclear Chemistry
Title of dissertation	Study of Sr and Cs Diffusion in Compacted Bentonite
Degree Programme	Application of Natural Sciences
Field of Study	Nuclear Chemistry
Supervisor	doc. Mgr. Dušan Vopálka, CSc. Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Nuclear Chemistry
Supervisor Specialist	doc. Ing. Karel Štamberg, CSc. Czech Technical University in Prague Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering Department of Nuclear Chemistry
Academic Year	2021/2022
Number of Pages	191
Keywords	diffusion, sorption, transport modeling, bentonite, geological repository of radioactive waste, fission products, strontium, cesium

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně a že jsem řádně uvedla veškeré použité informační zdroje, jejichž seznam je uveden na konci práce.

V Praze, dne

Mgr. Lucie Baborová

---

## **Poděkování**

Především děkuji svému školiteli doc. Mgr. Dušanu Vopálkovi, CSc. za jeho výjimečnou trpělivost při vedení mé disertační práce, za jeho důsledně exaktní pohled na otázky transportu látek v životním prostředí a za jeho lidský přístup ke všem studentům a kolegům na Katedře jaderné chemie.

Dále děkuji Mgr. Alešovi Vetešníkově, Ph.D. za spolupráci při řešení otázek modelování difúzního transportu, bez které by tato práce nemohla vzniknout, a RNDr. Evě Viglašové, Ph.D. za realizaci některých experimentů s homoionními jílů v době jejího působení na Katedře jaderné chemie.

Děkuji také paní Olze Múčkové a Ing. Šárce Hráčkové za veškerou pomoc při experimentální práci v laboratořích na Katedře jaderné chemie.

V neposlední řadě děkuji celé své rodině, která mě ochotně a trpělivě podporovala po celou dobu studia.

# Seznam publikací

## Články

Baborová, L., Vopálka, D., Vetešník, A., Hofmanová, E., 2016. Migration Behaviour of Strontium in Czech Bentonite Clay. *Journal of Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems* 4(3), 293–306.

Baborová, L., Vopálka, D., Červinka, R., 2018. Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite: experiments and modelling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 318(3), 2257–2262.

Baborová, L., Viglašová, E., Vopálka, D., 2021. Comparison of Sr Transport in Compacted Homogeneous Na and Ca Bentonite Using a Planar Source Method Evaluated at Ideal and Non-Ideal Boundary Condition. *Water* 13(11), 1520, 14 s.

## Abstrakty ve sbornících

Baborová, L., Vopálka, D., Hofmanová, E., 2015. Migration Behaviour of Strontium in Czech Bentonite Clay. *10th Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems*, 292.

Hofmanová, E., Baborová, L., Vopálka, D., Červinka, R., 2015. The Effect of Exchangeable Cation on Diffusive Behaviour of HTO, I-, Sr<sup>2+</sup> in Compacted Bentonite. *Goldschmidt Abstracts*. Cambridge: Cambridge Publications Ltd., 1288.

Baborová, L., Vopálka, D., Vetešník, A., 2016. Reactive Diffusive Transport of Strontium in Czech Compacted Bentonite. *Ninth International Conference on Nuclear and Radiochemistry (NRC9) – Book of Abstracts*, Helsinki: University of Helsinki, 102-103.

Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Rosendorf, T., Štamberg, K., Vetešník, A., 2016. Transport radionuklidů přes inženýrské bariéry a vliv vzájemného rozhraní. *Sborník semináře „Hlubinné úložiště 2016“*, *Technická zpráva SÚRAO č. 48/2016*. Praha 1: Správa úložišť radioaktivních odpadů.

Baborová, L., Vopálka, D., 2017: Time development of Cs and Sr concentration profiles in compacted bentonite. *The 7th International Conference on Clays in Natural and Engineered Barriers of Radioactive Waste Confinement – Book of Abstracts*, Basel: Congrex Switzerland Ltd., 602-603.

Baborová, L., Vopálka, D., 2018: Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite – Experiments and modelling. *Czech Chemical Society, Symposium Series 2*. Praha: Česká společnost chemická, 198.

Baborová, L., Vopálka, D., Štamberg, K., 2019: Sorption of strontium on the Czech bentonite in the presence of synthetic granitic water. *5th International Conference on Environmental Radioactivity: Variations of Environmental Radionuclides – Book of Abstracts*. Praha: CTU. Czech Technical University Publishing House, 124.

## Výzkumné zprávy

Večerník, P., Drtinová, B., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Filipská, H., Havlová, V., Kittnerová, J., Rosendorf, T., Kozempel, J., Podojil, A., Vopálka, D., Zavadilová, A., 2016. *Technická zpráva číslo 42/2016: Transportní vlastnosti cementových materiálů* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Čubová, K., Baborová, L., Němec, M., John, J., 2017. *Technická zpráva č. 207/2017: Speciace radionuklidů v prostředí úložného systému úložiště pro odpady nepřijatelné do přípovrchových úložišť* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Vetešník, A., Reimitz, D., Baborová, L., Vopálka, D., 2017. *Technická zpráva č. 171/2017: Vývoj modelu transportu C-14 z hlubinného úložiště a jeho neurčitostní a citlivostní analýza*.

Trpkošová, D., Havlová, V., Bukovská, Z., Franěk, J., Rataj, J., Frýbort, J., Kobylka, D., Losa, E., Fejt, F., Vopálka, D., Baborová, L., Štamberg, K., Vetešník, A., Vaněček, V., Uhlík, J., Gvoždík, L., Milický, M., Polák, M., Královcová, J., Říha, J., Maryška, J., 2017. *Technická zpráva č. 200/2017: Transport radionuklidů z úložiště / Bezpečnostní rozbor HÚ v lokalitě Kraví Hora* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Reimitz, D., Štamberg, K., Vetešník, A., 2015. *Technická zpráva č. 24/2015: Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 1. průběžná zpráva* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Rosendorf, T., Štamberg, K., Vetešník, A., 2016. *Technická zpráva číslo 51/2016: Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 2. průběžná zpráva* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Červinka, R., Vopálka, D., Baborová, L., Brázda, L., Bárta, J., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kočan, K., Patočka, A., Pecková, A., Rosendorf, T., Štamberg, K., Vetešník, A., 2019. *Technická zpráva č. 352/2019: Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 3. průběžná zpráva* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Hofmanová, E., Červinka, R., Vopálka, D., Baborová, L., Brázda, L., Pecková, A., Vetešník, A., Viglašová, E., Vašíček, R., 2019. *Technická zpráva č. 420/2019: Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: Závěrečná zpráva projektu* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

Hofmanová, E., Červinka, R., Vopálka, D., Baborová, L., Brázda, L., Pecková, A., Vetešník, A., Viglašová, E. et al., 2019. *Technical Report no. 420/2019/ENG: Transport of radionuclides from the repository / input parameters and process models for evaluation of radionuclide transport through engineered barriers: Final report* (projekt Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště).

## Seznam zkratek

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ANDRA	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
B75	produkt Bentonit 75
BaM	produkt Bentonit a Montmorillonit
BE	vsádkový sorpční experiment ( <i>batch experiment</i> )
BET	Brunauer-Emmet-Tellerova metoda stanovení specifického povrchu
CAAS	Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd
COX	<i>Callovo-Oxfordian clay</i>
EDL	elektrická dvojvrstva ( <i>electrical double-layer</i> )
EGME	metoda stanovení specifického povrchu sorpcí etylen glykol monoetyl éteru
EXAFS	rentgenová absorpční spektroskopie ( <i>Extended X-ray Absorption Fine-Structure</i> )
FEBEX	španělský vápenato-hořečnatý bentonit
FES	specifická sorpční místa ( <i>frayed-edge sites</i> )
FJFI	Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
GT	Gaines-Thomasova konvence
HTO	tritiovaná voda (značená tritiem $^3\text{H}$ )
HÚ	hlubinné úložiště (radioaktivních odpadů)
IAEA	International Atomic Energy Agency
IB	izoelektrický bod
ICP-AES	inductively couples plasma – atomic emission spectroscopy
JE	jaderná elektrárna
KJCH	Katedra jaderné chemie
KVK	kationtová výměnná kapacita ( <i>CEC, cation exchange capacity</i> )



MŠMT	Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu České republiky
MX-80	wyomingský sodný bentonit
NBN	nulový bod náboje
OPA	<i>Opalinus clay</i>
PA	hodnocení bezpečnosti ( <i>performance assessment</i> )
PS	difúzní experiment s plošným zdrojem ( <i>planar source</i> )
PVP	podzemní výzkumné pracoviště
RAO	radioaktivní odpad
SGW	syntetická granitická voda ( <i>synthetic granitic water</i> )
SKB	Svensk Kärnbränslehantering AB
SÚJB	Státní úřad pro jadernou bezpečnost
SÚRAO	Správa úložišť radioaktivních odpadů
TD	průnikový difúzní experiment ( <i>through-diffusion</i> )
UOS	ukládací obalový soubor
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VAO	vysokoaktivní (radioaktivní) odpad
VJP	vyhořelé (použité) jaderné palivo
ZL	zakázkový list

# Obsah

Abstrakt .....	12
Abstract.....	13
1. Úvod .....	14
1.1. Koncept hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v České republice.....	14
1.2. Cíle práce .....	16
2. Teoretická část .....	17
2.1 Interakce látek s povrchy .....	17
2.1.1 Mechanismy interakce látek s povrchy .....	17
2.1.2 Sorpční vlastnosti jílových materiálů .....	18
2.1.3 Empirické modely adsorpce.....	20
2.1.4 Mechanistické modely adsorpce .....	21
2.2 Difúzní transport v kompaktovaném bentonitu.....	26
2.2.1 Difúze neutrálního stopovače porézní nasycenou vrstvou.....	26
2.2.2 Difúze kationtů .....	28
2.2.3 Dvojitá porozita, aniontová exkluze a povrchová difúze .....	29
2.2.4 Bobtnací tlak a vliv kationtů v mezivrstvě na difúzní vlastnosti bentonitu.....	33
2.2.5 Základní metody vedení a vyhodnocování difúzních experimentů .....	34
2.2.6 Numerické metody vyhodnocování a simulace difúzních experimentů .....	39
3. Materiály a metody .....	41
3.1 Bentonity .....	42
3.1.1 Chemické a mineralogické složení bentonitu BaM .....	42
3.1.2 Kationtová výměnná kapacita a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu BaM, selektivní koeficienty hlavních kationtů .....	43
3.1.3 Převedení bentonitu BaM do homoionní formy .....	44
3.1.4 Výluhy z bentonitu BaM.....	44
3.1.5 Specifický povrch bentonitu BaM .....	46
3.1.6 Specifická hustota bentonitu BaM.....	46
3.1.7 Geometrický faktor HTO na kompaktovaném bentonitu BaM .....	47
3.2 Sledované prvky .....	47
3.2.1 Stroncium.....	48
3.2.2 Cesium.....	49
3.3 Vsádkové sorpční experimenty .....	50
3.3.1 Podmínky sorpčních experimentů se stronciem.....	51
3.3.2 Podmínky sorpčních experimentů s cesiem .....	54

3.4	Difúzní experimenty.....	55
3.4.1	Difúzní experimenty s asymetrickým plošným zdrojem (aPS).....	57
3.4.2	Průnikové difúzní experimenty (TD).....	57
3.5	Rozvoj metodiky modelování a vyhodnocování difúzních experimentů.....	60
3.5.1	Objektivní kritérium fitu WSOS/DF.....	60
3.5.2	Vyhodnocování experimentů vedených metodou asymetrického plošného zdroje s využitím analytického řešení difúzní rovnice.....	60
3.5.3	Rozvoj modelu difúzního experimentu v programu GoldSim.....	63
3.5.4	Rozvoj modelu difúzního experimentu v programu PhreeqC.....	84
4.	Výsledky.....	96
4.1	Transport stroncia.....	96
4.1.1	Sorpce stroncia.....	96
4.1.2	Difúze stroncia.....	108
4.2	Transport cesia.....	134
4.2.1	Sorpce cesia.....	134
4.2.2	Difúze cesia.....	140
5.	Diskuse.....	154
5.1	Transport stroncia.....	154
5.1.1	Sorpce stroncia.....	155
5.1.2	Difúze stroncia.....	157
5.2	Transport cesia.....	163
5.2.1	Sorpce cesia.....	164
5.2.2	Difúze cesia.....	167
5.3	Kritické zhodnocení metod stanovení transportních parametrů a modelů simulujících transport kontaminantů v bariérách HÚ.....	169
5.3.1	Přenos sorpčních koeficientů ze vsádkových experimentů na podmínky kompaktovaného bentonitu.....	169
5.3.2	Porovnání vybraných metod vedení a vyhodnocování difúzních experimentů...	170
6.	Závěry.....	176
7.	Reference.....	180
	Příloha.....	191

## Abstrakt

Na základě provedených sorpčních a difúzních experimentů stroncia a cesia na českém přírodním Mg/Ca bentonitu BaM a jeho homoionních formách za vybraných podmínek, konkrétně v prostředí dvou jednoduchých elektrolytů  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{NaCl}$  o iontové síle  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a syntetické granitické vody o iontové síle  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly vhodnými metodami stanoveny jejich difúzní koeficienty a parametry charakterizující sorpci. Výsledky vsádkových sorpčních experimentů ukázaly odlišné sorpční chování obou kationtů v prostředí vápenatého a sodného elektrolytu. V prostředí syntetické granitické vody byly získány zhruba o jeden řád vyšší hodnoty distribučních koeficientů stroncia než v jednoduchých elektrolytech. V případě cesia byla pozorována významná nelinearita sorpční izotermy, která se projevila i v difúzních experimentech v kompaktovaném bentonitu. Sorpční izotermy stroncia i cesia byly popsány empirickými i mechanistickými sorpčními modely. S využitím modelu iontové výměny realizovaném v programu PhreeqC byly získány charakteristické selektivní koeficienty. Pro získání difúzních charakteristik stroncia a cesia byly provedeny průnikové difúzní experimenty a difúzní experimenty s plošným zdrojem. Experimenty s plošným zdrojem jsou výhodné jednoduchostí svého provedení a nepřítomností vstupního a výstupního rezervoáru včetně příslušných oddělovacích filtrů. Průnikové experimenty naopak poskytují komplexnější informaci o difúzním transportu. Výsledky obou typů difúzních experimentů ukázaly na nesoulad mezi reálnými experimentálními daty a předpoklady založenými na standardním fickovském popisu difúzního transportu. Proto byla zavedena originální úprava difúzního modelu v programu GoldSim ve smyslu povrchové difúze prezentovaná v této práci jako model duálního transportu (DTM), která umožnila respektovat urychlení transportu kationtů ve vrstvě kompaktovaného bentonitu pozorované experimentálně nejen v této práci ale i v řadě prací dalších autorů. Tato úprava přinesla významné zlepšení fitu difúzního modelu na získaná experimentální data a umožnila jejich konzistentní fyzikální interpretaci. Nezanedbatelným přínosem této disertační práce byla také tvorba a ověření modelu difúzního experimentu v programu PhreeqC, jehož využití do budoucna představuje velký potenciál.

## Abstract

On the basis of performed sorption and diffusion experiments of strontium and cesium on the Czech natural Mg/Ca bentonite and its respective homoionous forms under selected conditions, namely in the environment of two simple electrolytes  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{NaCl}$  of the ionic strength  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  and synthetic granitic water of the ionic strength  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , diffusion coefficients and characteristic sorption parameters were determined using suitable evaluation methods. The results of batch sorption experiments showed different sorption behaviour of both cations in the environment of calcium and sodium electrolyte. In synthetic granitic water, the obtained values of strontium distribution coefficients were approximately one order of magnitude higher than in simple electrolytes. In case of cesium, significant non-linearity of sorption isotherm was observed, which manifested also in diffusion experiments in compacted bentonite. Strontium and cesium sorption isotherms were described by both, empirical and mechanistic sorption models. Using the ion exchange model implemented in PhreeqC programme, characteristic selectivity coefficients were obtained. In order to determine diffusion characteristics of strontium and cesium, through-diffusion and planar-source diffusion experiments were performed. Planar source experiments are advantageous due to their design simplicity and absence of inlet and outlet reservoir including respective filters. Through-diffusion experiments, on the other hand, provide more complex information about diffusion transport. Results of both types of diffusion experiments showed discrepancies between real experimental data and assumptions based on standard Fickian description of diffusion transport. Therefore, an original modification of the diffusion model in GoldSim programming environment in terms of surface diffusion presented in this work as a Dual Transport Model (DTM) was introduced, which makes it possible to account for the enhancement of cation transport within the bentonite layer observed not only within this work but also in a number of studies of other authors. This modification brought considerable improvement of diffusion model fit on the obtained experimental data and enabled their consistent physical interpretation. A notable contribution of this work was also preparation and verification of a model of through-diffusion experiment in PhreeqC, which future use presents great potential.

# 1. Úvod

Tato disertační práce se vztahuje k českému konceptu hlubinného ukládání ozářeného jaderného paliva a dalších vysoce aktivních odpadů. Za tvorbu tohoto konceptu je v České republice zodpovědným orgánem SÚRAO (Správa úložišť radioaktivních odpadů), která také vypisuje podpůrné projekty pro hodnocení bezpečnosti hlubinného úložiště (HÚ). Tato práce vznikala z velké části v rámci řešení projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“ v několika dílčích zakázkových listech (ZL). Na některé výsledky získané v rámci tohoto projektu bude v práci odkazováno. Dále byla tato práce podpořena projektem s názvem Centrum pokročilých aplikovaných přírodních věd (CAAS) zaštitěným Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT).

Některé doplňující experimentální či numerické práce byly provedeny v rámci bakalářských prací, které autorka vedla přímo či se na jejich vedení podílela.

Některé dílčí výsledky získané během studia byly publikovány či připraveny pro publikaci. Získaná data z průnikových difúzních experimentů Sr přes kompaktní bentonit a snaha o jejich vyhodnocení modelem difúzního experimentu v programu GoldSim byla publikována již v počátku studia (Baborová et al. 2016). Později byly získány sorpční izotermny Sr a Cs na bentonitu BaM, které byly vyhodnoceny modelem iontové výměny a povrchové komplexace (Baborová et al. 2018). Byl také publikován článek o vyhodnocení difúzních experimentů vedených metodou plošného zdroje a o interpretaci získaných výsledků (Baborová et al. 2021).

## 1.1. Koncept hlubinného úložiště radioaktivních odpadů v České republice

Radioaktivní odpady (RAO) jsou podle atomového zákona (zákon č. 263/2016 Sb.) definovány jako látky, předměty nebo zařízení obsahující nebo kontaminované radionuklidy, pro něž se nepředpokládá další využití. Podle vyhlášky č. 307/2002 Sb. O radiační ochraně se RAO rozlišují na plynné, kapalné a pevné. Pevné RAO se klasifikují do tří základních kategorií, a to na přechodné, nízko- a středněaktivní a vysokoaktivní (VAO). V HÚ se předpokládá ukládání vysokoaktivních odpadů (SÚRAO 2014). Pro ostatní kategorie jsou určena tzv. „přípovrchová“ úložiště.

Ozářené jaderné palivo (stále ještě označované termínem „vyhořelé“ jaderné palivo, tedy VJP) není, jak uvádí atomový zákon, radioaktivním odpadem. Do doby, než ho jeho původce nebo Státní úřad pro jadernou bezpečnost (SÚJB) prohlásí za radioaktivní odpad, je povinen nakládat

s ním jeho původce tak, aby nebyla ztížena možnost jeho další úpravy. VJP z jaderných elektráren je v současnosti skladováno v bazénech vyhořelého paliva hlavních výrobních bloků a ve speciálních přepravně-skladovacích obalových souborech v suchých skladech VJP v areálech obou jaderných elektráren (JE). VJP obsahuje v průměru 95 % izotopu uranu  $^{238}\text{U}$ , 4 % štěpných produktů a 1 % zbytkového  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$  vzniklého zachytem tepelných neutronů na  $^{238}\text{U}$ . Štěpné produkty je možné považovat za skutečný jaderný odpad. Technologie přepracování jaderného paliva umožňuje znovuvyužití  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  a  $^{239}\text{Pu}$ , avšak vysoko- a středněaktivní odpady vzniklé během tohoto procesu bude také nutno umístit do HÚ. Během provozu a vyřazování JE vznikne poměrně malé množství aktivovaných materiálů (zejména izotopy Cr, Mn, Fe, Co, Ni a Zr (Štamberg 1998a)), jehož určitou část bude také třeba uložit do HÚ. Institucionální odpady určené do HÚ jsou nyní skladovány v úložišti Richard nebo u původců.

Ve světě je všeobecně přijímáno, že uložení těchto odpadů do HÚ je nejbezpečnějším způsobem jeho zneškodnění. První zemí v Evropské Unii, ve které byla již schválena a zahájena výstavba HÚ je Finsko (Mikhailova 2019) Dalšími zeměmi s pokročilým konceptem ukládání VJP a VAO jsou například Švédsko (World Nuclear News 2020) a Francie (ANDRA 2020). Český koncept HÚ se v mnohém inspiroje u severských zemí, zejména z důvodu geologické podobnosti horninového prostředí. Počítá se s umístěním HÚ v hloubce zhruba 500 m pod zemí v krystaliniku, podobně jako ve Švédsku (Vahlund 2010) a Finsku (Nordbäck a Engström 2016). Horniny krystalinika jsou charakteristické sítí puklin, ve kterých dochází k advektivnímu proudění podzemní vody, které je v okolí HÚ nežádoucí. To je jedním z důvodů, proč je v HÚ nutné použití těsnicích materiálů. Samotná matrice krystalinické horniny je pro vodu málo propustná (Waber a Smellie 2008). Tlumičím funkcí bariérových materiálů spočívá ve zpomalení uvolňování radionuklidů z HÚ do životního prostředí.

Obě tyto funkce, jak těsnicí, tak tlumičí, má v konceptu HÚ plnit bentonit, který zde s velkou pravděpodobností bude umístěn v podobě lisovaných bločků nebo pelet a bude vyplňovat volné prostory mezi ukládacími obalovými soubory (UOS) s VJP a VAO (ocel, beton), konstrukčními materiály úložiště (beton) a okolní horninou (SÚRAO 2020). Znalost transportních vlastností bariérových materiálů je pro posuzování bezpečnosti budoucího HÚ zásadní. Kromě obecného poznání zákonitostí, kterými se řídí transport vody a v ní obsažených kontaminantů v prostředí bariérových materiálů, a charakterizace konkrétních materiálů, je

rovněž nutné mít a rozvíjet nástroje pro popis a simulaci transportních dějů, které se v prostředí bariérových materiálů budou odehrávat.

## 1.2. Cíle práce

Rámcovým tématem této disertační práce bylo studium migrace radioaktivních kontaminantů v bariérových materiálech hlubinného úložiště radioaktivních odpadů. Upřesněným tématem řešeršní části práce byl teoretický rozbor a diskuse mechanismů, které ovlivňují reaktivní difúzní transport v bentonitové bariéře HÚ, a dále rozbor principů experimentálních metod a možností jejich vyhodnocení vhodných pro studium reaktivního transportu v kompaktovaném bentonitu v laboratorních podmínkách.

Cílem praktické části práce bylo zvládnutí vybraných experimentálních metod, které jsou vhodné pro účely získání sorpčních a difúzních koeficientů sloužících k charakterizaci a hodnocení bariérových materiálů HÚ. Kromě vlastní charakterizace a hodnocení bentonitového materiálu měly provedené sorpční a difúzní experimenty vést k ověření vhodnosti použití vybraných sorpčních a difúzních modelů a k jejich dalšímu rozvoji. Vybrané metody byly takové, které jsou vhodné pro studium migrace kationtů, jejichž transport přes bentonitovou bariéru je zpomalován díky sorpci na jílové minerály s negativním povrchovým nábojem. Pro zkrácení doby trvání difúzních experimentů nebyly difúzní experimenty vedeny do ustáleného stavu a u průnikových experimentů byly zohledňovány koncentrační změny ve vstupním a výstupním rezervoáru. Díky tomuto ne zcela obvyklému provedení difúzních experimentů byla v této práci získána komplexní experimentální data, která ukázala na nutnost úpravy standardního difúzního modelu založeného na fickovské difúzi. Provedené sorpční a difúzní experimenty dále měly sloužit k ověření možnosti přenosu parametrů sorpčních izoterem získaných na základě vyhodnocení sorpčních vsádkových experimentů na volném materiálu na podmínky kompaktovaného materiálu, který je relevantní pro koncept HÚ. V neposlední řadě měla získaná data potvrdit existenci rozdílů v transportních vlastnostech kompaktovaného bentonitu saturovaného roztoky o různém složení (konkrétně jednoduchými elektrolyty jednomocných a dvoumocných kationtů a syntetickou granitickou vodou).

Výstupy této práce přispěly k rozšíření obecného poznání transportního chování kontaminantů v prostředí jílových materiálů díky diskusi získaných difúzních dat v porovnání s předpoklady založenými na standardním transportním modelu. Podstatnou částí práce byl rozvoj, ověření a aplikace sorpčních a transportních modelů ve dvou programových prostředích. Získané sorpční



a difúzní koeficienty byly mimo jiné využity při naplňování databáze transportních parametrů, která byla vytvořena v rámci projektu „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“.

## **2. Teoretická část**

### **2.1 Interakce látek s povrchy**

Adsorpce může být definována jako jev, který se objevuje v heterogenním systému, pokud přitažlivé síly mezi povrchem pevné částice a látkou rozpuštěnou v roztoku převáží nad silami mezi rozpuštěnou látkou a kapalinou. Při adsorpci jde vždy o posun směrem k energeticky výhodnějšímu stavu. Adsorpce a desorpce se podílí na reakční kinetice látek v systémech a ovlivňují jejich distribuci v prostředí. K popisu a kvantifikaci sorpce a desorpce se používají empirické modely, tzv. adsorpční izotermy (bude rozvedeno v kapitole 2.1.2), nebo modely založené na fyzikálně-chemických mechanismech sorpce (bude rozvedeno v kapitole 2.1.3).

#### **2.1.1 Mechanismy interakce látek s povrchy**

Fázové rozhraní v heterogenním systému je určováno povrchovým napětím látek. V povrchové vrstvě pevné fáze dochází různými mechanismy k porušování vazeb a tím vzniká přebytek náboje. Přebytek náboje může vznikat izomorfní substitucí, disociací povrchových skupin při rozpouštění, heterogenním rozpouštěním sloučenin nebo adsorpcí iontů z roztoku. Tyto procesy závisí na pH a dalších faktorech. Povrchový náboj pak má schopnost poutat částice s opačným nábojem z roztoku. Podle Sternovy teorie elektrické dvojvrstvy (Bouška 1980) vzniká na rozhraní nábojový gradient, kdy těsně při nabitém povrchu vzniká monovrstva silně vázaných proti-iontů (Helmholtzova vrstva) a se vzrůstající vzdáleností od nabitého povrchu exponenciálně klesá hustota náboje (Guy-Chapmanova difúzní vrstva).

Každý povrch lze charakterizovat povrchovým potenciálem ( $\Psi$ ), který vyjadřuje celkový náboj povrchu. O průběhu elektrokinetických jevů však rozhoduje elektrokinetický potenciál ( $\zeta$ ), který vyjadřuje rozdíl potenciálů mezi vázanou vrstvou elektrické dvojvrstvy a ostatní kapalinou a závisí na uspořádání fázového rozhraní (Bouška 1980). Hodnota pH při kterém má povrch nulový náboj se nazývá nulový bod náboje (NBN) ( $\zeta_0$ ). Při nižším pH bude povrch mít díky přebytku vodíkových protonů náboj kladný, při vyšším pH bude náboj záporný. V reálných roztocích jsou přítomny i jiné než vodíkové ionty, které se podílí na tvorbě povrchového náboje, a hovoří se proto o izoelektrickém bodě (IB). Podrobněji o této

problematice pojednávají například Bouška (1980), Pitter (2009), Roy et al. (1992) a podrobněji o adsorpci radioaktivních látek pojednává Kepák (1985).

Zhruba se dají mechanismy adsorpce rozdělit do tří hlavních skupin: mechanická adsorpce, chemická adsorpce (chemisorpce) a elektrostatická adsorpce (Pitter 2009). Elektrostatická adsorpce je některými autory (Roy et al. 1992) označována jako fyzikální adsorpce nebo jsou tyto dvě rozděleny (Bouška 1980; Pitter 2009), přičemž fyzikální adsorpci představují Van der Waalovy síly a elektrostatickou adsorpci coulombovské síly. Podle autorů Roy et al. (1992) lze síly, které se mohou podílet na adsorpci, podrobněji rozdělit do osmi kategorií: coulombovské (elektrostatické) síly, London-Van der Waalovy síly, vodíkové můstky, adsorpce komplexních sloučenin, chemisorpce, interakce dipól-dipól, interakce dipól-indukovaný dipól a hydrofobní efekt.

Při adsorpci anorganických iontů hrají největší roli coulombovské (elektrostatické) síly, které se nejvýznamněji podílejí na tvorbě elektrické dvojvrstvy, například izomorfní substitucí centrálního atomu v oktaedru či tetraedru alumino-silikátu (permanentní náboj) či protonací či deprotonací povrchových O a OH skupin (náboj závislý na pH). Silnými kovalentními vazbami (chemisorpci) jsou poutány specificky vázané ionty. Podobným mechanismem, avšak se složitějšími vztahy mezi různými částmi molekuly a mezi různými konkurenčními molekulami, mohou být vázány komplexní sloučeniny. Slabě vázané ionty jsou poutány slabšími vazebnými interakcemi v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy (London-Van der Waalovými silami, interakcí dipól-dipól či dipól-indukovaný dipól).

### **2.1.2 Sorpční vlastnosti jílových materiálů**

Bariérovým materiálem studovaným v této práci byl bentonit. Bentonity jsou reziduální jílové horniny vznikající zejména jako produkt zvětrávání pyroklastik (vulkanických popílků či tufů) (Carlson 2004). Bentonity jsou charakteristické vysokým obsahem smektitů, což je skupina jílových (sekundárních) minerálů, které jsou charakteristické svou vrstevnatou strukturou, schopností vázat vodu a bobtnat, vysokou kationtovou výměnnou kapacitou (KVK, angl. CEC) a plasticitou (Carlson 2004). Struktura jílových minerálů ze skupiny smektitu, jejich KVK a složení výměnného komplexu ovlivňují významně chemické, fyzikální a transportní vlastnosti a chování bentonitové bariéry.

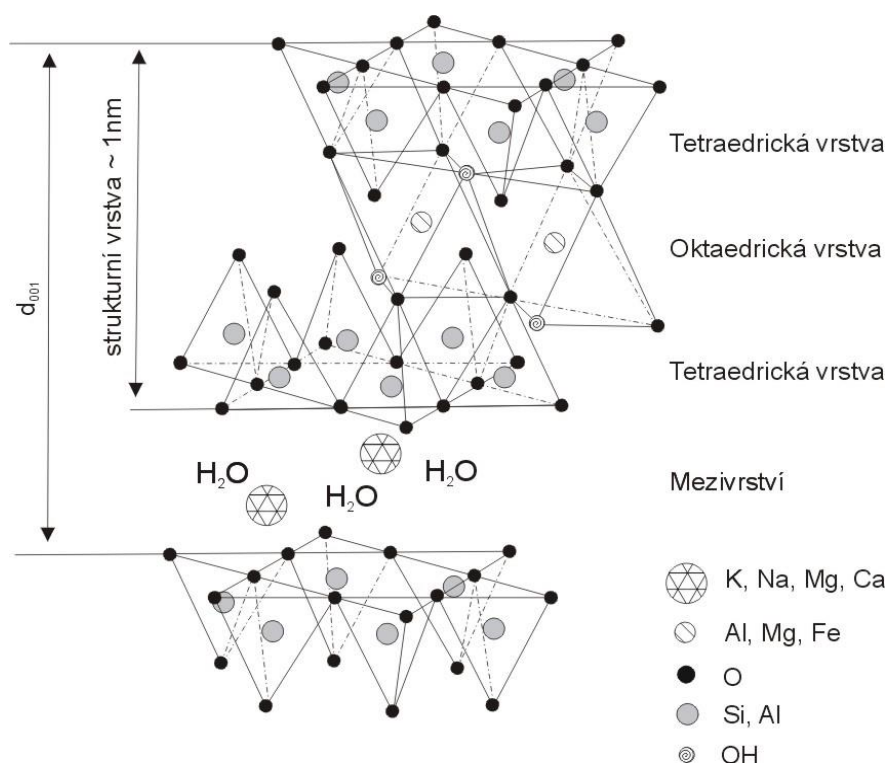
Jílové minerály jsou fylosilikáty, které se skládají z křemičitanových tetraedrů a hlinitanových oktaedrů, kde centrální atom křemíku, respektive hliníku, je obklopen atomy kyslíku. Tetraedry  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  se váží třemi vrcholy (tzv. bazálními kyslíky) na své sousedy. Volné vrcholy tetraedrů

(tzv. apikální kyslíky) jsou součástí oktaedrické vrstvy. Ta je tvořena koordinačními oktaedry  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  spojenými sdílenými hranami. V hraničních rovinách mezi oktaedrickou sítí a tetraedrickými sítěmi mohou být uloženy jak hydroxylové skupiny  $\text{OH}^-$ , tak nesdílené ionty  $\text{O}^{2-}$ . Tetraedry a oktaedry ve struktuře jílového minerálu mohou být uspořádány dvěma způsoby (Carlson 2004):

a) 1:1, kdy 1 tetraedrická vrstva je spojena s 1 vrstvou oktaedrickou tak, že apikální kyslíky tetraedrů nahrazují hydroxylové skupiny oktaedrů (někdy se používá označení T-O).

b) 2:1, kdy mezi dvěma vrstvami tetraedrů je uložena 1 vrstva oktaedrů tak, že pouze 2/3 hydroxylových skupin oktaedrů jsou nahrazeny apikálními kyslíky tetraedrů (někdy se používá označení T-O-T).

V důsledku zastupování iontů v tetraedrických (hlavně  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$ ) a oktaedrických (hlavně  $\text{Mg}^{2+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ ) sítích, tzv. izomorfní substituci, dochází k tomu, že komplex získává permanentní záporný náboj, a rozdíl náboje je kompenzován vstupem kationtů (nejčastěji  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) z okolního prostředí do mezivrstev (Chvátal 2005; Schoonheydt a Johnston 2006). Mikrostrukturu smektitu 2:1 ilustruje **Obr. 1**.



*Obr. 1: Mikrostruktura smektitu (2:1), převzato z (Pusch a Karnland 1996), upraveno (Červinka et al. 2015).*

### 2.1.2.1 Kationtová výměnná kapacita

V tetraedrech  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  i oktaedrech  $[\text{AlO}_6]^{9-}$  jílových minerálů jsou atomy vázány relativně pevnými kovalentními vazbami, ale jednotlivé vrstvy a také kationty v mezivrstvě jsou vázány pouze slabými Van der Waalsovými silami. Vyměnitelné kationty jsou charakterizovány jednak iontovým poloměrem a dále hydratační energií (energie potřebná k uvolnění molekuly vody z komplexu), která ovlivňuje velikost jejich hydratovaného poloměru. Jejich hodnoty pro nejvíce zastoupené kationty v mezivrstvě a také pro stroncium a cesium, vzhledem k jejich využití v této práci, jsou uvedeny v **Tab. 1**. Kationtová výměna je reverzibilní proces. Druh dominantního kationtu a poměry mezi kationty v mezivrstvě mohou významně ovlivňovat transportní vlastnosti bentonitu.

Tab. 1: Velikost kationtů (iontový poloměr v Å) a hydratační energie (entalpie), dle (Shannon 1976).

Kationt	Iontový poloměr [Å]	Hydratační energie [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Na <sup>+</sup>	1,02	-405
K <sup>+</sup>	1,38	-321
Mg <sup>2+</sup>	0,72	-1922
Ca <sup>2+</sup>	1,00	-1592
Sr <sup>2+</sup>	1,18	-1446
Cs <sup>+</sup>	1,67	-264

Kationtovou výměnnou kapacitu můžeme definovat jako celkový permanentní negativní náboj, který vznikl izomorfní substitucí kationtů ve strukturní mřížce jílových minerálů za kationty s nižší valencí. Nábojová neutralita je pak zajištěna přítomností vyměnitelných kationtů v mezivrstvě. Do KVK je započítán i náboj, který se nachází na povrchových (O či OH) skupinách, které jsou situovány na koncích jílových vrstviček.

### 2.1.3 Empirické modely adsorpce

Pro popis interakce látek o relativně nízkých koncentracích v relativně jednoduchých systémech je často dostatečné použití lineárního sorpčního modelu, který vyjadřuje lineární závislost mezi rovnovážným množstvím látky vázané na povrch  $q_e$  [mol·kg<sup>-1</sup>] a rovnovážným množstvím látky rozpuštěným v roztoku  $C_e$  [mol·l<sup>-1</sup>]. Jediná konstanta  $K_d$  [l·kg<sup>-1</sup>] vyjadřující sklon přímky s počátkem v bodě 0 v grafu této závislosti se nazývá distribuční koeficient (2.1):

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.1)$$

Nejpoužívanější metodou stanovení distribučního koeficientu jsou statické vsádkové (*batch*) experimenty. Jejich standardní provedení uvádí například US EPA (Roy et al., 1992). Pro popis sorpce silněji se sorbujících kationtů, jako je například Sr, Cs nebo Eu se dále také používá základní (např. (Tsai et al. 2001)), či různě modifikovaná Freundlichova izoterma (např. (Liang et al. 1993)), případně základní či modifikovaná Langmuirova izoterma (např. (Klika et al. 2007)), dále existují méně běžné vztahy jako Temkinův či Dubinin-Radushkevichův (D-R) model. Tyto vztahy shrnuje řada prací, například (Limousin et al. 2007; Sposito 1989) a pro různé podmínky některé z nich porovnávají, například (Cantuaria et al. 2016; Khan et al. 1994). Jejich použití pro popis sorpce Sr a Cs na jílové materiály bude diskutováno dále v této práci.

#### 2.1.4 Mechanistické modely adsorpce

Kromě výše zmíněných empirických modelů adsorpčních izoterm lze pro popis sorpce využít modely založené na fyzikálně-chemických mechanismech sorpce. Pokud hovoříme o rovnovážných modelech, je možné tyto rozdělit na modely iontové výměny a modely povrchové komplexace. Mezi často používané modely patří dvou- a třívrstvé modely, model konstantní kapacity, chemicko-rovnovážný nebo též neelektrostatický model, a CD-MUSIC (Štamberg 1998b). Poslední zmíněný model je založen na různém rozložení hustoty náboje na více druhých sorpčních míst (Hiemstra a Van Riemsdijk 1996), ostatní počítají se dvěma nezávisle probíhajícími jevy, povrchovou komplexací probíhající na místech typu *edge-sites* (místa vznikající disociací povrchových skupin), a iontovou výměnou probíhající na místech typu *layer-sites* (místa vznikající díky existenci permanentního náboje).

Iontovou výměnou se typicky váží alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Iontová výměna je obecně považována za „slabý“ sorpční mechanismus, zatímco látky vázané mechanismem povrchové komplexace jsou považovány za „silně“ vázané. Povrchovou komplexací je možné ještě dále rozdělit na tvorbu tzv. komplexů s vnitřní sférou (*inner-sphere complexes*) a s vnější sférou (*outer-sphere complexes*) (Sposito 1989). Komplexy s vnitřní sférou, které je možno v podstatě považovat za kovalentní vazbu, mohou vytvářet například hydrolyzované aktinidy. Komplexy s vnější sférou, kdy je vazba zprostředkována přes jednu nebo více molekul vody hydratačního obalu, vytvářejí kovy alkalických zemin, které nesou hydratační obal (Carroll et al. 2008; Sposito et al. 1999), což pro Sr potvrzují i Cole et al. (2000) a pro Cs Bostick et al. (2002).

Pro výpočet sorpčních konstant je třeba formulovat odpovídající rovnice iontově-výměnných či povrchově-komplexačních reakcí a stanovit jejich rovnovážné konstanty. Výhodou využití

geochemických speciálních kódů je rozsáhlost geochemických databází, díky čemuž se při vyhodnocování modelů automaticky uvažují všechny reakce probíhající v systému, pokud jsou zaneseny v databázi nebo ve vstupním kódu.

#### 2.1.4.1 Modelování sorpce v programu PhreeqC

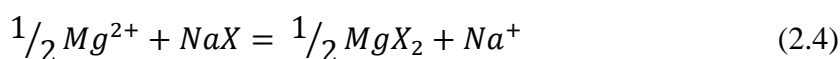
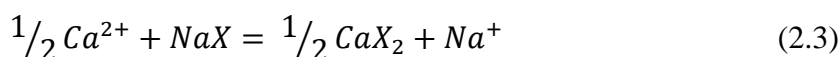
Program PhreeqC 3 (Parkhurst a Appelo 2013) umožňuje modelování záchytu stopovače dvěma hlavními způsoby – modelem iontové výměny a modelem povrchové komplexace. V obou případech se jedná o rovnovážné modely, přičemž je uvažována rovnováha všech složek přítomných v systému (v míchaném reaktoru), tedy nejen rovnováha v kapalně fázi, ale i rovnováha s pevnou či plynnou fází. Program také umožňuje modelování nerovnovážných reakcí. Pro výpočet koncentrací látek vázaných na povrch se používá Boltzmannova vztahu (Appelo et al. 2010; Beneš et al. 2006):

$$C_s = C \cdot e^{-\frac{z\psi F}{RT}} \quad , \quad (2.2)$$

kde  $C$  značí koncentraci látky ve volné pórové vodě a  $C_s$  koncentraci látky vázané na povrch,  $z$  značí náboj daného prvku,  $\psi$  značí elektrostatický potenciál při povrchu (závisí na použitém modelu),  $F$  značí Faradayův náboj,  $R$  plynovou konstantu a  $T$  teplotu.

#### Model iontové výměny

Iontovou výměnu lze vyjádřit rovnicemi následovně:



kde  $X^-$  představuje záporně nabitě sorpční místo bentonitu. Poměr rovnovážných konstant výměnných reakcí se označuje jako selektivní koeficient. Obvykle se udává poměr k rovnovážné konstantě sodíku  $K(I^{n+})/K(Na^+)$ .

Pokud přebíráme data z literatury, je vždy nutné vědět, která konvence a jaký zápis výměnných reakcí byl autory použit. Iontová výměna může být modelována na základě Gaines-Thomasovy (GT) (Gaines a Thomas 1953), Gaponovy nebo Vanselowovy konvence. Ve PhreeqC je používána GT konvence, kdy ekvivalentní frakce vyměnitelného kationtu je považována za jeho aktivitu:

$$K_{(Ca/Na)} = \frac{\beta_{Ca}^{0.5} \cdot [Na^+]}{\beta_{Na} \cdot [Ca^{2+}]^{0.5}} \quad (2.6)$$

$$K_{(Mg/Na)} = \frac{\beta_{Mg}^{0.5} \cdot [Na^+]}{\beta_{Na} \cdot [Mg^{2+}]^{0.5}} \quad (2.7)$$

$$K_{(K/Na)} = \frac{\beta_K \cdot [Na^+]}{\beta_{Na} \cdot [K^+]} \quad , \quad (2.8)$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta výše uvedených rovnic,  $\beta_i$  značí frakci daného kationtu  $i$  na výměnných místech a v hranatých závorkách je uvedena aktivita kationtu v kapalně fázi.

V databázi *phreeqc.dat* (Appelo et al. 2014) je používán zápis iontově-výměnných půlreakcí s příslušným  $\log K$ , jak ilustruje **Obr. 2**.

```

EXCHANGE_SPECIES #from Bradbury and Baeyens (2002)
Ca+2 + 2X- = CaX2
      -log_k      0.53
      -gamma      5.0          0.165
      -delta_h    7.2      # Van Bladel & Gheyl, 1980
Na+ + X- = NaX
      -log_k      0.0
      -gamma      4.08 0.082
K+ + X- = KX
      -log_k      0.3
      -gamma      3.5          0.015
      -delta_h    -4.3          # Jardine & Sparks, 1984
Mg+2 + 2X- = MgX2
      -log_k      0.38
      -gamma      5.5          0.2
      -delta_h    7.4 # Laudelout et al., 1968

Sr+2 + 2X- = SrX2
      -log_k      0.53
      -gamma      5.26          0.121
      -delta_h    5.5 # Laudelout et al., 1968

```

**Obr. 2** Definice iontově-výměnných reakcí v programu PhreeqC.

Podle GT konvence, pokud  $K(Na) = 1$ , potom  $K(I^+/Na^+) = K(I^+)$  a  $K(I^{n+})/K(Na^+) = K(I^{n+})^n/K(Na^+)$ . Selektivní koeficient se počítá z celé výměnné reakce, je proto nutné vzít do úvahy i vyčíslení rovnice, která je součtem půlreakcí. Podle konvence se obvykle volí  $\log K(Na^+) = 0$  (např. (Bradbury a Baeyens 2003)), někdy se však lze setkat i s  $\log K(Na^+) = 20$  (např. (Ochs et al. 2001)). Pro modelování iontové výměny se v programu PhreeqC používá datablok EXCHANGE (**Obr. 2**). Zde lze definovat látkové množství iontově výměnných míst

X-. Jejich obsazení výměnnými kationty pak může být získáno implicitně ekvilibrováním s příslušným roztokem (SOLUTION) obsahujícím kationty nebo může být definováno explicitně. Při implicitním výpočtu se složení roztoku nemění. Sledovaný stopovač může být dávkován v databloku REACTION v dílčích krocích a výstupem modelu jsou jeho rovnovážné koncentrace v kapalně a v pevné fázi.

### Model povrchové komplexace

PhreeqC může využívat dva modely povrchové komplexace (Parkhurst a Appelo 2013). Jeden využívá Dzombak-Morelovu databázi pro komplexaci těžkých kovů na ferrihydritu, jehož povrchový náboj závisí na sorbovaných iontech. Pro vztah mezi povrchovým nábojem a potenciálem se používá Guy-Chapmanova rovnice. Druhým modelem je CD-MUSIC, který byl vyvinut pro modelování sorpce na goethit a umožňuje distribuci náboje mezi Sternovu a Helmholtzovu vrstvu. V obou modelech může být povrchový potenciál neutralizován elektrickou dvojrůstvou (EDL – *electrical double layer*). Složení EDL může být vypočteno integrací Poisson-Boltzmannova vztahu nebo průměrováním Donnanova objemu (Appelo a Wersin 2007).

Pro modelování povrchové komplexace se ve PhreeqC používá datablok SURFACE. Složení povrchového komplexu může být, podobně jako u iontové výměny, získáno implicitně ekvilibrováním s příslušným roztokem (SOLUTION) obsahujícím kationty nebo může být definováno explicitně. Při implicitním výpočtu se složení roztoku nemění. V databloku SURFACE je definováno látkové množství, velikost specifického povrchu a počet gramů sorbentu.

Modely povrchové komplexace se často používají pro modelování sorpce na deprotonovaných skupinách. Databáze *phreeqc.dat* nabízí dvoumístný povrchově-komplexační model, kde „silná“ i „slabá“ sorpční místa podléhají protonizaci a deprotonizaci. Při vazbě jiného kationtu než vodíku však u „silných“ míst nedochází k jeho výměně za iont, u „slabých“ míst se pak kationt vyměňuje za vodík. Tyto reakce jsou popsány rovnicemi na **Obr. 3**. Sledovaný stopovač může být dávkován v databloku REACTION v dílčích krocích a výstupem modelu jsou jeho rovnovážné koncentrace v kapalně a v pevné fázi.



```

SURFACE_SPECIES
Hfo_sOH = Hfo_sOH
-log_k      0

Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+
-log_k      7.29 # = pKa1,int

Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+
-log_k      -8.93 # = -pKa2,int

Hfo_wOH = Hfo_wOH
-log_k      0

Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+
-log_k      7.29 # = pKa1,int

Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+
-log_k      -8.93 # = -pKa2,int

Hfo_sOH + Ca+2 = Hfo_sOHCa+2
-log_k      3.06

Hfo_wOH + Ca+2 = Hfo_wOCa+ + H+
-log_k      -5.85

```

Obr. 3 Definice povrchově-komplexačních reakcí v programu PhreeqC.

Komplexy s vnější sférou, kdy je vazba zprostředkována přes jednu nebo více molekul vody hydratačního obalu, vytvářejí kovy alkalických zemin, které nesou hydratační obal (Carroll et al. 2008; Sposito et al. 1999), což pro Sr potvrzují i Cole et al. (2000) a pro Cs Bostick et al. (2002). Kombinaci iontově-výměnného a povrchově-komplexačního modelu použili pro vyhodnocení sorpčních dat Sr Garrido et al. (1998). Model také zahrnující oba dva procesy pro „slepé modelování“ sorpce Ni, Co, Eu, Th, U na Wyomingském bentonitu (MX-80) a jílové hornině *Opalinus Clay* (OPA) s dobrými výsledky použili Bradbury a Baeyens (2011). Pro sorpci Sr a Cs na českém bentonitu Sabenil použili kombinaci povrchově-komplexačního a iontově-výměnného modelu Kroupová a Štamberg (2005). Na KJCH byla v minulých letech také podrobně studována komplexace U a Th s huminovými látkami a vliv přítomnosti těchto látek na sorpci U a Th na granitickou horninu (Beneš et al. 2006; Vopálka et al. 2007). Modely povrchové komplexace zejména pro sorpci U na vzorky půdy, ale i v dalších aplikacích, využívali Curtis et al. a Davis et al. (Curtis et al. 2009; Davis et al. 1998, 2004, 2009).

## 2.2 Difúzní transport v kompaktovaném bentonitu

Difúzní transport je dominantním dějem, který bude řídit migraci kritických radionuklidů v bentonitové bariéře HÚ. Pro tuto práci je uvažována homogenní a izotropní nasycená vrstva porézního materiálu, kterou můžeme charakterizovat porozitou  $\varepsilon$  [-], specifickou (měrnou) hustotou  $\rho_s$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] a objemovou hustotou (nebo také sypnou hmotností)  $\rho_d$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. Při popisu difúzního transportu takovouto vrstvou se většinou předpokládá, že difúzní transport probíhá ve vodě, která vyplňuje pórový prostor.

Difúzní transport tepla byl popsán Fickem v roce 1855. Matematický popis difúze v homogenní porézní vrstvě je založen na předpokladu, že tok difundující látky  $J$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] přes plochu  $S$  [ $\text{m}^2$ ] je úměrný koncentračnímu gradientu normalizovanému na tuto plochu (Crank 1975). Za předpokladu ustáleného transportního děje, tedy pokud je koncentrační gradient sledované difundující látky v celé vrstvě konstantní, můžeme definovat tok této látky  $J$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] pomocí prvního Fickova zákona:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad , \quad (2.9)$$

kde  $D$  [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ] je difúzní koeficient. Pokud se jedná o difúzi ve volné vodě, je difúzní koeficient možno označit jako referenční (v angličtině často *self-diffusion coefficient*)  $D_w$  (někdy též  $D_0$ ).

Časovou změnu koncentrace potom popisuje druhý Fickův zákon, který je kombinací prvního Fickova zákona se zákonem o zachování hmoty (Shackelford a Moore 2013). Pro difúzní transport v jednom směru, tedy v 1-D souřadnicích, a při nezávislosti difúzního koeficientu na poloze tento vztah nabývá tvaru:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_w \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

### 2.2.1 Difúze neutrálního stopovače porézní nasycenou vrstvou

Pokud uvažujeme porézní médium, je nutné tok látky vztáhnout k objemu a také k prostupnosti pórového prostoru. Tok v porézním prostředí je definován úpravou rovnice (2.9) korekcí na obsah vody  $\theta$  [-], který v saturovaném prostředí odpovídá celkové porozitě  $\varepsilon$  [-], a na geometrický (tortuozitní) faktor  $\tau$  [-] (Shackelford a Moore 2013):

$$J = -\theta \cdot \tau \cdot D_w \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.11)$$

Geometrický (tortuozitní) faktor  $\tau$  je definován:

$$\tau = \left(\frac{l}{l_e}\right)^2, \quad (2.12)$$

kde  $l$  je přímková vzdálenost mezi dvěma body na počátku a na konci vrstvy porézního prostředí a  $l_e$  je skutečná vzdálenost, kterou částice urazí mezi těmito dvěma body. Takto definovaný geometrický faktor leží vždy v intervalu od 0 do 1. Pro účely této práce je používán geometrický faktor, který označujeme symbolem  $G$ , a kterého se častěji užívá v literatuře související s ukládáním radioaktivních odpadů (Vopálka et al. 2006a), a je definován takto (Appelo et al. 2010; Bourg 2004; Ochs et al. 2001; Yu a Neretnieks 1997):

$$G = \frac{\delta}{(l/l_e)^2} = \frac{\delta}{\tau}, \quad (2.13)$$

kde  $\delta$  [-] je konstrikktivita a ostatní symboly mají význam jako v rovnici (2.12). Konstrikktivita zohledňuje geometrii vlastního póru, zatímco tortuozita zohledňuje geometrii celého pórového systému. Pokud se průměr póru zvětšuje ve směru difúze, pak  $\delta > 1$ , pokud se naopak zužuje, pak  $\delta < 1$  (Ochs et al. 2001). V elektrostatických modelech pak může konstrikktivita zohledňovat i nábojové vlastnosti vnitřního povrchu póru (Ochs et al. 2001).

Nezávislé stanovení geometrického faktoru není dosud spolehlivě zvládnuto, nejbližše je metoda stanovení pomocí difúze vody značené tritiem (tritiovaná voda, HTO) (Tachi a Yotsuji 2014; Yu a Neretnieks 1997), popř. deuteriem. Nicméně, ukazuje se, že geometrický faktor je závislý na konkrétní specii a proto ani geometrický faktor stanovený pomocí difúze vody není plně přenositelný na ostatní látky (Bourg 2004). Za účelem zohlednění zpomalení difúze vlivem geometrie pórového prostoru je zaveden pórový difúzní koeficient  $D_p$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]:

$$D_p = G \cdot D_w \quad (2.14)$$

Nezávislé stanovení porozity není tak problematické jako stanovení geometrického faktoru. Fakt, že difúze probíhá pouze v objemu pórového prostoru, je zohledněn v hodnotě efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ], který se získá vztahem:

$$D_e = \varepsilon_{\text{tot}} \cdot D_p, \quad (2.15)$$

kde  $\varepsilon_{\text{tot}}$  [-] je celková porozita, která za saturovaného stavu odpovídá obsahu vody  $\theta$ . Pokud je určitá část pórového prostoru vyplněna vzduchem, pak  $\varepsilon_{\text{tot}} > \theta$ . Obsah vody se nejčastěji stanovuje z rozdílu vlhké ( $m_{\text{tot}}$ ) a suché ( $m_s$ ) hmotnosti (podle normy ČSN 72 1012):

$$\theta = \frac{m_{\text{tot}} - m_s}{m_s} = \frac{m_{\text{vody}}}{m_s} \quad (2.16)$$

Celková porozita teoreticky odpovídá doplňku do podílu suché objemové hustoty  $\rho_d$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] a specifické hustoty materiálu  $\rho_s$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] (Idiart a Pękala 2016):

$$\varepsilon_{\text{tot}} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (2.17)$$

Názory na vztah porozity a geometrického faktoru a na vlastnosti systému, které je ovlivňují, nejsou jednoznačné. Problematika porozity a geometrického faktoru bude diskutována dále v této práci.

V některých aplikacích, zejména se s tím setkáváme při modelování transportu v programu PhreeqC, je zaveden Archieho cementační faktor  $m$  (někdy též  $n$ ), který je definován vztahem (Archie 1942):

$$D_e = D_w \cdot \varepsilon^{-m} \quad (2.18)$$

### 2.2.2 Difúze kationtů

Pokud látka transportovaná přes vrstvu porézního materiálu s tímto materiálem interaguje, tedy se na něj váže jakýmkoli sorpčním mechanismem, je difúzní transport tímto procesem ovlivněn. Nebudeme-li v obecné jednorozměrné rovnici popisující transport v pórech uvažovat konvektivní transport a radioaktivní přeměnu (Shackelford a Moore 2013; Štamberg 1998b), můžeme ji pro sorbující se specie vyjádřit ve tvaru (2.19), v němž  $q$  [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] označuje koncentraci v pevné fázi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\rho_d}{\varepsilon_{\text{tot}}} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.19)$$

A tedy

$$\frac{\partial C}{\partial t} \cdot \left(1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon_{\text{tot}}} \cdot \frac{\partial q}{\partial C}\right) = D_p \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

Pokud definujeme retardační faktor  $R$ , který má pro případ lineární sorpční izotermy (2.1) tvar:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon_{\text{tot}}} \cdot K_d \quad , \quad (2.21)$$

potom kapacitní faktor  $\alpha$  bude definován:

$$\alpha = \varepsilon_{\text{tot}} \cdot R = \varepsilon_{\text{tot}} + \rho_d K_d \quad , \quad (2.22)$$

a dále můžeme zavést zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$  [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ], který popisuje celkový difúzní transport sledované látky ve vrstvě:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_p}{R} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{D_e}{\alpha} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D_a \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

$$D_a = \frac{D_p}{R} = \frac{D_e}{\alpha} \quad , \quad (2.24)$$

kde symboly  $\rho_d$  a  $\varepsilon_{tot}$  mají význam jako v rovnici (2.17). Pro případ neinteragující látky platí, že  $R = 1$  a  $\alpha = \varepsilon_{tot}$ . Retardační faktor je možno definovat obecně:

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\varepsilon_{tot}} \cdot f'(C) \quad , \quad (2.25)$$

kde  $f'(C)$  je první derivací rovnovážné závislosti  $q = f(C)$ , což znamená, že  $R$  je funkcí tvaru rovnovážné izotermy a v případě nelineární izotermy je tedy koncentračně závislý (Štamberg 1998b).

Výše popsané difúzní koeficienty mají pro případ interagující látky vztah:

$$D_w > D_p > D_e > D_a$$

Sorpce obecně snižuje difúzní koeficient ( $D_a$ ), lze tedy říci, že sorpce difúzi zpomaluje (Yu a Neretnieks 1997). V průnikovém experimentu je pozorován pozdější průnik do cílového rezervoáru v porovnání s neinteragujícím stopovačem.

### 2.2.3 Dvojitá porozita, aniontová exkluze a povrchová difúze

Vzhledem k výsledkům difúzních experimentů s anionty, ze kterých vyplývá menší látkový tok vrstvou, než v případě neutrální specie, se zavádí efektivní porozita  $\varepsilon_{eff} < \varepsilon_{tot}$ . Některé zdroje (Shackelford a Moore 2013) chápou tuto efektivní porozitu jako zohlednění faktu, že ne všechny póry jsou vzájemně propojené a slepé póry snižují prostupnost vrstvy. Pro anionty se potom získá hodnota zdánlivého difúzního koeficientu:

$$D_a = \frac{D_e}{\varepsilon_{eff}} \quad (2.26)$$

Tento fakt může být teoreticky zohledněn již v hodnotě geometrického faktoru, konkrétně konstrikivity. Difúzní koeficienty pro neinteragující látky pak mají vztah:

$$D_w > D_p > D_a > D_e$$

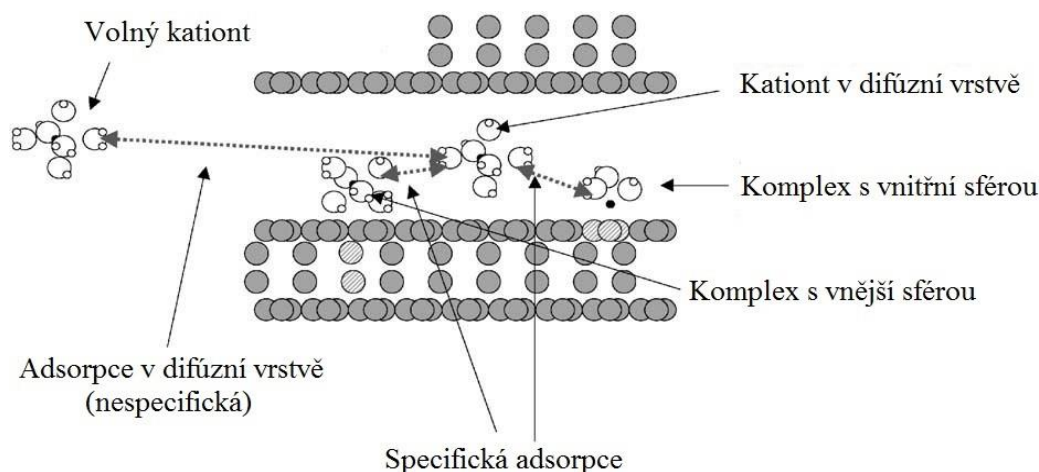
Jiné zdroje uvažují i elektrostatické působení mezi nabitým povrchem a difundujícím iontem a předpokládají, že hodnota  $\varepsilon_{eff}$  je závislá na velikosti náboje a iontové síle (opět může být součástí konstrikivity). Tento jev se nazývá aniontová exkluze a je někdy označován za negativní sorpci (Bourg et al. 2003). Podobným jevem, který však souvisí s difúzí kationtů,

je povrchová difúze, kterou si lze představit jako migraci adsorbované látky po nabitém povrchu jílových minerálů či v mezivrstvách. Tyto dvě teorie byly zavedeny z důvodu pozorovaných nesouladů mezi výsledky difúzních experimentů a jednoduchých modelů založených na standardním fickovském modelu jediné porozity (2.24), který předpokládá lineární pokles zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  s rostoucím distribučním koeficientem  $K_d$ . Takové nesoulady pozorovali již Eriksen a Jacobsson (1982), ale neměli pro ně uspokojivé vysvětlení. Později, Eriksen a Jansson (1996) potvrdili závislost difúze aniontů na iontové síle, a i v další práci Eriksen et al. (1999) ukázali, že zatímco zdánlivá difuzivita některých (silněji se vážících) kationtů klesá lineárně se vzrůstajícím  $K_d$ , u kationtů se slabší sorpcí je pokles zdánlivé difuzivity menší.

Povrchová difúze byla nejprve popsána pro plyny a později identifikována i pro ionty. Již Rasmuson a Neretnieks (1983) zavedli koeficient povrchové difúze  $D_s$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]. S jeho použitím lze zdánlivý difúzní koeficient pro sorbující se látky definovat následovně (Bourg 2004; Eriksen a Jansson 1996; Eriksen et al. 1999; Muurinen 1994; Rasmuson a Neretnieks 1983):

$$D_a = \frac{D_e + \rho_d K_d D_s}{\alpha} \quad (2.27)$$

První člen v čitateli této rovnice, tedy efektivní difúzní koeficient  $D_e$ , se vztahuje k difúzi v pórové vodě, zatímco druhý člen je spojen s pevnou fází. Povrchová difúze celkový difúzní tok zvyšuje. Dle Bourgova rozboru (Bourg 2004) je povrchová difúze závislá na přítomnosti vody vázané na povrch, zatímco volná voda mezi dvěma povrchy naopak povrchovou difúzi potlačuje. Na povrchovou difúzi lze také pohlížet jako na mobilní frakci adsorbované látky. Sorpce a povrchová difúze jsou propojené procesy (Rasmuson a Neretnieks 1983). Může jít o látku adsorbovanou v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy nebo tvořící komplex s vnější sférou (Bourg et al. 2008) (viz **Obr. 4**), tedy o vazbu přes hydratační obal. Povrchová difúze tak bude výrazněji ovlivňovat ty ionty, které mají větší hydratační obal. Tomuto předpokladu odpovídají i výsledky difúzních experimentů se silně (Cs, Co) a slabě (Na, Sr) se vážícími kationty, kde často difúzní transport prvních mnohem lépe odpovídá neelektrostatickému jednoporozitnímu modelu, zatímco transport druhých je rychlejší (např. (Eriksen et al. 1999; Jansson 2002; Kim et al. 1993; Li et al. 2009; Missana a Garcia-Gutierrez 2007)). Velikost hydratačního obalu je nepřímě úměrná velikosti iontu a přímo úměrná náboji. Efektivní iontové poloměry a hodnoty hydratační energie (entalpie), která je spojená s velikostí hydratačního obalu, vybraných kationtů jsou uvedeny v **Tab. 1** (kap. 2.1.2).



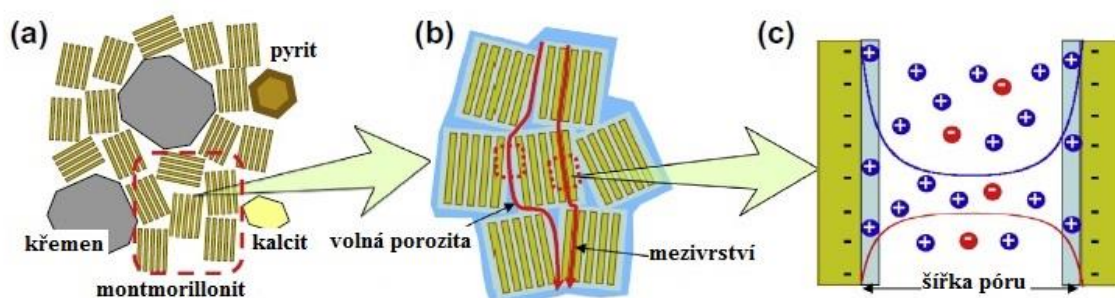
Obr. 4: Difúze a adsorpce v mezivrstvách, převzato a upraveno z (Bourg et al. 2003).

Kromě toho, že ovlivňuje hydrofilnost a bobtnací schopnost jílových minerálů, respektive bentonitu (viz kapitola 2.2.4), má hydratační obal kationtů v mezivrstvách fyzikálně-chemické vlastnosti, které se liší od volné vody. Molekuly vody koordinované okolo kationtu mají výrazně kyslejší charakter než molekuly volné vody (Schoonheydt a Johnston 2006) a podobně odlišný charakter lze očekávat u vody vázané na povrchu či v mezivrstvách jílových minerálů.

Kromě velikosti hydratačního obalu a specifity sorpce je efekt povrchové difúze ovlivněn iontovou silou roztoku a objemovou hustotou porézního materiálu. Vzhledem ke konkurenci iontů při vyšší iontové síle je sorpce iontovou výměnou nižší (Yu a Neretnieks 1997) a tím i efekt povrchové difúze je méně výrazný a difúze je pomalejší. Při nižších iontových silách tedy pozorujeme rychlejší difúzi a vyšší  $D_e$  (Altmann et al. 2012; Savoye et al. 2015). Závislost  $D_e$  Na a Sr na iontové síle při vysokých hodnotách kompakce ( $1950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) pozorovali Glaus et al. (2007), přičemž ověřili, že referenční difúzní koeficient (difuzivita ve volné vodě) na iontové síle, v řádech relevantních pro difúzní experimenty, závislý nebyl (závislost referenční difuzivity na iontové síle však může existovat, jak naopak tvrdí jiní autoři (např. (Rumynin et al. 2004)). Později, Glaus et al. (2015) využili k hodnocení difúzních experimentů Sr a silněji se sorbujícího Co a Zn transportní model v programu PhreeqC (Parkhurst a Appelo 1999; 2013), který umožňuje uvažovat mobilitu kationtů vázaných v difúzní vrstvě elektrické dvojvrstvy, a zjistili dobrou shodu experimentálních a modelových dat (jednalo se o pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a koncentrační profil). Jak poněkud lépe objasňují Tachi a Yotsuji (2014), kteří vycházejí z elektrostatického jednoporozitního modelu (Ochs et al. 2004, 2001), iontovou silou není ovlivněna pouze sorpce, ale přes elektrostatické (ve výsledku tedy geometrické) vlastnosti pórů je ovlivněn samotný efektivní difúzní koeficient. Výsledné

zdánlivé difúzní koeficienty jsou pak, podle těchto autorů (Tachi a Yotsuji 2014), na iontové síle nezávislé.

Obdobně komplexní je i vliv objemové hmotnosti, která ovlivňuje jak porozitu, tak sorpci (Yu a Neretnieks 1997). Ve své rešeršní disertační práci Bourg (2004) mimo jiné uvádí, že první dvě vrstvy molekul vody vázané na povrch mají výrazně odlišné vlastnosti od volné vody a molekuly v páté vrstvě se již od molekul volné vody neliší. Autoři Bradbury a Baeyens (2003) uvádějí 1-4 monovrstvy molekul vody. Pórovou vodu tedy můžeme rozdělit na volnou vodu v makro- a mezo- pórech (intergranulárních pórech) a vodu nacházející se v blízkosti vnitřního povrchu pórů nebo v mezivrstvích (např. (Muurinen et al. 2004)), jak ilustruje **Obr. 5**.



*Obr. 5: Ilustrace dvojí (trojí) porozity ve struktuře jílových minerálů, převzata a upraveno z (Tachi a Yotsuji 2014), (a) minerální fáze v kompaktovaném bentonitu, (b) difúze volným pórovým prostorem a mezivrstvím, (c) difúzní vrstva a rozdělení aniontů a kationtů v pórovém prostoru.*

Vlastnosti této kapaliny se pravděpodobně liší od vlastností volné vody, díky její strukturovanosti, adhezním silám či vyšší koncentraci výměnných kationtů. Vzhledem ke vzdálenostem jednotlivých T-O-T (tetraedr-oktaedr-tetraedr) vrstviček se budou monovrstvy této kapaliny v mezivrstvích překrývat (Bourg 2004; Bradbury a Baeyens 2003). Relativní zastoupení této kapaliny se bude zvyšovat v pórech s menším průměrem, tedy efekt povrchové difúze se bude zvyšovat s objemovou hmotností (Shackelford a Moore 2013). V rešeršních pracích (Bourg 2004; Yu a Neretnieks 1997) se objevuje exponenciální závislost difúzních koeficientů na objemové hmotnosti, která by tomuto předpokladu odpovídala.

Někteří autoři (Bradbury a Baeyens 2003) rozdělují pórovou vodu dokonce do tří skupin (**Obr. 5**): a) volná voda, která je v nábojové rovnováze a ve které může probíhat difúze aniontů b) voda v mezivrstvích, která neobsahuje anionty a c) voda v EDL, která obsahuje kationty i malé množství aniontů a ve které probíhá povrchová difúze kationtů. Tento přístup přijímají někteří autoři pro vyhodnocování či simulaci difúzních experimentů (Appelo 2007; Appelo et al. 2010; Glaus et al. 2015, 2007). Jiní autoři (Ochs et al. 2001, 2004; Tachi a Yotsuji 2014) také uvažují



elektrostatické působení, avšak předpokládají, že pro kompakovaný bentonit je možné provést aproximaci a zjednodušit model pouze na elektrickou dvojrstvu (elektrostatický jednoporozitní model). Z důvodu hledání vysvětlení dlouhodobě pozorovaných jevů zpomaleného transportu aniontů (obvykle vysvětlovaného jako aniontová exkluze) a urychleného transportu kationtů (obvykle vysvětlovaného jako povrchová difúze nebo difúze v mezivrství) byl Birgerssonem (Birgersson a Karnland, 2009) navržen model Donnanovy iontové rovnováhy (nebo také model homogenní směsi), který v podstatě popírá existenci volné pórové vody v kompakтованém jílovém materiálu. Difúze iontů v kompakтованém jílu podle tohoto modelu tedy probíhá pouze v mezivrství.

Při extrémních hodnotách objemové hmotnosti ( $> 1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) dochází nejen k zániku volné vody v pórovém prostoru, ale také k omezování až zániku hydratačních obalů (Bourg et al., 2003). Pozorujeme pak specifickou sorpci i jinak nespecificky se vážících kationtů. Při vysokých objemových hmotnostech se také stírá vliv kationtu v mezivrství na bobtnací tlak jílových minerálů ze skupiny smektitu (viz. kapitola 2.2.4), který je také spojen s velikostí hydratačního obalu iontu (Pusch 2006; Wang et al. 2014).

#### **2.2.4 Bobtnací tlak a vliv kationtů v mezivrství na difúzní vlastnosti bentonitu**

Se vstupem vody do mezivrství souvisí specifická vlastnost jílu ze skupiny smektitu a to vysoká bobtnací schopnost. Bobtnání můžeme rozdělit na mechanické a fyzikálně-chemické, podle procesů, které ho způsobují (Taylor 1986). Mechanické bobtnání je způsobeno odstraněním vnějšího tlaku působícího na jíl, fyzikálně-chemické bobtnání je způsobeno odpudivými silami v elektrické dvojrstvě a je spojeno s rehydratací kationtů v mezivrství. Kationty v mezivrství si díky hydratační energii vytvářejí celkový nebo částečný hydratační obal, který je zodpovědný za celkově hydrofilní charakter jílových minerálů (Schoonheydt a Johnston 2006). V první fázi rehydratace se tvoří monovrstva molekul vody a záporně nabitě povrchy vrstev jílových minerálů se oddalují. Když se vrstvičky oddálí na několik monovrstev molekul vody, začnou převládat odpudivé síly mezi kladně nabitými hydratovanými ionty v mezivrství (Bradbury a Baeyens 2003). Bobtnací tlak roste s rostoucí objemovou hustotou bentonitu. Při nízkých hustotách (cca do  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) je oddalování jednotlivých vrstviček kompenzováno volným prostorem (volnou porozitou) a projevují se zde zejména odpudivé síly záporného povrchového náboje. S rostoucí objemovou hustotou pak již volný prostor nestačí ke

kompenzaci oddalování jednotlivých vrstviček a bobtnací tlak narůstá. Pak je bobtnací tlak způsoben zejména odpuzováním kationtů v mezivrství (Pusch 2006).

Zásadní vliv má typ kationtu, který se nachází v mezivrství. Pokud v mezivrství převládají divalentní a polyvalentní kationty, dochází k dehydrataci mezivrství, vzdálenosti mezi jednotlivými vrstvičkami se zmenšují, jednotlivá zrna obsahují více vrstviček, jsou proto větší a pórový prostor mezi jednotlivými zrny se zvětšuje a je více spojitý. To vede ke snížení pevnosti ve smyku, bobtnacího tlaku a zvýšení hydraulické vodivosti (Pusch 2006). Naopak, nejvyšší bobtnací tlak, nejlepší absorpci vody (hydrataci) a nižší hydraulickou vodivost vykazují jíly s obsahem  $\text{Na}^+$  iontů (Montes-H et al. 2003; Pusch 2006). Při vysokých objemových hustotách ( $> 1800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) je však tento rozdíl v uspořádání bentonitu smazán a bobtnací tlak je již obdobný (Pusch 2006). V případě obsazení mezivrství více kationty pak záleží na jejich vzájemném poměru.

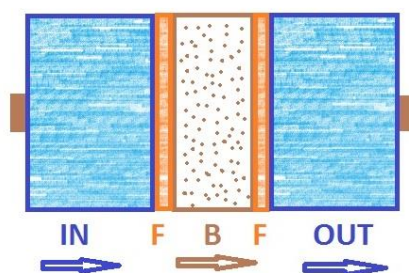
S bobtnacím tlakem a hydraulickou vodivostí souvisí i transport pomocí difúze. Rozdílům v difúzi iontů v kompaktním vápenatém a sodném bentonitu se věnovali již Eriksen a Jacobsson (1982). Nejistili měřitelný vliv objemové hmotnosti a homogenity bentonitu na difúzní parametry, zato však pozorovali rozdílné difúzní chování těchto dvou typů bentonitů. Rozdíly mezi difúzním chováním iontů v Ca- a Na-bentonitu shrnuli Yu a Neretnieks (1997), kteří je vysvětlují rozdílným nábojem a také rozdílným fyzikálním chováním obou materiálů. Autoři Choi a Oscarsson (1996) stanovili difúzní koeficienty I a HTO v Ca- a Na- formě kanadského bentonitu Avonlea. Přestože nebyly použity stejné iontové síly vápenatého a sodného elektrolytu a vyhodnocení experimentů je zjednodušené, autoři pozorovali  $2 - 6 \times$  vyšší  $D_e$  v Ca-bentonitu oproti Na-bentonitu (dvakrát vyšší pro HTO, čtyřikrát pro I a šestkrát pro Sr) a provedli Hg porozimetrii pro tyto dva typy bentonitu, která ukázala větší celkový objem pórů a větší průměrný průměr pórů v Ca-bentonitu oproti Na-bentonitu. Obdobné výsledky získali Gonzáles Sánchez et al. (2008), kteří rovněž pozorovali odlišné difúzní chování HTO u sodného a vápenatého montmorillonitu a ilitu s tím, že vápenatý montmorillonit vykazoval vyšší hodnoty  $D_e$  než sodný. Vyšší  $D_e$  pro HTO v  $\text{Ca}^{2+}$  obohaceném původně Na-bentonitu MX-80 pozorovali také Kozaki et al. (2010).

### **2.2.5 Základní metody vedení a vyhodnocování difúzních experimentů**

Z rozboru v předchozí kapitole lze usuzovat, že difúzní koeficienty a další transportní parametry, jako je například efektivní porozita  $\varepsilon_{\text{eff}}$  či geometrický faktor  $G$ , nejsou konstantami, jsou specifické pro konkrétní specii a konkrétní materiál a závisí na podmínkách prostředí,

respektive na podmínkách vedení difúzního experimentu, jakými jsou iontová síla či objemová hmotnost kompaktovaného bentonitu.

Metoda řešení difúzní (2.10), respektive transportní (2.23), rovnice závisí na podmínkách, za kterých transport probíhá, tedy na podmínkách vedení experimentu. Zásadními jsou zejména geometrické poměry, tedy zejména poměr ploch navazujících prostředí, mezi kterými sledujeme tok difundující látky, a zda se jedná o difúzi v jednom či více směrech. V této práci je ve všech případech uvažován 1-D transport. Přestože bloček kompaktovaného bentonitu v difúzní cele (**Obr. 6**) má tvar krátkého válce, je možné uvažovat transport podél jediné osy, vzhledem k tomu, že plocha zdrojového rezervoáru odpovídá ploše bentonitového bločku. Je uvažováno homogenní a izotropní porézní prostředí, jedná se však o jistou aproximaci, vzhledem k tomu, že na okrajích bločku kompaktovaného bentonitu dochází k relaxaci materiálu a pozorujeme zvýšenou hodnotu porozity, respektive sníženou hodnotu objemové hmotnosti.



Obr. 6: Schématické znázornění statické difúzní cely se dvěma rezervoáry (IN, OUT) s filtry (F) oddělujícími vzorek kompaktovaného bentonitu (B).

Pro metodu řešení je důležité, zda je systém v ustáleném či neustáleném stavu, tedy, zda jsou látkové toky sledované specíe do a z vrstvy totožné, přičemž se ustavil lineární tvar koncentrace v celé vrstvě. Dále je pro vyhodnocení nutné správně zohlednit okrajové podmínky, tedy koncentrační poměry na počátku a na konci porézního prostředí. Pokud je možné považovat koncentraci difundující látky na počátku porézní vrstvy za konstantní v čase a zároveň je koncentrace v cílovém rezervoáru velmi nízká, je možné pro průnikový experiment (*through-diffusion* – zkratka TD) při řešení difúzní rovnice (2.10) použít její známé analytické řešení nebo metodu *time-lag*. Pro neprůnikový experiment (*in-diffusion*) je možné použít jednoduché analytické řešení využívající funkci *erfc* (Crank 1975; Eriksen a Jansson 1996; Shackelford 1990; Shackelford a Moore 2013). Metodu *in-diffusion* použili například Hölttä et al. (2001) či Wang a Liu (2004). Dalšími využívanými metodami jsou tzv. *out-diffusion metody*, ve kterých jde o difúzi z předem kontaminovaného materiálu (metoda s

plošným zdrojem nebo metoda poloviční cely), tyto metody používá řada autorů (např. (Aldaba et al. 2010a; García-Gutiérrez et al. 2011; Kasar et al. 2016; Kim et al. 1993b)). Velmi jednoduchou metodou je metoda tzv. plošného zdroje (*planar source* – zkratka PS), která využívá velmi tenký zdroj sledované látky – buď je stopovač nanášen přímo na vrstvu (např. (Kozaki et al. 2010)) nebo je aplikován např. na filtrační papír (např. (García-Gutiérrez et al. 2011)).

### 2.2.5.1 Metoda plošného zdroje (*planar source* – PS)

Počáteční podmínkou pro difuzní experiment s plošným zdrojem je:

$$C(x, 0) = M \cdot \delta(x) \quad , \quad (2.28)$$

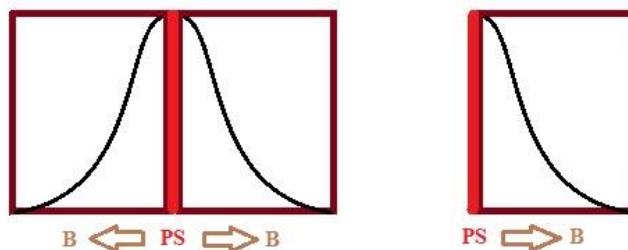
kde  $M$  je látkové množství studované specie [mol] a  $\delta(x)$  je Diracův jednotkový impuls. Okrajové podmínky se liší pro symetrické a nesymetrické provedení difúzního experimentu, schematicky jsou oba typy experimentů zobrazeny na **Obr. 7**. Pro symetrický (sPS) experiment na vzorku o nekonečné délce je analytické řešení:

$$C(x, t) = \frac{M}{2S\sqrt{\pi D_a t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad , \quad (2.29)$$

kde  $S$  [m<sup>2</sup>] je plocha vzorku,  $t$  [s] je doba trvání experimentu,  $x$  [m] je vzdálenost od zdrojové pozice a  $D_a$  [m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>] je zdánlivý difúzní koeficient. Nesymetrický (aPS) experiment představuje polo-nekonečný válec procházející přes oblast  $x > 0$  a nepropustnou hranicí v  $x = 0$ , dochází k celkové difuzi ve směru pozitivního  $x$ . Analytické řešení je pak:

$$C(x, t) = \frac{M}{S\sqrt{\pi D_a t}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4D_a t}\right) \quad , \quad (2.30)$$

tedy rov. (2.29) a rov. (2.30) se liší o faktor 2. Jak je z těchto rovnic patrné, jediným parametrem popisujícím v tomto případě difúzní transport je zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$ .



*Obr. 7 Schématické znázornění symetrického (sPS, vlevo) a nesymetrického (aPS, vpravo) sestavení difúzního experimentu s plošným zdrojem.*

### 2.2.5.2 Průniková metoda (*through-diffusion* - TD) – plné analytické řešení

Analytické řešení difúzní rovnice (2.10) pro průnikový experiment za ideálních okrajových podmínek, tj. konstantní koncentrace na vstupu do difúzní vrstvy  $C_0$  a nulová koncentrace na výstupu, které uvádí Crank (1975) ve tvaru (2.31) se užívá v řadě laboratoří (např. v poslední době Savoye et al. 2012 a Wu et al. 2012) při fitování výsledků průnikových experimentů, které jsou sledovány v přechodovém i ustáleném stavu.

$$Q(t) = S \cdot C_0 \left( \frac{D_e t}{L} - \frac{\alpha L}{6} - \frac{2\alpha L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{D_e n^2 \pi^2 t}{L^2 \alpha}} \right) \quad (2.31)$$

V tomto vztahu představuje  $Q$  [mol] celkové látkové množství přenesené přes porézní vrstvu o ploše  $S$  [m<sup>2</sup>] a tloušťce  $L$  [m] do výstupního rezervoáru.

Tento popis průnikového difúzního experimentu, který neuvažuje vliv přítomnosti oddělovacích filtrů, byl realizován na KJCH včetně metody hledání parametrů ( $D_e$  a  $\alpha$ ) v prostředí Excel a využit při úspěšném ověření modelu difúzního experimentu vytvořeného v prostředí GoldSim (Červinka et al. 2015). Pro vyhodnocování reálných difúzních experimentů je tato metoda vhodná pro orientační stanovení difúzních koeficientů  $D_e$  a  $D_a$  z průběhu průnikové křivky. Pro rigorózní vyhodnocení reálných difúzních experimentů není ale příliš vhodná, protože jednak vyžaduje udržování konstantních koncentrací v obou pracovních rezervoárech, a jednak neumožňuje uvažovat přítomnost oddělovacích filtrů, což je při studiu difúze v kompaktovaném bentonitu omezující.

### 2.2.5.3 Průniková metoda (*through-diffusion* - TD) – metoda *time-lag*

Vztah (2.31) přechází pro ustálený stav, tedy pro vysoké hodnoty času  $t$ , kdy se přenesené látkové množství mění s časem lineárně (příspěvek třetího členu v závorce výrazu na pravé straně tohoto vztahu je možno zanedbat oproti prvním dvěma) na tvar (2.32).

$$Q(t) = S \cdot L \cdot C_0 \left( \frac{D_e t}{L^2} - \frac{\alpha}{6} \right) \quad (2.32)$$

Tento limitní vztah umožní velmi jednoduchým způsobem stanovit hodnoty obou významných parametrů difúze, tedy efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  a zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  (např. (Olin 1994; Descostes et al. 2008)):

$$D_e = \frac{JL}{SC_0} \quad (2.33)$$

$$D_a = \frac{L^2}{6t_L} \quad (2.34)$$

Zde  $J$  [ $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ ] je tok sledované látky, který se určí ze směrnice asymptoty křivky závislosti přeneseného látkového množství (v případě radionuklidu kumulované aktivity) na čase v ustáleném stavu – tedy po dosažení konstantního toku, a  $t_L$  [s] je průsečík časové osy s asymptotou závislosti přeneseného látkového množství (kumulované aktivity) na čase (*time-lag*). Metoda je oblíbená pro svou jednoduchost, ale pro její užití platí stejná omezení jako pro metodu popsanou výše. Pro studium difúze Sr v kompaktovaném bentonitu použili tuto metodu vyhodnocení např. Choi a Oscarson (1996).

#### **2.2.5.4 Průniková metoda (*through-diffusion* - TD) – nekonstantní koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru**

Pokud je objem zdrojového rezervoáru omezený není často možné pokles koncentrace stopovače ve vstupním rezervoáru zanedbat. Na KJCH byla vyvinuta nová metoda vyhodnocení reálných průnikových difúzních experimentů vedených do ustáleného stavu, při nichž nejsou udržovány konstantní koncentrace v pracovních rezervoárech (Červinka et al. 2015). Tato metoda vychází z 1. Fickova zákona a používá pro určení  $D_e$  a  $D_a$  lineární části průnikové a poklesové křivky a lineární profil koncentrace v porézní vrstvě po skončení experimentu vedeného do ustáleného stavu, proto jí říkáme „metoda přímek“. Nejvýznamnějším přínosem této metody je skutečnost, že plně eliminuje vliv oddělovacích filtrů na určení difúzních experimentů a také umožňuje odhad hodnot směrodatných odchylek  $D_e$  a  $D_a$ .

Nevýhodou metod vyhodnocování difúzních experimentů v ustáleném stavu je jejich časová náročnost, zejména při studiu difúze kationtů. Vzhledem k tomu, že v této práci jsou užívány interagující radionuklidy, které jsou ve vrstvě bentonitu zadržovány relativně silně, čímž je jednak urychlováno jejich odčerpávání ze zdrojového rezervoáru a zároveň je zpomalován jejich průnik do cílového rezervoáru, bylo by dosažení ustáleného stavu i v relativně tenké vrstvě kompaktovaného bentonitu otázkou týdnů až let v závislosti na sorpčním koeficientu a tloušťce bentonitové vrstvy (jak bude ukázáno v kap. 3.5.3.1). Analytické řešení diferenciální difúzní rovnice (2.10) pro jednoduché okrajové podmínky může být získáno metodou separace proměnných nebo Laplaceovou transformací. V případech, kdy tyto podmínky nejsou splněny (tedy např. pokud nejsou udržovány konstantní koncentrace na okrajích difúzní vrstvy) je nutno použít numerické řešení, jak uvádí již Crank (1975). Okrajovými podmínkami řešení difúzní (2.10), respektive transportní (2.23), rovnice jsou pak v čase  $t = 0$  koncentrace ve vrstvě  $C = 0$  a míra (rychlost) odběru látky z rezervoáru je vždy rovná míře (rychlosti) vstupu látky do porézního prostředí (Crank 1975).

V této práci byla používána především průniková metoda s dvěma rezervoáry a klesající koncentrací ve zdrojovém rezervoáru a průnikové experimenty byly ukončovány před dosažením ustáleného stavu. Pro vyhodnocení průnikových difúzních experimentů bylo tedy nutné užívat vhodné numerické metody.

Ke komplexnímu popisu výsledků experimentů tohoto typu je třeba znát celkovou koncentraci sorbuující se látky ve vrstvě porézního materiálu  $C_{\text{tot}}$  [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ], která je tvořena koncentrací v pórové vodě  $C$  [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ] a koncentrací vázanou na pevnou složku  $q$  [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] (Bourg 2004):

$$C_{\text{tot}} = \varepsilon \cdot C + \rho_d \cdot q \quad (2.35)$$

Jednotlivé složky celkové koncentrace nelze obvykle v experimentu od sebe oddělit, proto se při vyhodnocování pracuje s veličinou  $C_{\text{tot}}$ .

## 2.2.6 Numerické metody vyhodnocování a simulace difúzních experimentů

V současné době se při transportním modelování v geochemických aplikacích používají tři hlavní přístupy řešení numerických problémů. Jde o oddělení numerických operací příslušejících transportnímu a reaktivnímu členu transportní rovnice následované sekvenční iterativní nebo neiterativní metodou anebo o globální implicitní přístup, ve kterém jsou transportní a reaktivní členy řešeny současně (Steeffel et al. 2005).

Zevrubný přehled transportních kódů, které umožňují popis sorpce buď empirickým nebo mechanistickým modelem, lze nalézt například v jedné ze zpráv SKB (Idiart a Pěkala 2016) nebo v podrobném rešeršním článku (Steeffel et al. 2005). Reaktivní transport s využitím mechanistických modelů sorpce (například iontovou výměnu či povrchovou komplexaci) umožňují modelovat některé speciální programy, jako jsou např. PhreeqC (Parkhurst a Appelo 2013, 1999), program Interface COMSOL-PhreeqC (iCP) (Nardi et al. 2014), The Geochemist's Workbench<sup>®</sup> (Bethke a Yeakel 2015), Crunchflow (Steeffel 2008), ORCHESTRA (Meeusen 2003), MIN3P (Mayer et al. 2002) a další. Jejich výhodou je uvažování speciace látek, vzájemné interakce rozpuštěných a nerozpuštěných látek a možnost zohlednění elektrostatických interakcí v rámci EDL nebo jiným způsobem popsanych jevů v mezivrstvi jílových minerálů (model dvojí porozity či difúze v mezivrstvi). Nevýhodou jsou někdy méně jasně definované fyzikální parametry, jako je porozita, geometrický faktor či geometrické vztahy v systému. Další nevýhodou u tohoto typu transportních kódů může být komplikovanější způsob tvorby komplexnějších systémů (například více-dimenzionální

systemy či systémy navazujících vrstev s různými geometrickými a difúzními charakteristikami). Složitější kódy pak mohou, například při výpočtech multikomponentního transportu, být náročné na výpočetní čas. Tyto modely mohou, dle Idiarta a Pekaly (Idiart a Pékala 2016), selhávat v transportních výpočtech, pokud je zadán velmi malý nebo nulový objem volné pórové vody (tzn. pokud je veškerá pórová voda součástí překrývajících se difúzních vrstev EDL).

### **2.2.6.1 Modelování difúzního transportu v programu GoldSim**

Program GoldSim vyvinutý firmou Golder Associates v USA (Golder Associates 2002) je grafický, objektově orientovaný program umožňující vytvářet složité modely pomocí grafických prvků a provádět dynamické a pravděpodobnostní simulace. Simulace transportu hmoty (např. kontaminantů) v inženýrských nebo přírodních bariérách v životním prostředí nabízí Contaminant Transport Module (Golder Associates 2002) v prostředí GoldSim. Základními prvky, se kterými modul pracuje, jsou objekty *Cell*, *Pipe* a *Source*. Pomocí objektu „*Source*“ je přiváděna do systému hmota. Nastavením různých charakteristik tohoto objektu můžeme modelovat různé zdroje kontaminace zejména úložných systémů s inženýrskými bariérami. Objekt „*Pipe*“ reprezentuje model trubkového reaktoru, pomocí něhož lze modelovat jednodimenzionální advekci, podélnou disperzi, retardaci v důsledku interakce s pevnou fází a difúzi do materiálu stěny, vše se zahrnutím radioaktivního rozpadu. Nejvšestrannějším objektem je „*Cell*“, naprogramovaný model ideálně míchaného reaktoru, pomocí něhož je v prostředí GoldSim možno modelovat i difúzi v pevné vrstvě.

### **2.2.6.2 Modelování difúzního transportu v programu PhreeqC**

Program PhreeqC umožňuje modelování 1D advektivně-disperzního/difúzního transportu formou databloku TRANSPORT. Transportní a reaktivní členy jsou řešeny metodou oddělení jim příslušejících operací, přičemž transport je pro různě zadané okrajové podmínky řešen metodou konečných diferencí. Při každém časovém kroku disperzního či difúzního transportu je zachována rovnováha se všemi fázemi (plynou, kapalnou, pevnou) přítomnými v dané cele. Numerická stabilita algoritmu závisí na způsobu prostorové a časové diskretizace, při hrubé diskretizaci může být numerická disperze významná.

Program také umožňuje modelování difúze do stagnantní zóny (např. v příkladu 13 se simulací duální porozity (Parkhurst a Appelo 2013)). Pomocí stagnantních cel je pak možné modelovat i více rozměrný (2D či 3D) systém (např. radiální difúze jako v příkladu 21 (Parkhurst a Appelo, 2013)). Transport ve složitějších (2D či 3D) systémech nebo v systémech navazujících



vrstev s různými geometrickými a difúzními charakteristikami není možné zadávat v uživatelském rozhraní, ale je třeba vytvořit model s použitím jazyka Basic, který provede výpočty pomocí tzv. „*mixing*“ faktorů.

Výhodou transportního modelování v programu PhreeqC je integrované modelování speciace v každém transportním kroku. Chemické reakce mohou zahrnovat jak rozdělení specií v kapalně fázi, tak rozpouštěcí a srážecí reakce pevných fází. Další výhodou je možnost přiřadit různým prvkům či jejich speciím různé difúzní koeficienty, tedy je umožněna simulace tzv. „multikomponentního“ transportu.

### 3. Materiály a metody

Na počátku experimentálního studia byly prováděny práce na bentonitu B75, který byl součástí dříve řešených projektů a pochází z ložiska Rokle, a byly optimalizovány experimentální metody a jejich podmínky (např. doba trvání sorpčních a difúzních experimentů, zvolené objemy roztoků v experimentálních nádobách, zvolené koncentrace nosičů a aktivity stopovačů apod.) a také byly hledány a rozvíjeny vhodné nástroje k vyhodnocování provedených experimentů. V hlavní části studia byl k experimentům používán bentonit BaM (Bentonit a Montmorillonit), který byl zadavatelem projektu *Výzkumná podpora hlubinného úložiště* shledán vhodnějším než dříve používaný B75 zejména vzhledem k nepřítomnosti aktivačního činidla a k vysokému obsahu montmorillonitu. Bentonit BaM pochází z ložiska Černý vrch. Dále byla rozvíjena metodika vedení sorpčních a difúzních experimentů, byla provedena doplňující stanovení fyzikálně-chemických vlastností, a především byly rozvíjeny metody vyhodnocení těchto experimentů, zejména s ohledem na potřebu zdokonalit popis reálných TD a aPS experimentů v difúzních celách používaných v rámci projektu. V poslední fázi studia byly provedeny doplňující experimenty s homoionními formami bentonitu BaM, konkrétně v Na- a Ca-formě, pro potvrzení vlivu majoritního kationtu v mezivrstvi na transportní vlastnosti bentonitu.

Sledovanými stopovači byly v této práci stroncium a cesium jako hlavní zástupci štěpných produktů obsažených ve VJP a také jako zástupci jednomocných ( $\text{Cs}^+$ ) a dvoumocných ( $\text{Sr}^{2+}$ ) kationtů ze skupin alkalických kovů, respektive kovů alkalických zemin. V sorpčních a difúzních experimentech byly používány radioaktivní stopovače  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{137}\text{Cs}$  spolu s neaktivními nosiči zajišťujícími zvolenou koncentraci.

### 3.1 Bentonity

V České republice je většina ložisek i zásob bentonitů soustředěna v oblasti Doupovských hor a Českého středohoří. Firma Keramost a.s. zpracovává bentonity těžené v České republice do podoby komerčních produktů, z nichž většina pochází z ložisek Rokle nebo Černý vrch. Na výměnných místech těchto bentonitů obvykle převládají dvoumocné kationty, konkrétně  $Mg^{2+}$  a  $Ca^{2+}$ . Některé z těchto produktů jsou pouze namlety, jiné jsou navíc upravovány tzv. „aktivací“, kdy je k materiálu přidáváno činidlo, které převádí bentonit do sodné formy, tedy kationty přítomné na výměnných místech jsou z větší části nahrazeny sodíkem. Účelem této úpravy je především zlepšení bobtnacích vlastností bentonitu. Tyto typy bentonitů jsou dlouhodobě dostupnými produkty, proto na nich byly prováděny studie pro projekt „*Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště*“ zadaný SÚRAO. V rámci tohoto projektu a předchozích projektů SÚRAO a MPO (MPO TIP FR-TI1/362 (Gondolli et al. 2013a)) byly provedeny charakterizace několika typů bentonitů včetně produktů „Bentonit 75“ (B75) (rok dodání 2010) a „Bentonit a Montmorillonit“ (BaM) (rok dodání 2014) používaných v této práci, v rámci kterých byla na pracovišti ÚJV Řež a.s. mimo jiné stanovena kationtová výměnná kapacita a koncentrace majoritních výměnných kationtů (metodou Cu-Trien), specifický povrch (metodou EGME), specifická hustota, obsah smektitu a mineralogické složení a také bylo provedeno stanovení geometrického faktoru kompaktovaného bentonitu pro tritiovanou vodu (HTO). Na KJCH byla provedena charakterizace výluhů z těchto bentonitů. Výsledky studia sorpce a difúze Sr na bentonitu B75 byly uvedeny ve Studii k rozpravě této disertační práce a, protože nejsou pro závěry této práce významné, bude jim věnováno pouze několik poznámek.

#### 3.1.1 Chemické a mineralogické složení bentonitu BaM

Chemická a mineralogická analýza bentonitu BaM (šarže z roku 2014) byla provedena na pracovišti ÚJV v rámci ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015). Byl zjištěn 88% obsah smektitu, který je tvořen především jílovým minerálem montmorillonitem. Ten je, díky svojí vrstevnaté struktuře a povrchovému náboji, odpovědný za bobtnací schopnost bentonitu a vysokou kationtovou výměnnou kapacitu.

### 3.1.2 Kationtová výměnná kapacita a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu BaM, selektivní koeficienty hlavních kationtů

#### 3.1.2.1 Kationtová výměnná kapacita a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu BaM

Kationtovou výměnnou kapacitu můžeme definovat jako celkový permanentní negativní náboj, který vzniká izomorfní substitucí kationtů ve strukturní mřížce jílových minerálů za kationty s nižší valencí. Nábojová neutralita je pak zajištěna přítomností vyměnitelných kationtů v mezivrstvích. Kationtová výměna je reverzibilní proces. Druh dominantního kationtu a poměry mezi kationty v mezivrstvích mohou významně ovlivňovat transportní vlastnosti bentonitu.

Kationtová výměnná kapacita (KVK) některých českých bentonitů včetně bentonitu BaM (2014) a B75 (2010) byla stanovena metodou Cu-trien (Meier a Kahr 1999) v rámci ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015), viz **Tab. 2**. Ze zastoupení kationtů je patrné, že u bentonitu BaM převládá hořčík, který tvoří přibližně 64,1 % výměnného komplexu, zatímco u bentonitu B75 převládá sodík. Z tohoto důvodu vzniklo podezření na kontaminaci aktivačním činidlem a bentonit dále pro účely projektu využíván nebyl.

Tab. 2 Složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu BaM a B75 stanovené metodou Cu-Trien (Červinka et al. 2015).

bentonit	KVK [mmol·100g <sup>-1</sup> ]	Na <sup>+</sup> [mmol·100g <sup>-1</sup> ]	K <sup>+</sup> [mmol·100g <sup>-1</sup> ]	Ca <sup>2+</sup> [mmol·100g <sup>-1</sup> ]	Mg <sup>2+</sup> [mmol·100g <sup>-1</sup> ]
BaM (2014)	61,2 ± 2,0	5,3 ± 1,0	4,1 ± 0,1	17,4 ± 5,3	47,9 ± 1,0
B75 (2010)	56,8 ± 1,2	32,0 ± 0,0	3,6 ± 0,1	2,0 ± 0,9	19,3 ± 0,6

#### 3.1.2.2 Stanovení selektivních koeficientů hlavních kationtů na bentonitu BaM<sup>1</sup>

Spolu se zastoupením hlavních kationtů byla v rámci ZL Transport 3 (Červinka et al. 2018) na pracovišti ÚJV Řež a.s. stanovena i jejich selektivita sorpce vůči Na<sup>+</sup>. Stanovení proběhlo na sodném kompaktovaném bentonitu BaM (Na-BaM) o objemové hustotě  $\rho_d = 1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , obdobně jako v práci Karlanda et al. (2011). Nejprve byl homoionní Na-BaM nalisován do standardních difúzních cel (viz kap. 3.4), přes které byl cirkulován roztok příslušného elektrolytu. Po vyrovnání koncentrací kationtů v elektrolytu byla provedena profilová analýza a metodou Cu-Trien bylo stanoveno obsazení sorpčních míst. Následně byly podle výsledků spočítány selektivní koeficienty iontové výměny  $K_{sel}$ , a to jak z koncentrací na konci experimentu (koncentrace iontů byly měřeny metodou ICP-AES) tak také z aktivit iontů

<sup>1</sup> Výsledky uvedené v této kapitole byly prezentovány v článku (Baborová et al. 2018), kde však nejsou uvedeny hodnoty selektivních koeficientů správně.

získaných programem PhreeqC pro roztoky o dané iontové síle na základě GT konvence (viz. kap. 2.1.4.1), oba výsledky shrnuje **Tab. 3**. Hodnoty  $K_{sel}$ , až na výměnu K/Na, zapadají do literárních dat. V případě výměny K/Na byla hodnota  $K_{sel}$  nižší.

*Tab. 3 Hodnoty selektivních koeficientů iontové výměny a srovnání s literárními daty (Červinka et al., 2018). Uvedeny jsou i hodnoty  $\log K$  pro zadání do PhreeqC. Literární data jsou bez návaznosti na objemovou hmotnost.*

Výměna	$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$K_{sel}$ (výpočet s koncentracemi kationtů)	$K_{sel}$ (výpočet s aktivitami kationtů)	Literární data, $K_{sel}$ (Appelo a Postma 2007)	Literární data, $K_{sel}$ (Karlund et al. 2011)	PhreeqC $\log K$ (výpočet s aktivitami kationtů)
Ca/Na	1493	1,5	1,8	1,6 – 3,3	1,9 – 2,8 <sup>a)</sup>	0,497
Mg/Na	1292	2,2	2,6	2,5 – 3,3	-	0,821
K/Na	1337	3,0	3,1	4 – 6,7	-	0,487

Pozn: a) suchá objemová hmotnost v rozmezí 967-1538 kg·m<sup>-3</sup>, hodnoty pro ICP/AES.

Z výsledků rovněž vyplývá, že zde není významná závislost selektivních koeficientů na objemové hmotnosti bentonitu, a tudíž je možné používat data získaná i ze vsádkových experimentů (zejména data Appelo a Postma 2007).

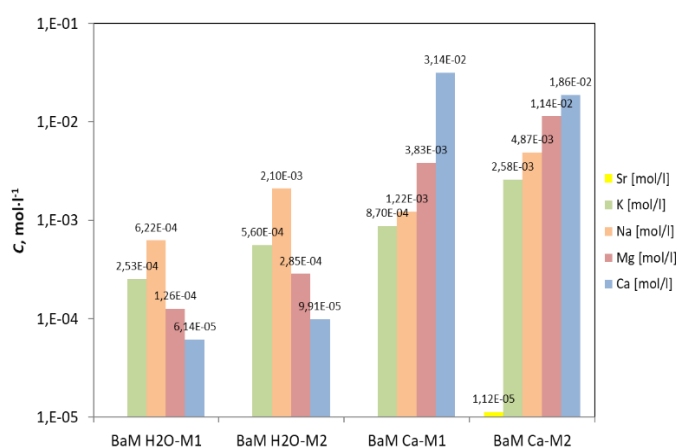
### 3.1.3 Převedení bentonitu BaM do homoionní formy

Studium homoionních forem bentonitu bylo zařazeno do programu ZL Transport 3 z důvodu hlubšího vhledu do problematiky vlivu dominantního kationtu v mezivrstvi jílových minerálů na transportní vlastnosti kompaktovaného bentonitu. Úprava bentonitu BaM byla provedena na pracovišti ÚJV Řež a.s. (Červinka et al. 2015). Proces úpravy bentonitu vycházel zejména z práce Karlunda et al. (2006) a v tomto případě se skládal ze čtyř kroků: a) odstranění přítomných karbonátů z bentonitu; b) převedení do vybrané kationtové formy; c) odstranění zbytků solí a dialýza; d) sušení a mletí. V případě sodné formy byl výsledný podíl sodíku zhruba 85 % a v případě vápenaté formy zhruba 88 %.

### 3.1.4 Výluhy z bentonitu BaM

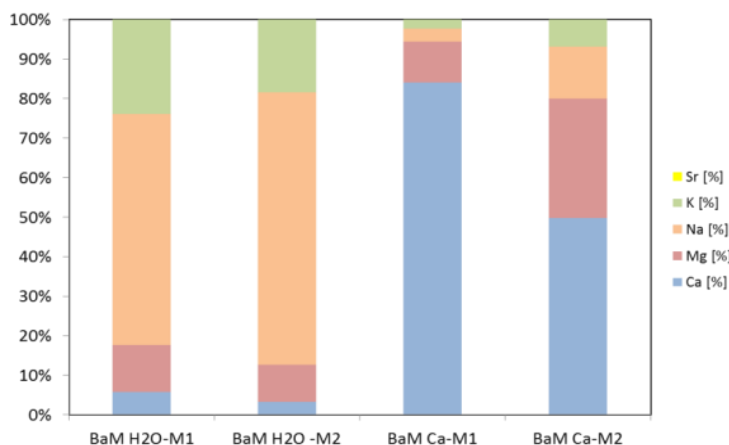
Sorpční a difúzní koeficienty jsou závislé na podmínkách experimentu, v první řadě na složení a vlastnostech pevné fáze (sorbentu) a dále také na složení kapalné fáze a na jejich vzájemné interakci. Výluhy byly získány třepáním roztoku s navázkou bentonitu ve 200 ml PE lahvičkách po dobu 7 dní, po uplynutí této doby byl supernatant zcentrifugován, přefiltrován přes filtrační papír a bylo provedeno spektrometrické stanovení hlavních kationtů (Ca, Mg, Na, K) a také stroncia (Sr) pro ověření jeho případného vyluhování (které nebylo předpokládáno).

Byly použity dvě navážky bentonitu, jednalo se o poměry fází  $(m/V)_{M1} = 0,02 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$  a  $(m/V)_{M2} = 0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Pro oba poměry bylo vyluhování provedeno jednak v demineralizované vodě, jednak v  $\text{CaCl}_2$  o koncentraci  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Stanovení kationtů bylo provedeno metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS) na přístroji Varian AA240FS na půdě KJCH. Dále bylo provedeno kontrolní stanovení metodou ICP-AES v komerční laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o. Data získaná touto metodou v obou typech výluhů pro dva poměry fází jsou zobrazena (v logaritmickém měřítku) na **Obr. 8**. Na **Obr. 9** jsou pak molární podíly jednotlivých kationtů na celkové koncentraci ve výluhu. Data získaná metodou AAS nebyla v některých případech v souladu s výsledky získané metodou ICP-AES.



**Obr. 8** Koncentrace hlavních kationtů a stroncia změřené metodou ICP-AES v laboratoři ALS Czech Republic, s.r.o. ve čtyřech typech výluhů z bentonitu BaM: H2O-M1 = výluh  $\text{H}_2\text{O}$  při  $m/V = 0,02 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , H2O-M2 = výluh  $\text{H}_2\text{O}$  při  $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , Ca-M1 = výluh  $\text{CaCl}_2$   $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  při  $m/V = 0,02 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , Ca-M2 = výluh  $\text{CaCl}_2$   $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  při  $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

Z výsledků analýz lze pozorovat očekávané vyšší koncentrace vyloužených iontů při vyšší navážce bentonitu. Do demineralizované vody byl v největší míře vyluhován sodík, dále draslík, hořčík a vápník. Přestože je hořčík hlavním kationtem v mezivrstvě, do vody se přednostně vyluhují jednomocné kationty, což ukazuje na jejich nižší afinitu k sorbentu, potažmo nižší distribuční koeficient. Ve výluzech do vápenatého elektrolytu byly celkové vyloužené koncentrace sodíku, draslíku a hořčíku vyšší než u korespondujících navážek loužených do demineralizované vody a zároveň hořčík dominoval nad sodíkem i draslíkem, což ukazuje na efektivnější výměnu  $\text{Ca}^{2+}$  za  $\text{Mg}^{2+}$  než za jednomocné kationty.



Obr. 9 Podíly hlavních kationtů a stroncia na celkové molární koncentraci kationtů ve čtyřech typech výluhů z bentonitu BaM: H2O-M1 = výluh H<sub>2</sub>O při  $m/V = 0,02 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , H2O-M2 = výluh H<sub>2</sub>O při  $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , Ca-M1 = výluh CaCl<sub>2</sub> 0,033 mol·l<sup>-1</sup> při  $m/V = 0,02 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , Ca-M2 = výluh CaCl<sub>2</sub> 0,033 mol·l<sup>-1</sup> při  $m/V = 0,1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

### 3.1.5 Specifický povrch bentonitu BaM

Stanovení specifického povrchu pomocí adsorpce plynu (metodou BET) pro jílové materiály poskytuje silně podhodnocené výsledky, protože k adsorpci plynu dochází pouze na vnějším povrchu částic. Existenci vnějšího a vnitřního povrchu jílových částic lépe zohledňuje stanovení pomocí adsorpce monovrstvy molekul polární kapaliny, které pronikají i do mezivrstev. Hodnotu specifického povrchu pro jíly ze skupiny smektitu (např. pro montmorillonit) lze spočítat i teoreticky a ideálně vychází na cca  $750 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Meunier 2005). Tato hodnota je brána jako maximální dosažitelná hodnota, kdy jsou všechna mezivrstevní ideálně přístupná. Pro bentonity je nutné započítat do celkové hmotnosti i ostatní minerální složky, tudíž reálné hodnoty specifického povrchu jsou pak významně nižší. Hodnota velikosti specifického povrchu bentonitu BaM stanovená metodou EGME (Carter et al. 1965) v rámci ZL Transport 3 na pracovišti ÚJV Řež a.s. byla  $516 \pm 3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (Červinka et al. 2015).

### 3.1.6 Specifická hustota bentonitu BaM

Specifická hustota byla stanovena částečně modifikovanou metodikou dle ČSN CEN ISO/TS 17892-3. Je to ve své podstatě celková hmotnost jednotlivých pevných částic bentonitu vysušených při teplotě 105 - 110 °C vztažená k jejich objemu. Pro velmi bobtnavé materiály, jako je bentonit, je vhodné metodiku modifikovat a bobtnání potlačit. Například přidáním elektrolytu daného kationtu, který má největší zastoupení v mezivrstevní smektitických minerálů obsažených v bentonitu nebo jiné kapaliny, např. ethanolu. Změřená hodnota specifické hustoty pro bentonit BaM na pracovišti ÚJV byla  $2930 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (Červinka et al. 2015).

### 3.1.7 Geometrický faktor HTO na kompaktovaném bentonitu BaM

Tritovaná voda, označovaná jako HTO, se nejčastěji používá jako neutrální stopovač pro stanovení difúzních vlastností kompaktovaných jílu. Předpokládá se, že HTO kopíruje difúzní cestu molekuly H<sub>2</sub>O (izotopické efekty se zanedbávají) a vyplňuje tak celý pórový prostor přístupný pro vodu. Na základě difúzních experimentů se určují geometrické vlastnosti pórového prostoru neovlivněné elektrostatickými interakcemi mezi nabitým povrchem jílových minerálů a iontů v roztoku. Geometrický faktor  $G$  bentonitu BaM lisovaného na 1300 a 1600 byl stanoven na základě průnikových difúzních experimentů s HTO v prostředí 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> (Červinka et al. 2015, 2019). Profil HTO ve vrstvě bentonitu byl získán třepáním vlhkých plátků bentonitu se známým objemem pracovního elektrolytu (4 – 5 ml) po dobu minimálně 3 dnů. Naměřená objemová aktivita <sup>3</sup>H v supernatantu byla přepočtena přes faktor ředění na objemovou aktivitu v pórové vodě, příp. vztažena na objem plátku, což vyžadovalo vyhodnocení pomocí modulu v GoldSimu. Na základě těchto experimentů byly také určeny difúzní parametry filtrů pro difúzi HTO.

Za referenční difuzivitu tritia ve vodě byla zvolena hodnota  $D_w = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Muurinen a Lehtikoinen 1995) a hodnota distribučního koeficientu  $K_d = 0 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ , jelikož tritium patří mezi nesorbující se stopovače. Jako vstupní parametry byly použity i hodnoty celkové porozity stanovené z profilové analýzy a délka filtru  $l_f = 0,75 \text{ mm}$ . Jedinými neznámými parametry byly: porozita a geometrický faktor filtrů a geometrický faktor bentonitového vzorku. Získány byly průměrné geometrické faktory filtru  $G_f = 0,03$  při  $\varepsilon_f = 0,35$  a při  $D_w = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $D_{e,f} = 2,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), které byly dále použity při vyhodnocení difúzních experimentů HTO na kompaktovaném bentonitu BaM. Byla také zjištěna pravděpodobná závislost hodnoty  $D_w(\text{HTO})$  na typu pozadového elektrolytu. Získány byly průměrné hodnoty  $G_{\text{HTO}} = 0,26 \pm 0,04$  pro 1300 kg·m<sup>-3</sup> a  $G_{\text{HTO}} = 0,14 \pm 0,01$  pro 1600 kg·m<sup>-3</sup>.

V závěrečné zprávě za projekt Transport 3 (Hofmanová et al. 2019) jsou však uvedeny hodnoty  $G(\text{HTO})$ , které byly získány na základě PS experimentů s HTO na homoionních jílech Ca-BaM 0,019 a Na-BaM 0,017 při objemové hmotnosti 1400 kg·m<sup>-3</sup>, tedy zhruba o jeden řád nižší.

## 3.2 Sledované prvky

Sledovanými prvky v této práci byly stroncium a cesium jako hlavní zástupci štěpných produktů obsažených ve VJP a také jako zástupci jednomocných (Cs<sup>+</sup>) a dvoumocných (Sr<sup>2+</sup>) kationtů ze skupin alkalických kovů, respektive kovů alkalických zemin. Izotopy stroncia <sup>90</sup>Sr

a cesia  $^{137}\text{Cs}$  jsou dominantními štěpnými produkty obsaženými ve VJP, jelikož nejvyšší výtěžky ( $\approx 6\%$ ) při štěpení  $^{235}\text{U}$  tepelnými neutrony mají izotopy z oblasti hmotnostních čísel 90 a 140 (Navrátil et al. 1985). V sorpčních a difúzních experimentech byly používány radioaktivní stopovače  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{137}\text{Cs}$  spolu s neaktivními nosiči zajišťujícími zvolenou koncentraci.

### 3.2.1 Stroncium

Poločas rozpadu izotopu  $^{90}\text{Sr}$  je 28,8 let. Stroncium patří do skupiny kovů alkalických zemin a v podmínkách HÚ existuje převážně ve formě volného hydratovaného strontnatého kationtu  $\text{Sr}^{2+}$ . Stroncium se v alkalické oblasti pH sráží s uhličitany za tvorby stroncianitu ( $\text{SrCO}_3$ ) či méně strukturně rozlišeného uhličitany strontnatého  $\text{SrCO}_3$  (uveden například v databázi *Hatches.dat* (Baston et al. 2008)). Uhličitany mohou být přítomné jako znečišťující složky bentonitu či mohou být obsaženy v granitické vodě přicházející do kontaktu s bentonitovou bariérou. Ph bentonitových výluhů se pohybuje mezi 7 – 9 (Muurinen a Lehtikoinen 1999), takže tvorba uhličitánů v bentonitové pórové vodě není vyloučena a může mít vliv na stanovení sorpčních a difúzních koeficientů Sr.

Kinetika sorpce Sr na jílové minerály je popisována jako rychlá a sorpce stroncia na jílové minerály je ve většině pramenů označována jako nespecifická a reverzibilní (Abdel Rahman et al. 2013; Aldaba et al. 2010a, 2010b; Galamboš et al. 2013; Van Loon et al. 2005) a za její hlavní mechanismus se všeobecně považuje iontová výměna. Tento mechanismus sorpce potvrzuje i závislost sorpce na složení a iontové síle roztoku, respektive na složení iontově-výměnného komplexu sorbentu. Významným konkurenčním iontem pro sorpci  $\text{Sr}^{2+}$  je  $\text{Ca}^{2+}$ , díky jeho podobnému iontovému, respektive hydratovanému, poloměru a valenci (Gondolli et al. 2013; Missana a Garcia-Gutierrez 2007; Vokál et al. 2008), dále také  $\text{Co}^{2+}$  nebo  $\text{H}^+$  (Yu a Neretnieks 1997), Galamboš (2013) uvádí kromě  $\text{Ca}^{2+}$  dokonce  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{NH}_4^+$ .

V této práci bylo během sorpčních i difúzních experimentů používáno Sr v koncentracích od  $10^{-7}$  do  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tato koncentrace byla zajištěna roztokem neaktivního nosiče  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  připraveného rozpuštěním pevného preparátu v analytické čistotě v destilované vodě. Pro účely stanovení koncentrace stroncia byla používána metoda radioaktivního stopovače, kterým bylo  $^{85}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 64,8 \text{ d}$ ,  $E_\gamma = 514 \text{ keV}$  (LBNL 1999)). Preparát byl dodáván (dodavatel LACOMED spol. s r. o.) v kapalně formě v ampuli s aktivitou cca 18 MBq (k určenému datu) o objemu cca 25  $\mu\text{l}$  v prostředí 0,5M HCl, odkud byl ředěn destilovanou vodou do značícího roztoku. Pro



kontrolu vlivu kyselého prostředí preparátu bylo před zahájením i po ukončení experimentů ve vzorcích měřeno pH.

Aktivita radioaktivního stopovače  $^{85}\text{Sr}$  byla volena tak, aby v měřící ampuli byla dostatečná odezva i po navázání většiny Sr na pevnou fázi. Koncentrace stopovače nebyla vyšší než  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , proto byl tento přírůstek z hlediska celkové koncentrace zanedbatelný. V průběhu sorpčních či difúzních experimentů byly z kapalných vzorků odebírány 2 ml, ve kterých byla měřena  $\gamma$ -aktivita  $^{85}\text{Sr}$  na studnovém detektoru NaI(Tl) (Tesla,  $\eta \approx 24 \%$ ) s analyzátozem (Tema JKA300 RS232) po dobu  $3 \times 100 \text{ s}$ . Ve stejném nastavení byl vždy měřen i referenční vzorek, který byl od počátku experimentu umístěn v měřící ampuli, tedy bez kontaktu s bentonitem, a jehož aktivita, přesněji četnost impulzů  $I_0$  [ $\text{imp} \cdot \text{s}^{-1}$ ], odpovídala počáteční koncentraci Sr  $C_0$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]. Pokud byly měřeny vzorky s pevným materiálem, byly do měřících ampulí dávkovány 2 ml destilované vody pro sjednocení geometrie měření. Měřená data byla korigována na pozadí a radioaktivní rozpad. Pokud bylo prováděno více měření z jednoho vzorku v různých časových krocích, byl kapalný vzorek vrácen zpět do experimentálních ampulí či rezervoárů.

### 3.2.2 Cesium

Cesium je jedním z nejvíce zastoupených štěpných produktů v ozářeném jaderném palivu a jeho izotopy  $^{135}\text{Cs}$  a  $^{137}\text{Cs}$  mají dlouhé poločasy rozpadu ( $3 \cdot 10^6$  let, resp. 30 let). Cesium patří do skupiny alkalických kovů, vyskytuje se v celé škále pH, Eh a koncentrace ve formě kationtu  $\text{Cs}^+$  a je považován za prvek s neomezenou rozpustností (Bennett 2014; Berner 2002; Duro et al. 2006; Grivé et al. 2010, 2008). Speciace cesia může být ovlivněna chloridy přítomnými ve vodné fázi, s jejich vzrůstající koncentrací může docházet ke vzniku vodného chloridu cesného ( $\text{CsCl}$ ) (Gondolli et al. 2013). Nejvýznamnějším konkurenčním prvkem pro sorpci  $\text{Cs}^+$  je  $\text{K}^+$ , dále to mohou být  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$  (Yu a Neretnieks 1997).

Kinetika sorpce Cs na bentonit je, podobně jako kinetika sorpce Sr, velice rychlá, i když může vykazovat odlišné chování pro různé jílové materiály. Tato skutečnost souvisí s odlišným obsahem minoritních specifických sorpčních míst, na nichž dochází k pomalé málo reverzibilní sorpci (Missana et al. 2004). Jako hlavní mechanismus sorpce Cs na jílové minerály se udává iontová výměna. Při nízkých koncentracích Cs má význam mechanismus ireverzibilní (nebo málo reverzibilní) adsorpce na minoritních specifických sorpčních místech typu *edge-sites*, která se v literatuře někdy označují jako *frayed-edge sites* (FES) (Bostick et al., 2002; Vopálka et al. 2015). Za tato specifická sorpční místa jsou zodpovědné slídkové minerály (*micas*, *mica-*

*type clay minerals*) (Pusch a Karnland 1996; Vejsada 2005) nebo jejich produkty zvětrávání, například ilit (Gondolli et al. 2013; Vopálka et al. 2015).

V této práci bylo během sorpčních i difúzních experimentů používáno Cs v koncentracích od stopových, tj. cca  $5 \times 10^{-9}$ , do  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , vyšší než stopové koncentrace byly zajištěny roztokem neaktivního nosiče CsCl připraveného rozpuštěním pevného preparátu v analytické čistotě v destilované vodě. Pro účely stanovení koncentrace cesia byla používána metoda radioaktivního stopovače, kterým bylo  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 10975,6 \text{ d}$ ,  $E_{\gamma} = 662 \text{ keV}$  (LBNL 1999)). Vysušený preparát byl rozpuštěn 0,1 M HCl v původní ampuli, odkud byl ředěn destilovanou vodou do značícího roztoku. Pro kontrolu vlivu kyselého prostředí preparátu bylo po ukončení experimentů ve vzorcích měřeno pH.

Aktivita radioaktivního stopovače  $^{137}\text{Cs}$  byla volena tak, aby v měřící ampuli byla dostatečná odezva i po navázání většiny stopovače na pevnou fázi. Jeho koncentrace nebyla vyšší než  $5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , proto byl tento přídavek z hlediska celkové koncentrace zanedbatelný. Měření  $\gamma$ -aktivity  $^{137}\text{Cs}$  probíhalo stejně jako v případě experimentů se Sr, tedy ve vzorcích o objemu 2 ml na studnovém detektoru NaI(Tl) (Tesla,  $\eta \approx 24 \%$ ) s analyzátozem (Tema JKA300 RS232) po dobu  $3 \times 100 \text{ s}$ . Ve stejném nastavení byl vždy měřen i referenční vzorek, který byl od počátku experimentu umístěn v měřící ampuli, tedy bez kontaktu s bentonitem, a jehož aktivita, přesněji četnost impulzů  $I_0$  [ $\text{imp} \cdot \text{s}^{-1}$ ], odpovídala počáteční koncentraci Cs  $C_0$  [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]. Vzhledem k poločas rozpadu  $^{137}\text{Cs}$  byla měřená data korigována pouze na pozadí.

### 3.3 Vsádkové sorpční experimenty

Vsádkové sorpční experimenty (*batch experiments*, BE), nebo také sorpční experimenty v míchaném reaktoru, jsou standardní metodou stanovení distribučního koeficientu, případně sestavení sorpční izotermy a stanovení parametrů sorpce. Vsádkové sorpční experimenty slouží ke studiu vlivu různých podmínek na sorpci či desorpci. Jedná se o popis konkrétního systému za konkrétních, zjednodušených, podmínek. Extrapolace výsledků na jiné či komplexnější systémy může být předmětem diskuse. Rovnovážné sorpční experimenty se provádějí za rovnovážných podmínek buď jako závislost na pH nebo za daného pH jako funkce koncentrace sledované složky. Proměnnou může být i poměr pevné ke kapalné fázi  $m/V$  [ $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$ ], ale pouze pokud se parametry sorpční izotermy v závislosti na tomto poměru nemění. Pro studium sorpční kinetiky se provádějí kinetické sorpční studie. Standardizovanou metodiku vsádkových experimentů uvádí například US EPA (Roy et al. 1992). Pro studium neznámého systému je třeba obvykle nejprve stanovit kinetickou závislost sorpce a dobu do dosažení

rovnováhy. Protože sorpce a desorpce jsou procesy, které v systému probíhají do určité míry neustále, je rovnováha definována tak, že sorpce a desorpce jsou vyrovnané do té míry, že během 24 h nepozorujeme v systému větší změnu koncentrace sledované látky než 5 % (Limousin et al. 2007; Roy et al. 1992). Hovoříme tedy spíše o ustáleném stavu.

Pro měření koncentrace kovů v roztocích existuje řada technik, v této práci byla zvolena metoda radioaktivního stopovače, kdyk k roztoku pozad'ového elektrolytu, který zajišťuje relativně stabilní iontovou sílu a poskytuje zjednodušené podmínky pro interpretaci výsledků experimentu (např. vliv konkurenčního kationtu), je přidán neaktivní nosič o zvolené koncentraci a radioaktivní stopovač o velmi nízké koncentraci. Měření aktivity bylo relativní, tedy aktivita vzorku byla vztahována k aktivitě standardu připraveného na začátku experimentu. Takováto metoda je velmi efektivní, pouze při velkém rozdílu mezi aktivitou vzorku a standardu (např. velmi nízká aktivita vzorku) může docházet ke zvýšení nejistoty měření z důvodu rozdílné (nebo příliš nízké) účinnosti měření.

### 3.3.1 Podmínky sorpčních experimentů se stronciem

Sorpční experimenty se Sr byly vedeny formou míchaného reaktoru. Experimenty byly provedeny pro poměry fází  $m/V$  v rozsahu od 0,005 po 0,2  $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Do 15ml plastových ampulek byl dávkován vzorek bentonitu o hmotnosti korigované na aktuální vlhkost (stanovenou dle normy ČSN 72 1012) a k němu byl přidáván předem připravený pracovní roztok. Hodnoty přirozené vlhkosti se mění (například podle aktuální šarže či podle vlhkosti vzduchu) a je nutné je před každou sérií experimentů stanovit znovu. Pracovní roztok obsahoval neaktivní nosič  $\text{SrCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  o koncentraci v rozsahu  $1\times 10^{-3}$  až  $1\times 10^{-6}$   $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a radioaktivní stopovač  $^{85}\text{Sr}$  ( $T_{1/2} = 64,8$  d, dodavatel LACOMED spol. s r. o.) s elektrolytem 0,033  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  nebo 0,1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NaCl}$  (oba o iontové síle  $I = 0,1$   $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) a také se syntetickou granitickou vodou SGW2 připravenou podle technického dokumentu (Červinka et al. 2016a), jejíž složení odpovídá průměrnému složení podzemních vod hlubokého oběhu v PVP (Podzemní výzkumné pracoviště) Bukov (viz. **Tab. 4**). Iontová síla SGW2 je  $4,8\times 10^{-3}$   $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , tedy zhruba 20× nižší než iontová síla používaných jednoduchých elektrolytů.

Tab. 4 Předepsané složení syntetické granitické vody SGW2 dle (Červinka et al. 2016a).

	C [mmol·l <sup>-1</sup> ]
Ca(2+)	0,9307
Mg(2+)	0,3415
Na(+)	0,7177
K(+)	0,0537
Cl(-)	0,0987
SO <sub>4</sub> (2-)	0,2280
HCO <sub>3</sub> (-)	2,7648

Pro každou kombinaci  $m/V$  a pracovního roztoku byla provedena dvě opakování. Doba potřebná k dosažení rovnováhy byla kinetickými experimenty stanovena na 72 hodin. Takto připravené vzorky byly ponechány po zvolenou dobu kontaktu na třepače (Yellowline RS10 basic, 120 rpm), po uplynutí této doby byly vzorky centrifugovány (MPW-350R) na 3000 rpm (RCF = 966 g) po dobu 10 minut. Ze supernatantu byly odebrány 2 ml, ve kterých byla měřena  $\gamma$ -aktivita <sup>85</sup>Sr (viz kap. 3.2.1). Ve stejném nastavení byl měřen i referenční vzorek, který byl od počátku experimentu umístěn v měřicí ampuli, tedy bez kontaktu s bentonitem, a jehož aktivita, přesněji četnost impulzů  $I_0$  [imp·s<sup>-1</sup>], odpovídala počáteční koncentraci Sr  $C_0$  [mol·l<sup>-1</sup>]. Stejně byly měřeny i vzorky, které byly umístěny v experimentálních ampulích, ale bez přítomnosti bentonitu, pro ověření sorpce na stěny. Pokud bylo prováděno více měření, např. při stanovení kinetiky, byl kapalným vzorkem vrácen zpět do experimentálních ampulí a bentonit byl znovu roztřepán.

Po ukončení experimentu bylo v odebraném vzorku měřeno pH. To bylo ve vzorcích v elektrolytu CaCl<sub>2</sub> zpufrováno z hodnot průměrně  $6,5 \pm 0,3$  na hodnoty průměrně  $7,5 \pm 0,1$  (v závislosti na navážce bentonitu), pH ve vzorcích v elektrolytu NaCl bylo zpufrováno z hodnot průměrně  $5,1 \pm 1,0$  na hodnoty průměrně  $8,0 \pm 0,1$  (opět v závislosti na navážce bentonitu). V případě SGW2 se pH ustavilo z hodnot  $8,4 \pm 0,1$  na hodnotách  $8,5 \pm 0,1$  (při nejnižší navážce bentonitu) až  $8,7 \pm 0,1$  (při nejvyšší navážce bentonitu).

Ze změřených hodnot aktivity <sup>85</sup>Sr (přesněji z četnosti impulzů) byla spočtena rovnovážná koncentrace Sr v kapalně fázi  $C_e$  [mol·l<sup>-1</sup>] (bylo uvažováno, že relativní četnost impulzů  $I/I_0$  odpovídá relativní koncentraci celkového Sr přítomného v systému  $C_e/C_0$ , bez uvažování izotopických efektů) a dále byly vypočteny hodnoty koncentrace Sr vázané v pevné fázi  $q_e$  [mol·kg<sup>-1</sup>] pro zvolené počáteční koncentrace Sr  $C_0$  [mol·l<sup>-1</sup>]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad , \quad (3.1)$$

kde  $V$  [l] je objem roztoku a  $m$  [kg] je navážka bentonitu korigovaná na suchou hmotnost. Poté byla vynesena závislost  $q_e$  na  $C_e$  a touto závislostí byla proložena lineární izoterma (3.2), jejíž sklon určuje hodnotu distribučního koeficientu  $K_d$  [ $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]:

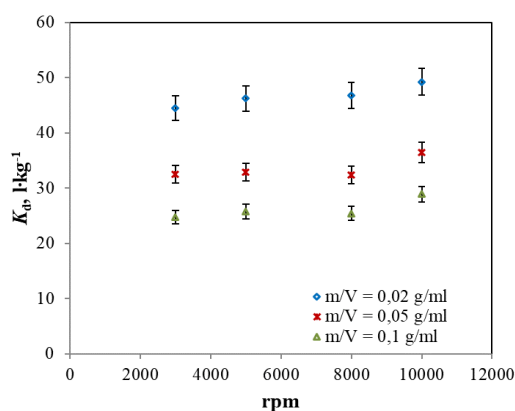
$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (3.2)$$

V případě sorpce Sr na bentonit BaM v prostředí SGW2 se ukázalo, že vhodnějším empirickým sorpčním modelem může být Freundlichova izoterma, která vyjadřuje klesající afinitu sorbující se látky k sorbentu s její vzrůstající koncentrací v roztoku:

$$q_e = C_e \cdot K_F^n \quad , \quad (3.3)$$

kde parametr  $K_F$  [ $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] určuje počáteční sklon křivky a parametr  $n$  určuje její zakřivení.

Kromě kinetických a standardních rovnovážných experimentů byly provedeny doplňující experimenty pro zjištění vlivu parametrů centrifugace (rpm) na odstranění Sr z kapalně fáze, které uvedeme v této kapitole, protože se jedná spíše o metodické výsledky. Z **Obr. 10** je patrné, že vliv počtu otáček při centrifugaci vzorku na velikost stanoveného distribučního koeficientu byl minimální, respektive v rámci nejistoty stanovení až do 10 000 rpm, při kterých však docházelo k poškození plastových centrifugačních ampulí. Mnohem významnější vliv na velikost  $K_d$  měly sledované parametry jako poměr fází ( $m/V$ ), složení pozadového elektrolytu či počáteční koncentrace stopovače. Rozdíl hodnoty  $K_d$  stanovené při nižších otáčkách od maximální hodnoty  $K_d$  stanovené při 10 000 otáčkách byl průměrně  $10 \pm 3 \%$ .



*Obr. 10 Vliv počtu otáček (rpm) při centrifugaci vzorku na velikost stanoveného distribučního koeficientu Sr v prostředí 0,1 M NaCl.*

### 3.3.2 Podmínky sorpčních experimentů s cesiem

Sorpční experimenty s Cs byly vedeny formou míchaného reaktoru. Experimenty byly provedeny pro poměry fází  $m/V$  v rozsahu od 0,003 po 0,03  $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Do 4ml plastových ampulek byl dávkován vzorek bentonitu BaM o zvolené hmotnosti a k němu byly přidávány 3 ml předem připraveného pracovního roztoku. Pracovní roztok obsahoval neaktivní nosič CsCl o zvolené koncentraci v rozsahu  $1\times 10^{-2}$  až  $2\times 10^{-7}$   $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a radioaktivní stopovač  $^{137}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 10975,6$  d) v demineralizované vodě, elektrolytu 0,033  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  nebo 0,1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NaCl}$  (oba o iontové síle  $I = 0,1$   $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). Pro každou kombinaci  $m/V$  a pracovního roztoku byla provedena tři opakování. Rovnovážné experimenty trvaly 7 dní. Třepání, separace fází a měření probíhaly stejně jako v případě sorpčních experimentů se Sr. Po ukončení experimentu bylo v odebraných vzorcích měřeno pH. Chování pH systému bylo obdobné jako u experimentů se Sr.

Ze změřených hodnot aktivity  $^{137}\text{Cs}$  (přesněji četnosti impulzů) byla spočtena relativní koncentrace Cs v kapalně fázi  $C_e$  [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ] (bylo uvažováno, že relativní četnost impulzů  $I/I_0$  odpovídá relativní koncentraci celkového Cs přítomného v systému  $C_e/C_0$ , bez uvažování izotopických efektů) a dále byly vypočteny hodnoty koncentrace Cs vázané v pevné fázi  $q_e$  [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] podle vztahu (3.1). Byla vynesena závislost  $q_e$  na  $C_e$  pro zvolené počáteční koncentrace Cs  $C_0$  [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]. Byla zjištěna nelineární závislost, která je často popisována modelem Langmuirovy izotermy, která vyjadřuje klesající afinitu sorbující se látky k sorbentu s její rostoucí koncentrací v roztoku, což je dáno zaplňováním sorpčních míst až do limitní maximální sorpční kapacity:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}, \quad (3.4)$$

kde  $K_L$  je parametr Langmuirovy izotermy [ $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ] a  $Q_{\max}$  je maximální sorpční kapacita [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]. V sorpčních experimentech provedených v této práci byla nalezena dvě maxima první derivace závislosti  $q_e$  na  $C_e$ , proto byla touto závislostí proložena funkce pro záchyt Cs na dvou typech sorpčních míst odvozená z Langmuirovy izotermy:

$$q_e = \frac{Q_{\max 1} \cdot K_{L1} \cdot C_e}{1 + K_{L1} \cdot C_e} + \frac{Q_{\max 2} \cdot K_{L2} \cdot C_e}{1 + K_{L2} \cdot C_e}, \quad (3.5)$$

kde  $K_{L1}$  a  $K_{L2}$  představují parametry Langmuirovy izotermy [ $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ],  $Q_{\max 1}$  a  $Q_{\max 2}$  jsou sorpční kapacity sorpčních míst 1. respektive 2. typu [ $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ].

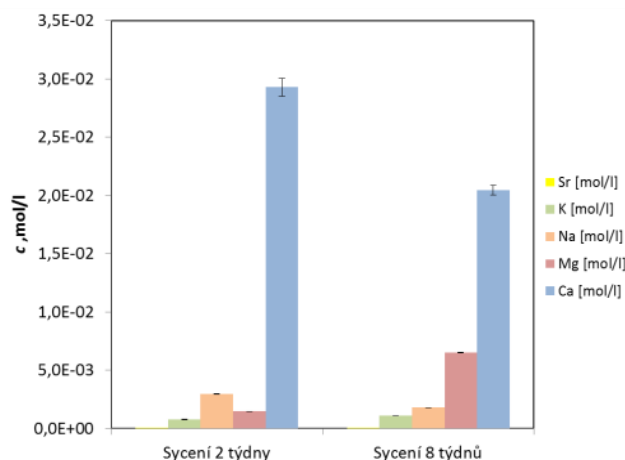
### 3.4 Difúzní experimenty

Pro difúzní experimenty se stronciem a cesiem byly využity statické difúzní cely vyvinuté v projektu MPO TIP FR-TI1/362 (Gondolli et al. 2013). Schéma cely ilustruje **Obr. 6**. Difúzní cely je vyrobena z nerezové oceli s vnitřní teflonovou výstelkou. Rozměry vnitřního prostoru cely jsou: průměr  $d = 30$  mm, délka  $l = 5, 10$  nebo  $15$  mm. Součástí cely je dvojice nerezových membrán o rozměrech  $d_f = 30$  mm,  $l_f = 0,8$  mm uložených na nosném cedníku, které zabraňují erozi částic bentonitu. Při vyhodnocení dat z difúzních experimentů je třeba počítat s vlivem difúzního odporu těchto membrán. Difúzní vlastnosti používaných filtrů byly ověřeny v nezávislém experimentu. K cele jsou na obou koncích připojeny plastové rezervoáry o objemu zhruba 200 nebo 50 ml, ze kterých je možno v průběhu experimentu odebírat kapalinu pipetou, aniž by došlo k přerušení kontaktu roztoku s bentonitem.

Pro průnikové (TD) experimenty byly voleny dvě objemové hmotnosti bentonitu, 1300 a 1600  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , za účelem ověření vlivu objemové hmotnosti na difúzní koeficienty. Pro experimenty vedené metodou asymetrického plošného zdroje (aPS) byla volena především objemová hmotnost 1400  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Před zahájením vlastního difúzního experimentu byl do difúzní cely pomocí hydraulického lisu nalisován práškový bentonit o hmotnosti korigované na aktuální vlhkost (stanovenou dle normy ČSN 72 1007). K difúzní cele byl poté připojen rezervoár se zvoleným elektrolytem a po dobu minimálně dvou týdnů (v závislosti na délce cely a objemové hmotnosti bentonitu, pipetou byl ověřen průnik kapaliny) probíhalo sycení ve vakuové sušárně VacuCell. Následně byly připojeny oba rezervoáry a bentonit byl dosycen obousměrně po dobu minimálně jednoho týdne. Tímto krokem bylo jednak zajištěno nasycení vrstvy kompaktovaného bentonitu a jednak částečná výměna kationtů přirozeně přítomných v mezivrstvě za majoritní kationt v elektrolytu. Změnu koncentrace hlavních iontů v pracovním elektrolytu  $\text{CaCl}_2$  po čtrnáctidenním vakuovém sycení a po osmi týdnech kontaktu ilustruje **Obr. 11**. Je vidět nárůst koncentrace iontů  $\text{Mg}^{2+}$  v roztoku na úkor především iontů  $\text{Ca}^{2+}$ .

Po ukončení difúzního experimentu byla provedena profilová analýza, kdy kompaktovaný bentonit byl postupně z cely vytlačován přípravkem umožňujícím posunutí o zvolenou délku. Nožem byl odkrojen plátek o tloušťce cca 0,5 nebo 1 mm. Plátky byly umístěny do měřících ampulek, ihned zváženy, poté byly k plátkům nadávkovány 2 nebo 3 ml demineralizované vody, aby došlo k rozmělnění plátek a k sedimentaci bentonitu (pro sjednocení geometrie měření ve studnovém detektoru), a takto byly měřeny společně s pozadovým a referenčním

vzorkem<sup>2</sup>. Po změření byly vzorky vysušeny a znovu zváženy pro stanovení obsahu vody a celkové porozity  $\varepsilon_{\text{tot}}$ .



Obr. 11 Koncentrace hlavních kationtů a Sr ve výluhu z bentonitu BaM do elektrolytu  $\text{CaCl}_2$  (původní koncentrace  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) po čtrnáctidenním vakuovém sycení (vlevo) a po osmitýdenním kontaktu (vpravo).

Změřením aktivity plátek s korekcí na jejich skutečný objem byla získána informace o tvaru koncentračního profilu v kompaktovaném bentonitu po skončení difúzního experimentu. Z měření aktivity plátek po ukončení experimentu relativní metodou (tedy proti referenčnímu vzorku) je možné sestavit graf koncentračního profilu, kde na ose y je celková relativní koncentrace sledované látky v plátku  $C_{\text{tot-i}}/C_0$  a na ose x vzdálenost od počátku bentonitové vrstvy, který navazuje na zdroj sledované látky (rezervoár či plošný zdroj). Analytické řešení difúzní rovnice pro případ plošného zdroje (2.30) pracuje s plošnou aktivitou zdroje  $M [\text{Bq}\cdot\text{m}^{-2}]$ , pro tyto účely ho můžeme považovat za ekvivalentní jednotce plošné aktivity  $[\text{imp}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}]$ . Tento údaj známe ze známé celkové aktivity zdroje  $I_0 [\text{imp}\cdot\text{s}^{-1}]$  a jeho plochy  $S [\text{m}^2]$ , která odpovídá ploše příčného řezu bentonitového bločku. Výsledek modelu difúzního experimentu (viz kap. 3.5.3), který byl pro vyhodnocení také používán, je vyjádřen v jednotkách objemové aktivity plátek, kterou jednoduše převedeme do relativní formy a výsledek tak můžeme vyjadřovat také v jednotkách  $C_{\text{tot}}/C_0$ . Pro lepší představu, pokud bychom neporovnávali objemové aktivity, ale celkové aktivity plátek, tak by se jejich poměry rovnaly poměrům látkových množství. V takových jednotkách však není zohledněn objem plátek, který je pro tvar koncentračního profilu významný.

<sup>2</sup> V průběhu práce bylo zjištěno, že účinnost měření silnějších plátek, ke kterým byly přidávány 3 ml destilované vody a jejich celkový objem byl výrazně větší než objem tenčích plátek (zejména pokud byl bentonit kontaktován se sodným elektrolytem), byla významně menší a v koncentračním profilu vznikaly „schody“. Proto byly v pozdějších experimentech plátky řezány na tloušťku 0,5 mm a pro měření byly přidávány 2 ml destilované vody.



### **3.4.1 Difúzní experimenty s asymetrickým plošným zdrojem (aPS)**

Výhodou této experimentální metody oproti metodě průnikových experimentů (TD) je nepřítomnost rezervoárů a oddělovacích filtrů na obou stranách difúzní cely, což usnadňuje jak provedení experimentu, tak především vyhodnocení a interpretaci získaných dat. Vzhledem k okrajovým podmínkám (viz kap. 2.2.5.1), které je nutné splnit pro správné vyhodnocení získaných experimentálních dat, kterými je pouze křivka koncentračního profilu ve vrstvě kompaktovaného bentonitu po skončení difúzního experimentu, je vhodné, aby tyto experimenty trvaly pouze tak dlouho, aby koncentrační profil po skončení experimentu nebyl ovlivněn stěnovým efektem na konci sledované vrstvy.

Difúzní experiment s plošným zdrojem (aPS) byl zahajován přiložením kruhového výřezu filtračního papírku nasyceného známým objemem roztoku obsahujícího zvolený stopovač o vysoké aktivitě a neaktivní nosič o známé koncentraci. V některých případech, pro ověření metody použití filtračního papírku jako plošného zdroje, byl roztok kapán přímo na povrch bentonitu. Dále byla vstupní i výstupní strana bentonitu přetažena potravinovou fólií pro omezení vypařování pórové vody a byla připojena čela difúzní cely s filtry pro omezení vybobtání bentonitu.

Filtrační papírek se dařilo po ukončení experimentu oddělit od vrstvy a změřit samostatně ve stejném režimu jako ostatní vzorky. Jeho aktivita po ukončení experimentu byla pro Sr i Cs na úrovni pozadí a z bilance aktivity přenesené do vrstvy kompaktovaného bentonitu bylo shledáno, že veškerá aktivita z papírku přecházela do vrstvy kompaktovaného bentonitu. Pro jistotu byla po ukončení experimentu proměřena i aktivita fólie, s negativním výsledkem. Vzhledem k tomu, že filtrační papírek zajišťuje skutečně plošnou distribuci zdrojového roztoku a práce s ním byla shledána praktičtější, byla tato metoda používána u většiny dalších aPS experimentů. Po ukončení experimentu byla provedena profilová analýza, jak bylo popsáno v obecném popisu difúzního experimentu. Upřesnění metodiky vedení a vyhodnocování aPS experimentů bylo předmětem autorkou vedené bakalářské práce Karola Kočana (Kočan 2018).

### **3.4.2 Průnikové difúzní experimenty (TD)**

Průnikový experiment (TD) byl zahajován připojením rezervoárů k difúzní cele. Cílový rezervoár (OUT) obsahoval pouze zvolený pracovní elektrolyt, vstupní rezervoár (IN) obsahoval kromě elektrolytu i zvolený stopovač a neaktivní nosič o zvolené koncentraci. Před zahájením experimentu byl z tohoto rezervoáru odebrán referenční vzorek, ke kterému se nadále vztahovala změřená aktivita (potažmo koncentrace) ostatních odebíraných vzorků. Po

ukončení difúzního experimentu byly rezervoáry od cely odděleny a byla provedena profilová analýza (PRO) stejně jako při PS experimentu, jak bylo popsáno v obecném popisu difúzního experimentu.

#### **3.4.2.1 Stanovení difúzních parametrů filtrů a ověření referenční difuzivity**

Pro nezávislé stanovení difúzních parametrů filtrů a pro ověření referenční difuzivity  $\text{Sr}^{2+}$  a  $\text{Cs}^+$  ve volném roztoku byly doplňkově provedeny průnikové experimenty ve speciální difúzní cele, která se skládá pouze ze dvou čel nesoucích kompletní sestavu s kovovým sítkem a s nerezovou membránou, které představují filtr. Tato dvě čela jsou k sobě připojená tak, že na sebe filtry těsně doléhají. K této sestavě je z jedné strany připojen vstupní rezervoár se zvoleným stopovačem a z druhé strany je rezervoár pouze s elektrolytem, obdobně jako u vlastních difúzních experimentů. Odběry probíhaly také obdobně. Pro oba elektrolyty byly provedeny experimenty trvající různě dlouhou dobu, konkrétně 2, 18 a 35 dní pro Sr a 4 a 8 dní pro Cs (z důvodu snížení nejistoty experimentálních dat). Získaná data o změně koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru v čase byla vyhodnocena jednak metodou *time-lag* (viz kap. 2.2.5) a také víceparametrickou optimalizací Boxovou metodou realizovanou v prostředí GoldSim nad modulem *DifNelin2* (viz kap. 3.5.3).

#### **3.4.2.2 Podmínky difúzních experimentů se stronciem**

Pro účely srovnání difúzních vlastností B75 s BaM byl jako pracovní elektrolyt zvolen  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ , který byl v minulosti použit v projektu MPO TIP FR-TI1/362 (Drtinová et al. 2012; Gondolli et al. 2013) a dále v rámci doktorského studia Ing. E. Hofmanové (Hofmanová 2018). Jak vyplývá z kap. 3.1.2.1, je použití vápenatého elektrolytu pro experimenty s BaM vhodné, neboť majoritními kationty v mezivrstvi jsou Mg a Ca. To není případ B75, kde je dominantním kationtem v mezivrstvi sodík. Avšak přeměna ze sodné formy do vápenaté formy je mnohem rychlejší díky vyšší afinitě bivalentních kationtů k iontové výměně oproti monovalentním kationtům (Karnland et al. 2011). Druhým pracovním elektrolytem v experimentech s B75 i BaM byl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ , který byl používán i v rámci přípravy disertační práce (Hofmanová 2018) pro srovnání vlivu majoritního kationtu v mezivrstvi na difúzní transport HTO a anionických specií.

Pro přiblížení se reálným podmínkám v HÚ byl také studován transport Sr v kompaktním bentonitu BaM syćeném syntetickou granitickou vodou SGW2 připravenou podle technického dokumentu (Červinka et al. 2016a), jejíž složení odpovídá průměrnému složení podzemních

vod hlubokého oběhu v PVP Bukov (viz. **Tab. 4**). Iontová síla SGW2 je  $4,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , tedy zhruba  $20 \times$  nižší než iontová síla používaných jednoduchých elektrolytů.

Stejně jako v sorpčních experimentech (kapitola 3.3) byla pro stanovení koncentrace Sr zvolena metoda radioaktivního stopovače. Celková počáteční koncentrace neaktivního nosiče  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  byla minimálně  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a maximálně  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Z obou rezervoárů byly pravidelně odebírány 2 ml vzorku, které byly ihned po změření  $\gamma$ -aktivity  $^{85}\text{Sr}$  vráceny zpět do příslušného rezervoáru. Ve stejném nastavení byl vždy měřen také referenční vzorek. Po ukončení difúzního experimentu byl v rámci profilové analýzy stanoven také obsah vody, respektive porozita dostupná pro vodu v jednotlivých řezech jako:

$$\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_{i,\text{tot}} - m_{i,s})}{V_i} = \frac{m_{i,\text{H}_2\text{O}}}{V_i} \quad (3.6)$$

Zde  $m_{i,\text{tot}}$  [g] značí hmotnost plátku ihned po oddělení,  $m_{i,s}$  [g] hmotnost plátku po vysušení (při  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $V_i$  [ml] objem plátku vypočtený z jeho hmotnosti a známého objemu difúzní cely.

Průnikové difúzní experimenty trvaly minimálně 21 dní s cílem porovnat jejich výsledky s experimenty s neinteragujícími stopovači provedenými v rámci řešení ZL Transport 3, např. (Červinka et al. 2015; Červinka et al. 2016a) a maximálně 42 až 104 dní s cílem naměřit průnik stroncia do výstupního rezervoáru. Výhodou aPS experimentů byla naopak krátká doba jejich trvání v řádu 1 až 7 dní. Byly provedeny série TD i aPS experimentů za různých podmínek. Sledovány byly vlivy počáteční koncentrace stroncia, pozadového elektrolytu, respektive kationtu převažujícího v mezivrstvi, typu bentonitu, objemové hmotnosti bentonitu, doby vedení experimentu a délky bentonitové vrstvy.

### 3.4.2.3 Podmínky difúzních experimentů s cesiem

Difúzní experimenty s cesiem byly prováděny obdobně jako experimenty se stronciem, minimální doba trvání experimentu byla však 42 dní, maximální 104 dny, vzhledem k silnější interakci Cs s bentonitem a tím pozdějšímu průniku Cs do cílového rezervoáru. Pro porovnání vlivu majoritního kationtu v mezivrstvi byly zvoleny dva jednoduché elektrolyty používané i při studiu difúze Sr,  $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  a  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ , a byly provedeny také experimenty v demineralizované vodě. Celková počáteční koncentrace neaktivního nosiče CsCl byla minimálně  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a maximálně  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , vzhledem k výrazné závislosti sorpce na celkové koncentraci Cs, ověřené v sorpčních experimentech. Po ukončení difúzního experimentu byl v rámci profilové analýzy stanovován také obsah vody, respektive porozita dostupná pro vodu  $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  v jednotlivých řezech (3.6).

Byly provedeny série TD i aPS experimentů za různých podmínek. Sledovány byly vlivy počáteční koncentrace cesia, pozadového elektrolytu, respektive kationtu převažujícího v mezivrstvě, objemové hmotnosti bentonitu a doby vedení experimentu.

### **3.5 Rozvoj metodiky modelování a vyhodnocování difúzních experimentů**

#### **3.5.1 Objektivní kritérium fitu WSOS/DF**

Při hledání optimálních hodnot parametrů modelů se běžně používá fitování optimalizační metodou při minimalizaci účelové funkce, která charakterizuje odchylky experimentálních dat od modelu. Většinou se jako účelová funkce volí součet kvadrátů odchylek (metoda nejmenších čtverců) nebo součet vážených čtverců. Metoda nejmenších čtverců se často volí kvůli své jednoduchosti a možnost získat další statistické parametry. V případě hledání hodnoty Pearsonova rozdělení, což je statistické rozdělení odpovídající metodě chí-kvadrát  $\chi^2$ , je třeba používat vážené odchylky. Věrohodnost této hodnoty závisí na počtu měření a počtu hledaných parametrů, z toho důvodu je lepší pro určení vhodnosti fitu použít kritéria *WSOS/DF* (*weighted sum of squares/degrees of freedom*), které není závislé na počtu experimentálních bodů. Jeho hodnotu pro daný model a fit lze vypočítat dle rovnice:

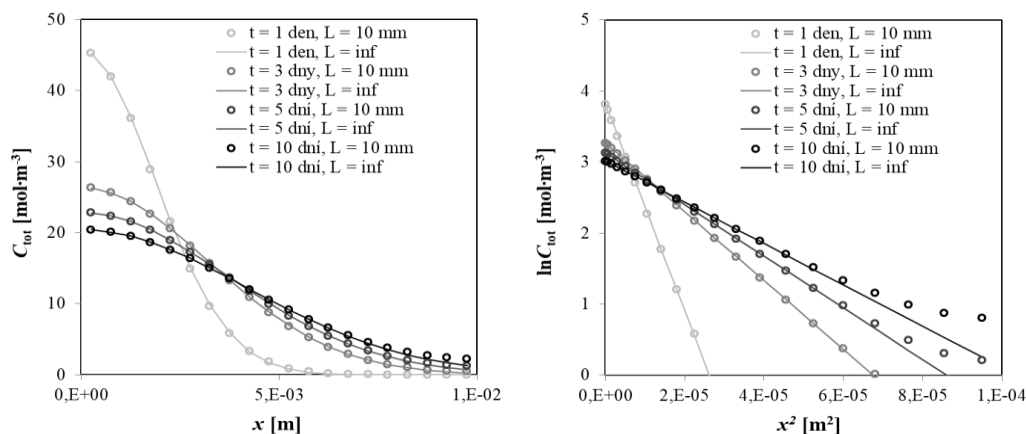
$$\frac{WSOS}{DF} = \frac{\chi^2}{\nu} \quad , \quad (3.7)$$

kde počet stupňů volnosti  $\nu$  je dán rozdílem celkového počtu experimentálních bodů a počtu hledaných parametrů. Pro dosažení dobré shody je třeba, aby kritérium *WSOS/DF* bylo v určitých mezích, doporučuje se např. hodnota nejvýše 20 (Herbelin a Westall 1996), která byla použita např. Kroupovou a Štambergem (2005).

#### **3.5.2 Vyhodnocování experimentů vedených metodou asymetrického plošného zdroje s využitím analytického řešení difúzní rovnice**

V této práci byly prováděny experimenty s asymetrickým plošným zdrojem (aPS), které je možné simulovat a vyhodnocovat na základě analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (2.30), jak bylo uvedeno v kap. 2.2.5.1. Ilustrace průběhů koncentrace stopovače v různých časech pro případ asymetrického zdroje je znázorněna na **Obr. 12**. Z grafického porovnání modelového výsledku analytického řešení pro polo-nekonečnou vrstvu s výsledky simulací pomocí modelu reálného aPS experimentu v GoldSimu, který zohledňuje konečnost vrstvy, je patrné, že analytické řešení difúzní rovnice lze aplikovat i na reálný difúzní

experiment na vrstvě konečné délky, pokud se při vyhodnocení neberou v úvahu body ovlivněné fyzickým omezením vrstvy (toto tvrzení platí pouze do určitého času trvání experimentu v závislosti na jeho podmínkách, jak bude uvedeno níže). Zároveň byla v této numerické studii ověřena i možnost použití modelu difúzního experimentu v GoldSimu, popsaného v následujících podkapitolách, pro simulaci a vyhodnocování aPS experimentů.



Obr. 12 Vývoj modelových koncentračních profilů v čase v polo-nekonečně porézní vrstvě (*inf*) v porovnání s modelovými koncentračními profily s uvažováním omezené délky vrstvy ( $L = 10 \text{ mm}$ ).  $D_a = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $C_0 = 1 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $V_0 = 7.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ .

Pro obě konfigurace PS experimentu se nabízí výpočetně velmi jednoduché stanovení hodnoty zdánlivého difúzního koeficient  $D_a$ , který je v tomto případě jediným parametrem popisujícím difúzní transport. Po zlogaritmování rovnice (2.29), respektive (2.30), je totiž závislost přirozeného logaritmu koncentrace na druhé mocnině délkové souřadnice v každém čase lineární. Zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$  lze získat jak ze sklonu (*slope*) ( $a$ ) tak z průsečíku s osou  $y$  (*intercept*) ( $b$ ) této přímky:

$$\ln C_{tot}(x, t) = \ln\left(\frac{M}{A\sqrt{\pi D_a t}}\right) - \frac{x^2}{4D_a t} = b + ax^2 \quad (3.8)$$

Na základě této transformace byl připraven postup v prostředí Excel, pomocí něhož se určí z linearizovaného koncentračního profilu po skončení experimentu dvěma způsoby nejen hodnota  $D_a$ , ale i odhad jeho směrodatné odchylky  $s(D_a)$ :

$$\text{Slope: } D_a = -\frac{1}{4at} \quad , \quad s(D_a) = \frac{1}{\text{abs}(a)} D_a s(a) \quad (3.9)$$

$$\text{Intercept: } D_a = \frac{1}{\pi t} \cdot \left(\frac{M}{A \cdot e^b}\right)^2 \quad , \quad s(D_a) = 2D_a s(b) \quad (3.10)$$

Vliv neurčitosti koncentračních experimentálních bodů na správnost a neurčitost stanovené hodnoty  $D_a$  je pro obě možnosti demonstrován v **Tab. 5**. Veličina  $D_a(\text{teor})$  odpovídá vztažnému modelovému experimentu, v němž jednotlivé body nebyly zatíženy modelem experimentální chyby. Rozdíl mezi výchozí hodnotou  $D_a(\text{teor}) = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a hodnotou získanou z vyhodnocení koncentračního profilu reálného aPS experimentu vygenerovaného difúzním modelem v GoldSimu pro difúzní celu o konečné délce  $l = 10 \text{ mm}$  (parametry modelování jsou shrnuty v popisku k **Obr. 12**) rostl s rostoucí dobou trvání modelového experimentu. Absolutní hodnota  $D_a$  získaná metodou *slope* rostla a rozdíl mezi vypočtenou a teoretickou hodnotou  $D_a$  přesáhl pro podmínky této demonstrační studie 10 % po 10 dnech trvání numerického experimentu. Absolutní hodnota  $D_a$  získaná metodou *intercept* naopak klesala a rozdíl mezi vypočtenou a teoretickou hodnotou  $D_a$  přesáhl 10 % po 16 dnech trvání numerického experimentu. Oba přístupy spočívají v prokládání počáteční lineární části linearizovaného koncentračního profilu, jde tedy do určité míry o subjektivní výběr. Na základě výsledků této numerické studie lze říci, že obě uvedené metody stanovení zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  jsou vhodné pro vyhodnocení PS experimentů, ve kterých byl koncentrační profil do určité míry ovlivněn konečností porézní vrstvy. Metoda využívající *intercept* (3.10) se zdá být vhodnější pro experimenty s více ovlivněným profilem a hodnoty  $D_a$  podhodnocuje, zatímco metoda *slope* (3.9) hodnoty  $D_a$  u déle trvajících experimentů i několikanásobně nadhodnocuje.

*Tab. 5 Výsledky numerické studie vyhodnocení experimentu s plošným zdrojem: rozdíl mezi teoretickou a vypočtenou hodnotou zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ . Hodnota  $D_a(\text{teor})$  byla  $2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  a délka cely  $L$  byla 10 mm.*

$t$ [dny]	$D_a(\text{slope})/$ $D_a(\text{teor})$	$D_a(\text{intercept})/$ $D_a(\text{teor})$
1	$0,999 \pm 0,003$	$1,015 \pm 0,007$
2	$0,990 \pm 0,001$	$1,003 \pm 0,001$
4	$0,992 \pm 0,001$	$1,001 \pm 0,001$
6	$0,997 \pm 0,001$	$1,000 \pm 0,001$
8	$1,027 \pm 0,003$	$0,997 \pm 0,001$
10	$1,098 \pm 0,005$	$0,989 \pm 0,001$
12	$2,929 \pm 0,007$	$0,970 \pm 0,001$
14	$3,281 \pm 0,008$	$0,941 \pm 0,001$
16	$3,338 \pm 0,010$	$0,904 \pm 0,001$
18	$3,651 \pm 0,011$	$0,860 \pm 0,001$

### 3.5.3 Rozvoj modelu difúzního experimentu v programu GoldSim

Ve spolupráci pracovišť zabývajících se studiem migrace radioaktivních kontaminantů v ÚJV Řež a.s. a na KJCH FJFI byl v prostředí GoldSim vytvořen model difúzní cely založený na řešení transportní rovnice (2.23), který umožňuje vyhodnocení průnikových (i neprůnikových) difúzních experimentů v ustáleném i neustáleném stavu a s klesající (i konstantní) koncentrací ve zdrojovém rezervoáru a umožňuje také zohlednění sorpce lineárním či nelineárním (Freundlichovým či Langmuirovým) empirickým sorpčním modelem a zohledňuje také přítomnost oddělovacích filtrů. Tento modul byl nazván *DifNelin1*. Výsledky společné práce ÚJV a FJFI s modulem *DifNelin1* byly prezentovány na několika mezinárodních konferencích a setkáních (např. (Havlová et al. 2010)) a byly podkladem pro publikace (např. (Vopálka et al. 2006a, 2006b)).

Vzorek bentonitu je v tomto modelu difúzního experimentu tvořen lineární řadou míchaných reaktorů (*Cells*), mezi nimiž dochází k difúznímu toku. Model umožňuje 1D transport v homogenním a izotropním prostředí. Tento model byl úspěšně verifikován řadou srovnání výsledků modelu s výsledky analytického řešení difúzní rovnice za specifických počátečních a okrajových podmínek. GoldSim umožňuje primárně modelovat lineární sorpci (sorpce je reverzibilní s rychlou kinetikou), a to nastavením hodnoty parametru *partition coefficients* (odpovídá  $K_d$ ) elementu *Solid*. GoldSim ovšem také umožňuje modelovat nelineární sorpci, přičemž základem navržené implementace je předpoklad, že se koncentrace  $C$  příliš nemění mezi dvěma následujícími časovými kroky výpočtu. Model má oproti klasickým modelům spokojujícím se s analytickými řešeními difúzní rovnice několik zásadních předností: a) poskytuje informaci o profilu celkové koncentrace ve vrstvě; b) zohledňuje přítomnost filtrů a c) dokáže modelovat difúzní experiment, při kterém se v průběhu času mění koncentrace v pracovních rezervoárech.

#### 3.5.3.1 Testování pokročilejších verzí modelu difúzního experimentu – modul *DifNelin2*

Další verze difúzního modelu, označená jako *DifNelin2*, se od předchozí lišila především provedenou opravou implementace nelinearity sorpční izotermy a několika drobnými úpravami, které zpříjemňují práci s modulem, např. jednoduché zpřístupnění údaje o profilech koncentrace ve filtrech.

V modulu *DifNelin2* je možné nastavovat celou řadu parametrů charakterizujících jak „experimentální sestavení“ cely (například objemy vstupního  $V_{in}$  a výstupního rezervoáru  $V_{out}$ ,

průměr cely  $d$  a délku cely  $l$ , charakteristiky filtračních rozhraní), tak vlastnosti porézního prostředí (objemovou hustotu  $\rho_d$ , porozitu  $\varepsilon$ , geometrický faktor  $G$ , parametry sorpční izotermy) a některé vlastnosti transportované látky (referenční difúzní koeficient  $D_w$ , rozpustnost, poločas rozpadu radioaktivní látky). Modul také umožňuje přímý přepočít koncentrace pro případ, že sledovaná látka podléhá radioaktivnímu rozpadu. Parametry výpočtu je možné zadávat do přehledného vstupního formuláře, který umožňuje ovládat program pomocí uživatelského rozhraní, tzv. *Playeru*.

Modul *DifNelin2* poskytuje tři hlavní typy výstupu, ať již formou grafu či tabulky. Jedná se o modelová data časového průběhu koncentrací sledované látky ve vstupním a výstupním rezervoáru a modelový koncentrační profil po skončení experimentu, tedy profil celkové koncentrace sledované látky v dílčích vrstvičkách porézního vrstvy, která je rozdělena na 20 dílků (*Cells*). Grafické zobrazení načtených experimentálních (interpolovaných) dat (využívaných v dále popisované optimalizační metodě) umožňuje přehledné srovnání experimentálních dat a výsledků modelového výpočtu.

Byla provedena celá řada parametrických a citlivostních studií, z nichž některé budou stručně uvedeny v následujících podkapitolách, mimo jiné pro ilustraci očekávaného difúzního chování kationtů v kompaktovaném bentonitu.

#### Numerická studie vlivu objemu vstupního rezervoáru na tvar koncentračního profilu – simulace aPS experimentu

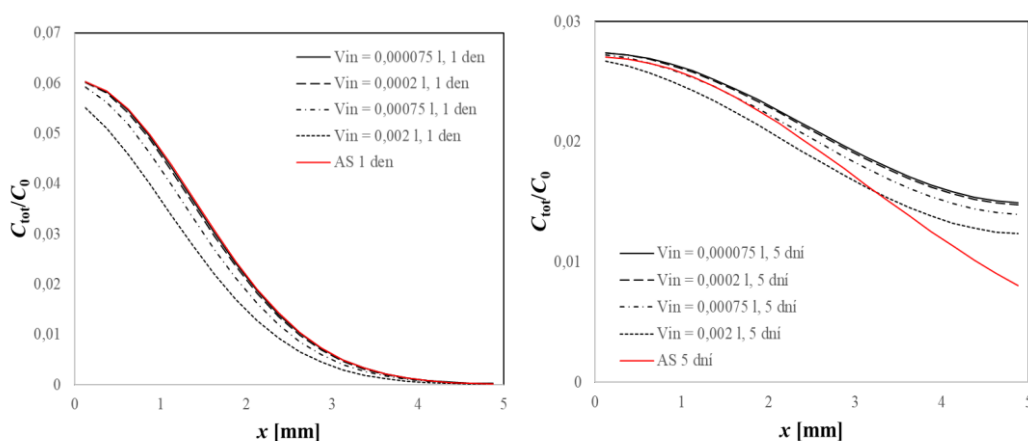
V rámci bakalářské práce Karola Kočana (Kočan 2018) byla provedena širší parametrická studie modulu *DifNelin2* v nastavení simulujícím aPS experiment. V tomto nastavení byly zvoleny velmi malé objemy vstupního a výstupního rezervoáru a byla zvolena varianta nekonstantní koncentrace stopovače ve vstupním rezervoáru, s počáteční koncentrací  $C_0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Objem výstupního rezervoáru byl nastaven na  $V_{\text{out}} = 1 \times 10^{-9} \text{ l}$ . Objem vstupního rezervoáru byl nastaven na základě numerické studie, která ukázala adekvátní chování modelu odpovídající analytickému řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (2.30), pro vyhodnocování reálných aPS experimentů na  $V_{\text{in}} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ l}$ , tedy shodně s objemem roztoku stopovače pipetovaným na filtrační papírek coby zdroj<sup>3</sup>. Je vidět, že ke zdatelné odchylce od

---

<sup>3</sup> Na okraj je nutné poznamenat, že pro získání stejného výsledku analytického a numerického řešení při změně objemu vstupního rezervoáru je nutné zohledňovat celkové látkové množství stopovače přítomného ve zdroji na počátku experimentu, tedy je nutné adekvátně změnit počáteční koncentraci stopovače.



analytického řešení dochází až při  $10\times$  větším zvoleném objemu. **Obr. 13**-vlevo ukazuje shodné chování tohoto modelu s analytickým řešením při kratších dobách trvání difúzního experimentu, kdy je dodržena podmínka polo-nekonečné vrstvy a na **Obr. 13**-vpravo je vidět, že model zohledňuje nárůst koncentrace v koncové části profilu při delší době trvání difúzního experimentu, přičemž v počáteční části koncentračního profilu stále relativně dobře odpovídá analytickému řešení.



*Obr. 13 Porovnání tvarů koncentračních profilů modelových aPS experimentů vytvořených v programu GoldSim s různými objemy vstupního rezervoáru s analytickým řešením (AS) pro případ kdy  $D_w = 1,582 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\rho_d = 1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $G = 0,1$ ,  $l = 5 \text{ mm}$ ,  $K_d = 5 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ .*

#### Numerická studie vlivu lineární a nelineární sorpční izotermy na průběh modelového průnikového difúzního experimentu

Studie byla zaměřena na prověření vlivu hodnot rozdělovacího koeficientu  $K_d$  [ $\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] a parametrů Langmuirovy izotermy  $K_L$  [ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] a  $q_{\max}$  [ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ] na průběh modelového průnikového difúzního experimentu realizovaném pomocí modelu *DifNelin2*. Výsledky této studie byly publikovány ve zprávě za ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015).

Byly zvoleny podmínky modelových experimentů blízké reálným difúzním experimentům. Byla zvolena varianta nekonstantní koncentrace stopovače ve vstupním rezervoáru, s počáteční koncentrací  $C_0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Modelová difúzní cela se skládala ze dvou rezervoárů s pracovními roztoky o vstupním i výstupním objemu  $V_{\text{in}} = V_{\text{out}} = 0,16 \text{ l}$ , dvou filtrů a vrstvy porézního bariérového materiálu (bentonitu), jejich specifikace jsou uvedeny v **Tab. 6**.

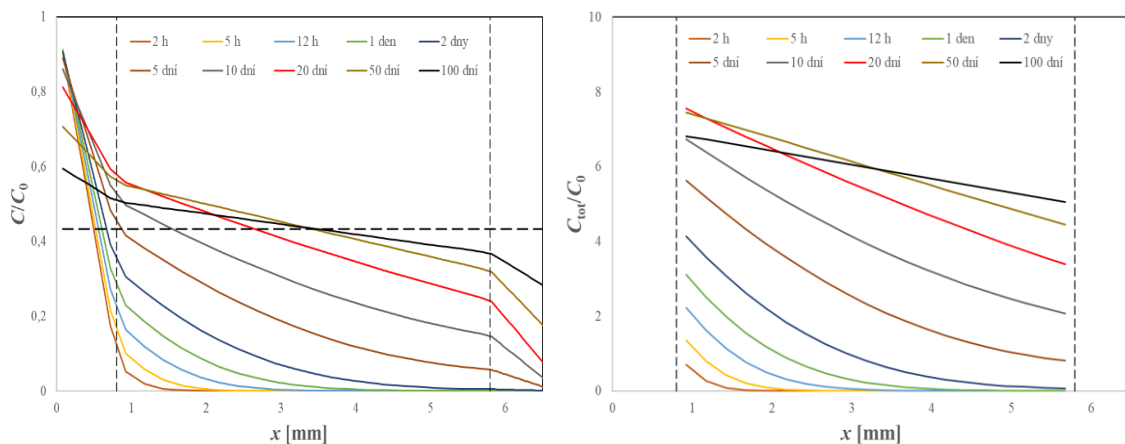
Tab. 6 Základní parametry modelové numerické studie.

Parametr	Bentonit	Filtry
Referenční difuzivita $D_w$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$1,582 \times 10^{-9}$	
Průměr $d$ [mm]	30	
Tloušťka $l$ [mm]	5	0,8
Porozita $\varepsilon$ [-]	0,56	0,35
Objemová hmotnost $\rho_d$ [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]	1300	3000
Geometrický faktor $G$ [-]	0,2	0,07

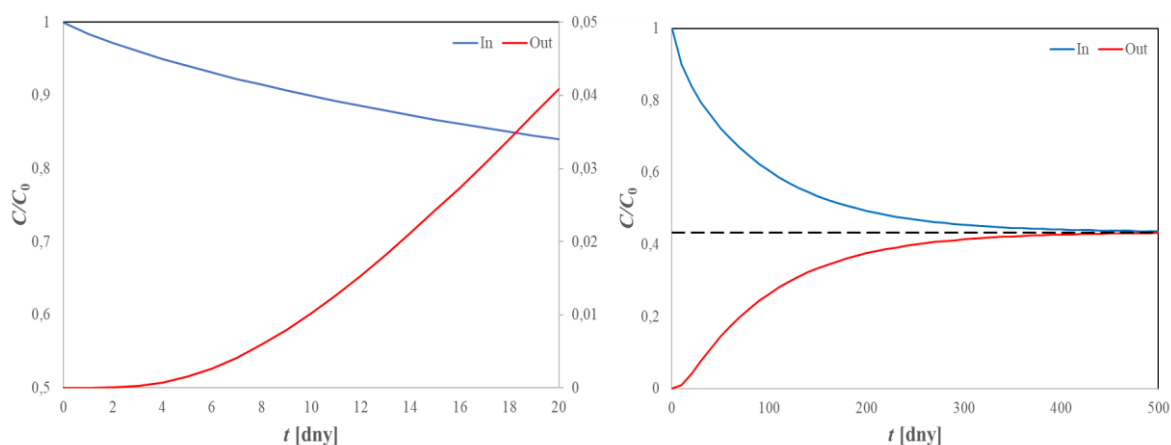
Modul *DifNelin2* poskytuje průběhy koncentrací v obou pracovních rezervoárech v průběhu experimentu a profily celkové koncentrace ve studované vrstvě i v oddělovacích filtrech po skončení experimentu. Po přepočtu na koncentraci v kapalně fázi ve složené vrstvě (s použitím znalosti o porositách, objemových hmotnostech a sorpčních koeficientech) je možno získat profil koncentrace v kapalně fázi ve vrstvě. Lze potom ověřit, že tento průběh je spojitý, což odpovídá fyzikální představě o transportním ději. Poznamenejme, že tato křivka má spojitou i první derivaci jen tehdy, když efektivní difúzní koeficienty  $D_e$  v sousedících vrstvách jsou stejné.

Na **Obr. 14** je demonstrován vývoj modelových profilů ve vrstvě v neustáleném stavu při významném koncentračním gradientu ve filtrech, což je významné při studiu sorbujících se specií, jejichž toky do a z vrstvy jsou díky sorpci velké. Na **Obr. 14** je v levé části ukázáno, jak se v modelu difúzní cely postupně mění koncentrace v kapalně fázi  $C$ , v pravé části je potom ukázána postupná změna tvaru profilu celkové koncentrace  $C_{\text{tot}}$  ve vrstvě bentonitu. Komplementární k těmto výsledkům jsou časové průběhy koncentrací v pracovních rezervoárech prezentované na **Obr. 15**. Z průběhů koncentrace v kapalně fázi  $C$  v levé části **Obr. 14** je patrné z porovnání koncentračních spádů v obou filtrech, že systém nedospěl ani za 20 dní do ustáleného stavu, i když skoro lineární průběh koncentračního profilu ve vrstvě bentonitu a lineární charakter časové změny ve výstupním rezervoáru na **Obr. 15** pro čas okolo 20 dní by tento závěr nabízely a vybízely by k vyhodnocení experimentu některou z metod vhodných pro experimenty dovedené do ustáleného stavu, např. metodu *time-lag* (kap. 2.2.5.3) nebo metodu přímek (kap. 2.2.5.4). V ustáleném stavu totiž musí být ve všech řezech difúzní vrstvy stejný látkový tok, v jehož důsledku musí být totožné i koncentrační gradienty ve filtrech. Vyhodnocování reálných experimentů, které ještě nedospěly do ustáleného stavu metodami určenými právě jen pro ustálený stav, vnáší do určení parametrů difúze systematickou chybu. K vyhodnocování konkrétních difúzních experimentů je třeba poznamenat, že v reálném případě je vyhodnocení ještě ztíženo experimentální chybou, která

nedovoluje jasně posoudit, zda systém dospěl do ustáleného stavu – to je významné zejména při nízkých koncentracích ve výstupním rezervoáru.



Obr. 14 Časová změna profilů koncentrací  $C$  a  $C_{tot}$  při difúzi specie, jejíž sorpce je popsána lineárním sorpčním modelem s  $K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , v bentonitové vrstvě o tloušťce 5 mm. Pro koncentraci v kapalně fázi  $C$  (vlevo) je znázorněn i průběh koncentrace ve filtrech, pro celkovou koncentraci  $C_{tot}$  (vpravo) jsou znázorněny jen profily ve vrstvě bentonitu. Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.



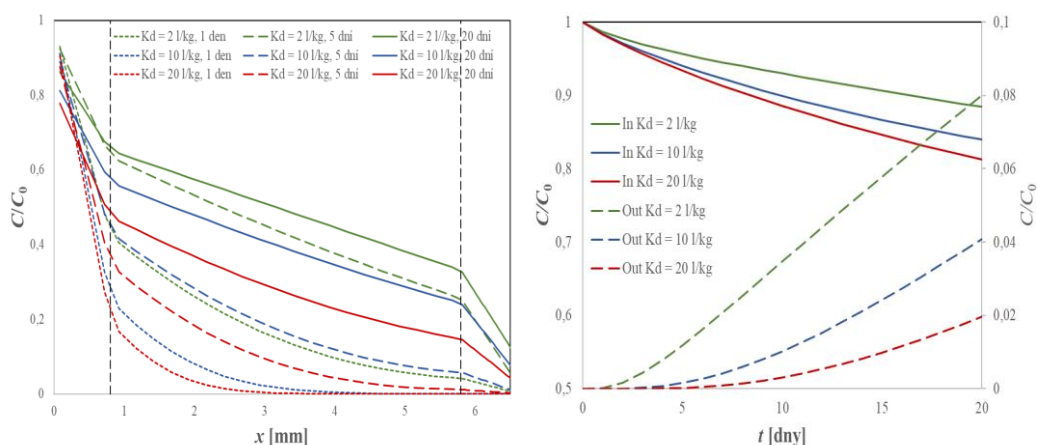
Obr. 15 Vyrovnávání koncentrací specie, jejíž sorpce je popsána lineárním sorpčním modelem s  $K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , ve vstupním (In) a výstupním (Out) rezervoáru. Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.

Ve studovaném modelovém příkladu je  $D_e$  v bentonitové vrstvě více než  $5\times$  vyšší než  $D_e$  ve filtrech, proto je koncentrační spád ve filtrech podstatně větší než v bentonitu. Důsledkem této skutečnosti je jednak plochý charakter profilu celkové koncentrace ve vrstvě, jednak nárůst koncentrace na okraji bentonitové vrstvy na straně výstupního rezervoáru, i když ve vstupním rezervoáru koncentrace klesá. Oba tyto efekty byly v experimentální části této práce pozorovány. Vyrovnávání koncentrací v pracovních rezervoárech pro výše uvedený příklad je dosaženo po zhruba 500 dnech trvání experimentu na 43,3 % původní vstupní koncentrace (Obr. 15). Protože objemy roztoku v pracovních rezervoárech jsou totožné, znamená to, že pro

tento modelový případ připadá v ustáleném stavu na bentonitovou vrstvu a filtry 6,7 % celkového látkového množství sledované látky v systému.

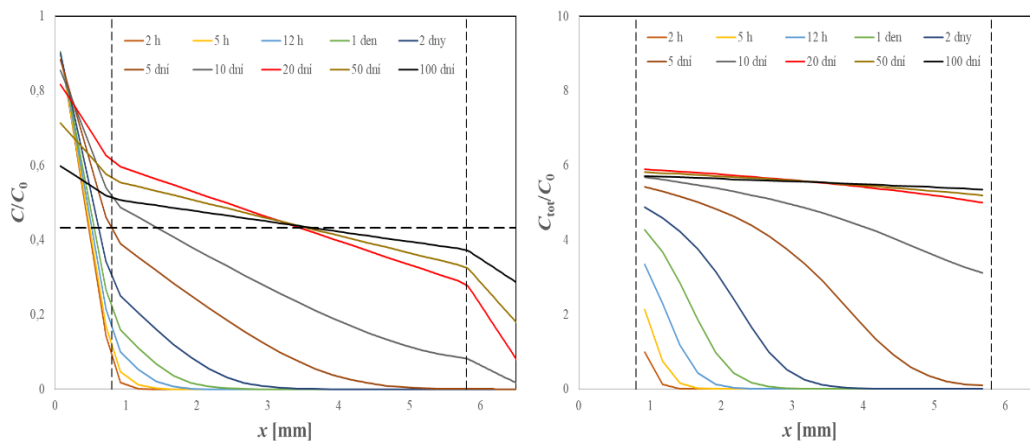
Pro sledování vlivu velikosti distribučního koeficientu byly zvoleny hodnoty  $K_d = 2, 10$  a  $20 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pro tyto tři hodnoty  $K_d$  byly porovnány tvary profilů ve složené vrstvě pro 3 doby trvání průnikového difúzního experimentu, jak ukazuje **Obr. 16**. Vliv distribučního koeficientu je zřejmý: při nižším  $K_d$  se profil ve vrstvě blíží k lineárnímu tvaru dříve, tedy dříve bude také v systému dosažen ustálený stav – to lze posoudit i orientačním porovnáním koncentračních spádů ve filtrech, kdy při nižším  $K_d$  se i koncentrační spády ve filtrech vyrovnávají rychleji.

Dále je možno upozornit na vyšší pokles koncentrace na levé straně vrstvy, tedy na straně vstupního rezervoáru, pro vyšší hodnoty  $K_d$ . To znamená, že difúzní tok ve složené vrstvě je v přechodovém stavu řízen velikostí sorpce ve vrstvě. Je známo, např. z aplikace metody *time-lag*, že koncentrace na pravé straně vrstvy (tedy i ve výstupním rezervoáru) na sorpci závisí, je totiž řízena zdánlivým difúzním koeficientem  $D_a$ , který popis sorpce zahrnuje.



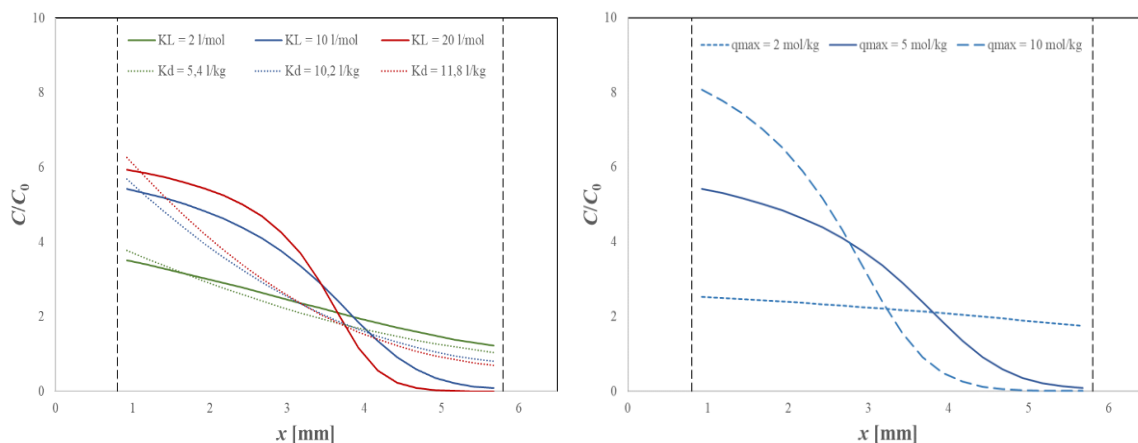
**Obr. 16** Porovnání vlivu  $K_d$  ( $2, 10$  a  $20 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) na profil koncentrace v kapalně fázi ve složené vrstvě pro různé doby trvání experimentu (vlevo) a na průběh koncentrací ve vstupním (In) a výstupním (Out) rezervoáru. Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.

Na **Obr. 17** je sledováno ustavování ustáleného stavu ve vrstvě kompaktovaného bentonitu pro případ, kdy sorpce je popsána jednoduchou Langmuirovou izotermou (3.4) při hodnotách jejích parametrů  $K_L = 10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $Q_{\max} = 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Z **Obr. 17**-vpravo je patrný vypuklý tvar profilu celkové koncentrace ve vrstvě, který se však zplošťuje, jak se experiment blíží do ustáleného stavu. V levé části **Obr. 17** je vidět, při srovnání s **Obr. 14** pro lineární sorpční izotermu, že nelineární tvar sorpční izotermu má vliv na vývoj koncentrace v kapalně fázi, přestože rovnovážná koncentrace (přerušovaná čára), a tedy i efektivní difúzní koeficient  $D_e$ , zůstávají pro oba případy totožné.



*Obr. 17 Časová změna profilů koncentrace v kapalně fázi  $C$  (vlevo) a celkové koncentrace  $C_{tot}$  (vpravo) při difúzi specie, jejíž sorpce je popsána Langmuirovou izotermou ( $K_L = 10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$  a  $Q_{max} = 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), v bentonitové vrstvě o tloušťce 5 mm. Pro koncentraci v kapalně fázi  $C$  (vlevo) je znázorněn i průběh koncentrace ve filtrech, pro celkovou koncentraci  $C_{tot}$  (vpravo) jsou znázorněny jen profily ve vrstvě bentonitu. Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.*

Jak je patrné z **Obr. 18**, hodnota  $K_L$  ovlivňuje křivost sorpční izotermy, při zvyšování její hodnoty se zvyšuje derivace izotermy pro nulovou koncentraci a v důsledku toho i míra vypuklosti křivky, která vždy limituje ke  $Q_{max}$ . Hodnota  $Q_{max}$  určuje celkovou sorpční kapacitu bentonitové vrstvy. Na **Obr. 18**-vpravo jsou zobrazeny koncentrační profily pro tři hodnoty  $Q_{max}$  při hodnotě  $K_L = 10 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Na **Obr. 18**-vlevo jsou zobrazeny profily celkové koncentrace ve vrstvě bentonitu za 5 dní od počátku difúzního experimentu pro tři hodnoty  $K_L$  při hodnotě  $Q_{max} = 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  a jim odpovídající hodnoty  $K_d$  v případě popisu sorpce lineární izotermou. Hodnoty  $K_d$  byly získány na základě numerického experimentu probíhajícího za ideálních okrajových podmínek vhodných pro vyhodnocení metodou *time-lag* (kap. 2.2.5.3) (tj. velké objemy vstupního a výstupního rezervoáru, konstantní vstupní koncentrace, dlouhá doba trvání experimentu, bez filtrů), která byla aplikována na změnu koncentrace ve výstupním rezervoáru a z hodnoty  $t_L$  byla vypočtena hodnota zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  dle rovnice (2.34). Tato metoda stanovení hodnot  $D_a$  a  $D_e$  je popsána níže v kap. 3.5.3.3. Hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  vypočteného jak z toku (2.33) tak ze známých difúzních parametrů vrstvy (2.15) se ve všech případech shodovaly, čímž byla mimo jiné ověřena správná funkce nelineárního popisu sorpce v rámci simulace difúzního transportu v modulu *DifNelin2*. Ze známých vztahů pak byla získána hodnota  $K_d$  odpovídající původním hodnotám parametrů Langmuirovy izotermy.



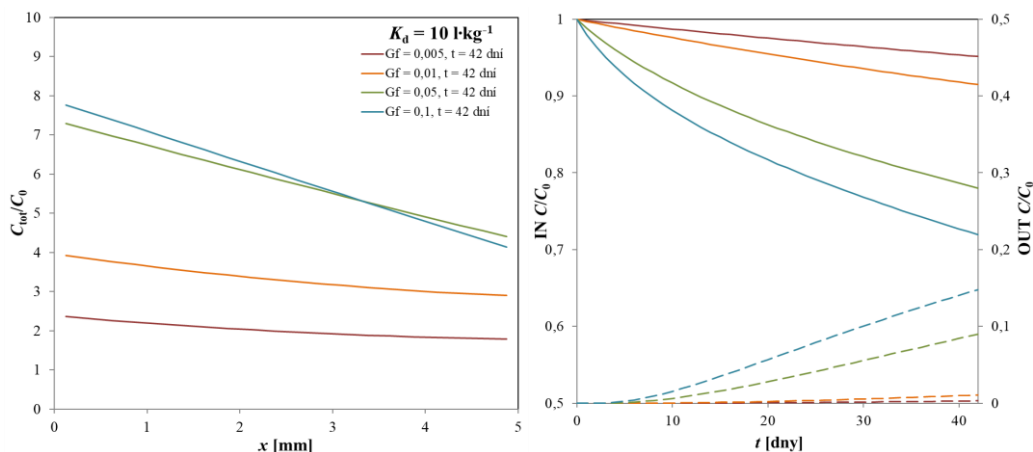
*Obr. 18 Vliv hodnot  $K_L$  (a jim odpovídající  $K_d$ ) při hodnotě  $Q_{max} = 5 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  (vlevo) a  $Q_{max}$  při hodnotě  $K_L = 10 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (vpravo) na profily celkové koncentrace ve vrstvě pro modelové difúzní experimenty trvající 5 dní. Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.*

Modelování difúzního experimentu při podmínkách, které jsou blízké difúzním experimentům se stronciem a cesiem prováděným v rámci této práce, ukázalo, že lze očekávat převážně plochý charakter profilů ve vrstvě. Dále vznikla na základě výsledků modelování snaha, aby experimenty byly ukončovány v poměrně v krátkých časech, protože plochý koncentrační profil se obtížněji vyhodnocuje než profil s výraznější koncentrační změnou.

#### Numerická studie vlivu difúzního odporu filtrů na průběh modelového průnikového difúzního experimentu

Jak bylo naznačeno v předcházející podkapitole, oddělovací filtry používané při průnikových difúzních experimentech značně ovlivňují tvar koncentračního profilu. Jak bylo ukázáno na **Obr. 14** a **Obr. 16** v předcházející podkapitole, při vstupu reaktivního (sorbujiícího se) stopovače do vrstvy bentonitu dochází k jeho rychlému odběru z pórové vody na povrch sorpčního materiálu podle distribučního koeficientu, čímž vzniká velký koncentrační spád ve vstupním filtru. Koncentrační gradienty ve filtrech nejsou v neustáleném stavu shodné, blíží se k sobě při postupném dosahování ustáleného stavu. Difúzní odpor filtrů vede ke zploštění profilu celkové koncentrace stopovače ve vrstvě a zároveň ke zpomalení difúze dovnitř a ven z vrstvy. **Obr. 19** ukazuje, že tento efekt se prohlubuje se snižující se difuzivitou filtru, vyjádřenou geometrickým faktorem filtru  $G_f$ . Z této studie vyplývá významný vliv difúzních vlastností oddělovacích filtrů na tvar koncentračního profilu i na celkový průběh difúzního experimentu. Při provádění průnikových difúzních experimentů je tedy nutné dbát na pochopení vlivu difúzního odporu filtrů a do vyhodnocení průnikových difúzních experimentů je vhodné vstupovat s nezávisle stanovenými charakteristikami filtrů. Je patrné, že chybně stanovené difúzní parametry filtrů budou vést k chybně stanoveným parametrům

charakterizujícím difúzi přes kompaktovaný bentonit. Ještě dodejme, že tento vliv se zvyrazňuje se zvyšující se hodnotou  $K_d$ .

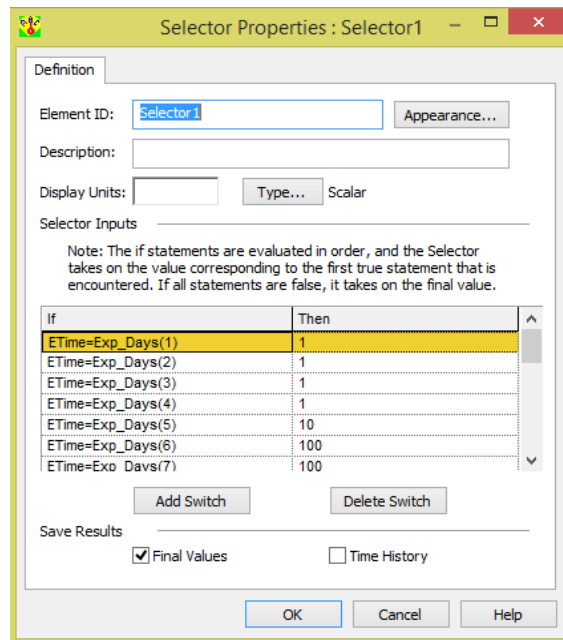


Obr. 19 Vliv hodnoty geometrického faktoru filtru  $G_f$  na tvar profilu celkové koncentrace ve vrstvě (vlevo) a na průběhy koncentrací ve vstupním a výstupním rezervoáru (vpravo) po 42 dnech kontaktu při  $K_d = 10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 6.

### 3.5.3.2 Optimalizace hledaných difúzních parametrů pomocí Boxovy metody

Vzhledem k tomu, že pro adekvátní vyhodnocení průnikových difúzních experimentů s reaktivními (sorbuujícími) stopovači, které nebyly vedeny do ustáleného stavu, bylo nutné hledat více parametrů charakterizujících jejich transport v kompaktovaném bentonitu, byla v modulu *DifNelin2* realizována více-parametrická optimalizační metoda, která umožňuje fitovat modelové závislosti na soubory experimentálních dat. Experimentální data jsou spolu se všemi parametry experimentu zadávána programu ke zpracování pomocí externího excelovského souboru. Pro spojení konkrétního modelu s optimalizačním postupem byla v prostředí GoldSim nejdříve nadefinována optimalizační funkce, kterou je v tomto případě suma vážených čtverců odchylek modelových dat od experimentálních. Program hledá její minimální hodnotu.

Protože GoldSim pracuje s nastaveným konstantním časovým krokem, nemohou většinou experimentální a modelová data mít stejné soubory nezávisle proměnné. Je tedy nutné pomocí elementu *Selector* vybrat pouze takové časové body výpočtu, pro které jsou dostupná experimentální data. Pro každý experimentální bod je možné zadat jeho váhu, kterou bude druhá mocnina odchylky modelu od experimentu vynásobena (viz *Obr. 20*).



Obr. 20 Element Selector sloužící k výběru modelových dat pro výpočet sumy vážených čtverců odchylek s možností různé váhy každého z experimentálních bodů.

Ve formuláři jsou uživatelem nastaveny parametry modelu, jež má program hledat. Pro každý z těchto parametrů je třeba zadat počáteční hodnotu a horní a dolní mez. Optimalizace v GoldSim je založena na Boxově komplexní metodě (Box 1965). Tato metoda nejdříve vytvoří pro každý z optimalizovaných parametrů tzv. *initial complex*, což je množina možných hodnot v mezích nadefinovaných uživatelem. Tento soubor obsahuje minimálně dvojnásobný počet hodnot, než je počet optimalizovaných parametrů. Algoritmus poté prohledává daný prostor, což znamená, že generuje model pro kombinace hodnot optimalizovaných parametrů, z řešení počítá příslušnou hodnotu optimalizační funkce a následně zaměňuje hodnoty parametrů pro nejméně vhodné řešení za nové, dokud se nepřiblíží se zadanou přesností k optimálnímu řešení. Pokud nedojde ke konvergenci v určitém počtu kroků, objeví se chybová hláška.

Může se stát, že program skončí optimalizaci v lokálním minimu, nikoli v globálním přes celou zadanou oblast. Abychom se ujistili, že nedošlo k nalezení pouze lokálního minima, lze zatrhnout *checkbox Randomize Optimization Sequence*, což zajistí, že při každém vytvoření *initial complex* je použita nová sada pseudonáhodných hodnot. Opakováním optimalizace se tak dá zjistit, zdali bylo nalezeno globální minimum. Nalezení stejného lokálního minima pro dva různé vektory typu *initial complex* je velmi málo pravděpodobné. Chování tohoto prvku bylo ověřeno v numerické studii na modelových experimentech s předem známými difúzními parametry a experimentálními neurčitostmi. Byl ověřen vliv počátečního odhadu parametrů a váhových faktorů přiřazených dílčím vstupním souborům na výsledek optimalizace a nebyla



zjištěna závažná odlišnost nafitovaných a zadaných hodnot. Významnější odlišnost však může způsobit přidání třetího fitovaného parametru (např. geometrického faktoru filtrů).

Při vyhodnocení difúzních experimentů byly modulu zadány všechny známé parametry. Objemová hmotnost  $\rho_d$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] byla vypočtena z podílu známé suché hmotnosti bentonitu navážené na začátku experimentu a známého objemu difúzní cely. Celková porozita  $\varepsilon$  [-] byla vypočtena podle rovnice (2.17), příp. (2.16). Neznámé parametry, především parametry sorpční izotermy a geometrický faktor  $G$ , byly optimalizovány. Hodnoty  $D_e$  a  $D_a$  byly poté vypočteny manuálně dle rovnic (2.15), respektive (2.24).

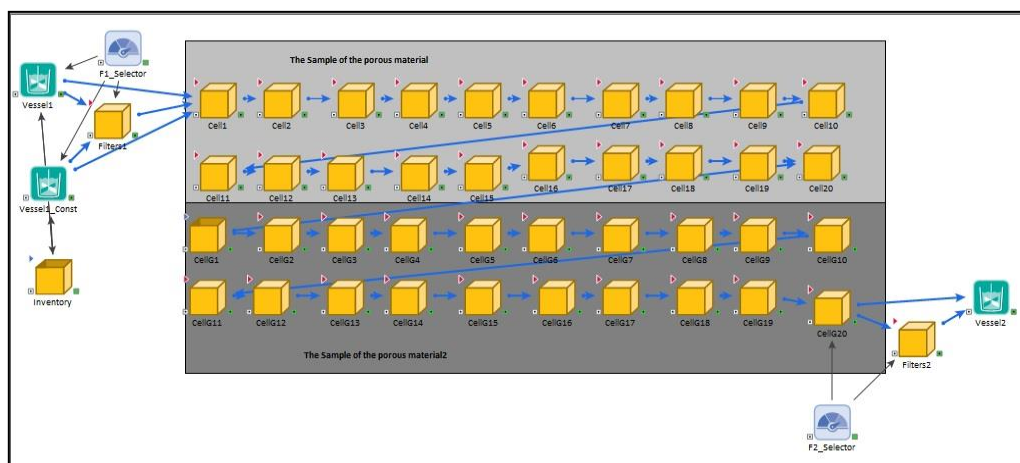
### 3.5.3.3 Zavedení a testování modelu DTM – modul BGV4

Jak bude ukázáno v kapitole 4, při vyhodnocování výsledků průnikových i neprůnikových difúzních experimentů Sr a Cs přes kompaktní bentonit byl pozorován kvalitativní nesoulad reálných experimentálních dat se standardním modelovým popisem, který využívá fickovský popis difúze v homogenním a izotropním prostředí, umožňuje popis sorpce lineární i nelineární sorpční izotermou a zohledňuje přítomnost filtračních rozhraní. Také byly pozorovány nesoulady mezi hodnotami difúzních a sorpčních koeficientů odhadovanými na základě výsledků experimentů vedených nezávislými metodami.

Zmíněný nesoulad experimentu s modelem se projevoval nemožností dosáhnout dobré shody experimentu s modelem ve všech třech závislostech najednou. Konkrétně, pokud byl dobrý soulad experimentu a modelu pro změny koncentrací v pracovních rezervoárech, modelový profil ve vrstvě se jevil „zpožděný“ oproti reálnému profilu celkové koncentrace ve vrstvě. Tento rozpor, který naznačuje vyšší hodnotu efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  ve vrstvě, než je hodnota získaná vyhodnocením časové změny koncentrací v pracovních rezervoárech, naznačuje, že difúzní transport ve vrstvě nemá jednoduchý fickovský charakter. Proto jsme přistoupili k hledání jiného fyzikálního modelu transportu a k jeho realizaci v prostředí GoldSim.

Vzhledem k relativní jednoduchosti a aplikovatelnosti v prostředí programu GoldSim byla zvolena úprava blízká modelu povrchové difúze (Rasmuson a Neretnieks 1983). Úprava proběhla na výchozím modelu *DifNelinV* popsaném ve zprávě (Červinka et al. 2016), který vychází ze základního komplexního modelu *DifNelin2*. Na rozdíl od něj popisuje verze *DifNelinV* dvě na sebe navazující, obecně rozdílně charakterizované, vrstvy porézních prostředí. Každá z nich je v modelu rozdělena do 20 vrstviček (*Cells*). Nový modul, který označujeme *BGV4*, umožňuje, stejně jako modul *DifNelinV*, „zapínat/vypínat“ jednotlivě

oddělující filtry, a dále je schopen provádět i optimalizaci na zvolený soubor parametrů modelu. Znárodnění modulu *BGV4* je na **Obr. 21**.



*Obr. 21* Znárodnění difúzního modulu *BGV4* v programu *GoldSim*.

Podstatou úpravy bylo přidání tzv. „suspenze“, tedy pomyslné třetí fáze, do každé cely první vrstvy (tedy předpokládaného bentonitu). Látky vázané na suspenzi je umožněna mobilita mezi dílčími celami ve směru poklesu koncentrace svázané s pevnou fází. Suspenze je charakterizována hmotností  $m$  [g] v dílčí cele a relativním difúzním koeficientem  $D_s/D_p$  [-], který vyjadřuje poměr mobility po pevné fázi, či na částicích modelové suspenze, a v pórové vodě. Hmotnost suspenze v každé cele může být nejvýše rovna zadané hmotnosti pevné fáze. Zásadní je, že se na „suspenzi“ váže poměrná část sledované látky v závislosti na zadané hmotnosti suspenze, přičemž model uvažuje pro obě sorbující fáze stejný popis sorpční rovnováhy. Protože část látky vázané na „suspenzi“ je ve vrstvě mobilní, přesouvá se sledovaná látka v rámci vrstvy rychleji než v původním modelu. V důsledku této změny modelového popisu je transport sledované látky v porézní vrstvě urychlen oproti původnímu modelu, a, jak ukázaly testovací výpočty, ve vrstvě se ustavuje koncentrační profil s menším sklonem dříve, než tomu je v modelovém popisu bez uvažování rozdělení difúzního transportu do dvou cest. Tento charakter profilu celkové koncentrace ve vrstvě kompaktovaného bentonitu odpovídá poznatkům experimentálního studia. Při zachování hodnot ostatních parametrů modelu difúzního experimentu jsou při aplikaci nového modelu rychlejší i pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru než při popisu původním modelem, což odpovídá rychlejšímu transportu sledované látky v systému. Vzhledem ke dvojímu charakteru transportní cesty tento model označujeme také jako model duálního transportu (*dual transport model – DTM*).

Podrobnější rozbor chování modulu naznačil, že jeho zásadní odlišnost od jiných modelů respektujících povrchovou difúzi (např. Gimmi a Kosakowski 2011) spočívá ve formulaci okrajové podmínky na rozhraních kompaktovaný bentonit – filtry. Model DTM pracuje, z hlediska výpočetního postupu, podobně jako standardní model, s možností transportu přes rozhraní jen v pórové vodě. Dodatečný tok po povrchu pevné fáze však způsobuje na rozhraních nespojitost v koncentraci v kapalně fázi, protože pro sledovanou látku, která je unášena i v důsledku koncentračního gradientu v pevné fázi, se předpokládá okamžité ustavení sorpční rovnováhy podle aplikovaného sorpčního modelu. Na vstupu do vrstvy se tedy sytí pevná fáze z kapalně fáze – koncentrace v kapalně fázi je oproti původnímu popisu nižší, zatímco na konci vrstvy se z přebytku látkového množství v pevné fázi sytí kapalně fáze, je tedy vyšší než ve standardním popisu. V důsledku tohoto efektu se koncentrační profil v kapalně fázi dříve „pokládá“ oproti standardnímu popisu. Tento rozdíl od standardní interpretace vlivu povrchové difúze, ve které se transport po povrchu vlastně jen formálně převede na navýšení hodnoty efektivního difúzního koeficientu, který řídí transport v ustáleném stavu podle 1. Fickova zákona, vyplývá zřejmě ze skutečnosti, že autoři, kteří se popisem a rozbohem povrchové difúze zabývali, neměli potřebu řešit neustálený stav, ve kterém nejsou látkové toky sledovaného kationtu do a z vrstvy konstantní. Naopak v našem přístupu je potřeba řešit neustálený stav zásadní, protože se snažíme vyhodnocovat experimenty, při nichž se ustálený stav nedosahuje. Autorka se domnívá, že výše naznačený důsledek dvojího charakteru transportu v kompaktovaném bentonitu má fyzikální opodstatnění, protože respektuje adekvátním způsobem řádový rozdíl mezi velikostí kontaktního povrchu pevné fáze s prostorem vymezeným póry a plochou, kterou je bloček kompaktovaného bentonitu v kontaktu s kapalnou fází vně bločku. Model DTM předpokládá, podobně jako většina jiných modelů difúzního transportu, okamžité ustavení sorpční rovnováhy, přičemž sorpce je reverzibilní.

#### Numerická studie vlivu parametrů „suspenze“ a filtrů na průběh modelového průnikového difúzního experimentu

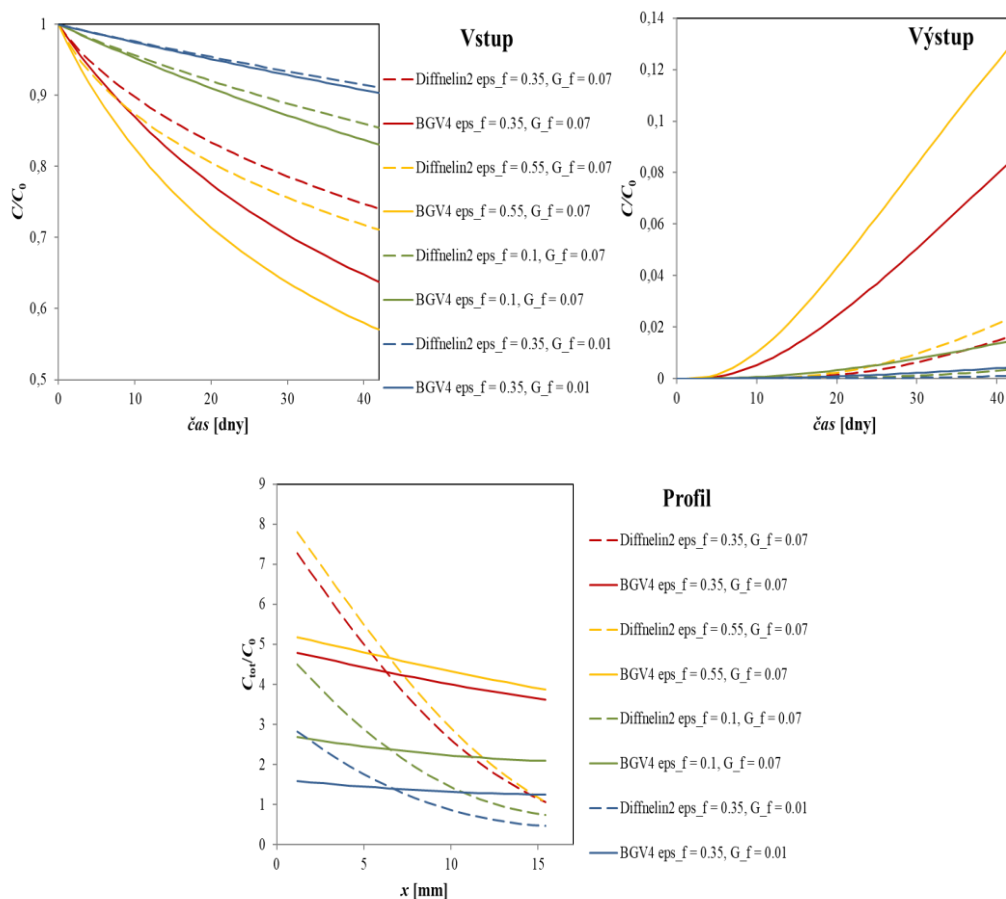
Pro ověření chování nově vytvořeného modelu byly v numerické studii používány parametry průnikového difúzního experimentu, které se blíží parametrům reálných experimentů, a které jsou shrnuty v **Tab. 7**.

Tab. 7 Nastavené parametry pro ověření upraveného difúzního modelu, respektive pro ověření fungování vrstvy jako filtru. Červeně označené jsou parametry, které byly v některé fázi ověřování měněny.

Vstupní parametry modelů	označení	hodnota	jednotka
Doba trvání experimentu	$t$	42	dní
Objem vstupního a výstupního rezervoáru	$V_{in}, V_{out}$	0,16	l
Vstupní koncentrace	$C_0$	1	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Referenční difúzní koeficient	$D_w$	$1,582\times 10^{-9}$	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Tloušťka filtrů	$l_f$	0,0008	m
Porozita filtrů	$\varepsilon_f$	0,35	-
Objemová hmotnost filtrů	$\rho_f$	3000	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Geometrický faktor filtrů	$G_f$	0,07	-
Průměr vzorku	$d$	0,03	m
Tloušťka vzorku	$l$	0,015	m
Objemová hmotnost vzorku	$\rho_d$	1300	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Porozita vzorku	$\varepsilon$	0,5	-
Geometrický faktor vzorku	$G$	0,25	-
$K_d$ vzorku	$K_d$	10	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$
Hmotnost suspenze	$m$	0,689	g
Relativní difúzní koeficient suspenze	$D_s/D_p$	1	-

Nejprve bylo provedeno ověření, že model správně pracuje s funkcí filtrů a že, pokud jsou modelu zadány parametry pravého filtru jako parametry druhé navazující vrstvy, pak model poskytuje stejné výsledky. Dále bylo provedeno ověření modelu pro případ bez sorpce, kdy předpokladem bylo, že přítomnost suspenze nebude mít vliv na transport neinteragujícího stopovače (tedy  $K_d = 0 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Obě ověření byla úspěšná, původní a upravený model poskytly stejné výsledky.

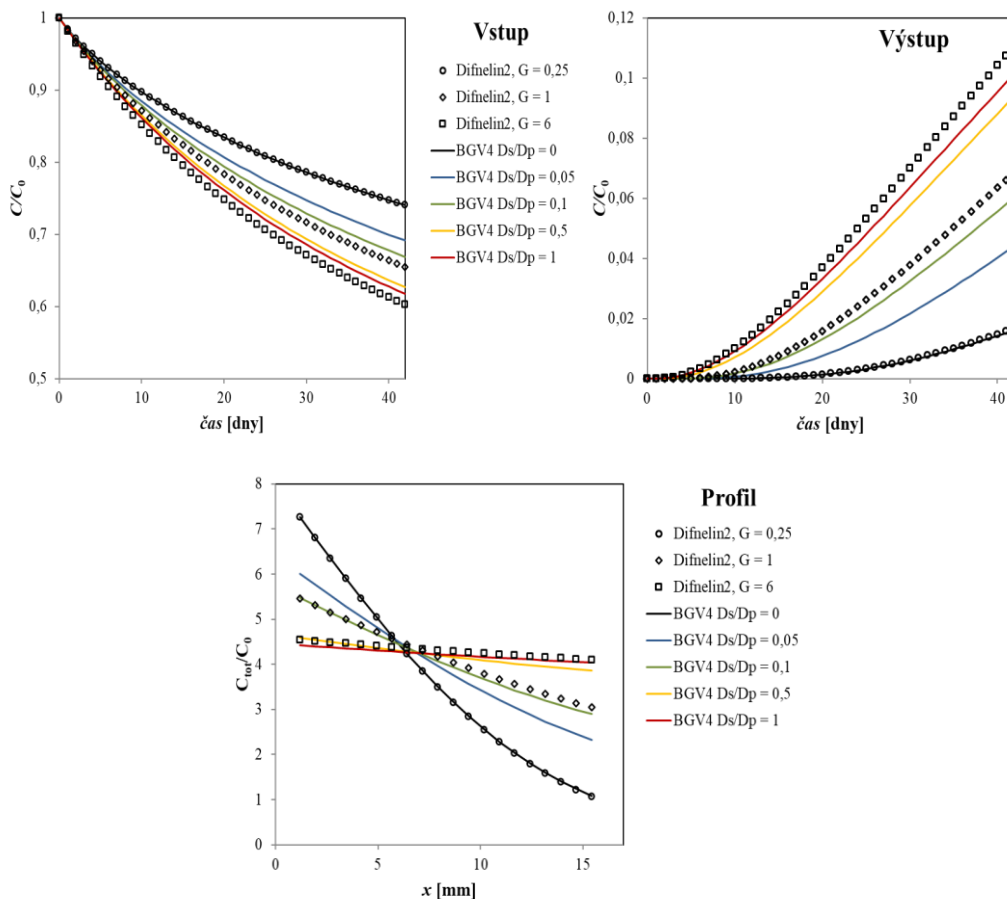
Dále bylo provedeno otestování modelu *BGV4* oproti modelu *DifNelin2* pro případ, kdy hodnota  $K_d$  ve vrstvě byla  $10 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pro čtyři kombinace parametrů filtrů ( $\varepsilon_f/G_f = 0,35/0,07$ ;  $0,55/0,07$ ;  $0,10/0,07$ ;  $0,35/0,01$ ), stejně jako v předchozích testech. Parametry suspenze byly  $m = 0,1 \text{ g}$  a  $D_s/D_p = 2$ . Na **Obr. 22** je patrný vliv difúzních parametrů filtrů na průběh modelového difúzního experimentu, který je odlišný pro případ bez a s přítomnou suspenzí. Pokles difuzivity filtrů vede především ke snížení koncentračních změn ve vstupním a výstupním rezervoáru a k pomalejšímu nasycování vrstvy sorbujícího materiálu, jde tedy o snížení toku přes vrstvu. Naopak, uvažování difúzního toku i v pevné fázi vede k větším koncentračním změnám ve vstupním a výstupním rezervoáru a k horizontálnímu charakteru tvaru koncentračního profilu, tedy jde o zvýšení toku přes vrstvu, přičemž tok pevnou fází způsobí vyrovnávání celkové koncentrace ve vrstvě.



Obr. 22 Porovnání modelů *DifNelin2* a *BGV4* ( $m = 0,1$  g a  $D_s/D_p = 2$ ) pro čtyři kombinace difúzních parametrů filtrů ( $\epsilon_f/G_f = 0,35/0,07$ ;  $0,55/0,07$ ;  $0,10/0,07$ ;  $0,35/0,01$ ). Ostatní parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 7.

Při dalším testování chování modulu *BGV4* bylo zjištěno, že při zvyšování hmotnosti suspenze  $m$  se urychluje transport a zmenšuje se sklon koncentračního profilu. Pokud je hmotnost suspenze nulová, pak se výsledek modelu *BGV4* shoduje s výsledkem modelu *DifNelin2*, čímž je ověřena návaznost nového modelu na původní model. Dále bylo ověřeno, že v modelu *BGV4* je pro popis transportu rozhodující součin jeho nově zavedených parametrů ( $m$  a  $D_s/D_p$ ). Pro další práci byl tedy model nadále používán v nastavení s maximální hmotností suspenze, kdy veškerá hmota bentonitu v každé cele byla rovna hmotnosti suspenze  $m$  a difúzní transport v pevné fázi byl tedy vztažen na všechen sorbující materiál přítomný v elementární cele.

Na *Obr. 23* je ukázáno, že zvyšování hodnoty relativního difúzního koeficientu suspenze  $D_s/D_p$  vede, podobně jako v případě zvyšování hmotnosti suspenze  $m$ , ke zrychlení transportu a k narovnění koncentračního profilu ve vrstvě. Pokud bylo zadáno  $D_s/D_p = 0$ , pak se výsledek modelu *BGV4* shodoval s výsledkem modelu *DifNelin2* (ve výpočtech oběma modely zadáno  $G = 0,25$ ). Tím byla ověřena návaznost modelu *BGV4* na výchozí model *DifNelin2*.

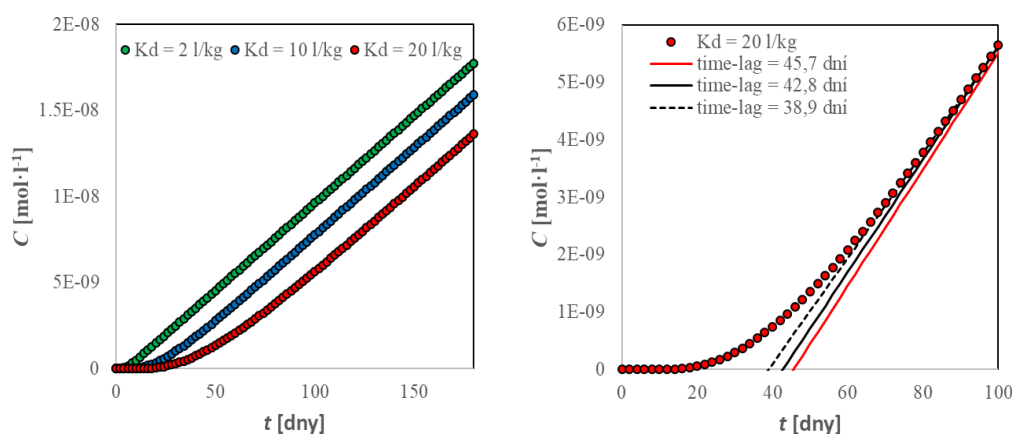


Obr. 23 Vliv relativního difúzního koeficientu suspenze  $D_s/D_p$  na průběh modelového difúzního experimentu, porovnání s vlivem geometrického faktoru  $G$ . Ostatní parametry numerické studie jsou uvedeny v Tab. 7.

Na Obr. 23 je dále ukázáno, že kvalitativně podobných výsledků jako poskytuje model *BGV4*, tj. horizontální tvar koncentračního profilu a velké změny koncentrací v rezervoárech, se dosáhne v modelu *DifNelin2* zvýšením hodnoty  $G$  nad hodnotu 1, což z hlediska fickovké difúze nemá fyzikální opodstatnění. Nicméně, jak si lze z Obr. 23 povšimnout, shoda mezi oběma modely není úplná a při relativně dobrém proložení koncentračního profilu je při použití fickovského modelu nadhodnocena změna koncentrací ve vstupním a výstupním rezervoáru oproti modelu *BGV4*. To zřejmě souvisí s tvarem koncentračního profilu v kapalně fázi v modelu *BGV4*, jak bude ukázáno dále. Z toho vyplývá, že model *BGV4* není zaměnitelný s modelem *DifNelin2* ani při užití vysokých hodnot geometrického faktoru  $G$ , i když při vyhodnocení difúzních experimentů lze tímto způsobem dosáhnout podobných výsledků.

### Vyhodnocení zdánlivého a efektivního difúzního koeficientu s použitím metody time-lag z komplexnějších difúzních modelů

V případě, že je pro vyhodnocení difúzních experimentů použit model nefickovského charakteru, jakým je například model DTM, nebo model využívající nelineární sorpční izotermu, pak není možné pro získání charakteristických parametrů popisujících difúzní transport standardním fickovským modelem použít vztahy (2.15), respektive (2.24), pro výpočet  $D_e$ , respektive  $D_a$ . Proto byla zavedena metodika využívající metodu *time-lag* (viz kap. 2.2.5.3) na průnikovou křivku vygenerovanou modelem DTM (či standardním modelem využívajícím nelineární sorpční izotermu) v numerickém experimentu probíhajícíím za ideálních okrajových podmínek, které metoda *time-lag* vyžaduje, tj. konstantní koncentrace ve vstupním rezervoáru, velmi velký objem výstupního rezervoáru, nepřítomnost filtrů, dostatečně dlouhá doba trvání experimentu (pro zde vyhodnocované difúzní experimenty byla zvolena doba 1000 dní). Ostatní parametry jsou shodné s konkrétním vyhodnocovaným experimentem. Na lineární část průnikové křivky se poté uplatní lineární regrese, z jejíchž parametrů se určí  $D_e$ , respektive  $D_a$ , dle rovnic (2.33), respektive (2.34). V případě, že je pro tento numerický experiment použit model DTM, označujeme získaný efektivní difúzní koeficient  $D_e(\text{tot})$  pro upřesnění, že z jeho hodnoty nelze usuzovat na hodnotu geometrického faktoru dle standardní rovnice (2.15).



Obr. 24 Průnikové křivky pro tři hodnoty distribučního koeficientu  $K_d$  po 180 dnech trvání numerického experimentu (vlevo) a regresní přímky pro případ, kdy  $K_d = 20$  l·kg<sup>-1</sup> (vpravo).

Pro ilustraci doby nutné k dosažení ustáleného stavu v průnikovém difúzním experimentu (při použití standardního difúzního modelu *DifNelin2*) vedeném za ideálních okrajových podmínek, které metoda *time-lag* vyžaduje, jsou v **Tab. 8** uvedeny odchylky difúzních koeficientů získaných metodou *time-lag* od zadaných hodnot pro hodnoty distribučního koeficientu  $K_d = 2, 10$  a  $20$  l·kg<sup>-1</sup> v difúzní cele o délce  $L = 15$  mm. Referenční difuzivita  $D_w$

byla  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , porozita  $\varepsilon = 0,5$  a geometrický faktor  $G = 0,25$ . Tvary průnikových křivek a ilustraci regresních přímek pro případ, kdy  $K_d = 20 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$  zobrazuje **Obr. 24**.

Z **Tab. 8** vyplývá, že v difúzní cele o délce 15 mm se hodnoty difúzních koeficientů získaných metodou *time-lag* blíží zadané hodnotě, tzn. jejich odchylky od zadané hodnoty klesají pod 1 %, v časech 26, 94 respektive 180 dní při hodnotách distribučních koeficientů 2, 10, respektive  $20 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Takovéto časové intervaly tedy můžeme považovat za realistické pro dosažení ustáleného stavu v průnikovém difúzním experimentu. Jak je však vidět na **Obr. 24**-vpravo, vizuální posouzení linearitu průnikové křivky může být nejisté a hodnoty  $t_L$  [dny] získané z průsečíku lineární regresní přímky s osou x mohou vést k významným odchylkám vypočtených difúzních koeficientů. Na **Obr. 24** uvedená hodnota  $t_L$  45,7 dní z proložení dat mezi 170 a 180 dnem vedla k odchylkám  $D_a$  a  $D_e$  menším než 1 % (-0,79 % a 0,35 %), zatímco hodnota  $t_L$  42,8 dní z proložení dat mezi 110 a 120 dnem vedla již k odchylkám  $D_a$  a  $D_e$  větším než 1 % (-7,6 % a 3,43 %) a hodnota  $t_L$  38,9 dní z proložení dat mezi 80 a 90 dnem vedla k odchylkám  $D_a$  a  $D_e$  větším než 5 % (-18,28 % a 9,8 %).

*Tab. 8 Vliv zvoleného časového intervalu lineární regrese průnikové křivky na hodnoty time-lag a hodnoty  $D_a$  a  $D_e$  pro tři hodnoty distribučního koeficientu  $K_d$ .*

Časový interval lineární regrese [dny]	$t_L$ [dny]	Odchylka $D_a$ [%]	Odchylka $D_e$ [%]
<b><math>K_d = 2 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}</math>    <math>D_a = 8,1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>    <math>D_e = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math></b>			
10 – 14	4,80	-12,07	5,61
14 – 18	5,16	-4,31	1,71
18 – 22	5,31	-1,35	0,53
22 – 26	5,35	-0,6	0,28
<b><math>K_d = 10 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}</math>    <math>D_a = 1,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>    <math>D_e = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math></b>			
62 – 70	22,32	-5,01	2,1
70 – 78	22,72	-3,17	1,26
78 – 86	23,05	-1,7	0,68
86 – 94	23,23	-0,88	0,38
<b><math>K_d = 20 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}</math>    <math>D_a = 0,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math>    <math>D_e = 2,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}</math></b>			
140 – 150	44,29	-3,87	1,57
150 – 160	45,29	-1,59	0,63
160 – 170	45,3	-1,56	0,63
170 – 180	45,65	-0,79	0,35



Numerická studie vlivu povrchového difúzního koeficientu na zdánlivý a celkový efektivní difúzní koeficient vyhodnocený s použitím metody time-lag

Vliv relativního difúzního koeficientu suspenze  $D_s/D_p$  byl ověřen v numerické studii pro případ modelového difúzního experimentu vedeného za ideálních počátečních a okrajových podmínek vhodných pro vyhodnocení metodou *time-lag* (viz kap. 2.2.5.3) stejným způsobem jako v předcházející studii, přičemž také zde byly parametry voleny dle **Tab. 7**. Výsledná změna koncentrace ve výstupním rezervoáru je zobrazena na **Obr. 25**-nahore. Již z obrázku je patrné, že efektivní difuzivita je v případě uvažování druhé transportní cesty větší než efektivní difuzivita bez této cesty, ale také i než pro případ difúze zcela bez sorpce. Na **Obr. 25**-dole jsou vlevo zobrazeny profily celkové koncentrace stopovače ve vrstvě a vpravo profily koncentrace stopovače v kapalně fázi v pórovém prostoru po 1000 dnech trvání experimentu. Je patrné, že s růstem relativní difuzivity  $D_s/D_p$  se zmenšuje sklon profilu celkové koncentrace a zvyšuje se koncentrační skok v kapalně fázi na rozhraních, Při tom ve všech dílčích celách difúzní vrstvy je zachována zadaná hodnota distribučního koeficientu, což je možno ověřit z koncentrací stopovače v kapalně a pevně fázi, které model přímo poskytuje.

Z průnikových křivek provedených numerických experimentů byly pomocí metody *time-lag* (kap. 2.2.5.3) vypočteny hodnoty efektivních a zdánlivých difúzních koeficientů  $D_e(tot)$  (2.33) a  $D_a(tot)$  (2.34) a kapacitních faktorů  $\alpha$  ( $\frac{D_e}{D_a}$ ). Dále byly vypočteny tyto hodnoty také na základě

1. Fickova zákona z koncentrací v kapalně fázi na okrajích koncentračního profilu dle vztahu:

$$D_e(tot) = \frac{J \cdot L}{S(C_{(x=0)} - C_{(x=L)})} \quad (3.11)$$

Hodnoty  $D_e(tot)$  a  $\alpha$  získané oběma metodami shrnuje

**Tab. 9.** Jak je vidět, hodnoty  $D_e(tot)$  získané z koncentračního profilu se shodují s hodnotami vypočtenými na základě vztahu (2.27), tedy:

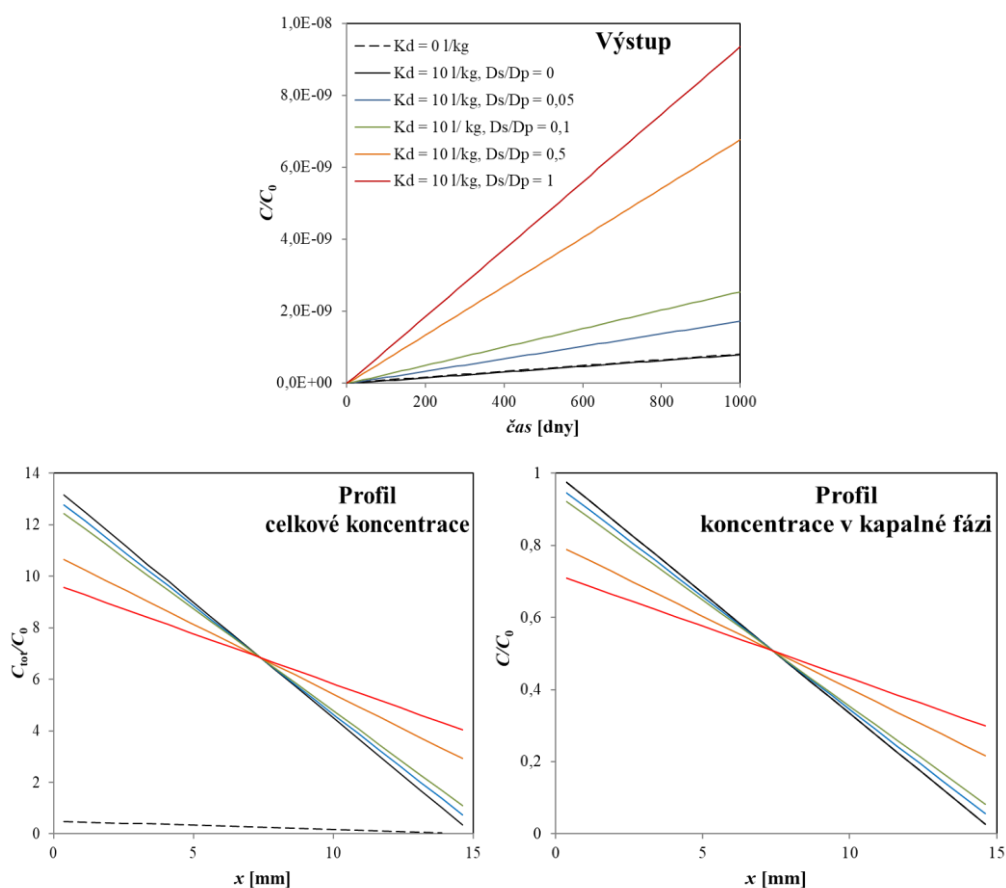
$$D_e(tot) = D_e + \rho_d K_d D_s = D_p \left( \varepsilon + \rho_d K_d \left( \frac{D_s}{D_p} \right) \right) \quad (3.12)$$

a hodnoty  $\alpha$  získané z koncentračního profilu se shodují se zadanou hodnotou 13,5. Z toho vyplývá oprávněnost zavedeného modelu DTM ve vztahu k 1. Fickovu zákonu. Hodnoty kapacitního faktoru  $\alpha$  získané z průnikových křivek metodou *time-lag* se zvyšují se zvyšující se hodnotou  $D_s$ , což vede k relativnímu snížení hodnot  $D_e(tot)$ . Z toho vyplývá, že při hodnocení modelu DTM standardními metodami dochází k nesouladu mezi hodnotami

difúzních parametrů získaných z koncentračního profilu a z průnikové křivky, jejíž vyhodnocení vede k vyšší hodnotě  $K_d$ , než byla zadána.

**Tab. 9** Shrnutí difúzních koeficientů získaných z numerických experimentů při změně hodnoty povrchového difúzního koeficientu  $D_s$  ( $D_w = 1,58 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $G = 0,25$ ,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $K_d = 10 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\alpha = 13,5$ ).

$D_s \times 10^{10}$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$D_e(\text{tot}) \times 10^{10}$ (time-lag) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$D_e(\text{tot}) \times 10^{10}$ (profil) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$D_e(\text{tot}) \times 10^{10}$ (teor) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$\alpha$ (time-lag) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]	$\alpha$ (profil) [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
0	2,0	2,0	2,0	13,5	13,5
0,2	4,3	4,5	4,5	14,3	13,5
0,4	6,3	7,1	7,1	15,0	13,5
2,0	16,7	27,7	27,7	17,8	13,5
4,0	23,0	53,4	53,4	19,0	13,5



**Obr. 25** Vliv relativního difúzního koeficientu suspenze  $D_s/D_p$  na průběh modelového difúzního experimentu vedeného za ideálních okrajových podmínek (konstantní vstupní koncentrace, velký objem výstupního rezervoáru, bez filtrů).

### 3.5.3.4 Shrnutí dosaženého rozvoje modelu difúzního experimentu v programu GoldSim

V rámci prezentované disertační práce byly navrženy, provedeny a otestovány dvě významné úpravy původního difúzního modelu v programu GoldSim. V modulu *DifNelin2* byl zaveden a otestován program pro optimalizaci hledaných difúzních parametrů s použitím Boxovy metody, který je využíván i v dalších verzích difúzního modelu. Z důvodu pozorovaných nesouladů mezi výsledky reálných průnikových difúzních experimentů (viz kap. 4) a standardního modelu založeného na fickovském popisu difúzního transportu byl zaveden a otestován model duálního transportu (DTM), který uvažuje i transport specíe vázané na pevnou fázi a zavádí koeficient povrchové difúze  $D_s$ . Povrchová difúze, či jinak vyjádřené urychlení transportu kationtů v prostředí jílových materiálů, je v literatuře dlouho známým, i když ne zcela konzistentně popsaným, fenoménem. Postup jejího modelového popisu, který byl v této práci realizován v prostředí GoldSim a následně testován je ovšem originální, protože umožňuje modelovat průnikové difúzní experimenty s povrchově vázanými speciemi v neustáleném stavu v reálných difúzních celách. Umožňuje tedy, podobně jako modul *DifNelin2* založený na standardním fickovském přístupu, modelovat difúzní experimenty v celách s malými objemy pracovních rezervoárů, se změnou koncentrace ve vstupním i výstupním rezervoáru, s uvažováním přítomnosti filtrů, při relativně krátkých dobách trvání experimentů, přičemž bere při vyhodnocení v úvahu všechny tři datové soubory. Vyvinutá metodika vyhodnocování průnikových difúzních experimentů dovoluje diskutovat, zda je vhodné uvažovat platnost nezávisle určené sorpční rovnováhy ze vsádkových experimentů i pro kompaktný systém (multiparametrická optimalizace umožňuje fitování jen na  $G$ , případně na  $D_s$ ). Zavedení parametru  $D_s$  v modelu DTM vztahuje difúzi vázanou na pevnou fázi na celou její hmotnost, případně na její frakci, a má tedy formální charakter. Určení charakteristických hodnot  $D_s$  pro různé systémy a podmínky difúzních experimentů ale umožní diskutovat charakter difúzního toku v kompaktném bentonitu, včetně rozdělení celkového difúzního toku do dvou frakcí, porovnávat získané hodnoty s výsledky autorů, kteří k nim dospěli jinými cestami, a případně diskutovat fyzikálně-chemickou podstatu fenoménu povrchové difúze.

Z provedených numerických studií vyplynulo, že aproximace či náhrada nového modelu DTM standardním difúzním modelem je možná jen pro velmi malé hodnoty poměru  $D_s/D_p$ . Jak bude uvedeno v následující kapitole 3.5.4, nejeví se jako možná ani jeho náhrada modelem dvojí porozity implementovaném v programu PhreeqC, zejména s ohledem na koncentrační skok

v kapaln  fázi na rozhraní externího a pórového roztoku, kter  v důsledku povrchov  difuze, tak jak je v programu GoldSim implementována, vzniká.

### 3.5.4 Rozvoj modelu difuzního experimentu v programu PhreeqC

Vzhledem k výhodám pouz t  geochemického speciálního programu pro modelování transportu kontaminantů přes vrstvu kompakovaného bentonitu je na KJCH dlouhodob  rozvíjen transportní model v programu PhreeqC (viz podkapitola 2.2.6.2). V  l nku Kliky et al. (2006) byl program PhreeqC pouz t pro modelování kolonových experimentů Cs ve sm sich Ca/Mg bentonitu s p skem. Ov ren  moznosti modelování *in-diffusion* experimentů bylo součástí bakalárské práce Z. Šim thov  (Šim thov  2015). V obou p r padech byl uvaov n 1D transport v homogenním izotropním prostředí s konstantní koncentrací stopovače ve zdroji. Pro záchyt stopovače byl v obou p r padech pouz t model iontov  výměny.

Z výsledků numerických studií provedených v rámci bakalárské práce (Šim thov  2015) bylo mozn  konstatovat, mimo jiné, p mou souvislost mezi konstantami charakterizujícími iontovou výměnu  $Sr^{2+}$  a  $Ca^{2+}$ , a dále závislost doby pot ebn  k ust len  uat len ho stavu difuzního experimentu (tedy míru retardace koncentračního signálu stopovače) na slovení pracovního roztoku a na objemov  hmotnosti bentonitu. Při klesající kompaktizaci se totiž zmenšuje koncentrace výměnných míst ve vrstev  a k nasycen  vrstvy je pot ebn  menší l tkov  množství sledovan  sorbující se látky. Také byl ukázán v znamn  vliv filtru. V provedených úvodních studiích byly testovány i parametry vlastn  realizace modelu v prostředí PhreeqC.

#### 3.5.4.1 Modul *ConstSource*

Za vybraných okrajových podmínek, nap r klad pro podmínku konstantní koncentrace stopovače na po atku kolony cel, kter  tvo r  porézní prostředí, a pro p r pad homogenního a izotropního prostředí (všechny cely v koloně mají stejn  geometrick  a difuzní vlastnosti) je mozn  vytvořit transportní model v programu PhreeqC p mou pomocí databloku TRANSPORT (ukázka ze skriptu viz **Obr. 26**). Pro tento p r pad bylo provedeno ov ren  spr vn ho fungování transportního modelu v programu PhreeqC 3 (PhreeqC 3 Interactive version 3.4.0.12927) (Parkhurst a Appelo 2013) pro experiment typu *through-diffusion*, tedy s kone n  velk m výstupním rezervoárem. Bylo provedeno ov ren  pro neinteragující i interagující stopovače a pro p r pad bez filtrů i s filtry porovnáním s výše pops n m modulem *DifNelin2* v programu GoldSim. V obou porovnávaných programech byla zvolena podmínka konstantní koncentrace stopovače na po atku vrstvy s hodnotou  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Kolona je v programu GoldSim dělena na

20 dílků, stejné dělení bylo tedy zvoleno i v programu PhreeqC, cela č. 21 je pro výstupní rezervoár.

```

TRANSPORT
  -cells 21
  -lengths 20*0.0005 1*0.01
  -shifts 10
  -time_step 1 day
  -flow_direction diffusion_only
  -boundary_conditions constant closed

  -multi_D true 1.58e-09 0.556 0.01 3.92
  -porosities 20*0.556 1*1.0
  
```

Obr. 26 Ukázka ze skriptu pro transportní model v programu PhreeqC, datablok TRANSPORT.

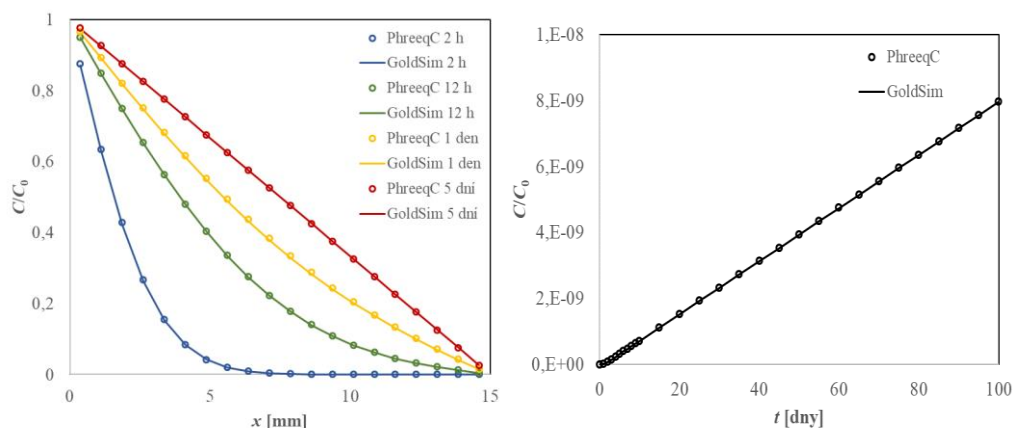
Ověření transportního modelu s konstantní vstupní koncentrací stopovače v programu PhreeqC (ConstSource) porovnáním s modelem v programu GoldSim (DifNelin2)

Bylo provedeno ověření modelu pro různé kombinace difúzních a geometrických parametrů pro neinteragující i interagující stopovač, parametry používané v numerické studii jsou shrnuty v **Tab. 10**.

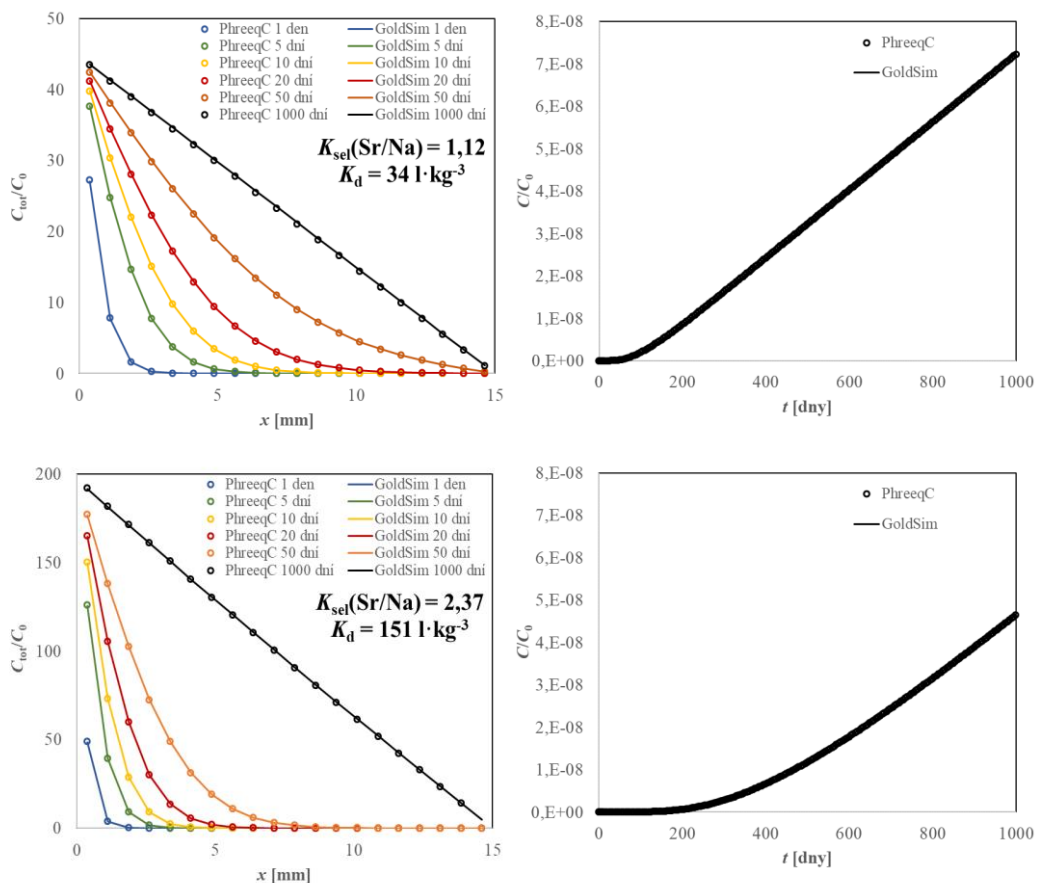
Tab. 10 Nastavené parametry pro ověření difúzního modelu v programu PhreeqC. Červeně označené jsou parametry, které byly v některé fázi ověřování měněny.

Vstupní parametry modelů	označení	hodnota	jednotka
Doba trvání experimentu	$t$	1000	dní
Objem vstupního a výstupního rezervoáru	$V_{in}, V_{out}$	10 000 000	l
Vstupní koncentrace	$C_0$	0,001	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$
Referenční difúzní koeficient	$D_w$	$1,582\times 10^{-9}$	$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
Průměr vzorku	$d$	0,03	m
Tloušťka vzorku	$l$	0,015	m
Objemová hmotnost vzorku	$\rho_d$	1300	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Porozita vzorku	$\varepsilon$	0,5	-
Geometrický faktor vzorku	$G$	0,25	-
$K_d$ vzorku	$K_d$	151	$\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$

V případě neinteragujícího stopovače byla shledána výborná shoda mezi výsledky obou programů při různých kombinacích difúzních a geometrických parametrů, jak je ilustrováno na **Obr. 27**.



Obr. 27 Časový vývoj koncentračního profilu (vlevo) a nárůstu koncentrace ve výstupním rezervoáru (vpravo) pro neinteragující stopovač. Porovnání výsledků simulace transportu v program PhreeqC a GoldSim.



Obr. 28 Časový vývoj koncentračního profilu (vlevo) a nárůstu koncentrace ve výstupním rezervoáru (vpravo) pro interagující stopovač Sr při  $K_{sel}(Sr/Na) = 1,12$  ( $K_d = 34 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (nahore) a  $2,37$  ( $K_d = 151 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (dole). Porovnání výsledků simulace transportu v programu PhreeqC a GoldSim.

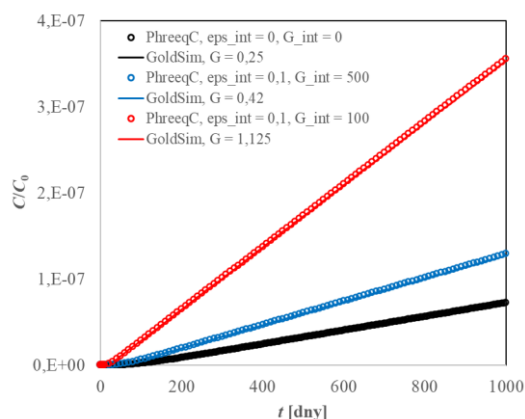
V případě interagujícího stopovače bylo porovnání provedeno tak, že pro zvolenou hodnotu selektivního koeficientu  $K_{sel}(Sr/Na)$  při zadaném množství sorbentu a vstupní koncentraci NaCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  byla vygenerována data, z nichž bylo odečteno průměrné  $K_d$  ve vrstvě sorbentu,

keré bylo zadáno do modelu v GoldSimu. Množství iontově-výměnných míst bylo voleno dle reálné hodnoty KVK bentonitu BaM (kap. 3.1.2.1). Jak je vidět z **Obr. 28**, shoda obou modelů byla také velmi dobrá, a i difúzní koeficienty odečtené metodou *time-lag* z průnikové křivky byly prakticky shodné. Shodovaly se také hodnoty  $K_d$  zjištěné ve vrstvě sorbentu, odečtené z průnikové křivky a také hodnoty ze sorpční izotermy Sr vytvořené v programu PhreeqC za shodných podmínek.

Shoda mezi výsledky obou programů byla také, pokud do modelů byly přidány filtry, což bylo v programu PhreeqC realizováno přidáním cely bez sorbentu na počátek a na konec kolony. Tato shoda však existuje pouze v případě, že geometrické a difúzní parametry filtrů jsou shodné s difúzními parametry ostatních cel kolony (homogenní kolona). Z toho vyplývá, že vyhodnocení reálných difúzních experimentů provedených v této práci tímto modulem není možné, protože vliv filtrů je významný. Velkou výhodou modelování v tomto geochemickém speciálním programu však je zohlednění chemismu v roztocích přítomných v difúzní cele a použití mechanistických modelů adsorpce, což představuje hlubší a realističtější vzhled do zkoumaného systému než jaký poskytuje program GoldSim. Proto byl nadále rozvíjen kód pro transportní model v programu PhreeqC, který by umožnil modelovat transport i v heterogenní vrstvě a s nekonstantní koncentrací stopovače ve zdrojovém rezervoáru.

#### Numerická studie vlivu parametrů difúze v mezivrstvi (-interlayer D)

Vzhledem k, v literatuře často popisovanému, jevu urychlení difúze kationtů, který se projevil také v experimentech provedených v rámci této práce (viz kap. 4), bylo provedeno ověření funkce příkazu umožňujícího difúzi v mezivrstvi (-interlayer\_D) v rámci difúzního modelu *ConstSource*. V příkazu je možné definovat část porozity ( $\epsilon_{int}$ , [-]) z celkové porozity ( $\epsilon$ , [-]) definované příkazem *-multi\_d*, ve které bude probíhat urychlený tok kationtů a velikost příslušného geometrického faktoru ( $G_{int}$ , [-]). Jedná se tedy o model dvojí porozity, kdy v části pórového prostoru je vyšší efektivní difúzní koeficient, což vede k celkovému urychlení toku stopovače. Přitom výsledek takového modelu se shoduje s výsledkem standardního difúzního modelu, kde je v celém pórovém prostoru vyšší hodnota geometrického faktoru, jak je ilustrováno na **Obr. 29**.



Obr. 29 Vliv parametrů difúze v mezivrstvi na nárůst koncentrace Sr ve výstupním rezervoáru při  $K_{sel}(Sr/Na) = 1,12$  ( $K_d = 34 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Porovnání výsledků simulace transportu v programu PhreeqC a GoldSim.

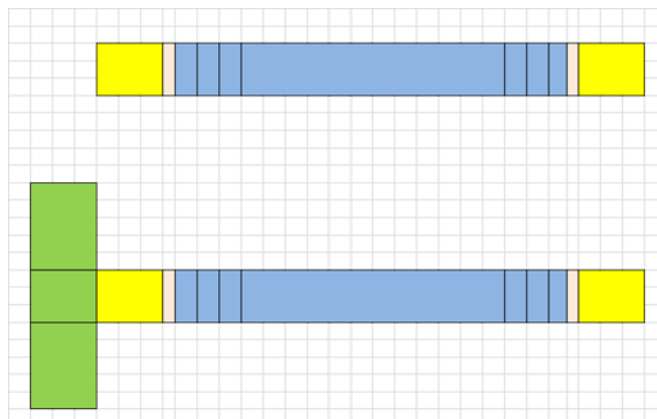
Na rozdíl od modelu DTM, model difúze v mezivrstvi v programu PhreeqC plně odpovídá fickovskému modelu difúzního transportu, protože veškerý transport probíhá v pórové vodě (ve volné pórové vodě nebo v mezivrstvi) a nemění se tak tvar koncentračního profilu v kapalně fázi ani celkové koncentrace v ustáleném stavu při stejné hodnotě selektivního, respektive distribučního, koeficientu. Srovnání parametrů povrchové difúze v programu GoldSim a difúze v mezivrstvi v programu PhreeqC tak není principiálně možné.

### 3.5.4.2 Modul DiffEx

V programu PhreeqC není možné jednoduchým příkazem modelovat difúzní transport za podmínky nekonstantní vstupní koncentrace stopovače a ve složené vrstvě porézního materiálu, tedy v takové, kde se geometrické a difúzní parametry v navazujících vrstvách liší. Při řešení takových úloh není možné použít sadu cel, ve kterých probíhá disperzní či difúzní transport, ale tato úloha je řešena tak, že ke krátké sestavě tří takovýchto cel (označených 0 – 2) je připojena kolona tzv. „stagnantních cel“, viz **Obr. 30**. Modelování difúze do stagnantní zóny bylo užito např. ve vzorovém příkladu 13 v manuálu (Parkhurst a Appelo 2013) pro simulaci duální porozity. Pomocí stagnantních cel, kontakt mezi nimiž se popisuje pomocí tzv. *mixing* faktorů, je pak možné modelovat i vícerozměrný (2D či 3D) systém (např. radiální difúze jako v příkladu 21 v manuálu (Parkhurst a Appelo 2013)). Skript pro generování hodnot *mixing* faktorů se vytváří v programovacím jazyce Basic integrovaném v programu PhreeqC, který v prvním kroku vytvoří ze zadaných vstupních dat podstatnou část vlastního skriptu modelu. V následném kroku je potom model pomocí vytvořeného skriptu spuštěn. Tento model



reálného difuzního experimentu respektující koncentrační změny v pracovních rezervoárech a zohledňujících přítomnost oddělovacích filtrů označujeme *DiffEx*.



Obr. 30 Schématické znázornění sady cel, v nichž probíhá disperzní či difuzní transport (nahore) a kolony stagnantních cel připojených ke krátké koloně „normálních“ cel (dole).

Ověření transportního modelu průnikového experimentu s nekonstantní vstupní koncentrací stopovače v programu PhreeqC (*DiffEx*) porovnáním s modelem v programu GoldSim (*DifNelin2*)

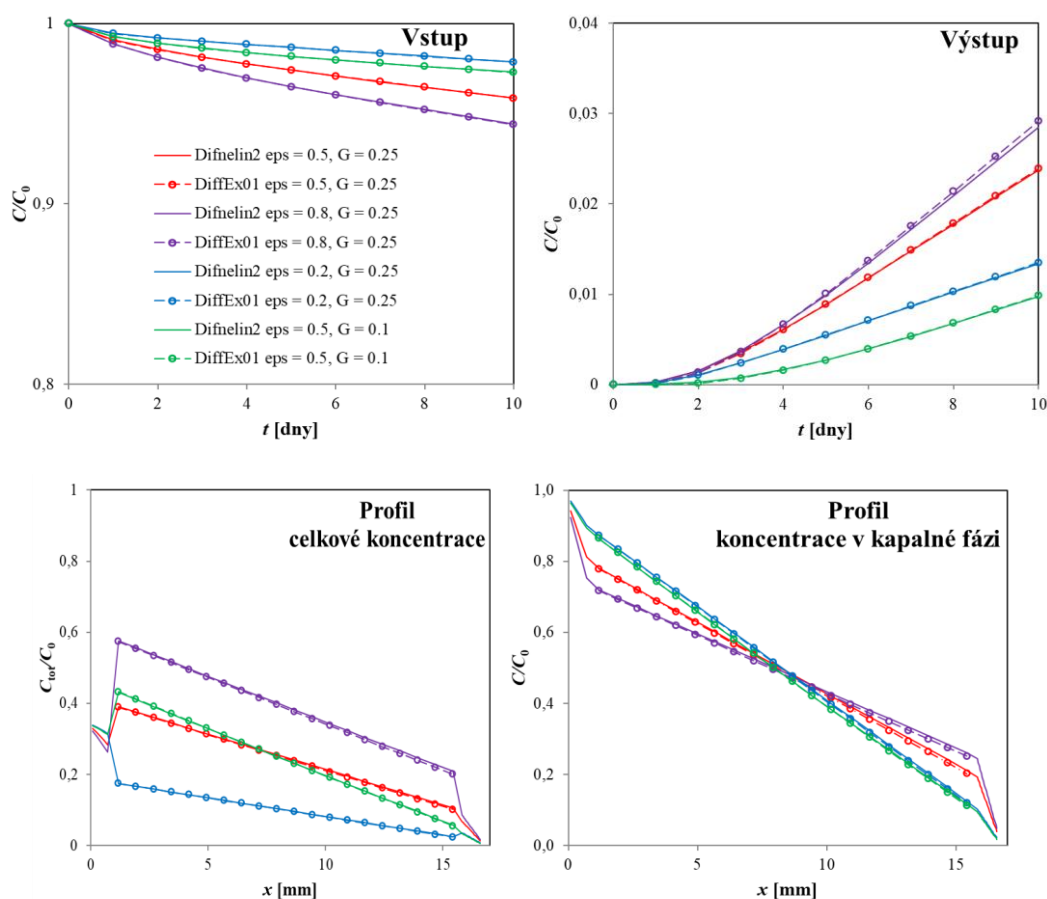
Pro ověření shody modelových křivek průnikového difúzního experimentu mezi nově zavedeným modelem v programu PhreeqC a dlouhodobě používaným modelem v programu GoldSim byl použit difúzní modul *DifNelin2* (kap. 3.5.3.1). V této úloze byly vygenerovány 4 sady modelových dat pro 4 kombinace difúzních parametrů  $\varepsilon$  [-] a  $G$  [-]. Vstupní parametry obou modelů jsou uvedeny v **Tab. 11**.

Tab. 11 Vstupní parametry modelů. Červeně označené hodnoty byly v této úloze měněny.

Vstupní parametry modelů	označení	hodnota	jednotka
Délka trvání experimentu	$t$	10	dny
Objem vstupního a výstupního rezervoáru	$V_{in}, V_{out}$	0,16	l
Vstupní koncentrace	$C_0$	1	$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
Referenční difúzní koeficient	$D_w$	1,582E-09	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Délka filtrů	$L_f$	0.0008	m
Porozita filtrů	$\varepsilon_f$	0,35	-
Objemová hmotnost filtrů	$\rho_f$	3000	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Geometrický faktor filtrů	$G_f$	0,07	-
Průměr vzorku	$d$	0,03	m
Délka vzorku	$l$	0,015	m
Objemová hmotnost vzorku	$\rho_d$	1300	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Porozita vzorku	$\varepsilon$	0,5	-
Geometrický faktor vzorku	$G$	0,25	-

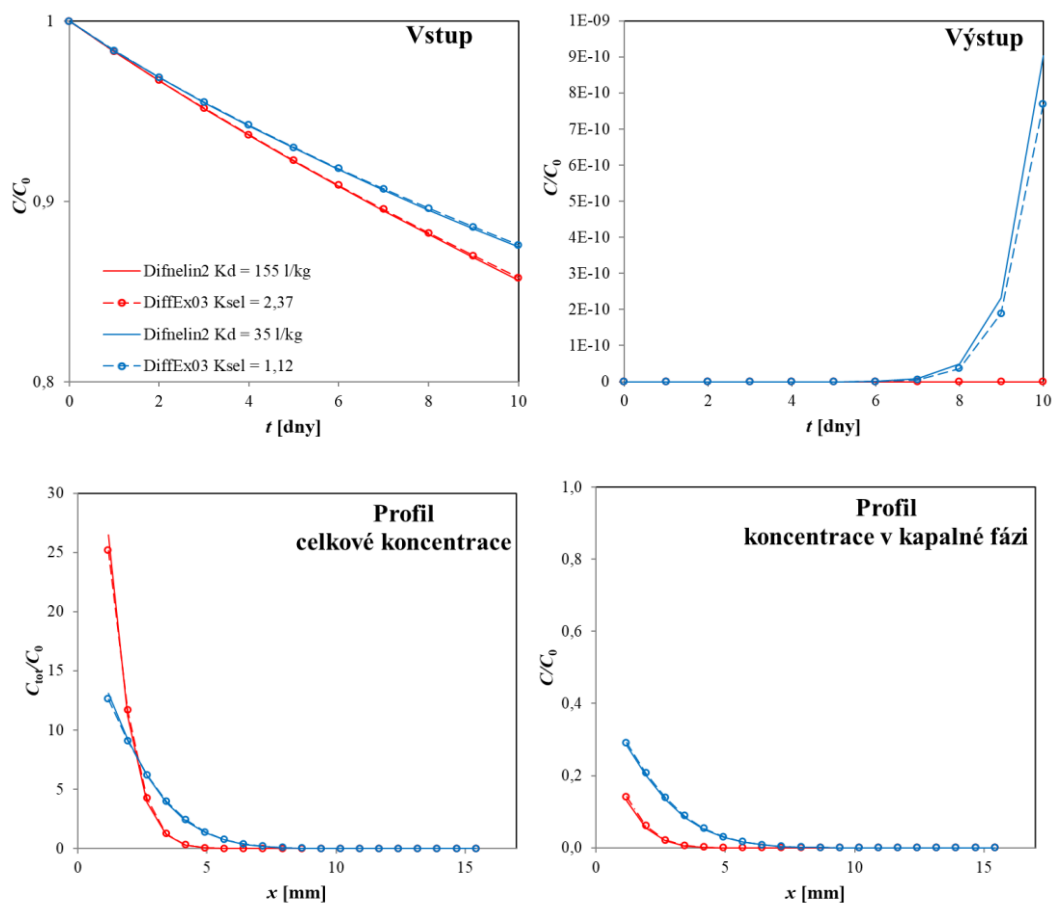
Tyto parametry jsou modelu v programu PhreeqC zadávány v zadávacím souboru v databloku DATA a je s nimi dále pracováno při výpočtu *mixing* faktorů a celkově difúzního transportu. Drobnou nevýhodou je, že grafické výstupy jsou od kódu odděleny a je tedy nutné některé parametry zadávat znovu do bloků USER\_GRAPH.

Jak je vidět z grafů na **Obr. 31**, všechny 4 křivky, které jsou výstupem obou modelů, se pro všechny 4 případy zcela shodují. Lze tedy soudit, že transportní model v programu PhreeqC pro případ bez interakce podává shodný výsledek s programem GoldSim. Obrázky mohou zároveň sloužit jako studie vlivu difúzních parametrů na průběh difúzního experimentu. Také byl ověřen správný (tedy shodný) vliv přítomnosti filrů a jejich parametrů na průběh modelového difúzního experimentu.



*Obr. 31 Výsledky modelu DiffEx01 v porovnání s výsledky modelu DifNelin2 pro modelování difúzního transportu neinteragujícího stopovače pro čtyři kombinace porozity a geometrického faktoru ( $\epsilon/G = 0,5/0,25; 0,8/0,25; 0,2/0,25; 0,5/0,1$ ). Vlevo nahoře: změna relativní koncentrace ve vstupním rezervoáru, vpravo nahoře: změna koncentrace ve výstupním rezervoáru, vlevo dole: profil celkové koncentrace ve vrstvě, vpravo dole: profil koncentrace v kapalně fázi ve vrstvě.*

Do výše popsaného transportního kódu v programu PhreeqC byl integrován sorpční model iontové výměny (viz kap. 2.1.4.1) a byly použity selektivní koeficienty majoritních kationtů stanovené v rámci ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015) (kap. 3.1.2.2). Koncentrace iontově-výměnných míst je definována v zadávacím souboru jako veličina CEC a je volena na základě reálné hodnoty KVK [ $\text{mmol}\cdot 100\text{g}^{-1}$ ] zvoleného materiálu (zde bentonit BaM). Počáteční zastoupení výměnných iontů je také definováno v zadávacím souboru a vychází z reálného složení iontově-výměnného komplexu zvoleného materiálu (zde bentonit BaM). Pro ověření a porovnání transportního modelu v programu PhreeqC s dlouhodobě používaným modelem v programu GoldSim byly provedeny numerické studie vlivu difúzních a sorpčních parametrů, příklad vlivu volby selektivního koeficientu  $K_{sel}$ , respektive distribučního koeficientu  $K_d$  používaného v modulu *DifNelin2*, je zobrazen na **Obr. 32**. Pro modelování speciace Sr byla používána databáze Hatches NEA20 (Hatches 2018).

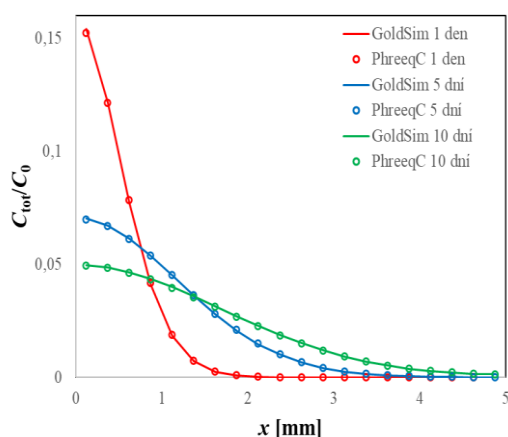


*Obr. 32* Výsledky modelu *DiffEx03* v porovnání s výsledky modelu *DifNelin2* pro modelování difúzního transportu interagujícího stopovače Sr při  $K_{sel}(\text{Sr}/\text{Na}) = 1,12$  ( $K_d = 35 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a  $2,37$  ( $K_d = 155 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Vlevo nahoře: změna relativní koncentrace ve vstupním rezervoáru, vpravo nahoře: změna koncentrace ve výstupním rezervoáru, vlevo dole: profil celkové koncentrace ve vrstvě, vpravo dole: profil koncentrace v kapalně fázi ve vrstvě.

Vzhledem k odlišnému sorpčnímu modelu, který oba moduly používají (lineární v GoldSimu, iontově-výměnný ve PhreeqC) nelze očekávat stoprocentní shodu výsledků obou modelů pro interagující stopovač. Na **Obr. 32** je i přesto vidět velmi dobrá shoda obou modelů a vliv difúzních parametrů na tvar koncentračních závislostí byl u obou modelů obdobný. Modelování v programu PhreeqC probíhalo v pozadřovém elektrolytu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaCl a při plné saturaci sorpčních míst  $\text{Na}^+$  ionty. Pro vytvoření modelu v GoldSimu bylo použito průměrné  $K_d$  ve vrstvě vygenerované modelem ve PhreeqC (stejně jako v kapitole 3.5.4.1).

Ověření transportního modelu DiffEx pro modelování difúzních experimentů vedených metodou asymetrického plošného zdroje s nekonstantní vstupní koncentrací stopovače porovnáním s modelem DifNelin2

Správná funkce modulu DiffEx byla ověřena i pro případ okrajových podmínek platících pro experimenty vedené metodou asymetrického plošného zdroje (aPS), tedy pro případ malého objemu vstupního i výstupního rezervoáru a bez přítomnosti filtrů. Jak ilustruje **Obr. 33**, shoda obou modelů byla výborná.



*Obr. 33 Porovnání tvarů koncentračních profilů modelových aPS experimentů vytvořených v programu GoldSim (plné čáry) a PhreeqC (kroužky) pro případ kdy  $D_w = 1,582 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $\rho_d = 1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $\varepsilon = 0,5$ ,  $G = 0,1$ ,  $l = 5 \text{ mm}$ ,  $K_d = 36 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respektive  $K_{sel}(\text{Sr}/\text{Na}) = 1,12$ .*

Modelování v programu PhreeqC probíhalo v pozadřovém elektrolytu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  NaCl a při plné saturaci sorpčních míst  $\text{Na}^+$  ionty. Pro vytvoření modelu v GoldSimu bylo použito průměrné  $K_d$  ve vrstvě vygenerované modelem ve PhreeqC (stejně jako v kapitole 3.5.4.1). Z výpočetních důvodů bylo nutné v modulu DiffEx volit větší objem výstupního rezervoáru, než tomu bylo v modelu DifNelin2 (viz kap. 3.5.2), ale při dobách trvání experimentu, které

jsou nutné pro zachování ideální okrajové podmínky polo-nekonečné vrstvy, neměl tento parametr na tvar koncentračního profilu vliv<sup>4</sup>.

#### Numerická studie vlivu sytícího roztoku na difúzi Sr

Pro tuto studii bylo v modelu *DiffEx* nastaveno množství a obsazení sorpčních míst bentonitu vyměnitelnými kationty BaM dle skutečného množství a složení iontově-výměnného komplexu (viz kap. 3.1.2.1) a byly nastaveny selektivní koeficienty dle skutečně stanovených selektivních koeficientů hlavních vyměnitelných kationtů (viz kap. 3.1.2.2). Pro Sr byla nastavena hodnota selektivního koeficientu  $K_{sel}(Sr/Na) = 2,37$ , což odpovídá hodnotě konstanty ve PhreeqC  $\log K = 0,75$ , která odpovídá hodnotě nalezené fitováním na sorpční data, jak bude uvedeno dále v kap. 4.1.1.1. Ostatní difúzní parametry byly shodné s předchozí úlohou a jsou uvedeny v **Tab. 11**. Byly porovnávány výsledky modelu *DiffEx*, pokud byl pozad'ovým elektrolytem ve vstupním i výstupním rezervoáru NaCl o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , respektive CaCl<sub>2</sub> o koncentraci  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . V modelu *DiffEx* nebyla nastavena možnost ekvilibrace těchto roztoků s celami obsahujícími sorbent.

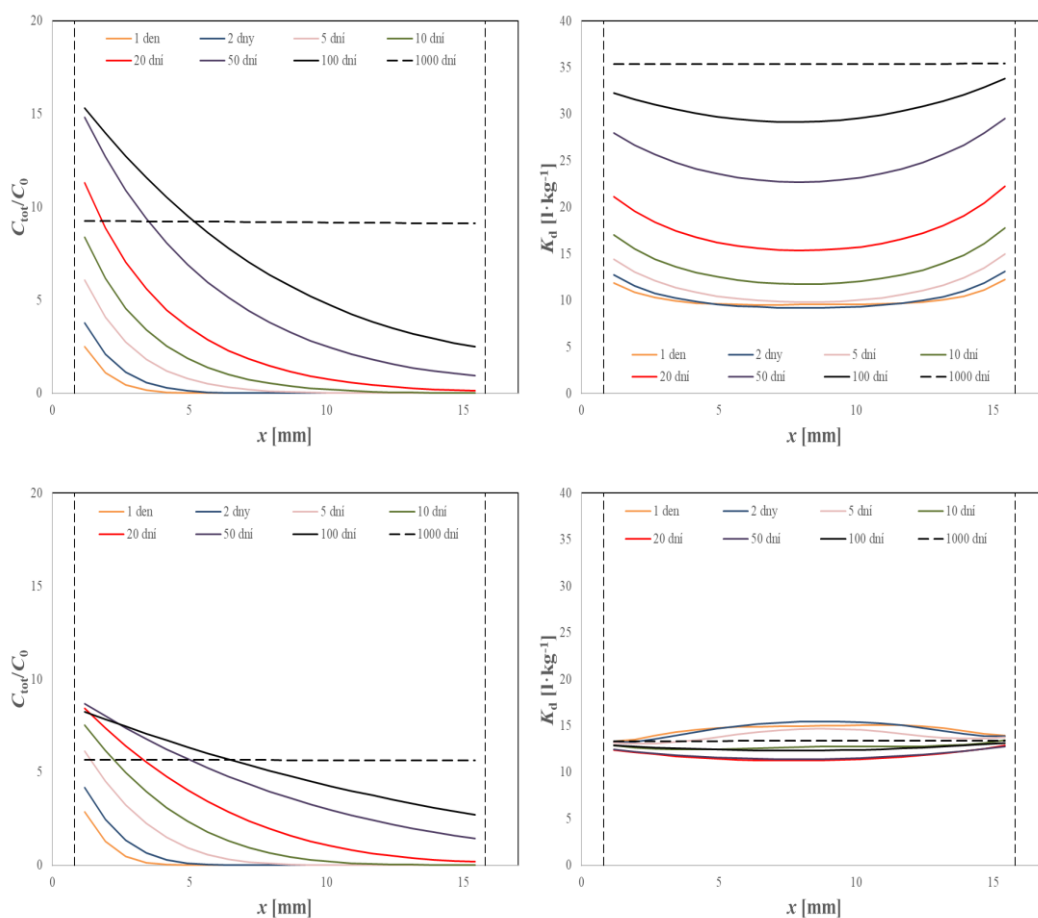
Jak je vidět z **Obr. 34**, profily celkové koncentrace Sr ve vrstvě sorbentu byly vyšší a více příkré, pokud byl pozad'ovým elektrolytem NaCl. To je dáno vyšším selektivním koeficientem stroncia vůči sodíku ( $K_{sel}(Sr/Na) = 2,37$ ) než vůči vápníku ( $K_{sel}(Sr/Ca) = 1,34$ ). Hodnoty distribučních koeficientů stroncia se postupně zvyšovaly, a to až ke konečné hodnotě  $35,4 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$  po 1000 dnech trvání experimentu, protože sodík, který je v nadbytku, postupně obsazuje výměnná místa a následně je snadno vyměňován za Sr. Přitom konečná hodnota  $K_d$  sodíku byla  $21,5 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Naopak, pokud byl pozad'ovým elektrolytem CaCl<sub>2</sub>, hodnoty  $K_d$  stroncia se snižovaly a postupně se vyrovnaly na hodnotě  $13,4 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Přitom konečná hodnota  $K_d$  vápníku byla  $7,9 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Nekonstantní závislost distribučního koeficientu na vzdálenosti od vstupního a výstupního rezervoáru je dána nerovnováhou mezi majoritním iontem v těchto rezervoárech a kationty na iontově-výměnných místech. Tato rovnováha se ustavuje až v průběhu transportních kroků. Pokud by byla zvolena možnost ekvilibrace roztoků a iontoměníčů v příslušných celách před započítáním transportu, není zachováno původně definované složení iontově-výměnných míst,

---

<sup>4</sup> Pro získání stejného výsledku analytického a numerického řešení při změně objemu vstupního rezervoáru je nutné zohledňovat celkové látkové množství stopovače přítomného ve zdroji na počátku experimentu, tedy je nutné adekvátně změnit počáteční koncentraci stopovače.

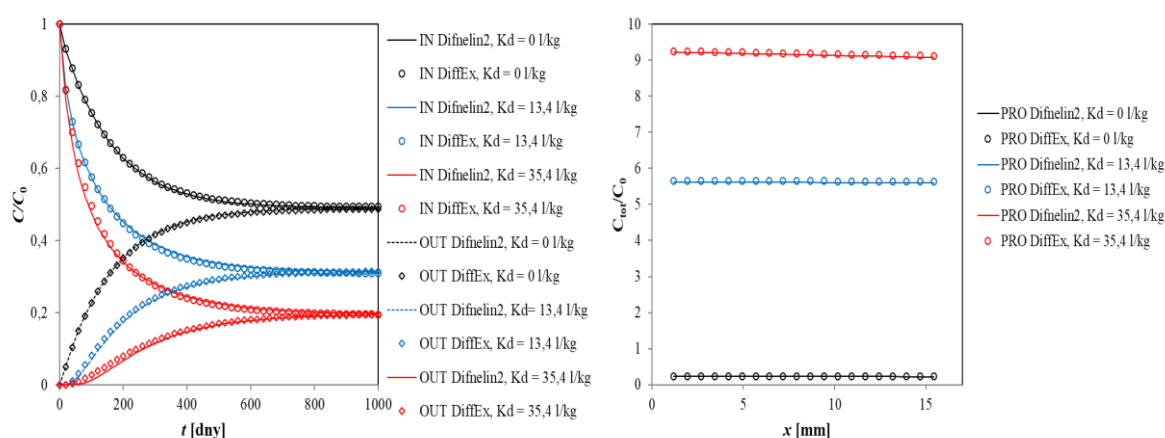
ale model bere v úvahu pouze jejich celkovou koncentraci a naváže na ně ionty z roztoku. Pokud tedy roztok obsahuje pouze jediný kationt, např.  $\text{Na}^+$ , pak budou všechna sorpční místa z počátku obsazena sodíkem. Vzhledem k selektivním koeficientům stroncia vůči sodíku ( $K_{\text{sel}}(\text{Sr}/\text{Na}) = 2,37$ ,  $K_{\text{sel}}(\text{Sr}/\text{Ca}) = 1,34$ ), jsou potom distribuční koeficienty ve vrstvě vyšší, respektive nižší, než při použití neekvilibrovaného modelu. To se následně také odráží na tvaru koncentračního profilu. Stupeň saturace v reálném difúzním experimentu však neznáme. Vývoj koncentrací majoritních kationtů v průběhu saturace bentonitu či čistých jílových minerálů by mohl být předmětem navazujícího studia.



*Obr. 34 Časový vývoj profilů celkové koncentrace Sr (vlevo) a časový vývoj tvaru profilů distribučních koeficientů Sr (vpravo) ve vrstvě sorbentu s hodnotou KVK a složením iontově-výměnného komplexu dle bentonitu BaM lisovaném na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  v pozadovém elektrolytu NaCl (nahore) a  $\text{CaCl}_2$  (dole).*

Jak vypadá průběh průnikového difúzního experimentu po 1000 dnech trvání, ilustruje **Obr. 35**. Hodnota distribučního koeficientu  $K_d$  nastavená v modelu *DifNelin2* byla průměrnou hodnotou odečtenou z koncentračního profilu vygenerovaného modelem *DiffEx* po 1000 dnech trvání modelového experimentu. Zde je vidět, že výše popsaná neustálenost interakce v modelu *DiffEx* má vliv pouze na interagující stopovač, a to zejména v přechodovém stavu (tj. křivky

koncentračních průběhů obou modelů se v kratších časech odchylojí) a pro ustálený stav již oba modely poskytují velice blízké výsledky. Tvar koncentračních profilů i průběhů distribučních koeficientů ve vrstvě je po vyrovnání koncentrací konstantní.



Obr. 35 Porovnání výsledků modelů DifNelin2 (plné čáry) a DiffEx (značky) pro dobu trvání modelového difúzního experimentu 1000 dní pro neinteragující stopovač a interagující stopovač). Změna relativní koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru (vlevo), profil celkové koncentrace (vpravo) ve vrstvě sorbentu s hodnotou KVK a složením iontově-výměnného komplexu dle bentonitu BaM lisovaném na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  v pozadovém elektrolytu NaCl (červeně) a  $\text{CaCl}_2$  (modře).

### 3.5.4.3 Shrnutí dosaženého rozvoje modelu difúzního experimentu v programu PhreeqC

V rámci prezentované disertační práce byl navržen, vytvořen a otestován model průnikového difúzního experimentu v programu PhreeqC, který zohledňuje měnící se koncentraci stopovače ve vstupním a výstupním rezervoáru a vliv filtrů. Použitým sorpčním modelem byl model iontové výměny. Bylo ukázáno, že výsledky tohoto modelu plně odpovídají výsledkům ověřeného modelu difúzního experimentu *DifNelin2* vytvořeného v prostředí GoldSim při použití lineárního sorpčního modelu a standardního fickovského popisu difúzního transportu. Výhodou modelu v programu PhreeqC je možnost modelování speciace všech složek sledovaného systému a modelování multi-komponentního transportu (více stopovačů zároveň). Výhodou modelu v GoldSimu je rigorózní metoda optimalizace hledaných difúzních parametrů při vyhodnocování difúzních experimentů a také nižší nároky na výpočetní čas. Oba programy se tedy mohou vzájemně doplňovat jak při numerických výpočtech, tak při vyhodnocování reálných difúzních experimentů a při predikcích pro podmínky HÚ.

## 4. Výsledky

### 4.1 Transport stroncia

Byly provedeny vsádkové sorpční experimenty Sr na přírodním bentonitu BaM a jeho homoionních formách Ca-BaM a Na-BaM, jejichž účelem bylo ověření vlivu pozadového elektrolytu, respektive majoritního kationtu v mezivrstvi jílových minerálů bentonitu, na sorpci Sr a dále ověření možnosti použití nebo extrapolace získaných distribučních koeficientů pro vyhodnocení difúzních experimentů přes kompaktovaný bentonit. Difúzní experimenty Sr byly provedeny taktéž na přírodním bentonitu BaM a jeho homoionních formách a jejich cílem bylo ověření vlivu pozadového elektrolytu, objemové hmotnosti bentonitu a dalších parametrů difúzních experimentů na jejich výsledky. Byly porovnány difúzní experimenty vedené metodou asymetrického plošného zdroje (aPS) a průnikové difúzní experimenty (TD). Pozadovými elektrolyty byly  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$ ,  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  a syntetická granitická voda SGW2.

#### 4.1.1 Sorpce stroncia

V této kapitole jsou shrnuty experimentálně získané výsledky vsádkových sorpčních experimentů Sr na bentonitu BaM a jeho homoionních formách v příslušných elektrolytech a dále na bentonitu BaM v syntetické granitické vodě SGW2 a jejich vyhodnocení pomocí lineárního, respektive Freundlichova, sorpčního modelu a také pomocí modelu iontové výměny. Interpretace a diskuse získaných výsledků bude součástí kapitoly 5.1.1. Získané výsledky mohou sloužit jednak pro prohloubení pochopení mechanismů reaktivního transportu, jednak jako rozšíření charakterizace materiálů pro budoucí využití v rámci hodnocení bezpečnosti HÚ a jako vstupní data do transportních modelů.

##### 4.1.1.1 Sorpce stroncia na bentonit BaM a jeho homoionní formy v jednoduchých elektrolytech

###### Kinetika sorpce stroncia na bentonit BaM v jednoduchých elektrolytech

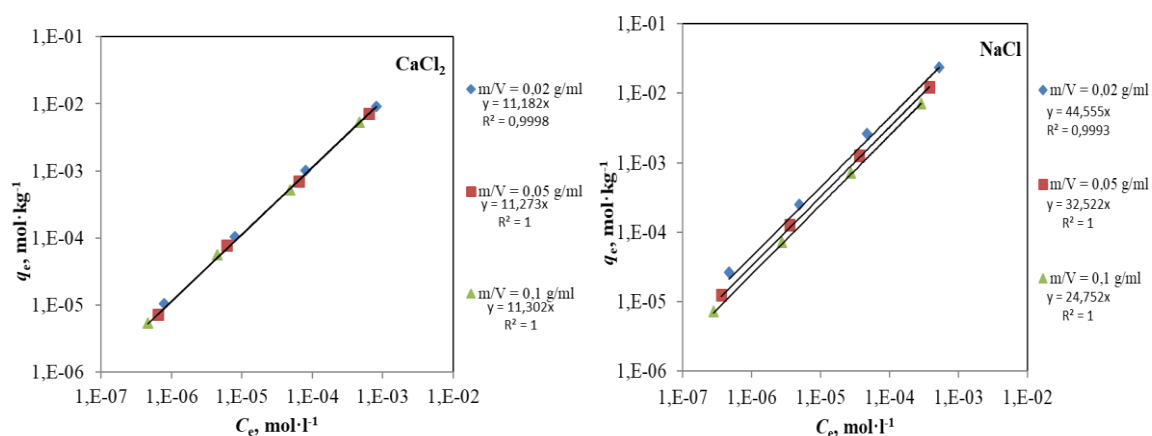
Byla ověřena kinetika sorpce Sr pro časy od 15 minut do 19 dnů. Bylo potvrzeno, že kinetika sorpce Sr na tento typ materiálu je rychlá, více než 90 % celkového adsorbovaného množství Sr bylo navázáno během 1 hodiny. Jistý trend vzrůstu sorbovaného množství byl patrný i nadále v řádu dnů, avšak nejednalo se o změnu větší než 5 % v časovém intervalu 24 hodin, která je doporučována jako hranice posouzení rovnovážného stavu (Roy et al. 1992). Za dobu dostatečnou k dosažení rovnováhy byla určena doba 72 hodin, která byla použita ve všech dále



prezentovaných experimentech s bentonitem BaM i jeho homoionními formami v prostředí jednoduchých elektrolytů.

Rovnovážné experimenty stroncia na bentonitu BaM a jeho homoionních formách v jednoduchých elektrolytech – sestavení sorpční izotermy

Byly provedeny rovnovážné experimenty ke zjištění tvaru sorpční izotermy. Na **Obr. 36** jsou zobrazena získaná rovnovážná data pro bentonit BaM. Z dat je patrné, že sorpce Sr byla v celém sledovaném rozsahu koncentrací lineární, avšak byla pozorována závislost na poměru  $m/V$ , zejména v prostředí sodného elektrolytu. Tento jev je zřejmě způsoben relativně vyšší koncentrací iontů v roztoku, které mají vyšší schopnost konkurovat sorpci stroncia, než má sodík – jedná se tedy o vápník a hořčík – a jsou přirozeně přítomné v přírodním bentonitu. Při nadbytku vápníku v roztoku je tento jev potlačen, protože vápník je již přirozeně na výměnných místech přírodního bentonitu obsazen a má podobnou afinitu k sorpčním místům jako stroncium. Díky vyšší konkurenční schopnosti vápníku vůči sorpci stroncia, než má sodík, byly distribuční koeficienty stroncia v prostředí tohoto elektrolytu zhruba  $3\times$  nižší. Parametry sorpčních experimentů a získané distribuční koeficienty shrnuje **Tab. 12**.



**Obr. 36** Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterem Sr na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  v  $0,033 \text{ M CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ M NaCl}$  (vpravo) pro tři poměry  $m/V$ . Experimentální body jsou proloženy regresní přímkou s počátkem v bodě 0.

Tab. 12 Získané distribuční koeficienty stroncia pro jednotlivé poměry  $m/V$  a jejich průměry.

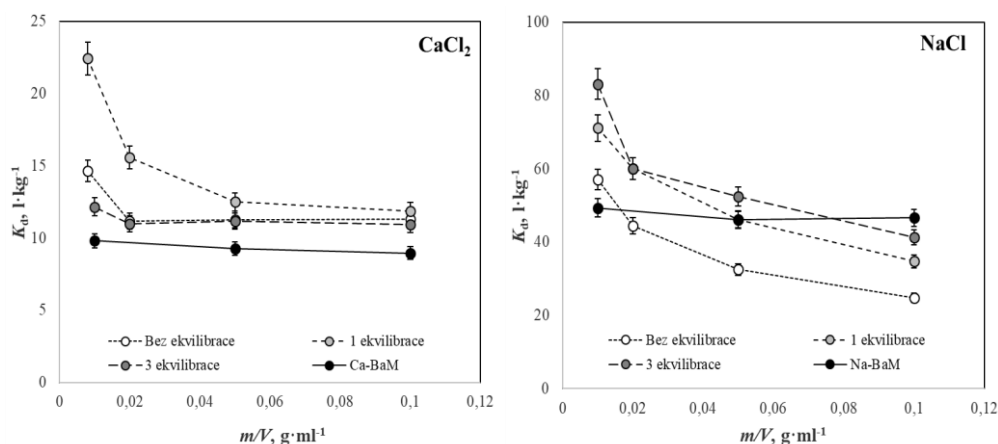
Material	Elektrolyt	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	Průměrný $K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
BaM	CaCl <sub>2</sub>	0,02	11,12 ± 0,10	11,2 ± 0,1
		0,05	11,28 ± 0,03	
		0,1	11,32 ± 0,05	
Ca-BaM		0,01	9,80 ± 0,07	9,4 ± 0,3
		0,05	9,29 ± 0,04	
		0,1	8,97 ± 0,07	
BaM	NaCl	0,02	44,17 ± 0,69	33,8 ± 8,0
		0,05	32,45 ± 0,12	
		0,1	24,70 ± 0,08	
Na-BaM		0,01	49,35 ± 0,89	47,4 ± 1,8
		0,05	36,12 ± 0,63	
		0,1	46,69 ± 0,41	

Vliv ekvibrace a úpravy bentonitu do homoionní formy na distribuční koeficient

Z důvodu pozorované závislosti distribučního koeficientu na poměru fází byly provedeny doplňkové experimenty, při kterých byl bentonit před zahájením vsádkového experimentu se Sr ekvilibrován se zvoleným elektrolytem. Tyto experimenty je možné porovnat s experimenty na homoionním jílu, který je výsledkem komplikovanější úpravy, vyčištění a převedení do dominantně sodné či vápenaté formy. Zatímco na velikost distribučního koeficientu Sr v prostředí elektrolytu CaCl<sub>2</sub> ekvibrace prakticky neměla vliv, v prostředí elektrolytu NaCl došlo ke zvýšení distribučního koeficientu zhruba o 50 % (viz **Obr. 37**). To podporuje závěr z předcházející podkapitoly o významu rozdílného uvolňování konkurenčních iontů z bentonitu při aplikaci různých pracovních roztoků pro sorpci Sr.

Dále je z výsledků těchto experimentů patrné, že závislost velikosti distribučního koeficientu na poměru fází je dána kromě přítomnosti směsi konkurenčních kationtů na výměnných místech bentonitu a následně v roztoku, také „nečistotami“, jako jsou například karbonáty, které jsou součástí přírodního bentonitu a také se uvolňují do roztoku během sorpčního experimentu a interagují se stopovačem. To lze usuzovat z toho, že při samotné ekvibraci bentonitu s jednoduchým elektrolytem, kdy k odstranění nečistot pravděpodobně dochází pouze minimálně, se pouze změnilo průměrné  $K_d$ , ale nedošlo k vyrovnání  $K_d$  při různých poměrech  $m/V$ , tedy závislost  $K_d$  na  $m/V$  zůstala zachována. Zatímco u homoionního jílu, který byl při úpravě přečištěn se tato závislost zmírnila. Z výsledků experimentů je dále možno

soudit, že vliv těchto nečistot tkví ve zvýšení distribučního koeficientu při nízkých poměrech  $m/V$ , protože tento efekt je pozorovatelný u obou elektrolytů. Při vyšších navázkách je tento efekt překryt sorpční schopností bentonitu. S vysokou pravděpodobností se na interakci s „nečistotami“ podílí srážení stroncia s karbonáty (viz kap. 3.2.1).



Obr. 37 Distribuční koeficienty Sr na bentonitu BaM v závislosti na poměru fází  $m/V$  při předchozí ekvilibraci s pracovním elektrolytem a bez ní a na homoionním jílu v elektrolytu 0,033 M  $\text{CaCl}_2$  (vlevo) a 0,1 M  $\text{NaCl}$  (vpravo).

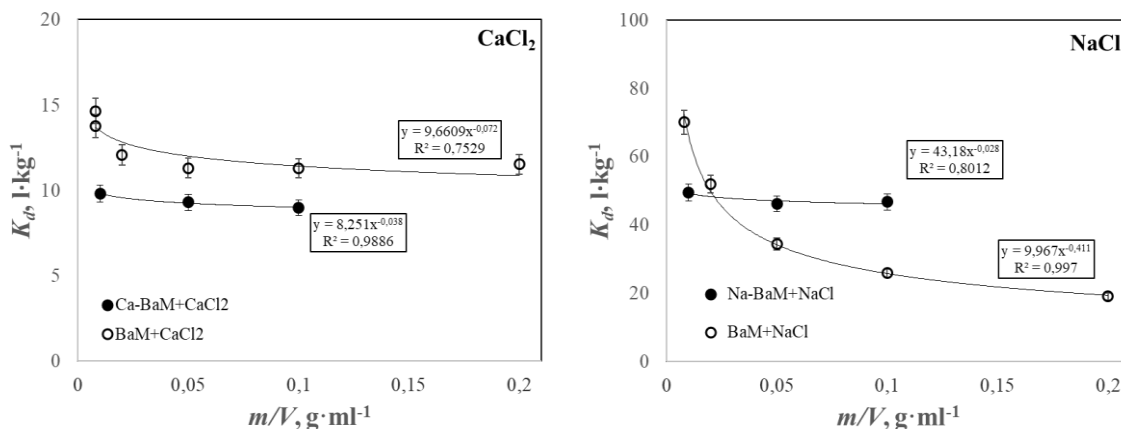
#### Přepočet distribučního koeficientu pro podmínky kompakovaného bentonitu

Aby mohly být hodnoty  $K_d$  získané ze sorpčních experimentů porovnávány s hodnotami vyplývajícími z difúzních experimentů s kompaktovaným bentonitem, kde je poměr pevné ke kapalné fázi větší než  $1 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , byla provedena extrapolace modelu závislosti experimentálních hodnot  $K_d$  na podmínky kompaktovaného bentonitu. Byla zjištěna vhodnost použití mocninné závislosti  $K_d$  na poměru  $m/V$ :

$$K_d = a\left(\frac{m}{V}\right)^{-b} \quad (4.1)$$

Experimentální data proložená funkcí tohoto typu jsou zobrazena na **Obr. 38** a fitované konstanty jsou shrnuty v **Tab. 13**. Hodnoty  $K_d$  extrapolované na základě těchto výpočtů na podmínky kompaktovaného bentonitu jsou pak uvedeny v **Tab. 14**. Při prostudování těchto dat je patrné, že hodnoty změřené při nízkých poměrech pevné a kapalné fáze se mohou radikálně odlišovat od hodnot v kompaktovaném bentonitu a poměr mezi sorpcí ve vápenatém a sodném

prostředí zjištěný při nízkých poměrech pevné a kapalná fáze může být v podmínkách kompaktovaném bentonitu opačný.



Obr. 38 Závislost hodnot  $K_d$  získaných ze všech provedených rovnovážných sorpčních experimentů se Sr na BaM a jeho homoionních formách v příslušném prostředí na poměru  $m/V$ .

Tab. 13 Fitované hodnoty parametrů rovnice (4.1) pro studované systémy.

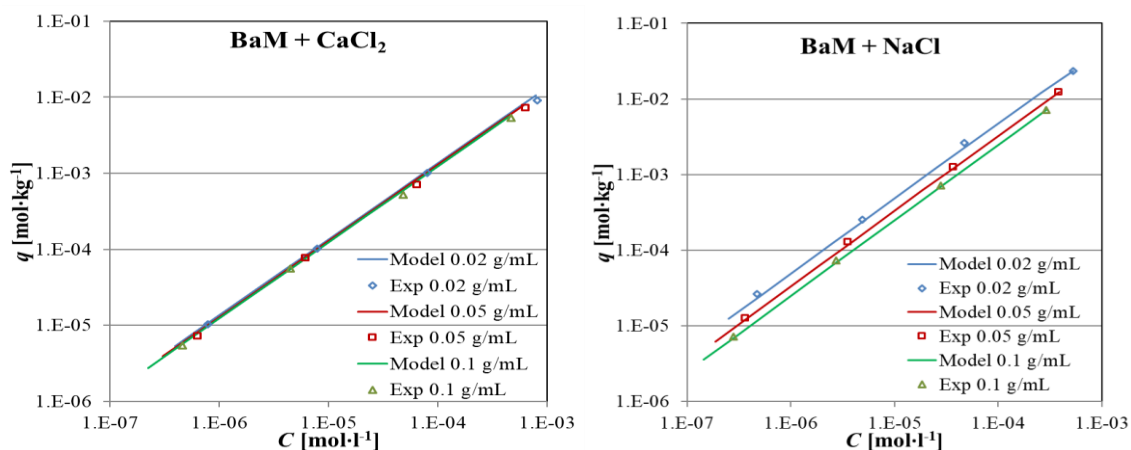
Materiál	Elektrolyt	$a$	$b$
BaM	CaCl <sub>2</sub>	$9,7 \pm 1,1$	$0,072 \pm 0,021$
Ca-BaM		$8,6 \pm 1,0$	$0,038 \pm 0,004$
BaM	NaCl	$10,0 \pm 1,1$	$0,411 \pm 0,004$
Na-BaM		$43,2 \pm 0,9$	$0,028 \pm 0,014$

Tab. 14 Extrapolace hodnot  $K_d$  Sr pro podmínky kompaktovaného bentonitu.

$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon_{tot}$ [-]	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]			
			BaM	Ca-BaM	BaM	Na-BaM
			CaCl <sub>2</sub>		NaCl	
1300	0,556	2,34	$9,0 \pm 1$	$8,0 \pm 1$	$8,0 \pm 0,9$	$42,2 \pm 0,8$
1400	0,522	2,68	$8,9 \pm 1$	$7,9 \pm 1$	$7,6 \pm 0,8$	$42,0 \pm 0,8$
1500	0,488	3,07	$8,8 \pm 1$	$7,9 \pm 0,9$	$7,3 \pm 0,8$	$41,8 \pm 0,8$
1600	0,454	3,52	$8,7 \pm 1$	$7,9 \pm 0,9$	$6,9 \pm 0,8$	$41,7 \pm 0,8$

Vyhodnocení vsádkových sorpčních experimentů stroncia na bentonitu BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů pomocí programu PhreeqC<sup>5</sup>

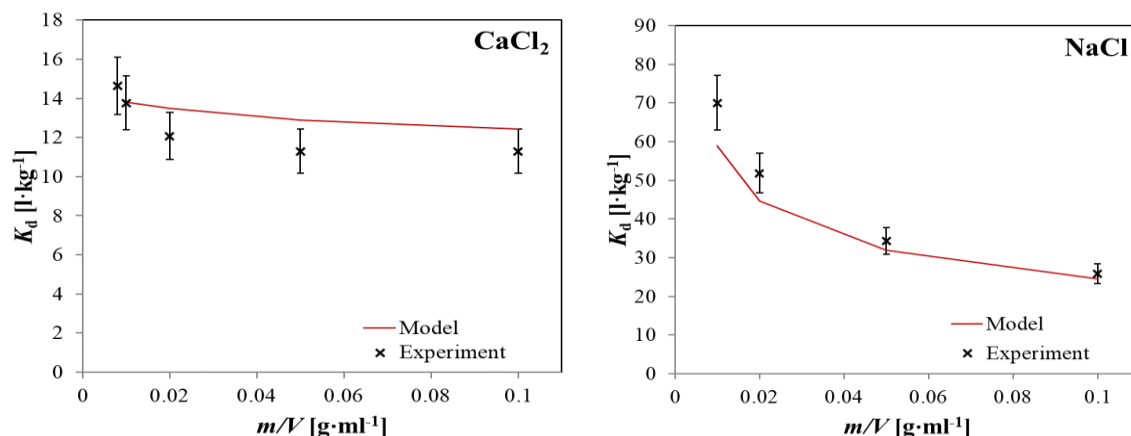
Pro modelování výsledků sorpčních experimentů se Sr na bentonitu BaM a pro stanovení selektivního koeficientu  $\text{Sr}^{2+}$  byl využit program PhreeqC 3 (PhreeqC 3 Interactive version 3.4.0.12927) (Parkhurst a Appelo, 2013) (viz kap. 2.1.4.1) s databází *phreeqc.dat* (Appelo et al. 2014) a *PCHatchesNEA20.dat* (Hatches 2018). Iontová výměna byla modelována se selektivními koeficienty hlavních kationtů stanovenými v rámci ZL Transport 3 (viz. kap. 3.1.2.2) a selektivní koeficient  $\text{Sr}^{2+}$  byl fitován na základě experimentálních dat. Výchozím roztokem byl roztok příslušného elektrolytu o objemu 1 l, který nebyl před zahájením vsádkové reakce ekvilibrován s výměnným komplexem. Koncentrace a složení iontově-výměnného komplexu byly založeny na hodnotě KVK a složení bentonitu BaM šarže 2014 (viz kap. 3.1.2.1). Hodnota KVK byla  $61,2 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ , od této hodnoty se odvíjel počet molů výměnného komplexu  $X^-$  v závislosti na poměru fází. V kapalně fázi stroncium dominovalo jako volný kationt  $\text{Sr}^{2+}$ , méně než 1 % tvořilo  $\text{SrCl}^+$  a další specie, stroncium se za zvolených podmínek nesráží. Byla uvažována rovnováha s atmosférickým  $\text{O}_2$  při sníženém parciálním tlaku  $10^{-0,8}$  ( $= 15,8 \% = 16,3 \text{ kPa}$ ). Výsledkem modelu byla sorpční izoterma, kterou byla porovnávána s reálnými experimentálními daty. Na **Obr. 39** je vidět, že predikce modelu byla relativně úspěšná pro oba použité elektrolyty.



**Obr. 39** Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterem Sr na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v  $0,033 \text{ M CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ M NaCl}$  (vpravo) pro tři poměry  $m/V$  a proložení iontově-výměnného modelu.

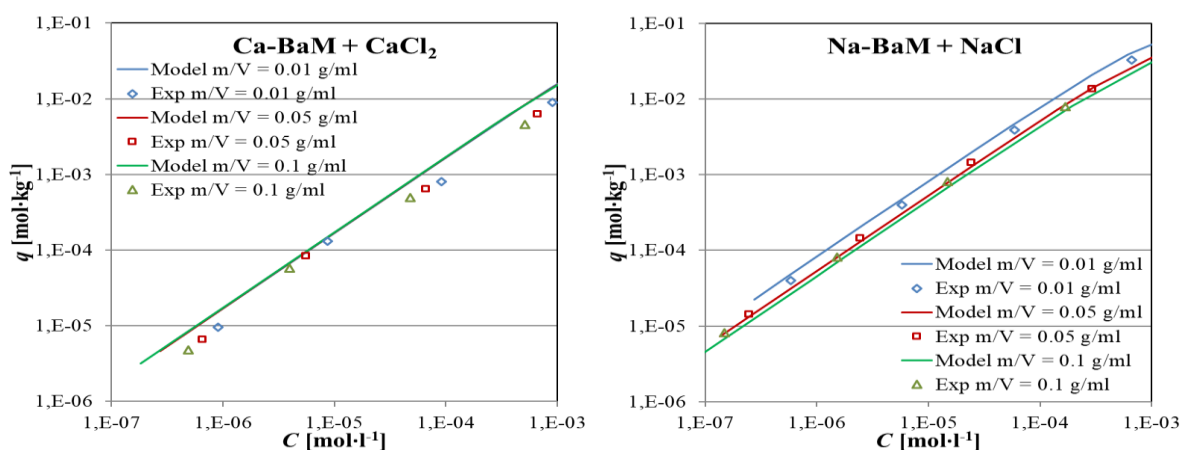
<sup>5</sup> Výsledky uvedené v této kapitole byly prezentovány v článku (Baborová et al. 2018), kde jsou však chybně uvedené selektivní koeficienty

**Obr. 40** ilustruje také poměrně úspěšnou predikci závislosti distribučního koeficientu  $K_d$  na poměru pevné a kapalné fáze  $m/V$ . Nalezená hodnota  $\log K(\text{Sr}^{2+})$  byla 0,75, což odpovídá hodnotě selektivního koeficientu  $K_{\text{sel}}(\text{Sr}/\text{Na}) = 2,37$ .



**Obr. 40** Závislost  $K_d$  získaných ze všech provedených rovnovážných sorpčních experimentů se Sr na bentonitu BaM v 0,033 M CaCl<sub>2</sub> (vlevo) a 0,1 M NaCl (vpravo) na poměru  $m/V$  a predikce iontově-výměnného modelu.

S nalezenou hodnotou  $\log K(\text{Sr}^{2+})$  byl na základě sorpčních dat proveden odhad zastoupení iontů Na<sup>+</sup>, respektive Ca<sup>2+</sup>, v homoionních jílech. V případě vápenatého bentonitu platilo, že čím vyšší zastoupení Ca<sup>2+</sup>, tím lepší byla shoda mezi modelem a experimentálními daty, na **Obr. 41** je zobrazen výsledek při 98% zastoupení Ca<sup>2+</sup> na iontově-výměnných místech, přičemž předpokládané zastoupení dle zprávy ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015) bylo cca 80 %.



**Obr. 41** Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterem Sr na bentonitu Ca-BaM v 0,033 M CaCl<sub>2</sub> (vlevo) a Na-BaM 0,1 M NaCl (vpravo) v rozsahu koncentrací 10<sup>-6</sup> – 10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>) pro tři poměry  $m/V$  a predikce iontově-výměnného modelu.

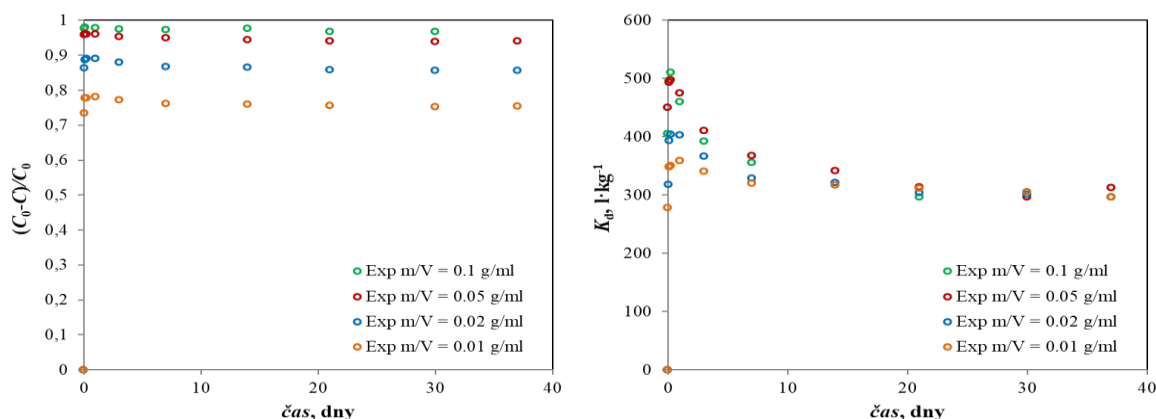
Naopak, v případě sodného bentonitu byla predikovaná hodnota  $K_d$  při stoprocentním zastoupení příliš vysoká a nejlepší shody mezi modelem a experimentálními daty bylo

dosaženo až při zastoupení  $\text{Na}^+$  na iontově-výměnných místech přibližně 70 %, přičemž předpokládané zastoupení dle zprávy ZL Transport 3 (Červinka et al. 2015) bylo cca 85 %. Z grafů na **Obr. 41** je dále patrné, že při koncentraci  $\text{Sr}^{2+} 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a vyšší se začíná zejména v sodném prostředí naplňovat sorpční kapacita sorbentu, sorpční izoterma se začíná zalamovat, a tedy hodnota  $K_d$  při vyšších koncentracích Sr klesá.

#### 4.1.1.2 Sorpce stroncia na bentonit BaM v syntetické granitické vodě SGW2

##### Kinetika sorpce stroncia na bentonit BaM v SGW2

Pro experimenty s koncentracemi Sr  $10^{-5}$  a  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  byla provedena kinetická studie (odběry byly prováděny v časech od 15 minut do 79 dní), která ukázala, že po počáteční fázi rychlé sorpce, kdy bylo během 24 hodin nasorbováno 63 % až 96 % při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 74 % až 98 % při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  počátečního látkového množství Sr, v závislosti na poměru fází, následovala fáze desorpce. Během sedmi dnů došlo k uvolnění až 2 % nasorbovaného látkového množství zpět do roztoku, dále již desorpční trend nebyl výrazný (na **Obr. 42**-vlevo uvedeno jako  $(C_0 - C)/C_0$ ). Vliv této změny rozdělení mezi kapalnou a pevnou fází na velikost distribučního koeficientu je však výrazný, zejména pro vyšší poměry  $m/V$ , pro které byly v kratších časech pozorovány vyšší hodnoty  $K_d$ . S postupem času se pro všechny čtyři hodnoty  $m/V$  ustavují hodnoty  $K_d$  na cca  $300 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , viz **Obr. 42**-vpravo.



**Obr. 42** Sorpční kinetika Sr na bentonitu BaM v SGW2 při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých poměrech  $m/V$ . Vývoj relativního zachyceného množství  $(C_0 - C)/C_0$  (vlevo) a  $K_d$  (vpravo) v závislosti na čase.

Pozorovaný jev je zřejmě důsledkem postupně se ustavující rovnováhy mezi bentonitem s vysokým obsahem vyměnitelných kationtů a rozpustných složek s roztokem o nízké iontové síle. Během prvních hodin interakce probíhá iontová výměna a ustavuje se rovnováha mezi

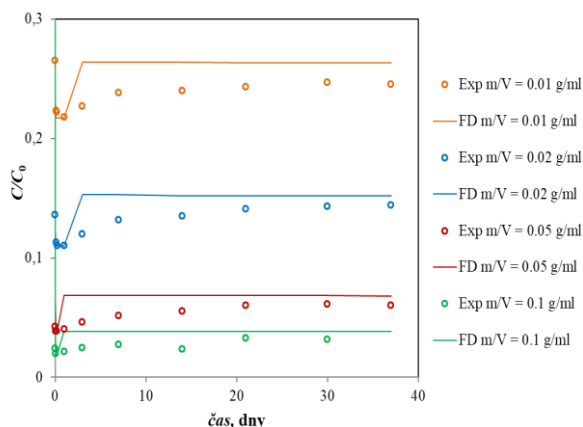
vyměnitelnými kationty v mezivrstvi a roztokem. V delším časovém intervalu pak může docházet ke strukturálním změnám materiálu, které ovlivňují velikost sorpčního povrchu či jeho náboje, a v důsledku také ke změnám složení kapalné fáze (například díky rozpouštění složek pevné fáze). Byl proveden pokus o popis probíhajícího komplexního děje kinetickým sorpčním modelem. V programu FAMULUS byla experimentální data změny relativní koncentrace ( $C/C_0$ ) v závislosti na čase proložena dvěma kinetickými sorpčními modely: modelem filmové difúze (FD) a dvoufilmovým modelem (DM):

$$\text{FD: } \frac{dq}{dt} = K_{\text{FD}} \cdot (C - C_e) \quad (4.2)$$

$$\text{DM: } \frac{dq}{dt} = K_{\text{DM}} \cdot (q_e - q) , \quad (4.3)$$

kde  $K_{\text{FD}}$  a  $K_{\text{DM}}$  [ $\text{s}^{-1}$ ] jsou rychlostní konstanty.

Oba modely byly shledány jako vhodné, ale nižší hodnoty objektivního kritéria fitu  $WSOS/DF$  poskytl FD model, jehož výsledek pro jednotlivé poměry fází a pro počáteční koncentraci Sr  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  je na **Obr. 43**. Byly získány rychlostní konstanty sorpce i desorpce, které pro jednotlivé poměry fází shrnuje **Tab. 15**.



**Obr. 43** Sorpční kinetika Sr na bentonitu BaM v SGW2 při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  při různých poměrech  $m/V$ . Vývoj koncentrace Sr v kapalné fázi  $C/C_0$  v čase proložený modelem filmové difúze (FD).

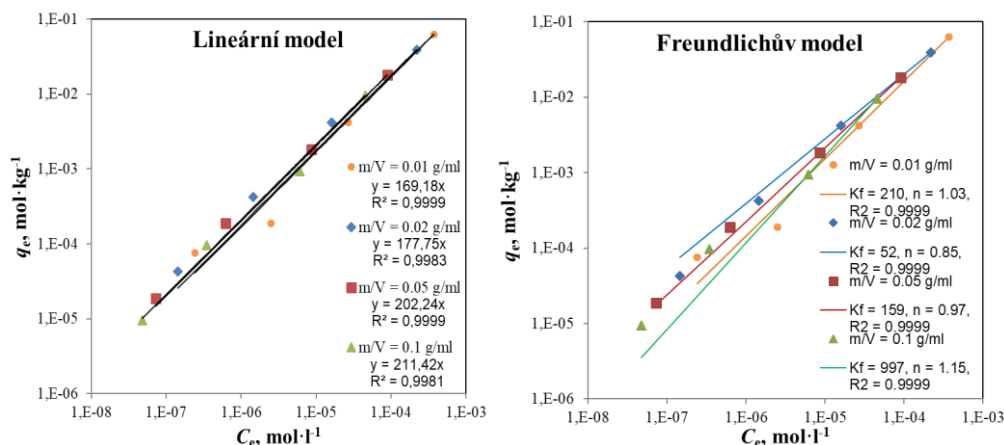
**Tab. 15** Rychlostní konstanty sorpce a desorpce stroncia na bentonitu BaM v prostředí SGW2 získané kinetickým sorpčním modelem v programu FAMULUS.

$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_s$ [s <sup>-1</sup> ]	$K_{\text{des}}$ [s <sup>-1</sup> ]
0,01	360	296
0,02	403	291
0,05	496	280
0,1	511	253



*Rovnovážné experimenty stroncia na bentonitu BaM v SGW2 – sestavení sorpční izotermy*

Na základě výsledků provedené kinetické studie, a také vzhledem k dobám trvání difúzních experimentů, byla zvolena doba k dosažení rovnovážného stavu 42 dní. Ze sorpčních dat získaných v tomto čase byla vynesena závislost  $q_e$  na  $C_e$  pro zvolené počáteční koncentrace Sr a touto závislostí byla proložena lineární (2.1) a Freundlichova (3.3) izoterma (**Obr. 44**).



*Obr. 44 Aplikace lineárního (vlevo) a Freundlichova (vpravo) modelu na experimentální sorpční data Sr na bentonitu BaM v prostředí SGW2.*

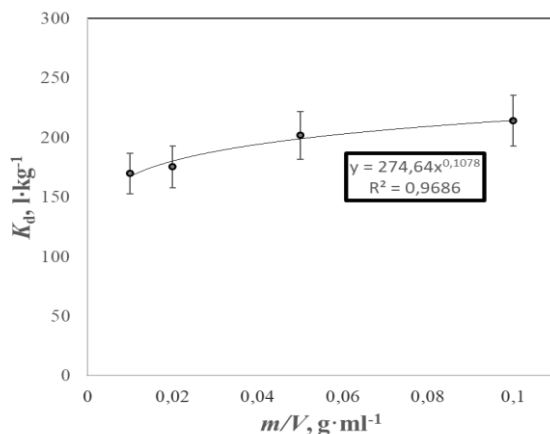
Ukázalo se, že Freundlichova izoterma v některých případech prokládá experimentální data lépe než lineární model, nicméně oba modely jsou pro popis sorpce Sr na bentonit BaM v prostředí SGW2 vhodné. Průměrné  $K_d$  získané jako parametr lineární regresní přímky procházející průsečíkem obou os bylo  $190 \pm 3 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Parametry Freundlichovy izotermy pro jednotlivé  $m/V$  se od sebe značně odlišovaly, avšak žádná závislost nebyla pozorována. Získané parametry Freundlichovy izotermy a  $K_d$  pro jednotlivé poměry fází jsou shrnuty v **Tab. 16**.

*Tab. 16 Získané koeficienty Freundlichovy izotermy a distribuční koeficienty stroncia pro jednotlivé poměry  $m/V$  a jejich průměr.*

Materiál	Elektrolyt	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_f$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$n$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$K_d$ (průměr) [l·kg <sup>-1</sup> ]
BaM	SGW2	0,01	210	1,03	$169,7 \pm 0,6$	$190,1 \pm 2,8$
		0,02	52	0,85	$175,3 \pm 4,1$	
		0,05	159	0,97	$201,6 \pm 0,6$	
		0,1	997	1,15	$214,0 \pm 5,8$	

Přepočet distribučního koeficientu pro podmínky kompaktovaného bentonitu

Pro potřeby použití distribučního koeficientu stanoveného ze vsádkových sorpčních experimentů při modelování transportu byl, obdobně jako u výše popsáných experimentů s jednoduchými elektrolyty (4.1), proveden přepočet na vyšší poměry fází. U experimentů provedených v prostředí syntetické granitické vody SGW2 byl však po 42 dnech (1050 h) kontaktu pozorován opačný trend než u experimentů v jednoduchých elektrolytech, tj. byl pozorován vzrůst  $K_d$  se zvyšujícím se poměrem  $m/V$ . Mohlo by jít o důsledek zvyšování množství sorpčních míst v důsledku rozpouštění nečistot (akcesorických minerálů) v bentonitu při nízké iontové síle roztoku. Experimentální data proložená mocninnou funkcí (4.1) jsou zobrazena na **Obr. 45** a fitované konstanty jsou shrnuty v **Tab. 17**. Hodnoty  $K_d$  extrapolované na základě těchto výpočtů na podmínky kompaktovaného bentonitu jsou pak uvedeny v **Tab. 18**.



*Obr. 45 Závislost  $K_d$  získaných ze všech provedených rovnovážných sorpčních experimentů se Sr na bentonitu BaM v prostředí SGW2 na poměru  $m/V$ .*

*Tab. 17 Fitované hodnoty parametrů rovnice (4.1) pro Sr na BaM v prostředí SGW2.*

Materiál	Elektrolyt	$a$	$b$
BaM	SGW2	$274,6 \pm 1,1$	$-0,108 \pm 0,014$

*Tab. 18 Extrapolace hodnot  $K_d$  Sr pro podmínky kompaktovaného bentonitu.*

$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\epsilon_{tot}$ [-]	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
1300	0,556	2,34	$301,0 \pm 3,0$
1400	0,522	2,68	$305,5 \pm 3,1$
1500	0,488	3,07	$310,0 \pm 3,1$
1600	0,454	3,52	$314,6 \pm 3,1$

Vyhodnocení vsádkových sorpčních experimentů stroncia na bentonitu BaM v prostředí SGW2 pomocí programu PhreeqC

Obdobně jako v předchozí úloze byla pomocí PhreeqC provedena simulace i pro podmínky SGW2. Vstupní roztok o objemu 1 l odpovídal jejímu složení včetně aniontů a nebyl před zahájením vsádkové reakce ekvilibrován s výměnným komplexem. Koncentrace a složení iontově-výměnného komplexu byly založeny na hodnotě KVK a složení bentonitu BaM šarže 2014 (viz kap. 3.1.2.1). Hodnota KVK byla  $61,2 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ , od této hodnoty se odvíjel počet molů výměnného komplexu  $X^-$  v závislosti na poměru fází. Iontová výměna byla modelována se selektivními koeficienty hlavních kationtů stanovenými v rámci ZL Transport 3 (viz. kap. 3.1.2.2) a selektivní koeficient  $\text{Sr}^{2+}$  byl fitován na základě experimentálních dat. Jak v experimentu, tak v modelové úloze, se za těchto podmínek projevila nelinearita sorpční izotermy, kdy při vyšších koncentracích Sr v systému byly jeho koncentrace srovnatelné s koncentracemi vyměnitelných kationtů a výrazněji se tak projevil konkurenční efekt (**Obr. 46-vlevo**).

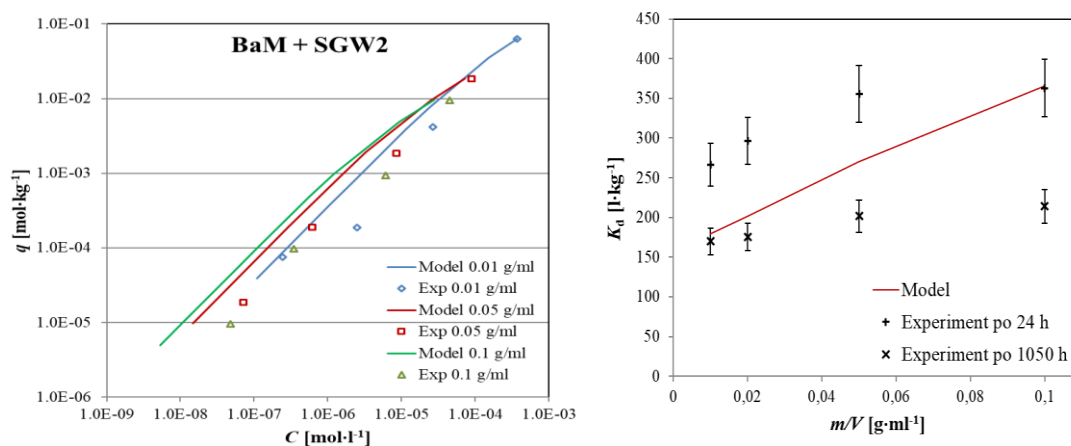
Z analýzy speciace stroncia vyplynulo, že z celkového stroncia rozpuštěného v kapalně fázi po proběhnutí sorpčního kroku bylo více než 90 % volného kationtu  $\text{Sr}^{2+}$ . Dále se v roztoku vyskytovaly sírany, hydrogenuhličitan a uhličitan strontnatý (**Tab. 19**). Při koncentracích stroncia vyšších než  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  docházelo ke srážení stroncianitu ( $\text{SrCO}_3$ ), proto byly v experimentech používány koncentrace nižší. Byla uvažována rovnováha s atmosférickým  $\text{O}_2$  při sníženém parciálním tlaku  $10^{-0,8}$  (= 15,8 % = 16,3 kPa).

*Tab. 19 Průměrné podíly specií stroncia z celkového látkového množství stroncia v kapalně fázi po proběhnutí sorpce.*

Specie	Procento z celkového rozpuštěného Sr [%]
$\text{Sr}^{2+}$	$92,4 \pm 0,4$
$\text{SrSO}_4$	$3,9 \pm 0,3$
$\text{SrHCO}_3^+$	$2,8 \pm 0,1$
$\text{SrCO}_3(\text{aq})$	$0,8 \pm 0,1$
$\text{SrCl}^-$	$0,1 \pm 0,1$

Model predikoval pozorovaný vzrůstající trend závislosti distribučních koeficientů  $K_d$  na poměru pevné ke kapalně fázi  $m/V$  (**Obr. 46-vpravo**). Ten může být způsoben zvýšením množství sorpčních míst při vyšší navážce bentonitu při nízké iontové síle roztoku. V modelu byla použita hodnota  $\log K(\text{Sr}^{2+}) = 0,75$  nalezená při vyhodnocení sorpčních experimentů v jednoduchých elektrolytech (kap. 4.1.1.1), což odpovídá hodnotě selektivního koeficientu

$K_{\text{sel}}(\text{Sr}/\text{Na}) = 2,37$ . Jak je z **Obr. 46**-vpravo patrné, predikce hodnot  $K_d$  v závislosti na poměru  $m/V$  byla nadhodnocená oproti experimentálním datům získaným po 1050 h, avšak byla naopak podhodnocená oproti datům získaným v kratších časových intervalech (na obrázku po 24 h). To souvisí s kinetickým podmíněním desorpce, které může být způsobeno strukturálními změnami materiálu, které ovlivňují velikost sorpčního povrchu či jeho náboje, a v důsledku také složení kapalně fáze, avšak tyto změny nebyly do modelu zahrnuty (kvantifikace rychlostních konstant procesů sorpce a desorpce byla popsána výše).



*Obr. 46 Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterm Sr (data z experimentů trvajících 1050 h) na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  v SGW2 pro tři poměry  $m/V$  a predikce iontově-výměnného modelu (vlevo). Závislost hodnot  $K_d$  získaných ze sorpčních experimentů se Sr na bentonitu BaM při koncentraci  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  v SGW2 na poměru  $m/V$  po 24 h a 1050 h a predikce iontově-výměnného modelu (vpravo).*

#### 4.1.2 Difúze stroncia

V této kapitole jsou shrnuty experimentálně získané výsledky difúzních experimentů Sr na bentonitu BaM a jeho homoionních formách v příslušných elektrolytech a dále na bentonitu BaM v syntetické granitické vodě SGW2. Byly provedeny sady TD a aPS experimentů, které byly vyhodnoceny vhodnými metodami zohledňujícími jejich počáteční a okrajové podmínky. Interpretace a diskuse získaných výsledků bude součástí kapitoly 5.1.2. Získané výsledky mohou sloužit jednak pro prohloubení pochopení mechanismů reaktivního transportu, jednak jako rozšíření charakterizace materiálů pro budoucí využití v rámci hodnocení bezpečnosti HÚ a jako vstupní data do transportních modelů.

##### 4.1.2.1 Ověření difúzních parametrů filtrů a referenční difuzivity $\text{Sr}^{2+}$

Experimentálně byla ověřena difuzivita Sr ve dvou zde používaných elektrolytech za použití speciální cely sestávající ze dvou spojených filtračních membrán. Z tohoto stanovení vyplynula

průměrná hodnota difúzního koeficientu Sr ve volném roztoku stanovená metodou *time-lag*  $D_w = (1,61 \pm 0,20) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (viz **Tab. 20**) a víceparametrickou optimalizací v modulu *DifNelin2*  $D_w = (2,00 \pm 0,53) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (viz **Tab. 21**). Za hodnotu  $D_w$  pro  $1/2\text{Sr}^{2+}$  je možné v literatuře nalézt:  $7,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ((Hedin 2006; Lide 2005); )  $7,8 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Eriksen a Jansson 1996);  $7,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Choi a Oscarson 1996). Výsledky získané v této práci pro  $\text{Sr}^{2+}$  se však blíží jejímu dvojnásobku. Proto byla pro vyhodnocování výsledků difúzních experimentů nadále používána hodnota  $1,582 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Hodnota  $D_w$  by se dle tvrzení Choie a Oscarsoona (1996) neměla významně měnit v závislosti na použitém elektrolytu, což lze usuzovat i na základě výsledků získaných v této práci.

*Tab. 20 Výsledky stanovení referenční difuzivity  $D_w$  Sr metodou time-lag ve dvou elektrolytech.*

		$D_w \times 10^9$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
Doba trvání experimentu		2 dny	18 dní	35 dní
Elektrolyt				
	CaCl <sub>2</sub>	1,88	1,34	1,37
	NaCl	1,88	1,70	1,50

*Tab. 21 Výsledky optimalizace referenční difuzivity  $D_w$  Sr ve dvou elektrolytech.*

		$D_w \times 10^9$ [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]		
Doba trvání experimentu		2 dny	18 dní	35 dní
Elektrolyt				
	CaCl <sub>2</sub>	0,48	1,58	2,04
	NaCl	2,97	2,86	2,04

Pro nezávislé stanovení parametrů filtrů bylo použito stejného experimentálního postupu jako v předchozím odstavci. Pro vyhodnocení byla použita metoda víceparametrické optimalizace Boxovou metodou realizovanou v prostředí GoldSim (viz kap. 3.5.3). Výsledky jsou shrnuty v **Tab. 22** a **Tab. 23**. Protože v případě obou parametrů, stejně jako v případě ověření referenční difuzivity, s délkou trvání experimentu klesal rozptyl výsledků mezi oběma elektrolyty, byla pro účely vyhodnocování difúzních experimentů vybrána průměrná hodnota výsledků ze dvou déle trvajících experimentů, výsledkem byla tedy porozita filtrů  $\varepsilon_f = 0,35 \pm 0,07$  a geometrický faktor filtru  $G_f = 0,07 \pm 0,02$  ( $D_{e,f} = (3,8 \pm 1,1) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Tab. 22 Výsledky optimalizace porozity filtru  $\varepsilon_f$  Sr ve dvou elektrolytech.

		$\varepsilon_f$ [-]		
Doba trvání experimentu		2 dny	18 dní	35 dní
Elektrolyt				
	CaCl <sub>2</sub>	0,42	0,3	0,43
	NaCl	0,05	0,26	0,39

Tab. 23 Výsledky optimalizace geometrického faktoru filtru  $G_f$  Sr ve dvou elektrolytech.

		$G_f$ [-]		
Doba trvání experimentu		2 dny	18 dní	35 dní
Elektrolyt				
	CaCl <sub>2</sub>	0,27	0,1	0,05
	NaCl	0,04	0,07	0,06

#### 4.1.2.2 Difúze stroncia přes bentonit BaM a jeho homoionní formy v jednoduchých elektrolytech

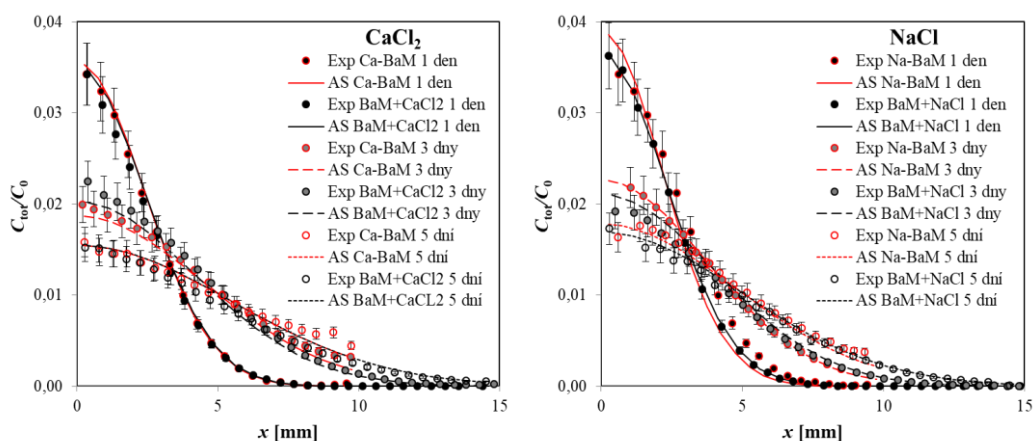
##### Difúzní experimenty stroncia vedené metodou asymetrického plošného zdroje

V rámci bakalářské práce Karola Kočana (Kočan 2018) a v návaznosti na projekt „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“ (Červinka et al. 2018, Hofmanová et al. 2019) byly provedeny difúzní experimenty se Sr na bentonitu BaM a jeho homoionních formách, Ca-BaM a Na-BaM sycených elektrolyty 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> NaCl metodou asymetrického plošného zdroje (SPS) (viz kap. 3.4.1). Výsledky získané na homoionních formách bentonitu BaM byly publikovány v článku (Baborová et al. 2021). Přestože fakticky byly aPS experimenty prováděny až v návaznosti na TD experimenty, budou v této práci jejich výsledky uvedeny na prvním místě, protože se jedná o jednodušší experimentální metodu s jednodušší metodou vyhodnocení. Tato metoda eliminuje vliv oddělovacích filtrů a výsledkem je pouze jediná křivka koncentračního profilu v bločku kompaktovaného bentonitu po skončení experimentu.

Nejprve byla testována metodika asymetrického plošného zdroje s pipetovaným objemem roztoku Sr (75  $\mu$ l) přímo na plochu vzorku nebo na filtrační papírek přiložený na vzorek na experimentech s bentonitem BaM lisovaným na 1300 kg·m<sup>-3</sup> v obou pracovních elektrolytech, které trvaly 1 den. Tyto úvodní experimenty ukázaly zhruba 2× vyšší hodnoty  $D_a$  u experimentů bez filtračního papírku. Může se jednat o vliv gravitačního transportu kapaliny se stopovačem do pórů na počátku vrstvy bentonitu při kapání přímo na její povrch. Mohlo by jít také naopak

o snížení hodnoty  $D_a$  u druhého postupu vlivem sorpce stopovače na filtrační papírek. Po skončení difúzního experimentu s kompaktovaným bentonitem, který z papírku Sr efektivně odebírá, však byla na filtrech měřena aktivita srovnatelná s pozadím, tedy záchyt Sr na papírku byl nulový. Proto byl pro další aPS experimenty vybrán postup s filtračním papírkem, vzhledem k tomu, že filtrační papírek lépe splňuje podmínku plošného zdroje.

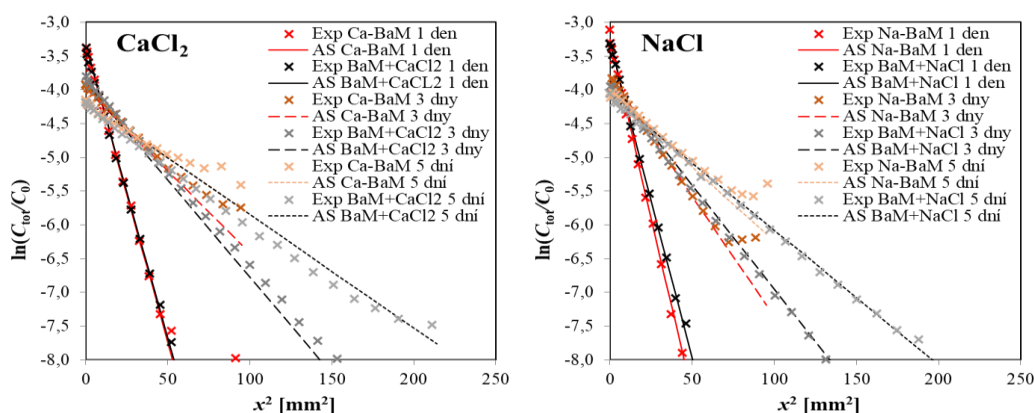
Doba trvání vlastních aPS experimentů byla 1 den, 3 dny a 5 dní s cílem zpřesnění získané hodnoty  $D_a$  a zjištění případného kinetického efektu. Objemová hmotnost bentonitu byla  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na **Obr. 47** jsou zobrazena získaná data na přírodním bentonitu BaM a jeho homoionních formách sycených příslušnými elektrolyty jako závislost celkové relativní koncentrace Sr  $C_{\text{tot}}/C_0$  na délkové souřadnici  $x$  a na **Obr. 48** jsou zobrazena získaná data jako závislost přirozeného logaritmu relativní koncentrace stopovače  $\ln(C_{\text{tot}}/C_0)$  na druhé mocnině délkové souřadnice  $x^2$  a jejich proložení linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS) (3.8). Z obrázků je patrné, že některé déle trvající experimenty nesplnily podmínku polo-nekonečné vrstvy (viz kap. 2.2.5.1), proto bylo využito řešení, které umožňuje proložit pouze počáteční lineární část transformovaného koncentračního profilu. Odchyly v oblasti nízkých koncentrací nejsou pro nalezenou hodnotu difúzního koeficientu  $D_a$  významné, jak bylo ukázáno v kap. 3.5.2.



**Obr. 47** Experimentální data difúzních experimentů Sr přes bentonity BaM, Ca-BaM a Na-BaM lisované na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycené  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (vpravo) vedených metodou plošného zdroje proložená modelem založeným na analytickém řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS).

Fitované hodnoty  $D_a(\text{slope})$  (3.9),  $D_a(\text{intercept})$  (3.10), které shrnuje **Tab. 24**, se od sebe významně neodlišovaly, jako výsledná hodnota  $D_a$  tedy byl zvolen průměr z výsledků obou těchto metod. Získané hodnoty se pohybují v rozsahu obvykle uváděných hodnot  $D_a$  pro srovnatelné systémy v řádu  $10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (např. (Kasar et al., 2016; Kim et al., 1993a)). Z **Tab.**

24 dále vyplývá, že nebyly stanoveny významně odlišné  $D_a$  koeficienty u experimentů vedených po různě dlouhou dobu, z čehož lze usuzovat, že kinetický efekt se při difúzi Sr v prostředí jednoduchých elektrolytů neprojevuje.



Obr. 48 Experimentální data difúzních experimentů Sr přes bentonity BaM, Ca-BaM a Na-BaM lisované na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycené  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (vpravo) vedených metodou plošného zdroje proložená linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS).

Z Obr. 47 a Obr. 48 je dále patrné, že koncentrační profily Sr v kompaktovaném bentonitu syceném vápenatým elektrolytem jsou méně strmé než profily v bentonitu syceném sodným elektrolytem, což ukazuje na rychlejší transport Sr, který se odráží i v hodnotě zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ , která byla v Ca-BaMu o 34 % vyšší než v Na-BaMu a v přírodním BaMu syceném vápenatým elektrolytem o 11 % vyšší než v přírodním BaMu syceném sodným elektrolytem. Přitom teoreticky, pokud by hodnoty  $D_a$  byly odvozovány na základě výsledků nezávislých experimentů (hodnota  $K_d$  extrapolovaná ze sorpčních experimentů a hodnota  $G$  extrapolovaná z nezávislých difúzních experimentů s HTO a I na danou objemovou hmotnost<sup>6</sup>) by hodnota  $D_a$  Ca-BaMu měla být téměř  $7\times$  vyšší než hodnota Na-BaMu a naopak hodnota  $D_a$  přírodního BaMu syceného vápenatým elektrolytem by, vzhledem k závislosti hodnoty  $K_d$  na poměru  $m/V$ , měla být zhruba o 10 % nižší. Hodnoty takto teoreticky vypočítaných zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  shrnuje Tab. 25. Tento nesoulad ukazuje na nevhodnost prostého převzetí hodnoty distribučního koeficientu ze vsádkového sorpčního experimentu a hodnoty geometrického faktoru HTO pro účely odhadu zdánlivých difúzních koeficientů v kompaktovaném bentonitu.

<sup>6</sup> Pro výpočet teoretické hodnoty  $D_a$  ve vápenatém prostředí byla použita hodnota  $G(\text{HTO})$  dle kap. 3.1.7 přepočtená na danou objemovou hmotnost a pro sodné prostředí byla použita nižší hodnota  $G$  v souladu s výsledky difúze I (Červinka et al. 2015) a se získanými poznatky o vyšším bobtnacím tlaku a nižší hydraulické vodivosti sodného bentonitu



Tab. 24 Hodnoty  $D_a$  nalezené pro jednotlivé aPS experimenty Sr přes kompaktované bentonity BaM, Ca-BaM a Na-BaM sycené příslušnými elektrolyty vyhodnocené metodou AS.

Elektrolyt	Materiál	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$t$ [dny]	$D_a(\text{slope}) \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_a(\text{intercept}) \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1392	1	3,29 ± 0,01	3,51 ± 0,03
		1356	3	3,95 ± 0,05	3,64 ± 0,03
		1367	5	3,47 ± 0,11	3,66 ± 0,07
	BaM	1379	1	3,35 ± 0,04	3,79 ± 0,08
		1352	3	3,35 ± 0,09	2,94 ± 0,05
		1396	5	3,44 ± 0,05	4,28 ± 0,22
NaCl	Na-BaM	1420	1	2,75 ± 0,03	2,91 ± 0,10
		1411	3	2,70 ± 0,02	2,73 ± 0,03
		1387	5	2,61 ± 0,04	2,42 ± 0,02
	BaM	1453	1	3,12 ± 0,03	3,18 ± 0,06
		1381	3	3,12 ± 0,07	3,60 ± 0,05
		1378	5	3,89 ± 0,03	3,13 ± 0,07

Tab. 25 Teoretické hodnoty  $D_a$  vypočtené ze standardního fickovského difúzního modelu na základě výsledků nezávislých experimentů ( $K_d$  ze sorpčních experimentů a  $G$  z difúzních experimentů s HTO) pro aPS experimenty se Sr.

Elektrolyt	Materiál	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1372 ± 15	0,51 ± 0,01	0,22 ± 0,03	7,9 ± 1,0	1,56 ± 0,02
	BaM	1376 ± 18	0,53 ± 0,02	0,22 ± 0,03	8,9 ± 1,0	1,44 ± 0,07
NaCl	Na-BaM	1406 ± 14	0,51 ± 0,03	0,17 ± 0,02	42,0 ± 0,8	0,23 ± 0,01
	BaM	1404 ± 35	0,54 ± 0,01	0,17 ± 0,02	6,0 ± 0,8	1,61 ± 0,06

Ze své podstaty tento typ experimentu vyhodnocený modelem s jediným fitovaným parametrem, tj. zdánlivým difúzním koeficientem  $D_a$ , neposkytuje přímou informaci o hodnotách parametrů, jakými jsou  $K_d$  a  $G$ , a tedy ani o hodnotě efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ . Odhad parametrů ( $K_d$ ,  $G$ ) potřebných pro odhad hodnoty  $D_e$  (při fixované hodnotě referenčního difúzního koeficientu ve volné vodě  $D_w$  a porozity  $\varepsilon$ ) je ovšem problematický, protože ke stejné hodnotě  $D_a$  mohou vést jejich různé kombinace Porozita kompaktovaného bentonitu byla při použití obou elektrolytů obdobná (viz **Tab. 26**).

Pokud použijeme odhad hodnoty  $K_d$  ze vsádkových sorpčních experimentů (viz kap. 4.1.1.1) v rovnici (2.23) pro odhad hodnoty geometrického faktoru  $G$ , získáme výsledek, který není fyzikálně opodstatněný, protože hodnota  $G(\text{Sr})$  je ve všech případech vyšší než nezávisle získaná hodnota  $G(\text{HTO})$ , viz **Tab. 26**. Pokud naopak použijeme tuto hodnotu  $G(\text{HTO})$ , která

je pro objemovou hmotnost  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ve vápenatém prostředí rovná  $0,22 \pm 0,03$  a v sodném prostředí  $0,17 \pm 0,02$ , pro odhad hodnoty  $K_d$  v kompaktovaném bentonitu, dospějeme k hodnotám nižším, než byla predikce ze vsádkových sorpčních experimentů při zohlednění závislosti hodnoty  $K_d$  na poměru  $m/V$  (srov. **Tab. 25** a **Tab. 26**). Pokud bychom použili hodnotu  $G(\text{HTO})$  zhruba o jeden řád nižší, která je uvedena v Závěrečné zprávě za projekt Transport 3 (Hofmanová et al. 2019) pro homoionní jíly (viz kap. 3.1.7), dospěli bychom k hodnotám  $K_d$  blízcím se nule. Pro výpočty těchto parametrů byla použita hodnota referenční difuzivity Sr  $D_w = 1,582 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (Lide 2005).

V každém případě, z těchto experimentů vyplývají nesoulady mezi jejich výsledky a výsledky nezávislých experimentů, které by měly doplňovat informace o dílčích difúzních a sorpčních parametrech studovaných specií. Přitom obě výše zmiňované varianty odhadu dílčích difúzních a sorpčních parametrů, které vedou k těmto nesouladům, jsou v literatuře hojně popsány. Často byly zjištěny nižší hodnoty  $K_d$  kationtů vyplývající z vyhodnocení difúzních experimentů přes kompaktovaný materiál, než byly hodnoty očekávané na základě sorpčních experimentů provedených na volném materiálu (García-Gutiérrez et al. 2011; Lee et al. 1996). Vysoké hodnoty  $G$  kationtů, které se obvykle projevují jako vysoké hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ , tj.  $D_e(\text{kat}) \geq D_e(\text{HTO})$ , jsou také často uváděny (např. (Altmann et al. 2012; Glaus et al. 2015, 2007; Lee et al. 1996; Melkior et al. 2009; Savoye et al. 2015; Tachi et al. 2011; Tachi a Yotsuji 2014)) a jsou často formálně vysvětlovány efektem povrchové difúze (Lee et al. 1996; Savoye et al. 2015) nebo efektem urychlení transportu v EDL (Altmann et al. 2012; Eriksen a Jansson 1996; Glaus et al. 2015, 2007; Kim et al. 1993; Tachi et al. 2011; Tachi a Yotsuji 2014). Obě výše zmíněné varianty odhadu dílčích difúzních a sorpčních parametrů v rámci standardního fickovského transportního modelu (2.23) vedou k fyzikálně neopodstatněným výsledkům, což ukazuje na nevhodnost či nedostatečnost použitého transportního modelu pro vyhodnocení difúzních experimentů Sr přes kompaktovaný bentonit. Možnosti odhadu hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  na základě difúzních experimentů s plošným zdrojem a jejich diskuse budou rozvedeny v kap. 5.1.2.

Tab. 26 Průměrné experimentální ( $\rho_a$ ,  $\varepsilon$ ,  $D_a$ ) a z nich vypočtené ( $G$ ,  $K_d$ ) hodnoty difúzních parametrů Sr na bentonitech BaM, Ca-BaM a Na-BaM sycených příslušnými elektrolyty.

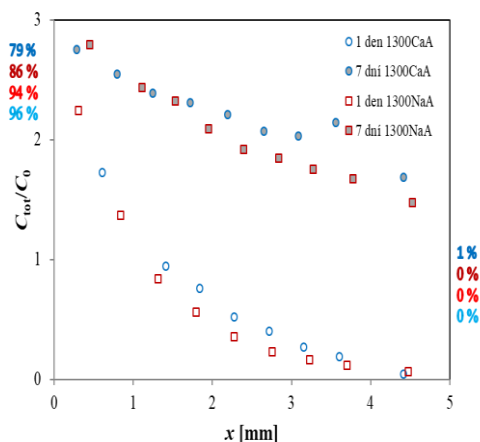
Elektrolyt	Materiál	změřeno			odhad	
		$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1372 ± 15	0,51 ± 0,01	3,6 ± 0,3	0,50 ± 0,03 pro $K_d = 7,9 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	3,2 ± 0,2 pro $G = 0,22$
	BaM	1376 ± 18	0,53 ± 0,02	3,5 ± 0,5	0,52 ± 0,04 pro $K_d = 8,9 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	3,4 ± 0,5 pro $G = 0,22$
NaCl	Na-BaM	1406 ± 14	0,51 ± 0,03	2,7 ± 0,2	1,98 ± 0,13 pro $K_d = 42,0 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	3,3 ± 0,3 pro $G = 0,17$
	BaM	1404 ± 35	0,54 ± 0,01	3,2 ± 0,2	0,32 ± 0,02 pro $K_d = 6,0 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,8 ± 0,1 pro $G = 0,17$

Pro vyhodnocení tohoto typu experimentů byl použit také optimalizační program v modelu difúzního experimentu *DifNelin2* v GoldSimu, který poskytl hodnoty zvolených optimalizovaných difúzních a sorpčních parametrů, z nichž byly doloženy velmi podobné hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$ , jaké poskytla aplikace linearizované formy analytického řešení (AS). Vzhledem k výše popsaným nesouladům mezi výsledky difúzních experimentů s plošným zdrojem a dalších nezávislých experimentů byly aPS experimenty vyhodnoceny také modelem DTM. Bylo dosaženo stejného nebo lepšího proložení modelové křivky experimentálními daty než při použití metody AS. Na základě získaných parametrů byly poté získány hodnoty zdánlivých a efektivních difúzních koeficientů aplikací metody *time-lag* v numerickém experimentu, jak bylo popsáno v kap. 3.5.3.3. Tímto způsobem byly pro výše popsané aPS experimenty získány hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$ , které byly nižší než ty získané metodou AS a byly lépe v souladu s hodnotami sorpčních a difúzních koeficientů získanými z nezávislých experimentů. Výsledky modelů *DifNelin2* a DTM zde nejsou uvedeny, protože více-parametrické fitování na jedinou experimentální křivku je pouze orientační a nemůže být považováno za spolehlivé, přestože poskytlo konzistentní výsledky.

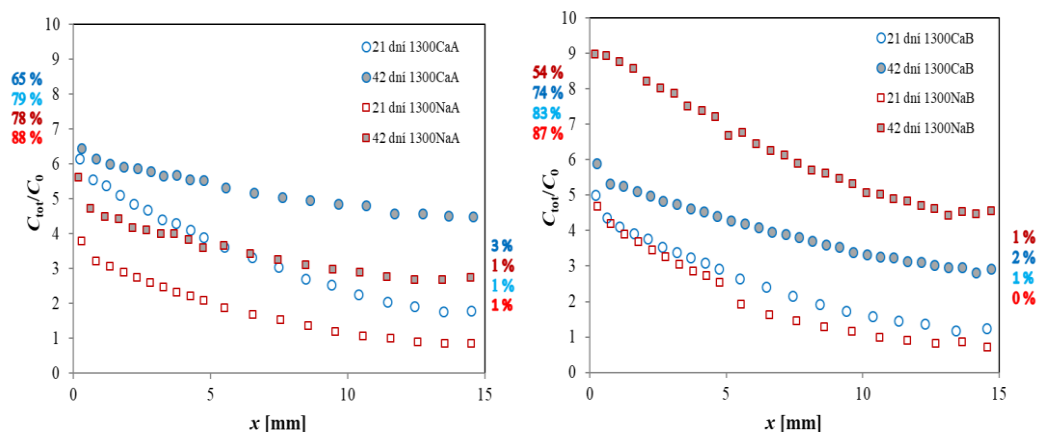
#### Difúzní experimenty stroncia vedené průnikovou metodou

Byly provedeny sady průnikových difúzních stroncia přes přírodní bentonit BaM sycený jednoduchými elektrolyty, tj. 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> NaCl za různých podmínek. Byl studován vliv majoritního kationtu v mezivrstvi (konkrétně Ca<sup>2+</sup> vs. Na<sup>+</sup>), počáteční koncentrace Sr ( $C_0 = 10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>), objemové hmotnosti bentonitu ( $\rho_a = 1300$  a  $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ), délky trvání experimentu (1, 7, 21 až 42 dní) a délky difúzní cely (5, 10 či 15 mm). Naměřená data z většiny průnikových difúzních experimentů jsou zobrazena na **Obr. 49**, **Obr. 50**, **Obr. 51** a **Obr. 52**. Zobrazeny jsou tvary profilů celkové relativní koncentrace Sr  $C_{\text{tot}}/C_0$  po

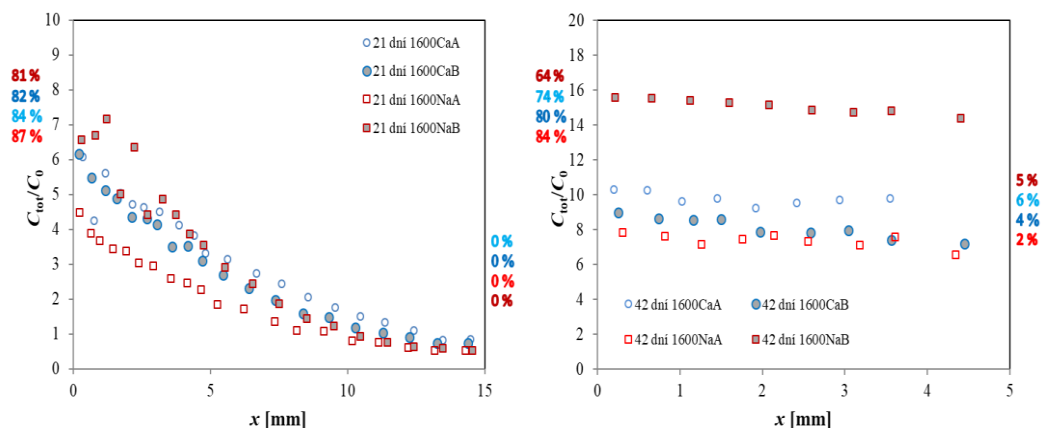
skončení experimentu a stav koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru je uveden v procentech počáteční koncentrace na okrajích vrstvy.



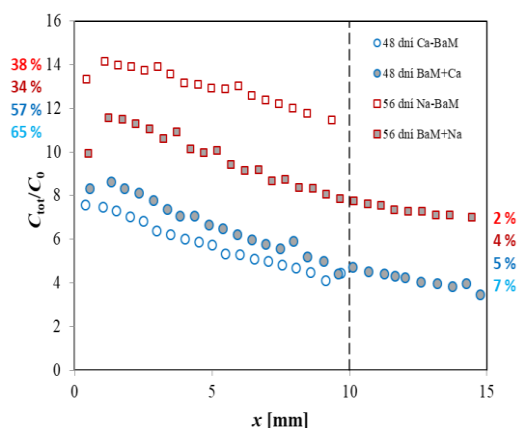
Obr. 49 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ve vrstvě bentonitu BaM lisovaného na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceného  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (červeně) po 1 dni a 7 dnech trvání experimentu v difúzní cele o délce  $l = 5 \text{ mm}$ . Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.



Obr. 50 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (A) a  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (B) ve vrstvě bentonitu BaM lisovaného na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceného  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (červeně) po 21 a 42 dnech trvání experimentu v difúzní cele o délce  $l = 15 \text{ mm}$ . Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.



Obr. 51 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (A) a  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (B) ve vrstvě bentonitu BaM lisovaného na  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceného  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (červeně) po 21 a 42 dnech trvání experimentu v difúzní cele o délce  $l = 15 \text{ mm}$  (vlevo), respektive  $5 \text{ mm}$  (vpravo). Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.



Obr. 52 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ve vrstvě bentonitů BaM, Ca-BaM a Na-BaM lisovaných na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycených elektrolyty  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (červeně) po 48, respektive 56 dnech trvání experimentu v difúzní cele o délce  $l = 10 \text{ mm}$ , respektive  $15 \text{ mm}$ . Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.

Na základě rešerše (zejména kap. 2.2.4) a na základě výsledků sorpčních experimentů (kap. 4.1.1.1) byl očekáván rozdílný transport Sr v závislosti na dominantním majoritním kationtu. Z Obr. 49 – Obr. 52 jsou patrné následující rozdíly. Na přírodním bentonitu BaM syceném sodným elektrolytem byly koncentrační profily Sr níže položené a zároveň změny koncentrací v obou rezervoárech menší než ve vápenatém prostředí. Níže položené koncentrační profily v sodném prostředí ukazují na nižší hodnotu  $K_d$  Sr, která není překvapivá s přihlédnutím k závislosti  $K_d$  získaného ze sorpčních experimentů (kap. 4.1.1.1) na poměru fází  $m/V$ .

V případě homoionního jílu (**Obr. 52**) a také v případě experimentů s nižší koncentrací Sr (experimenty B na **Obr. 50** a **Obr. 51**) však byly koncentrační profily Sr v sodném prostředí umístěny výše než ve vápenatém prostředí, což ukazuje na vyšší hodnotu  $K_d$ . Ze sorpčních experimentů (kap. 4.1.1.1) vyplývá pro objemovou hmotnost  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  čtyřikrát vyšší hodnota  $K_d$  Sr na Na-BaMu než hodnota na Ca-BaMu i na přírodním BaMu syceném  $\text{CaCl}_2$ , ale také i než na přírodním BaMu syceném  $\text{NaCl}$ , což je dáno pozorovanou závislostí  $K_d$  na  $m/V$ , viz. **Tab. 14**. Ukázalo se tedy, že zatímco chování přírodního bentonitu BaM syceného vápenatým elektrolytem a vápenatého homoionního jílu je obdobné, v případě přírodního bentonitu syceného sodným elektrolytem je transportní chování odlišné od sodného homoionního jílu, což je v souladu s očekáváním na základě sorpčních experimentů. To ukazuje na význam stupně saturace kompaktovaného bentonitu pozadřovým elektrolytem, zejména v případě přeměny do sodné formy (sycení sodným elektrolytem).

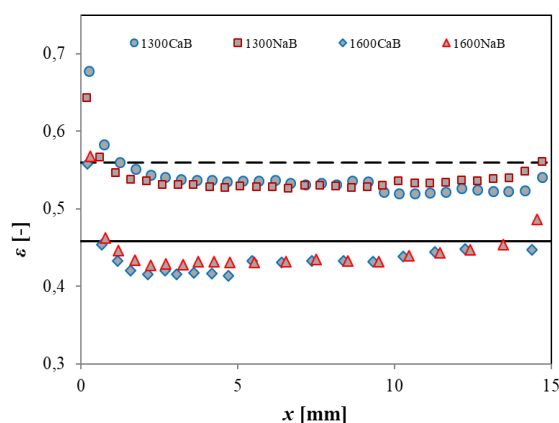
Rozdíl v rychlosti poklesu koncentrace Sr ve zdrojovém rezervoáru, a naopak nárůstu koncentrace v cílovém rezervoáru, která je v prostředí sodného elektrolytu pomalejší, než v prostředí vápenatého elektrolytu, může být způsobeno vyšším difúzním odporem, který je pravděpodobně spojen s vyšším bobtnacím tlakem sodného bentonitu, který v uzavřeném prostředí difúzní cely může vést k omezování či uzavírání pórů (Pusch 2006). To by se mělo projevit v nižší hodnotě geometrického faktoru  $G$  zjištěného v sodném prostředí.

Dále bylo očekáváno, že transport Sr bude ovlivněn objemovou hmotností bentonitu. Ze srovnání **Obr. 50** a **Obr. 51** je patrné, že při vyšší objemové hmotnosti byl transport Sr ve vrstvě pomalejší, protože koncentrační profily měly šikmější tvar a v celách o délce 15 mm nedošlo k prakticky žádnému průniku stopovače do cílového rezervoáru, zatímco při nižší objemové hmotnosti byl stopovač v cílovém rezervoáru naměřen. To je dáno jednak vyšším množstvím sorbentu přítomného v difúzní cele o vyšší objemové hmotnosti, které stopovač efektivněji zadrží, a jednak nižší porozitou a geometrickým faktorem (vyšší tortuozitou). Očekávaný pokles  $K_d$  s rostoucím poměrem  $m/V$  se při kvalitativním ani kvantitativním vyhodnocení difúzních experimentů neprojevil.

Některé odlišné výsledky získané při různé počáteční koncentraci Sr, zejména v případě sodného elektrolytu, mohou být přisouzeny mírně vypuklému tvaru sorpční izotermy Sr, který se neprojevil v reálných sorpčních experimentech, ale do jisté míry je patrný na **Obr. 41** při použití iontově-výměnného sorpčního modelu v programu PhreeqC, i když se zde jednalo o

sorpci na Na-BaM. Z toho by vyplývala nižší hodnota  $K_d$  Sr při jeho vyšší celkové koncentraci, a naopak vyšší hodnota při nízké koncentraci.

V rámci profilové analýzy po ukončení difúzního experimentu byl stanoven obsah vody, respektive porozita dostupná pro vodu  $\varepsilon_{H_2O}$  (3.6) v jednotlivých plátkách. Z **Obr. 53** je patrné, že skutečný profil porozity ve vrstvě bentonitu není zcela homogenní a průměrná porozita dostupná pro vodu  $\varepsilon_{H_2O}$  (3.6) je nižší, než celková porozita  $\varepsilon_{tot}$  vypočtená z nalisované suché hmotnosti bentonitu (2.17). U průnikových experimentů prezentovaných výše se rozdíl pohyboval okolo 5 %. Nižší změřená hodnota  $\varepsilon_{H_2O}$ , než  $\varepsilon_{tot}$ , může být dána jednak nedostatečným vysušením plátek, jednak ztrátami materiálu během řezání a případně nepřístupností některých pórů kompaktovaného bentonitu pro vodu. Tvarová nehomogenita vzorku bentonitu je dána více faktory, zejména jednosměrným lisováním bentonitu hydraulickým lisem, dále vakuovým sycením (nehomogenita se značně snižuje při dostatečně dlouhé době saturace z obou stran) a dále také rychlostí řezání vzorku po ukončení experimentu a volbou velikosti plátek.



*Obr. 53 Profily porozity dostupné pro vodu  $\varepsilon_{H_2O}$  ve vybraných difúzních celách po ukončení difúzního experimentu. Čáry značí hodnotu celkové porozity  $\varepsilon_{tot}$  pro objemovou hmotnost bentonitu BaM  $\rho_d = 1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (přerušovaná čára), respektive  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (plná čára).*

Na **Obr. 53** je dobře patrný vliv přítomnosti filtrů na okrajích vrstvy kompaktovaného bentonitu, který během saturace a difúzního experimentu bobtná a tlačí na filtry, čímž dochází ke zvýšení porozity a snížení objemové hmotnosti na okrajích difúzní cely. To, mimo jiné, vede ke snížení množství sorbujiícího se stopovače v okrajových částech koncentračního profilu (patrné např. na **Obr. 52**), proto byly tyto okrajové body obvykle vyloučeny z dalšího vyhodnocení difúzních experimentů. Z analýzy porozity touto metodou nebyl zjištěn žádný vliv majoritního kationtu v mezivrstvě na porozitu.

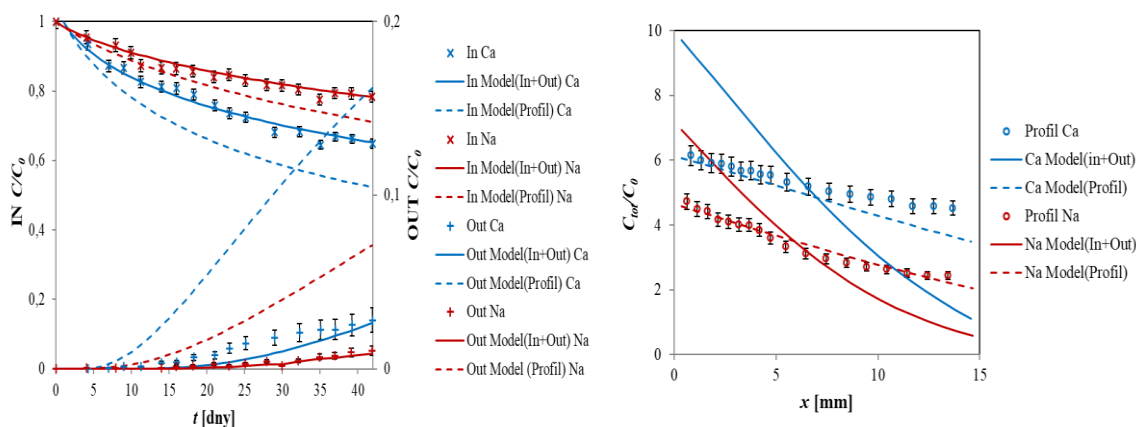
U žádného z provedených průnikových difúzních experimentů nebylo dosaženo ustáleného stavu, jak bylo možno ověřit posouzením toků dovnitř a ven z vrstvy. V ustáleném stavu jsou tyto toky vyrovnané, k čemuž u žádného difúzního experimentu nedošlo. Pro první vyhodnocení těchto experimentů byl využit difúzní modul *DifNelin2* (kap. 3.5.3.1) s implementovanou multiparametrickou optimalizační metodou (kap. 3.5.3.2) v prostředí GoldSim. Pro vyhodnocení difúzních parametrů byly fixovány známé geometrické parametry konkrétní difúzní cely, byla použita hodnota celkové porozity  $\varepsilon_{\text{tot}}$  spočtené ze specifické hmotnosti bentonitu  $\rho_s$  BaM rovná  $2930 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (kap. 3.1.6) a skutečné objemové hmotnosti bentonitu  $\rho_d$  navážené do konkrétní cely, dle rovnice (2.17). Byla určena délka filtrů  $l_f = 0,8$  mm, průměr filtrů  $d_f = 30$  mm, hustota filtrů  $\rho_f = 3000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a difúzní parametry filtrů  $\varepsilon_f = 0,35$  a  $G_f = 0,07$  (viz kap. 4.1.2.1). Hodnota referenční difuzivity byla  $D_w(\text{Sr}) = 1,582\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (viz kap. 4.1.2.1). V modulu *DifNelin2* byly optimalizovány parametry  $K_d$  a  $G$  s počátečními odhady zvolenými dle výsledků nezávislých experimentů ( $K_d$  extrapolované na základě výsledků sorpčních experimentů pro dané prostředí (kap. 4.1.1.1 a 4.1.1.2) a  $G$  na základě výsledků difúzních experimentů s HTO (kap. 3.1.7)), případně také  $\varepsilon_f$  a  $G_f$ . Na základě výsledků fitování pak byly spočteny koeficienty  $D_e$  a  $D_a$  podle rovnic (2.15) a (2.24). Při fitování byly voleny různé váhy vložené na jednotlivé datové soubory, zejména dle dosaženého průniku stopovače do cílového rezervoáru. Jak ukazuje příklad na **Obr. 54**, shoda mezi modelem a experimentálními daty nebyla vždy uspokojivá. Zejména u experimentů, které trvaly delší dobu a kde byl průnik stopovače do cílového rezervoáru pomalý, se nedařilo modelovými křivkami proložit současně experimentální křivky změn koncentrací v rezervoárech a profilu celkové koncentrace ve vrstvě po skončení experimentu.

Na základě pozorovaných nesouladů bylo v rámci ověřování vyhodnocovací metody provedeno množství numerických studií, zejména vlivu difúzních parametrů filtrů na tvar koncentračního profilu, vlivu zvoleného počátečního odhadu a širě prohledávaného intervalu optimalizovaných parametrů, přesnosti optimalizační metody a také vlivu vah přisouzených jednotlivým experimentálním datovým souborům. I když provedený test této procedury by patřil do kapitoly věnované procesním modelům, jsou některé jeho výsledky uvedeny zde, protože jde o konkrétní reálná experimentální data a závěry diskuse mají dopad na další posuzování reálných difúzních experimentů. Z rozsáhlejší studie vlivu vah jednotlivých datových souborů na optimalizované hodnoty difúzních parametrů, konkrétně  $K_d$  a  $G$ , je uveden jednak případ, který je v principu blízký standardnímu postupu vyhodnocování metodou *time-lag*, protože při vyhodnocení dominuje časová změna koncentrace ve výstupním



rezervoáru (tento případ je označen „Rezervoáry“), jednak případ, při němž se vyhodnocení opírá jen o znalost koncentračního profilu ve vrstvě bentonitu pro skončení difúzního experimentu (případ je označen „Profil“):

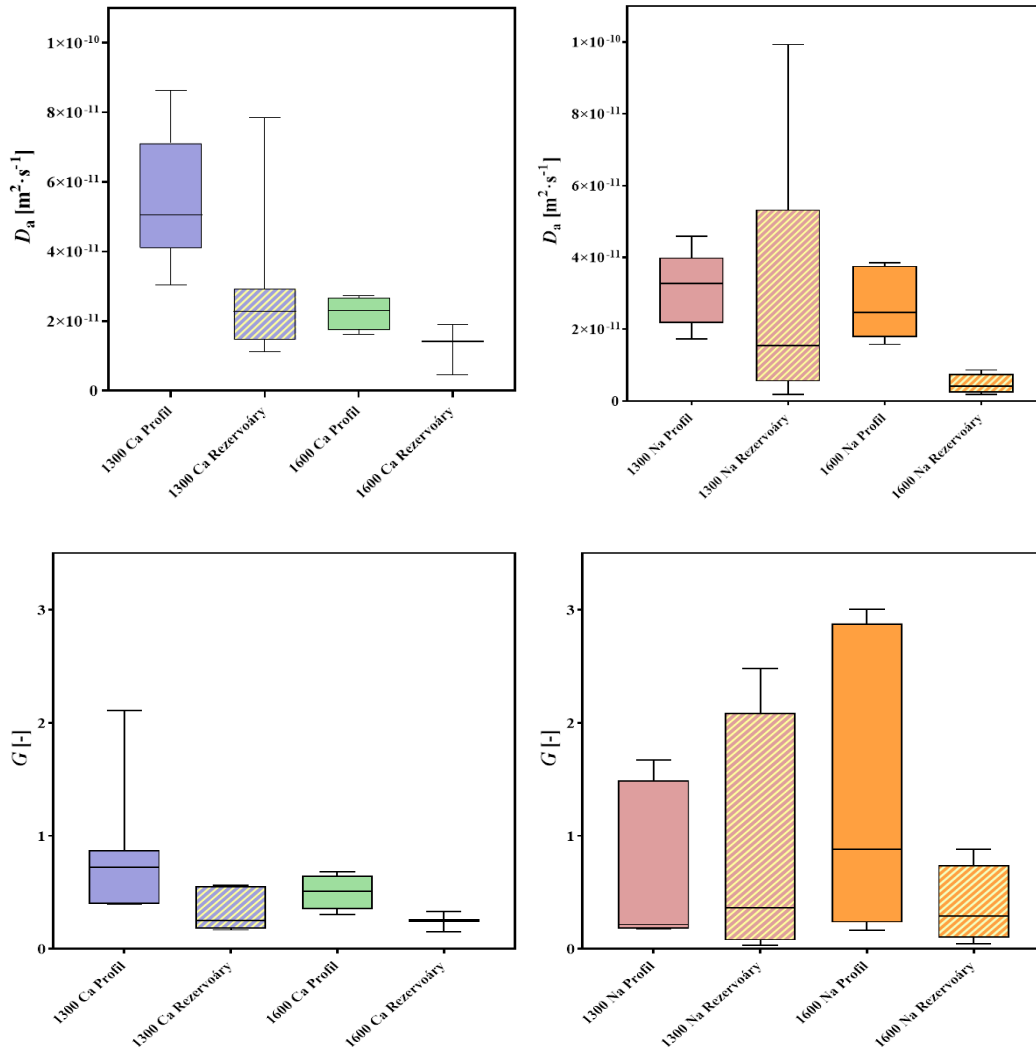
„Rezervoáry“ -  $V_{in}:V_{out}:V_{profil} = 1:10:0$  ; „Profil“ -  $V_{in}:V_{out}:V_{profil} = 0:0:1$ .



*Obr. 54 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM lisovaný na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (červeně) v difúzní cele o délce 15 mm po 42 dnech kontaktu. Data jsou proložena modelovými křivkami, kdy byla zatížena váhami v poměru  $V_{in}:V_{out}:V_{profil} = 1:10:0$  (In+Out, plná čára), respektive  $V_{in}:V_{out}:V_{profil} = 0:0:1$  (Profil, přerušovaná čára).*

Průměrné fitované hodnoty geometrického faktoru  $G$  [-] a vypočtené hodnoty zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ] pro oba tyto případy ze všech průnikových difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM jsou zobrazeny na **Obr. 55**. Hodnoty fitovaných a v důsledku i vypočtených difúzních parametrů vykazovaly značný rozptyl mezi paralelními experimenty, přesto bylo možné zhodnotit některé trendy vztahující se jak k podmínkám experimentů, tak k metodice jejich vyhodnocení. Na **Obr. 55** jsou patrné vyšší hodnoty geometrického faktoru  $G$  stroncia na bentonitu BaM v prostředí sodného elektrolytu než v prostředí vápenatého elektrolytu, v důsledku tedy byly vyšší i hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ . Jde tedy o opačný výsledek, než byl očekáván na základě literární rešerše i kvalitativního zhodnocení experimentálních dat. V literárních zdrojích se obvykle uvádí, že Ca-bentonity vykazují větší difúzní koeficienty pro neutrální a anionické stopovače než Na-bentonity, pro kationické stopovače však může být závislost opačná vzhledem k urychlení jejich transportu v kompaktovaném jílovém materiálu, jak bude podrobněji rozebráno v diskusi (kap. 5.1.2). Závislost geometrického faktoru na objemové hmotnosti byla méně zřetelná, ale přesto lze pozorovat očekávaný pokles hodnot  $G$  při vyšší hodnotě objemové hmotnosti. Téměř všechny hodnoty  $G$  byly vyšší než  $G$  stanovené z difúzních experimentů s HTO ( $G_{HTO} = 0,26$

$\pm 0,04$  pro  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $G_{\text{HTO}} = 0,14 \pm 0,01$  pro  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , viz kap. 3.1.7), což není výsledek, který by měl opodstatnění za předpokladů fickovského popisu difúzního transportu, který probíhá pouze v pórové vodě.

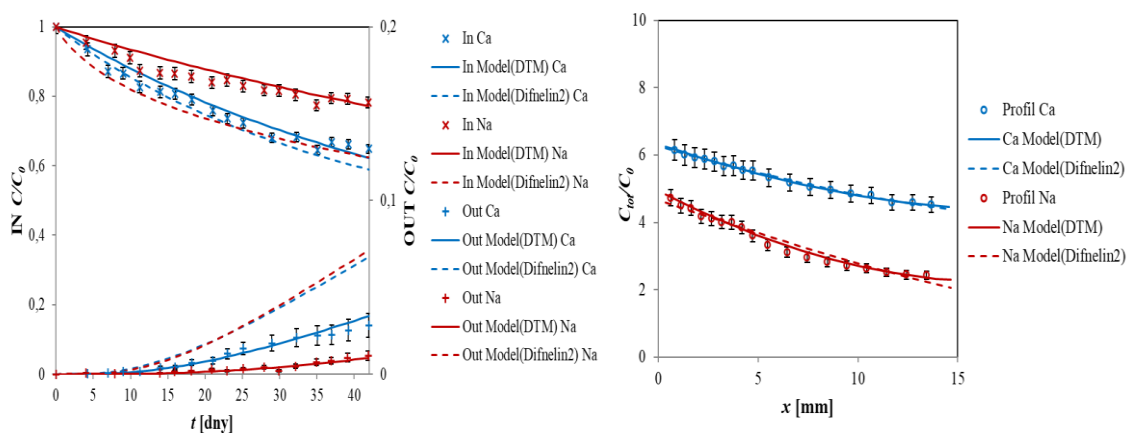


Obr. 55 Srovnání hodnot zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  (nahore) a fitovaných hodnot geometrických faktorů  $G$  (dole) z průnikových difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM lisovaný na  $1300$  a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (vpravo) při dvou metodách vyhodnocení modelem DifNelin2, kdy data byla zatížená váhami v poměru  $V_{\text{in}}:V_{\text{out}}:V_{\text{profil}} = 1:10:0$  (Rezervoáry, přerušované zbarvení), respektive  $V_{\text{in}}:V_{\text{out}}:V_{\text{profil}} = 0:0:1$  (Profil, souvislé zbarvení).

Z výsledků shrnutých na **Obr. 55** je dále patrné, že v případě použití modelu DifNelin2 pro vyhodnocení difúzních dat měla významný vliv na velikost fitovaných hodnot geometrického faktoru  $G$  (a tedy i efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ ) i na velikost zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  volba vah prisouzených dílčím experimentálním datovým souborům. V případě váhy vložené na „Rezervoáry“ byly fitované hodnoty  $G$  i vypočtené hodnoty  $D_a$  ve většině

případů významně nižší než v případě váhy vložené pouze na koncentrační „Profil“. Tyto nesoulady mezi modelem založeným na fickovské difúzi a experimentálními daty ukazují na existenci procesu při transportu kationtů ve vrstvě jílového materiálu, který není v modelu fickovské difúze podchycen.

Z výše uvedených důvodů byly průnikové experimenty vyhodnoceny pomocí modelu DTM (kap. 3.5.3.3) s využitím tří-parametrické optimalizace Boxovou metodou s vahami prisouzenými jednotlivým experimentálním datovým souborům dle jejich relativní významnosti v průnikovém experimentu (především dle koncentrace sledované látky ve výstupním rezervoáru na konci experimentu). Byly hledány hodnoty  $K_d$ ,  $G$  a  $D_s/D_p$ , ostatní parametry zůstávaly zafixovány na hodnotách jako v předchozím případě. Bylo dosaženo výrazně lepšího proložení modelových křivek experimentálními daty, než jak tomu bylo při použití standardního modelu průnikového experimentu založeného pouze na fickovské difúzi (*DifNelin2*), hodnota objektivního kritéria fitu  $WSOS/DF$  se snížila z hodnot větších než doporučená hranice 20 na hodnoty nižší. Příklad výsledků fitování těchto modelů na experimentální difúzní data je na **Obr. 56**.



**Obr. 56** Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM lisovaný na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (červeně) v difúzní cele o délce 15 mm po 42 dnech kontaktu. Data jsou proložena modelovými křivkami původního transportního modelu *DifNelin2* (přerušované čáry) a modelu DTM (plné čáry).

Výsledné průměrné hodnoty fitovaných parametrů a jejich převedení na difúzní koeficienty  $D_a$  a  $D_e$  pomocí metody *time-lag* aplikované na numerický experiment probíhající za ideálních okrajových podmínek vhodných pro vyhodnocení touto metodou (viz kap. 3.5.3.3) jsou uvedeny v **Tab. 27**. Relativní difúzní koeficient suspenze  $D_s/D_p$ , který byl v souboru fitovaných parametrů, byl převeden do absolutní formy difúzního koeficientu  $D_s (= D_p \times D_s/D_p)$ .

Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů stroncia přes kompaktní bentonit BaM modelem DTM vyplývají následující poznatky:

a) Získané hodnoty distribučních koeficientů  $K_d$  byly  $2 - 4 \times$  vyšší, než jak bylo očekáváno na základě odhadu  $K_d$  ze sorpčních experimentů pro kompaktní bentonit (viz kap. 4.1.1.1) i než jak vyplývalo z odhadu  $K_d$  z koncentračního profilu u experimentů blížících se ustálenému stavu a také, než jaké poskytl modul *DifNelin2*. To vyplývá zřejmě z podstaty upraveného modelu, kdy hodnota  $K_d$  je svázána s transportem specie v pevné fázi. Vzhledem k okrajové podmínce Neumannova typu na okrajích difúzní vrstvy platné pro difúzi specie vázané na pevnou fázi (v limitním tvaru, který zakazuje hmotnostní tok přes vymežující okraje), model při fitovací proceduře našel nízké hodnoty  $G$ , kterými dosáhl nízkého toku specie do výstupního rezervoáru, a zároveň vyšší hodnoty  $K_d$  a  $D_s$ , kterými dosáhl vysokého toku specie uvnitř difúzní vrstvy.

b) Získané hodnoty geometrických faktorů byly menší než hodnoty zjištěné pro HTO z průnikových experimentů, avšak byly srovnatelné s hodnotami pro HTO zjištěnými z experimentů s plošným zdrojem (viz kap. 3.1.7).

c) Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  ani hodnoty geometrických faktorů  $G$  nevykazovaly významné rozdíly v závislosti na majoritním kationtu v mezivrstvi.

d) Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů vyplývaly průměrně o 38 % vyšší hodnoty  $D_a$  stroncia na přírodním bentonitu BaM ve vápěném prostředí než v sodném prostředí (viz **Tab. 27** a **Obr. 57**), což ukazuje na odlišné difúzní chování stroncia v závislosti na majoritním kationtu v mezivrstvi jílových minerálů bentonitu v přechodovém stavu. U homoionních jíků významný rozdíl vidět nebyl, jednalo se však o jednotlivé experimenty, s ohledem na malé množství materiálu.

e) Hodnoty  $D_e$  i  $D_a$  byly nižší při vyšší objemové hmotnosti bentonitu, což je očekávaný výsledek vzhledem k jeho nižší porositě i geometrickému faktoru. Očekávaný pokles distribučního koeficientu při vyšší objemové hmotnosti kompaktního bentonitu se však neprojevil.

Tab. 27 Průměrné hodnoty získaných difúzních parametrů Sr z průnikových difúzních experimentů přes kompaktní bentonit sycený jednoduchými elektrolyty získané z vyhodnocení modelem DTM.

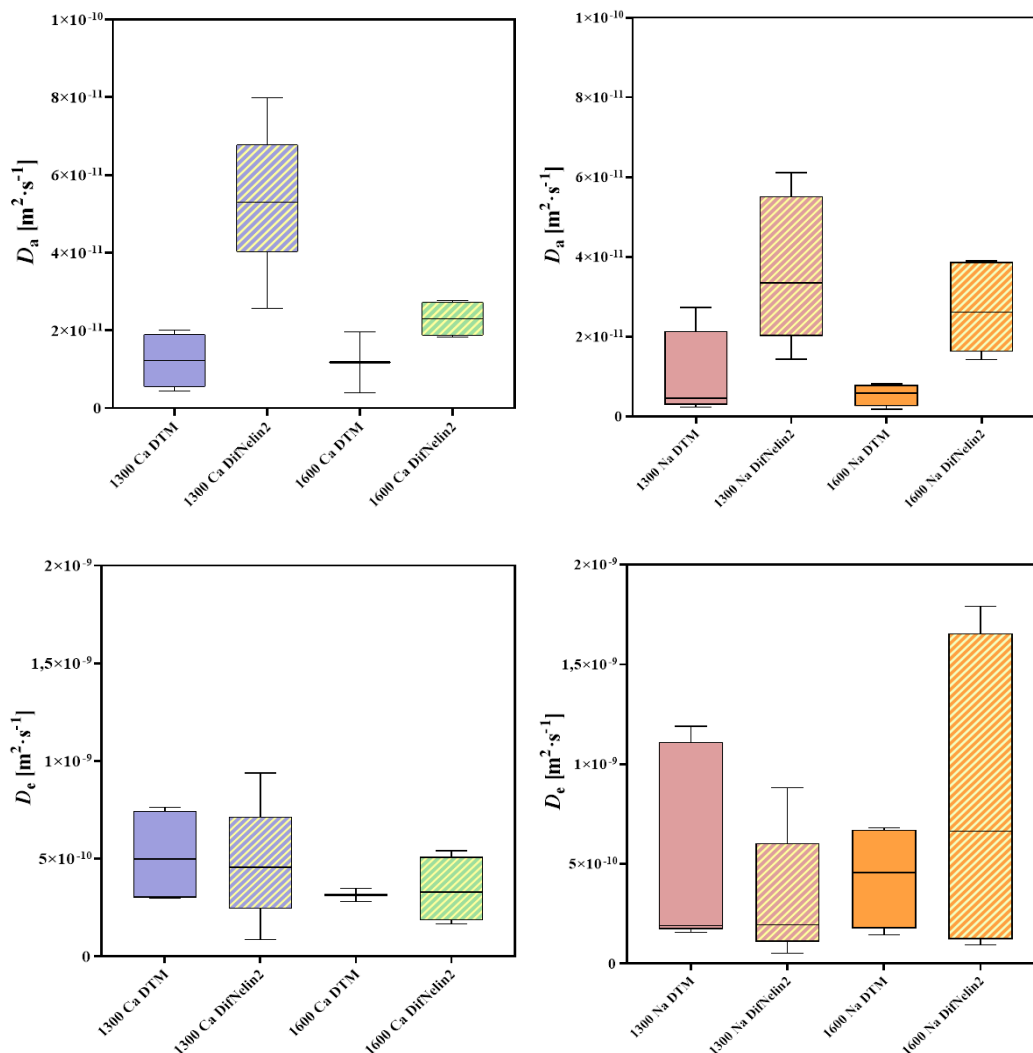
Elektrolyt	Bentonit	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$K_a \cdot 10^3$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	$G$ [-]	$D_s \cdot 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_a \cdot 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_e(\text{tot}) \cdot 10^{10}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
0,033 mol·l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	BaM	1287 ± 4	24,7 ± 6,7	0,05 ± 0,03	5,1 ± 1,6	1,2 ± 0,6	5,1 ± 2,1
	BaM <sup>1</sup>	1400	32,6	0,09	2,4	1,1	6,6
	BaM	1585 ± 5	20,1 ± 10,6	0,08 ± 0,05	2,2 ± 0,1	1,2 ± 0,8	3,1 ± 0,3
	Ca-BaM <sup>1</sup>	1378	15,7	0,02	2	0,7	2,1
0,1 mol·l <sup>-1</sup> NaCl	BaM	1291 ± 2	31,4 ± 9,1	0,08 ± 0,08	3,4 ± 0,5	1,1 ± 1,0	5,5 ± 4,6
	BaM <sup>1</sup>	1380	183,1	0,62	2,6	1,8	39
	BaM	1587 ± 6	40,8 ± 16,4	0,05 ± 0,02	2,5 ± 0,8	0,6 ± 0,2	4,4 ± 2,3
	Na-BaM <sup>1</sup>	1393	166,8	0,26	3	0,8	26

<sup>1</sup>Jediný experiment, metoda vyhodnocení neposkytuje nejistoty.

Porovnání původní a inovované metody vyhodnocení lze shrnout tak, že zatímco hodnoty distribučních koeficientů nalezených modelem DTM byly 2 – 4 × vyšší než hodnoty nalezené modelem *DifNelin2*, nalezené hodnoty geometrických faktorů naopak byly až desetkrát nižší. To se odrazilo také v rozdílných hodnotách zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$ , které v modelu DTM byly několikanásobně nižší než hodnoty získané modelem *DifNelin2* (viz **Obr. 57**). Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  však významné rozdíly v závislosti na metodě vyhodnocení nevykazovaly (viz **Obr. 57**). Rozdíly mezi hodnotami difúzních koeficientů získanými různými modely vyplývají z rozdílného popisu transportního děje těmito modely. Model DTM prokládal experimentální data z průnikových experimentů lépe (dle objektivního kritéria fitu WSOS/df) než standardní difúzní model *DifNelin2*.

Relativně významná neurčitost fitovaných parametrů, která vedla k významné neurčitosti následně vypočítaných difúzních koeficientů, je dána kombinací neurčitostí experimentálního původu a neurčitostí pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu. Hlavními zdroji experimentální

neurčitosti difúzních dat z průnikových experimentů dle hodnocení autorky jsou difúzní vlastnosti filtrů a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu a pórového roztoku, které se mohou u jednotlivých experimentů mírně lišit a vyvíjet se během doby saturace vzorku kompakovaného bentonitu a v průběhu trvání samotného difúzního experimentu.



Obr. 57 Srovnání hodnot zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  (nahore) a efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  (dole) z průnikových difúzních experimentů Sr přes kompakovaný přírodní bentonit BaM sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (vpravo) získaných modelem DifNelin2 (přerušované zbarvení) a modelem DTM (plné zbarvení).

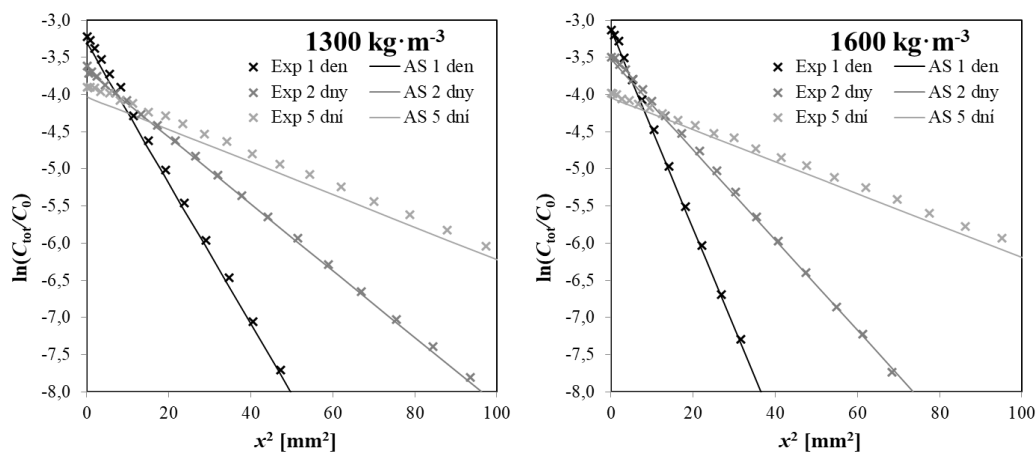
#### 4.1.2.3 Difúze stroncia přes bentonit BaM v syntetické granitické vodě SGW2

Pro přiblížení se reálným podmínkám HÚ byly provedeny difúzní experimenty se Sr přes kompakovaný bentonit BaM s použitím syntetické granitické vody SGW2 (kap. 3.3.1) jako základního pracovního roztoku. Metodika vedení experimentů byla stejná jako u

předcházejících experimentů s jednoduchými elektrolyty o relativně vysoké iontové síle, pouze doba sycení byla prodloužena.

### Difúzní experimenty stroncia vedené metodou asymetrického plošného zdroje

V rámci bakalářské práce Karola Kočana (Kočan 2018) a v návaznosti na projekt „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“ (Červinka et al. 2018, Hofmanová et al. 2019) byly provedeny experimenty se Sr na bentonitu BaM syceném SGW2 metodou asymetrického plošného zdroje (sPS) (kap. 3.4.1). Doba trvání experimentů byla 1 den, 2 dny a 5 dní s cílem potvrdit či vyvrátit vliv kinetického efektu pozorovaného v sorpčních experimentech (kap. 4.1.1.2). Objemová hmotnost bentonitu byla  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na **Obr. 58** jsou zobrazena získaná data jako závislost přirozeného logaritmu relativní koncentrace stopovače  $\ln(C_{\text{tot}}/C_0)$  na druhé mocnině délkové souřadnice  $x^2$  a jejich proložení linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS) (3.7). Z obrázků je patrné, že model dobře prokládá počáteční část koncentračních profilů, což umožňuje použití modifikované metody vyhodnocování, při níž nejsou odchylky od modelu v oblasti nízkých koncentrací pro nalezenou hodnotu difúzního koeficientu  $D_a$  významné. Fitované hodnoty  $D_a(\text{slope})$  (3.8),  $D_a(\text{intercept})$  (3.9) a jejich neurčitosti shrnuje **Tab. 28**.



*Obr. 58 Experimentální data difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM lisovaný na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (vlevo) a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (vpravo) v SGW2 vedených metodou plošného zdroje proložená linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice (AS).*

Byly získány zdánlivé difúzní koeficienty  $D_a$  pomocí linearizované formy analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (3.7) metodou  $D_a(\text{slope})$  (3.8) i  $D_a(\text{intercept})$  (3.9). Vzhledem k tomu, že obě metody byly shledány jako vhodné (viz kap. 3.5.2) a obě i zde poskytly podobné výsledky, byly pro konečnou hodnotu  $D_a$  brány výsledky obou metod. Z **Tab. 28** lze vidět, že u experimentů vedených po různě dlouhou dobu nebyly stanoveny

výrazně rozdílné hodnoty  $D_a$ , stejně jako tomu bylo u experimentů v prostředí jednoduchých elektrolytů, viz kap. 4.1.2.2, tedy ani v prostředí syntetické granitické vody se žádný kinetický efekt neprojevil.

Tab. 28 Hodnoty  $D_a$  nalezené pro jednotlivé aPS experimenty Sr přes kompakovaný bentonit BaM v SGW2 vyhodnocené metodou AS.

$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$t$ [dny]	$D_a(\text{slope}) \cdot 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_a(\text{intercept}) \cdot 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
1299	1	3,06 ± 0,04	2,43 ± 0,06
1222	2	3,22 ± 0,08	3,08 ± 0,07
1305	5	2,65 ± 0,09	1,95 ± 0,03
1613	1	2,16 ± 0,02	1,94 ± 0,06
1614	2	2,38 ± 0,03	2,11 ± 0,03
1600	5	2,69 ± 0,07	2,39 ± 0,3

Průměrné hodnoty získaných difúzních koeficientů jsou shrnuty v **Tab. 30**, zatímco predikované hodnoty  $D_a$  na základě odhadů dílčích difúzních parametrů získaných z nezávislých experimentů jsou v **Tab. 29**. Nesoulady mezi těmito dvěma sadami výsledků byly v případě použití syntetické granitické vody ještě výraznější, než tomu bylo u jednoduchých elektrolytů. Očekávaná hodnota  $D_a$  na základě výsledků vsádkových sorpčních experimentů byla v řádu 10<sup>-13</sup> m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (**Tab. 29**), zatímco reálně stanovená hodnota  $D_a$  (**Tab. 30**) byla srovnatelná s hodnotou v sodném prostředí, tedy zhruba o 30 % nižší než hodnota ve vápenatém prostředí. Tento nesoulad ukazuje na nevhodnost prostého převzetí distribučního koeficientu ze vsádkového sorpčního experimentu pro účely odhadu hodnot difúzních koeficientů v kompakтованém bentonitu. Důvodem je zřejmě nedostatečný a neznámý stupeň kationtové výměny při saturaci přírodního bentonitu syntetickou granitickou vodou o nízké iontové síle, kdy koncentrace a složení pórového roztoku je zřejmě obdobné jako při sycení jednoduchými elektrolyty o vyšší iontové síle.

Tab. 29 Teoretická hodnota  $D_a$  vypočítané na základě výsledků nezávislých experimentů ( $K_d$  ze sorpčních experimentů a  $G$  z difúzních experimentů s HTO) pro aPS experimenty se Sr.

$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
1252 ± 38	0,57 ± 0,01	0,26 ± 0,04	301 ± 3	0,062 ± 0,008
1609 ± 6	0,45 ± 0,01	0,14 ± 0,01	315 ± 3	0,020 ± 0,002



Tab. 30 Průměrné experimentální a vypočtené hodnoty difúzních parametrů Sr na bentonitu BaM syceném SGW2.

změřeno			odhad	
$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
1252 ± 38	0,57 ± 0,01	2,7 ± 0,4	12,76 ± 0,71 pro $K_d = 301 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	6,4 ± 0,6 pro $G = 0,26$
1609 ± 6	0,45 ± 0,01	2,3 ± 0,2	17,18 ± 1,47 pro $K_d = 315 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	2,5 ± 0,2 pro $G = 0,14$

Ze své podstaty tento typ experimentu vyhodnocený modelem s jediným fitovaným parametrem, tj. zdánlivým difúzním koeficientem  $D_a$ , neposkytuje přímou informaci o hodnotách parametrů, jakými jsou  $K_d$  a  $G$ , a tedy ani o hodnotě efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ . Odhad parametrů ( $K_d$ ,  $G$ ) potřebných pro odhad hodnoty  $D_e$  (při fixované hodnotě referenčního difúzního koeficientu ve volné vodě  $D_w$  a porozity  $\varepsilon$ ) je ovšem problematický, protože ke stejné hodnotě  $D_a$  mohou vést jejich různé kombinace. Je zřejmé, že v případě kompaktovaného bentonitu syceného syntetickou granitickou vodou o relativně nízké iontové síle je použití odhadu  $K_d$  získaného ze sorpčních experimentů pro odhad hodnoty zdánlivého i efektivního difúzního koeficientu neoprávněné. Skutečná hodnota distribučního koeficientu Sr v kompaktovaném bentonitu syceném syntetickou granitickou vodou se bude zřejmě blížit spíše hodnotě zjištěné při sycení elektrolyty o vyšší iontové síle.

Pokud použijeme odhad hodnoty  $K_d$  ze vsádkových sorpčních experimentů (viz kap. 4.1.1.2) v rovnici (2.23) pro odhad hodnoty geometrického faktoru  $G$ , získáme výsledek, který není fyzikálně opodstatněný, protože hodnota  $G(\text{Sr})$  je ve všech případech vyšší než nezávisle získaná hodnota  $G(\text{HTO})$ , viz **Tab. 30**. Pokud naopak použijeme tuto hodnotu  $G(\text{HTO})$ , která je pro objemovou hmotnost  $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  rovná  $0,26 \pm 0,04$  a pro objemovou hmotnost  $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$   $0,14 \pm 0,01$ , pro odhad hodnoty  $K_d$  v kompaktovaném bentonitu, dospějeme k hodnotám nižším, než byla predikce ze vsádkových sorpčních experimentů při zohlednění závislosti hodnoty  $K_d$  na poměru  $m/V$  (srov. **Tab. 29** a **Tab. 30**). Pokud bychom použili hodnotu  $G(\text{HTO})$  zhruba o jeden řád nižší, která je uvedena v Závěrečné zprávě za projekt Transport 3 (Hofmanová et al. 2019) pro homoionní jíly (viz kap. 3.1.7), dospěli bychom k hodnotám  $K_d$  blízkým se nule. Pro výpočty těchto parametrů byla použita hodnota referenční difuzivity Sr  $D_w = 1,582 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Lide, 2005).

V každém případě, z těchto experimentů vyplývají nesoulady mezi jejich výsledky a výsledky nezávislých experimentů, které by měly doplňovat informace o dílčích difúzních a sorpčních parametrech studovaných specií. Možnosti odhadu hodnoty efektivního difúzního koeficientu

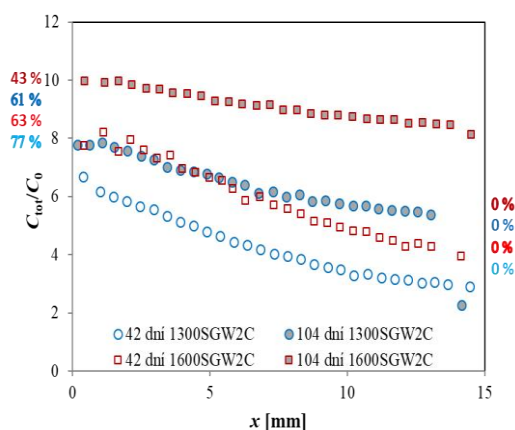
$D_e$  na základě difúzních experimentů s plošným zdrojem a jejich diskuse budou rozvedeny v kap. 5.1.2.

Vzhledem k výše popsaným nesouladům mezi výsledky difúzních experimentů s plošným zdrojem a dalších nezávislých experimentů byly aPS experimenty vyhodnoceny také modelem DTM. Bylo dosaženo stejného nebo lepšího proložení modelové křivky experimentálními daty než při použití metody AS. Na základě získaných parametrů byly poté získány hodnoty zdánlivých a efektivních difúzních koeficientů v numerickém experimentu s použitím metody *time-lag*, jak bylo popsáno v kap. 3.5.3.3. Tímto způsobem byly pro výše popsané aPS experimenty získány hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$ , které byly nižší než ty získané metodou AS a byly lépe v souladu s hodnotami sorpčních a difúzních koeficientů získanými z nezávislých experimentů. Výsledky modelu DTM zde nejsou uvedeny, protože více-parametrické fitování na jedinou experimentální křivku je pouze orientační a nemůže být považováno za spolehlivé, přestože poskytlo konzistentní výsledky.

#### Difúzní experimenty stroncia vedené průnikovou metodou

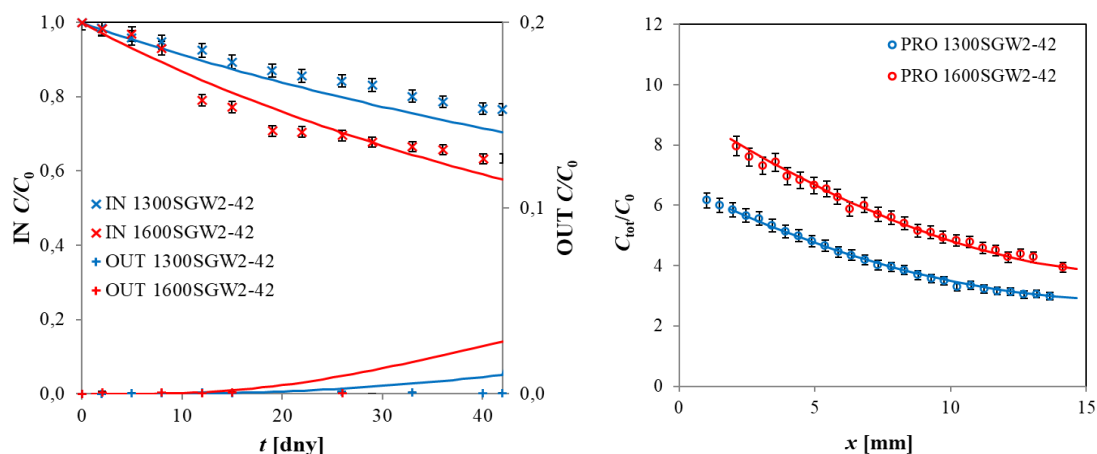
V rámci této disertační práce byly provedeny sady průnikových difúzních stroncia přes přírodní bentonit BaM syčený syntetickou granitickou vodou SGW2 za různých podmínek. Byly provedeny celkem čtyři experimenty při dvou objemových hmotnostech bentonitu ( $\rho_d = 1300$  a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) s délkou trvání experimentu 42 a 104 dní, během kterých nedošlo k měřitelnému průniku stopovače do cílového rezervoáru. Naměřená data zobrazuje na **Obr. 59**. Zobrazeny jsou tvary profilů celkové relativní koncentrace ( $C_{tot}/C_0$ ) Sr po skončení experimentu a stav koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru je uveden v procentech na okrajích vrstvy.

Na základě výsledků sorpčních experimentů (kap. 4.1.1.2) byla očekávána velká zádrž Sr ve vrstvě kompaktovaného bentonitu, která by se projevila pomalým průnikem do cílového rezervoáru i pomalým poklesem ve vstupním rezervoáru a šikmým tvarem koncentračního profilu. Průnik do cílového rezervoáru byl skutečně pomalý, respektive nulový i po 104 dnech trvání experimentů, avšak tvar koncentračního profilu očekávání neodpovídal, byl příliš horizontální. Dále bylo očekáváno, že transport Sr bude ovlivněn objemovou hmotností bentonitu. Z **Obr. 59** je patrné, že při vyšší objemové hmotnosti byla zádrž Sr ve vrstvě vyšší než při nižší objemové hmotnosti, což odpovídá předpokladům ze sorpčních experimentů o nárůstu distribučního koeficientu s rostoucím poměrem  $m/V$ .



Obr. 59 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  ve vrstvě bentonitu BaM lisovaného na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (modře) a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (červeně) syčeného syntetickou granitickou vodou SGW2 v difúzní cele o délce  $l = 15 \text{ mm}$  po 42 a 104 dnech trvání experimentu. Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.

Při vyhodnocování průnikových difúzních experimentů Sr přes kompaktovaný bentonit BaM syčený SGW2 se výrazně projevil nesoulad mezi průběhy koncentrace stopovače v rezervoárech a tvarem koncentračního profilu ve vrstvě bentonitu ve stejném smyslu, jako při difúzi přes kompaktovaný bentonit BaM syčený jednoduchými elektrolyty (kap. 4.1.2.2). Zatímco nulový průnik stopovače do cílového rezervoáru naznačoval vysokou zádrž ve vrstvě bentonitu, horizontální tvar koncentračního profilu naznačoval rychlejší transport, a všechny tři datové soubory nebylo možné adekvátně vyhodnotit modelem *DifNelin2* (ani při více-parametrické optimalizaci s hledáním difúzních parametrů filtrů, hodnoty referenční difuzivity  $D_w$  nebo porozity). Experimentální data z těchto difúzních experimentů byla tedy vyhodnocena s použitím modelu DTM s využitím tří-parametrické optimalizace Boxovou metodou s vahami prisouzenými jednotlivým experimentálním datovým souborům dle jejich relativní významnosti v průnikovém experimentu (především dle koncentrace sledované látky ve výstupním rezervoáru na konci experimentu). Příklad proložení dat z experimentů trvajících 42 dní je uveden na Obr. 60. Hodnoty objektivního kritéria fitu *WSOS/DF* se při použití modelu DTM oproti modelu *DifNelin2* výrazně snížily pod doporučovanou hodnotu 20. Přesto, jak je vidět i z Obr. 60, průniková křivka byla stále oproti skutečnému stavu nadhodnocena. Poklesové křivky v celách s bentonitem lisovaným na  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  z neznámé příčiny vykázaly v obou případech (při délce trvání experimentu 42 i 104 dní) určitou nehomogenitu, která zhoršila kvalitu proložení.



Obr. 60 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Sr přes bentonit BaM lisovaný na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (modře) a  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (červeně) sycený syntetickou granitickou vodou SGW2 v difúzní cele o délce 15 mm po 42 dnech trvání experimentu. Data jsou proložena modelovými křivkami modelu DTM (plné čáry).

Výsledné průměrné hodnoty fitovaných parametrů a jejich převedení na difúzní koeficienty  $D_a$  a  $D_e$  pomocí metody *time-lag* aplikované na numerický experiment probíhající za ideálních okrajových podmínek vhodných pro vyhodnocení touto metodou (viz kap. 3.5.3.3) jsou uvedeny v **Tab. 31**. Relativní difúzní koeficient suspenze  $D_s/D_p$  byl převeden do formy difúzního koeficientu suspenze  $D_s$ .

Tab. 31 Průměrné hodnoty získaných difúzních parametrů Sr z průnikových difúzních experimentů přes kompaktní bentonit BaM sycený syntetickou granitickou vodou SGW2 vyhodnocených modelem DTM.

Elektrolyt	Bentonit	$\rho_d$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$K_d\cdot 10^3$ [ $\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ ]	$G$ [-]	$D_s\cdot 10^{11}$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$D_a\cdot 10^{11}$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$D_e\cdot 10^{10}$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
SGW2	BaM	$1303 \pm 11$	$34,3 \pm 3,3$	$0,02 \pm 0,01$	$2,80 \pm 0,54$	$0,39 \pm 0,14$	$2,46 \pm 0,70$
		$1611 \pm 23$	$38,3 \pm 5,3$	$0,08 \pm 0,02$	$3,57 \pm 0,24$	$0,9 \pm 0,2$	$7,71 \pm 0,47$

Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů stroncia přes přírodní bentonit BaM sycený syntetickou granitickou vodou SGW2 modelem DTM lze celkově shrnout následující poznatky:

- Získané hodnoty distribučních koeficientů  $K_d$  byly výrazně menší, než jak bylo očekáváno na základě odhadu  $K_d$  ze sorpčních experimentů pro kompaktní bentonit (viz kap. 4.1.1.2). Rozdíl mezi bentonitem syceným syntetickou granitickou vodou o nízké iontové síle a bentonitem syceným jednoduchými elektrolyty nebyl tak výrazný, jak bylo na základě

sorpčních experimentů očekáváno. To ukazuje, že v tomto případě je přenos distribučního koeficientu  $K_d$  ze sorpčních experimentů na volném (dispergovaném) bentonitu na kompaktní materiál nevhodný, a to ani při použití hodnoty extrapolované dle poměru fází. Důvodem je zřejmě nedostatečný a neznámý stupeň kationtové výměny při saturaci přírodního bentonitu syntetickou granitickou vodou o nízké iontové síle, kdy koncentrace a složení pórového roztoku je zřejmě obdobné jako při sycení jednoduchými elektrolyty o vyšší iontové síle.

b) Získané hodnoty geometrických faktorů byly menší než hodnoty zjištěné pro HTO z průnikových experimentů, avšak byly srovnatelné s hodnotami pro HTO zjištěnými z experimentů s plošným zdrojem (viz kap. 3.1.7).

c) Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  ani hodnoty geometrických faktorů  $G$  získané na bentonitu syceném syntetickou granitickou vodou nebyly významně odlišné od hodnot získaných na bentonitu syceném jednoduchými elektrolyty.

d) Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů vyplývaly průměrně o 68 %, respektive 63 %, nižší hodnoty  $D_a$  stroncia na přírodním bentonitu BaM syceném syntetickou granitickou vodou, než byly hodnoty  $D_a$  v prostředí vápenatého, respektive sodného elektrolytu při hodnotě objemové hmotnosti  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (viz **Tab. 31**), což je v souladu s pozorovaným pomalým průnikem Sr do výstupního rezervoáru. Při objemové hmotnosti  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  však byly hodnoty  $D_a$  nižší pouze o 24 % než v prostředí vápenatého elektrolytu a naopak o 64 % vyšší než v prostředí sodného elektrolytu.

e) Hodnoty  $G$ ,  $D_e$  i  $D_a$  byly vyšší při vyšší objemové hmotnosti bentonitu. Očekávaný nárůst distribučního koeficientu při vyšší objemové hmotnosti kompaktního bentonitu se projevil, avšak ne tak výrazně, jak bylo očekáváno na základě odhadu ze sorpčních experimentů.

Relativně významná neurčitost fitovaných parametrů, která vedla k významné neurčitosti následně vypočítaných difúzních koeficientů, je dána kombinací neurčitostí experimentálního původu a neurčitostí pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu. Hlavními zdroji experimentální neurčitosti difúzních dat z průnikových experimentů dle hodnocení autorky jsou difúzní vlastnosti filtrů a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu a pórového roztoku, které se mohou u jednotlivých experimentů mírně lišit a vyvíjet se během doby saturace vzorku kompaktního bentonitu a v průběhu trvání samotného difúzního experimentu.

## 4.2 Transport cesia

Byly provedeny vsádkové sorpční experimenty Cs na přírodním bentonitu BaM, jejichž účelem bylo ověření tvaru sorpční izotermy Cs a vlivu pozad'ového elektrolytu na sorpci Cs a dále ověření možnosti použití nebo extrapolace získaných sorpčních koeficientů pro vyhodnocení difúzních experimentů přes kompaktovaný bentonit. Cílem difúzních experimentů bylo ověření vlivu nelinearity sorpční izotermy na výsledek difúzního experimentu, zejména na tvar koncentračního profilu Cs, a dále ověření vlivu pozad'ového elektrolytu na výsledky difúzních experimentů. Byly porovnány difúzní experimenty vedené metodou asymetrického plošného zdroje (aPS) a průnikové difúzní experimenty (TD). Pozad'ovými elektrolyty byly  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  nebo  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$ . Vsádkové experimenty byly provedeny také v demineralizované vodě.

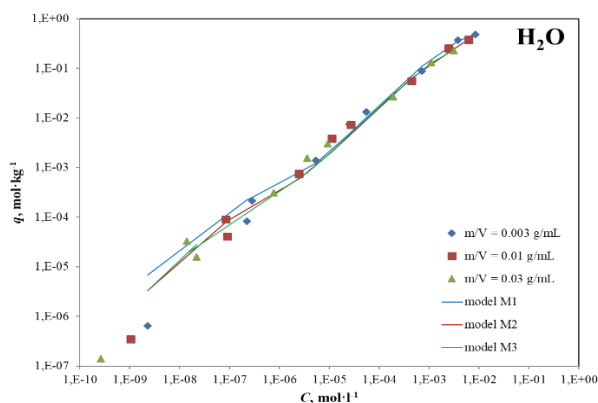
### 4.2.1 Sorpce cesia

V této kapitole jsou shrnuty experimentálně získané výsledky vsádkových sorpčních experimentů cesia na bentonitu BaM v demineralizované vodě a v jednoduchých elektrolytech a jejich vyhodnocení pomocí modelu multikomponentní Langmuirovy izotermy a také pomocí dvoumístného modelu iontové výměny a povrchové komplexace. Interpretace a diskuse získaných výsledků bude součástí kapitoly 5.2.1. Získané výsledky mohou sloužit jednak pro prohloubení pochopení mechanismů reaktivního transportu, jednak jako rozšíření charakterizace materiálů pro budoucí využití v rámci hodnocení bezpečnosti HÚ a jako vstupní data do transportních modelů.

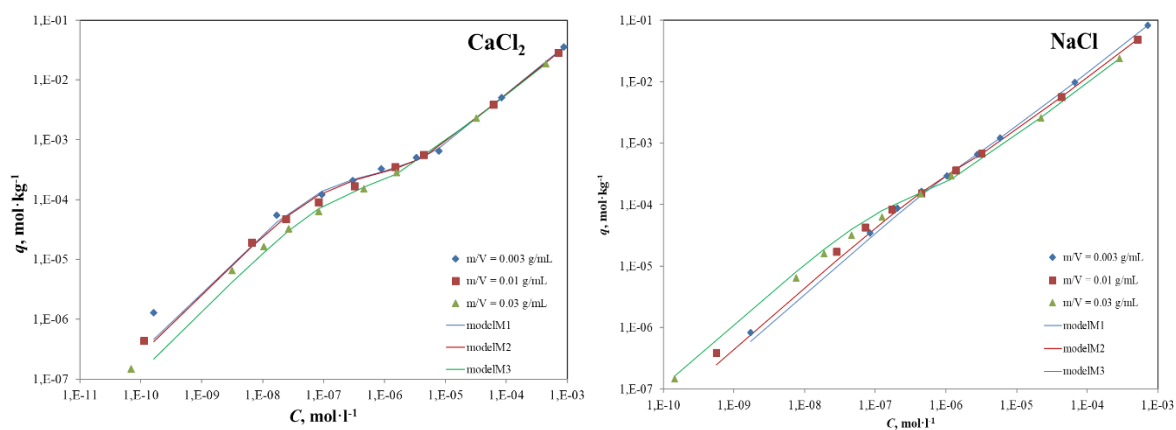
#### 4.2.1.1 Sorpce cesia na bentonit BaM v demineralizované vodě a v jednoduchých elektrolytech

*Rovnovážné experimenty cesia na bentonitu BaM v demineralizované vodě a v jednoduchých elektrolytech – sestavení sorpční izotermy*

Sorpce Cs na bentonit BaM byla ve všech studovaných roztocích tak rychlá, že nebylo možné pozorovat vývoj sorbovaného množství v čase. Doba trvání rovnovážného sorpčního experimentu byla stanovena na 7 dní. V rovnovážných experimentech byl pozorován nelineární tvar sorpční izotermy, s větším zakřivením křivky (vyššími hodnotami  $K_d$ ) při nižších koncentracích cesia (*Obr. 61, Obr. 62*).



Obr. 61: Grafické zobrazení rovnovážné sorpční izotermy Cs na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $5 \cdot 10^{-9} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v prostředí demineralizované vody pro tři poměry  $m/V$ . Experimentální body jsou proloženy dvoumístnou Langmuirovou izotermou (3.5).



Obr. 62 Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterm Cs na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $10^{-6} - 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v  $0,033 \text{ M CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ M NaCl}$  (vpravo) pro tři poměry  $m/V$ . Experimentální body jsou proloženy dvoumístnou Langmuirovou izotermou (3.5).

Tvar sorpční izotermy Cs na bentonitu souvisí s dvojitým mechanismem sorpce Cs na tomto typu materiálu, který byl diskutován v kapitole 3.2.2. S tímto jevem souvisí závislost  $K_d$  na poměru fází  $m/V$ , kterou lze v případě nízkých vstupních koncentrací Cs pozorovat především u experimentů v prostředí elektrolytu  $\text{CaCl}_2$  (Obr. 62-vlevo). Pro vyhodnocení sorpčních dat byl použit model Langmuirovy izotermy pro dva typy sorpčních míst (3.4) a také kombinovaný model iontové výměny a povrchové komplexace.

Výsledky fitování modelu dvoumístné Langmuirovy izotermy pomocí hledání nejnižší hodnoty objektivního kritéria fitu  $WSOS/DF$  (3.7) v programu Excel jsou uvedeny v Tab. 32. Pro lepší orientaci a porovnání se sorpcí Sr jsou v Tab. 33 (a také na Obr. 63) uvedeny maximální a minimální hodnoty dílčích distribučních koeficientů získané z experimentů při různé počáteční koncentraci Cs pro jednotlivé poměry  $m/V$ .

Tab. 32 Získané parametry dvojité Langmuirovy izotermy (3.5) Cs pro jednotlivé poměry  $m/V$ .

Materiál	Elektrolyt	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_{L1}$ [l·mol <sup>-1</sup> ]	$q_{max1}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]	$K_{L2}$ [l·mol <sup>-1</sup> ]	$q_{max2}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]
BaM	H <sub>2</sub> O	0,003	251	0,7222	10 946 876	0,0003
		0,01	283	0,6024	10 144 621	0,0003
		0,03	424	0,4034	7 440 555	0,0002
	CaCl <sub>2</sub>	0,003	583	0,1034	10 959 724	0,0003
		0,01	796	0,0781	10 166 700	0,0002
		0,03	1 495	0,0464	7 455 690	0,0002
	NaCl	0,003	312	0,4507	373 362	0,0006
		0,01	664	0,1907	858 206	0,0004
		0,03	1 365	0,0847	7 349 709	0,0006

Ze získaných hodnot uvedených v obou tabulkách je patrné, že jsou významné rozdíly v sorpci Cs v různých elektrolytech a že i v případě Cs existuje závislost na poměru fází. Obecně nejnižší sorpce (nejnižší hodnoty  $K_d$  v řádu desítek l·kg<sup>-1</sup>) byla pozorována při nejvyšší použité koncentraci Cs, tj. 10<sup>-3</sup> mol·l<sup>-1</sup>, a naopak nejvyšší sorpce (nejvyšší hodnoty  $K_d$  v řádu tisíců l·kg<sup>-1</sup>) při nejnižší koncentraci Cs, tj. 10<sup>-9</sup> mol·l<sup>-1</sup>. Z **Tab. 33** je patrné, že nejvyšší maximální hodnoty  $K_d$  byly nalezeny při sorpci Cs ve vápenatém prostředí, kdy byl pozorován pokles hodnoty  $K_d$  se zvyšujícím se poměrem  $m/V$ . V demineralizované vodě a v sodném elektrolytu byly maximální hodnoty  $K_d$  srovnatelné a měly opačný trend.

Tab. 33 Získané maximální a minimální hodnoty  $K_d$  Cs pro jednotlivé poměry  $m/V$ .

Materiál	Elektrolyt	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	$K_{d(min)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$K_{d(max)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
BaM	H <sub>2</sub> O	0,003	58	744
		0,01	62	1080
		0,03	74	2358
	CaCl <sub>2</sub>	0,003	40	8022
		0,01	40	3842
		0,03	42	2113
	NaCl	0,003	116	486
		0,01	95	696
		0,03	84	1004

Hodnoty parametrů multikomponentní Langmuirovy izotermy (3.5) uvedené v **Tab. 32** můžeme interpretovat jako indikátory afinity sorbované látky k sorbentu (Limousin et al.



2007), kdy vysoké hodnoty Langmuirovy konstanty  $K_{L2}$  ukazují na silnou sorpci Cs na sorpční místa s nízkou sorpční kapacitou  $q_{\max 2}$ , zatímco nižší hodnoty Langmuirovy konstanty  $K_{L1}$  ukazují na slabý sorpční mechanismus na místa s vyšší sorpční kapacitou  $q_{\max 1}$ . Tyto výsledky ukazují na existenci minoritně zastoupených sorpčních míst s vysokou afinitou pro sorpci cesia v bentonitu BaM, tedy míst typu FES, a dále na existenci majoritně zastoupených sorpčních míst s nízkou afinitou, tedy míst typu *layer sites*. Ze získaných dat lze činit následující závěry:

- a) Sorpční kapacita *layer sites* je nejvyšší v NaCl, dále v H<sub>2</sub>O a nejnižší v CaCl<sub>2</sub>.
- b) Sorpční kapacita *layer sites* se snižuje se zvyšujícím se poměrem  $m/V$  (zřejmě díky vyšší koncentraci konkurenčních iontů v roztoku při vyšší navážce bentonitu)
- c) Afinita Cs je při jeho vyšších koncentracích nejnižší v prostředí H<sub>2</sub>O a dále v NaCl a nejvyšší v CaCl<sub>2</sub>.
- d) Afinita Cs se při jeho vyšších koncentracích zvyšuje se zvyšujícím se poměrem  $m/V$  (zřejmě díky zvyšující se koncentraci sorpčních míst)
- e) Sorpční kapacita FES je nejvyšší v NaCl a srovnatelná v H<sub>2</sub>O a CaCl<sub>2</sub>.
- f) Sorpční kapacita FES zůstává nezávislá na poměru  $m/V$ .
- g) Afinita Cs je při jeho nižších koncentracích nejnižší v NaCl, kde stoupá s poměrem  $m/V$ , a srovnatelná v CaCl<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O, kde naopak s poměrem  $m/V$  klesá.

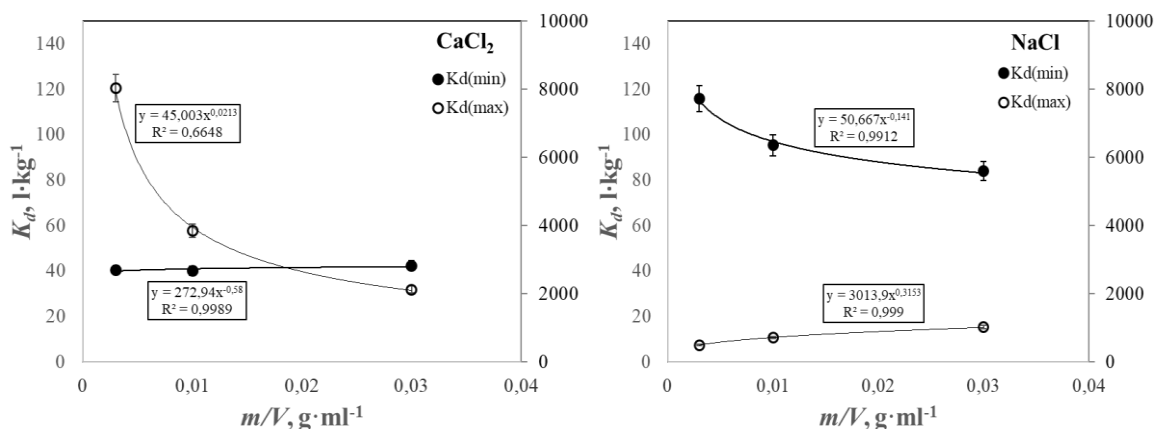
#### Přepočet sorpčních koeficientů cesia pro podmínky kompakovaného bentonitu

Aby mohly být hodnoty koeficientů Langmuirovy izotermy (3.5) a také hodnoty  $K_d$  získané ze sorpčních experimentů porovnávány s hodnotami vyplývajícími z difúzních experimentů s kompaktovaným bentonitem, kde je poměr pevné ku kapalně fázi větší než 1 g·ml<sup>-1</sup>, byl proveden jejich přepočet. Podobně jako u Sr byla pro  $K_L$  i  $q_{\max}$  použita mocninná závislost na poměru  $m/V$  (4.1). Fitované konstanty těchto funkcí pro koeficienty Langmuirovy izotermy (3.5) jsou shrnuty v **Tab. A** a extrapolované hodnoty  $K_L$  i  $q_{\max}$  jsou pak uvedeny v **Tab. B**, **Tab. C** a **Tab. D** v **Příloze**. Pro ilustraci jsou na **Obr. 63** zobrazeny hodnoty minimálních a maximálních distribučních koeficientů Cs v závislosti na poměru fází  $m/V$ , kterými byly také proloženy mocninné funkce (4.1). Fitované konstanty těchto funkcí pro minimální a maximální distribuční koeficienty jsou shrnuty v **Tab. 34** a extrapolované hodnoty  $K_{d(\min)}$  a  $K_{d(\max)}$  jsou pak uvedeny v **Tab. 35**. Při bližším prostudování těchto dat je patrné, že hodnoty změřené při nízkých poměrech pevné a kapalně fáze se mohou významně odlišovat od hodnot v kompaktovaném bentonitu a poměr mezi sorpcí ve vápenatém a sodném prostředí zjištěný

při nízkých poměrech pevné a kapalné fáze může být v podmínkách kompaktovaném bentonitu zcela opačný.

Tab. 34 Fitované hodnoty parametrů rovnice (4.1) pro studované systémy.

Materiál	Elektrolyt	$K_{d(\min)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]		$K_{d(\max)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
BaM	H <sub>2</sub> O	108 ± 1	0,106 ± 0,029	12466 ± 125	0,498 ± 0,114
	CaCl <sub>2</sub>	46 ± 1	0,021 ± 0,015	273 ± 3	-0,58 ± 0,017
	NaCl	51 ± 1	-0,141 ± 0,013	3014 ± 30	0,315 ± 0,009



Obr. 63 Závislost minimálních a maximálních  $K_d$  získaných ze všech provedených rovnovážných sorpčních experimentů s Cs na bentonitu BaM v 0,033 M CaCl<sub>2</sub> (vlevo) a 0,1 M NaCl (vpravo) na poměru  $m/V$ .

Tab. 35 Extrapolace hodnot  $K_d$  Cs pro podmínky kompaktovaného bentonitu.

$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon_{tot}$ [-]	$m/V$ [g·ml <sup>-1</sup> ]	CaCl <sub>2</sub>		NaCl	
			$K_{d(\min)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$K_{d(\max)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$K_{d(\min)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$K_{d(\max)}$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
1300	0,556	2,34	46 ± 1	234 ± 2	49 ± 1	3274 ± 33
1400	0,522	2,68	46 ± 1	225 ± 2	48 ± 1	3351 ± 34
1500	0,488	3,07	46 ± 1	216 ± 2	48 ± 1	3425 ± 34
1600	0,454	3,52	46 ± 1	208 ± 2	47 ± 1	3495 ± 35

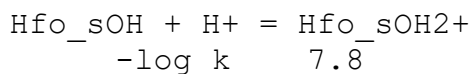
Vyhodnocení vsádkových sorpčních experimentů cesia na bentonitu BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů pomocí programu PhreeqC<sup>7</sup>

Pro modelování výše popsaných experimentů byl použit dvoumístný model iontové výměny a povrchové komplexace Pro modelování výsledků sorpčních experimentů Cs na bentonitu BaM

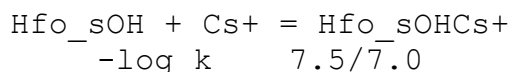
<sup>7</sup> Výsledky uvedené v této kapitole byly prezentovány v článku (Baborová et al. 2018), kde jsou však chybně uvedené selektivní koeficienty

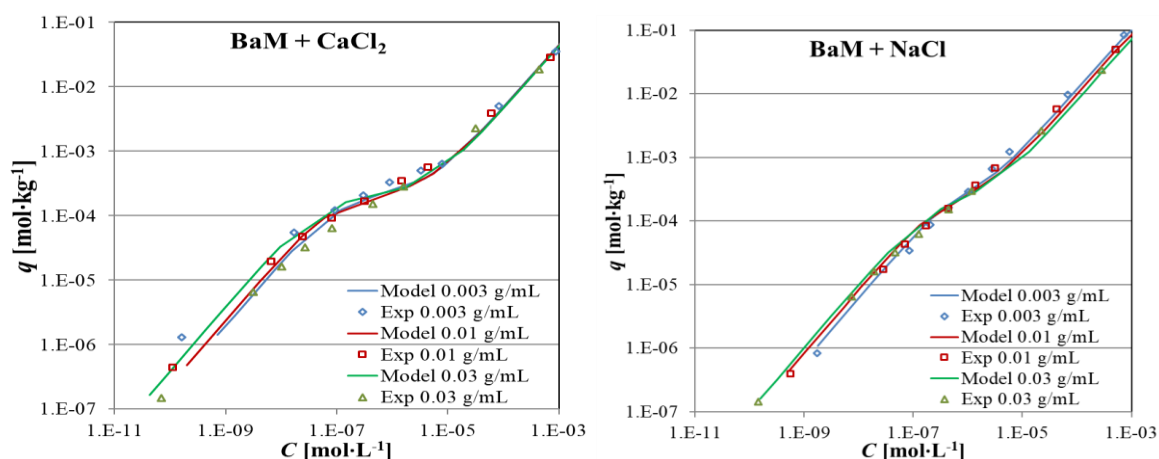
a pro stanovení selektivního koeficientu a povrchově-komplexačních konstant  $\text{Cs}^+$  byl využit program PhreeqC 3 (PhreeqC 3 Interactive version 3.4.0.12927) (Parkhurst a Appelo 2013) (viz kap. 2.1.4.1) s databází *phreeqc.dat* (Appelo et al. 2014) a *PCHatchesNEA20.dat* (Hatches 2018). Iontová výměna byla modelována se selektivními koeficienty hlavních kationtů stanovenými v rámci ZL Transport 3 (viz. kap. 3.1.2.2) a selektivní koeficient a povrchově-komplexační konstanty  $\text{Cs}^+$  byly fitovány na základě experimentálních dat. Výchozím roztokem byl roztok příslušného elektrolytu o objemu 1 l, který nebyl před zahájením vsádkové reakce ekvilibrován s výměnným komplexem. Koncentrace a složení iontově-výměnného komplexu byla založena na hodnotě KVK a složení bentonitu BaM šarže 2014 tak, jak bylo uvedeno v kap. 3.1.2. Hodnota KVK byla  $61,2 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ , od této hodnoty se odvíjel počet molů výměnného komplexu  $X^-$  v závislosti na poměru fází. Specifický povrch bentonitu byl  $516 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (viz kap. 3.1.5) a počet gramů sorbentu byl měněn dle aktuálně modelovaného poměru fází. Byla uvažována rovnováha s atmosférickým  $\text{O}_2$  při sníženém parciálním tlaku  $10^{-0,8}$  (= 15,8 % = 16,3 kPa).

Výsledkem modelu byla sorpční izoterma, která byla porovnáována s reálnými experimentálními daty. Na **Obr. 64** je vidět, že predikce modelu byla relativně úspěšná pro oba použité elektrolyty. V kapalně fázi cesium dominovalo jako volný kationt  $\text{Cs}^+$ . Nalezená hodnota iontově-výměnné konstanty  $\log K(\text{Cs}^+)$  byla 1,4, což odpovídá hodnotě selektivního koeficientu  $K_{\text{sel}}(\text{Cs}/\text{Na}) = 25,12$ . Nalezené látkové množství povrchově-komplexačních sorpčních míst bylo  $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , což tvoří 0,03 % koncentrace iontově-výměnných míst. Ve zvoleném povrchově-komplexačním modelu byla definována protonizace povrchových funkčních skupin s protonizační konstantou zvolenou dle Kroupové a Štamberga (2005):



Dále byla definována reakce cesného iontu a nalezeny byly hodnoty  $\log K$  odlišné v prostředí  $\text{CaCl}_2$  ( $\log K = 7,5$ ) a  $\text{NaCl}$  ( $\log K = 7,0$ ):





Obr. 64 Grafické zobrazení rovnovážných sorpčních izoterm Cs na bentonitu BaM v rozsahu koncentrací  $5 \times 10^{-9} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  v  $0,033 \text{ M CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ M NaCl}$  (vpravo) pro tři poměry  $m/V$  a proložení dvoumístného iontově-výměnného a povrchově-komplexačního modelu.

## 4.2.2 Difúze cesia

V této kapitole jsou shrnuty experimentálně získané výsledky difúzních experimentů Cs na bentonitu BaM v jednoduchých elektrolytech. Byly provedeny sady TD a aPS experimentů, které byly vyhodnoceny vhodnými metodami zohledňujícími jejich počáteční a okrajové podmínky. Interpretace a diskuse získaných výsledků bude součástí kapitoly 5.2.2. Získané výsledky mohou sloužit jednak pro prohloubení pochopení mechanismů reaktivního transportu, jednak jako rozšíření charakterizace materiálů pro budoucí využití v rámci hodnocení bezpečnosti HÚ jako vstupní data do transportních modelů.

### 4.2.2.1 Ověření difúzních parametrů filtrů a referenční difuzivity Cs<sup>+</sup>

Podobně jako pro případ Sr byla i pro Cs ověřena jeho difuzivita ve dvou zde používaných elektrolytech za použití speciální cely sestávající ze dvou spojených filtračních membrán. Z tohoto stanovení vyplynula průměrná hodnota difúzního koeficientu Cs ve volném roztoku stanovená metodou *time-lag*  $D_w = (1,41 \pm 0,27) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (viz **Tab. 36**) a více-parametrickou optimalizací v modulu *DifNelin2*  $D_w = (1,64 \pm 0,84) \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (viz **Tab. 37**). Za hodnotu  $D_w$  pro Cs<sup>+</sup> se v literatuře uvádí  $2,06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Lide 2005). Výsledky získané v této práci pro Cs<sup>+</sup> sice byly zhruba o polovinu menší, nicméně, pro vyhodnocování výsledků difúzních experimentů byla nadále používána tabelovaná hodnota.

Tab. 36 Výsledky stanovení referenční difuzivity  $D_w$  Cs metodou time-lag ve dvou elektrolytech.

	$D_w \times 10^9$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	
Doba trvání experimentu	4 dny	8 dní
Elektrolyt		
CaCl <sub>2</sub>	1,73	1,09
NaCl	1,62	1,19

Tab. 37 Výsledky optimalizace referenční difuzivity  $D_w$  Cs ve dvou elektrolytech.

	$D_w \times 10^9$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	
Doba trvání experimentu	4 dny	8 dní
Elektrolyt		
CaCl <sub>2</sub>	1,62	2,10
NaCl	2,52	0,30

Pro nezávislé stanovení parametrů filtrů bylo použito stejného experimentálního postupu jako v předchozím odstavci. Pro vyhodnocení byla použita metoda více-parametrické optimalizace Boxovou metodou realizovanou v prostředí GoldSim (viz kap. 3.5.3), byla však nastavena fixní hodnota porozity filtrů  $\varepsilon_f$  shodná s hodnotou používanou pro Sr a fitována byla pouze hodnota geometrického faktoru filtru  $G_f$ . Výsledky jsou shrnuty v **Tab. 38**. Pro účely vyhodnocování difúzních experimentů byla používána hodnota porozity filtrů  $\varepsilon_f = 0,35$  a geometrický faktor filtru  $G_f = 0,05$ .

Tab. 38 Výsledky optimalizace geometrického faktoru filtru  $G_f$  Cs ve dvou elektrolytech.

	$G_f$ [-]	
Doba trvání experimentu	4 dny	8 dní
Elektrolyt		
CaCl <sub>2</sub>	0,049	0,031
NaCl	0,048	0,068

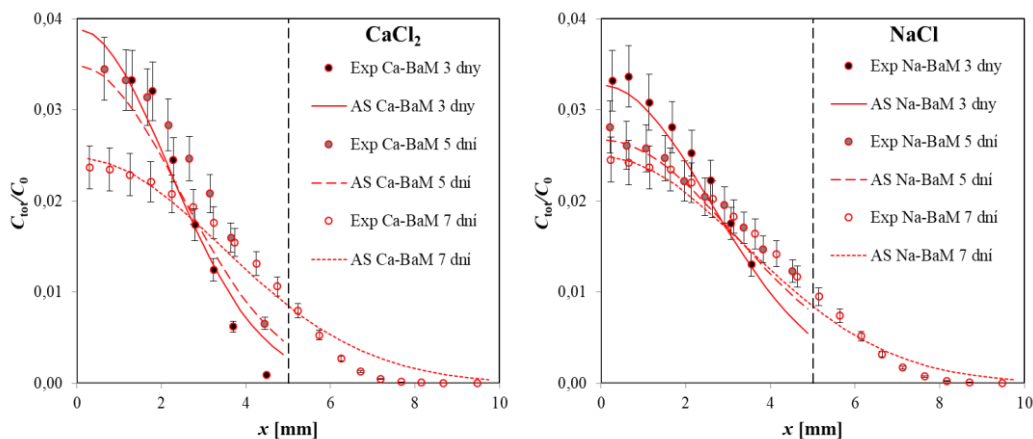
#### 4.2.2.2 Difúze cesia přes bentonit BaM a jeho homoionní formy v jednoduchých elektrolytech

##### Difúzní experimenty cesia vedené metodou asymetrického plošného zdroje

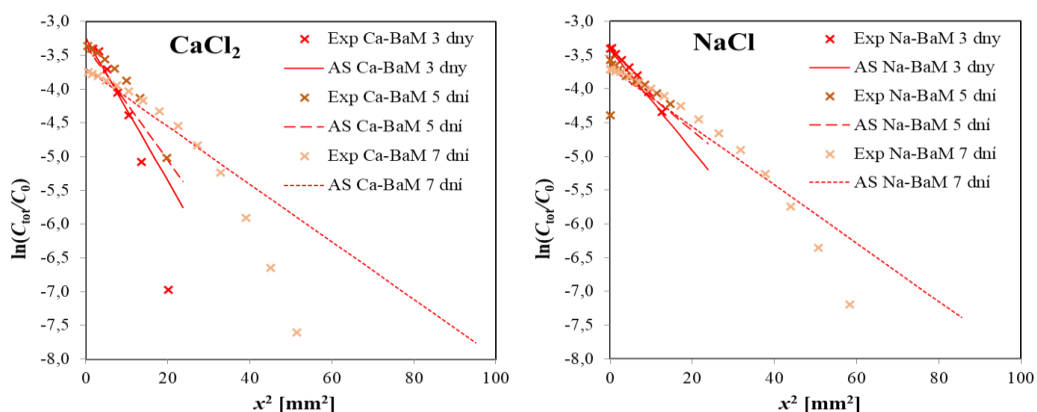
V návaznosti na projekt „Výzkumná podpora pro bezpečnostní hodnocení hlubinného úložiště“ (Červinka et al. 2018, Hofmanová et al. 2019) byly provedeny experimenty s Cs na homoionních bentonitech Ca-BaM a Na-BaM sycených elektrolyty 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> NaCl metodou asymetrického plošného zdroje (aPS) (viz kap. 3.4.1). Přestože fakticky

byly aPS experimenty prováděny až v návaznosti na TD experimenty, budou v této práci jejich výsledky uvedeny na prvním místě, protože se jedná o jednodušší experimentální metodu s jednodušší metodou vyhodnocení. Tato metoda eliminuje vliv oddělovacích filtrů a výsledkem je pouze jediná křivka koncentračního profilu v bločku kompaktovaného bentonitu po skončení experimentu.

Doba trvání aPS experimentů byla 3, 5 a 7 dní, objemová hmotnost bentonitu byla  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Na **Obr. 65** jsou zobrazena získaná data na přírodním bentonitu BaM syceném jednoduchými elektrolyty jako závislost celkové relativní koncentrace  $C_s$   $C_{\text{tot}}/C_0$  na délkové souřadnici  $x$  a na **Obr. 66** jsou zobrazena získaná data jako závislost přirozeného logaritmu relativní koncentrace stopovače  $\ln(C_{\text{tot}}/C_0)$  na druhé mocnině délkové souřadnice  $x^2$  a jejich proložení linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS) (3.8). Z obrázků je patrné, že některé déle trvající experimenty nesplnily podmínku polo-nekonečné vrstvy (viz kap.2.2.5.1), proto bylo využito ověřené řešení, které umožnilo proložit pouze počáteční lineární část koncentračního profilu. Odchyšky v oblasti nízkých koncentrací nejsou pro nalezenou hodnotu difúzního koeficientu  $D_a$  významné, jak bylo ukázáno v kap. 3.5.2.



*Obr. 65 Experimentální data difúzních experimentů  $C_s$  přes bentonity Ca-BaM a Na-BaM lisované na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycené  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (vpravo) vedených metodou plošného zdroje proložená modelem založeným na analytickém řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS).*



Obr. 66 Experimentální data difúzních experimentů Cs přes bentonity Ca-BaM a Na-BaM lisované na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycené  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (vlevo) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (vpravo) vedených metodou plošného zdroje proložená linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS).

Fitované hodnoty  $D_a(\text{slope})$  (3.9) a  $D_a(\text{intercept})$  (3.10), které shrnuje **Tab. 39**, se od sebe významně neodlišovaly, přestože hodnoty  $D_a(\text{intercept})$  vycházely konzistentně nižší než hodnoty  $D_a(\text{slope})$ , jako výsledná hodnota  $D_a$  byl zvolen průměr z obou těchto metod, podobně jako u aPS experimentů se Sr. Získané hodnoty se pohybují v rozsahu obvykle uváděných hodnot  $D_a$ , tedy v řádu  $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (např. (Kasar et al. 2016; Kim et al. 1993 Glaus et al. 2007; Tachi a Yotsuji 2014)). Z **Tab. 39** dále vyplývá, že nebyly stanoveny významně odlišné  $D_a$  koeficienty u experimentů vedených po různě dlouhou dobu, z čehož lze usuzovat, že se při difúzi Cs v prostředí jednoduchých elektrolytů také žádný kinetický efekt neprojevuje.

Tab. 39 Hodnoty  $D_a$  nalezené pro jednotlivé aPS experimenty Cs přes kompaktné bentonity Ca-BaM a Na-BaM sycené příslušnými elektrolyty vyhodnocené metodou AS.

Elektrolyt	Materiál	$\rho_a$ [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$t$ [dny]	$D_a(\text{slope}) \times 10^{11}$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$D_a(\text{intercept}) \times 10^{11}$ [ $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ]
$\text{CaCl}_2$	Ca-BaM	1425	3	$0,92 \pm 0,09$	$0,87 \pm 0,11$
		1431	5	$0,68 \pm 0,07$	$0,47 \pm 0,09$
		1310	7	$0,97 \pm 0,05$	$0,90 \pm 0,07$
$\text{NaCl}$	Na-BaM	1434	3	$1,29 \pm 0,05$	$1,13 \pm 0,05$
		1417	5	$1,16 \pm 0,11$	$1,11 \pm 0,03$
		1410	7	$0,96 \pm 0,04$	$0,82 \pm 0,07$

Z **Obr. 65** a **Obr. 66** je dále patrné, že koncentrační profily Cs začínaly na vyšší hodnotě  $C_{\text{tot}}/C_0$  než koncentrační profily Sr, což ukazuje na vyšší sorpci Cs. Tvary koncentračních profilů Cs byly vypuklé, v linearizovaném zobrazení se pak jevily jako nelineární, což znesnadňovalo vyhodnocení metodou AS, která nelinearitu sorpční izotermu neuvažuje. V kompaktném bentonitu syceném vápenatým elektrolytem byly koncentrační profily Cs strmější a více

vypuklé než profily v bentonitu syceném sodným elektrolytem, což ukazuje na pomalejší transport Cs, který se odráží i v hodnotě zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ , která byla v Ca-BaMu o 26 % nižší než v Na-BaMu, což je opačný trend, než jaký byl pozorován v případě Sr.

Ze sorpčních experimentů vyplývaly hodnoty  $K_d$  ve vápenatém prostředí nižší při vyšších koncentracích Cs a naopak vyšší při nízkých koncentracích Cs než v sodném prostředí (více vypuklá sorpční izoterma). Pokud by byly použity extrapolované hodnoty  $K_d$  ze sorpčních experimentů získané při vyšší koncentraci Cs pro výpočet teoretické hodnoty  $D_a$  (viz **Tab. 40**), tak by hodnoty měly být naopak o 34 % vyšší.

*Tab. 40 Teoretická hodnota  $D_a$  vypočítaná na základě výsledků nezávislých experimentů ( $K_d$  ze sorpčních experimentů a  $G$  z difúzních experimentů s HTO) pro aPS experimenty s Cs.*

Elektrolyt	Materiál	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1389 ± 56	0,55 ± 0,03	0,22 ± 0,03	46 ± 1	0,39 ± 0,08
NaCl	Na-BaM	1420 ± 10	0,56 ± 0,02	0,17 ± 0,02	48 ± 1	0,29 ± 0,04

Ze své podstaty tento typ experimentu vyhodnocený modelem s jediným fitovaným parametrem, tj. zdánlivým difúzním koeficientem  $D_a$ , neposkytuje přímou informaci o hodnotách parametrů, jakými jsou  $K_d$  a  $G$ , a tedy ani o hodnotě efektivního difúzního koeficientu  $D_e$ . Odhad parametrů ( $K_d$ ,  $G$ ) potřebných pro odhad hodnoty  $D_e$  (při fixované hodnotě referenčního difúzního koeficientu ve volné vodě  $D_w$  a porozity  $\varepsilon$ ) je ovšem problematický, protože ke stejné hodnotě  $D_a$  mohou vést jejich různé kombinace. Porozita kompaktovaného bentonitu byla při použití obou elektrolytů obdobná. Pokud použijeme odhad hodnoty  $K_d$  ze vsádkových sorpčních experimentů (viz kap. 4.2.1.1) v rovnici (2.23) pro odhad hodnoty geometrického faktoru  $G$ , získáme výsledek, který není fyzikálně opodstatněný, protože hodnota  $G(Cs)$  je ve všech případech vyšší než nezávisle získaná hodnota  $G(HTO)$ , viz **Tab. 41**.

*Tab. 41 Průměrné experimentální a vypočtené hodnoty difúzních parametrů Cs na bentonitech Ca-BaM a Na-BaM sycených příslušnými elektrolyty.*

Elektrolyt	Materiál	změřeno			odhad	
		$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$G$ [-]	$K_d$ [l·kg <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1389 ± 56	0,55 ± 0,03	0,8 ± 0,2	0,48 ± 0,05 pro $K_d = 46 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	20,4 ± 2,5 pro $G = 0,22$
NaCl	Na-BaM	1420 ± 10	0,56 ± 0,02	1,1 ± 0,2	0,67 ± 0,08 pro $K_d = 48 \text{ l} \cdot \text{kg}^{-1}$	12,0 ± 1,4 pro $G = 0,17$



Pokud naopak použijeme hodnotu  $G(\text{HTO})$ , která je pro objemovou hmotnost  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  ve vápenatém prostředí rovná  $0,22 \pm 0,03$  a v sodném prostředí  $0,17 \pm 0,02$ , pro odhad hodnoty  $K_d$  v kompaktovaném bentonitu, dospějeme k hodnotám nižším, než byla predikce ze vsádkových sorpčních experimentů při zohlednění závislosti hodnoty  $K_d$  na poměru  $m/V$  (srov. **Tab. 40** a **Tab. 41**). Pokud bychom použili hodnotu  $G(\text{HTO})$  zhruba o jeden řád nižší, která je uvedena v Závěrečné zprávě za projekt Transport 3 (Hofmanová et al. 2019) pro homoionní jíly, dospěli bychom k hodnotám  $K_d$  blízcím se nule. Pro výpočty těchto parametrů byla použita hodnota referenční difuzivity Cs  $D_w = 2,06 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (Lide 2005).

Tedy, podobně jako u Sr, i z těchto experimentů vyplývají nesoulady mezi jejich výsledky a výsledky nezávislých experimentů, které by měly doplňovat informace o dílčích difúzních a sorpčních parametrech studovaných specií. To ukazuje na nevhodnost či nedostatečnost použitého transportního modelu i pro vyhodnocení difúzních experimentů cesia přes kompaktovaný bentonit.

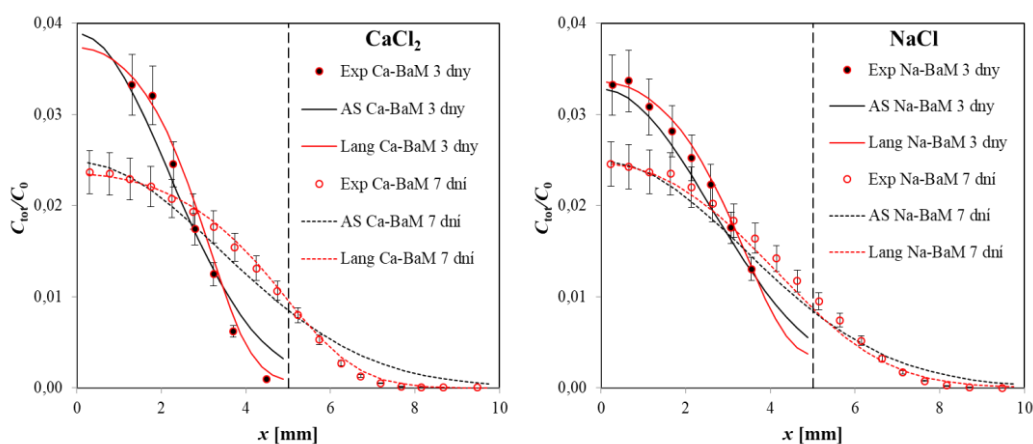
Pro vyhodnocení tohoto typu experimentů můžeme použít také optimalizační program v modelu difúzního experimentu *DifNelin2* v GoldSimu. Ten poskytuje hodnoty zvolených optimalizovaných difúzních a sorpčních parametrů, z nichž lze  $D_a$  dopočítat. Ověření modelu pro okrajové podmínky aPS experimentu bylo ukázáno v kap. 3.5.2. Vzhledem k vypuklému tvaru koncentračních profilů cesia, z nichž lze usuzovat na nelineární tvar sorpční izotermy, byla při vyhodnocení experimentů s cesiem použita dvou-parametrická optimalizace pro nalezení koeficientů jednoduché Langmuirovy izotermy (3.4), tedy  $K_L$  a  $q_{\max}$ , při fixní hodnotě  $G = 0,22$  (viz kap. 3.1.7). Za počáteční odhady obou fitovaných parametrů byly zvoleny extrapolované hodnoty ze vsádkových sorpčních experimentů pro objemovou hmotnost  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  (**Tab. C** a **Tab. D**).

Jak je vidět z **Obr. 67**, tímto modelem se podařilo experimentální data proložit velmi dobře a ve srovnání s analytickým řešením použitým výše významně poklesla i hodnota objektivního kritéria fitu  $WSOS/DF$  (kap. 3.5.1). Model uvažující nelineární sorpční izotermu prokládal experimentální data lépe v konvexní i konkávní oblasti koncentračního profilu. To ukazuje na významnost nelinearity sorpce i pro vyhodnocení difúzních dat. Získané koeficienty Langmuirovy izotermy jsou shrnuty v **Tab. 42**. Na základě těchto koeficientů a ostatních známých parametrů jednotlivých difúzních experimentů byly metodou *time-lag* aplikovanou na numerický experiment za ideálních podmínek (viz kap. 2.2.5.3) získány zdánlivé a efektivní

difúzní koeficienty, zdánlivé koeficienty  $D_a$  jsou uvedeny v **Tab. 42**. Průměrné hodnoty sorpčních koeficientů a  $D_a$  shrnuje **Tab. 43**.

**Tab. 42** Hodnoty  $K_L$  a  $q_{max}$  nalezené více-parametrickou optimalizací v programu GoldSim a hodnoty  $D_a$  získané metodou time-lag pro jednotlivé aPS experimenty Cs přes kompaktní bentonity Ca-BaM a Na-BaM syčené příslušnými elektrolyty při hodnotě  $G = 0,22$ .

Elektrolyt	Materiál	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$t$ [dny]	$K_L$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$q_{max}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1425	3	1395	0,0502	1,12
		1431	5	3748	0,0360	1,51
		1310	7	2305	0,0340	1,91
NaCl	Na-BaM	1434	3	1059	0,0477	1,18
		1417	5	492	0,0677	0,92
		1410	7	541	0,0616	0,94



**Obr. 67** Porovnání proložení experimentálních dat difúzních experimentů Cs přes bentonity Ca-BaM a Na-BaM lisované na  $1400 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syčené  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  CaCl<sub>2</sub> (vlevo) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (vpravo) vedených metodou plošného zdroje modelem v GoldSimu s uvažováním Langmuirovy sorpční izotermy a linearizovanou formou analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky (AS).

Z porovnání fitovaných hodnot sorpčních koeficientů s hodnotami ze vsádkových sorpčních experimentů (**Tab. 43** vs. **Tab. C** a **Tab. D**) vyplývá, že tyto hodnoty se řádově shodovaly v případě vápenatého prostředí, i když hodnoty  $K_L$  v kompaktním bentonitu byly zhruba o polovinu nižší, zatímco hodnoty  $q_{max}$  zhruba čtyřikrát vyšší. To se vzhledem k relativně vysoké nejistotě difúzních dat a k tomu, že se nejedná o shodné systémy (v sorpčních experimentech byl použit přírodní bentonit BaM syčený elektrolytem, zatímco v difúzních experimentech homoionní jí), zdá jako přijatelný výsledek. V sodném prostředí však predikce ze vsádkových sorpčních experimentů neodpovídala hodnotám v kompaktním bentonitu, kde se hodnoty podobaly spíše hodnotám zjištěným při poměru fází  $0,01 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Je možné, že se jedná o

důsledek toho, že sorpční experimenty byly prováděny na přírodním bentonitu syceném elektrolytem, kde může být více specifických sorpčních míst pro sorpci cesia než v difúzních experimentech použitým přečištěným homoionním jílu, kde, jak bylo ukázáno v experimentech se Sr, může být efekt závislosti sorpčních koeficientů na poměru fází méně významný (viz kap.4.1.1.1).

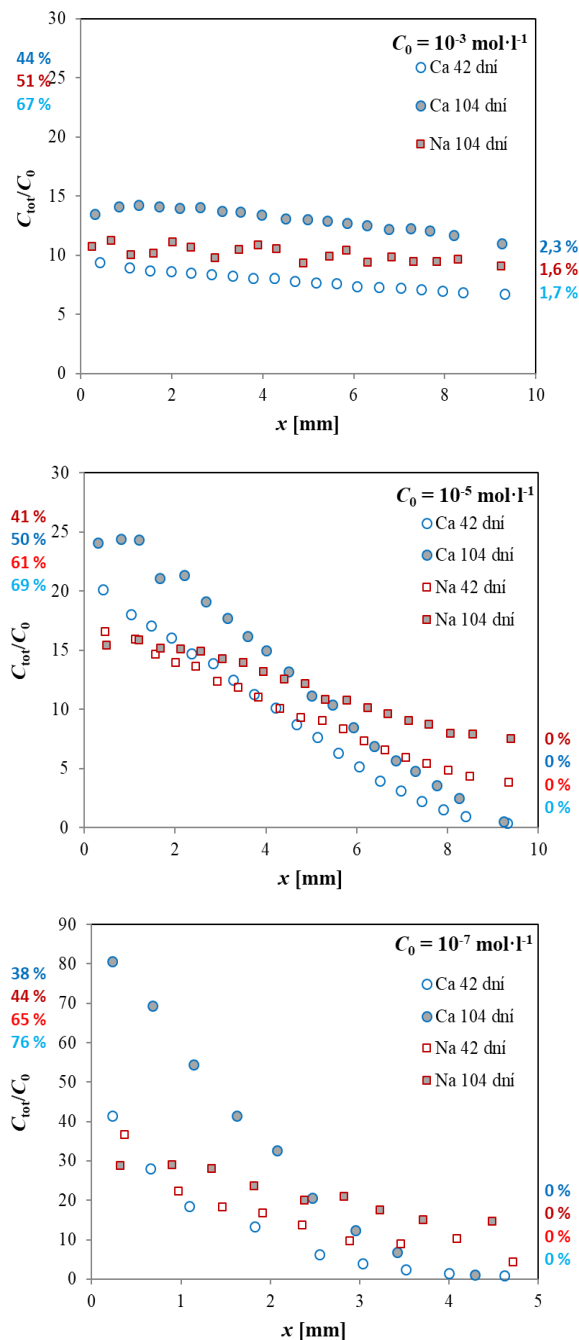
Tab. 43 Průměrné experimentální a optimalizované hodnoty difúzních parametrů Cs na bentonitech Ca-BaM a Na-BaM sycených příslušnými elektrolyty.

Elektrolyt	Materiál	změřeno		GoldSim		
		$\rho_d$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$\varepsilon$ [-]	$K_L$ [l·kg <sup>-1</sup> ]	$q_{\max}$ [mol·kg <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	1389 ± 56	0,55 ± 0,03	2483 ± 969 pro $G = 0,22$	0,04 ± 0,01 pro $G = 0,22$	1,5 ± 0,3
NaCl	Na-BaM	1420 ± 10	0,56 ± 0,02	697 ± 257 pro $G = 0,22$	0,06 ± 0,01 pro $G = 0,22$	1,0 ± 0,1

Hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  získané při vyhodnocení aPS experimentů s využitím Langmuirovy sorpční izotermy se řádově shodovaly s hodnotami získanými při využití odhadu  $K_d$  (ať už při vyhodnocení metodou AS nebo s použitím programu GoldSim). Získaná hodnota  $D_a$  ve vápeném prostředí byla však vyšší díky nižší nalezené hodnotě  $q_{\max}$ , než při využití  $K_d$ . Z výsledků vyplývá pozorovatelný vliv nelinearity sorpční izotermy na tvar koncentračního profilu v difúzním experimentu s plošným zdrojem. Dopad na hodnotu zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  však v tomto případě nebyl zásadní, i když ve vápeném prostředí byla jeho hodnota získaná při použití nelineární izotermy dvakrát vyšší než při použití lineární izotermy.

#### Difúzní experimenty cesia vedené průnikovou metodou

V rámci přípravy této disertační práce byly provedeny sady TD experimentů Cs přes přírodní bentonit BaM sycený jednoduchými elektrolyty, tj. 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> NaCl za různých podmínek. Byl studován vliv majoritního kationtu v mezivrstvi (konkrétně Ca<sup>2+</sup> vs. Na<sup>+</sup>) a počáteční koncentrace Cs ( $C_0 = 10^{-3}$ ,  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>). Naměřená data z průnikových difúzních experimentů jsou zobrazena na **Obr. 68**. Zobrazeny jsou tvary profilů celkové relativní koncentrace Cs  $C_{\text{tot}}/C_0$  po skončení experimentu a stav koncentrace ve vstupním a výstupním rezervoáru je uveden v procentech na okrajích vrstvy.

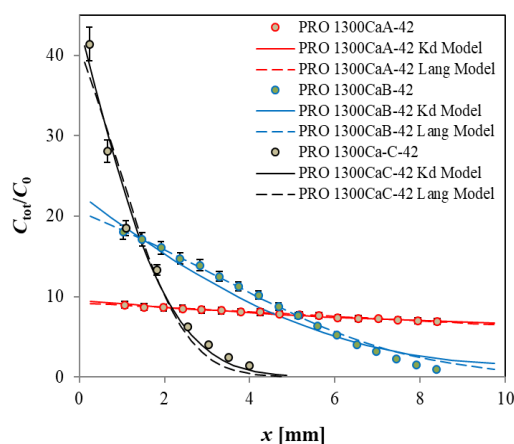


Obr. 68 Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Cs o počáteční koncentraci  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (nahore),  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (uprostřed) a  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (dole) ve vrstvě bentonitu BaM lisovaného na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceného  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ NaCl}$  (červeně) po 42 a 104 dnech trvání experimentu v difúzní cele o délce  $l = 10$  nebo  $5 \text{ mm}$ . Pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru a nárůst koncentrace ve výstupním rezervoáru jsou vyjádřeny v procentech.

Na základě rešerše (zejména kap. 3.2.2) a na základě výsledků sorpčních experimentů (kap. 4.2.1.1) byl očekáván rozdílný transport Cs v závislosti na jeho počáteční koncentraci v experimentu a také v závislosti na majoritním kationtu v mezivrstvě. Z Obr. 68 je patrné, že

tvár koncentračních profilů i rychlost transportu Cs byla na obou těchto faktorech silně závislá. Při nejvyšší studované koncentraci Cs, tj.  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , měly koncentrační profily po ukončení difúzního experimentu horizontální tvar a už po 42 dnech trvání experimentu došlo k průniku stopovače do cílového rezervoáru. Naopak při nejnižší studované koncentraci, tj.  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly koncentrační profily strmé s vysokou koncentrací stopovače na počátku vrstvy a k průniku stopovače nedošlo ani po 104 dnech trvání experimentu v krátké cele o délce 5 mm. Na přírodním bentonitu BaM syceném sodným elektrolytem byly koncentrační profily Cs nižší a méně strmé než ve vápenatém prostředí, což ukazuje na nižší zádrž Cs v prostředí sodného elektrolytu. To sice odpovídá výsledkům sorpčních experimentů na volném bentonitu, ale ne už přepočtu sorpčních koeficientů na podmínky kompaktovaného bentonitu podle závislosti na poměru fází.

Tyto průnikové difúzní experimenty byly, podobně jako experimenty se Sr, nejprve vyhodnocovány fitováním v modelu difúzního experimentu *DifNelin2* v prostředí GoldSim při nastavení parametrů filtrů a referenční difuzivity Cs (viz kap. 4.2.2.1). Pomocí dvou- nebo tří-parametrické regrese byly hledány jednak hodnoty  $K_d$  a  $G$  (lineární model sorpce) a jednak parametry  $K_L$ ,  $q_{\max}$  a  $G$  (Langmuirův model sorpce). Příklad porovnávací proložení modelových křivek s použitím lineárního ( $K_d$ ) a nelineárního (Langmuirova) sorpčního modelu experimentálními daty koncentračních profilů Cs na bentonitu BaM lisovaném na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceném vápenatým elektrolytem při třech celkových koncentracích Cs  $10^{-3}$  (A),  $10^{-5}$  (B) a  $10^{-7}$  (C)  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  po 42 dnech trvání experimentu je zobrazen na **Obr. 69**.



*Obr. 69 Příklad proložení experimentálních dat koncentračních profilů Cs na bentonitu BaM lisovaném na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  syceném elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  modelovými křivkami modelu *DifNelin2* s uvažováním lineární (plné čáry) a nelineární (přerušované čáry) sorpční izotermy.*

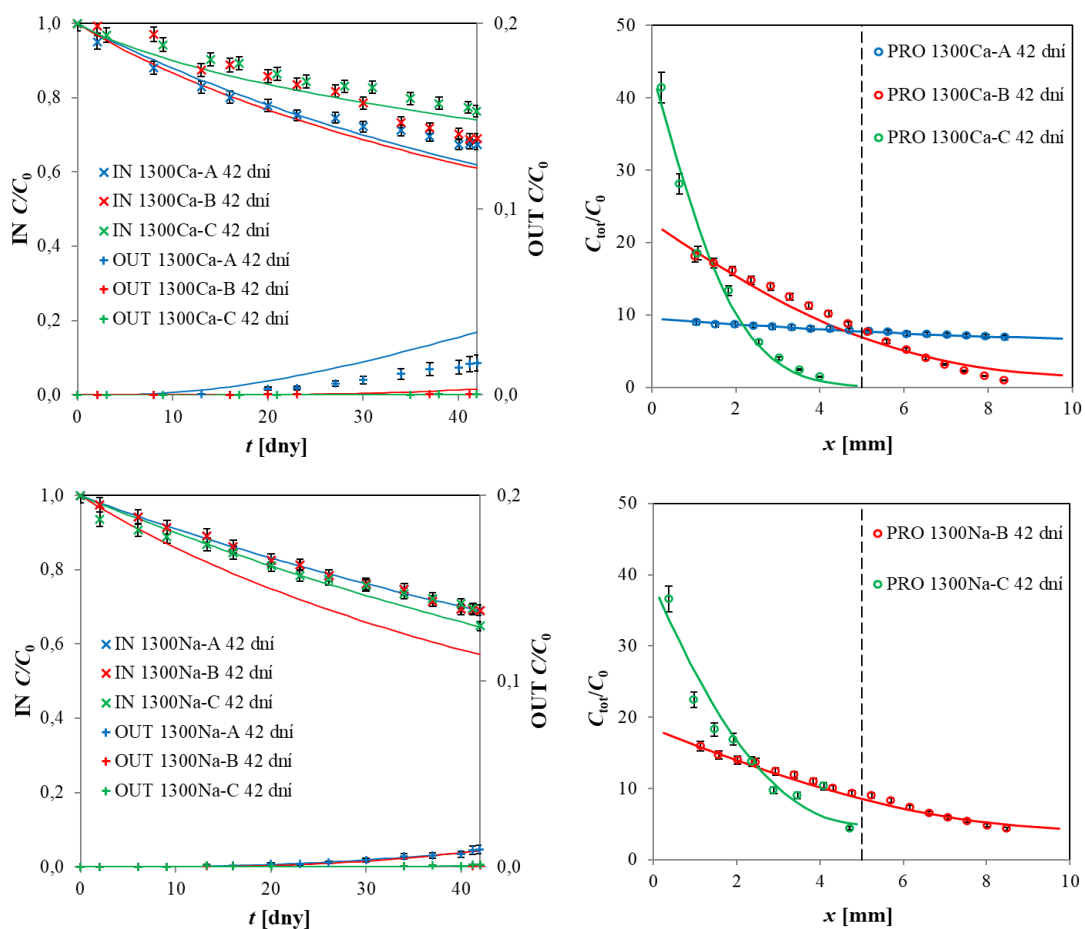
Nelinearita sorpce se nejvýrazněji projevila u experimentů vedených ve vápenatém elektrolytu a při nižších koncentracích Cs (tedy  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>), což odpovídá výsledkům sorpčních experimentů, a to poněkud vypuklým tvarem koncentračního profilu ve vrstvě. Objektivní kritérium fitu *WSOS/DF* (viz kap. 3.5.1) bylo nižší při použití nelineárního sorpčního modelu, přičemž největší význam použití nelineárního sorpčního modelu byl při nižších koncentracích Cs (tedy  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>), avšak oba sorpční modely mohou být považovány za vhodné.

Podobně jako u popsaných nesouladů modelu a difúzního experimentu se Sr, ani s použitím nelineární sorpční izotermy nebylo možné uspokojivě proložit modelem současně všechny tři datové výstupy TD experimentů s Cs, zejména při nejvyšší studované koncentraci Cs, tedy  $10^{-3}$  mol·l<sup>-1</sup>. Největší soulad experimentálních a modelových dat byl naopak u nejnižší studované koncentrace Cs, tedy  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>, zřejmě z důvodu převládajícího sorpčního mechanismu cesia na minoritní specifická sorpční místa. To by naznačovalo, že pozorovaný jev urychlení toku kationtů ve vrstvě bentonitu je vázán na mechanismus iontové výměny na majoritních sorpčních místech, který převládá při vyšších koncentracích Cs (viz kap. 3.2.2). Z tohoto důvodu byl na vyhodnocení experimentálních dat Cs také aplikován model duálního transportu (DTM). Z výpočetních důvodů bylo zvoleno použití lineárního sorpčního modelu, fitovány byly tedy, obdobně jako v případě Sr, tři parametry, jejichž hodnoty uvádí **Tab. 44** (nejistoty nejsou uvedeny vzhledem k tomu, že se jednalo o jednotlivé experimenty a metoda vyhodnocení neposkytuje nejistoty fitovaných parametrů).

*Tab. 44 Hodnoty získaných difúzních parametrů Cs z průnikových difúzních experimentů přes kompaktovaný bentonit BaM syčený jednoduchými elektrolyty vyhodnocených modelem DTM.*

Elektrolyt	$C_0$ [mol·l <sup>-1</sup> ]	$\rho_a$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	$K_a \cdot 10^3$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	$G$ , [-]	$D_s \cdot 10^{11}$ , [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_a \cdot 10^{11}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_e(\text{tot}) \cdot 10^{10}$ [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
0,033 mol·l <sup>-1</sup> CaCl <sub>2</sub>	$10^{-3}$	1289	38,1	0,04	3,55	0,90	6,37
	$10^{-3}$	1578	46,9	0,17	1,11	0,87	7,67
	$10^{-5}$	1286	64,2	0,28	0	0,39	3,25
	$10^{-5}$	1585	52,9	0,14	0	0,16	1,34
	$10^{-7}$	1286	63,3	0,03	0	0,04	0,36
	$10^{-7}$	1578	292,6	0,11	0	0,02	1,08
0,1 mol·l <sup>-1</sup> NaCl	$10^{-3}$	1286	69,4	0,01	1,68	0,19	2,52
	$10^{-3}$	1584	29,6	0,02	2,61	0,37	2,57
	$10^{-5}$	1286	77,6	0,34	0,36	0,66	7,20
	$10^{-5}$	1585	36,4	0,32	0	0,53	3,00
	$10^{-7}$	1281	984,4	0,01	0,13	0,01	1,39
	$10^{-7}$	1578	1058,8	0,01	0,15	0,01	0,32

Příklad proložení experimentálních dat modelem DTM pro experimenty trvající 42 dní je na **Obr. 70**.



**Obr. 70:** Experimentální data z průnikových difúzních experimentů Cs přes bentonit BaM lisovaný na  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (nahoše) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (dole) v difúzních celkách o délce 10 (A, B) a 5 (C) mm po 42 dnech kontaktu při počáteční koncentraci Cs ve vstupním rezervoáru  $A = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $B = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $C = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Data jsou proložena modelovými křivkami DTM modelu.

Získané hodnoty zdánlivých a efektivních difúzních koeficientů shrnuje **Tab. 44** a jsou také vizualizovány na **Obr. 71**. Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů cesia přes kompakovaný přírodní bentonit BaM sycený jednoduchými elektrolyty modelem DTM lze shrnout následující poznatky:

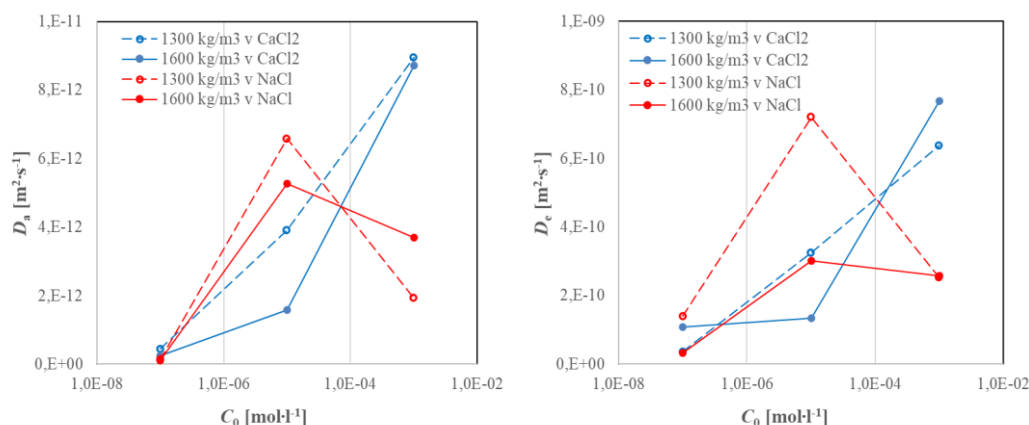
a) Nalezené hodnoty distribučních koeficientů měly stoupající tendenci se snižující se koncentrací cesia a řádově odpovídaly hodnotám získaným ze sorpčních experimentů (viz kap. 4.2.1.1). Přesto však, podobně jak bylo popsáno u stroncia, nebyly rozdíly mezi jíly sycenými vápenatým a sodným elektrolytem takové, jak bylo na základě sorpčních experimentů očekáváno.

b) Nalezené hodnoty geometrických faktorů byly menší než hodnoty zjištěné pro HTO z průnikových experimentů, avšak byly srovnatelné s hodnotami pro HTO zjištěnými z experimentů s plošným zdrojem (viz kap. 3.1.7).

c) Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  ani hodnoty geometrických faktorů  $G$  nevykazovaly významné rozdíly v závislosti na majoritním kationtu v mezivrstvi.

d) Hodnoty  $D_e$  i  $D_a$  měly klesající tendenci s klesající koncentrací cesia a při nejnižší studované koncentraci, tj.  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly hodnoty obou difúzních koeficientů až o jeden řád nižší než při nejvyšší studované koncentraci, tj.  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

e) Hodnoty  $D_e$  i  $D_a$  byly nižší při vyšší objemové hmotnosti bentonitu, což je očekávaný výsledek vzhledem k jeho nižší porositě i geometrickému faktoru. Očekávaný pokles distribučního koeficientu při vyšší objemové hmotnosti kompaktovaného bentonitu se však neprojevil.

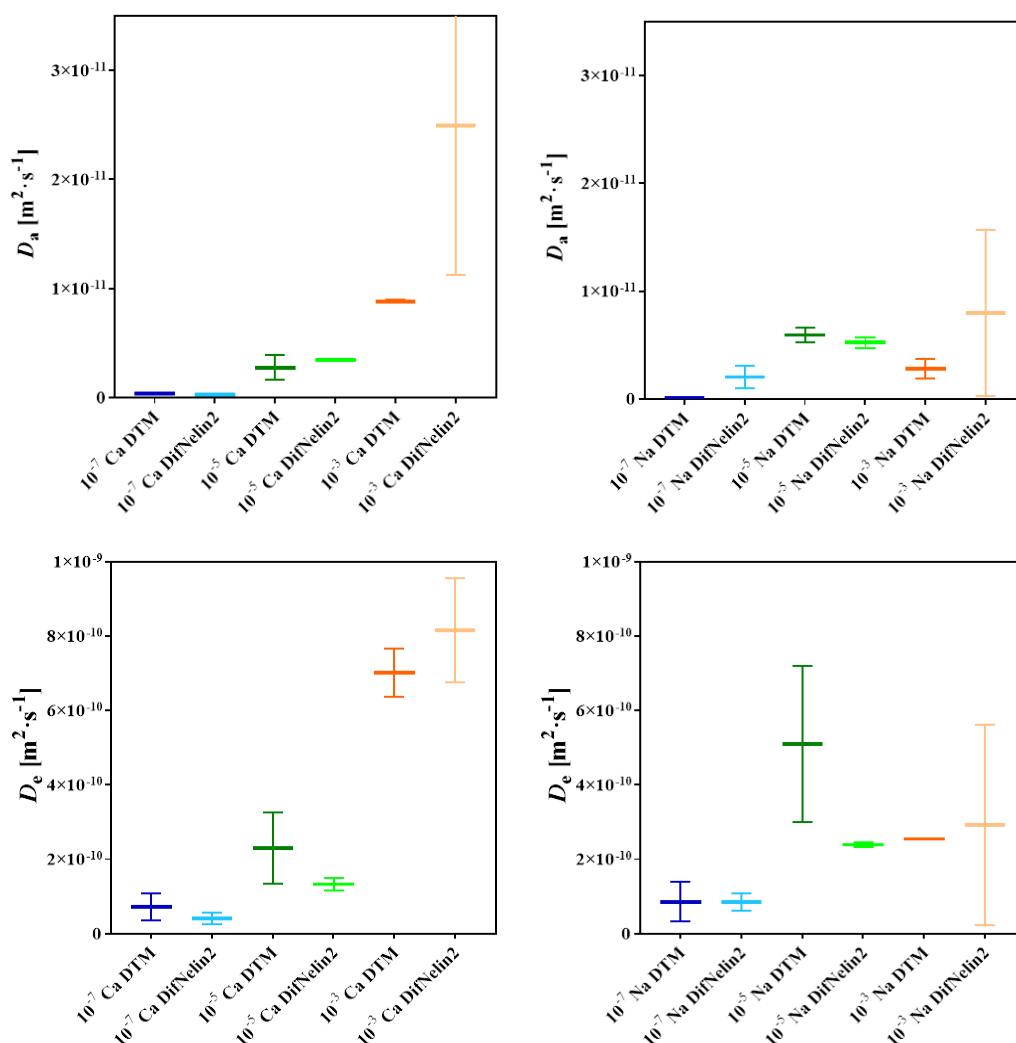


Obr. 71 Srovnání hodnot zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  (vlevo) a efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  (vpravo) z průnikových difúzních experimentů  $C_s$  přes kompaktovaný přírodní bentonit BaM sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  (modře) a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  (červeně) získaných modelem DTM.

Relativně významná neurčitost fitovaných parametrů, která vedla k významné neurčitosti následně vypočítaných difúzních koeficientů, je dána kombinací neurčitostí experimentálního původu a neurčitostí pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu. Hlavními zdroji experimentální neurčitosti difúzních dat z průnikových experimentů dle hodnocení autorky jsou difúzní vlastnosti filtrů a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu a pórového roztoku, které se mohou u jednotlivých experimentů mírně lišit a vyvíjet se během doby saturace vzorku kompaktovaného bentonitu a v průběhu trvání samotného difúzního experimentu.



Z porovnání výsledků získaných modelem *DifNelin2* a DTM vyplývá, že největší rozdíly mezi těmito modely se projeví u experimentů s nejvyšší studovanou koncentrací Cs,  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . V podstatě se dá říci to samé jako v případě Sr, tedy že zatímco hodnoty  $K_d$  nalezených modelem DTM byly až třikrát vyšší než hodnoty nalezené modelem *DifNelin2*, nalezené hodnoty geometrických faktorů naopak byly až desetkrát nižší. To se odrazilo také v rozdílných hodnotách zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  i efektivních difúzních koeficientů  $D_e$ , které v modelu DTM byly při nejvyšší studované koncentraci několikanásobně nižší než hodnoty získané modelem *DifNelin2* (viz **Obr. 72**).



**Obr. 72** Srovnání hodnot zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  (nahore) a efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  (dole) z průnikových difúzních experimentů Cs přes kompaktní přírodní bentonit BaM sycený elektrolytem  $0,033 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaCl}$  získaných modelem *DifNelin2* (světlé zbarvení) a modelem DTM (tmavé zbarvení).

Naopak, při nejnižší studované koncentraci Cs, tj.  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly výsledky obou modelů podobné, a tedy až o jeden řád nižší než při nejvyšší studované koncentraci, tj.  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Rozdíly mezi hodnotami difúzních koeficientů získanými různými modely vyplývají z rozdílného popisu transportního děje těmito modely. Model DTM prokládal experimentální data z průnikových experimentů lépe (dle objektivního kritéria fitu WSOS/DF) než standardní difúzní model *DifNelin2*.

## 5. Diskuse

### 5.1 Transport stroncia

Izotop stroncia  $^{90}\text{Sr}$  je spolu s cesiem významným štěpným produktem obsaženým v ozářeném jaderném palivu, jeho poločas rozpadu je 28,8 let. Stroncium patří do skupiny kovů alkalických zemin a v podmínkách HÚ existuje převážně ve formě volného hydratovaného strontnatého kationtu  $\text{Sr}^{2+}$ . Jak je patrné z výsledků geochemického modelování speciace stroncia v bentonitové vodě, které provedli (Vopálka et al. 2013; Gondolli et al. 2013), v alkalické oblasti pH dochází k tvorbě pevných fází s uhličitany, obsaženými v bentonitové vodě. Stroncium se sráží s uhličitany za tvorby stroncianitu ( $\text{SrCO}_3$ ) či strukturně méně rozlišeného uhličitane strontnatého  $\text{SrCO}_3$  (uveden například v databázi *PCHatches.dat* (Baston et al. 2008)). Stroncianit je v systému přítomen již při velice nízkých koncentracích stroncia, řádově  $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Srážení a spolusrážení s uhličitany, sírany či hydroxidy může ovlivnit odstraňování stroncia z kapalně fáze zejména při vyšších hodnotách pH ( $> 8 - 9$ ) nebo při vyšších koncentracích uhličitanů či síranů v systému (Carbol a Engkvist 1997; Cole et al. 2000; Eriksen et al. 1999). Hodnota pH může kromě srážení ovlivňovat i samotnou sorpci stroncia, kdy při vyšším pH (7,5 – 9,5), podle disertační práce H. Kroupové (2004), začíná u Sr převládat sorpce na skupiny *edge-sites*. I rychlost difúze může být ovlivněna, (Wang a Liu 2004) pozorovali nižší difúzní koeficienty při vyšším pH. Ve zde prezentované disertační práci se pH roztoků v sledovaných systémech (bentonit v kontaktu s jednoduchými elektrolyty  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{NaCl}$  a se syntetickou granitickou vodou SGW2) pohybovalo mezi hodnotami 6 – 8. Experimentálně nebyla ověřována přítomnost vysrážených fází Sr, nicméně z vyhodnocení sorpčních experimentů Sr na bentonitu BaM modelem iontové výměny v geochemickém speciálním programu PhreeqC vyplynulo, že v prostředí jednoduchých elektrolytů v kapalně fázi stroncium dominovalo jako volný kationt  $\text{Sr}^{2+}$ , méně než 1 % tvořilo  $\text{SrCl}^+$  a další specie. Stroncium se za zvolených podmínek nesráželo. V prostředí SGW2 pak z celkového stroncia rozpuštěného v kapalně fázi po proběhnutí sorpčního kroku bylo více než 90 % volného

kationtu  $\text{Sr}^{2+}$ . Dále se v roztoku vyskytovaly sírany, hydrogenuhličitan a uhličitan strontnatý. Až při koncentracích Sr vyšších než  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  docházelo ke srážení stroncianitu.

### 5.1.1 Sorpce stroncia

#### 5.1.1.1 Kinetika sorpce stroncia

Ve všech dostupných zdrojích je kinetika sorpce Sr na jílové minerály popisována jako rychlá, k dosažení rovnovážného stavu dochází maximálně v řádu hodin. Zpráva za projekt MPO-TIP (Gondolli et al. 2013) uvádí, že náznak vzrůstu  $K_d$  je patrný v prvních deseti dnech kontaktu bentonitu s roztokem, zejména pak pro nižší koncentraci stroncia, která byla v řádu  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nejistoty stanovení distribučních koeficientů však neumožnily kinetiku jednoznačně zhodnotit, protože vzhledem k přítomnosti obtížně kvantifikovatelných zbytků aktivačního činidla v bentonitu B75 lze předpokládat, že rozpustné uhličitaný přítomné v bentonitu ovlivnily odstranění stroncia z kapalně fáze, ať již díky srážení či ovlivněním samotného sorpčního procesu. Z podrobné studie sorpčních mechanismů specií Sr (Cole et al. 2000) vyplývá, že  $K_d$  uhličitanu strontatého ( $\text{SrCO}_3$ ) pro jíl (ilit a kaolinit) je až  $60 \times$  vyšší než  $K_d$  volného solvatovaného kationtu  $\text{Sr}^{2+}$  a jeho sorpce je reverzibilní. V této práci byla potvrzena rychlá kinetika sorpce Sr na bentonit BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů, kdy více než 90 % celkového adsorbovaného množství Sr bylo navázáno během 1 hodiny. Jistý trend vzrůstu sorbovaného množství je patrný i nadále v řádu dnů, avšak nejednalo se o odchylku větší než 5 % v časovém intervalu 24 hodin, která je doporučována jako hranice posouzení rovnovážného stavu (Roy et al. 1992). U experimentů v prostředí SGW2 se ukázalo, že po počáteční fázi rychlé sorpce, kdy bylo během 24 hodin nasorbováno 63 % až 96 % při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 74 % až 98 % při počáteční koncentraci Sr  $C_0 = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  počátečního látkového množství Sr, v závislosti na poměru fází, následovala fáze desorpce. Během sedmi dnů došlo k uvolnění až 2 % nasorbovaného látkového množství zpět do roztoku, dále již desorpční trend nebyl výrazný. S postupem času se pro všechny čtyři hodnoty  $m/V$  ustavily hodnoty  $K_d$  na cca  $300 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Pozorovaný jev je zřejmě důsledkem postupně se ustavující rovnováhy mezi bentonitem s vysokým obsahem vyměnitelných kationtů a rozpustných složek s roztokem o nízké iontové síle. Během prvních hodin interakce probíhá iontová výměna a ustavuje se rovnováha mezi vyměnitelnými kationty v mezivrstvi a roztokem. V delším časovém intervalu pak může docházet ke strukturním změnám materiálu, které ovlivňují velikost sorpčního povrchu či jeho náboje, a v důsledku také ke změnám složení kapalně fáze (například díky rozpouštění složek pevné fáze). Iontovou výměnu a případné další změny bentonitu BaM by bylo vhodné podrobněji popsat, například na základě monitoringu

vývoje koncentrací všech hlavních kationtů a dalších významných složek, které se mohou do roztoku uvolňovat.

### 5.1.1.2 Rovnovážný popis sorpce stroncia

Sorpce stroncia na jílové minerály je ve většině pramenů označována jako nespecifická a reverzibilní (Abdel Rahman et al. 2013; Aldaba et al. 2010a, 2010b; Galamboš et al. 2013; Van Loon et al. 2005) a za její hlavní mechanismus se všeobecně považuje iontová výměna. Tento mechanismus sorpce potvrzuje i závislost sorpce na složení a iontové síle roztoku, respektive na složení iontově-výměnného komplexu sorbentu. V alkalické oblasti ( $\text{pH} > 8 - 9$ ) může získávat na významu také povrchová komplexace na specifických sorpčních místech (Cole et al. 2000; Kroupová a Štamberg 2005).

Ohledně linearity či nelinearity sorpce stroncia na bentonitu nejsou zdroje zcela jednoznačné. Použití distribučního koeficientu pro sorpci stroncia na bentonit či jemu podobné materiály považují za dostatečné například Gillham et al. (1983) nebo Missana a García-Gutiérrez (2007). Freundlichovu izotermu pro popis sorpce stroncia na Jih-Hsing bentonit s vysokou sorpční kapacitou použili Tsai et al. (2001). Modifikovanou Freundlichovu izotermu, díky které do modelu zahrnuli i rostoucí  $K_d$  se vzrůstajícím pH pro sorpci Sr a Cs na bentonit MX-80, použili Liang et al. (1993). Distribuční koeficient a Freundlichovu izotermu porovnávali ve zprávě Vokál et al. (2008). Pro případ stroncia byly podle této zprávy vhodné oba modely. Khan et al. (1996) na základě sorpčních experimentů porovnávali lineární, Freundlichovu, Langmuirovu a Dubinin-Radushkewiczovu (D-R) izotermu. Langmuirovu izotermu k vyhodnocení sorpčních experimentů na slovenském bentonitu použil Galamboš (2013). Pro modelování sorpce stroncia na amorfni křemen a goethit použili Carroll et al. (2008) povrchově-komplexační model se třemi typy sorpčních míst pro tvorbu komplexů s vnější sférou. Kombinaci iontově-výměnného a povrchově-komplexačního modelu použili pro vyhodnocení sorpčních dat Garrido et al. (1998), při nízké iontové síle však tento model data neprokládal příliš dobře. V prezentované disertační práci byl zjištěn lineární tvar sorpční izotermy Sr na bentonitu BaM v obou použitých jednoduchých elektrolytech. Sorpční izoterma Sr na bentonitu BaM v přítomnosti SGW2 byla popsána lineární i Freundlichovou izotermou, přičemž Freundlichova izoterma byla shledána pro popis tohoto systému mírně vhodnější.

Díky vyšší konkurenční schopnosti vápníku vůči sorpci stroncia než má sodík byly distribuční koeficienty stroncia v prostředí vápenatého elektrolytu zhruba  $3\times$  nižší než v prostředí sodného elektrolytu. Distribuční koeficienty Sr v syntetické granitické vodě SGW2 byly zhruba  $5\times$

vyšší než v prostředí sodného elektrolytu a 20× vyšší než v prostředí vápenatého elektrolytu (oba o zhruba 20× vyšší iontové síle než SGW2). To potvrzuje předpoklady známé z literatury, že pro sorpci Sr jsou nejvýznamnějšími konkurenty dvoumocné kationty, především  $\text{Ca}^{2+}$ . Snížení sorpce Sr na slovenském bentonitu v přítomnosti iontů  $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$  pozorovali Galamboš et al. (2009) a podobně také Khan et al. (1996) uvádějí snížení sorpce Sr v přítomnosti iontů  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ .

Na všechny studované systémy se podařilo uspokojivě uplatnit model iontové výměny s nezávisle stanovenými selektivními koeficienty majoritních kationtů (Červinka et al. 2019). Hodnota selektivního koeficientu Sr byla nafitována, její hodnota byla  $K_{\text{sel}}(\text{Sr}/\text{Na}) = 2,37$ . Zjištěná hodnota selektivního koeficientu a zjištěné hodnoty distribučního koeficientu stroncia na bentonitu BaM v dispergovaném stavu v míchaném reaktoru jsou obdobné jako hodnota zjištěná na kompaktovaném bentonitu MX-80 (Bradbury a Baeyens 2002), který má mírně vyšší hodnotu KVK (cca  $80 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ) než bentonit BaM. Na bentonitu FEBEX převedeném do homoionní formy (Missana a García-Gutiérrez 2007) byly při iontové síle sodného elektrolytu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  zjištěny zhruba 2 – 3× vyšší hodnoty distribučního i selektivního koeficientu. Vyšší hodnoty selektivního koeficientu byly také nalezeny na homoionním sodném montmorillonitu (Karnland et al. 2011). Oba zmíněné materiály mají vyšší hodnotu KVK než bentonit BaM (o zhruba  $20 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ).

V jednoduchých elektrolytech, avšak výrazněji v případě elektrolytu NaCl, se projevila klesající závislost hodnoty distribučního koeficientu na poměru fází, která byla popsána mocninnou funkcí. Tento jev byl zřejmě způsoben přítomností iontů, které mají vyšší schopnost konkurovat sorpci stroncia, než má sodík – jedná se tedy o vápník a hořčík – a jsou přirozeně přítomné v bentonitu, a tedy se uvolňují do roztoku, zejména při vyšší navážce bentonitu. Při nadbytku vápníku v roztoku je tento jev potlačen, protože vápník je již přirozeně na výměnných místech obsazen a má podobnou afinitu k sorpčním místům jako stroncium. V prostředí SGW2 byla také zjištěna závislost distribučního koeficientu Sr na poměru fází, která byla popsána mocninnou funkcí, avšak opačného charakteru než v případě jednoduchých elektrolytů. Tyto závislosti byly predikovány modelem iontové výměny v programu PhreeqC.

### 5.1.2 Difúze stroncia

Na základě výše zmíněných závislostí byly ze sorpčních experimentů učiněny odhady hodnot distribučních koeficientů pro podmínky kompaktovaného bentonitu syceného příslušnými roztoky, tedy pro vysoké poměry mezi pevnou a kapalnou fází. Tyto odhady sloužily jednak

pro doplnění vyhodnocení experimentů s plošným zdrojem, jednak k ověření přenositelnosti distribučního koeficientu získaného na volném dispergovaném materiálu na podmínky lisovaného materiálu. Bylo zjištěno, že přenositelnost distribučních koeficientů získaných ze sorpčních experimentů na vyhodnocení difúzních experimentů přes kompaktovaný materiál je problematická a zejména v případě sycení roztoky o nízké iontové síle zřejmě není oprávněná. Ukázalo se, že i přes snahu o extrapolaci hodnot  $K_d$  získaných ze vsádkových sorpčních experimentů při nízkých poměrech  $m/V$  na vysoké hodnoty  $m/V$ , zejména v prostředí SGW2, nebylo možné tyto hodnoty uplatnit při vyhodnocení difúzních experimentů. V případě experimentů v prostředí jednoduchých elektrolytů o iontové síle  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  byly získané hodnoty  $K_d$  ze sorpčních a difúzních experimentů řádově srovnatelné. Přesto však nebyly rozdíly v transportním chování mezi těmito jílly takové, jak bylo na základě sorpčních experimentů očekáváno. Příčinou je zřejmě neznámé složení pórového roztoku a neznámé zastoupení vyměnitelných kationtů na iontově-výměnných místech kompaktovaného bentonitu po nasycení elektrolytem a dále dosud nedostatečně pochopený mechanismus transportu specií vážících se iontovou výměnou v kompaktovaném bentonitu. Ani studium literatury nepodává jednoznačné vysvětlení těchto nejasností, přestože jsou tyto jinak experimentálně hojně popsány.

Pozorované nesoulady mezi výsledky různých typů experimentů mohou být kvantifikovány srovnáním odhadovaných hodnot difúzních koeficientů. Odhadovaná hodnota distribučního koeficientu  $K_d$  stroncia ze sorpčních experimentů na homoionním bentonitu Na-BaM byla až  $5\times$  vyšší než na bentonitu Ca-BaM. Z výsledků difúzních experimentů s plošným zdrojem by tak teoreticky, dle rovnice (2.24), měla vyplývat  $5\times$  (při uvažované stejné hodnotě  $G$ ) až  $7\times$  (při snížené hodnotě  $G$  v sodném prostředí) nižší hodnota zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ , změřená hodnota byla však pouze o čtvrtinu nižší (srov. **Tab. 25** a **Tab. 26**). Odhadovaná hodnota  $K_d$  stroncia ze sorpčních experimentů na přírodním bentonitu BaM syceném sodným elektrolytem naopak byla, vzhledem k závislosti na poměru fází, o 33 % nižší než v případě vápenatého elektrolytu, teoreticky by tedy měla vyplývat o 12 – 45 % (při stejné, respektive snížené, hodnotě  $G$  v sodném prostředí) vyšší hodnota  $D_a$ , avšak změřená hodnota  $D_a$  byla o 10 % nižší (viz **Tab. 45**). V případě syntetické granitické vody byl rozdíl mezi očekávanou a změřenou hodnotou  $D_a$  dva řády (viz **Tab. 45**). Difúzní experimenty vedené metodou plošného zdroje, kde difúze probíhá pouze v bločku kompaktovaného bentonitu bez přítomnosti rezervoárů a oddělujících filtrů, tedy ukázaly na menší rozdíly v zadrži reaktivního kontaminantu, než jaké byly očekávány na základě distribučních koeficientů získaných ze

vsádkových sorpčních experimentů. Použití takto získaného distribučního koeficientu pro výpočet efektivní difuzivity se tedy v tomto případě nejeví jako vhodné.

Pokud by hodnoty distribučních koeficientů  $K_d$  získaných ze vsádkových sorpčních experimentů (viz kap. 4.1.1.1) byly použity pro odhad efektivního difúzního koeficientu, který zde označíme jako celkový  $D_e(\text{tot})$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ], na základě hodnot  $D_a$  změřených v aPS experimentech, kdy:

$$D_e(\text{tot}) = D_a(\varepsilon + \rho_d K_d) \quad (5.1)$$

bude tento 4× vyšší pro Na-BaM, než pro Ca-BaM. V případě přírodního bentonitu BaM syceného sodným elektrolytem bude  $D_e(\text{tot})$  naopak o 40 % nižší, než pro bentonit sycený vápenatým elektrolytem. V případě bentonitu BaM syceného syntetickou granitickou vodou bude jeho hodnota až o dva řády vyšší. Hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 45**.

Při vyhodnocování a interpretaci výsledků difúzních experimentů metodami využívajícími standardní fickovský popis difúze se často uvádí vhodnost použití nižších hodnot celkové porozity, efektivní porozity  $\alpha$ /nebo geometrického faktoru pro sodné jíly než pro vápenaté jíly, což je vysvětlováno zejména uspořádáním struktury vápenatého bentonitu, kde převažují relativně větší (intergranulární) póry oproti sodnému bentonitu, kde se zvyšuje podíl menších pórů, zejména v mezivrstvi jílových minerálů a je to podloženo experimentálními poznatky o vyšším bobtnacím tlaku a nižší hydraulické vodivosti sodných jílu, což vede k nižším hodnotám efektivních a zdánlivých difúzních koeficientů HTO či aniontů v sodných jílech (Choi a Oscarson 1996; González Sánchez et al. 2008; Kozaki et al. 2010; Melkior et al. 2009). Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e$  kationtů však mohou mít opačnou závislost, což bylo ukázáno i v prezentované disertační práci. Například Melkior et al. (2009) uvádějí vyšší hodnotu  $D_e(\text{Na})$  v sodném jílu, který dle těchto autorů obsahuje větší podíl gelové fáze, která významně ovlivňuje transport kationtů v kompaktovaném jílu. Vyšší tok kationtů v porovnání s HTO pozorovali také Savoye et al. (2015) na Callovo-Oxfordian Clay a zjistili závislost hodnoty  $D_e$  na iontové síle sytícího roztoku.

Další nejasností při vyhodnocování experimentů provedených v rámci této disertační práce byla nemožnost uspokojivého proložení experimentálních dat z průnikových difúzních experimentů modelovými křivkami transportního modelu, který uvažuje fickovskou difúzi s lineárním (či nelineárním) empirickým modelem sorpce. Chybné nastavení difúzních parametrů filtrů bylo jako příčina tohoto problému vyloučeno na základě podrobné numerické studie, stejně jako případná chyba optimalizačního programu. Pozorované nesoulady mezi

experimentálními daty a modelem naznačují, že v experimentu dochází k procesu či procesům, které nejsou modelem podchyceny.

V literatuře jsou často ve spojitosti s některými speciemi, které se váží iontovou výměnou, popisovány nejasnosti podobného charakteru. V některých difúzních studiích je popisován neočekávaný, např. duální či horizontální, tvar koncentračního profilu slabě či středně silně vázaných kationtů, který nebylo možné uspokojivě proložit difúzním modelem. Horizontální tvar koncentračního profilu Sr na *Boom Clay* v průnikovém difúzním experimentu pozorovali Aertsens et al. (2012). Kvalitu fitu modelových křivek se jim podařilo zlepšit při uvažování difúzního odporu filtrů, nicméně i potom nebylo vyhodnocení shledáno uspokojivým. Příkladem duálního tvaru koncentračního profilu může být případ difúze Co přes bentonit FEBEX (García-Gutiérrez et al. 2011), zatímco u Eu koncentrační profil klesal lineárně. Duální tvar koncentračního profilu Sr s pomalejší difúzí v blízkosti zdroje a rychlejší difúzí dále od zdroje popsali Kasar et al. (2016). Podobně jako v předchozím příkladu, Eu a Cs měly koncentrační profily strmé a naopak, koncentrační profil Na byl horizontální a rozmytý. V těchto studiích bylo naznačeno, že uvedené rozpory by bylo možno vysvětlit existencí dvou mechanismů difúzního transportu kationtů, jejichž uplatnění je závislé na velikosti jejich hydratačního obalu a jejich sorpčním mechanismu.

Jak bylo ukázáno v této disertační práci, výše popsané nejasnosti mohou být překonány doplněním transportního modelu přidáním druhé transportní cesty pro nabitě specie vázané na pevnou fázi. Tento krok umožnil konzistentnější interpretaci hodnot  $D_e(\text{tot})$  získaných za různých podmínek. Pokud uvažujeme, že specie vázaná na povrch pevné fáze se může pohybovat ve vrstvě kompaktovaného bentonitu podle vlastního difúzního koeficientu, který označujeme jako povrchový difúzní koeficient  $D_s$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ], jak bylo zavedeno Rasmusonem a Neretnieksem (1983) a později rozvedeno dalšími autory (Bourg et al. 2003; Eriksen et al. 1999; Eriksen a Jansson 1996; Gimmi a Kosakowski 2011):

$$D_e(\text{tot}) = \varepsilon G D_w + \rho_d K_d D_s \quad , \quad (5.2)$$

získáme z aPS experimentů ve všech prostředích podobné hodnoty  $D_s$ , které jsou shrnuty v **Tab. 45**. Z rozboru členů rovnice (5.2) vyplývá, že příspěvek povrchové difúze (2. člen na pravé straně rovnice) k celkovému toku je však rozdílný – tvoří pro Na-BaM 91 %, zatímco pro Ca-BaM 56 %; pro BaM sycený sodným elektrolytem je to 49 % a pro BaM sycený vápenatým elektrolytem 59 %; pro BaM sycený SGW2 je to 98 % a 99 % pro objemové



hmotnosti 1300 a 1600 kg·m<sup>-3</sup>. Příspěvek povrchové difúze k celkovému toku je závislý na hodnotě distribučního koeficientu a objemové hmotnosti. Hlavní výhodou zavedení povrchové difúze do popisu difúzního transportu v kompaktovaném bentonitu v experimentu vedeném metodou plošného zdroje je tak respektování výsledků charakterizace bentonitu nezávislými metodami ( $K_d$ ,  $G$ ) a možnost odhadu realistické hodnoty efektivního difúzního koeficientu, kterou metoda plošného zdroje sama o sobě neposkytuje. Tento rozbor ukazuje, že i když zjištěné hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  stroncia byly málo závislé na sytícím roztoku či majoritním kationtu v mezivrstvi, při uvažování povrchové difúze může být efektivní difuzivita  $D_e$  výrazně odlišná. Koeficient povrchové difúze  $D_s$  také závislost na sytícím roztoku či majoritním kationtu v mezivrstvi nejevil.

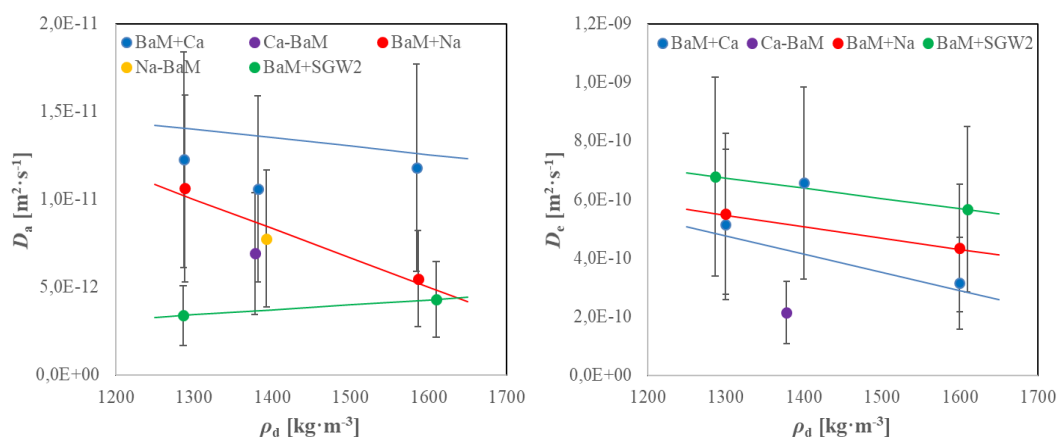
*Tab. 45 Srovnání experimentálních hodnot  $D_a$ , odhadů hodnot  $D_a$  a  $D_e$  získaných ze standardního fickovského difúzního modelu na základě výsledků nezávislých experimentů ( $K_d$  ze sorpčních experimentů a  $G$  z difúzních experimentů s HTO) a odhadů hodnot  $D_s$  získaných z modelu povrchové difúze (5.2) pro aPS experimenty se Sr.*

Elektrolyt	Material	$D_a \times 10^{11}$ (změřeno) [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_a \times 10^{11}$ dle rov. (2.24) [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_e \times 10^{10}$ dle rov. (2.15) [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_e(\text{tot}) \times 10^{10}$ dle rov. (5.1) [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$D_s \times 10^{11}$ dle rov. (5.2) [m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]
CaCl <sub>2</sub>	Ca-BaM	3,6 ± 0,3	1,56 ± 0,02	1,78 ± 0,02	4,1 ± 0,1	2,1 ± 0,2
	BaM	3,5 ± 0,5	1,44 ± 0,07	1,84 ± 0,08	4,5 ± 0,4	2,2 ± 0,4
NaCl	Na-BaM	2,7 ± 0,2	0,23 ± 0,01	1,38 ± 0,08	16,0 ± 0,9	2,5 ± 0,1
	BaM	3,2 ± 0,2	1,61 ± 0,06	1,44 ± 0,04	2,8 ± 0,1	1,7 ± 0,1
SGW2	BaM	2,7 ± 0,4	0,062 ± 0,008	2,33 ± 0,05	103 ± 11	2,7 ± 0,4
		2,3 ± 0,2	0,020 ± 0,002	0,995 ± 0,001	115 ± 10	2,3 ± 0,2

Z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů stroncia přes přírodní bentonit BaM modelem DTM vyplývaly zhruba o 40 % nižší hodnoty  $D_a$  (viz **Tab. 27** a **Obr. 73**) v sodném prostředí než ve vápenatém prostředí (z aPS experimentů to byly o 10 % nižší hodnoty). Podobně tomu bylo i v prostředí SGW2. Průnikové experimenty s homoionním jílem neposkytly reprezentativní výsledky.

Hodnoty  $D_e(\text{tot})$  z průnikových experimentů (viz **Tab. 27** a **Obr. 73**) byly zhruba o 20 % vyšší v sodném prostředí než ve vápenatém prostředí. Hodnoty geometrických faktorů  $G$  ani hodnoty  $D_s$  však významné rozdíly v obou prostředích nevykazovaly. Vzhledem k obecně velké neurčitosti parametrů získaných z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů, která je dána kombinací následujících faktorů: heterogenitou výchozího bentonitu, neznámým stupněm výměny kationtů v mezivrstvi za kationty ze sytících a pracovního roztoku při ukončení

difúzního experimentu, experimentální neurčitostí spojenou s vlastnostmi difúzní cely (zejména stanovení difúzních vlastností filtrů) a s metodou měření a nejistotou pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu, nelze činit závěry o závislosti geometrického faktoru či efektivního difúzního koeficientu na převládajícím kationtu v mezivrstvi. Rozdílné hodnoty  $D_a$  nicméně ukazují na odlišné transportní chování obou systémů v přechodovém stavu. Hodnoty  $D_e(\text{tot})$  i  $D_a$  byly nižší při vyšší objemové hmotnosti bentonitu, což je očekávaný výsledek vzhledem k jeho nižší porozitě i nižšímu geometrickému faktoru za těchto podmínek.



Obr. 73 Průměrné hodnoty zdánlivých (vlevo) a efektivních (vpravo) difúzních koeficientů získaných z průnikových difúzních experimentů vyhodnocených modelem DTM. Hodnoty získané na přírodním bentonitu BaM jsou proloženy regresními přímkami.

Hodnoty efektivních a zdánlivých difúzních koeficientů jsou spolehlivějším ukazatelem transportu v ustáleném i přechodovém stavu než fitované hodnoty dílčích difúzních parametrů. Získané hodnoty  $D_e(\text{tot})$  (viz **Tab. 27** a **Tab. 31**) byly řádově v souladu s hodnotami získanými na bentonitu Volclay syceném syntetickou bentonitovou pórovou vodou nebo roztoky o relativně vysoké iontové síle (Glaus et al. 2017) při studovaných objemových hmotnostech (tj. cca  $4(\pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro  $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  a  $3(\pm 1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pro  $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ). Na kompaktovaném montmorillonitu syceném  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$  vyšly pro stroncium hodnoty  $D_e$  při  $1300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  podobné a při  $1600 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  mírně nižší (tj. cca  $(2 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Při iontové síle elektrolytu  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  byly hodnoty  $D_e$  ještě zhruba  $3 \times$  nižší. Tento poznatek je podrobněji rozveden v článku Glausa (Glaus et al. 2007), kde je však použita vyšší objemová hmotnost montmorillonitu. Klesající  $D_e$  s rostoucí iontovou silou roztoku pozorovali také Savoye et al. (2015) na Callovo-Oxfordian Clay.

Z rovnice zavádějící povrchovou difúzi (5.2) (DTM model) vyplývá, že hodnoty  $D_e(\text{tot})$  kationtů získané vyhodnocením s použitím DTM modelu budou vyšší než hodnoty  $D_e$  stanovené pro difúzi HTO, pokud předpokládáme stejné hodnoty efektivní porozity a geometrického faktoru. To je v souladu nejen s experimentálními poznatky získanými v této práci, ale také s výsledky autorů mezinárodních studií a zpráv, např. (Glaus et al. 2017; Savoye et al. 2015). Jedná se o významný poznatek pro hodnocení bezpečnosti HÚ, protože tok kontaminantu v bentonitové bariéře po dlouhodobé interakci s podzemní vodou se bude řídit právě efektivním difúzním koeficientem. Zároveň se touto úpravou podařilo obejít se při interpretaci difúze kationtů v kompaktovaném bentonitu bez vysokých hodnot geometrického faktoru ( $G_{\text{kat}} > G_{\text{HTO}}$ ), kterými bylo nutno ve standardním fickovském popisu pozorovaný jev „vysvětlovat“ a které nebyly v souladu s reálnými podmínkami v kompaktovaném bentonitu (Červinka et al. 2016b; Červinka and al. 2019). Je také nutno podotknout, že hodnoty celkových efektivních difúzních koeficientů  $D_e(\text{tot})$  a zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  získané z průnikových experimentů modelem DTM jsou obdobné jako hodnoty získané ze stejných experimentů dříve, při vyhodnocování pouze z poklesu koncentrace ve vstupním rezervoáru a z průnikové křivky („Rezervoáry“), jak ukazuje **Obr. 74**. Hodnoty difúzních koeficientů získané modelem DTM také vykazují menší rozptyl než ty získané modelem *DifNelin2*, což ukazuje na vhodnost zavedené metody vyhodnocení.

## 5.2 Transport cesia

Cesium je jedním z nejvíce zastoupených štěpných produktů v ozářeném jaderném palivu a jeho izotopy  $^{135}\text{Cs}$  a  $^{137}\text{Cs}$  mají dlouhé poločasy rozpadu ( $3 \times 10^6$  let, resp. 30 let). Cesium patří do skupiny alkalických kovů, vyskytuje se v celé škále pH, Eh a koncentrace ve formě volného hydratovaného kationtu  $\text{Cs}^+$  a je považován za prvek s neomezenou rozpustností (Bennett 2014; Berner 2002; Duro et al. 2006; Grivé et al. 2010, 2008). Specie cesia může být ovlivněna chloridy přítomnými ve vodné fázi, s jejich vzrůstající koncentrací může docházet ke vzniku vodného chloridu cesného ( $\text{CsCl}$ ) (Gondolli et al. 2013). Z vyhodnocení sorpčních experimentů Cs na bentonitu BaM geochemickým speciálním programem PhreeqC vyplynulo, že v prostředí jednoduchých elektrolytů v kapalně fázi cesium dominovalo jako volný kationt  $\text{Cs}^+$ . Cesium je známo dvojitým mechanismem interakce s jílovými materiály. Dvojitý charakter sorpce Cs se projevil i ve výsledcích sorpčních a difúzních experimentů na bentonitu BaM a jeho homoionních formách. Sorpční experimenty byly vyhodnoceny modelem multikomponentní Langmuirovy izotermy a také kombinovaným modelem iontové výměny a povrchové komplexace. Nelinearita sorpce Cs se projevila a byla zohledněna i při vyhodnocení

difúzních experimentů. Podobně jako v případě Sr se i v případě Cs ukázala vhodnost zavedení modelu DTM pro vyhodnocení difúzních experimentů přes kompaktovaný bentonit.

## 5.2.1 Sorpce cesia

### 5.2.1.1 Kinetika sorpce cesia

Kinetika sorpce cesia je, podobně jako kinetika sorpce stroncia, velice rychlá. Rychlá sorpční kinetika byla zjištěna u dříve studovaných českých bentonitů Rokle a B75 (Gondolli et al. 2013). Vopálka et al. (2015) udávají 2 minuty do dosažení rovnovážného stavu pro experimenty v míchaném reaktoru v širším rozsahu poměru fází na bentonitu Rokle. V této disertační práci byla zjištěna rychlá kinetika sorpce Cs na bentonit BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů a v demineralizované vodě, i když podrobnější kinetická studie provedena nebyla. Sorpce cesia ve stopových koncentracích může vykazovat odlišné kinetické chování na různých materiálech, což souvisí s odlišným obsahem minoritních specifických sorpčních míst (Missana et al. 2004).

### 5.2.1.2 Rovnovážný popis sorpce cesia

Jako hlavní mechanismus sorpce cesia na jílové minerály se udává iontová výměna. Při nízkých koncentracích Cs však může mít význam i mechanismus ireverzibilní (nebo málo reverzibilní) adsorpce na minoritních specifických sorpčních místech typu *edge sites*, která se v literatuře někdy označují jako *frayed-edge sites* (FES) (Bostick et al. 2002; Vopálka et al. 2015). Za tato specifická sorpční místa jsou zodpovědné slídkové minerály (*micas, mica-type clay minerals*) (Pusch a Karnland 1996; Vejsada 2005) nebo jejich produkty zvětrávání, například ilit (Gondolli et al. 2013; Vopálka et al. 2015). Iontovou výměnu za hlavní mechanismus sorpce Cs na bentonitové kompozity a sorpci na hydroxylových skupinách za minoritní mechanismus považují Yang et al. (2014). Dvojitý mechanismus sorpce cesia popisují i Landström a Tullborg (1995), i když hovoří o rychlé povrchové sorpci a pomalé sorpci v mezivrství. Tento předpoklad je potvrzen i spektroskopickými metodami (EXAFS) (Bostick et al. 2002), které odhalily, že dehydratovaný či částečně dehydratovaný cesný iont se v jílových minerálech váže komplexací s vnitřní sférou přes C-O vazbu jak na FES, tak v mezivrství a hydratovaný cesný iont se váže také C-O vazbou, která je však kratší než v předchozím případě, a vytváří komplex s vnější sférou na výměnných místech, kde se vyměňuje nejčastěji za  $\text{Na}^+$ . V některých studiích (Fuller et al. 2014) se jsou zmiňována tři typy sorpčních míst, minoritní specifická místa typu FES a planární místa I. a II. typu. Mechanismus záchytu cesia na FES a jeho následné ireverzibilní inkorporace v mezivrství ilitu byl podrobně popsán a vizualizován pomocí

elektronových zobrazovacích metod v následující studii (Fuller et al. 2015). Studium specificity a reverzibility sorpce cesia na ilitu a dalších jílových minerálech se věnovali v poslední době také Lee et al. (2017) či Durrant et al. (2018).

S tímto jevem souvisí závislost distribučního koeficientu cesia na poměru fází, kterou lze v případě nízkých koncentrací cesia pozorovat. Například ve zprávě Gondolli et al. (2013) byla závislost na poměru fází pozorována pouze u nejnižší použité počáteční koncentrace. Tento předpoklad potvrzují i výsledky experimentů, které provedli Vopálka et al. (2015), a ze kterých vyplývají vyšší hodnoty  $K_d$  při nižších počátečních koncentracích cesia v roztoku. K vyhodnocení těchto sorpčních experimentů byl použit multikomponentní model iontové výměny na dvou typech sorpčních míst. Autoři Klika et al. (2007) porovnali model multikomponentní Langmuirovy izotermy a model iontové výměny (pro výměnu Cs/Na). Oba modely prokládaly sorpční data uspokojivě, iontově-výměnný model však měl vyšší koeficient determinace. Ve starší literatuře lze nalézt použití modelu iontové výměny na jednom typu sorpčních míst, například Wanner et al. (1994) argumentuje, že použití takového modelu je při uvážení experimentálních a modelových nejistot k popisu sorpce cesia dostatečný. Na bentonitu BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů i demineralizované vody se rovněž projevil dvojitý sorpční mechanismus, a to nelineárním tvarem sorpční izotermy se dvěma minimy hodnot první derivace závislosti rovnovážné koncentrace cesia sorbovaného na pevnou fázi na rovnovážné koncentraci cesia v kapalně fázi. Tato závislost byla popsána jednak Langmuirovou izotermou pro dva typy sorpčních míst (3.5), jednak dvoumístným modelem iontové výměny a povrchové komplexace (viz kap. 4.2.1.1).

Hodnoty parametrů multikomponentní Langmuirovy izotermy (3.5) uvedené v **Tab. 32** můžeme interpretovat jako indikátory afinity cesia k sorpčním místům (Limousin et al. 2007). Vysoké hodnoty Langmuirovy konstanty  $K_{L2}$  ukázaly na silnou sorpci cesia na sorpční místa s nízkou sorpční kapacitou  $q_{\max 2}$ , zatímco nižší hodnoty Langmuirovy konstanty  $K_{L1}$  ukázaly na slabý sorpční mechanismus na místa s vyšší sorpční kapacitou  $q_{\max 1}$ . To odpovídalo i nalezeným hodnotám distribučních koeficientů, které byly v řádu tisíců  $l \cdot kg^{-1}$  při nejnižší koncentraci cesia, tj.  $10^{-9} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ , a v řádu desítek  $l \cdot kg^{-1}$  při nejvyšší použité koncentraci cesia, tj.  $10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ . Tyto výsledky ukazují na existenci minoritně zastoupených sorpčních míst s vysokou afinitou pro sorpci cesia v bentonitu BaM, tedy míst typu *frayed-edge sites* (FES), a dále na existenci majoritně zastoupených sorpčních míst s nízkou afinitou, tedy míst typu *layer sites*. Dále se ukázalo, že sorpční kapacita *layer sites* byla nejvyšší v prostředí NaCl, dále v H<sub>2</sub>O

a nejnižší v  $\text{CaCl}_2$ . Sorpční kapacita *layer sites* se snižovala se zvyšujícím se poměrem  $m/V$  (zřejmě díky vyšší koncentraci konkurenčních iontů v roztoku při vyšší navážce bentonitu) a naopak afinita cesia k *layer sites* se zvyšovala se zvyšujícím se poměrem  $m/V$  (zřejmě díky vyšší koncentraci sorpčních míst). Sorpční kapacita FES byla nejvyšší v  $\text{NaCl}$  a srovnatelná v  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CaCl}_2$  a byla nezávislá na poměru  $m/V$ . Ze získaných výsledků vyplývá, že bentonit BaM v sodném prostředí má celkově vyšší sorpční kapacitu pro sorpci cesia než ve vápenném prostředí a naopak, jeho afinita k záchytu cesia je v sodném prostředí nižší než v prostředí vápenatém.

Ze získaných hodnot parametrů multikomponentní Langmuirovy izotermie a distribučních koeficientů je patrné, že jsou významné rozdíly v sorpci cesia na bentonit BaM v různých elektrolytech a že i v případě cesia (podobně jako stroncia) existuje závislost na poměru fází. Výsledky sorpčních studií ukázaly, že  $\text{Na}^+$  je silnějším konkurentem pro sorpci  $\text{Cs}^+$  než  $\text{Ca}^{2+}$ , což odpovídá poznatkům mnoha autorů (Bostick et al. 2002; Fuller et al. 2014; Vejsada et al. 2005; Yu a Neretnieks 1997), nelze to však vysvětlit jednomístným modelem iontové výměny, který by predikoval opačné chování.

Na všechny studované systémy se podařilo uspokojivě uplatnit dvoumístný model iontové výměny a povrchové komplexace s nezávisle stanovenými selektivními koeficienty majoritních kationtů (Červinka et al. 2019). Hodnota selektivního koeficientu Cs byla nafitována, její hodnota byla  $K_{\text{sel}}(\text{Cs}/\text{Na}) = 25,12$ . Pro bentonit MX-80 byla stanovena (Wanner et al. 1994) a nadále pro modelování používána (Soler et al. 2013; Wanner et al. 1996) hodnota selektivního koeficientu zhruba 40, což je v souladu s jeho mírně vyšší hodnotou KVK ( $\approx 80 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ) oproti bentonitu BaM. Pro bentonit FEBEX (Missana et al. 2014) byla stanovena hodnota selektivního koeficientu cesia zhruba 50, což je v také souladu s vyšší hodnotou KVK ( $\approx 100 \text{ mmol} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ). Ve zvoleném povrchově-komplexačním modelu v této disertační práci byla definována protonizace povrchových funkčních skupin s protonizační konstantou  $\log K = 7,8$  zvolená dle Kroupové a Štamberga (2005). Nafitovaná hodnota zastoupení povrchově-komplexačních míst odpovídala 0,03 % koncentrace iontově-výměnných míst, což ukazuje na minoritní zastoupení minerálů s obsahem míst typu FES. Hodnota zastoupení FES na samotném ilitu (Lee et al. 2017) byla 1,8 %, odhadovaná přítomnost tohoto nebo podobných minerálů v bentonitu BaM nebude tedy větší než zhruba 1 %. Dále byly nalezeny hodnoty rovnovážné konstanty pro sorpci  $\text{Cs}^+$  na specifická sorpční místa odlišné v prostředí  $\text{CaCl}_2$  ( $\log K = 7,5$ ) a  $\text{NaCl}$  ( $\log K = 7,0$ ). Tento výsledek ukazuje na

to, že minoritní místa nemusí být zcela specifická pro sorpci  $\text{Cs}^+$ , ale může na nich docházet ke konkurenci dalších iontů z roztoku, jejichž selektivní koeficienty však neznáme. Autoři Missana et al. (2014) zmiňují, že za zvýšenou sorpci cesia na vápenatém jílu mohou stát jeho fyzikálně-chemické vlastnosti odlišné od sodného jílu, což nemůže být tímto modelem zohledněno.

### 5.2.2 Difúze cesia

Z difúzních experimentů Cs vedených metodou plošného zdroje vyplynuly hodnoty zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ , které byly v Na-BaMu o 34 % vyšší než v Ca-BaMu, což je opačný trend, než jaký byl pozorován v případě Sr. Pokud by byly použity extrapolované hodnoty  $K_d$  ze sorpčních experimentů získané při vyšší koncentraci Cs pro výpočet teoretické hodnoty  $D_a$  (viz **Tab. 40**), tak by hodnoty měly být srovnatelné.

Hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  získané při vyhodnocení aPS experimentů s využitím Langmuirovy sorpční izotermy v programu GoldSim byly řádově srovnatelné s hodnotami získanými při užití odhadu distribučního koeficientu  $K_d$  ze sorpčních experimentů (ať už při vyhodnocení metodou AS nebo při fitování v programu GoldSim). Získaná hodnota  $D_a$  ve vápenatém prostředí byla však vyšší díky nižší nalezené hodnotě  $q_{\max}$ , než při využití distribučního koeficientu  $K_d$ . Z výsledků vyplývá pozorovatelný vliv nelinearity sorpční izotermy na tvar koncentračního profilu v difúzním experimentu s plošným zdrojem. Dopad na hodnotu zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$  však v tomto případě nebyl zásadní, i když ve vápenatém prostředí byla jeho hodnota získaná při použití nelineární izotermy dvakrát vyšší než při použití lineární izotermy. Vypuklý tvar koncentračního profilu ovlivněný nelinearitou sorpční izotermy se při difúzi Cs objevuje i u jiných autorů a je často zanedbáván. V rámci proveditelnosti transportního modelování je často uvažován lineární sorpční model či model iontové výměny (Tachi a Yotsuji 2014). Na indickém přírodním bentonitu s vysokým obsahem smektitu se nelineární tvar sorpční izotermy neprojevil (Kasar et al. 2016). Naopak, na sodném bentonitu MX-80 lisovaném na  $1900 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  byl vypuklý tvar koncentračního profilu v *in-diffusion* experimentu úspěšně predikován transportním modelem zahrnujícím vícemístný sorpční model (Glaus et al. 2020). Rozpory mezi odhadovanými hodnotami distribučního koeficientu a geometrického faktoru získanými na základě nezávislých experimentů (viz **Tab. 41**) pak opět, podobně jako v případě stroncia, poukazují na nedostatečnost popisu transportního děje standardním modelem založeným na fickovské difúzi.

Nalezené hodnoty geometrických faktorů i efektivních difúzních koeficientů z průnikových experimentů cesia byly v obou elektrolytech obdobné, nebyla tedy, podobně jako u stroncia, zjištěna závislost geometrického faktoru ani efektivního difúzního koeficientu na převládajícím kationtu v mezivrstvi. Hodnoty  $D_e$  i  $D_a$  měly klesající tendenci s klesající koncentrací cesia a při nejnižší studované koncentraci, tj.  $10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly hodnoty obou difúzních koeficientů až o řád nižší než při nejvyšší studované koncentraci, tj.  $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (viz **Tab. 44** a **Obr. 71**). Nelineární tvar koncentračního profilu a také závislost distribučního koeficientu a difúzních koeficientů na objemové hmotnosti v *in-diffusion* experimentu za kvasi-ustálených podmínek zjistili na bentonitu Volclay Glaus et al. (2017). K vyhodnocení byl použit model s lineární sorpční izotermou.

Z provedených difúzních experimentů cesia přes kompaktní bentonit BaM v prostředí jednoduchých elektrolytů tedy vyplývá, že nelinearita sorpčního procesu se odráží i v procesu difúze. Pozorované nesoulady modelu s experimentálními daty se projevily i v případě difúze cesia a to výrazněji při jeho vyšších koncentracích ( $C > 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). To podporuje hypotézu, že pozorovaný jev urychlení toku kationtů ve vrstvě bentonitu je vázán na mechanismus iontové výměny.

Glaus et al. (2017) zjistili na bentonitu Volclay syćeném roztokem  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaClO}_4$  o jeden řád vyšší  $D_e$  při studovaných objemových hmotnostech (tj. cca  $1,0(\pm 0,2)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pro  $1300 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a  $1,2(\pm 0,1)\cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  pro  $1600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Jimi zjištěné hodnoty  $D_a$  byly také vyšší, ale výsledky lze těžko srovnávat vzhledem k nejisté použité koncentraci  $C_s$ , která byla pravděpodobně stopová. Pokud tomu tak bylo, pak jsou poměrně překvapující relativně nízké hodnoty distribučních koeficientů v řádu desítek  $\text{l}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Naopak, Kasar et al. (2016) zjistili na indickém přírodním bentonitu s vysokým obsahem smektitu hodnoty  $D_a$   $C_s$  přibližně  $2\times 10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  a hodnoty  $K_d$  přibližně  $3\times 10^3 \text{ l}\cdot\text{kg}^{-1}$ , což odpovídá i hodnotám zjištěným v této disertační práci při nízké koncentraci  $C_s$ .



## **5.3 Kritické zhodnocení metod stanovení transportních parametrů a modelů simulujících transport kontaminantů v bariérách HÚ**

### **5.3.1 Přenos sorpčních koeficientů ze vsádkových experimentů na podmínky kompaktovaného bentonitu**

Jedním z cílů této práce bylo ověření možnosti použití sorpčních koeficientů stanovených na základě vyhodnocení sorpčních vsádkových experimentů v modelu difúzního experimentu. Hlavně ve starších pracích (např. (Gillham et al. 1983) je často pro vyhodnocení difúzních experimentů s interagujícími značkovači používán distribuční koeficient  $K_d$  získaný vyhodnocením sorpčních experimentů. Ani další autoři (Eriksen a Jansson 1996; Van Loon et al. 2005) vliv objemové hustoty na  $K_d$  nepozorovali a považují proto použití  $K_d$  ze sorpčního experimentu při vyhodnocení difúzního experimentu za možné. Při porovnání hodnot  $K_d$  získaných ze sorpčních a kolonových experimentů se směsí písku a bentonitu při relativně vysokých koncentracích Cs Klika et al. (2007) také neviděli mezi těmito hodnotami rozpor. Naopak, Oscarson et al. (1994) pro Cs pozorovali výrazný pokles  $K_d$  v kompaktovaném bentonitu oproti volnému bentonitu, což přisuzují více uzavřeným pórům v kompaktovaném bentonitu, které nejsou pro velký  $Cs^+$  iont přístupné, čímž se fakticky snižuje celková sorpční kapacita. V rešeršních pracích (Bourg 2004; Yu a Neretnieks 1997) se objevuje exponenciálně klesající závislost difúzních koeficientů na objemové hmotnosti, která může být jak výsledkem efektu povrchové difúze, tak výsledkem snížení hodnoty distribučního koeficientu při vyšší objemové hustotě kompaktovaného bentonitu.

Tato disertační práce ukázala, že přenos sorpčních koeficientů získaných ze vsádkových experimentů v jednoduchých elektrolytech a relativně vysoké iontové síle na podmínky kompaktovaného bentonitu je možný při zohlednění podmínek v kompaktovaném bentonitu (vysoký poměr fází). Hodnoty distribučních koeficientů  $K_d$  odhadované z koncentračních profilů i hodnoty získané standardním difúzním modelem z průnikových difúzních experimentů v prostředí jednoduchých elektrolytů řádově odpovídaly odhadům  $K_d$  ze vsádkových sorpčních experimentů. Na druhou stranu, při těchto hodnotách  $K_d$  pak byly standardními difúzními modely (*DifNelin2*, AS) získány hodnoty  $G(kat) > G(HTO)$ , což je výsledek, který nemá opodstatnění za předpokladů fickovského popisu difúzního transportu, který probíhá pouze v pórové vodě. Model DTM při vyhodnocení průnikových difúzních experimentů našel nízké hodnoty  $G(kat) < G(HTO)$ . Nalezené hodnoty  $K_d$  však byly zhruba

dvakrát až čtyřikrát vyšší než hodnoty odhadované ze vsádkových experimentů i než jaké poskytl modul *DifNelin2*. To vyplývá zřejmě z podstaty upraveného modelu, kdy tok specie uvnitř bentonitové vrstvy, který navyšuje její celkový tok, je úměrný hodnotě  $K_d$ .

Jak bylo zmíněno již v předcházejících kapitolách, rozdíly v transportním chování kompaktovaného bentonitu syceného roztoky  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  a zejména SGW2 však při kvalitativním ani kvantitativním vyhodnocení nebyly takové, jak bylo na základě vsádkových sorpčních experimentů předpokládáno. To naznačuje, že podmínky v pórové vodě kompaktovaného bentonitu jsou odlišné od podmínek v roztoku kontaktovaném s bentonitem ve volném (dispergovaném) stavu. Proto ani odhad hodnot difúzních koeficientů a parametrů popisujících sorpci na základě extrapolace z nízkého na vysoký poměr fází nemusí být úspěšný, zejména v případě složitějších systémů, jakým je například systém granitická voda – přírodní bentonit. Vliv na složení pórového roztoku může mít, kromě složení výchozího bentonitu, doba saturace požadovým elektrolytem, a to včetně doby trvání vlastního difúzního experimentu s připojenými pracovními rezervoáry.

Podmínky vsádkových experimentů neodpovídají stavu, který bude v HÚ, kde budou použity kompaktované materiály s vysokým poměrem pevné ke kapalné fázi. Tomuto stavu se více blíží podmínky difúzních experimentů, které probíhají na kompaktovaných materiálech ve statickém stavu. S těmito experimenty se však, díky vlivům jako jsou nehomogenita materiálu, difúzní odpor oddělovacích filtrů, koncentrační poměry v rezervoárech, větší náročnost na čas, prostor, manipulaci se vzorky a vybavení laboratoře, pojí vyšší nejistota získaných distribučních koeficientů. Pokud se výsledné distribuční koeficienty získané oběma typy metod řádově shodují, je možné za reprezentativní považovat hodnotu získanou ze sorpčních experimentů s relativně nízkou nejistotou (např.  $\pm 10\%$ ). Pokud se výsledky obou typů metod výrazněji odchyľují, je pro další využití vhodnější použít hodnotu získanou z difúzních experimentů a zatížit ji větší nejistotou (např.  $\pm$  jeden řád).

### **5.3.2 Porovnání vybraných metod vedení a vyhodnocování difúzních experimentů**

Metody určené pro vyhodnocování experimentů v ustáleném stavu případně za konstantní koncentrace ve zdroji (*steady-state* nebo *time-lag*) nejsou pro vyhodnocování difúzních experimentů s interagujícími stopovači vhodné, protože zanedbání požadavků na dodržení těchto okrajových podmínek při reálném vedení experimentů může vést ke vzniku systematických chyb při získávání difúzních koeficientů. Jak bylo ukázáno v kap. 3.5.3.1,

dosažení ustáleného stavu i v relativně tenké vrstvě kompakovaného bentonitu může být pro silněji se vážící specie otázkou týdnů až let v závislosti na sorpčním koeficientu a tloušťce bentonitové vrstvy. V rámci projektu MPO TIP FR-TI1/362 (Gondolli et al. 2013; Gondolli a Večerník 2014) byly mimo jiné provedeny difúzní experimenty se Sr na jiných typech českého bentonitu, které byly vyhodnocovány standardními metodami (např. *time-lag*) a které i pro malé tloušťky vrstvy bentonitu vyžadovaly velmi dlouhé doby trvání experimentu (měsíce). Pokud je objem zdrojového rezervoáru omezený a stopovač je z něj silně odčerpáván díky sorpci, která urychluje difúzi dovnitř kompakovaného bentonitu, neměl by být zanedbáván pokles koncentrace ve vstupním rezervoáru, i když někteří autoři v průběhu difúzních experimentů do vstupního rezervoáru sledovanou látku doplňují (Choi a Oscarsson 1996; Lee et al. 1996; Tsai et al. 2001) nebo si pomáhají kontinuálním čerpáním pracovního roztoku (Glaus et al. 2015; Gondolli a Večerník 2014; Van Loon et al. 2005).

Otázka získávání reprezentativních difúzních koeficientů na základě různých laboratorních difúzních technik zůstává otevřená. Mnoho autorů (Choi a Oscarsson 1996; Lee et al. 1996; Tsai et al. 2001; Van Loon et al. 2005; Wu et al. 2015) získává hodnotu zdánlivého difúzního koeficientu pouze z průnikové křivky i v případě sorbujících se specií. V takovém případě sice není zohledněn tvar koncentračního profilu, který získaným hodnotám  $D_e$  a  $D_a$  nemusí odpovídat, jak bylo ukázáno v této disertační práci, na druhou stranu však charakter průniku kontaminantu přes bentonitovou bariéru je poznatek důležitý pro PA. Naproti tomu, PS experimenty poskytují pouze jedinou sadu experimentálních dat a tou je právě tvar koncentračního profilu. Jak bylo ukázáno v této práci, zanedbání vlivu nelinearity sorpční izotermy či vlivu povrchové difúze může vést k nesprávným hodnotám zdánlivého difúzního koeficientu  $D_a$ . Druhým problémem této metody je odhad hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  na základě parametrů získaných z nezávislých experimentů, které mohou být ve vzájemném rozporu, jak bylo také ukázáno v této disertační práci.

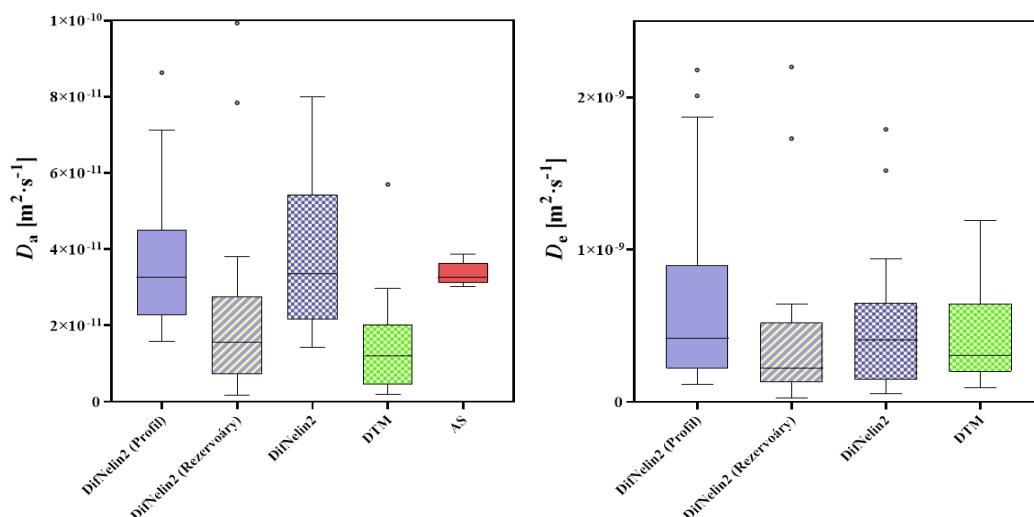
Oba dva typy difúzních experimentů provedené v rámci této disertační práce ukázaly na nesoulady mezi reálnými experimentálními daty a předpoklady založenými na standardním fickovském přístupu k difúznímu transportu. V případě aPS experimentů se jednalo o nesoulad mezi parametry získanými na základě nezávislých doplňujících experimentů, v případě TD experimentů o nemožnost proložení všech tří datových souborů modelem difúzního transportu založeným na fickovské difúzi. Oba typy experimentů ukázaly menší rozdíly v difúzním chování kompakovaných jíílů sycených různými roztoky, než jak bylo předpokládáno na základě výsledků sorpčních experimentů na volných jíílech. Nevýhodou TD experimentů oproti

PS experimentům je přítomnost oddělovacích filtrů, jejichž difúzní odpor má vliv na průběh experimentu a chybné stanovení difúzních vlastností filtrů může vést k chybnému stanovení difúzních koeficientů. Jak bylo ukázáno v kap. 3.5.3.3, přetrvává tento vliv i při uvažování efektu povrchové difúze. Difúzní vlastnosti filtrů byly stanoveny experimentálně (Červinka et al. 2016), výsledky difúze Sr a Cs přes filtry v různých elektrolytech nebyly významně odlišné.

V provedených průnikových difúzních experimentech se Sr a Cs byly dlouhodobě pozorovány nesoulady mezi tvary experimentálních křivek jednotlivých výstupů experimentu a mezi predikcí standardního difúzního modelu i po optimalizaci neznámých parametrů (včetně difúzních parametrů filtrů). Z tohoto důvodu byly provedeny parametrické studie chování modelu *DifNelin2* (včetně difúzních parametrů filtrů), ale rozpor se jimi nepodařilo vysvětlit. Ukázalo se, že snížení efektivní difúzivity filtrů sice vede k horizontálnímu tvaru koncentračního profilu, ale zároveň k jeho celkovému snížení způsobenému snížením difúzního toku dovnitř a ven z porézní vrstvy. Velmi podobné průběhy koncentrací Sr v průnikových difúzních experimentech přes bentonit *Boom Clay*, které nebylo možné adekvátně proložit transportním modelem ani při zohlednění difúzního odporu filtrů, byly popsány Aertsensem (Aertsens et al. 2012). Někteří autoři si rozpory mezi experimentálními výsledky a predikcí modelu vysvětlují spíše chemicko-mechanickými procesy. Například Katz et al. (2011) si rozpor mezi modelem a experimentem, kdy, zatímco konzervativní transport byl jejich modelem simulován dobře, v případě reaktivního transportu model významně nadhodnocoval průnikovou křivku, vysvětlují tím, že model experimentu nebere v úvahu zanášení pórů v důsledku srážení uhličitanu vápenatého. Pokud by pórový prostor nebyl vyplněn vodou, respektive roztokem elektrolytu, ale hustota, respektive viskozita, roztoku by byla vyšší nebo by dokonce docházelo k vyplňování pórů gelem či sekundárními minerály, výsledkem by mohlo být celkové snížení difúzního koeficientu a zvýšení sorpce nebo změna tvaru koncentračního profilu. Analýzu pórového prostoru metodou FIB-nt (*focused ion beam nanotomography*) vzorků po dvouletém *in-situ* experimentu provedli Keller et al. (2015) a zjistili zmenšení volného objemu pórů, oproti původní porozitě a přítomnost dvou typů výplňového materiálu: a) agregáty jílových minerálů propojené amorfni hmotou (koloidní jílový gel); b) korozní produkty železa.

Při vyhodnocení difúzních experimentů provedených v této disertační práci sice také docházelo k nadhodnocení průnikové křivky standardním transportním modelem, pokud tento adekvátně prokládal křivku koncentračního profilu, avšak horizontální tvar koncentračního profilu nenaznačoval snížení prostupnosti (porozity nebo geometrického faktoru) kompaktovaného

bentonitu. Charakter pozorovaných rozporů ukazoval spíše na urychlení transportu specíe vázané iontovou výměnou ve vrstvě bentonitu, které neodpovídalo jejím koncentračním změnám v rezervoárech dle predikce standardního fickovského transportního modelu. Jak bylo popsáno v předcházejících kapitolách, vzhledem k tomu, že na průnikové difúzní experimenty se Sr a Cs při jeho vyšší koncentraci nebylo možné uspokojivě uplatnit transportní model založený na fickovské difúzi, bylo přikročeno k zavedení úpravy používaného difúzního modelu realizovaného v programovém prostředí GoldSim, jak bylo popsáno v kap. 3.5.3.3. Hodnoty zdánlivých a efektivních difúzních koeficientů získaných vyhodnocením TD (i aPS) experimentů pomocí modelu DTM byly obdobné jako hodnoty získané standardním fickovským modelem *DifNelin2* při optimalizaci sorpčních a difúzních parametrů jen na poklesovou a průnikovou křivku a zároveň byly nižší, než ty získané modelem *DifNelin2* při optimalizaci sorpčních a difúzních parametrů na koncentrační profil, jak ukazuje **Obr. 74**. Hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů získané modelem DTM byly také nižší než hodnoty získané z analytického řešení aplikovaného na aPS experimenty, které byly spíše srovnatelné s hodnotami získanými modelem *DifNelin2* při optimalizaci sorpčních a difúzních parametrů na koncentrační profil (**Obr. 74**). To je dáno zejména nižšími nalezenými hodnotami geometrických faktorů ( $G_{kat} < G_{HTO}$ ) a naopak vyššími nalezenými hodnotami distribučních koeficientů  $K_d$  ( $K_d(TD) > K_d(BE)$ ). Při odhadu efektivního difúzního koeficientu z parametrů získaných modelem *DifNelin2* i metodou AS se navíc také ukázaly rozpory mezi hodnotami parametrů  $K_d$  a  $G$  stanovenými z nezávislých experimentů.



**Obr. 74** Srovnání hodnot zdánlivých (vlevo) a efektivních (vpravo) difúzních koeficientů Sr získaných různými metodami vyhodnocení difúzních experimentů.

Výše popsané rozpory ukazují na nedostatečnost popisu transportu specií sorbujících se iontovou výměnou ve specifickém prostředí pórového prostoru jílových minerálů transportním modelem založeným na fickovské difúzi. Implementace empirického (lineárního či nelineárního) popisu sorpce v tomto modelu je příliš velkým zjednodušením celého problému. Pokud je pro specie, jako např.  $\text{Sr}^{2+}$  a  $\text{Cs}^+$ , jejichž sorpčním mechanismem je iontová výměna, významným difúzním mechanismem povrchová difúze, pak se sorpce stává reverzibilní nejen ve vztahu výměny mezi pevnou a kapalnou fází, ale také v rámci sousedících sorpčních míst. Na pohyb iontů mezi sorpčními místy budou zřejmě mít vliv nábojové vlastnosti povrchu a pórového roztoku. V běžném experimentu však máme informace pouze o KVK a jeho iontovém zastoupení, případně o NBN (nulovém bodu náboje) a o složení a iontové síle externího nebo sytícího roztoku. Stanovení skutečného složení pórového roztoku kompaktovaného bentonitu je složité a spojené s velkou nejistotou. Podobné hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  pozorované v aPS experimentech pro různé systémy naznačují, že složení pórového roztoku v kompaktovaných bentonitech není příliš závislé na složení a iontové síle sytícího roztoku. Možným vysvětlením rozporů mezi výsledky TD a aPS experimentů by tedy mohl být spíše vliv externího roztoku v rezervoárech, který mění rovnováhu v bentonitové pórové vodě během průnikového difúzního experimentu.

Jak bylo uvedeno v kap. 2.2.3, povrchová difúze ovlivňuje výrazněji ionty s větším hydratačním obalem. Tomuto předpokladu odpovídají i výsledky difúzních experimentů se silně (Cs, Co) a slabě (Na, Sr) se vážícími kationty, kde často difúzní transport prvních mnohem lépe odpovídá neelektrostatickému jednoporozitnímu modelu, zatímco transport druhých je rychlejší (např. (Eriksen et al. 1999; Jansson 2002; Kim et al. 1993; Li et al. 2009; Missana a Garcia-Gutierrez 2007)). Této představě odpovídají i výsledky prezentované v této disertační práci, kdy transport Cs při jeho nízkých koncentracích ( $< 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) odpovídal standardnímu fickovskému modelu, zatímco transport Cs při jeho vyšších koncentracích ( $> 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) a Sr byl rychlejší. Kromě velikosti hydratačního obalu a specifity sorpce je efekt povrchové difúze ovlivněn iontovou silou roztoku a objemovou hustotou porézního materiálu.

K simulaci transportu vyměnitelných kationtů elektrostatickými modely existují různé přístupy, které vycházejí z různého pohledu na fyzikálně-chemický charakter prostředí kompaktovaného jílu. Jedná se především o dvou-porozitní (Muurinen et al. 2004) či tří-porozitní (Bradbury a Baeyens 2003) modely. Tento přístup přijímají také další autoři (Appelo, 2007; Appelo et al. 2010; Glaus et al. 2015, 2007). Jiní autoři (Ochs et al. 2001, 2004; Tachi a Yotsuji 2014) také uvažují elektrostatické působení, avšak předpokládají, že pro

kompaktovaný bentonit je možné provést aproximaci a zjednodušit model pouze na elektrickou dvojrůstevu (elektrostatický jedno-porozitní model). Jedno-porozitním modelem je také Birgerssonův (Birgersson 2017; Birgersson a Karnland 2009) model Donnanovy iontové rovnováhy. Difúze iontů v kompaktovaném jílu podle tohoto modelu probíhá pouze v mezivrstvě a vysvětluje pozorované toky iontů koncentračními změnami na okrajích vrstvy, tedy mezi vodou v mezivrstvě a vnějším roztokem. Naproti tomu, model DTM není elektrostatickým modelem a nelze ho považovat za multi-porozitní model. Umožňuje specii vázané na pevnou fázi dle distribučního koeficientu transport dle vlastního difúzního koeficientu, který se vztahuje k celému objemu pevné fáze, případně k jeho části. Díky tomuto přístupu, který je dán také možnostmi programového prostředí GoldSim, se zvyšuje hodnota celkového efektivního difúzního koeficientu  $D_e(\text{tot})$  v porovnání s případem bez povrchové difúze. V modelovém difúzním experimentu vedeném za ideálních okrajových podmínek pozorujeme dřívější dosažení lineárního tvaru a změnu sklonu profilu celkové koncentrace stopovače i jeho koncentrace v pórové vodě a na okrajích porézního prostředí vzniká koncentrační skok. Pro modelový průnikový difúzní experimentu je charakteristické položení (horizontální tvar) koncentračních profilů ještě před dosažením ustáleného stavu. Celkové zachycené množství stopovače i jeho distribuční koeficient jsou shodné se standardním modelem. Jak bylo ukázáno, výsledek modelu DTM tedy nelze srovnat s výsledkem modelu dvojí porozity realizovaném v programu PhreeqC. Je také třeba upozornit na to, že hodnoty  $D_a$  a  $D_e(\text{tot})$  získané modelem DTM pomocí procedury s metodou *time-lag* (kap. 3.5.3.3) neodpovídají vztahům ze standardního difúzního modelu (2.24 a 2.15) a z těchto vztahů tedy nelze zpětně usuzovat na hodnoty  $K_d$  a  $G$ .

Vzhledem k faktu, že se jedná o komplexnější experimentální systém i komplexnější metodu vyhodnocení, byly difúzní koeficienty získané z TD experimentů zatíženy oproti výsledkům získaných z aPS experimentů relativně velkou neurčitostí, která je dána kombinací neurčitostí experimentálního původu a neurčitostí pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování experimentů s použitím Boxovy metody v difúzním modelu. Hlavními zdroji experimentální neurčitosti difúzních dat z průnikových experimentů dle hodnocení autorky jsou difúzní vlastnosti filtrů a složení kationtově-výměnného komplexu bentonitu a pórového roztoku, které se mohou u jednotlivých experimentů mírně lišit a vyvíjet se během doby saturace vzorku kompaktovaného bentonitu a v průběhu trvání samotného difúzního experimentu. Dalšími zdroji experimentální neurčitosti difúzních dat z průnikových experimentů (také dle Gondolli a Večerníka (2014)) mohou být: a) příprava a průběh difúzního

experimentu (heterogenita materiálu, příprava sytících a pracovních roztoků, doba saturace vzorku kompaktovaného bentonitu, doba trvání vlastního experimentu a také samotná manipulace s difúzní celou v průběhu experimentu); b) vlastnosti difúzní cely (měření rozměrů cely nebo objemu rezervoárů, stanovení difúzních vlastností filtrů); c) stanovení porozity a objemové/specifické hustoty (průhyb filtrů díky bobtnání bentonitu, stanovení obsahu vody); d) metoda měření koncentrace sledované látky (přídavek radiostopovače a měření jeho aktivity).

## 6. Závěry

V úvodu této disertační práce byly zevrubně shrnuty informace o sorpčních a difúzních mechanizmech a možnostech jejich popisu. Byly shrnuty metody vedení a vyhodnocování difúzních experimentů s důrazem na ty vhodné pro interagující stopovače. V metodické části práce byla popsána charakterizace použitého bentonitu českého původu a byly popsány použité experimentální metody stanovení sorpčních a difúzních koeficientů. Součástí této kapitoly byl také popis rozvoje metodik modelování a vyhodnocování difúzních experimentů. Významným výstupem této disertační práce bylo navržení a aplikace originálních úprav modelu difúzního experimentu v prostředí GoldSim používaného na KJCH a tvorba modelu difúzního experimentu v prostředí PhreeqC.

Oba programy byly úspěšně využity pro vyhodnocení i následnou interpretaci a diskusi získaných dat. Úprava difúzního modelu v programu GoldSim ve smyslu povrchové difúze prezentovaná v této práci jako model duálního transportu (DTM), která umožnila v modelu respektovat urychlení transportu kationtů v rámci bentonitové vrstvy pozorované experimentálně nejen v této práci ale i celou řadou dalších autorů, přinesla zlepšení fitu modelu na experimentální data a sladila tak dosud používaný difúzní model s modely dalších autorů. Pro fitování na experimentální data byla jak v původním modelu *DifNelin2* tak v nově zavedeném modelu DTM využívána Boxova metoda multiparametrické optimalizace. Zásadním rozdílem modelu DTM od jiných modelů povrchové difúze či difúze v mezivrství (např. *interlayer diffusion* v programu PhreeqC) je tvar okrajové podmínky Neumannova typu zakazující látce vázané na pevnou fázi hmotnostní tok mimo vymezenou oblast. Autorka je přesvědčena, že tato podmínka je pro popis pozorovaného děje adekvátní, protože přestup stopovače do výstupního rezervoáru probíhá pouze z pórového prostoru. Nevýhodou modelu DTM pramenící z podstaty simulačního softwaru GoldSim je jeho neprovázanost s chemismem pórového roztoku, což mu neumožňuje, bez komplexní databáze vstupních dat,



predikovat transport v různých systémech. Proto byl pro modelování sorpčních experimentů využíván také geochemický speciální program PhreeqC, který pro sorpční experimenty se stronciem i cesiem ukázal dobrou predikční schopnost. S jeho využitím byly stanoveny selektivní koeficienty stroncia a cesia na bentonitu BaM. V programu PhreeqC byl také připraven a ověřen model průnikového difúzního experimentu, který zohledňuje koncentrační změny ve vstupním a výstupním rezervoáru a nehomogenní difúzní vrstvy (tedy i geometrické a difúzní vlastnosti filtrů). Pro vyhodnocení difúzních experimentů zatím připravený difúzní modul využit nebyl, jeho využití do budoucna však představuje velký potenciál.

Praktickou náplní disertační práce bylo provedení sorpčních a difúzních experimentů stroncia a cesia na českém přírodním Mg/Ca bentonitu BaM a jeho homoionních formách za vybraných podmínek, konkrétně v prostředí dvou jednoduchých elektrolytů  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{NaCl}$  o iontové síle  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a syntetické granitické vody o iontové síle  $0,005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Výsledky vsádkových sorpčních experimentů jasně ukázaly odlišné sorpční chování obou kationtů v prostředí vápenatého a sodného elektrolytu i v prostředí syntetické granitické vody. Dále bylo také významné složení kationtově-výměnného komplexu použitého bentonitu, což se projevilo jako závislost sorpce na poměru pevné a kapalné fáze ve vsádkovém experimentu. Pokud byl použit homoionní jíl, tato závislost se dle očekávání zmírnila. Také se ukázalo, že sorpční i difúzní charakteristiky stroncia byly podobné ve vápenatém prostředí na přírodním i homoionním vápenatém jílu, zatímco v sodném prostředí se tyto dva jíly odlišovaly, což ukazuje na důležitost stupně kationtové výměny zejména s ohledem na sodný kationt. V syntetické granitické vodě byly distribuční koeficienty stroncia zhruba o jeden řád vyšší než v jednoduchých elektrolytech.

Při kvalitativním zhodnocení dat z průnikových difúzních experimentů byly patrné rozdíly mezi použitými elektrolyty a při vyhodnocení modelem DTM byly získány rozdílné hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  stroncia, které ukazují na odlišné chování systémů v přechodovém stavu. Nízké hodnoty  $D_a$  stroncia v syntetické granitické vodě reflektují vysoké nalezené hodnoty distribučních koeficientů  $K_d$  a odpovídají pomalému průniku stopovače do cílového rezervoáru. Překvapivě, hodnoty  $D_a$  získané z vyhodnocení experimentů s plošným zdrojem pomocí linearizované formy analytického řešení difúzní rovnice pro dané okrajové podmínky byly ve všech použitých elektrolytech velmi podobné, a navíc zhruba o jeden řád vyšší, než jaké byly vyhodnoceny z průnikových experimentů modelem DTM. To ukazuje na význam neustálenosti rovnováhy mezi externím roztokem v rezervoárech a pórovým roztokem

v průnikovém experimentu, která je eliminována nepřítomností těchto rezervoárů v experimentech s plošným zdrojem. Oba dva typy experimentů shodně ukázaly menší rozdíly v difúzním chování kompaktovaných jíílů sycených různými roztoky, než jak bylo předpokládáno na základě výsledků sorpčních experimentů na volných jílech.

Hodnoty efektivních difúzních koeficientů  $D_e(\text{tot})$  ani hodnoty geometrických faktorů  $G$  získané z průnikových difúzních experimentů stroncia a cesia nevykazovaly významné rozdíly ve vápenatém a sodném prostředí, i když jisté trendy zde bylo možné rozlišit. Hodnoty geometrických faktorů  $G$  stroncia v syntetické granitické vodě z průnikových experimentů byly srovnatelné s hodnotami nalezenými v jednoduchých elektrolytech. Vyšší hodnoty  $D_e(\text{tot})$  oproti těm získaným v prostředí jednoduchých elektrolytů reflektují vysoké nalezené hodnoty koeficientu povrchové difúze  $D_s$  a ukazují na významný difúzní tok příslušející specii vázané na pevnou fázi. Odhad hodnoty  $D_e(\text{tot})$  z výsledků experimentů s plošným zdrojem získaných analytickým řešením difúzní rovnice ukázal na rozpory mezi parametry ( $K_d$  a  $G$ ) získanými z nezávislých doplňujících experimentů, což podporuje představu o nedostatečnosti popisu transportu studovaných kationtů standardním fickovským modelem.

V případě cesia byla pozorována významná nelinearita sorpční izotermy, která byla popsána jak empirickým, tak mechanistickým, dvoumístným sorpčním modelem. Poměr mezi hodnotami distribučních koeficientů cesia získanými ve vápenatém a sodném prostředí byl opačný než u stroncia, tedy vyšší hodnoty byly nalezeny ve vápenatém prostředí. Nelinearita sorpční izotermy cesia se projevila i ve tvaru jeho koncentračním profilu ve vrstvě kompaktovaného bentonitu. Při vyhodnocení difúzních experimentů s plošným zdrojem byly získány srovnatelné hodnoty zdánlivých difúzních koeficientů  $D_a$  při vyhodnocení s použitím lineárního i nelineárního sorpčního modelu. Nelinearita sorpční izotermy se v průnikových experimentech nejvýrazněji projevila u experimentů vedených ve vápenatém elektrolytu a při nižších koncentracích cesia (tedy  $10^{-5}$  a  $10^{-7}$  mol·l<sup>-1</sup>), což odpovídá výsledkům sorpčních experimentů.

Oba dva typy difúzních experimentů provedené v rámci této disertační práce ukázaly na nesoulady mezi reálnými experimentálními daty a předpoklady založenými na standardním fickovském přístupu k difúznímu transportu, což vedlo k nutnosti zavedení výše popsaného modelu DTM. V případě experimentů s plošným zdrojem se jednalo o nesoulad mezi parametry ( $K_d$  a  $G$ ) získanými z nezávislých doplňujících experimentů, v případě průnikových experimentů o nemožnost proložení všech tří datových souborů modelem difúzního transportu

založeným na fickovské difúzi. Nevýhodou průnikových experimentů oproti experimentům s plošným zdrojem je přítomnost oddělovacích filtrů, jejichž difúzní odpor má vliv na průběh experimentu. Na druhou stranu, experimenty s plošným zdrojem poskytují pouze jedinou sadu experimentálních dat, kterou je tvar koncentračního profilu, a jediným vyhodnocovaným parametrem je zdánlivý difúzní koeficient  $D_a$ . Pro odhad hodnoty efektivního difúzního koeficientu  $D_e$  je tedy nutné použití nezávisle stanovených hodnot parametrů  $K_d$  a  $G$ .

Při interpretaci získaných výsledků byla konstatována poměrně významná neurčitost parametrů získaných z vyhodnocení průnikových difúzních experimentů. Jejimi zdroji, dle hodnocení autorky, jsou zejména: heterogenita výchozího bentonitu, vlastnosti difúzní cely (zejména difúzní vlastnosti filtrů, které se mohou lišit pro podmínky konkrétních experimentů), experimentální neurčitost (metoda stanovení koncentrace stopovače, objemové hustoty a porozity bentonitu atd.), neznámý stupeň výměny kationtů v mezivrstvi za kationty ze sytících a pracovních roztoků před zahájením a v průběhu difúzních experimentů a nejistota pramenící ze tří-parametrické optimalizace při vyhodnocování průnikových difúzních experimentů s použitím Boxovy metody.

## 7. Reference

- ANDRA, 2020. Construction phase 4: start of work to excavate large-diameter drift. ANDRA [online]. Dostupné z: <https://international.andra.fr/construction-phase-4-start-work-excavate-large-diameter-drift>
- Abdel Rahman, R.O., Zin El Abidin, D.H.A., Abou-Shady, H., 2013. Assessment of strontium immobilization in cement-bentonite matrices. *Chem. Eng. J.* 228, 772–780.
- Aertsens, M., Govaerts, J., Maes, N., Van Laer, L., 2012. Consistency of the strontium transport parameters in Boom Clay obtained from different types of experiments: Accounting for the filter plates. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1475, 583–588.
- Aldaba, D., García-Gutiérrez, M., Rigol, A., Vidal, M., 2010a. Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: Planar-source versus half-cell methods. *Sci. Total Environ.* 408, 5966–5971.
- Aldaba, D., Rigol, A., Vidal, M., 2010b. Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from Spain: Comparison with batch sorption data. *J. Hazard. Mater.* 181, 1072–1079.
- Altmann, S., Tournassat, C., Goutelard, F., Parneix, J.C., Gimmi, T., Maes, N., 2012. Diffusion-driven transport in clayrock formations. *Appl. Geochemistry* 27, 463–478.
- Appelo, C., 2007. Multicomponent diffusion in clays. *Water Pollut. Nat. Porous Media.* 1, 3-13.
- Appelo, C.A.J., Parkhurst, D.L., Post, V.E.A., 2014. *Geochim. Cosmochim. Acta* 125, 49–67.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2007. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. 2nd Edition, A.A. Balkema Publishers, Leiden.
- Appelo, C.A.J., Wersin, P., 2007. Multicomponent diffusion modeling in clay systems with application to the diffusion of tritium, iodide, and sodium in opalinus clay. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5002–5007.
- Appelo, C.A.J., Van Loon, L.R., Wersin, P., 2010. Multicomponent diffusion of a suite of tracers (HTO, Cl, Br, I, Na, Sr, Cs) in a single sample of Opalinus Clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1201–1219.
- Archie, G.E., 1942. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics. *Pet. Technol.* 54–62.
- Baborová, L., Vopálka, D., Vetešník, A., Hofmanová, E., 2016. Migration Behaviour of Strontium in Czech Bentonite Clay. *J. sustain. dev. energy water environ. syst.*, Vol. 4, no. 3, 293–306. ISSN 1848-9257.
- Baborová, L., Vopálka, D., Červinka, R., 2018. Sorption of Sr and Cs onto Czech natural bentonite: experiments and modelling. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 318(3), 2257–2262.
- 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, 1520, 14 s.

- Baston, G., Williams, S., Holton, D., 2008. Summary of Additions and Amendments to Data in the HATCHES Chemical Thermodynamic Database 2002 to 2007. *Report to United Kingdom Nirex Limited*, 70 p.
- Beneš, P., Štamberg, K., Vopálka, D., 2006. Analýza speciace a sorpce aktinidů v podzemních vodách horninového prostředí a v bariérách úložišť odpadů. *Závěrečná zpráva v rámci plnění smlouvy o dílo mezi SÚRAO a ČVUT*, 112 s.
- Bennett, D.G., 2014. Radionuclide Solubility Limits in SKB's Safety Case. *Tech. Note 201411*, 51 p.
- Berner, U., 2002. Project Opalinus Clay : Radionuclide Concentration Limits in the Near-Field of a Repository for Spent Fuel and Vitrified High-level Waste. *PSI Bericht Nr. 02-22*, 70 p.
- Bethke, C.M., Yeakel, S., 2015. *GWB- Essentials Guide. Geochemist's Work. Release 10.0* 116 p.
- Birgersson, M., 2017. A general framework for ion equilibrium calculations in compacted bentonite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 186–200.
- Birgersson, M., Karnland, O., 2009. Ion equilibrium between montmorillonite interlayer space and an external solution-Consequences for diffusional transport. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1908–1923.
- Bostick, B.C., Vairavamurthy, M.A., Karthikeyan, K.G., Chorover, J., 2002. Cesium adsorption on clay minerals: An EXAFS spectroscopic investigation. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2670–2676.
- Bourg, I.C., 2004. Tracer diffusion of water and inorganic ions in compacted saturated sodium bentonite. Dissertation thesis, 384 s.
- Bourg, I.C., Bourg, A.C.M., Sposito, G., 2003. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: A critical review. *J. Contam. Hydrol.* 61, 293–302.
- Bourg, I.C., Sposito, G., Bourg, A.C.M., 2008. Modeling the diffusion of Na<sup>+</sup> in compacted water-saturated Na-bentonite as a function of pore water ionic strength. *Appl. Geochemistry* 23, 3635–3641.
- Bouška, a kolektiv, 1980. *Geochemie*. Praha: Academia.
- Bradbury, M H, Baeyens, B., 2002. A Comparison of Apparent Diffusion Coefficients Measured in Compacted Kunigel V1 Bentonite with those Calculated from Batch Sorption Measurements and De (HTO) Data: A Case Study for Cs(I), Ni(II), Sm(III), Am(III), Zr(IV) and Np(V). *NAGRA Tech. Rep. 02-17*, 53 p.
- Bradbury, M. H., Baeyens, P.B., 2003. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. *J. Contam. Hydrol.* 61, 329–338.
- ČSN CEN ISO/TS 17892-3 (721007): Geotechnický průzkum a zkoušení - Laboratorní zkoušky zemín - Část 3: Stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemín pomocí pyknometru.
- ČSN EN ISO 17892-1 (721007): Geotechnický průzkum a zkoušení - Laboratorní zkoušky zemín - Část 1: Stanovení vlhkosti.

- Cantuaria, M.L., De Almeida Neto, A.F., Nascimento, E.S., Vieira, M.G.A., 2016. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: Complete batch system evaluation. *J. Clean. Prod.* 112, 1112–1121.
- Carbol, P., Engkvist, I., 1997. Compilation of radionuclide sorption coefficients for performance assessment Paul. *SKB Rep. R-97-13*, 67 p.
- Carlson, L., 2004. Bentonite Mineralogy. *POSIVA Work. Rep. 2004-02*, 105 p.
- Carroll, S.A., Roberts, S.K., Criscenti, L.J., O'Day, P.A., 2008. Surface complexation model for strontium sorption to amorphous silica and goethite. *Geochem. Trans.* 9, 26 p.
- Carter, D. L., Heilman, M. D., Gonzalez, C. L., 1965. Ethylene Glycol Monoethyl Ether for Determining Surface Area of Silicate Minerals. *Soil Science* 100 (5), 356–360.
- Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Reimitz, D., Štamberg, K., Vetešník, A., 2015. Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 1. Průběžná zpráva. *Tech. zpráva číslo 24/2015*, 176 s.
- Červinka, R., Gondolli, J., Havlová, V., Rukavičková, L., 2016a. Výběr reprezentativních podzemních vod a příprava jejich syntetických ekvivalentů. *Tech. zpráva číslo 41/2016*, 30 s.
- Červinka, R., Vopálka, D., Adam, R., Baborová, L., Brázda, L., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kittnerová, J., Rosendorf, T., Štamberg, K., Vetešník, A., 2016b. Transport radionuklidů z úložiště / vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení: 2. průběžná zpráva. *Tech. zpráva číslo 51/2016*, 89 s.
- Červinka, R., Vopálka, D., Baborová, L., Brázda, L., Bárta, J., Drtinová, B., Hofmanová, E., Kočan, K., Patočka, A., Pecková, A., Rosendorf, T., Štamberg, K., Vetešník, A., 2019. Transport radionuklidů z úložiště / Vstupní parametry a procesní modely pro hodnocení transportu radionuklidů přes inženýrské bariéry: 3. průběžná zpráva. *Tech. zpráva číslo 352/2019*, 136 s.
- Choi, J.W., Oscarson, D.W., 1996. Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *J. Contam. Hydrol.* 22, 189–202.
- Chvátal, M., 2005. Úvod do systematické mineralogie. Praha: Silikátový svaz.
- Cole, T., Bidoglio, G., Soupioni, M., O'Gorman, M., Gibson, N., 2000. Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 385-396.
- Crank, J., 1975. The mathematics of diffusion, 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 414 s.
- Curtis, G.P., Kohler, M., Davis, J.A., 2009. Comparing approaches for simulating the reactive transport of U(VI) in ground water. *Mine Water and the Environment*, 28(2), 84–93
- Davis, J.A., Coston, J. A., Kent, D.B., Fuller, C.C., 1998. Application of the Surface Complexation Concept to Complex Mineral Assemblages. *Environ. Sci. Technol.*, 32(d), 2820–2828.
- Davis, J.A., Meece, D. E., Kohler, M., Curtis, G. P., 2004. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(18), 3621–3641.

- Davis, J.A., Campbell, K. M., Hayes, K. I. M. F., Long, P. E., 2009. Surface Complexation Modeling of U ( VI ) Adsorption by Aquifer Sediments from a Former Mill Tailings Site at Rifle, *Environ. Sci. Technol.*, 43(24), 9368–9373.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M.L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008: Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.*, 23, 655–677.
- Drtinová, B., Hofmanová, E., Zavadilová, A., 2012. Vybrané pokročilé metody studia migrace kritických radionuklidů v okolí úložišť radioaktivních odpadů. Závěrečná zpráva (Etapa 3) v rámci plnění smlouvy o dílo mezi ČR - Správou úložišť radioaktivních odpadů a ČVUT – Fakultou jadernou a fyzikálně inženýrskou (č. 43110013)
- Durrant, C.B., Begg, J.B., Kersting, A.B., Zavarin, M., 2018. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Sci. Total. Environ.*, 610-611, 510-522.
- Duro, L., Grivé, M., Cera, E., Gaona, X., Domènech, C., Bruno, J., 2006. Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can. *Tech. Rep. TR-06-32*, 143 p.
- Eriksen, T.E., Jacobsson, A., 1982. Ion diffusion in compacted sodium and calcium bentonites. *SKB Tech. Rep. 81-12*, 11 p.
- Eriksen, T.E., Jansson, M., 1996. Diffusion of I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup> and Sr<sup>2+</sup> in compacted bentonite – Anion exclusion and surface diffusion. *SKB Tech. Rep. TR-96-16*, 20 p.
- Eriksen, T.E., Jansson, M., Molera, M., 1999. Sorption effects on cation diffusion in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 231–236.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Peacock, C.L., Trivedi, D., Small, J.S., Abrahamsen, L.G., Burke, I.T., 2014. Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Appl. Geochemistry* 40, 32–42.
- Fuller, A.J., Shaw, S., Ward, M.B., Haigh, S.J., Mosselmans, J.F.W., Peacock, C.L., Stackhouse, S., Dent, A.J., Trivedi, D., Burke, I.T., 2015. Caesium incorporation and retention in illite interlayers. *Appl. Clay. Sci.*, 108, 128–134.
- Gaines G. L., Thomas H. C., 1953. Adsorption Studies On Clay Minerals(II). A Formulation Of The Thermodynamic Of Exchange Adsorption. *J Chem Phys* 21
- Galamboš, M., Krajňák, A., Roskopfová, O., Viglašová, E., Adamcová, R., Rajec, P., 2013. Adsorption equilibrium and kinetic studies of strontium on Mg-bentonite, Fe-bentonite and illite/smectite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 298, 1031–1040.
- Galamboš, M., Kufčáková, J., Rajec, P., 2009. Sorption of strontium on Slovak bentonites. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281, 347–357
- García-Gutiérrez, M., Cormenzana, J.L., Missana, T., Alonso, U., Mingarro, M., 2011. Diffusion of strongly sorbing cations (60Co and 152Eu) in compacted FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* 36, 1708–1713.

- Garrido, V., Martinez, M., Pablo, J. De, Eriksen, T.E., Duro, L., Bruno, J., 1998. Sorption mechanism of Sr ( II ) in natural bentonite. *Goldschmidt Conference Toulouse 62*, 502-503.
- Gillham, R.W., Robin, M.J.L., Dytynshyn, D.J., 1983. Diffusive transport of strontium-85 in sand-bentonite mixtures. *At. Energy Canada Limited*, 34 p.
- Gimmi, T., Kosakowski, G., 2011. How mobile are sorbed cations in clays and clay rocks? *Environ. Sci. Technol.* 45, 1443–1449.
- Glaus, M.A., Aertsens, M., Appelo, C.A.J., Kupcik, T., Maes, N., Van Laer, L., Van Loon, L.R., 2015. Cation diffusion in the electrical double layer enhances the mass transfer rates for Sr<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in compacted illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 165, 376–388.
- Glaus, M.A., Baeyens, B., Bradbury, M.H., Jakob, A., Van Loon, L.R., Yaroshchuk, A., 2007. Diffusion of <sup>22</sup>Na and <sup>85</sup>Sr in montmorillonite: Evidence of interlayer diffusion being the dominant pathway at high compaction. *Environ. Sci. Technol.* 41, 478–485.
- Glaus, M.A., Frick, S., Van Loon, L.R., 2017. Diffusion of selected cations and anions in compacted montmorillonite and bentonite. *Technical Report 17-12*, 85 p.
- 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 Cs<sup>+</sup> and Eu<sup>3+</sup> in compacted illite as case examples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 274, 79–96.
- Golder Associates, 2002. GoldSim Contaminant Transport Module, Manual, Version 1.30, GoldSim Technology Group, Redmond, Washington, 285 p.
- Gondolli, J., Brynych, V., Drtinová, B., Hofmanová, E., Večerník, P., Videnská, K., Vopálka, D., 2013. Výzkum interakčních procesů vybraných radionuklidů s materiály inženýrských bariér. *Zpráva 14270*.
- 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 Nat. Eng. Barriers Radioact. Waste Confin.* 603–612.
- González Sánchez, F., Van Loon, L.R., Gimmi, T., Jakob, A., Glaus, M.A., Diamond, L.W., 2008. Self-diffusion of water and its dependence on temperature and ionic strength in highly compacted montmorillonite, illite and kaolinite. *Appl. Geochemistry* 23, 3840-3851.
- Grivé, M., Domènech, C., Montoya, V., García, D., Duro, L., 2010. Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can Supplement to TR-06-32. *R-10-50*, 32 p.
- Grivé, M., Montoya, V., Duro, L., 2008. Assessment of the concentration limits for radionuclides for Posiva. *Work. Rep. 2007-103*, 98 p.
- Havlová, V., Vopálka, D., 2010. HTO as a conservative tracer used for characterization of contaminant migration in porous rock environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem*, 286, 785-791.
- Hatches, 2018. HATCHES Thermodynamic Database. Nuclear Decommissioning Authority. Dostupné z: <http://www.hatches-database.com/> (navštíveno 18.4.2018)



- Hedin, A., 2006. Data report for the safety assessment SR-Can Data report for the safety assessment SR-Can. *SKB Tech. Rep. TR-06-25*, 246 p.
- Herbelin, A.L., Westall, J.C., 1996. FITEQL – A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data, Version 3.2. *Report 96-01*. Oregon State University, Corvallis.
- Hiemstra, T., Van Riemsdijk, W.H., 1996. A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution (CD) model. *J. Colloid Interface Sci.* 179, 488–508.
- Hofmanová, E., 2018. Diffusion of anionic species in compacted bentonite. Disertační práce. České vysoké učení technické v Praze. 138 s.
- Hölttä, P., Siitari-Kauppi, M., Hakanen, M., Tukiainen, V., 2001. Attempt to model laboratory-scale diffusion and retardation data. *J. Contam. Hydrol.* 47, 139–148.
- Idiart, A., Pečala, M., 2016. Models for Diffusion in Compacted Bentonite. *SKB Technical Report TR-15-06*, 53 p.
- Jansson, M., 2002. Diffusion of radionuclides in bentonite clay - laboratory and in situ studies. Dissertation thesis. Stockholm: Royal Institute of Technology.
- Karnland, O., Birgersson, M., Hedström, M., 2011. Selectivity coefficient for Ca/Na ion exchange in highly compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth* 36, 1554–1558.
- Karnland, O., Olsson, S., Nilsson, U., 2006. Mineralogy and sealing properties of various bentonites and smectite-rich clay materials. *SKB Tech. Rep. TR-06-30*, 91 p.
- Kasar, S., Kumar, S., Bajpai, R.K., Tomar, B.S., 2016. Diffusion of Na(I), Cs(I), Sr(II) and Eu(III) in smectite rich natural clay. *J. Environ. Radioact.* 151, 218–223.
- Katz, G.E., Berkowitz, B., Guadagnini, A., Saaltink, M.W., 2011. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 120–121, 27–44.
- Keller, L.M., Holzer, L., Gasser, P., Erni, R., Rossell, M.D., 2015. Intergranular pore space evolution in MX80 bentonite during a long-term experiment. *Appl. Clay Sci.* 104, 150-159.
- Kepák, F., 1985. Sorpce a koloidní vlastnosti radionuklidů ve vodných roztocích. Praha: Academia.
- Khan, S.A., Riaz-ur-Rehman, Khan, M.A., 1996. Sorption of strontium on bentonite. *Waste Manag.* 15, 641–650.
- Kim, H.-T., Suk, T.-W., Park, S.-H., Lee, Ch.-S., 1993. Diffusivities for Ions through Compacted Na-Bentonite with Varying Dry Bulk Density. *Waste Manag.* 13, 303–308.
- Klika, Z., Kraus, L., Vopálka, D., 2007. Cesium uptake from aqueous solutions by bentonite: A comparison of multicomponent sorption with ion-exchange models. *Langmuir* 23, 1227–1233.
- Kočan, K., 2018. Difúzia kritických rádionuklidov kompaktovaným bentonitom. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. 50 s.

- Kozaki, T., Sawaguchi, T., Fujishima, A., Sato, S., 2010. Effect of exchangeable cations on apparent diffusion of Ca<sup>2+</sup> ions in Na- and Ca-montmorillonite mixtures. *Phys. Chem. Earth* 35, 254–258.
- Kraus, L., Klika, Z., Vopálka, D., 2006. Modeling of cesium transport through sand-bentonite mixtures. *Czechoslovak Journal of Physics* 56, 16 s.
- Kroupová, H., 2004. Studium sorpčních interakcí v systému: Bentonit – vybrané radionuklidy a produkty koroze kontejneru – podzemní voda. Disertační práce. Praha, ČVUT - FJFI, Katedra jaderné chemie.
- Kroupová, H., Štamberg, K., 2005. Experimental study and mathematical modeling of Cs (I) and Sr (II) sorption on bentonite as barrier material in deep geological repository. *Acta Geodyn. Geomater.* 2, 79–86.
- Landström, O., Tullborg, E., 1995. Interactions of trace elements with fracture filling minerals from the Äspö Hard Rock Laboratory. *SKB Tech. Rep. 95-13*, 71 p.
- Lee, J.O., Cho, W.J., Hahn, P.S., Lee, K.J., 1996. Effect of dry density on Sr-90 diffusion in a compacted ca-bentonite for a backfill of radioactive waste repository. *Ann. Nucl. Energy* 23, 727–738.
- Lee, J., Park, S.M., Jeon, E.K., Baek, K., 2017. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. *Appl. Geochemistry* 85, 188-193.
- Li, X.L., Chen, C.L., Chang, P.P., Yu, S.M., Wu, W.S., Wang, X.K., 2009. Comparative studies of cobalt sorption and desorption on bentonite, alumina and silica: effect of pH and fulvic acid. *Desalination* 244, 283–292.
- Liang, T.J., Hsu, C.N., Liou, D.C., 1993. Modified Freundlich sorption of cesium and strontium on Wyoming bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 44, 1205–1208.
- Lide, D.R., 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics. eBook 3485.
- Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochemistry* 22, 249–275.
- The Lund/LBNL Nuclear Data Search ver. 2.0, 1999 (navštíveno 22.8.2020)
- Mayer, K.U., Frind, E.O., Blowes, D.W., 2002. Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resour. Res.* 38, 1174.
- Melkior, T., Gaucher, E.C., Brouard, C., Yahiaoui, S., Thoby, D., Clinard, C., Ferrage, E., Guyonnet, D., Tournassat, C., Coelho, D., 2009. Na<sup>+</sup> and HTO diffusion in compacted bentonite: Effect of surface chemistry and related texture. *J. Hydrol.* 370, 9–20.
- Meier, L P, Kahr, G., 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner* 47:3
- Meunier, A., 2005. Clays. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 472 s. ISBN 978-3-540-27141-3. 10.1007/b138672
- Meeussen, J.C., 2003. ORCHESTRA: An object-oriented framework for implementing chemical equilibrium models. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1175–1182.

- Mikhailova, N., 2019. Developing the First Ever Facility for the Safe Disposal of Spent Fuel. IAEA Bulletin [online]. Dostupné z: <https://www.iaea.org/newscenter/news/developing-the-first-ever-facility-for-the-safe-disposal-of-spent-fuel>
- Missana, T., Benedicto, A., García-Gutiérrez, M., Alonso, U., 2014. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 266–277.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., 2007. Adsorption of bivalent ions (Ca (II), Sr (II) and Co (II)) onto FEBEX bentonite. *Phys. Chem. Earth* 32, 559–567.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., Alonso, Ú., 2004. Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* 26, 137–150.
- Montes-H, G., Duplay, J., Martinez, L., Geraud, Y., Rousset-Tournier, B., 2003. Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling-shrinkage of MX80 bentonite. *Appl. Clay Sci.* 23, 309–321.
- Muurinen, A., Karnland, O., Lehtikoinen, J., 2004. Ion concentration caused by an external solution into the porewater of compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth* 29, 119–127.
- Muurinen, A., Lehtikoinen, J., 1995. Evaluation of phenomena affecting diffusion of cations in compacted bentonite. Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, *Report YJT-95-05*.
- Muurinen, A., Lehtikoinen, J., 1999. Porewater chemistry in compacted bentonite. *Eng. Geol.* 54, 207–214.
- Navrátil, O., Hála, J., Kopunec, R., Lešetický, L., Macásek, F., Mikulaj, V., 1985. *Jaderná chemie*. Praha: Academia.
- Nardi, A., Idiart, A., Trincherro, P., Manuel de Vries, L., Molinero, J., 2014. Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry. *Comput. Geosci.* 69, 10–21.
- Nordbäck, N., Engström, J., 2016. Outcome of Geological Mapping and Prediction / Outcome Studies of ONKALO. POSIVA 2016-14, 124 p.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Shibata, M., Yui, M., 2004. Thermodynamic modeling and sensitivity analysis of porewater chemistry in compacted bentonite. *Phys. Chem. Earth* 29, 129–136.
- Ochs, M., Lothenbach, B., Wanner, H., Sato, H., Yui, M., 2001. An integrated sorption-diffusion model for the calculation of consistent distribution and diffusion coefficients in compacted bentonite. *J. Contam. Hydrol.* 47, 283–296.
- Olin, M., 1994. Diffusion in crushed rock and in bentonite clay. *VTT Publications No. 175*, VTT, Espoo, 97 p.
- Oscarson, D. W., Hume, H.B., King, F., 1994. Sorption of cesium on compacted bentonite. *Clays Clay Miner.* 42, 731–736.

- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations. *Water-Resources Investig. Rep. 99-4259*, 326 p.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2013. Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. *U.S. Geol. Surv. Tech. Methods*, B. 6, chapter A43 503.
- Pitter, P., 2009. Hydrochemie. Praha: VŠCHT.
- Pusch, R., 2006. Mechanical Properties of Clays and Clay Minerals. V: Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 247-260.
- Pusch, R., Karnland, O., 1996. Physico/chemical stability of smectite clays. *Eng. Geol.* 41, 73–85.
- Rasmuson, A., Neretnieks, I., 1983. Surface migration in sorption processes. *SKB Tech. Rep.* 83-37, 54 p.
- Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.-F.J., Griffin, R.A., 1992. Technical Resource Document: batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. *EPA Tech. Resour. Doc.*
- Rumynin, V.G., Mironova, A.V., Pankina, E.B., Chernomorova, N. V., Mysik, S.G., 2004. A Study of Diffusion and Sorption Properties of Cambrian Clays Using Radioactive Tracers (36Cl and 90Sr). *Radiochemistry* 46, 391–397.
- Savoie, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A., 2015. Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochemistry* 61, 41–52.
- Savoie, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012. How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? *J. Contam. Hydrol.*, 142–143, 82–92
- Schoonheydt, R. A. a Johnston, C. T., 2006. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. V: Handbook of Clay Science. Amsterdam: Elsevier, 87-113.
- Shackelford, C.D., 1990. Review Paper Laboratory diffusion testing for waste disposal - A review. *J. Contam. Hydrol.* 7, 177–217.
- Shackelford, C.D., Moore, S.M., 2013. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: Diffusion coefficients, Porosities, And complicating issues. *Eng. Geol.* 152, 133–147.
- Shannon, R., 1976. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst.*, 751-767.
- Šimúthová, Z., 2015. Simulácia transportu rádioaktívnych kontaminantov v bariérach úložísk s použitím geochemického kódu PHREEQC. Bakalárska práca. České vysoké učení technické v Praze. 70 s.
- Soler, J.M., Wersin, P., Leupin, O.X., 2013. Modeling of Cs+ diffusion and retention in the DI-A2 experiment (Mont Terri): Uncertainties in sorption and diffusion parameters. *Appl. Geochemistry* 33, 191–198.

- Sposito, G., 1989. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press.
- Sposito, G., Skipper, N.T., Sutton, R., Park, S. -h., Soper, A.K., Greathouse, J.A., 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96, 3358–3364.
- Štamberg, K., 1998a. Modelování migračních procesů v životním prostředí. Praha: ČVUT.
- Štamberg, K., 1998b. Technologie palivového cyklu. Praha: ČVUT.
- Steeffel C, 2008. Crunchflow. Multicomponent reactive flow and transport software. User's manual. Lawrence Berkeley National Laboratory. Dostupné z: <http://www.csteefel.com/CrunchFlowIntroduction.html>
- Steeffel, C., Depaolo, D., Lichtner, P., 2005. Reactive transport modeling: An essential tool and a new research approach for the Earth sciences. *Earth Planet. Sci. Lett.* 240, 539–558.
- SÚRAO, 2014. Aktualizace koncepce nakládání s radioaktivními odpady a vyhořelým jaderným palivem.
- SÚRAO, 2020. Inženýrské bariéry [online]. Dostupné z: <https://www.surao.cz/pro-odborniky/vyzkum-vyvoj/inzenyrske-bariery/>
- Tachi, Y., Yotsuji, K., 2014. Diffusion and sorption of Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> and HTO in compacted sodium montmorillonite as a function of porewater salinity: Integrated sorption and diffusion model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 132, 75–93.
- Tachi, Y., Yotsuji, K., Seida, Y., Yui, M., 2011. Diffusion and sorption of Cs<sup>+</sup>, I<sup>-</sup> and HTO in samples of the argillaceous Wakkanai Formation from the Horonobe URL, Japan: Clay-based modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 6742–6759.
- Taylor, K., 1986. The engineering geology of clay minerals: swelling, shrinking and mudrock breakdown. *Clay Miner.* 21, 235–260.
- Tsai, S., Ouyang, S., Hsu, C., 2001. Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* 54, 209–215.
- Vahlund, F., 2010. Geosphere process report for the safety assessment SR-Site. SKB Tech. Rep. TR-10-48, 271 p.
- Van Loon, L.R., Baeyens, B., Bradbury, M.H., 2005. Diffusion and retention of sodium and strontium in Opalinus clay: Comparison of sorption data from diffusion and batch sorption measurements, and geochemical calculations. *Appl. Geochemistry* 20, 2351–2363.
- Vejsada, J., 2006. The uncertainties associated with the application of batch technique for distribution coefficients determination-A case study of cesium adsorption on four different bentonites. *Appl. Radiat. Isot.* 64, 1538–1548.
- Vejsada, J., Hradil, D., Řanda, Z., Jelínek, E., Štulík, K., 2005. Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays - A comparative study. *Appl. Clay Sci.* 30, 53–66.
- Vokál, A., Brůha, P., Čuba, V., Dobrev, D., Polívka, P., Vejsada, J., Vopálka, D., 2008. Výzkum procesů pole blízkých interakcí hlubinného úložiště vyhořelého jaderného paliva a vysoce aktivních odpadů: Závěrečná zpráva. *ÚJV Zpráva Z 2175*, 123 s.

- Vopálka, D., Drtinová, B., Hofmanová, E., Štamberg, K., Vetešník, A., 2013. Výzkum pokročilých modelů hodnocení interakce radionuklidů s materiály inženýrských bariér. *Výzkumná zpráva KJCH FJFI ČVUT v Praze*, 75 s.
- Vopálka, D., Filipská, H., Vokál, A., 2006a. Some Methodological Modifications of Determination of Diffusion Coefficients in Compacted Bentonite. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 932, 983–990.
- Vopálka, D., Lukin, D., Vokál, A., 2006b. Modelling of processes occurring in Deep Geological Repository – Development of new modules in the GOLDSIM environment. *Czechoslovak J. Phys.*, 56, D623–D628
- Vopálka, D., Beneš, P., Homzová, E., Mizera, J., Semelová, M., Štamberg, K., Vetešník, A., 2007. Rozvoj pokročilých metod studia speciace a popisu sorpce aktinidů. *Závěrečná zpráva v rámci plnění smlouvy o dílo mezi SÚRAO a ČVUT*, 43 s.
- Vopálka, D., Gondolli, J., Drtinová, B., Klika, Z., 2015. Cesium uptake by Ca/Mg bentonite: evaluation of sorption experiments by a multicomponent two-site ion-exchange model. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304, 429–434.
- Waber, H.N., Smellie, J.A.T., 2008. Characterisation of pore water in crystalline rocks. *Appl. Geochemistry* 23, 1834–1861.
- Wang, Q., Cui, Y.J., Tang, A.M., Delage, P., Gatmiri, B., Ye, W.M., 2014. Long-term effect of water chemistry on the swelling pressure of a bentonite-based material. *Appl. Clay Sci.* 87, 157–162.
- Wang, X., Liu, X., 2004. Effect of pH and concentration on the diffusion of radiostrontium in compacted bentonite - A capillary experimental study. *Appl. Radiat. Isot.* 61, 1413-1418.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E., 1994. Project Caesium—An ion exchange model for the prediction of distribution coefficients of caesium in bentonite. *SKB Tech. Rep. 94-10*, 29 p.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E., 1996. A thermodynamic surface model for cesium sorption on bentonite. *Anal. Bioanal. Chem.* 354, 763–769.
- World Nuclear News, 2020. Swedish municipality gives approval for fuel repository. World Nuclear News [online]. Dostupné z: <https://world-nuclear-news.org/Articles/Swedish-municipality-gives-approval-for-fuel-repos>
- Wu, T., Dai, W., Xiao, G.P., Shu, F.J., Yao, J., Li, J.Y., 2012. Influence of dry density on HTO diffusion in GMZ bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292, 853–857.
- Wu, M.C., Lee, C.P., Tsai, S.C., Liu, C.Y., Pan, C.H., Tsai, T.L., Wei, H.J., Men, L.C., 2015. Study on sorption and diffusion of Sr in crushed and intact basalt and granite investigated in through-diffusion experiments. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 304, 435–441.
- Yang, S., Han, C., Wang, X., Nagatsu, M., 2014. Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on bentonite- and carbon nanotube-based composites. *J. Hazard. Mater.* 274, 46–52.
- Yu, J., Neretnieks, I., 1997. Diffusion and sorption properties of radionuclides in compacted bentonite. *SKB Tech. Rep. 97-12*, 98 p.

## Příloha

Tab. A Fitované hodnoty parametrů rovnice (4.1) pro studované systémy.

Materiál	Elektrolyt	$K_{L1}$		$q_{max1}$		$K_{L2}$		$q_{max2}$	
		[l·mol <sup>-1</sup> ]		[mol·kg <sup>-1</sup> ]		[l·mol <sup>-1</sup> ]		[mol·kg <sup>-1</sup> ]	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
BaM	H <sub>2</sub> O	887	0,226	0,174	-0,251	4 000 000	-0,166	0,0001	-0,175
	CaCl <sub>2</sub>	5837	0,406	0,015	-0,346	4 000 000	-0,166	0,0001	-0,178
	NaCl	12814	0,64	0,007	-0,726	500 000 000	1,285	0,0005	0,01

Tab. B Extrapolace hodnot koeficientů Langmuirovy izotermy cesia pro podmínky kompaktovaného bentonitu BaM v kontaktu s demineralizovanou H<sub>2</sub>O.

$\rho_d$	$\varepsilon_{tot}$	$m/V$	$K_{L1}$	$q_{max1}$	$K_{L2}$	$q_{max2}$
[kg·m <sup>-3</sup> ]	[-]	[g·ml <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]
1000	0,659	1,52	2,63×10 <sup>4</sup>	2,30×10 <sup>-2</sup>	5,63×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>
1200	0,590	2,03	2,66×10 <sup>4</sup>	2,32×10 <sup>-2</sup>	5,66×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>
1300	0,556	2,34	2,67×10 <sup>4</sup>	2,32×10 <sup>-2</sup>	5,68×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>
1400	0,522	2,68	2,68×10 <sup>4</sup>	2,33×10 <sup>-2</sup>	5,69×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>
1500	0,488	3,07	2,69×10 <sup>4</sup>	2,34×10 <sup>-2</sup>	5,71×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>
1600	0,454	3,52	2,70×10 <sup>4</sup>	2,34×10 <sup>-2</sup>	5,72×10 <sup>3</sup>	3,84×10 <sup>-4</sup>

Tab. C Extrapolace hodnot koeficientů Langmuirovy izotermy cesia pro podmínky kompaktovaného bentonitu BaM v kontaktu s 0,033 mol·l<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub>.

$\rho_d$	$\varepsilon_{tot}$	$m/V$	$K_{L1}$	$q_{max1}$	$K_{L2}$	$q_{max2}$
[kg·m <sup>-3</sup> ]	[-]	[g·ml <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]
1000	0,659	1,52	5,84×10 <sup>3</sup>	1,45×10 <sup>-2</sup>	4,00×10 <sup>6</sup>	1,00×10 <sup>-4</sup>
1200	0,590	2,03	6,29×10 <sup>3</sup>	1,36×10 <sup>-2</sup>	3,88×10 <sup>6</sup>	9,68×10 <sup>-5</sup>
1300	0,556	2,34	6,49×10 <sup>3</sup>	1,32×10 <sup>-2</sup>	3,83×10 <sup>6</sup>	9,54×10 <sup>-5</sup>
1400	0,522	2,68	6,69×10 <sup>3</sup>	1,29×10 <sup>-2</sup>	3,78×10 <sup>6</sup>	9,42×10 <sup>-5</sup>
1500	0,488	3,07	6,88×10 <sup>3</sup>	1,26×10 <sup>-2</sup>	3,74×10 <sup>6</sup>	9,30×10 <sup>-5</sup>
1600	0,454	3,52	7,07×10 <sup>3</sup>	1,23×10 <sup>-2</sup>	3,70×10 <sup>6</sup>	9,20×10 <sup>-5</sup>

Tab. D Extrapolace hodnot koeficientů Langmuirovy izotermy cesia pro podmínky kompaktovaného bentonitu BaM v kontaktu s 0,1 mol·l<sup>-1</sup> NaCl.

$\rho_d$	$\varepsilon_{tot}$	$m/V$	$K_{L1}$	$q_{max1}$	$K_{L2}$	$q_{max2}$
[kg·m <sup>-3</sup> ]	[-]	[g·ml <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]	[l·mol <sup>-1</sup> ]	[mol·kg <sup>-1</sup> ]
1000	0,659	1,52	3,31×10 <sup>6</sup>	1,45×10 <sup>-1</sup>	1,51×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>
1200	0,590	2,03	3,47×10 <sup>6</sup>	1,52×10 <sup>-1</sup>	1,45×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>
1300	0,556	2,34	3,54×10 <sup>6</sup>	1,55×10 <sup>-1</sup>	1,43×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>
1400	0,522	2,68	3,61×10 <sup>6</sup>	1,58×10 <sup>-1</sup>	1,41×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>
1500	0,488	3,07	3,68×10 <sup>6</sup>	1,60×10 <sup>-1</sup>	1,39×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>
1600	0,454	3,52	3,74×10 <sup>6</sup>	1,63×10 <sup>-1</sup>	1,37×10 <sup>17</sup>	4,56×10 <sup>-4</sup>