

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Ekologie a ochrana prostředí

Ochrana životního prostředí



OPTIMALIZACE PODMÍNEK STANOVENÍ SORPČNÍCH VLASTNOSTÍ  
DNOVÝCH SEDIMENTŮ

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR DETERMINATION OF BOTTOM  
SEDIMENT SORPTION CHARACTERISTICS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Bc. Lucie Ramešová**

Vedoucí: Ing. Eduard Hanslík CSc.

Praha, květen 2014



Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta  
Ústav pro životní prostředí  
a VÚV T.G.M. v.v.i.

Lucie Ramešová  
Květen 2014

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze dne: \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_



### **Poděkování:**

Děkuji Ing. Eduardu Hanslíkovi CSc. za poskytnutí možnosti zpracovat tuto diplomovou práci na pracovišti VÚV T.G.M. oddělení Radioekologie a stát se tak součástí projektu, který by měl přispívat k rozšíření našich znalostí o životním prostředí a o vlivu naší společnosti na něj.

Velmi také děkuji Ing. Evě Juranové za vstřícnou pomoc s přípravou experimentů a za četné konzultace.

Dále děkuji celému kolektivu pracovníků oddělení Radioekologie za trpělivost a podporu při mém působení v laboratoři a za vytvoření skvělých pracovních podmínek na tomto oddělení.



## Obsah

1. ÚVOD.....	- 7 -
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	- 8 -
2.1. Adsorpce.....	- 8 -
2.1.1. Homogenní a heterogenní systémy .....	- 8 -
2.1.2. Elektrická dvojvrstva, izoelektrický bod a zeta potenciál .....	- 9 -
2.1.3. Typy fyzikálně chemických sil, které řídí adsorpci.....	- 10 -
2.1.4. Adsorpční materiály ve vodách.....	- 10 -
2.1.5. Adsorpční izotermy.....	- 11 -
2.2. Vsádkové testy .....	- 15 -
2.3. Faktory ovlivňující průběh sorpce během vsádkového testu .....	- 15 -
2.3.1. Doba kontaktu .....	- 16 -
2.3.2. Teplota.....	- 17 -
2.3.3. pH a forma výskytu látek .....	- 18 -
2.3.4. Iontová síla roztoku .....	- 18 -
2.3.5. Poměr fází.....	- 19 -
2.3.6. Vlastnosti adsorbentu.....	- 21 -
2.3.7. Příprava adsorbentu .....	- 22 -
2.3.8. Metoda míchání.....	- 23 -
2.3.9. Metoda separace fází .....	- 24 -
2.4. Vybrané produkty štěpení a aktivace .....	- 25 -
2.4.1. Jaderná elektrárna Temelín .....	- 25 -
2.4.2. Formy výskytu vybraných produktů štěpení a aktivace .....	- 29 -
2.4.3. <sup>137</sup> Cs .....	- 31 -
2.4.4. <sup>60</sup> Co .....	- 31 -
2.4.5. <sup>241</sup> Am .....	- 32 -
2.4.6. <sup>90</sup> Sr .....	- 32 -
3. METODIKA.....	- 33 -
3.1. Vsádkové testy .....	- 33 -
3.2. Sediment .....	- 33 -
3.3. Radionuklidy a další materiál .....	- 34 -



3.4.	Přístroje a pomůcky .....	- 36 -
3.5.	Parametry pokusů .....	- 38 -
3.5.1.	Kinetika sorpce .....	- 38 -
3.5.2.	Poměr fází.....	- 41 -
3.5.3.	Objemová aktivita radionuklidů.....	- 43 -
3.5.4.	Metoda konzervace sedimentů .....	- 44 -
3.5.5.	Vsádkové testy s nerozpuštěnými látkami.....	- 46 -
4.	VÝSLEDKY.....	- 47 -
4.1.	Kinetika sorpce .....	- 47 -
4.2.	Poměr fází.....	- 49 -
4.3.	Objemová aktivita radionuklidů .....	- 51 -
4.4.	Metoda konzervace sedimentů .....	- 56 -
4.5.	Nerozpuštěné látky.....	- 57 -
5.	DISKUZE.....	- 58 -
5.1.	Srovnání podmínek stanovení s publikovanými pracemi.....	- 58 -
5.1.1.	Kinetika sorpce a vliv doby kontaktu na výsledky vsádkového testu .....	- 58 -
5.1.2.	Vliv poměru pevné a kapalné fáze na výsledky vsádkového testu.....	- 60 -
5.1.3.	Vliv objemové aktivity radionuklidů na výsledky vsádkového testu .....	- 62 -
5.1.4.	Vliv metody konzervace sedimentu na výsledky vsádkového testu.....	- 64 -
5.1.5.	Vliv dalších faktorů na výsledky vsádkového testu .....	- 64 -
6.	ZÁVĚR.....	- 67 -
	Bibliografie .....	- 70 -



## ABSTRAKT

Cílem diplomové práce byla optimalizace podmínek laboratorního stanovení distribučních koeficientů radionuklidů v systému sediment-voda. Výsledky práce budou uplatněny v úkolu Výzkum vlivu nehody jaderné elektrárny Temelín na kontaminaci vodního prostředí řek Vltavy a Labe, který byl podpořen Ministerstvem vnitra. Po nalezení optimální metodiky pro sorpční pokusy bude tato metodika aplikována při experimentech s reálnými vzorky sedimentů a jim odpovídající povrchové vody odebranými z různých lokalit na řece Vltavě a Labi.

Cílem celého projektu je přispět k tvorbě krizového scénáře havárie jaderné elektrárny Temelín a jejích případných účinků na vodní prostředí Vltavy a Labe. Zejména jde o zodpovězení otázky, k jakým procesům by docházelo v nádržích a vodních tocích při kontaminaci produkty jaderného štěpení a aktivace, zda a u kterých produktů by docházelo spíše k adsorpci a sedimentaci a u kterých by se dal spíše předpokládat transport do dolních částí povodí.

Praktická část práce sestává ze čtyř dílčích a jednoho doplňkového pokusu, ve kterých byly používány především  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  jako zástupci produktů štěpení a aktivace. Tyto pokusy byly založeny na metodě vsádkových testů. Cílem vsádkových testů je nalezení vhodných podmínek pro studovaný systém a empirické stanovení charakteristických distribučních koeficientů. Distribuční koeficienty jsou vztaženy k rovnovážnému stavu mezi pevnou a kapalnou fází. Doba do dosažení rovnovážného stavu byla stanovena jako první, aby stanovení distribučních koeficientů probíhalo za rovnovážného stavu. Kinetika sorpce a doba nutná k dosažení rovnovážného stavu byla stanovena experimentálně pro 7 časových úseků. Byly zjištěny následující doby do dosažení rovnováhy: 6,4 h pro  $^{60}\text{Co}$  na sedimentu Vltava – Doubrava, 7,1 h pro  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava – Doubrava a 10,4 h pro oba radionuklidy na sedimentu Vltava - Chrást. Při dalších pokusech a následných vsádkových testech je však doba kontaktu vždy delší (16 nebo 24 h). Tyto hodnoty lze doporučit jak z hlediska jistoty, že bylo rovnovážného stavu dosaženo, tak z hlediska provozu laboratoře. Výsledky stanovení distribučních koeficientů také ovlivňuje poměr pevné a kapalně fáze ve směsi. Proto byly provedeny pokusy s 9 různými poměry dávkovaného sedimentu a vody. Bylo potvrzeno, že chování systému odpovídá Langmuirově izotermě. Doporučen byl a při následných



vsádkových testech s nově odebranými sedimenty bude využíván poměr fází 1:10, tedy 100 g/l. Při výběru počáteční koncentrace dávkovaných radionuklidů je vhodné zvolit alespoň několik hodnot z rozsahu koncentrací, které by se mohly v reálných podmínkách vyskytnout. V rámci této práce byly provedeny vsádkové testy se 6 koncentracemi dávkovaných radionuklidů. Byly porovnány dva modely adsorpce – distribuční koeficient a Langmuirova izoterma.

Dále byly provedeny pokusy porovnávající 5 metod konzervace sedimentů. Byla hledána taková metoda, během které bude docházet k co nejmenším změnám ve struktuře sedimentů a tím i k co nejmenším změnám v jejich sorpčních vlastnostech. Bylo zjištěno, že nejlépe čerstvě odebranému sedimentu odpovídá vzorek, který je uchovávan v chladničce. Přestože je tato metoda nejméně praktická, byla doporučena i pro následné vsádkové testy s nově odebranými sedimenty.



## ABSTRACT

An option of this study was to optimize conditions of distribution coefficients determination in the water-sediment system. The study results will be applied in the task A research on influence of Temelín Nuclear Power Plant accident on the Vltava and Labe water environment contamination to the border profile Labe – Hřensko. After finding optimal conditions for sorption experiments, these will be applied on the experiments using real sediment samples and corresponding surface water extracted from different localities of Vltava River, Labe River respectively.

A goal of the whole project is to contribute to creation of a crisis scenario of potential accident of Temelin Nuclear Power Plant and its impact on Vltava and Labe water environments. Above all, the aim is to answer the question which processes would take place in dams and basins during the contamination by fission and activation products, whether and which products would be preferably adsorbed and would consequently settle down and which would supposedly be transported to the lower parts of the watershed.

The practical part of the diploma thesis consists of several partial experiments, where mainly  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{60}\text{Co}$  were used as representatives of fission and activation products. These experiments were based on a batch test method. The aim of batch tests is finding of appropriate conditions for the system under study and empirical determination of characteristic distribution coefficients. Distribution coefficients are related to equilibrium state between solid and liquid phase. First of all, the time to reach equilibrium was determined for consequent distribution coefficient determination to be conducted under equilibrium state. Sorption kinetics and the time required to reach the equilibrium state were experimentally determined for 7 time intervals. The time to reach the equilibrium state was determined is as follows: 6,4 h for  $^{60}\text{Co}$  on the Vltava – Doubrava sediment, 7,1 h for  $^{137}\text{Cs}$  on the Vltava – Doubrava sediment and 10,4 for both radionuclides on the Vltava – Chrást sediment. However, in other experiments and consequent batch tests the contact time is always longer (16 or 24 hours). These values could be recommended in terms of confidence in reaching the equilibrium state as well as in terms of operation of laboratory. Results of distribution coefficients determination are further influenced by solid to liquid phase ratio. Therefore, the experiments were carried out with 9 different solid to liquid



phase ratios. It was confirmed that the system behavior corresponds to Langmuir isotherm. The ratio of 1:10, 100 g/l respectively, was recommended and will be used in consequent batch tests. For selection of radionuclide initial concentration, it is recommended to choose at least several values from the concentration range which could potentially occur under real conditions. Within the frame of this study, experiments were carried out with 6 concentrations of spiked radionuclides. Two adsorption models were compared – distribution coefficient and Langmuir isotherm.

Furthermore, experiments were carried out comparing 5 methods of sediment conservation. The method was sought during the course of which there will be minimal changes in structure of sediments and consequently minimal changes in their sorption characteristics. It was shown that the sediment kept in fridge corresponds best to freshly extracted sediment. Despite this method being least practical it was recommended for consequent batch tests with newly extracted sediments.



## 1. ÚVOD

Tato diplomová práce byla vypracována na oddělení Radioekologie (vedoucí Ing. Eduard Hanslík CSc.) Výzkumného Ústavu Vodohospodářského v Praze - Podbabě ve spolupráci s Ing. Evou Juranovou. Práce byla součástí úkolu č. 2705 Výzkum vlivu nehody jaderné elektrárny Temelín na kontaminaci vodního prostředí řek Vltavy a Labe po hraniční profil Labe – Hřensko (*projekt č. VG20122015088, podpořený Ministerstvem vnitra České republiky*). Cílem diplomové práce byla optimalizace podmínek laboratorního stanovení distribučních koeficientů vybraných radionuklidů v systému sediment-voda. Po nalezení optimálních podmínek pro sorpční pokusy budou tyto podmínky aplikovány při experimentech s nově odebranými vzorky sedimentů a jim odpovídající povrchové vody, odebranými v různých lokalitách na řece Vltavě a Labi.

Cílem celého projektu bylo přispět k tvorbě krizového scénáře havárie jaderné elektrárny Temelín a jejích případných účinků na povodí Vltavy a Labe. Zejména šlo o zodpovězení otázky, k jakým procesům by docházelo v nádržích a vodních tocích při kontaminaci produkty jaderného štěpení a aktivace, zda a u kterých produktů by docházelo spíše k adsorpci a sedimentaci a u kterých by se dal spíše předpokládat transport do dolních částí povodí.

Při případné těžké havárii jaderné elektrárny by mohlo dojít k uvolnění štěpných produktů uranu či produktů aktivace materiálů aktivní zóny, které patří do různých skupin periodické tabulky prvků. Mezi nejnebezpečnější radionuklidy, které by se eventuálně mohly uvolnit do životního prostředí při těžké havárii jaderné elektrárny, patří kromě jódu také dlouhodobé izotopy cesia, stroncia, kobaltu či americia, které byly v rámci tohoto projektu vybrány jako zástupci různých skupin štěpných a aktivačních produktů.

Šíření těchto látek v životním prostředí, včetně hydrosféry, je ovlivněno mimo jiné jejich sorpčními vlastnostmi. Při navázání na pevnou fázi z vodného roztoku může dojít k imobilizaci těchto látek. Tím se sice zastaví jejich migrace prostředím, ale na druhou stranu může docházet k akumulaci v sedimentu, půdě nebo v organismech. V tomto případě mohou sedimenty být sekundárním zdrojem kontaminace, ale na druhou stranu by se tohoto procesu dalo využít při řešení následků případné nehody.



Teoretická část práce se zabývá podstatou adsorpce a stručně popisuje modely adsorpce. Popisuje provedení vsádkových testů a faktory, které tyto testy ovlivňují. Valná většina vsádkových testů je prováděna jako vyluhovací zkoušky půd nebo za účelem stanovení sorpčních vlastností půd a dalších materiálů, avšak princip testů je v zásadě stejný pro půdu i pro sedimenty. Cílem těchto testů je zjištění adsorpčního chování kontaminantů v prostředí voda-půda či voda-sediment. Toto chování je ovlivněno řadou faktorů. Nejvýznamnějšími z nich jsou doba kontaktu adsorbované látky a adsorbentu, teplota, pH roztoku, poměr pevné a kapalně fáze, počáteční koncentrace adsorbované látky v roztoku, hydrolyza, koncentrace ostatních složek roztoku a také metoda míchání a metoda separace fází při vsádkovém testu.

Praktická část práce sestává z několika dílčích pokusů. V každém z těchto pokusů byl vždy vybrán jeden faktor, který byl během pokusu měněn. Ostatní podmínky zůstávaly pokud možno stálé. Provedení pokusů bylo založeno na metodě vsádkových testů. Průběh pokusů byl následující: sedimenty byly dávkovány spolu s vodovodní vodou do PE nádob a bylo přidáno známé množství zkoumaného radionuklidu. Po určité době promíchávání směsi (době kontaktu) byla centrifugací oddělena pevná fáze a bylo provedeno gamaspektrometrické měření fugátu. Bylo hodnoceno rozdělení aktivity radionuklidu mezi vodnou a pevnou fází. V jednom pokusu byla sledována adsorpce radionuklidů na nerozpuštěných látkách ve vodě odebrané z toku.

## **2. TEORETICKÁ ČÁST**

### **2.1. Adsorpce**

#### **2.1.1. Homogenní a heterogenní systémy**

V principu vše, co nás obklopuje, můžeme nazvat systémem. Z fyzikálního hlediska můžeme systémy rozdělit na systémy homogenní, které obsahují pouze jedinou fází a systémy heterogenní, které obsahují více fází. Není překvapujícím faktem, že většina přírodních systémů je heterogenní. Tato práce je zaměřena na vodu a její přirozené součásti, například nerozpuštěné látky, se kterými tvoří heterogenní systém.



Hlavními procesy, které kontrolují distribuci látek ve vodním prostředí, jsou difuze a disperze ve vodním sloupci, transport způsobený prouděním vody a interakce rozpuštěných forem látek s nerozpuštěnými částicemi. Tato diplomová práce se zabývá posledním z těchto procesů. Na interakci rozpuštěných forem látek s nerozpuštěnými částicemi se mohou podílet různé fyzikálně-chemické procesy. Průběh některých procesů je relativně rychlý (v řádech minut až hodin), zatímco jiné procesy probíhají pomalu (v řádech dnů až měsíců). Za adsorpci jsou obecně považovány rychlé procesy, zatímco pomalé procesy jsou přisuzovány jiným mechanismům, např. srážení.

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.

### **2.1.2. Elektrická dvojvrstva, izoelektrický bod a zeta potenciál**

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. Tento náboj pak má schopnost poutat částice s opačným nábojem z roztoku. Tento jev je označován jako elektrická dvojvrstva. Přebytek náboje může vznikat disociací povrchových skupin při rozpouštění, izomorfní substitucí nebo prostou iontovou adsorpcí. Tyto procesy závisí na pH a dalších faktorech.

Každý povrch lze charakterizovat povrchovým ( $\Psi$ ) potenciálem, který vyjadřuje celkový náboj povrchu. O průběhu elektrokinetických jevů však rozhoduje elektrokinetický ( $\xi$ ) potenciál, který vyjadřuje rozdíl potenciálů mezi vázanou vrstvou elektrické dvojvrstvy a ostatní kapalinou a závisí na uspořádání fázového rozhraní.

Hodnota pH při kterém má částice nulový náboj se nazývá nulový bod náboje ( $\xi_0$ ). Při nižším pH bude mít díky přebytku vodíkových protonů náboj kladný, při vyšším pH bude náboj záporný. Pokud jsou součástí roztoku i jiné než vodíkové ionty, které se podílí na tvorbě povrchového náboje, hovoří se o izoelektrickém bodě. Podrobněji o této



problematice pojednávají například (Pitter, 2009), (Bouška, 1980), (Roy, a další, 1991) a podrobněji o adsorpci radioaktivních látek pojednává (Kepák, 1985).

### **2.1.3. Typy fyzikálně chemických sil, které řídí adsorpci**

Zhruba se dají mechanismy adsorpce rozdělit do tří skupin: mechanická adsorpce, chemická adsorpce (chemisorpce) a elektrostatická adsorpce (Pitter, 2009), (Pivokonský, 2011), (Borůvka, 2011). Elektrostatická adsorpce je některými autory (Roy, a další, 1991) označována jako fyzikální adsorpce nebo jsou tyto dvě rozděleny (Bouška, 1980), (Pitter, 2009), přičemž fyzikální adsorpci představují Van der Waalsovy síly a elektrostatickou adsorpci indukovaný dipól. Podle dokumentu EPA (Environmental Protection Agency) (Roy, a další, 1991) lze síly, které se mohou podílet na adsorpci, podrobněji rozdělit do osmi kategorií: London-Van der Waalsovi síly, Coulombovské (elektrostatické) síly, vodíkové můstky, adsorpce komplexních sloučenin, chemisorpce, dipól-dipól, indukovaný dipól a hydrofobní efekt.

Při adsorpci anorganických iontů hrají největší roli Coulombovské (elektrostatické) síly, které se obvykle nejvýznamněji podílejí na tvorbě elektrické dvojvrstvy. Silnými kovalentními vazbami jsou poutány specificky vázané ionty. Slabě vázané ionty jsou poutány slabšími vazebnými interakcemi v difuzní vrstvě elektrické dvojvrstvy.

### **2.1.4. Adsorpční materiály ve vodách**

Koncentrace stopových prvků jsou v přírodních povrchových vodách často regulovány nikoli srážecí, ale adsorpční rovnováhou. V povrchových vodách vykazují značnou adsorpční kapacitu nerozpuštěné látky a sedimenty. Sedimenty v přírodních vodách obsahují  $\text{CaCO}_3$ , hydratované oxidy Fe, Al, Si, hlinitokřemičitany a organickou hmotu. V chemii a technologii vody hraje největší roli adsorpce na hydratovaných oxidech kovů, hydratovaných křemičitanech a hlinitokřemičitanech. Kromě nich má při adsorpci kovů, nekovů a radionuklidů ve vodách význam také adsorpce na málo rozpustných sloučeninách dvojsytných a jednosytných kyselin (například síranech, uhličitanech, halogenidech). Jejich měrný povrch i adsorpční kapacita jsou však menší než u hydratovaných oxidů. Při adsorpci kovů hrají velkou roli také hydroxokomplexy. (Pitter, 2009)



Míra a mechanismus adsorpce látky nezávisí jen na vlastnostech adsorbentu, ale také na hodnotě pH systému a na speciaci – aktuální formě výskytu – dané látky. Formám výskytu radionuklidů ve vodách se blíže věnuje kapitola 2.4.2. Předmětem této práce však není podrobná analýza mechanismů adsorpce.

### 2.1.5. Adsorpční izotermy

Adsorpční izotermy vyjadřují vztah mezi koncentrací látky sorbovanou na pevné fázi a koncentrací látky v roztoku v rovnovážném stavu za podmínek stálé teploty. Pomocí nich lze popisovat a kvantifikovat proces adsorpce. Jsou to matematické funkce či modely, které můžeme vyjádřit graficky či rovnicí. Jsou charakterizovány konstantami. Tyto funkce či modely jsou založeny na empirickém pozorování komplexních přírodních jevů. Na stejném principu lze odvodit i křivky, kde proměnnou je například poměr pevné a kapalné fáze v roztoku.

Podle přehledu, který zpracoval Limousin a další (Limousin, 2007), je nutné si při tvorbě adsorpčních izoterm uvědomit několik věcí. Za prvé, adsorpční izotermy nemusí poskytovat žádnou informaci o reakci, která se podílí na sorpci. Za druhé, rozsah reakčních časů pro různé látky a materiály se liší. Srovnání průměrného času reakce a doby setrvání mobilní fáze v systému vede k pochopení, zda je studovaný fenomén zadržení či uvolnění okamžitě reverzibilní, málo reverzibilní nebo zda jde o kinetický děj. Za třetí, průběh sorpce závisí na koncentraci sorbované látky. Pokud je dostatečně nízká, bude dostatečný popis reakce pomocí izotermy pro jeden druh sorbované látky, i když bude záviset také na složení roztoku. Při vyšší koncentraci však bude sorpce řízena kompeticí mezi několika látkami z roztoku a bude tak ovlivněno i složení celého roztoku. Velký vliv na sorpci má také metoda stanovení. Zejména iontové pozadí média, poměr pevné a kapalné fáze a metoda míchání a separace fází. Použité metody by měly být co nejvíce reprezentativní vzhledem k podmínkám, na které budou aplikovány, ale zároveň také co nejjednodušší na provedení.

Při sledování procesu sorpce porovnáváme koncentraci látky v roztoku v průběhu sorpce ( $c_r = [\text{mol.l}^{-1}]$ ,  $[\text{g.l}^{-1}]$ ) a koncentraci látky v pevné fázi ( $c_s = [\text{mol.kg}^{-1}]$ ,  $[\text{g.kg}^{-1}]$ ). Pokud se jedná o iontové látky, lze koncentraci vyjadřovat jako (iontovou) aktivitu (Pitter, 2009). V případě, že



se jedná o radioaktivní látky, je možné koncentraci vyjadřovat jako měrnou objemovou či hmotnostní (radio) aktivitu ( $c_A = [\text{Bq.l}^{-1}]$ , respektive  $a = [\text{Bq.g}^{-1}]$ ).<sup>1</sup>

Obecný zápis vztahu pro sorpční izotermu je (Limousin, 2007):

$c_s = f(c_r)$  (1), (kde  $c_s$  - koncentrace adsorbované látky  $[\text{mol.g}^{-1}]$ ,  $c_r$  - rovnovážná koncentrace látky v roztoku  $[\text{mol.l}^{-1}]$ ,  $f$  - funkce).

Podmínkou je, že může dojít k dosažení rovnováhy, a že všechny ostatní fyzikálně-chemické parametry (teplota, tlak, pH) jsou konstantní.

Podle klasifikace, kterou ve svém přehledu uvádí Limousin (Limousin, 2007) mohou sorpční izotermy nabývat 4 základních tvarů (označeny písmeny C, L, H, S), podle průběhu poměru koncentrace látky sorbované na pevnou fázi a koncentrace látky v roztoku. V literatuře však lze nalézt množství modelů, často vytvořených na míru konkrétnímu studovanému systému. Nejčastěji je průběh sorpce popisován distribučním koeficientem (někdy označován jako Henryho izoterma), Langmuirovou či Freundlichovou izotermou, které jsou považovány za nejjednodušší, ale přesto dostatečně odpovídající modely pro většinu reakcí. (Pitter, 2009)

Výběr modelu, který budeme prokládat získanými experimentálními daty, závisí vždy na datech samotných. Obvykle je nutné porovnat hodnoty koeficientu determinace ( $R^2$ ) pro oba (či více) modelů. Pro konstrukci adsorpční izotermy je nutné mít alespoň 5 bodů. (Roy, a další, 1991). Například Metwally a další (Metwally, 2008) prověřovali průběh adsorpce  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  na hydratovaný oxid titaničitý. Data byla proložena třemi typy adsorpčních izoterm a to Freundlichovou, Langmuirovou a Dubinin-Radushkevich (D-R). Nejvyšší korelační koeficient  $R^2$  byl v tomto případě zjištěn pro D-R izotermu.

### 1) Distribuční koeficient $K_D$ :

Distribuční koeficient je konstanta, která zjednodušeně charakterizuje vztah daného adsorbentu a dané adsorbované látky, ať už se na tento vztah díváme z hlediska afinity látky k adsorbentu či z hlediska adsorpční kapacity adsorbentu.  $K_D$  lze považovat za nejjednodušší formu izotermy (někdy nazývaná Henryho izoterma). Vyjadřuje lineární závislost koncentrace

<sup>1</sup> Označení fyzikálních veličin a jednotek se shoduje s normou ČSN EN ISO 80000 (ÚNMZ, 2013).



adsorbované látky na koncentraci látky rozpuštěné v roztoku. Distribuční koeficient je lokálně specifický, protože parametry, které ovlivňují chování systému (sorpční vlastnosti sedimentu, forma výskytu sorbované látky) jsou také lokálně specifické. Proto je vždy nutné stanovovat distribuční koeficienty experimentálně a je dost obtížné zobecňovat výsledky jiných studií. Je také nutno vzít úvahu, že hodnoty distribučního koeficientu v přírodních podmínkách často překračují hodnoty zjištěné při krátkodobých laboratorních pokusech. Pro popis adsorpce lze použít distribuční koeficient, pokud je vztah mezi koncentrací adsorbované látky a zbytkovou koncentrací látky v roztoku lineární, což obecně platí pro málo koncentrované roztoky. Jednotkami  $K_D$  jsou  $\text{l.g}^{-1}$ . Hodnoty distribučního koeficientu se pohybují v rozmezí hodnot  $< 1$  do hodnot  $> 10\,000$ .

Vzorec pro výpočet distribučního koeficientu je následující (převzato z (Pitter, 2009), (Majer, 1981), (Kepák, 1985)):

$$K_D = \frac{c_s}{c_r} \quad (\text{kde } c_s - \text{rovnovážná koncentrace adsorbované látky } [\text{mol.g}^{-1}], c_r - \text{rovnovážná koncentrace látky v roztoku } [\text{mol.l}^{-1}]).$$

Pro případ radioaktivních látek lze koncentraci nahradit aktivitou, vzorec pak bude mít podobu:

$$K_D = \frac{a}{c_A} \quad (2), (\text{kde } a - \text{rovnovážná hmotnostní aktivita adsorbované radioaktivní látky } [\text{Bq.g}^{-1}], c_A - \text{rovnovážná objemová aktivita radioaktivní látky v roztoku } [\text{Bq.l}^{-1}]).$$

## 2) Freundlichova izoterma:

Freundlichova izoterma je nejstarším modelem, který vznikl experimentálně. Platí pro konstrukci konkávních izoterem (Limousin, 2007). Podle Pittera (Pitter, 2009) platí pro fyzikální adsorpci a pro adsorpci na heterogenních površích s různými aktivními místy. Freundlichovu izoterma nelze extrapolovat na velký rozsah počátečních koncentrací látky v roztoku. Vždy je nutné ji experimentálně stanovit pro daný úzký rozsah koncentrací. (Roy, a další, 1991)

Matematický zápis Freundlichovy izotermy je následující (převzato z (Limousin, 2007)):



$c_s = K_F \cdot c_r^{1/n}$  (3), (kde  $c_s$  – rovnovážná koncentrace adsorbované látky [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $c_r$  – rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ],  $K_F$  a  $n$  jsou konstanty, kladná čísla).

Konstanta  $K_F$  představuje distribuční koeficient, tedy vyjadřuje afinitu látky k adsorbentu a/nebo kapacitu adsorbentu přijímat adsorbovanou látku. Freundlichovu izotermu lze zlinearizovat logaritmováním (Pitter, 2009):

$$\log c_s = \log K_F + n \cdot \log c_r \quad (4), \text{ (symboly jsou stejné jako v rovnici (3)).}$$

### 3) Langmuirova izoterma:

Langmuirova izoterma byla vyvinuta za účelem stanovení sorpce plynů na pevné částice, kde Freundlichova izoterma nestačila na velký rozsah tlaků. Langmuirova izoterma se používá především u systémů, kde převažuje chemisorpce, vytváří se monomolekulární vrstva a vazebná místa jsou si rovnocenná. Používá se při vyšších koncentracích adsorbované látky. Na rozdíl od předchozích dvou izoterm udává maximální množství adsorbované látky, respektive maximální kapacitu adsorbentu. (Pitter, 2009)

„Tradiční“ linearizovaná forma Langmuirovy izotermy je následující (převzato z (Limousin, 2007), (Pitter, 2009)):

$$\frac{c_r}{c_s} = \frac{1}{K_L \cdot c_{max}} + \frac{c_r}{c_{max}} \quad (5), \text{ (kde } c_s \text{ – rovnovážná koncentrace adsorbované látky } [\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}],$$

$c_r$  – rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ],  $c_{max}$  – maximální adsorpční kapacita adsorbentu [ $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $K_L$  – konstanta vyjadřující afinitu látky k adsorbentu).

Tento vztah lze také zapsat také jako:

$$c_s = c_{max} \cdot \frac{K_L \cdot c_r}{1 + K_L \cdot c_r} \quad \text{(symboly jsou stejné jako v rovnici (5)).}$$

Pokud se jedná o radioaktivní látky, lze jejich koncentraci nahradit aktivitou. Rovnice pak bude mít podobu:

$$a = a_{max} \cdot \frac{K_L \cdot c_A}{1 + K_L \cdot c_A} \quad (6), \text{ (kde } a \text{ – rovnovážná hmotnostní aktivita adsorbované}$$

radioaktivní látky [ $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $c_A$  – rovnovážná objemová aktivita radioaktivní látky v roztoku [ $\text{Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ ],  $a_{max}$  – maximální adsorpční kapacita adsorbentu [ $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ],  $K_L$  – konstanta vyjadřující afinitu látky k adsorbentu).



## 2.2. Vsádkové testy

Experimentální metody pro stanovení sorpčních vlastností materiálů lze rozdělit na statické, představované zejména vsádkovými testy se suspendovaným či jádrovým materiálem, a dynamické, jako jsou například průtočné kolony. Vsádkové testy, nazývané také batch testy či sorpční nebo třepací zkoušky, jsou nejpoužívanější metodou k experimentálnímu zjišťování sorpčních vlastností anorganických i organických materiálů. Popularita tohoto typu testů je daná především jejich jednoduchostí a relativní nenáročností. Provedení těchto testů se však liší, a to i velmi významně, podle účelu testu a možností laboratoře.

Metoda vsádkových testů byla vybrána z důvodu relativně snadné proveditelnosti, porovnatelnosti dat a zejména proto, že poměrně dobře odpovídá skutečnému průběhu sorpce rozpuštěných látek na nerozpuštěné částice ve vodním sloupci, které postupně sedimentují. Disperze suspendovaných látek je napodobena mícháním, sedimentace pak pomocí centrifugy, případně filtrací.

Princip vsádkových testů je následující. Vodný roztok o známém složení a koncentraci sledovaných látek je míchán s daným adsorbentem po zvolené době kontaktu. Roztok je poté oddělen od pevné fáze adsorbentu a je provedena chemická analýza pro zjištění změn ve složení a koncentraci roztoku. Předpokládá se, že množství adsorbované látky je dáno rozdílem koncentrací této látky v roztoku před začátkem míchání a po jeho ukončení. V případě, že analytem je radioaktivní látka, lze ji s výhodou stanovit pomocí měření změn aktivity roztoku. Rozdělení aktivity mezi roztokem a pevnou fází může být někdy ovlivněno sorpcí analytu na stěny třepací nádoby, případně na filtr. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) rozdíl oproti kontrole musí být < 3 %, jinak je nutná korekce.

## 2.3. Faktory ovlivňující průběh sorpce během vsádkového testu

Na průběh sorpce mají vliv nejrůznější faktory. Nejvýznamnější z nich jsou doba kontaktu, teplota a pH roztoku, dále iontová síla roztoku, poměr koncentrací adsorbentu a adsorbátu, hydrolyza, obsah vody v adsorbentu a dále faktory ovlivňující průběh sorpčních pokusů v laboratoři, tzn. příprava adsorbentu, metoda míchání a metoda separace. Tyto



faktory je nutné před započítáním vlastního vsádkového testu a před získáním adsorpčních izoterm experimentálně stanovit, respektive nastavit takové podmínky, které budou v rámci možností co nejlépe odpovídat přírodním podmínkám, a které zredukuje počet neznámých v pokusném systému.

### 2.3.1. Doba kontaktu

Adsorpce není jednorázová změna stavu, ale je to termodynamický proces, který probíhá de facto kontinuálně. Jedná se tedy o systém proměnný v čase a závislý na teplotě. Můžeme rozlišit rovnovážný stav, kdy se koncentrace sledovaných částic v jednotlivých fázích systému významně nemění. Ale i v tomto stavu ve skutečnosti dochází k výměně částic mezi adsorbentem a roztokem a může docházet i k mírným fluktuacím. To je zapříčiněno tím, že v heterogenním systému probíhají různé fyzikální či fyzikálně-chemické procesy a zatímco průběh některých je relativně rychlý (v řádech minut až hodin), jiné procesy probíhají pomalu (v řádech dnů až měsíců) (Limousin, 2007), (Abril, 2000), (Ciffroy, 2001).

Zda postačuje sledování rychlých procesů adsorpce, závisí na konkrétním studovaném systému. Rozdíly v chování mohou jevit jak různé materiály při sorpci stejných látek, tak různé látky při sorpci na stejném materiálu. Obecně je adsorpce považována za rychlý proces a další pozvolný úbytek látek z roztoku je přisuzován spíše jiným procesům, např. srážení. Tento pozvolný pokles koncentrace se asymptoticky blíží určité hodnotě a v některých případech se rovnováha nemusí vůbec ustálit. (Roy, a další, 1991)

Pokud si představíme koncentraci adsorbované látky jako funkci času, můžeme ji vyjádřit pomocí kinetické rovnice prvního, druhého či pseudoprvního řádu. Pro popis systému, který studuje tato diplomová práce, byla vybrána kinetická rovnice pseudoprvního řádu. O reakci pseudoprvního řádu se jedná, pokud spolu interagují dvě látky či složky, z nichž jedna je ve velkém nadbytku, jako je tomu například u adsorpce látek z roztoku na nerozpuštěné látky či sedimenty. Kinetickou rovnici pseudoprvního řádu lze zapsat následujícím způsobem (Pitter, 2009):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k_1 \cdot (c_{max} - c_s) \quad (7), \text{ (kde } k_1 \text{ – rychlostní konstanta [h}^{-1}\text{], } t \text{ – čas, } \partial c \text{ – změna koncentrace, } c_{max}$$

– maximální adsorbovaná koncentrace [mol.g<sup>-1</sup>],  $c_s$  – adsorbovaná koncentrace v čase  $t$  [mol.g<sup>-1</sup>]).



Po integraci a linearizaci dostaneme formu:

$$c_s = c_{max} - e^{(\ln c_{max} - k_1 \cdot t)} \quad (\text{symboly jsou stejné jako v předchozí rovnici}).$$

Pokud nahradíme koncentraci aktivitou, dostaneme:

$$a = a_{max} - e^{(\ln a_{max} - k_1 \cdot t)} \quad (8), \quad (\text{kde } k_1 - \text{ rychlostní konstanta } [h^{-1}], t - \text{ čas, } a_{max} - \text{ maximální adsorbovaná hmotnostní aktivita } [Bq \cdot g^{-1}], a - \text{ adsorbovaná hmotnostní aktivita v čase } t [Bq \cdot g^{-1}]).$$

Před konstrukcí adsorpčních izoterem musí být vždy stanovena doba do dosažení rovnovážného stavu. Tento čas se u různých systémů a látek liší. Limousin (Limousin, 2007) uvádí, že škála reakčních časů může být v extrému od několika sekund do několika let. V tomto ohledu se proto při nastavení podmínek pro sorpční pokus není možné řídit daty uvedenými v literatuře, ale u každého nově zkoumaného systému je vždy třeba nejprve experimentálně zjistit čas do dosažení rovnováhy, tedy provést tzv. kinetickou studii.

Rovnovážný stav lze definovat jako stav, kdy se koncentrace složek ve směsi již s časem nemění. Ve skutečnosti se nejedná o statický stav, ale spíše o proces, při kterém se koncentrace látek v jednotlivých fázích významně nemění díky tomu, že toky mezi těmito fázemi jsou vyrovnané, avšak nikoli nulové. Toto lze zapsat následujícím způsobem:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = 0 \quad (\text{kde } c - \text{ koncentrace, } t - \text{ čas}).$$

Protože definice rovnovážného stavu je pouze teoretická, bylo navrženo považovat změnu koncentrace látky v roztoku za „konstantní“, pokud se rovná nebo je menší než 5 % v časovém intervalu 24 hodin. Rovnici lze tedy napsat ve tvaru (Roy, a další, 1991):

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} \leq 0,05 \quad (9), \quad (\text{kde } \Delta t = 24 \text{ h}).$$

### 2.3.2. Teplota

Adsorpce může být jak exotermický tak endotermický proces. Vliv teploty na adsorpci je závislý na termodynamice procesu adsorpce. Čím větší je adsorpční teplo, tím větší by měly být nároky na stabilitu okolní teploty. Adsorpční teplo se typicky pohybuje kolem  $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a teplota v průběhu vsádkového testu by se měla pohybovat v rozmezí 6 stupňů, tzn.  $\pm 3^\circ\text{C}$ . Teplota ovlivňuje také rozpustnost látek a případné biologické procesy. Tyto jevy jsou však



při dodržení laboratorní teploty omezeny. Pro velmi přesné udržení stálé teploty mohou být využity vodní lázně, pro méně náročné experimenty stačí kontrolované laboratorní prostředí. V každém případě by teplota během vsádkových testů měla být kontrolována a zapisována a její případné výkyvy by měly být brány v potaz při interpretaci výsledků.

### **2.3.3. pH a forma výskytu látek**

Adsorpční chování iontových či ionizovatelných anorganických a organických látek je vždy ovlivněno pH systému. pH určuje jak náboj povrchu adsorbentu tak také formy výskytu adsorbované látky. Obecně při vyšším pH dochází v suspenzi k tvorbě hydratovaných oxidů či hydroxokomplexů se záporným povrchovým nábojem. Díky tomuto náboji pak může docházet k poutání kladně nabitých iontů z roztoku. Při snížení pH naopak dochází k vazbě  $H^+$  na adsorpční povrchy, které se tak nabíjí kladně a kationty se v roztoku rozpouští. Dochází ke kompetici mezi  $H^+$  a jinými kationty. Iontová aktivita kationtů se také liší v závislosti na velikosti jejich poloměru a náboje. Jednomocné kationty se obecně sorbují hůře než vícemocné. Kationty se stejným nábojem, ale menším poloměrem (větším hydratovaným poloměrem) se sorbují hůře než kationty o větším poloměru. Adsorpce aniontů naopak s klesajícím pH stoupá. Adsorpce nepolárních (neutrálních, hydrofobních) látek není pH systému významně ovlivněna. (Pitter, 2009), (Bouška, 1980)

Vliv pH na výsledky vsádkových testů závisí na testovaném systému. Před zahájením vsádkových testů by mělo být známo rovnovážné pH systému, případně vliv pH na sorpci studované látky. Data týkající se pH by měla být součástí každé studie založené na vsádkových testech, jinak může dojít k dezinterpretaci dat. (Roy, a další, 1991)

### **2.3.4. Iontová síla roztoku**

Iontová síla roztoku může mít různé přímé a nepřímé vlivy na adsorpci látek z tohoto roztoku. Velikost těchto vlivů závisí na koncentraci, složení a náboji rozpuštěných iontů. Iontová síla může adsorpci ovlivnit dvěma způsoby: za prvé, změnou iontové aktivity roztoku a za druhé, změnou tloušťky elektrické dvojvrstvy koloidních částic. Tloušťka elektrické dvojvrstvy, stejně jako aktivita iontů, je nepřímo úměrná iontové síle roztoku. Teoreticky, čím nižší je iontová síla, tím vyšší je aktivita iontů a tím silnější bude elektrická dvojvrstva. (Roy, a další, 1991).



Iontová síla roztoku může i nemusí mít vliv na adsorpci vybraného iontu. V technickém dokumentu IAEA (International Atomic Energy Agency, Mezinárodní agentura pro atomovou energii) (IAEA, 2009) se uvádí, že rychlé procesy přestupu látek nejsou iontovou silou média výrazně ovlivněny. Někteří autoři přidávají do vsádkových testů tzv. pozadové elektrolyty, aby minimalizovali změny v iontové síle roztoku. Tyto elektrolyty však mohou kompetovat se sledovaným iontem o adsorpční místa a v zájmu zachování jednoduchosti a praktičnosti vsádkových testů se v dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) tento postup nedoporučuje. Při sorpci cesia na půdu může docházet ke kompetici s hlavními kationty v tomto pořadí  $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$  (Bouzidia, 2010). Výsledky vsádkových testů by měly být doplněny o data týkající se iontové síly. Lze například změřit konduktivitu, ze které lze iontovou sílu dopočítat.

### 2.3.5. Poměr fází

Termín poměr fází odkazuje k poměru mezi hmotností pevné fáze – adsorbentu – v suchém stavu (tzn. sušiny), a objemem kapalně fáze – roztoku (Roy, a další, 1991). Pro tyto účely se 1 mililitr roztoku obvykle považuje za rovný 1 gramu hmotnosti. Udává se v  $g.l^{-1}$  nebo  $g.ml^{-1}$  nebo jako poměr, např. 1:100 = 10  $g.l^{-1}$ . Někdy se ovšem uvádí v opačném pořadí, tedy poměr kapalně ku pevné fázi (ASTM International, 2010), nebo hodnotu  $l.kg^{-1}$  (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010). Poměr fází může i nemusí mít zásadní vliv na adsorpční data. Změnou poměru fází se zejména mění velikost povrchu adsorbentu, dále také může být ovlivněno pH, složení a iontová síla roztoku a tím se může měnit i průběh adsorpce.

Pro vsádkový test je třeba zvolit (respektive dopředu experimentálně stanovit) takový poměr, aby snížení koncentrace sledované látky v roztoku v průběhu adsorpce bylo měřitelné a statisticky významné (Roy, a další, 1991). Také je nutné přihlídnout k přírodním podmínkám (respektive k podmínkám, na které budeme výsledky testu aplikovat).

Při vsádkových testech s anorganickými sloučeninami se obvykle používá poměrů od 1:4 do 1:500. Pokud je poměr příliš nízký, adsorbentu je příliš málo a úbytek z roztoku pak není významný. V dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) je doporučeno využívat ten poměr pevné a kapalně fáze, při kterém se adsorbuje 10 – 30 % sledované látky, při její dostatečně vysoké koncentraci v roztoku. EPA (Roy, a další, 1991) dále stanovuje standardní poměry, které je



vhodné využívat při vsádkových testech z důvodu lepší porovnatelnosti a interpretovatelnosti dat. Standardními postupy pro vyluhovací zkoušky (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) je doporučeno nepoužívat vysoké poměry pevné a kapalné fáze u materiálů, které mají vysoké procento vlhkosti či snadno absorbují vodu. Čím větší je poměr pevné a kapalné fáze, tím více adsorbentu se v poměru k roztoku v systému nachází a tím se také zvyšuje adsorpční povrch. Obecně platí princip, že čím vyšší poměr pevné a kapalné fáze, tím více látky se adsorbuje. Tato závislost se však liší pro každou látku a typ adsorbentu. Některé látky mají průběh adsorpce více lineární, jiné mohou být na poměru fází více závislé a mohou se zvyšujícím se poměrem příkře stoupat podle mocninné funkce a při vyšších poměrech se limitně blížit určité hodnotě.

Při zvýšeném množství adsorbentu v systému může docházet ke zvýšené kompetici rozpustných látek, např. výměnných kationtů, se sledovanou látkou. Při vyšších poměrech fází tak může paradoxně docházet i k poklesu adsorpce. Dalším principem snížení adsorpce je podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) komplexace, kdy organická hmota tvoří komplexy s látkami v roztoku, a tedy čím více je pevné složky v systému, tím větší je obsah organické hmoty v roztoku, tím více komplexů může vznikat a tím se snižuje adsorpce látek.

Na druhou stranu, pokud je v systému adsorbentu příliš málo, může docházet ke zvýšené adsorpci sledované látky na jiné povrchy jako například stěny nádob, a tím paradoxně ke snížení množství látky v roztoku, což může vést k chybným výsledkům vsádkového adsorpčního testu.

Poměr fází také může ovlivňovat pH systému. V závislosti na pufrací kapacitě adsorbentu se může s jeho množstvím měnit pH. V příkladu z dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) byl použit kaolinový jíl. Při zvýšení jeho množství v roztoku stoupá pH (např. ze 7,05 při poměru 1:20 na 7,45 při poměru 1:4 při počátečním pH roztoku 5,45). Jiný příklad pufracích vlastností adsorbentu uvádí (Křížová, 2003).

Poměr fází dále také ovlivňuje iontovou sílu systému. Pokud adsorbent obsahuje pouze malé množství rozpustných látek a má vysokou sorpční schopnost, pak se iontová síla roztoku může se zvyšujícím se poměrem fází snižovat. Pokud však má adsorbent opačné vlastnosti, tedy obsahuje množství rozpustných látek nebo má nízkou sorpční schopnost, pak



jeho zvýšený obsah v systému může vést k zvýšení iontové síly roztoku. Snížení koncentrace sledované látky z roztoku může být i maskováno rozpouštěním jiných látek z adsorbentu.

Při zkoumání vlivu poměru fází na průběh sorpce je třeba dávat pozor i na neočekávané vedlejší efekty, jako například možné zvýšení biologické aktivity (týká se spíše půdy nebo čerstvě odebraných vzorků sedimentů) při zvýšeném množství adsorbentu.

Vliv na adsorpci může mít i míra disperze částic při míchání. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) může být disperze částic při míchání vyšší u více zředěných roztoků než u velmi málo zředěných (disperze u roztoku 1:10 je vyšší než u roztoku 1:0,25).

### **2.3.6. Vlastnosti adsorbentu**

Vlastnosti adsorpčního materiálu jako například zrnitost, obsah jílových minerálů, hydratovaných oxidů a organické hmoty nebo kationtová výměnná kapacita ovlivňují jak jeho schopnost vázat látky z roztoku, tak také formy výskytu těchto látek v roztoku (např. změnou pH roztoku). Vlastnosti adsorbentu a formy výskytu adsorbované látky jsou tedy do určité míry spojené nádoby. Forma výskytu látek a stabilita pevné fáze ovlivňují reakční kinetiku a tím i schopnost migrace látek v prostředí.

Přírodní sedimenty a nerozpuštěné látky v povrchových vodách mají značnou adsorpční kapacitu. Obsahují proměnlivé množství jílových minerálů, hydratovaných oxidů,  $\text{CaCO}_3$  a organické hmoty. Sorpční vlastnosti těchto složek přírodního materiálu jsou zásadní z hlediska adsorpce látek z roztoku. Sorpční vlastnosti těchto složek závisí na jejich konkrétním složení a také na složení roztoku, zejména na jeho pH a iontové síle. Podle různých autorů (Pitter, 2009), (Kepák, 1985) má při adsorpci radionuklidů v přírodních podmínkách, kde se vyskytují pouze v nízkých koncentracích, největší význam sorpce na málo rozpustných solích jedno- i dvousytných kyselin (např. sírany, halogenidy). Tyto soli mají menší měrný povrch než hydratované oxidy a hlinitokřemičitany.

Při studiu adsorpce plutonia a americia na různé typy jílu (Lujanien, 2011) byla zjištěna závislost typu vazby plutonia na čase i na druhu jílu. Tyto změny vazeb mohou být způsobeny redistribucí plutonia v rámci geochemické fáze nebo proměnlivostí samotné fáze během doby kontaktu. Na dlouhodobé procesy měla podle studie vliv zejména struktura oxidů



železa. Specifickou roli při sorpci plutonia hrály organické látky, které zvyšují míru sorpce. Na druhou stranu, americium se vázalo na všechny typy jílu poměrně uniformně. Už po krátké době kontaktu v řádu desítek minut bylo zjištěno ve výměnné formě a ve vazbě s karbonáty, zatímco Fe-oxidy hrály zanedbatelnou roli. Při sorpci americia hrála roli zejména kationtová výměnná kapacita a obsah uhlíku. Z hlediska typu adsorpčního mechanismu, měla největší význam při sorpci plutonia a americia na jíly difuze v inertní vrstvě a chemisorpce. Všeobecně byl zjištěn vyšší  $K_D$  pro plutonium než pro americium (Lujanien, 2011)

### 2.3.7. Příprava adsorbentu

Adsorbentem v případě vsádkových testů bývá většinou přírodní materiál jako půda nebo sediment, může to být ale například i aktivní uhlí nebo nějaký syntetický materiál. Přírodní materiály mají často vysoký obsah vody (dnové sedimenty zhruba 20 až 80 %, půda až 25 %). Pro snadnější manipulaci a uchování je často žádoucí je vysušit. Obecně se sušení považuje za vhodnou metodu ke konzervaci vzorků, ale je nutné dopředu prostudovat vliv této metody na konkrétní vzorek. To samo o sobě však může být poměrně časově náročná procedura. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) je doporučeno používat sušení vzduchem spíše než sušení v peci a vzorky sušit pouze do nezbytné míry, aby byly minimalizovány změny jejich fyzikálně-chemických vlastností. Pro vzorky v anaerobním režimu se doporučuje sušení vzduchem ochuzeným o kyslík, aby nedocházelo k oxidaci. Standardními postupy pro vsádkové vyluhovací zkoušky (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) však sušení jako předúprava vyluhovaného materiálu není doporučeno.

Sušení má vliv na fyzikálně chemické vlastnosti adsorbentů a tím i na jejich adsorpční chování, míra ovlivnění a jeho mechanismy se však liší podle konkrétních podmínek. Například při sušení vzduchem může růst obsah výměnných kationtů (např. K, Mn, Al, Fe) a to už při teplotě 40°C během 12 hodin (Roy, a další, 1991). Sušení má také vliv na stabilitu organické hmoty. Sušení může dále také zvyšovat hydrofobicitu adsorbentu, což může zvyšovat jeho afinitu k hydrofobním částicím v roztoku. Při sušení může také klesat hodnota pH. Existuje více teorií vysvětlujících tento efekt. (Roy, a další, 1991).

Při dlouhodobém uložení jílu se mění poměry zastoupení různých jílových a jiných minerálů (zejména montmorillonit, illit, kaolinit, chloritové minerály, hematit, goethit, siderit atd.). Důvodem je jejich rozdílná termodynamická stabilita a procesy hydratace/dehydratace



a oxidace/redukce. Bylo zjištěno, že míra a rychlost transformace a množství vzniklých forem závisí na výchozím pH, teplotě a iontové síle media. (Lujanien, 2011)

Důležitým faktorem jsou také oxidačně-redukční podmínky. Na oxidačně-redukční stav adsorbentu by měl být brán při jeho přípravě a během experimentu zřetel, zejména pokud se jedná o anaerobní prostředí. Například sedimenty v povrchových vodách mohou při anaerobních podmínkách uvolňovat kovy a další adsorbované sloučeniny. S materiálem v anaerobním stavu by mělo být zacházeno tak, aby nedocházelo k jeho oxidaci, čímž by se mohly změnit jeho sorpční vlastnosti. S takovýmto materiálem je možné manipulovat v gumových neprodyšných pytlích či boxech. Provedení vsádkových testů se pak ovšem značně komplikuje, například je nutné všechny vzorky před experimentem profouknout či probublát inertním plynem, lahvičky a zkumavky před vyjmutím z boxu důkladně utěsnit atd. Vsádkové testy za aerobních i anaerobních podmínek v rukavicovém boxu s inertní atmosférou prováděl například tým z ÚJV Řež a.s. a ČVUT (Křížová, 2003).

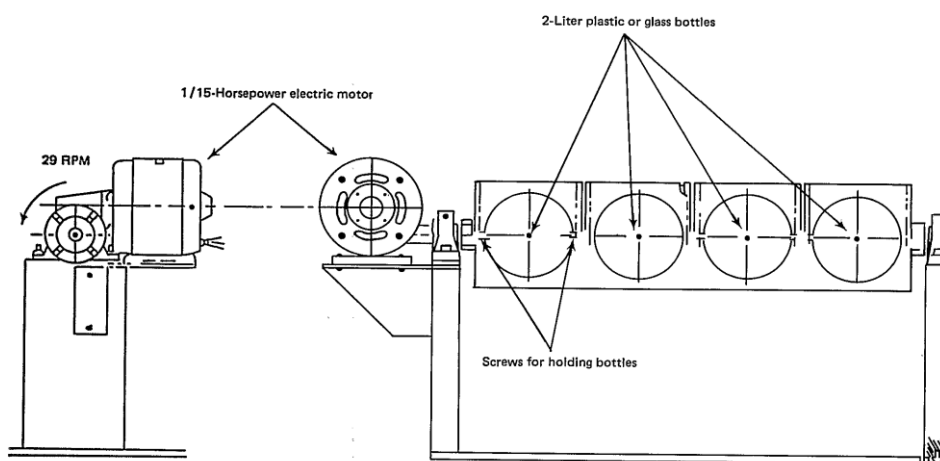
#### **2.3.8. Metoda míchání**

Teoreticky by metoda míchání systému měla mít nulový vliv na průběh adsorpce. Studie porovnávající tři metody míchání při sorpčních pokusech s fosforečnany (Roy, a další, 1991) ukázala, že čím větší agitace, tím více je adsorbent narušován a tím více vzniká vazebných míst pro sorbovanou látku. Na druhou stranu, podle výsledků studie adsorpce plutonia a americia na různých typech jílu (Lujanien, 2011) mělo míchání nebo třepání vliv pouze na difuzi ve filmové vrstvě, avšak největší význam při sorpci plutonia americia na jíly měla difuze v inertní vrstvě a chemisorpce. Filmová difuze měla jen marginální význam, a proto lze usuzovat, že ani míra třepání nehrála při sorpčních pokusech velkou roli. V této studii bylo také porovnáno automatické míchání (při  $150 \text{ min}^{-1}$ ) a ruční míchání (každých 5 min po dobu 1 h a dále každý den). Rozdíl mezi těmito metodami míchání však nebyl vyšší než 3 %. Třepání vzorku může ovlivnit výsledky pokusu v případě, že adsorbentem je hrubozrnný materiál, jehož zrna se mohou v průběhu testu, pokud trvá déle, obrušovat (Šindelář, 2010).

Pro míchání je vhodné používat standardizovanou rotační či překlopnou třepačku. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) NBS (National Bureau of Standards) zjistila, že koeficienty variace mezi laboratořemi jsou výrazně nižší při použití tohoto zařízení než při

použití jiného, např. horizontální třepačky. Pro srovnatelnost dat je tedy nutné používat rotační typ třepačky. Toto potvrzují i technické normy pro vsádkové vyluhovací zkoušky (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010). Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) by rychlost rotace měla být  $29 \pm 2 \text{ min}^{-1}$ , technické normy (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) pak uvádí  $5 \text{ až } 10 \text{ min}^{-1}$ .

Obr. 1: Rotační třepačka podle National Bureau of Standards (NBS) (Roy, a další, 1991)



### 2.3.9. Metoda separace fází

Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) je doporučenu a také nejčastěji používanou metodou separace fází centrifugace. Při centrifugaci se fáze oddělují na základě odstředivé síly. Do určité míry můžeme centrifugaci považovat za urychlení sedimentace. Ze systému se usadí vždy pouze nerozpuštěné částice, rozpuštěné látky v roztoku zůstávají. Čím vyšší rychlost odstředování, tím lehčí suspendované částice lze ze systému usadit. Rychlost centrifugy se udává obvykle v rpm (rounds per minute), případně v  $\text{min}^{-1}$ , někdy také v gramech.

Kromě této metody je možno použít filtraci. Normami pro vsádkové vyluhovací zkoušky (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) či adsorpční zkoušky geologického materiálu (ASTM International, 2010) je doporučeno přednostně využívat metodu filtrace. Může s ní však být spojeno více problémů, které se zejména týkají kapacity filtračních membrán. Filtrace také může ovlivnit poměry ve složení roztoku, zejména pokud jde o organické látky. Filtrace může představovat poměrně časově náročnou metodu, zejména při vyšších koncentracích adsorbentu. Aby se zamezilo ucpávání filtrů a jejich časté výměně, je



vhodné zkombinovat obě metody separace, tzn. nejprve zařadit centrifugaci, následně slít fugát a odfiltrovat případné zbylé suspendované částice. Na druhou stranu, při tomto nastavení se zvyšuje počet povrchů (stěny nádob, filtr), na které se mohou sorbovat sledované látky.

Všechny prameny uvádí, že při filtraci by měl být použit filtr 0,45  $\mu\text{m}$  a pro minimalizaci chyb by měla být stanovena afinita adsorbátu k tomuto filtru. V případě centrifugace by centrifuga měla být schopna odstranit částice  $\geq 0,1 \mu\text{m}$  (Roy, a další, 1991).

## **2.4. Vybrané produkty štěpení a aktivace**

Cílem této práce byla optimalizace metodiky vsádkových testů pro stanovení sorpčních vlastností dnových sedimentů z řek Vltavy a Labe ve vztahu k produktům štěpení a aktivace, které by v případě těžké havárie Jaderné elektrárny Temelín mohly být uvolněny do povrchových vod v dotčeném povodí. Během celého procesu realizace jaderné elektrárny Temelín (dále JETE) byly průběžně zpracovávány zprávy o jejím potenciálním vlivu na složky životního prostředí, např. (Kolektiv autorů, 1990), (Hanslík, 1996), (Hanslík, 2005), (Hanslík, 2009), (Hanslík, 2014). Tyto zprávy hodnotily především vlivy z běžného provozu, ale zabývaly se také mimořádnými událostmi. Po havárii ve Fukušimě v březnu roku 2011 (více informací například (IAEA, 2012)) a také s ohledem na plánovanou dostavbu dvou bloků JETE ((dokumentace EIA vydána roku 2010, (Horák, 2010)) bylo však nutné zpracovat novou zprávu, která se bude zaměřovat na vliv případné těžké havárie jaderné elektrárny podrobněji. Podkladem pro takovou zprávu by měl být i úkol č. 2705 Výzkum vlivu nehody jaderné elektrárny Temelín na kontaminaci vodního prostředí řek Vltavy a Labe po hraniční profil Labe – Hřensko, v jehož rámci byla vypracována i tato diplomová práce.

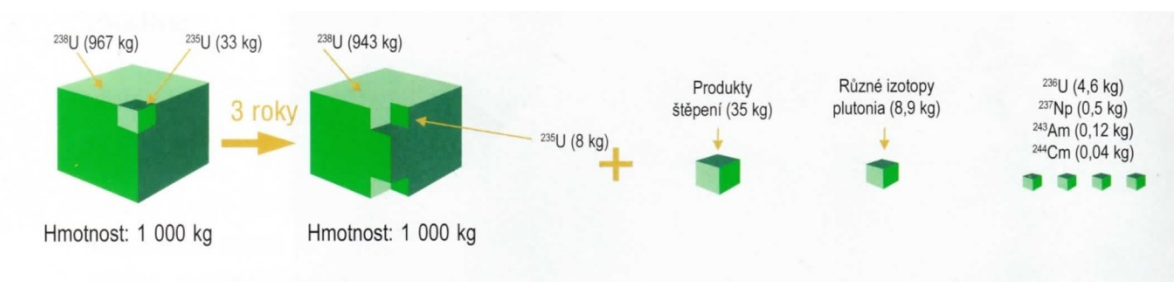
### **2.4.1. Jaderná elektrárna Temelín**

V jaderném reaktoru vzniká jaderným štěpením uranu a neutronovou aktivací materiálů v aktivní zóně reaktoru celá škála produktů, které by při těžké havárii mohly být uvolněny do životního prostředí. Těžká havárie jaderné elektrárny je stav charakterizovaný tak, že pravděpodobnost jeho vzniku je  $< 10^{-6} \text{ a}^{-1}$  (kde  $\text{a} = \text{rok}$ ). Ani v případě těžké havárie nesmí podle zadávací dokumentace uniknout  $> 30 \text{ TBq}$  cesia a ostatních radionuklidů ve stejném poměru jako je jejich zastoupení v reaktoru (Horák, 2011). Aby došlo k úniku radioaktivity do



životního prostředí, muselo by dojít nejen ke zničení reaktoru, ale i ke ztrátě integrity kontejmentu. Potenciální závažnost radiačních následků těžké havárie souvisí s úrovní aktivity štěpných produktů v reaktoru a s rozsahem poškození bariér bránících úniku radioaktivních látek do životního prostředí. Štěpné a aktivační produkty se nacházejí v primárním chladiči, pod povlaky palivových článků a především v samotné palivové struktuře aktivní zóny jaderného reaktoru. Celková aktivita produktů při provozu reaktoru závisí především na složení a množství paliva a na stupni jeho vyhoření v době havárie a představuje řádově  $10^{20}$  Bq. Následující obrázek [Obr. 2] ilustruje množství a částečně i složení vyhořelého jaderného paliva, které pochází z 1 t uranu po 3 letech štěpení v reaktoru.

Obr. 2: Složení vyhořelého jaderného paliva (ČEZ a.s., 2007)



Nejvýznamnějšími produkty, které by mohly být uvolněny do životního prostředí, jsou radioizotopy prvků ze skupiny vzácných plynů, dále  $^{131}\text{I}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  (Horák, 2011), (IAEA, 2012). Vzácné plyny jsou při kontaminaci vodního prostředí nevýznamné. Radioizotop  $^{131}\text{I}$  nebyl při optimalizaci podmínek vsádkových testů použit z důvodu relativně krátkého poločasu rozpadu ( $T_{1/2} = 8,04$  dne) (Ullmann, 2013), a to jednak vzhledem k dobám zdržení vody v nádržích vltavské kaskády (viz níže) a také vzhledem k praktičnosti provedení pokusů. Produkty štěpení a aktivace lze podle rozboru zpracovaného Energoprojektem (Horák, 2011) [Tabulka 1] rozdělit do 9 skupin a každou z nich lze charakterizovat jedním charakteristickým radionuklidem. Pro experimentální nastavení podmínek sorpčních pokusů byly na základě tohoto rozboru vybrány  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$ . Při pokusech s nerozpuštěnými látkami byly přidány  $^{241}\text{Am}$  a  $^{90}\text{Sr}$ . Tabulka níže [

Tabulka 2] uvádí vybrané radionuklidy rozdělené na produkty štěpení uranu a produkty neutronové aktivace materiálů reaktoru, které by mohly být v případě těžké havárie uvolněny do prostředí, jejich poločasy rozpadu ( $T_{1/2}$ ) a výtěžky štěpných reakcí.



Tabulka 1: Skupiny prvků a vypočtená aktivita uvolněná při těžké jaderné havárii do atmosféry (Horák, 2011). Červeně jsou označeny radionuklidy použité v této diplomové práci.

Název skupiny Prvky ve skupině	Únik do atmosféry [TBq]
Vzácné plyny Xe, Kr	770 000
Halogeny I, Br	1 000
Alkalické kovy <b>Cs</b> , Rb	30
Teluriová skupina Te, Sb, Se	20
Stroncium <b>Sr</b>	5
Vzácné kovy Ru, Rh, Pd, Mo, Tc, <b>Co</b>	3
Lanthanidy La, Zr, Nd, Eu, Nb, Pm, Pr, Sm, Y, Cm, <b>Am</b>	5
Cerová skupina Ce, Pu, Np	4
Barium Ba	100

Tabulka 2: Výběr významných štěpných a aktivačních produktů s jejich poločasy rozpadu a výtěžky štěpných reakcí. Některé produkty se dále rozpadají nebo jsou metastabilní. Výtěžky v řádech jednotek procent indikují významnou produkci nuklidu. Červeně jsou označeny radionuklidy použité v této práci. Podle (Valkovic, 2000)

Štěpné produkty			Aktivační produkty	
Radionuklid	T <sub>1/2</sub>	výtěžek (%)	Radionuklid	T <sub>1/2</sub>
<sup>90</sup> Sr/ <sup>90</sup> Y	<b>28,7 let</b> /64,1 h	5,8	<sup>3</sup> H	12,3 let
<sup>137</sup> Cs/ <sup>137</sup> mBa	<b>30 let</b> /2,6 min	6,1	<sup>60</sup> Co	<b>5,3 let</b>
<sup>131</sup> I	8 d	2,9	<sup>241</sup> Pu/ <sup>241</sup> Am	14,3 a/ <b>432 let</b>

Zdrojem vody pro JETE je Hněvkovická nádrž na Vltavě. Odpadní vody jsou vedeny do nádrže Orlik, konkrétně do turbín stupně Kořensko ve vrchní části vzduť. Nádrž Kořensko byla přímo postavena pro účely vypouštění odpadních vod z JETE, aby bylo zajištěno jejich lepší pomísení s povrchovou vodou.

V souvislosti s možností havarijního úniku produktů štěpení a aktivace byl zaveden pojem „maximální projektová nehoda“ (Rudiš, 1995), pod kterým se uvažuje nepřímý projev úniku radionuklidů do atmosféry (odhadovaná aktivita uvolněná při úniku do atmosféry je uvedena v tabulce [Tabulka 1]) a jejich depozice na hladinu nádrže Orlik za nepříznivé meteorologické situace. Další postup tímto způsobem kontaminovaných vod byl vyšetřován podle zákonitostí dynamiky toku Vltavy a nádrží za různých teplotních podmínek. Havarijní



úniky kapalných radioaktivních odpadů se za maximální projektové nehody nepředpokládají. Odhadem dopadů radioaktivního spadu na povrch vodní hladiny nádrže Orlík za nepříznivých meteorologických podmínek se zabývá zpráva VÚV (Rudiš, 1995) a předběžná zpráva Energoprojektu (Horák, 2011).

Podle těchto zpráv (Rudiš, 1995), (Horák, 2011) a také (Hanslík, 1996) by postup znečištění při těžké havárii JETE závisel zejména na aktuálním teplotním režimu nádrží vltavské kaskády. Postup znečištění a ředění znečištěné vody ve vltavské kaskádě by se zásadně lišil při stratifikaci a izotermii. Nádrž Orlík má až do soutoku s Otavou říční charakter a netvoří se zde stratifikace. V tomto úseku se tedy předpokládá dokonalé míchání. Na soutoku s Otavou však již může ke stratifikacím docházet a (znečištěná) voda z Vltavského ramena se pak na soutoku s Otavou zasouvá do hypolimnia nádrže Orlík a tak postupuje celou kaskádou až po profil Vltava – Podolí. Odsud až po profil Labe – Hřensko již k významným stratifikacím opět nedochází. Při stratifikaci působí podélná i svislá difuze a vliv má také činnost elektrárny Orlík. K ředění přispívají přítoky Otava, Sázava a Berounka. Voda z menších toků je zaústěna do epilimnia a na ředění nemá vliv. Při izotermii se znečištění rychle promíchá s celým objemem nádrží Orlík a Slapy a dojde tak k účinnějšímu ředění. Nebezpečný může být hustotní proud z Vltavy s vyšším obsahem nerozpuštěných látek a nižší teplotou, za této situace je ředění zanedbatelné a doby zdržení se podstatně zkracují. Ve zprávě (Rudiš, 1995) je dále uvedeno, že splachová voda by nezpůsobila aktivity vyšší než při přímé depozici.

Doby zdržení vody v nádržích Vltavské kaskády se pohybují v řádu desítek dní. Doby zdržení se liší v závislosti na průtoku a na teplotním režimu. Například při stratifikaci při průtoku  $39,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  byla spočtena doba zdržení na 138 dní, při průtoku  $310 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  na 24 dní, respektive 233 dní a 33,9 dní při izotermii (Rudiš, 1995), (Horák, 2011), ověřeno na (voda.gov.cz, 1999 - 2009). Pro úsek Vltava - Podolí až Labe - Hřensko uvádí předběžná zpráva Energoprojektu (Horák, 2011) dobu zdržení 2,5 dne. Na snížení obsahu znečišťujících radioaktivních látek však působí kromě procesů ředění také jejich rozdělení mezi vodu, nerozpuštěné látky, dnové sedimenty a biomasu. Procesy distribuce radionuklidů ve vodách se obecně zabývají technické dokumenty IAEA (IAEA, 2009), (IAEA, 2010).



V roce 1995 bylo vypočteno (Rudiš, 1995), že za maximální projektové nehody by celková depozice radioaktivity na hladinu Vltavského ramena a VN Orlík byla 79 GBq a objemová aktivita v nádrži Orlík by tak dosáhla  $0,49 \text{ Bq.l}^{-1}$ . Tato aktivita by procházela Vltavskou kaskádou až do profilu Podolí v časech uvedených výše v závislosti na teplotním režimu a průtoku. Po ředění v průběhu vltavské kaskády by tak bylo možno očekávat objemovou aktivitu na profilu Praha – Podolí  $0,36 \text{ Bq.l}^{-1}$ . To ovšem platí pouze pro dlouhodobé radionuklidy. Na základě předpokládaných úniků radioaktivního znečištění do atmosféry [Tabulka 1] byly v roce 2011 vypočteny (Horák, 2011) objemové aktivity jednotlivých vybraných skupin radionuklidů po depozici na hladinu vodní nádrže Orlík, viz. [Tabulka 3]. Je možno si povšimnout, že objemové aktivity vypočtené v roce 1995 (Rudiš, 1995) a v roce 2011 (Horák, 2011) se řádově liší. V této diplomové práci byla použita novější data, ale zejména byly důležité poměry mezi objemovými aktivitami jednotlivých radionuklidů.

Tabulka 3: Vypočtená objemová aktivita ve VN Orlík po depozici na povrch vodní hladiny s korekcí na poločasy rozpadu [ $\text{Bq.l}^{-1}$ ]. Radionuklidy představují celou skupinu, kterou charakterizují. Podle (Horák, 2011)

Radionuklid	Izotermie [ $\text{Bq.l}^{-1}$ ]	Stratifikace [ $\text{Bq.l}^{-1}$ ]
$^{137}\text{Cs}$	20,5	41,1
$^{60}\text{Co}$	2,04	4,08
$^{241}\text{Am}$	3,15	6,31
$^{90}\text{Sr}$	3,41	6,82

#### 2.4.2. Formy výskytu vybraných produktů štěpení a aktivace

Forma výskytu radionuklidů a stabilita geochemické fáze ovlivňují reakční a adsorpční kinetiku radionuklidů a tím i schopnost migrace radionuklidů v prostředí. Formu výskytu látek ovlivňují podmínky prostředí jako pH nebo oxidačně-redukční stav, ale také samotná koncentrace dané látky v roztoku.

Radionuklidy se v kapalném prostředí mohou vyskytovat rozpuštěné i nerozpuštěné, v iontové i neiontové formě, případně jako stopové koloidy. Speciálně rozpuštěných forem závisí na podmínkách prostředí jako je pH nebo oxidačně-redukční stav. Pokud se radionuklidy vyskytují v nízkých koncentracích, převažují jejich neiontové formy. V kyselém prostředí se tvoří ionty. Komplexní sloučeniny s radionuklidy se tvoří jen v omezené míře.



V přírodních podmínkách, kde se radionuklidy vyskytují pouze v nízkých koncentracích, má velký význam sorpce na málo rozpustných solích jedno- i dvousytných kyselin (např. sírany, halogenidy). Tyto soli mají menší měrný povrch než významnější adsorbenty jako jsou hydratované oxidy a hlinitokřemičitany. (Pitter, 2009), (Kepák, 1985)

Pokud se radionuklidy v systému vyskytují v nízkých koncentracích, jejich formy výskytu a fyzikálně chemické chování se může lišit od stavu, kdy jsou ve vyšších koncentracích. Při velmi nízké koncentraci v roztoku například může docházet ve zvýšené míře k jejich adsorpci na stěny nádob a další povrchy, což může vést k chybným výsledkům vsádkových sorpčních testů. Také oxidačně redukční stav není jistý, protože může být ovlivněn různými nečistotami v roztoku. Extrémně nízké koncentrace mohou také ovlivňovat kinetiku chemických dějů. (Kepák, 1985)

Z hlediska mechanismu sorpce byl pro sorpci radionuklidů z roztoku na hydratovaných oxidech podle monografie (Kepák, 1985) nejčastěji uvažován mechanismus iontové výměny (potvrzují i jiní autoři, např. (Lujanien, 2011), (Metwally, 2008), (Bouzidia, 2010)), i když adsorpce radionuklidů je možná i dalšími mechanismy, například specifickou adsorpcí či izomorfní výměnou. V práci zaměřené na stanovení distribučních koeficientů plutonia a americia na různých typech jílu (Lujanien, 2011) bylo zjištěno, že v průběhu vsádkového testu se podíl vyměnitelných frakcí americia a plutonia pohyboval v rozmezí 1-2 % a jejich podíl s časem klesal. Vyšší zastoupení ve vyměnitelných frakcích vykazovalo americium.

Předběžnými sorpčními zkouškami bylo zjištěno, že velkou afinitu k nerozpuštěným látkám vykazují např. Ce, Ru, Cs, La, I, Ba, zatímco Sr vykazuje nižší hodnoty. (Horák, 2011) V rámci diplomové práce zabývající se migrací radionuklidů v okolí JETE (Krejčí, 1993) bylo zjištěno, že afinita  $^{137}\text{Cs}$  k substrátu je vyšší než afinita  $^{60}\text{Co}$  a  $^{90}\text{Sr}$ . Metwally a další (Metwally, 2008) studovali možnost odstranění  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  z vodného roztoku chloridu za pomoci uměle připraveného adsorbentu – hydratovaného oxidu titaničitého. Bylo zjištěno, že selektivita hydratovaného oxidu titaničitého při iontové výměně je vyšší pro  $\text{Co}^{+II}$  než pro  $\text{Cs}^+$ .

Co se týká radioaktivity, obecně lze říci, že mezi přirozeně se vyskytujícími radionuklidy spíše převažují zářiče  $\alpha$  (doprovázené zářením  $\beta$  nebo  $\gamma$ ), zatímco umělé radionuklidy emitují



převážně záření  $\beta^-$  (doprovázené zářením  $\gamma$ ) (Pitter, 2009). Obecně se za nebezpečné pro životní prostředí považují radionuklidy s delším poločasem rozpadu. Podrobněji budou rozepsány vlastnosti radionuklidů používaných v této diplomové práci.

### 2.4.3. $^{137}\text{Cs}$

$^{137}\text{Cs}$  zastupuje produkty štěpení a patří do skupiny alkalických kovů. Je to  $\beta^- + \gamma$  zářič, rozpadá se na  $^{137}_{56}\text{Ba}$ . Poločas rozpadu  $^{137}\text{Cs}$  je 9 855 dní  $\approx$  30 let. Cesium je nejpoužívanějším etalonem pro gamaspektroskopii, je používáno v radioterapii a defektoskopii, ale je také podle různých autorů (Metwally, 2008), (Ullmann, 2013), (Pitter, 2009), (Valkovic, 2000)) považováno za látku rizikovou pro životní prostředí.  $^{137}\text{Cs}$  je společně se  $^{131}\text{I}$  jedním z nejcharakterističtějších produktů štěpných reakcí v jaderném reaktoru, což je důvod, proč se tomuto radionuklidu všeobecně věnuje poměrně velká pozornost.  $^{137}\text{Cs}$  je v současnosti také součástí přírodního pozadí, které pochází ze spadu po testech jaderných zbraní a havárii v Černobylu. Do povrchových vod se může dostat depozicí z atmosféry nebo splachem z kontaminovaných půd. V České republice se může vyskytovat např. v říčních sedimentech nebo v sedimentech stojatých vod. Vývoji objemových aktivit ve vodě a hmotnostních aktivit v plaveninách řek Vltavy a Labe se věnují například tyto zprávy (Hanslík, 2005), (Hanslík, 2009), (Hanslík, 2014). V současné době jsou však hmotnostní aktivity cesia v plaveninách již na hranici mezí detekce.

Cesium se vyskytuje v oxidačním stupni +I. Ve vodném roztoku může mít různé formy: vodou rozpustné, iontově-výměnné, nevýměnné a silně vázané nevýměnné formy. Většinu cesia ve vodě v přírodních podmínkách představují vázané (iontově nevýměnné) formy. Distribuční koeficient v přírodě může díky výskytu různých forem cesia ve vodě laboratorně naměřené hodnoty překročit až o několik řádů. Je to dáno jednak delší dobou kontaktu v reálných podmínkách, jednak dalšími vlivy, jako je například množství organických látek. Sorpcí cesia na půdu za různých podmínek se zabýval například (Bouzidia, 2010).

### 2.4.4. $^{60}\text{Co}$

$^{60}\text{Co}$  zastupuje aktivační produkty a patří do skupiny vzácných kovů. Poločas rozpadu kobaltu je 5,3 let, patří mezi středně těžké radionuklidy, je to  $\beta^- + \gamma$  zářič. Energie jeho gama



záření má dva píky, které umožňují tento radionuklid gamaspektrometricky identifikovat. Používá se jako zdroj tvrdého gama záření a je považován za látku rizikovou pro životní prostředí. (Metwally, 2008), (Ullmann, 2013), (Pitter, 2009), (Valkovic, 2000)

Kobalt se vyskytuje v oxidačních stupních +II a +III. Tento prvek vykazuje značnou schopnost komplexace s hydroxidy, uhličitany, sírany i kyanidy a také s huminovými látkami, pokud jsou ve vodě přítomné (Pitter, 2009).

#### 2.4.5. $^{241}\text{Am}$

$^{241}\text{Am}$  je produktem aktivace materiálů a zastupuje skupinu lanthanidů (někdy označováno také jako skupina prvků vzácných zemin). Poločas rozpadu  $^{241}\text{Am}$  je 458 let, je to  $\alpha + \gamma$  zářič.  $^{241}\text{Am}$  se často používá jako etalon měkkého gama záření, jako zdroj  $\alpha$  částic nebo jako zdroj neutronů ve směsi s beryliem za využití reakce ( $\alpha, n$ ). (Ullmann, 2013)

#### 2.4.6. $^{90}\text{Sr}$

$^{90}\text{Sr}$  je produktem štěpení, jeho poločas rozpadu je 28,8 let.  $^{90}\text{Sr}$  je čistý  $\beta^-$  zářič. (Ullmann, 2013) Proto při jeho stanovení nelze používat gamaspektrometrii, ale je nutná jeho radiochemická separace. Tato metoda je v porovnání s gamaspektrometrií pracnější a výsledky vykazují vyšší míru nejistoty než gamaspektrometrické stanovení.

Pitter (Pitter, 2009) uvádí, že stroncium se ve vodě vyskytuje převážně ve formě jednoduchého dvojmocného iontu, popřípadě v iontových asociátech s uhličitany a sírany. Stroncium není toxické, s výjimkou radionuklidu  $^{90}\text{Sr}$ . V pitné vodě se vyskytují tisíce  $\text{Bq.l}^{-1}$   $^{90}\text{Sr}$ .



### **3. METODIKA**

#### **3.1. Vsádkové testy**

Podkladem pro provádění vsádkových testů a konstrukci adsorpčních byly postupy doporučené dokumentem EPA (Roy, a další, 1991) zaměřeným na vsádkové sorpční testy půd, technickými normami pro vsádkové vyluhovací testy půd ČSN - ČSN EN 12457 (Český normalizační institut, 2003) a ISO/TS 21268 (ÚNMZ, 2010) a mezinárodní normou pro vsádkové sorpční testy geochemických materiálů (ASTM International, 2010). Postup vsádkového testu je popsán v kapitole 2.2.

#### **3.2. Sediment**

Sedimenty vznikají sedimentací nerozpuštěných částic z vodního sloupce. Zdrojem těchto částic mohou být splachy z povodí, antropogenní činnost, sekundární kal (vzniká autochtonními pochody), detrit (odumřelá organická hmota), případně mohou za součást sedimentu být považovány živé organismy žijící na dně. Významnou vlastností sedimentů je jejich iontová výměnná kapacita a tlumivá kapacita. Sedimenty se tvoří různou rychlostí a mají různé složení. Liší se mezi sebou jak sedimenty z různých lokalit, tak i vrstvy ve vertikálním profilu. Proto je vždy nutné zjišťovat vlastnosti dnových sedimentů experimentálně pro danou lokalitu. (Bouška, 1980)

Dnový sediment je tvořen pevnou a kapalnou fází, které se vzájemně ovlivňují. Ve svrchních vrstvách probíhají aerobní procesy, v hlubších pak výhradně anaerobní procesy (Bouška, 1980). Pokud je sediment odebrán, dojde ke změně těchto procesů a může dojít i k ovlivnění chemismu. Proto se někdy využívají speciální zařízení a celá manipulace včetně odběru, transportu, uchování i laboratorních postupů musí probíhat bez přístupu kyslíku (Roy, a další, 1991). S podobným speciálním zařízením pracoval například tým ÚJV Řež a VŠCHT (Křížová, 2003). Aerobní stabilizace sedimentů, které byly dlouho bez přístupu vzduchu, trvá až několik měsíců. (Bouška, 1980)

Při kinetické studii, stanovení vlivu poměru fází a vlivu počáteční objemové aktivity radionuklidů byly používány sedimenty sušené, které byly odebrány v roce 2010. Jednalo se



o jemnozrnný jílovitý sediment z lokality Vltava - Doubrava a hrubozrnný písčité sediment z lokality Vltava - Chrást. Tyto vzorky byly usušeny při 105°C a uchovávány v Marinelliho nádobách. Pro stanovení vlivu způsobu konzervace byly odebrány vzorky čerstvé z lokalit Vltava – Vepřek a Labe – Litoměřice dne 3.6.2012. S těmito vzorky byly prováděny vsádkové testy v čerstvém stavu a dále po různých způsobech konzervace. Všechny sedimenty byly po odběru analyzovány z hlediska mineralogie a zrnitosti a byl proveden chemický a také radiologický rozbor, viz. [Tabulka 4].

**Tabulka 4: Tabulka shrnuje některé parametry kvalitativního složení vybraných sedimentů, ze zprávy (Kocourek, 2013)**

Název	Tok	zrnitost [D50, mm]	jílovité hrudky [%]	minerální zrna [%]	horninová zrna [%]	těžké minerály [%]	slídy [%]	organika [%]	TC [mg/kg]	TOC [mg/kg]	KVK (Ca <sup>2+</sup> ) [mg/kg]
Doubrava	Vltava	0,079	52	36	–	4	–	8	37000	37000	2410,0
Chrást	Vltava	0,805	–	55	25	15	5	–	961	961	404,3
Vepřek	Vltava	0,124	32	60	–	–	–	8	32860	25100	5006,4
Litoměřice	Labe	0,666	–	78	14	2	–	6	11530	9890	1996,4

Protože sedimenty obsahují jisté (požadové) množství přirozených (např. <sup>226</sup>Ra, <sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra) i umělých (<sup>137</sup>Cs, <sup>134</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr) radionuklidů (Hanslík, 1996), bylo nutné u všech pokusů provádět slepé stanovení a přístroje pomocí něj kalibrovat. Po odběru sedimentů byl také proveden jejich radiologický rozbor.

**Obr. 3: Sušené vzorky sedimentu z lokalit Vltava - Doubrava (vlevo) a Vltava - Chrást (vpravo) odebrané v roce 2010, umístěné v Marinelliho nádobách.**



### 3.3. Radionuklidy a další materiál

Při optimalizaci podmínek pro vsádkové testy se sedimenty byly vybrány dva výše zmíněné radionuklidy <sup>137</sup>Cs ze skupiny alkalických kovů jako zástupce štěpných produktů a <sup>60</sup>Co ze skupiny vzácných kovů jako zástupce aktivačních produktů. Pro pokusy



s nerozpuštěnými látkami byly přidány  $^{241}\text{Am}$  ze skupiny lanthanidů a  $^{90}\text{Sr}$ . Při výběru radionuklidů bylo přihlédnuto k jejich možnému uvolnění do vodního prostředí při těžké jaderné havárii (viz. kapitola 2.4.1), dále k jejich poločasů rozpadu (viz. kapitola 2.4.2) a také dostupnosti. Radionuklidy byly zakoupeny od ČMI (Český metrologický institut, Inspektorát pro ionizující záření) v podobě tzv. etalonů – ampulí obsahujících známou aktivitu daného radionuklidu. Z těchto etalonů jsou v laboratoři radioekologie připravovány standardní roztoky, které byly používány pro výrobu pracovních roztoků používaných při třepacích zkouškách. K ředění byla používána destilovaná voda.

Pro použití ve čtyřech pokusech se sedimenty byly připraveny pracovní roztoky radionuklidů  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  zředěním standardního roztoku, a to následujícím způsobem:

- $^{137}\text{Cs}$ : Standardní roztok byl připraven z etalonu certifikovaného v ČMI pod číslem 9031-OL-055/10. Byly odebrány 2 ml standardního roztoku  $^{137}\text{Cs}$  o objemové aktivitě  $c_{A(st)} = 1033,7 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$  (ref. datum 17.2.2010) a k nim bylo přidáno 200 ml destilované vody. Výsledná objemová aktivita pracovního roztoku byla tedy  $c_{A(pr)} = 10\,337 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ .
- $^{60}\text{Co}$ : Standardní roztok byl připraven z etalonu certifikovaného v ČMI pod číslem 9031-OL-053/10. Bylo odebráno 0,5 ml standardního roztoku  $^{60}\text{Co}$  o objemové aktivitě  $c_{A(st)} = 1224,4 \text{ Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$  (ref. datum 17.2.2010) a k nim bylo přidáno 50 ml destilované vody. Z tohoto ředícího roztoku bylo dále odebráno 20 ml a k nim bylo přidáno 200 ml destilované vody. Výsledná objemová aktivita pracovního roztoku byla tedy  $c_{A(pr)} = 1\,224 \text{ Bq}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Pro použití v pokusech s nerozpuštěnými látkami byly kromě kobaltu a cesia přidány ještě roztoky stroncia a americia.

- $^{90}\text{Sr}$ : Standardní roztok byl připraven z etalonu certifikovaného v ČMI pod číslem 9031-OL-701/10.
- $^{241}\text{Am}$ : Standardní roztok byl připraven z etalonu certifikovaného v ČMI pod číslem 9031-OL-100/12.

Při optimalizaci podmínek pro vsádkové testy byla jako médium používána vodovodní voda. Byly zaznamenávány hodnoty pH, konduktivity a teploty. Průměrné pH vodovodní



vody bylo  $7,6 \pm 0,1$ , průměrná hodnota konduktivity byla  $435 \pm 59 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a teplota byla průměrně  $22,5 \pm 1,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Průměrná teplota v místnosti byla po dobu všech pokusů  $23 \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Při pokusu s nerozpuštěnými látkami byla odebrána říční voda z lokality Vltava - Troja. Tato voda byla analyzována z hlediska obsahu nerozpuštěných látek a dalších chemických ukazatelů. Byly provedeny 2 odběry, dne 17.7.2012 a 11.9.2012. Obsah nerozpuštěných látek je uveden v tabulce [Tabulka 5]:

Tabulka 5: Obsah nerozpuštěných látek ve vodě z lokality Vltava - Troja

Datum odběru	Nerozpuštěné látky [mg.l <sup>-1</sup> ]
17.7.2012	37,7 ± 2,3
11.9.2012	19,6 ± 1,6

Dále pro kalibraci pH metru byly používány standardní roztoky o pH 4 a pH 7 a pro kalibraci vodivostní sondy roztok KCl (0,01 M,  $\kappa = 1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), které byly součástí měřicí sady.

### 3.4. Přístroje a pomůcky

Laboratoře na oddělení radioekologie a všechny laboratoře analýzy složek životního prostředí v rámci VÚV splňují podmínky mezinárodní normy ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. (VÚV, 2009-2013)

- **PE třepací nádoby:** Při nastavení podmínek pro sorpční pokusy byly používány PE (polyethylenové) lahvičky o objemu 250 ml, do kterých bylo dávkováno  $\pm 200$  ml roztoku. Toto je postup doporučený dokumentem EPA (Roy, a další, 1991), který říká, že musí být použity nádoby z chemicky inertního materiálu, který musí mít nízkou afinitu k adsorbátu (adsorpci na stěnách je třeba ověřit experimentálně) a víčko musí být vodotěsné. Nádoby musí být dále kompatibilní s třepačkou a pokud možno také s centrifugou, aby docházelo co nejméně k přelévání roztoku, čímž by mohly vznikat chyby. Velikost nádoby by měla být taková, aby ji roztok naplňoval z 80 – 90 %.
- **Měřicí nádoby:** Při prvních pokusech byly pro měření využívány menší plastové nádoby o objemu cca 150 ml, do kterých bylo dávkováno 120 ml fugátu. Ukázalo se však, že efektivita měření v těchto nádobách není dostatečná a jejich další vlastnosti, zejména



těsnění, také nebyly ideální. Proto bylo nutné první pokusy opakovat a po zbytek experimentu byly pro ukládání sušených sedimentů a pro měření kapalných vzorků používány Marinelliho nádoby. Ty mají jednak vhodnou geometrii pro měření kapalných (i pevných) vzorků na gamaspektrometru (nasazují se přímo na měřící krystal), jednak se do nich vejde větší množství vzorku, čímž se zkracuje doba měření a zvyšuje se přesnost měření. Přestože jejich uzávěr poměrně dobře těsní, z důvodu ochrany spektrometru byly nádoby ještě vždy baleny do igelitových sáčků.

- **Analytické váhy:** Sartorius BP 211 D (přesnost: 0,001 g)
- **Předvážky:** Sartorius MC1 LC 2200 P (přesnost: 0,1 g)
- **Záznamník teploty:** Testo 174T (přesnost: 0,5 °C)
- **Třepačka překlopná:** Heidolph REAX 20-8
- **Centrifuga:** Hermle Z366
- **Multimetr WTW Multi 340i** se sondou SenTix 41-3 pro měření pH (přesnost: 0,03 pH) a sondou TetraCon 325 pro měření vodivosti (přesnost: 0,5 %)
- **Laboratorní sušárna**
- **Muflová pec Nabatherm**
- **Kombinovaná chladnička Electrolux**
- **Laboratorní skleněné zařízení pro vakuovou filtraci Sartorius** s membránovými filtry Milipore s rozměrem pórů 0,45 μm
- **Gamaspektrometr 1:** Gamaspektrometr Canberra s germaniovým detektorem GR 3018. Relativní účinnost 30 %, rozlišení 1.8 keV pro pík  $^{60}\text{Co}$  o energii 1332 keV
- **Gamaspektrometr 2:** Gamaspektrometr Canberra s germaniovým detektorem GR 3019. Relativní účinnost 30 %, rozlišení 1.9 keV pro pík  $^{60}\text{Co}$  o energii 1332 keV



Obrázek 4: Gamaspektrometr Canberra



Obr. 5: Marinelliho nádoba,  
zdroj: Direct Scientific

([http://www.drct.com/dss/accessories/beakers/Liquid\\_Solid\\_Beakers/590G-E.htm](http://www.drct.com/dss/accessories/beakers/Liquid_Solid_Beakers/590G-E.htm))



### 3.5. Parametry pokusů

Adsorpční chování látek v roztoku je ovlivněno mnoha faktory. Nejvýznamnějšími pro adsorpci anorganických sloučenin, jako jsou i sloučeniny radionuklidů, jsou doba kontaktu, teplota, pH roztoku, poměr pevné a kapalně fáze, množství dávkované adsorbované látky, příprava adsorbentu, metoda míchání a metoda separace (Roy, a další, 1991). Které parametry budou studovány a jakým způsobem, závisí na účelu pokusu a na možnostech laboratoře. V případě této diplomové práce byla sledována kinetika sorpce a byla stanovena doba do dosažení rovnováhy, byl proveden vsádkový test s různým poměrem pevné a kapalně fáze, na základě testu s různou počáteční aktivitou byly vypočteny souhrnné distribuční koeficienty a byl otestován vliv metody konzervace sedimentů na jejich adsorpční vlastnosti. Doplňkově byl proveden vsádkový test radionuklidů na nerozpuštěných látkách.

#### 3.5.1. Kinetika sorpce

Doba do dosažení rovnováhy je jedním z nejdůležitějších parametrů vsádkových testů. Rovnovážný stav je charakterizován tak, že již nedochází k významným změnám koncentrací sorbované látky v jednotlivých fázích systému, což je definováno (Roy, a další, 1991) tak, že změna koncentrace je menší než 5 % v časovém intervalu 24 h, viz. rovnice (9).

Při optimalizaci podmínek pro vsádkové testy byla nejprve provedena kinetická studie, tedy zjištění průběhu sorpce v čase a doby do dosažení rovnováhy. Tento parametr byl



stanoven jako první, aby při sestrojování sorpčních izoterem bylo možno pracovat s rovnovážným stavem systému voda-sediment-radionuklidy.

V kinetické studii byly použity vzorky sušených sedimentů ze dvou lokalit a to Vltava - Doubrava (označen jako sediment 1) a Vltava - Chrást (sediment 2) odebrané v roce 2010 a vysušené v sušárně při 105 °C. Vzorky byly uloženy v plastových Marinelliho nádobách. Vzorky byly vybrány pro své odlišné vlastnosti, zejména co se týká zrnitosti. Vzorek Vltava – Doubrava byl podstatně jemnozrnější, obsahoval více jílu a organické hmoty, zatímco vzorek Vltava – Chrást byl hrubozrnější a více písčité (viz kapitola 3.2).

Pro studium kinetiky sorpce byly vybrány dva zástupci radionuklidů:  $^{137}\text{Cs}$  ze skupiny alkalických kovů jako zástupce štěpných produktů a  $^{60}\text{Co}$  ze skupiny vzácných kovů jako zástupce aktivačních produktů. Pro použití v kinetické studii byl od každého radionuklidu připraven pracovní roztok zředěním standardního roztoku, jehož příprava je popsána výše (viz kapitola 3.3).

V kinetické studii bylo postupně stanoveno množství adsorbovaných radionuklidů na dva typy sedimentu a to pro 7 časových úseků (0,25 h, 1 h, 2 h, 5h, 16 h, 24 h a 48 h). Do 250 ml PE lahviček bylo odváženo 0,1 g sedimentu (tzn.  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  = poměr 1:2000). Pro každý čas bylo provedeno stanovení pro oba typy sedimentu ve dvou či třech opakováních, jedno slepé stanovení s naváženým sedimentem bez přídavku radionuklidů a případně druhé slepé stanovení bez sedimentu pouze s vodou a radionuklidy pro stanovení sorpce na stěnách nádob. Celkově tedy bylo pro jeden časový úsek použito 8 lahviček<sup>2</sup>. Do všech PE lahviček byla přidána voda z vodovodního kohoutku tak, aby výsledné množství roztoku v lahvičce bylo 200 ml. Pro přesnější odměření vody byly používány laboratorní předvážky. Sediment zalitý vodou a uzavřený v PE lahvičkách byl ponechán 24 h stát, aby došlo k jeho nasáknutí.

---

<sup>2</sup> Po proběhnutí všech 7 časových intervalů bylo zjištěno, že 150ml plastové měřicí nádoby nejsou k měření poměrně velmi zředěných roztoků vhodné a proto byla celá série pokusů opakována s využitím Marinelliho měřících nádob, které se již osvědčily jako dostatečné z hlediska svých geometrických a těsnících vlastností. S malými plastovými nádobkami byla provedena dvě opakování a dvě slepá stanovení, z nichž jedno obsahovalo sediment, ale neobsahovalo radionuklidy, do druhého byly dávkovány radionuklidy ale nikoli sediment. První slepé stanovení sloužilo pro kalibraci spektrometru na přirozené pozadí. Druhé slepé stanovení mělo za cíl ohodnotit míru sorpce na stěny nádob. Tato byla zjištěna jako nevýznamná a proto bylo ve všech dalších pokusech používáno pouze jedno slepé stanovení pro kalibraci gamaspektrometru na přirozené pozadí sedimentů.



Po uplynutí 24 h bylo do všech lahvíček kromě slepých stanovení přidáno po jednom mililitru od předem připraveného pracovního roztoku, obsahujícím  $10,337 \text{ Bq } ^{137}\text{Cs}$ , respektive  $1,224 \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ . Počáteční objemová aktivita 200 ml roztoku v lahvíčkách byla tedy  $c_0 = 51,69 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{137}\text{Cs}$ , respektive  $c_0 = 6,12 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{60}\text{Co}$ . Tato aktivita vychází z předpokládaných aktivit uvolněných do vodního prostředí při těžké jaderné havárii JETE (viz. kapitola 2.4.1), respektive jsou tyto hodnoty ještě mírně nadhodnoceny.

Po nadávkování radionuklidů bylo spuštěno měření času (doby kontaktu) během kterého byla i automaticky zaznamenávána teplota v místnosti. Průměrná teplota v místnosti byla po dobu všech pokusů  $23 \pm 4^\circ\text{C}$ . PE lahvíčky byly následně uzavřeny a umístěny do rotační třepačky, která byla nastavena na  $10 \text{ min}^{-1}$  a třepání probíhalo po stanovenou dobu. Po proběhnutí třepání byly lahvíčky vyjmuty a umístěny do centrifugy. Centrifugace byla nastavena na  $8\,000 \text{ min}^{-1}$  po dobu 5 minut.

Obr. 6: Překlopná třepačka Heidolph REAX 20-8



120 ml odstředěného roztoku bylo následně přelito do plastových měřících nádobek o objemu 150 ml, respektive do Marinelliho nádob. Hmotnost přelitého roztoku byla zvážena na předvážkách a zaznamenána. Zbýlý roztok byl přelit do skleněných kádinek pro měření pH a vodivosti. Sediment byl odstraněn a dále se nepoužíval.

Plastové nádobky byly utěsněny tmelem a připraveny ke změření na gamaspektrometru. Pokud byly využívány Marinelliho nádoby, byly uzavřeny do igelitových sáčků, aby nedocházelo k úniku kapaliny.

Dále bylo pomocí multimetru změřeno a zaznamenáno pH a konduktivita slitého roztoku, aby bylo možné vyloučit vliv přídatku radionuklidů na chemismus vody. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány v programu R 2.14.2.



Gamaspektrometrickým měřením byla zjištěna zbytková objemová aktivita odstředěného roztoku. Sorbovaná hmotnostní aktivita pak byla dopočítána podle vztahu:

$$a = \frac{(c_0 - c_A) \cdot V}{m} \quad (10),$$

(kde  $a$  – sorbovaná hmotnostní aktivita [ $\text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ],  $c_A$  – zbytková objemová aktivita odstředěného roztoku [ $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ],  $c_0$  – počáteční objemová aktivita [ $\text{Bq} \cdot \text{l}^{-1}$ ],  $V$  – objem odstředěného roztoku [l],  $m$  – hmotnost sedimentu [g]).

Procentuální podíl sorbované hmotnostní aktivity byl vypočten podle vztahu:

$$\delta = \frac{c_0 - c_A}{c_0} \cdot 100 \quad (11),$$

(kde  $\delta$  – procentuální podíl sorbované aktivity [%], ostatní symboly jsou stejné jako v rovnici (10)).

Při sestavování kinetického modelu jsme vycházeli z lineární formy kinetické rovnice pseudoprvního řádu (8). Rychlostní konstanty a doba do dosažení rovnováhy podle rovnice (9) byly zjištěny v programu Excel 2010.

### 3.5.2. Poměr fází

Poměr pevné a kapalné fáze je jedním z nejzásadnějších faktorů, které ovlivňují průběh sorpce. Při optimalizaci poměru fází ve studovaném systému byly použity opět dva typy sušeného sedimentu z lokalit Vltava – Doubrava a Vltava – Chrást a dva zástupci radionuklidů  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$ . Stanovení probíhalo pro 9 hodnot hmotnosti naváženého sedimentu (v suchém stavu). Nejprve proběhlo stanovení pro prvních 6 hodnot a po zjištění prakticky lineárního zvyšování koncentrace adsorbovaných radionuklidů byly přidány ještě další 3 hodnoty hmotnosti tak, aby došlo k zalomení adsorpční izotermy.

Sediment byl odvážen na laboratorních vahách do 250ml PE lahvíček, zalit vodovodní vodou tak, aby výsledné množství roztoku bylo 200 ml, což bylo ověřeno na předvážkách, a byl opět ponechán stát 24 hodin, aby došlo k nasáknutí sedimentu. Byla provedena tři opakování a jedno slepé stanovení bez přídavku radionuklidů od obou sedimentů (opět celkem 8 lahvíček), nebylo tedy již prováděno slepé stanovení pro sorpci na stěny nádob (která byla při kinetické studii shledána zanedbatelná).



Tabulka 6: Hodnoty množství sedimentu naváženého do pokusných nádob během jednotlivých pokusů

Číslo pokusu	Hmotnost odváženého sedimentu [g]	Koncentrace sedimentu [g.l <sup>-1</sup> ]	Poměr pevné a kapalné fáze
1	0,02	0,1	1:10 000
2	0,05	0,25	1: 4 000
3	0,1	0,5	1:2 000
4	0,2	1	1:1 000
5	0,5	2,5	1:400
6	1	5	1: 200
7	5	20	1:50
8	10	50	1:20
9	20	100	1:10

Obr. 7: Rozdíl v zakalení vodovodní vody, která byla míchána se stejným množstvím dvou různých sedimentů po stejné dlouhou dobu (vlevo vzorek z lokality Vltava – Chrást, vpravo Vltava – Doubrava).



Po uplynutí 24 hodin bylo přidáno opět po mililitru od obou pracovních roztoků radionuklidů do všech lahviček kromě slepých vzorků. Počáteční objemová aktivita roztoku v lahvičkách byla  $c_0 = 51,685 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{137}\text{Cs}$ , respektive  $c_0 = 6,120 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{60}\text{Co}$ . Bylo spuštěno zaznamenávání teploty a lahvičky byly umístěny do rotační třepačky nastavené na  $10 \text{ min}^{-1}$  po dobu 16 hodin, která byla při kinetické studii vyhodnocena jako dostačující pro ustavení rovnováhy. Po uplynutí stanovené doby byly lahvičky vyjmuty a umístěny do centrifugy nastavené na  $8\,000 \text{ min}^{-1}$  na 5 minut. Po centrifugaci bylo přelito 120 ml odstředěného roztoku do Marinelliho nádob, což bylo ověřeno na předvážkách, a Marinelliho nádoby byly doplněny destilovanou vodou po risku, uzavřeny a umístěny do igelitových sáčků, aby nedocházelo ani k minimálním únikům kapaliny.



Zbýlý odstředěný roztok byl přelit do skleněných kádinek a bylo změřeno a zaznamenáno pH a konduktivita. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány v programu R 2.14.2.

Gamaspektrometrickým měřením byla zjištěna zbytková objemová aktivita odstředěného roztoku. Sorbovaná hmotnostní aktivita pak byla dopočítána podle vztahu (10) a procentuální podíl sorbované aktivity byl vypočten podle vztahu (11). Naměřená data byla proložena Langmuirovou izotermou (6) a byly vypočteny distribuční koeficienty podle rovnice (2) za pomoci programu Excel 2010.

### 3.5.3. Objemová aktivita radionuklidů

Během pokusu se změnou počáteční objemové aktivity radionuklidů byl měněn pouze objem dávkovaných pracovních roztoků radionuklidů. Byly opět využity dva typy sušeného sedimentu z lokalit Vltava – Doubrava a Vltava – Chrást a dva zástupci radionuklidů  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$ . Volba koncentrací radionuklidů, pro které bude sestavena adsorpční izoterma, vycházela z odhadů množství radioaktivity, která by v případě těžké havárie jaderné elektrárny mohla být uvolněna do vodního prostředí (viz. kapitola 2.4.1). Stanovení bylo provedeno pro sérii 6 koncentrací a to podle následující tabulky:

Tabulka 7: Tabulka počáteční objemové aktivity  $c_0$  pro  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  s kumulovanými nejistotami, které vycházejí z nejistoty aktivity standardního roztoku.

číslo pokusu	$c_0$ $^{60}\text{Co}$ [Bq.l <sup>-1</sup> ]	$c_0$ $^{137}\text{Cs}$ [Bq.l <sup>-1</sup> ]
1	0,61 ± 0,01	5,19 ± 0,05
2	1,35 ± 0,02	11,42 ± 0,09
3	3,06 ± 0,04	25,95 ± 0,24
4	6,12 ± 0,08	51,91 ± 0,47
5	12,24 ± 0,15	103,81 ± 0,95
6	18,37 ± 0,23	155,72 ± 1,42

Do 250ml PE lahvíček bylo naváženo 0,1 g sedimentu na laboratorních vahách, zalito vodovodní vodou tak, aby výsledné množství roztoku bylo 200 ml, což bylo ověřeno na předvážkách, a lahvičky byly opět ponechány stát 24 hodin, aby došlo k nasáknutí sedimentu. Vždy byla provedena 3 opakování a jedno slepé stanovení pro oba sedimenty.



Po uplynutí 24 hodin bylo odpipetováno určené množství pracovních roztoků radionuklidů do všech lahvíček kromě slepých vzorků. Bylo spuštěno zaznamenávání teploty a lahvíčky byly umístěny do rotační třepačky nastavené na  $10 \text{ min}^{-1}$  po dobu 16 hodin.

Po uplynutí stanovené doby byly lahvíčky vyjmuty a umístěny do centrifugy nastavené na  $8\,000 \text{ min}^{-1}$  na 5 minut. Po centrifugaci bylo přelito 120 ml odstředěného roztoku do Marinelliho nádob, hmotnost byla ověřena na předvážkách, Marinelliho nádoby byly doplněny destilovanou vodou po risku, uzavřeny a umístěny do igelitových sáčků, aby nedocházelo ani k minimálním únikům kapaliny.

Zbýlý odstředěný roztok byl přelit do skleněných kádinek a bylo změřeno a zaznamenáno pH a konduktivita. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány v programu R 2.14.2.

Gamaspektrometrickým měřením byla zjištěna zbytková objemová aktivita odstředěného roztoku. Sorbovaná hmotnostní aktivita pak byla dopočítána podle vztahu (10) a procentuální podíl sorbované aktivity byl vypočten podle vztahu (11). V programu Excel 2010 byly vytvořeny grafy závislosti adsorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě  $c_A$ . Hodnoty byly proloženy lineární regresní přímkou s počátkem v bodě nula a Langmuirovou izotermou (6). Byly porovnány determinační koeficienty  $R^2$  těchto dvou modelů.

#### **3.5.4. Metoda konzervace sedimentů**

Při stanovení vlivu metody konzervace sedimentů na jejich sorpční vlastnosti byly použity dva vzorky sedimentů, které byly odebrány těsně před provedením pokusů. Vzorky byly odebrány na lokalitách Vltava – Vepřek a Labe – Litoměřice dne 3.6.2012. Vzorky byly odebrány potápěčem do plastových lahví a převezeny v chladicím boxu, tak aby nedošlo k výrazné změně jejich teploty. Vzorky byly odebrány společně s vodou, takže při manipulaci docházelo k minimální výměně plynů mezi sedimentem a atmosférou, i když k oxidačním procesům zřejmě docházelo nevyhnutelně. Byla provedena chemická, radiologická a mineralogická analýza odebraných vzorků (viz kapitola 3.2).



Po převozu do laboratoře byly vzorky rozděleny do nádob a umístěny podle způsobu jejich konzervace. Byly stanoveny sorpční vlastnosti pro 5 metod konzervace (chlazení při 8°C, mražení při –17°C, sušení při 25°C, sušení při 40°C a sušení při 105°C) a pro čerstvě odebraný vzorek pro dva typy sedimentu.

Protože různě konzervované vzorky měly různý obsah vody, byla u čerstvě odebraného vzorku a u ostatních vzorků v době jejich testování stanovena sušina. Stanovení sušiny probíhalo podle normy ČSN ISO 11465 (ÚNMZ, 1998) při 105°C do konstantní hmotnosti.

Další postup pokusů byl obdobný jako u pokusů předcházejících. Do 250ml PE lahviček byl dávkován ekvivalent 0,1 g sušiny sedimentu a bylo dolito 200 ml vody. Po uplynutí 24 h bylo do všech lahviček kromě slepých stanovení přidáno po jednom mililitru od předem připraveného pracovního roztoku  $^{137}\text{Cs}$ , respektive  $^{60}\text{Co}$ . Počáteční objemová aktivita roztoku v lahvičkách byla  $c_0 = 51,685 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{137}\text{Cs}$ , respektive  $c_0 = 6,120 \text{ Bq.l}^{-1}$  pro  $^{60}\text{Co}$ . Po 16 h kontaktu byl roztok odstředěn, přelit do Marinelliho nádob a změřen.

Zbýlý odstředěný roztok byl přelit do skleněných kádinek a bylo změřeno a zaznamenáno pH a konduktivita. Naměřené hodnoty byly statisticky zpracovány v programu R 2.14.2.

Gamaspektrometrickým měřením byla zjištěna zbytková objemová aktivita odstředěného roztoku. Sorbovaná hmotnostní aktivita pak byla dopočítána podle vztahu (10) a procentuální podíl sorbované aktivity byl vypočten podle vztahu (11). Naměřená data byla analyzována v programu R 2.14.2 a byly vypočteny distribuční koeficienty podle rovnice (2) za pomoci programu Excel 2010.

Obr. 8: Mražené sedimenty z různých lokalit





### 3.5.5. Vsádkové testy s nerozpuštěnými látkami

Pro nastavení metodiky vsádkových sorpčních testů na nerozpuštěných látkách ve vodním sloupci byl proveden pokus s vodou odebranou z lokality Vltava - Troja. Byly provedeny dva odběry. Voda byla odebrána do 50l barelů, v laboratoři byla pak přelita do skleněných 2,5l kádinek. Dále bylo nadávkováno stanovené množství pracovního roztoku radionuklidů. Výchozí dávkované aktivity při těchto pokusech byly podle následující tabulky [Tabulka 8]. Poměry počátečních objemových aktivit vychází ze zprávy Energoprojektu o potenciální těžké havárii JETE (Horák, 2011), viz. [Tabulka 3].

Tabulka 8: Tabulka shrnuje počáteční objemové aktivity jednotlivých radionuklidů pro dva vzorky vody z lokality Vltava - Troja

	odběr 17.7.2012 [Bq.l <sup>-1</sup> ]	odběr 11.9.2012 [Bq.l <sup>-1</sup> ]
$c_0(^{137}\text{Cs})$	39,37 ± 0,40	98,18 ± 1,01
$c_0(^{60}\text{Co})$	3,67 ± 0,06	8,91 ± 0,15
$c_0(^{90}\text{Sr})$	3,43 ± 0,04	8,58 ± 0,10
$c_0(^{241}\text{Am})$	4,52 ± 0,04	11,30 ± 0,10

U obou vzorků byla sledována kinetika sorpce v 6 časových úsecích od 1 h do 48 h. Po uplynutí doby kontaktu bylo míchání zastaveno a byla provedena filtrace pomocí zařízení pro vakuovou filtraci Sartorius s membránovými filtry Milipore (0,45 μm). 120 ml přefiltrované vody od každého opakování bylo převedeno do Marinelliho nádob, které byly doplněny destilovanou vodou po risku, uzavřeny a umístěny do igelitových sáčků. Filtry s nerozpuštěnými látkami byly vysušeny při laboratorní teplotě a byla stanovena koncentrace nerozpuštěných látek (viz kapitola 3.3, Tabulka 5). Suché filtry byly umístěny do plastových Petriho misek v úpravě vhodné ke gamaspektrometrickému měření. Bylo změřeno a vyhodnoceno rozdělení radioaktivity mezi pevnou a kapalnou fází. Na počátku i na konci pokusu bylo změřeno pH a konduktivita.



## 4. VÝSLEDKY

### 4.1. Kinetika sorpce

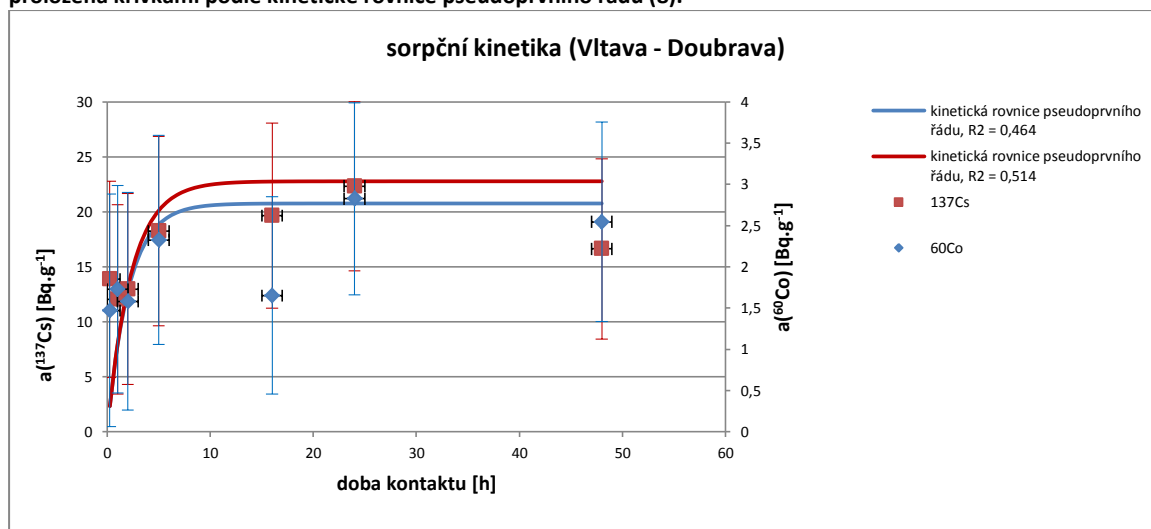
Během prvního pokusu byly zjištěny kinetické parametry sorpce radionuklidů na dané sedimenty. Naměřená data byla vynesena do grafu v programu Excel 2010 a byla proložena kinetickou rovnicí pseudoprvního řádu (8). Byly zjištěny parametry těchto křivek, viz [

Tabulka 9]. Rychlostní konstanty se liší spíše v závislosti na typu sedimentu než na radionuklidu a jsou vyšší pro jemnozrnější sediment s vyšším obsahem jílu a organických látek Vltava - Doubrava. Maximální adsorbovaná aktivita je vyšší pro  $^{137}\text{Cs}$  z důvodu jeho vyšší počáteční dávkované aktivity. Doby do dosažení rovnováhy vypočtené podle rovnice (9) jsou uvedeny v tabulce [Tabulka 9]. Doby do dosažení rovnováhy jsou kratší pro sediment Vltava – Doubrava než pro sediment Vltava – Chrást pro oba radionuklidy, což koresponduje s vyššími rychlostními konstantami. Během dalších pokusů v rámci této práce, jakožto i během následných pokusů s nově odebranými vzorky sedimentů, byla používána doba kontaktu delší (16 až 24 h), která jednak znamená jistotu dosažení rovnovážného stavu a jednak vyhovuje z hlediska provozu laboratoře. Doba kontaktu 24 hodin také odpovídá hodnotě doporučené standardními postupy (Roy, a další, 1991), (ASTM International, 2010), (ÚNMZ, 2010), (Český normalizační institut, 2003).

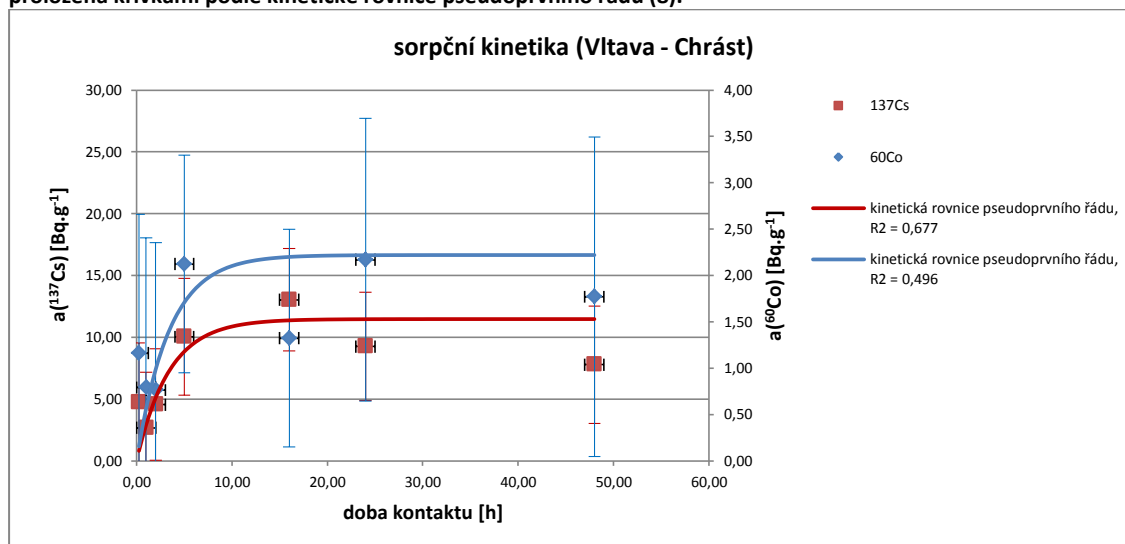
Průměrné pH vzorků po proběhnutí vsádkového testu bylo  $7,6 \pm 0,1$ , konduktivita  $404 \pm 7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Při statistickém zpracování hodnot pH a konduktivity bylo zjištěno, že jejich hodnoty nezávisí na přídávku radionuklidů (neliší se hodnoty vzorků a slepých stanovení) a ani na délce doby kontaktu. Bylo zjištěno, že hodnoty pH a konduktivity se významně liší pro jednotlivé sedimenty. Předpokládáme však, že v těchto pokusech s vodovodní vodou a sušenými sedimenty a při relativně krátkých dobách kontaktu nemá na chemismus vliv jiný faktor než aktuální složení vodovodní vody. Při analýze slepého stanovení pro sorpci na stěny nádob byly zjištěny hodnoty 5 % pro  $^{60}\text{Co}$  a 1 % pro  $^{137}\text{Cs}$  (viz. kapitola 5.1.3).



Obr. 9: Experimentální data získaná při kinetické studii na sedimentu Vltava - Doubrava pro  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  (body) jsou proložena křivkami podle kinetické rovnice pseudoprvního řádu (8).



Obr. 10: Experimentální data získaná při kinetické studii na sedimentu Vltava - Chrást pro  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  (body) jsou proložena křivkami podle kinetické rovnice pseudoprvního řádu (8).



Tabulka 9: Tabulka parametrů regresních rovnic (8) proložených naměřenými daty s determinačními koeficienty a vypočtené doby do dosažení rovnováhy.

Sediment (radionuklid)	rychlostní konstanta $k_1$ [ $\text{h}^{-1}$ ]	maximální adsorbovaná aktivita $a_{max}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	Koeficient determinace $R^2$	Doba dosažení rovnováhy [h]
Vltava - Doubrava ( $^{60}\text{Co}$ )	0,477	3	0,464	6,4
Vltava - Doubrava ( $^{137}\text{Cs}$ )	0,430	23	0,514	7,1
Vltava - Chrást ( $^{60}\text{Co}$ )	0,293	2	0,496	10,4
Vltava - Chrást ( $^{137}\text{Cs}$ )	0,294	11	0,677	10,4



## 4.2. Poměr fází

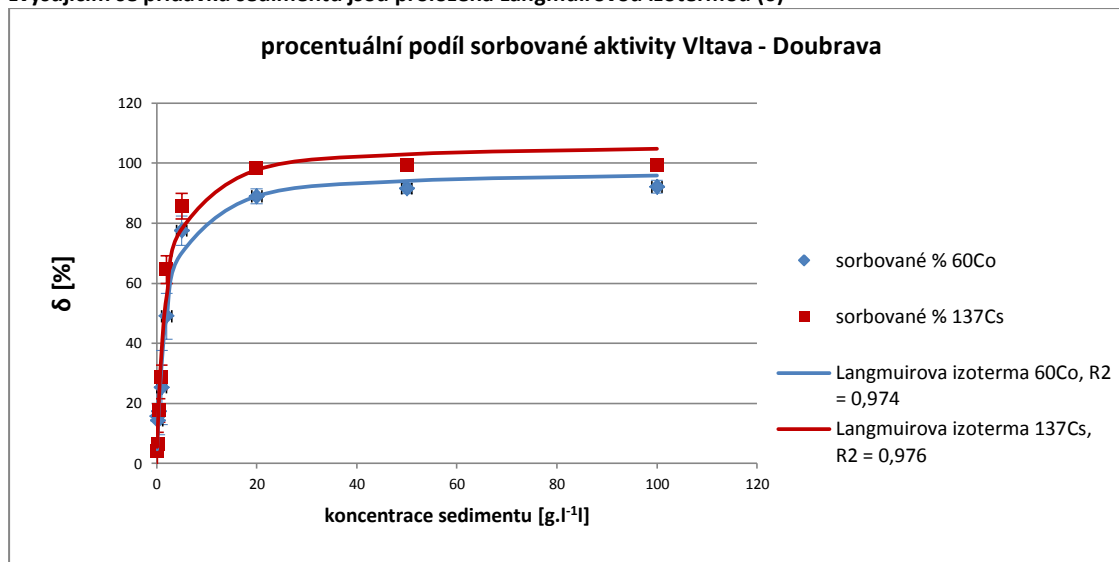
Grafy [Obr. 11, Obr. 12] ukazují, že naměřená data velmi dobře odpovídají Langmuirově modelu adsorpční izotermy (6). Ve všech případech model odpovídá z více než 90 %. Při zvyšování přídávku pevné fáze v podobě sedimentu se zvyšuje i podíl adsorbované aktivity a to až k hodnotám blízcím se 100 % při přídávku 20 g.l<sup>-1</sup> u obou sedimentů.

Hodnoty  $K_D$  shrnuje tabulka [Tabulka 10]. Hodnoty  $K_D$  jsou vyšší (na hladině významnosti 10 %) pro <sup>137</sup>Cs a také pro jemnozrnější sediment Vltava – Doubrava. Lze také říci, že  $K_D$ , tedy poměr adsorbované a rozpuštěné aktivity, se spíše zvyšuje se zvyšujícím se přídávkem sedimentu, i když tento trend je patrný spíše u <sup>137</sup>Cs než u <sup>60</sup>Co, viz [Tabulka 10]. Doporučen byl a při následných vsádkových testech s nově odebranými sedimenty bude využíván poměr pevné a kapalně fáze 1:10, tedy 100 g.l<sup>-1</sup>, který zaručuje minimální vliv tohoto parametru na adsorpci a také minimální vliv interakce adsorbované látky se stěnami nádob a dalšími povrchy.

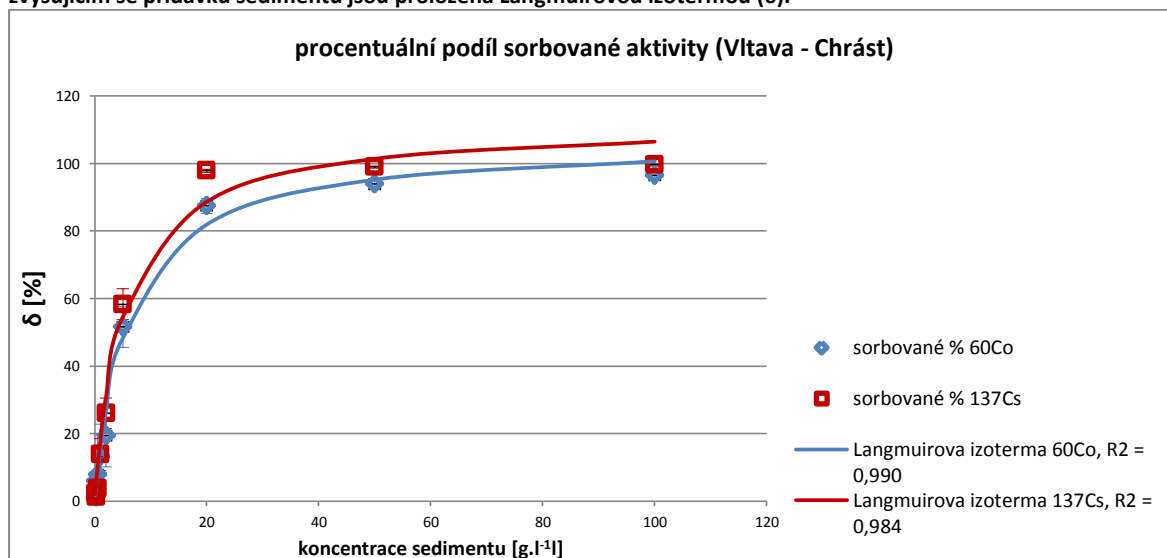
Průměrné pH vzorků po proběhnutí vsádkového testu bylo 7,6 ± 0,1, konduktivita 481 ± 43 μS.cm<sup>-1</sup>. Při statistickém zpracování změřených hodnot pH a konduktivity bylo zjištěno, že hodnoty pH u slepých stanovení a vzorků se významně liší, konduktivita však nikoli. Podobně se liší i pH mezi jednotlivými sedimenty, konduktivita však nikoli. Dále bylo zjištěno, že hodnoty pH a konduktivity se liší pro různá množství dávkovaného sedimentu. Data však nesledují žádný trend. Proto předpokládáme, že v těchto pokusech s vodovodní vodou a sušenými a při relativně krátkých dobách kontaktu nemá na chemismus vliv jiný faktor než aktuální složení vodovodní vody.



Obr. 11: Experimentální data vyjadřující podíl adsorbované aktivity  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  (body) na sedimentu Vltava- Doubrava při zvyšujícím se přidavku sedimentu jsou proložena Langmuirovou izotermou (6)



Obr. 12: Experimentální data vyjadřující podíl adsorbované aktivity  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  (body) na sedimentu Vltava- Chrást při zvyšujícím se přidavku sedimentu jsou proložena Langmuirovou izotermou (6).





Tabulka 10: Tabulka uvádí distribuční koeficienty  $K_D$  vypočtené podle rovnice (2) pro oba sedimenty, oba radionuklidy a 9 koncentrací dávkovaného sedimentu.

Distribuční koeficienty $K_D$		
koncentrace sedimentu	Vltava - Doubrava	Vltava - Chrást
[g.l <sup>-1</sup> ]	$K_D(^{60}\text{Co})$ [l.g <sup>-1</sup> ]	$K_D(^{60}\text{Co})$ [l.g <sup>-1</sup> ]
0,1	1,91 ± 1,39	0,65 ± 1,07
0,2	0,66 ± 0,43	0,05 ± 0,47
0,5	0,46 ± 0,20	0,17 ± 0,26
1,0	0,35 ± 0,18	0,16 ± 0,11
2,0	0,39 ± 0,08	0,10 ± 0,05
5,0	0,69 ± 0,15	0,21 ± 0,04
20,0	0,30 ± 0,07	0,29 ± 0,06
50,0	0,23 ± 0,05	0,33 ± 0,08
100,0	0,12 ± 0,03	0,31 ± 0,11
<b>Průměr</b>	0,57 ± 0,29	0,25 ± 0,25
[g.l <sup>-1</sup> ]	$K_D(^{137}\text{Cs})$ [l.g <sup>-1</sup> ]	$K_D(^{137}\text{Cs})$ [l.g <sup>-1</sup> ]
0,1	0,40 ± 0,46	0,24 ± 0,43
0,2	0,28 ± 0,17	0,05 ± 0,18
0,5	0,44 ± 0,10	0,08 ± 0,09
1,0	0,40 ± 0,07	0,16 ± 0,05
2,0	0,73 ± 0,05	0,14 ± 0,02
5,0	1,20 ± 0,11	0,28 ± 0,02
20,0	2,33 ± 0,58	2,26 ± 0,78
50,0	3,22 ± 1,31	1,89 ± 0,51
100,0	1,50 ± 0,72	2,47 ± 1,16
<b>Průměr</b>	1,17 ± 0,40	0,84 ± 0,36

### 4.3. Objemová aktivita radionuklidů

Při stanovení závislosti sorpce na počáteční objemové aktivitě radionuklidů bylo zjištěno, že se zvyšující se počáteční objemovou aktivitou dávkovaných radionuklidů klesá její procentuální adsorbovaný podíl a to až k hodnotám okolo 10 % u hrubozrnnějšího sedimentu Vltava- Chrást a okolo 20 % u jemnozrnnějšího sedimentu Vltava – Doubrava, viz [Obr. 13]. Hodnoty distribučních koeficientů pro jednotlivé počáteční koncentrace radionuklidů také klesají se zvyšující se počáteční objemovou aktivitou, viz. [Tabulka 13].

Dále byly zjištěny distribuční koeficienty  $K_D$  proložení dat vynesných jako závislost adsorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě roztoku  $c_A$  lineární regresní přímkou. Tyto distribuční koeficienty shrnuje tabulka [Tabulka 11] a lze je považovat za zjednodušené vyjádření vztahu dané adsorbované látky k danému adsorbentu.  $K_D$



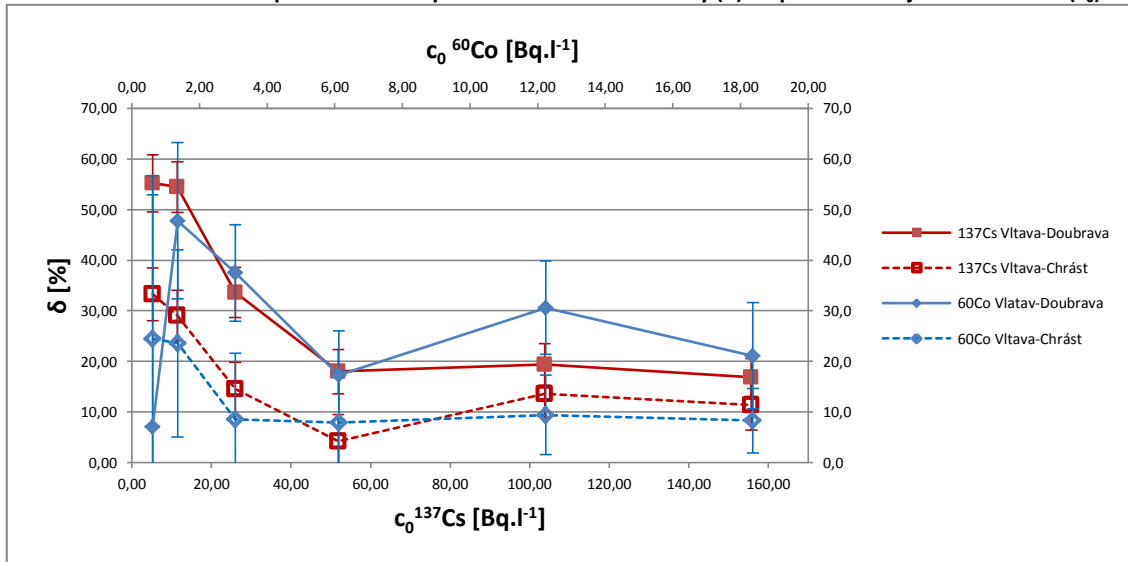
sedimentu Vltava – Doubrava v obou případech převyšují  $K_D$  sedimentu Vltava – Chrást, což není překvapující vzhledem k jeho větší zrnitosti a menšímu specifickému povrchu a dále také k menšímu obsahu jílových minerálů i organiky. Stejným způsobem budou stanovovány distribuční koeficienty pro větší množství nově odebraných sedimentů a větší škálu radionuklidů v následných sorpčních pokusech. Hodnoty těchto distribučních koeficientů zhruba odpovídají průměrným hodnotám koeficientů vypočtených pro jednotlivé koncentrace.

Data byla pro srovnání také proložena Langmuirovou izotermou (6), jejíž parametry pro oba radionuklidy a oba sedimenty jsou uvedeny v tabulce [Tabulka 12]. Při porovnání determinačních koeficientů vidíme, že pro Langmuirovu izotermu jsou mírně vyšší než pro lineární regresní přímku. Nicméně oba modely popisují data s obdobnou přesností. Je však potřeba vzít v úvahu i poměrně vysoké nejistoty primárních dat, zejména u  $^{60}\text{Co}$ . Freundlichova izoterma datům neodpovídala.

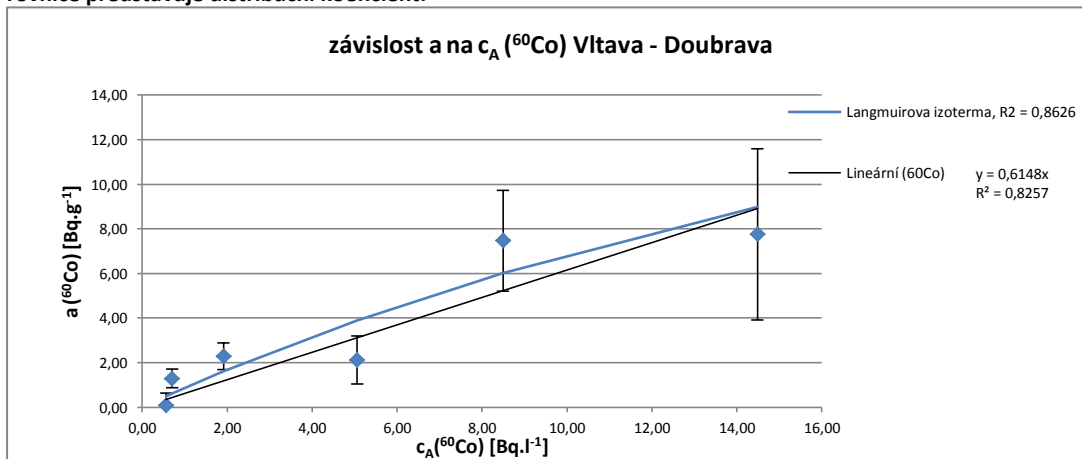
Průměrné pH vzorků po proběhnutí vsádkového testu bylo  $7,7 \pm 0,1$ , konduktivita  $392 \pm 28 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Při statistickém zpracování hodnot pH a konduktivity bylo zjištěno, že hodnoty pH ani konduktivity u slepých stanovení a vzorků se významně neliší. U tohoto pokusu vyšla odlišnost u jednotlivých sedimentů pro konduktivitu, avšak nikoli pro pH. Dále bylo zjištěno, že hodnoty pH a konduktivity se liší pro různé koncentrace dávkovaných radionuklidů, data však nesledují žádný trend, jak by se dalo předpokládat při zvyšujícím se množství přidaného mírně kyselého pracovního roztoku radionuklidů. Proto předpokládáme, že v těchto pokusech s vodovodní vodou a sušenými a při relativně krátkých dobách kontaktu nemá na chemismus vliv jiný faktor než aktuální složení vodovodní vody.



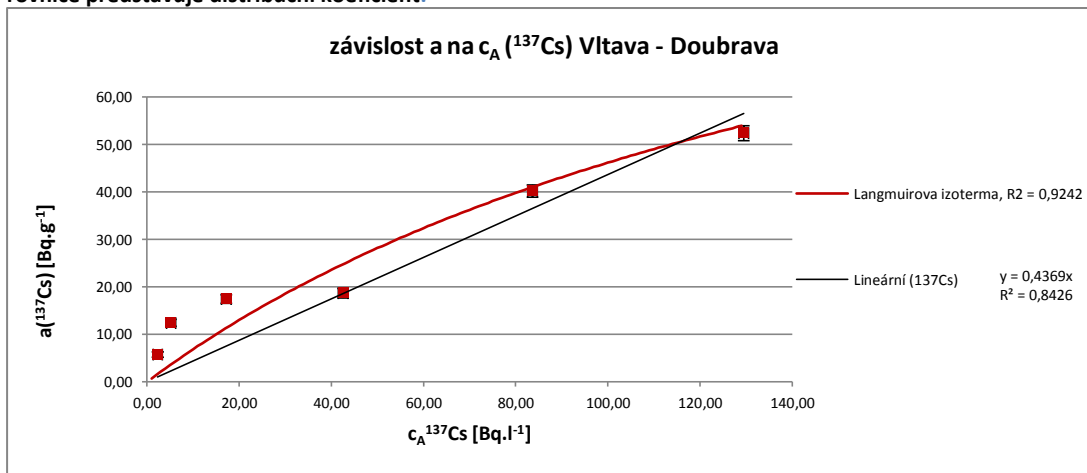
Obr. 13: Graf závislosti procentuálního podílu adsorbované aktivity ( $\delta$ ) na počáteční objemové aktivitě ( $c_0$ )



Obr. 14: Graf závislosti sorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě v roztoku  $c_A$  pro  $^{60}\text{Co}$  a sediment Vltava – Doubrava. Data jsou proložena lineární regresní přímkou a Langmuírovou izotermou (6). Konstanta regresní rovnice představuje distribuční koeficient.

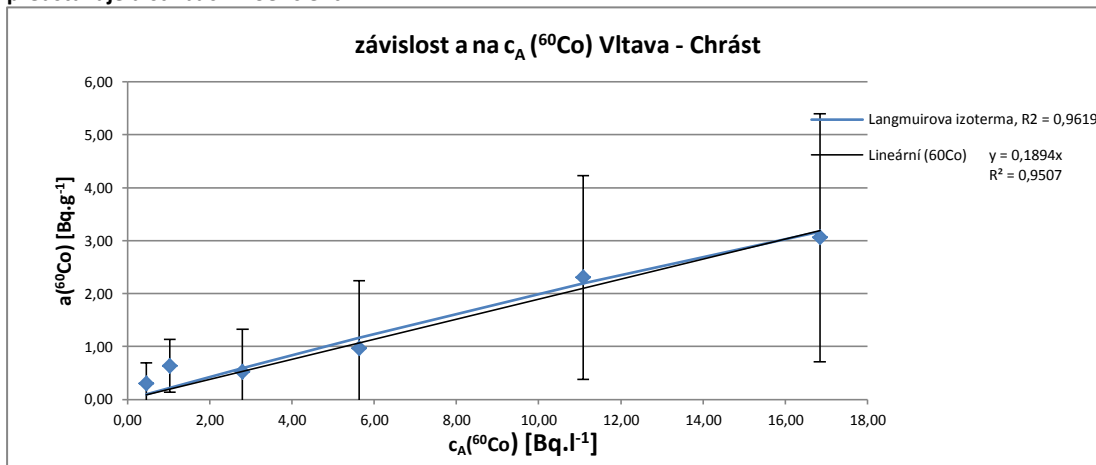


Obr. 15: Graf závislosti sorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě v roztoku  $c_A$  pro  $^{137}\text{Cs}$  a sediment Vltava – Doubrava. Data jsou proložena lineární regresní přímkou a Langmuírovou izotermou (6). Konstanta regresní rovnice představuje distribuční koeficient.

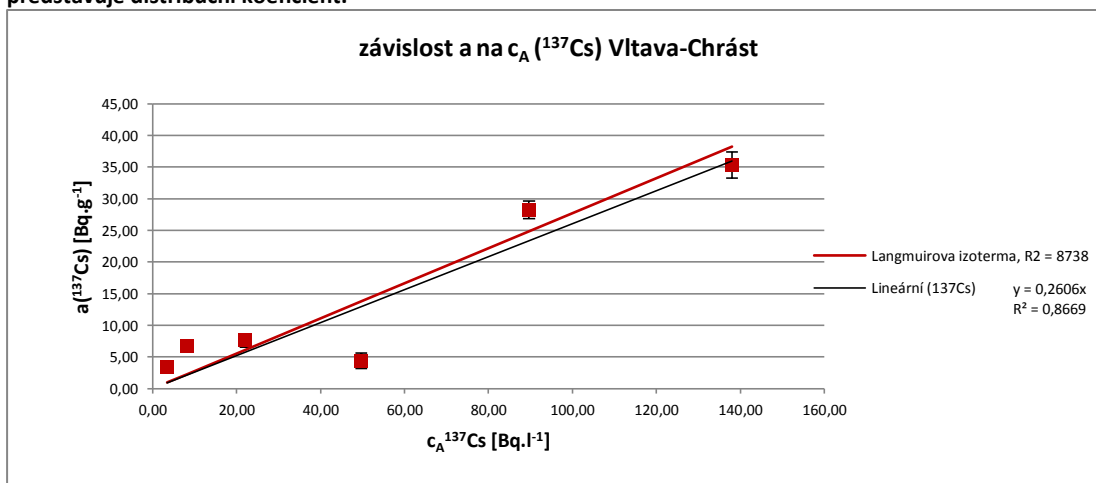




Obr. 16: Graf závislosti sorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě v roztoku  $c_A$  pro  $^{60}\text{Co}$  a sediment Vltava – Chrást. Data jsou proložena lineární regresní přímkou a Langmuirovou izotermou (6). Konstanta regresní rovnice představuje distribuční koeficient.



Obr. 17: Graf závislosti sorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové objemové aktivitě v roztoku  $c_A$  pro  $^{137}\text{Cs}$  a sediment Vltava – Chrást. Data jsou proložena lineární regresní přímkou a Langmuirovou izotermou (6). Konstanta regresní rovnice představuje distribuční koeficient.



Tabulka 11: Tabulka uvádí distribuční koeficienty získané proložení dat vyjadřujících závislost adsorbované hmotnostní aktivity  $a$  na zbytkové aktivitě roztoku  $c_A$  pro oba sedimenty a oba radionuklidy lineární regresní přímkou.

Distribuční koeficienty		
Sediment (radionuklid)	$K_D$ [l.g <sup>-1</sup> ]	Koeficient determinace $R^2$
Vltava - Doubrava ( $^{60}\text{Co}$ )	0,614	0,826
Vltava - Doubrava ( $^{137}\text{Cs}$ )	0,437	0,843
Vltava - Chrást ( $^{60}\text{Co}$ )	0,189	0,951
Vltava - Chrást ( $^{137}\text{Cs}$ )	0,261	0,867



Tabulka 12: Tabulka uvádí parametry Langmuirovy izotermy (6) proložené daty závislosti  $a$  na  $c_A$ , grafy [Obr. 14 - Obr. 17]

Sediment (radionuklid)	Konstanta Langmuirovy izotermy $K_L$	Maximální adsorbovaná aktivita $a_{max}$ [ $Bq \cdot g^{-1}$ ]	Koeficient determinace $R^2$
Vltava - Doubrava ( $^{60}Co$ )	0,030	30	0,863
Vltava - Doubrava ( $^{137}Cs$ )	0,006	128	0,924
Vltava - Chrást ( $^{60}Co$ )	0,009	23	0,962
Vltava - Chrást ( $^{137}Cs$ )	0,000	50 406	0,874

Tabulka 13: Tabulka distribučních koeficientů získaných podle rovnice (2) pro jednotlivé koncentrace obou radionuklidů a obou sedimentů.

Distribuční koeficienty $K_D$				
Počáteční dávkovaná aktivita $a_0$		Vltava - Doubrava	Vltava - Chrást	
$c_0$ $^{60}Co$ [ $Bq \cdot l^{-1}$ ]		$K_D(^{60}Co)$ [ $l \cdot g^{-1}$ ]	$K_D(^{60}Co)$ [ $l \cdot g^{-1}$ ]	
<b>0,61</b>	± 0,01	<b>0,36</b>	± 1,10	<b>0,77</b> ± 0,96
<b>1,35</b>	± 0,02	<b>1,91</b>	± 0,79	<b>0,63</b> ± 0,51
<b>3,06</b>	± 0,04	<b>1,43</b>	± 0,41	<b>0,19</b> ± 0,29
<b>6,12</b>	± 0,08	<b>0,46</b>	± 0,22	<b>0,17</b> ± 0,23
<b>12,24</b>	± 0,15	<b>0,94</b>	± 0,29	<b>0,21</b> ± 0,18
<b>18,37</b>	± 0,23	<b>0,54</b>	± 0,27	<b>0,18</b> ± 0,14
Průměr $K_D$		<b>0,94</b>	± 0,51	<b>0,36</b> ± 0,38
		Vltava - Doubrava	Vltava - Chrást	
$c_0$ $^{137}Cs$ [ $Bq \cdot l^{-1}$ ]		$K_D(^{137}Cs)$ [ $l \cdot g^{-1}$ ]	$K_D(^{137}Cs)$ [ $l \cdot g^{-1}$ ]	
<b>5,19</b>	± 0,05	<b>2,53</b>	± 0,40	<b>1,42</b> ± 0,25
<b>11,42</b>	± 0,09	<b>2,39</b>	± 0,30	<b>0,82</b> ± 0,16
<b>25,95</b>	± 0,24	<b>1,02</b>	± 0,12	<b>0,34</b> ± 0,11
<b>51,91</b>	± 0,47	<b>0,45</b>	± 0,10	<b>0,09</b> ± 0,09
<b>103,81</b>	± 0,95	<b>0,49</b>	± 0,10	<b>0,32</b> ± 0,08
<b>155,72</b>	± 1,42	<b>0,41</b>	± 0,10	<b>0,26</b> ± 0,08
Průměr $K_D$		<b>1,21</b>	± 0,19	<b>0,54</b> ± 0,13



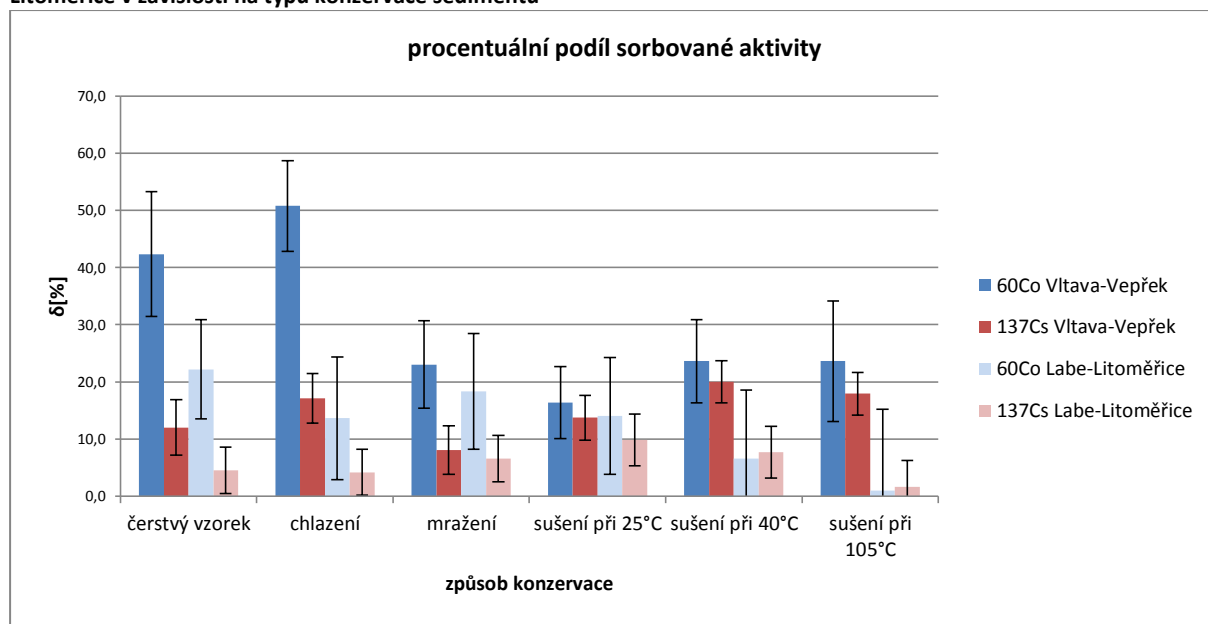
#### 4.4. Metoda konzervace sedimentů

Naměřené hodnoty adsorbované aktivity při různých způsobech konzervace sedimentů se vzájemně liší. Ze statistického porovnání hodnot podílu adsorbované aktivity vyplývá, že od hodnot čerstvého sedimentu se nejméně odlišují hodnoty chlazeného sedimentu  $^{60}\text{Co}$  na sedimentu Vltava – Vepřek i Labe – Litoměřice a u  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava – Vepřek, dále také hodnoty mraženého sedimentu pro  $^{60}\text{Co}$  na sedimentu Labe – Litoměřice a  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava – Vepřek i Labe – Litoměřice. Hodnoty ostatních způsobů konzervace se odlišovaly významněji. Je však také nutno vzít v úvahu poměrně vysoké nejistoty, v některých případech srovnatelné se samotnými naměřenými hodnotami, viz. [Obr. 18]. Obecně se hodnoty  $^{60}\text{Co}$  lišily významněji než hodnoty  $^{137}\text{Cs}$ . Na sedimenty tepelně stabilizované se sorbovalo menší množství kobaltu v porovnání s čerstvým sedimentem, ale větší množství cesia. Změny byly výraznější u jemnozrnného jílovitého sedimentu Vltava – Vepřek. Toto může být dáno změnami ve struktuře sorpčního komplexu sedimentů po zmražení či sušení, kdy může docházet jednak k dehydrataci hydratovaných anorganických sloučenin, jednak ke změnám organických látek. Pokud chceme zachovat adsorpční vlastnosti co nejvíce podobné adsorpčním vlastnostem čerstvého sedimentu, je nutné zvolit takovou metodu uchování sedimentů, která bude co nejméně měnit jejich adsorpční vlastnosti.

Průměrné pH vzorků po proběhnutí vsádkového testu bylo  $7,6 \pm 0,1$ , konduktivita  $470 \pm 64 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Při statistickém zpracování hodnot pH a konduktivity bylo zjištěno, že hodnoty pH ani konduktivity se u slepých stanovení a vzorků významně nelišily. Hodnoty pH a konduktivity pro jednotlivé sedimenty se také neodlišovaly. Byla prokázána odlišnost pH a konduktivity u jednotlivých vzorků. Chlazený sediment vykazoval vyšší pH než čerstvý, mražený nižší a sušené sedimenty podobné hodnoty jako čerstvý sediment. Hodnoty konduktivity se také odlišovaly, ale nesledovaly podobný trend jako hodnoty pH. Proto předpokládáme, že v těchto pokusech s vodovodní vodou a sušenými a při relativně krátkých dobách kontaktu nemá na chemismus vliv jiný faktor než aktuální složení vodovodní vody.



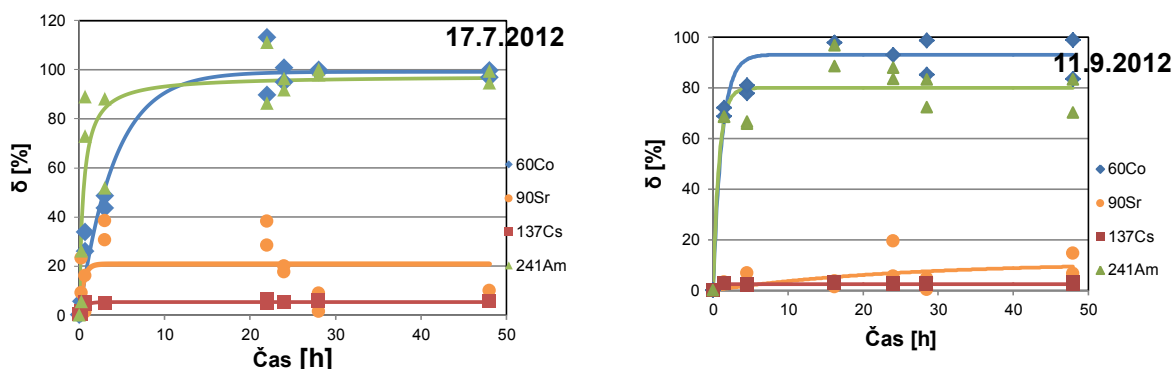
Obr. 18: Graf procentuálního podílu sorbované aktivity  $\delta$  pro  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  na sedimentech Vltava - Vepřek a Labe - Litoměřice v závislosti na typu konzervace sedimentu



#### 4.5. Nerozpuštěné látky

Grafy níže [Obr. 19] ukazují průběh sorpce v čase pro čtyři dávkované radionuklidy na nerozpuštěných látkách ve vzorcích vody odebrané z lokality Vltava – Troja ze dnů 17.7.2012 a 11.9.2012. Největší podíl adsorbované aktivity, který během několika hodin stoupá až k hodnotám blízcím se 100 %, byl pozorován u  $^{60}\text{Co}$  a  $^{241}\text{Am}$ , u kterých byly v obou případech dávkovány menší výchozí aktivity [Tabulka 8] než u  $^{137}\text{Cs}$ . Z důvodu vyšší počáteční aktivity  $^{137}\text{Cs}$  je jeho adsorbovaný podíl menší, maximálně 20 % (viz. kapitola 4.3). U  $^{90}\text{Sr}$  je jeho nízké procento adsorpce a zejména variabilita dat dána metodou stanovení ( $^{90}\text{Sr}$  nelze měřit gamaspektrometricky, používá se radiochemická separace), kdy při nízkých aktivitách mohou vznikat poměrně vysoké nejistoty.

Obr. 19: Grafy kinetiky sorpce  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{241}\text{Am}$  na nerozpuštěných látkách ve vzorcích vody z lokality Vltava - Troja odebrané dne 17.7.2012 a 11.9.2012. Experimentální data jsou proložena rovnicí pseudoprvního řádu (8)





## 5. DISKUZE

### 5.1. Srovnání podmínek stanovení s publikovanými pracemi

#### 5.1.1. Kinetika sorpce a vliv doby kontaktu na výsledky vsádkového testu

Doba potřebná k dosažení rovnovážného stavu se může lišit v závislosti na studovaném systému a na provedení vsádkových testů v extrémních případech od několika vteřin do několika let (Limousin, 2007). Například ve studii (Barros, 2004) zabývající se přestupem radioaktivního izotopu  $^{133}\text{Ba}$ , který je dobrým analogem  $^{226}\text{Ra}$ , mezi vodou a sedimentem, byla sledována sorpční kinetika v rozsahu od několika minut do několika týdnů. Byl pozorován výrazný a rychlý příjem již během několika minut na sediment jádrový i v suspenzi. V jiné studii zabývající se sorpcí plutonia a americia na různé typy jílu (Lujanien, 2011) byl zjištěn poločas sorpce, který byl pro difuzi v inertní vrstvě  $< 2$  min a pro chemickou sorpci  $< 4$  min. Při studiu sorpce cesia na půdu (Bouzidia, 2010) postačovala k dosažení rovnovážného stavu 1h. V dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) je uveden příklad adsorpce kadmia a arsenu na různé typy půd. U některých typů půd došlo k velmi rapidní adsorpci v řádu desítek minut až několika hodin a dále byla změna už v podstatě nulová. U jiných materiálů byla křivka zaoblenější a proces adsorpce poněkud pomalejší, v řádu 24 až maximálně 48 hodin, a poté neustále docházelo k pomalému poklesu koncentrace bez zjevného přiblížení k nějaké limitní hodnotě. Podle výsledků diplomové práce (Krejčí, 1993) zabývající se mimo jiné sorpcí  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{60}\text{Co}$  na sedimenty z vodní nádrže Orlický náhon k ustavení rovnováhy postačovalo 180 minut a dále už byla změna aktivity srovnatelná s chybou měření ( $< 2\%$ ). Tým z ÚJV Řež a.s. a ČVUT (Křížová, 2003) stanovil při sorpčních zkouškách rhenia a jódu na bentonitu dobu do dosažení rovnováhy na 8 dní. Jakub Šindelář ve své diplomové práci (Šindelář, 2010) zaměřené na adsorpci a difuzi  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  a  $^{125}\text{I}$  na žule popisuje výrazný pokles koncentrace v čase během prvních tří dnů po aplikaci roztoku radionuklidu. V dalších 10 dnech se rychlost poklesu koncentrace zpomalovala, a zhruba po 15 dnech po započítání pokusu byl patrný malý nárůst koncentrace radionuklidu v roztoku. Tento efekt byl patrně způsoben pomalým rozpouštěním horniny při kontaktu s vodným roztokem, při kterém se část adsorbované látky dostávala zpět do kapalné fáze během rozpouštění zrn písku.



Podle různých standardních postupů (Roy, a další, 1991), (ASTM International, 2010), (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) je doporučená doba kontaktu  $24 \pm 0,5$  h. Pro individuální systém je však nutné stanovit průběh sorpce v čase a dobu do dosažení rovnováhy experimentálně. Pokud se tato doba liší od doporučené doby, lze pro konstrukci adsorpční izotermy použít tento časový interval. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) by měly být otestovány minimálně 4 časové intervaly a to 1 h, 24 h, 48 h a 72 h a pro další stanovení by měl být používán nejkratší čas, ve kterém bylo dosaženo rovnováhy.

V této diplomové práci bylo provedeno stanovení pro 7 časových intervalů od 15 min do 48 h a doba do dosažení rovnováhy byla stanovena na 6,4 h pro  $^{60}\text{Co}$  na sedimentu Vltava – Doubrava, 7,1 h pro  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava – Doubrava a 10,4 h pro  $^{60}\text{Co}$  i  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava - Chrást. Přesto však byla během dalších pokusů v rámci této práce, jakožto i během následných pokusů s nově odebranými vzorky sedimentů, používána doba kontaktu delší (16 až 24 h), která jednak znamená jistotu dosažení rovnovážného stavu a jednak vyhovuje z hlediska provozu laboratoře. Doba kontaktu 24 hodin také odpovídá hodnotě doporučené standardními postupy (Roy, a další, 1991), (ASTM International, 2010), (ÚNMZ, 2010), (Český normalizační institut, 2003).

Při popisu sorpční kinetiky většina autorů uvádí jako dostatečnou reakci prvního (např. (IAEA, 2009) nebo pseudoprvního řádu. Kinetická rovnice pseudoprvního řádu byla využita i v této diplomové práci. Kinetickou rovnici pseudoprvního řádu lze považovat za dostatečnou, pokud se jedná o popis kinetiky reakce dvou látek, z nichž jedna je ve velkém nadbytku, a uvažuje se jedinou reverzibilní reakce. Například Ciffroy (Ciffroy, 2001) však tvrdí, že jedнокrokové modely, které zahrnují jedinou reverzibilní reakci, nepopisují některé experimentálně pozorované fenomény, například tvorbu silných ireverzibilních vazeb radionuklidů, a upřednostňuje dvoukrokový model popisovaný kinetickou rovnicí druhého řádu. Při pokusech (Ciffroy, 2001) byl odebírán říční sediment a byla sledována sorpční kinetika spektra vybraných radionuklidů od 0,4 do 120 h. S prodlužující se dobou kontaktu byla pozorována nižší míra desorpce, a tedy se předpokládala rostoucí pevnost vazeb. V této studii byl také sledován vliv sezonality na sorpční kinetiku a bylo popsáno odlišné chování některých radionuklidů během letního a zimního období. Toto bylo zřejmě způsobeno přítomností organické hmoty. Jiný autor (Barros, 2004) uvádí dokonce tříkrokovou sorpční



kinetiku (tzv. compartmental model) při sorpci radioaktivního izotopu  $^{133}\text{Ba}$  na nerozpuštěné látky, případně na jádrový vzorek sedimentu. Při sorpci na jádrový vzorek sedimentu však převažovala první velmi rychlá fáze, tedy reverzibilní reakce prvního řádu. Výsledek tohoto pokusu potvrzuje, že bezprostředně po kontaminaci vody radionuklidy podobnými Ra a Ba za těchto podmínek ( $\text{pH} = 6 - 7$ , koncentrace nerozpuštěných látek v jednotkách  $\text{mg.l}^{-1}$ ) dochází k rychlým procesům adsorpce (v řádu několika minut). Pokud tedy uvažujeme jednorázové uvolnění radionuklidů do vodního prostředí a relativně krátké doby zdržení, lze dlouhodobé procesy přestupu látek zanedbat.

Vypočtené rychlostní konstanty se odlišovaly spíše podle typu sedimentu než podle radionuklidu, viz. [Tabulka 9]. To potvrzuje předpoklad nutnosti stanovení distribučních koeficientů pro větší množství různých typů sedimentů z různých lokalit, pokud chceme více porozumět procesům, které by v nádržích a v korytě probíhaly po depozici radioaktivního spadu na hladinu řeky Vltavy a nádrže Orlick.

U dat získaných při kinetické studii v rámci této práce je možno si povšimnout poměrně velkých nejistot. Toto může být dáno jednak nepřesnostmi při samotném průběhu pokusu, ale také poměrně nízkými dávkovanými koncentracemi radionuklidů, zejména  $^{60}\text{Co}$ , jehož zbytkové objemové aktivity se blížily mezím detekce. V takovém případě mohou být výsledky gamaspektrometrického měření méně přesné. Může ale jít i o fluktuace při samotném procesu adsorpce. Podle monografie věnující se adsorpci radionuklidů (Kepák, 1985) fluktuace v okolí rovnovážného stavu mohou být u velmi málo koncentrovaných roztoků poměrně významné.

### **5.1.2. Vliv poměru pevné a kapalné fáze na výsledky vsádkového testu**

Poměr pevné a kapalné fáze aplikovaný během experimentu se může lišit v závislosti na studovaném systému a na možnostech laboratoře od velmi zředěných roztoků (1:100 000) až po pasty (1:1). Pro účely konstrukce adsorpční izotermy by měla být předem provedena série testů adsorpce při různých poměrech fází. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) by mělo být otestováno minimálně 5 různých poměrů. Vybrán by pak měl být ten poměr, při kterém se adsorbuje 10 – 30 % adsorbátu. Podle mezinárodního standardního postupu pro vsádkové testy s geochemickými materiály (ASTM International, 2010) by měl být vždy otestován a měl



by být brán za referenční poměr 1:25. Některé normy pro vyluhovací zkoušky půd (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) pracují jako s výchozím poměrem  $10 \text{ l.kg}^{-1}$ , tedy  $100 \text{ g.l}^{-1}$  či poměr 1:10.

Při pokusu, ve kterém byl sledován vliv poměru fází na adsorpci, bylo otestováno 9 hodnot v rozsahu 1:10000 – 1:10, tedy  $0,1 \text{ g.l}^{-1}$  -  $100 \text{ g.l}^{-1}$ . Během ostatních pokusů v rámci této diplomové práce byl používán poměr 1:2000, tedy  $0,5 \text{ g.l}^{-1}$  (při pokusu konzervace sedimentů přepočítáno na sušinu). Ukázalo se však, že pokud se v systému nachází relativně málo adsorbentu, pak se při změně poměru pevné a kapalné fáze mění i míra adsorpce radionuklidů. Na základě tohoto zjištění byl doporučen a při následných vsádkových testech s nově odebranými sedimenty bude využíván poměr pevné a kapalné fáze 1:10, tedy  $100 \text{ g.l}^{-1}$ . Tento poměr zaručuje minimální vliv tohoto parametru na adsorpci, protože při zvyšujícím se poměru pevné a kapalné fáze se míra adsorpce již nezvyšuje. Při vyšším poměru pevné a kapalné fáze se také minimalizuje vliv interakce adsorbované látky se stěnami nádob a dalšími povrchy. Tento poměr je také často využíván či doporučen různými autory, například (Lujanien, 2011), (Křížová, 2003). Tento poměr je také doporučen normami pro vyluhovací zkoušky půd (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010).

Na druhou stranu, poměr  $100 \text{ g.l}^{-1}$  neodpovídá skutečnému obsahu nerozpuštěných látek v povrchových vodách v našem regionu. Udává se, že v podmínkách České republiky je typický obsah nerozpuštěných látek v řádu jednotek  $\text{mg.l}^{-1}$  (Pitter, 2009). Při odběru říční vody pro pokus sorpce radionuklidů na nerozpuštěných látkách byla zjištěna koncentrace nerozpuštěných látek v řádu desítek  $\text{mg.l}^{-1}$ . Takto nízké poměry by však byly v podmínkách laboratorního stanovení z výše uvedených důvodů nepraktické.

Je těžké porovnávat postupy různých autorů, protože účely jejich prací jsou různé a jsou využívány různé poměry fází. Například Metwally a další (Metwally, 2008), kteří prověřovali průběh adsorpce  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  na hydratovaný oxid titaničitý, používali poměr  $0,1 \text{ g}$  ve  $40 \text{ cm}^3$ , tzn.  $2,5 \text{ g.l}^{-1} = 1:400$ . Krejčí (Krejčí, 1993) při stanovení kinetiky sorpce radionuklidů používal poměr v rozmezí od  $0,05 - 0,5 \text{ g}$  v  $250 \text{ ml}$ , tzn.  $0,2 - 2 \text{ g.l}^{-1} = 1:5000 - 1:500$ . Beneš a Černík (Beneš, 1992) studovali vliv koncentrace nerozpuštěných látek na sorpční kinetiku. Byly sledovány poměry v rozsahu od  $0,04$  do  $2 \text{ g.l}^{-1} = 1:25000 - 1:500$ . Byla zjištěna závislost rychlosti a míry adsorpce na poměru pevné a kapalné fáze. Velmi nízké poměry od  $1 \times 10^{-6}$



do  $4 \times 10^{-4} \text{ g.l}^{-1}$  byly studovány pro sorpci cesia na půdu (Bouzidia, 2010). Byl pozorován vzrůst míry adsorpce a snížení  $K_D$  s rostoucím poměrem fází.

### 5.1.3. Vliv objemové aktivity radionuklidů na výsledky vsádkového testu

Celková koncentrace sledované látky v systému může mít na průběh adsorpce významný vliv. Zejména v případě stopových koncentrací se chování látek v systému může odlišovat od jejich chování při vyšší koncentraci. To potvrzuje i monografie zaměřená na sorpci radionuklidů (Kepák, 1985). Při velmi nízké koncentraci v roztoku například může docházet ve zvýšené míře k jejich adsorpci na stěny nádob a další povrchy, což může vést k chybným výsledkům vsádkových sorpčních testů. V této diplomové práci byla zjištěna adsorpce na stěny nádob 5 % pro  $^{60}\text{Co}$  a 1 % pro  $^{137}\text{Cs}$ . U  $^{137}\text{Cs}$  se jedná o hodnotu nižší než 3 %, která jsou uvedena v dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) jako hranice nevýznamné adsorpce na stěny. Vyšší hodnota u  $^{60}\text{Co}$  může být způsobena vyššími nejistotami díky nižší počáteční objemové aktivitě. Je také třeba vzít v úvahu, že sorpce na stěny nádob může být při absenci jiného adsorpčního povrchu vyšší.

Není snadné porovnávat data získaná různými autory, protože každá práce má jiný účel a za tímto účelem jsou používány různé radioaktivní či neradioaktivní látky v různých koncentracích a použité metody se také liší. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) by pro sestavení adsorpční izotermy mělo být provedeno stanovení přibližně 8 ředění. Nejvíce zředěný roztok by však měl zůstat nad mezí detekce i po proběhnutí adsorpce.

V této diplomové práci bylo provedeno stanovení pro 6 ředění. Volba koncentrací radionuklidů, pro které bude sestavena adsorpční izoterma, byla založena na odhadu množství radioaktivity, která by v případě těžké havárie jaderné elektrárny mohla být uvolněna do vodního prostředí (Horák, 2011). V tabulce [Tabulka 3] jsou uvedeny například o řád vyšší odhadované objemové aktivity  $^{137}\text{Cs}$  než objemové aktivity ostatních radionuklidů, což bylo promítnuto i do metodiky této diplomové práce.

Distribuční koeficient charakterizuje konkrétní sediment a konkrétní látku a vyjadřuje lineární vztah mezi adsorbovanou hmotnostní aktivitou a zbytkovou objemovou aktivitou. Aby jeho hodnota byla vypovídající, je nutné, aby všechny ostatní důležité parametry ovlivňující adsorpci látky na sediment byly známy a stanovení probíhalo za rovnováhy.



Distribuční koeficienty vypočtené na základě lineární regrese se odlišovaly spíše podle typu sedimentu než podle radionuklidu, viz. [Tabulka 11]. To potvrzuje předpoklad nutnosti stanovení distribučních koeficientů pro větší množství různých typů sedimentů z různých lokalit, pokud chceme lépe porozumět procesům, které by v nádržích a v korytě probíhaly po depozici radioaktivního spadu na hladinu řeky Vltavy a nádrže Orlík.

Při srovnání Langmuirovy izotermy a distribučního koeficientu získaného lineární regrese vykazovala Langmuirova izoterma ve všech případech vyšší koeficient determinace. Lze tedy říci, že adsorpce radionuklidů na dané dnové sedimenty za daných podmínek odpovídá Langmuirově modelu. Nicméně determinační koeficienty obou modelů přesahovaly 80 % a Langmuirova izoterma se tvarem blížila přímce. Proto lze říci, že popis adsorpce radionuklidů na dané dnové sedimenty za daných podmínek je možný i pomocí lineárního modelu, který představuje distribuční koeficient. Distribuční koeficient je navíc široce rozšířenou a jednoduchou pomůckou pro srovnání adsorpčních vlastností různých materiálů a látek (IAEA, 2010), (IAEA, 2009). Proto budou následné vsádkové testy sloužit ke stanovení distribučních koeficientů širšího spektra radionuklidů a většího množství nově odebraných sedimentů.

Distribuční koeficienty pro jednotlivé koncentrace byly pro  $^{60}\text{Co}$  v rozmezí 0,17 – 1,91  $\text{l.g}^{-1}$ , pro  $^{137}\text{Cs}$  v rozmezí 0,09 – 2,53  $\text{l.g}^{-1}$ , viz. [Tabulka 13]. Krejčí (Krejčí, 1993) uvádí o něco vyšší hodnoty, zejména pro cesium ( $^{60}\text{Co} = 0,05 - 1 \text{ l.g}^{-1}$  a  $^{137}\text{Cs} = 2,3 - 6,3 \text{ l.g}^{-1}$ ). To může být dáno odlišnou kvalitou použitých sedimentů, použitím říční vody s obsahem nerozpuštěných látek, případně dalšími odlišnostmi v metodice. Při pokusech se sorpcí radioaktivního  $^{125}\text{I}$  na bentonit s různými příměsi (Křížová, 2003) byly zjištěny velmi nízké distribuční koeficienty v rozmezí 0,0005 – 0,04  $\text{l.g}^{-1}$ . Zde se však jedná o naprosto odlišný radionuklid, materiál i podmínky. Zpráva Mezinárodní agentury pro atomovou energii (IAEA, 2010) shrnuje distribuční koeficienty některých radionuklidů získané různými autory pomocí různých metod. Hodnoty pro laboratorní adsorpční zkoušky se pohybují pro cesium v průměru okolo 9  $\text{l.g}^{-1}$  a pro kobalt okolo 40  $\text{l.g}^{-1}$ .

U grafů vyjadřujících závislost mezi adsorbovanou hmotnostní aktivitou a zbytkovou objemovou aktivitou [Obr. 14 - Obr. 17] si lze povšimnout vyšších nejistot u hodnot aktivity  $^{60}\text{Co}$  než je tomu u  $^{137}\text{Cs}$ . Toto je dáno nižší počáteční koncentrací kobaltu, která způsobuje



nižší přesnost gamaspektrometrického měření, případně se také mohou uplatňovat vyšší výkyvy při procesu adsorpce díky nízké koncentraci.

#### **5.1.4. Vliv metody konzervace sedimentu na výsledky vsádkového testu**

Vsádkové testy nejsou obvykle jediným úkonem, nýbrž sérií pokusů. Kromě toho často také není analyzován pouze jeden vzorek ale více vzorků substrátu. Proto je nezbytné odebrané vzorky nějakým způsobem uchovávat v době mezi odběrem a vsádkovým testem a to pokud možno v takových podmínkách, aby nedošlo k jejich znehodnocení ani při delší době uložení. Vzorky sedimentů jsou charakteristické vysokým obsahem vody a podobně jako vzorky půd vykazují i biologickou aktivitu. Často jsou také v anaerobním režimu. Na tyto aspekty je nutné brát při uchování zřetel. Také je však nutné přizpůsobit uchování vzorků podmínkám laboratoře, například z hlediska prostoru. Sušené vzorky zabírají méně místa než vzorky nevysušené, avšak bylo zjištěno, že mohou mít více pozměněné adsorpční vlastnosti.

Geochemický materiál, jakým jsou i dnové sedimenty, může mít variabilní složení. Podobně jako u půdy však převládají jílové minerály, dále také hydratované oxidy kovů,  $\text{CaCO}_3$  a organická hmota. Ve studii zaměřené na sorpci plutonia a americia na různé druhy jílu (Lujanien, 2011) bylo mimo jiné zjištěno, že při dlouhodobém uložení jílu se mění poměry zastoupení jílových a jiných minerálů (zejména montmorillonit, illit, kaolinit, chloritové minerály, hematit, goethit, siderit atd.). Důvodem je jejich rozdílná termodynamická stabilita a procesy hydratace/dehydratace a oxidace/redukce. Bylo zjištěno, že míra a rychlost transformace a množství vzniklých forem závisí na výchozím pH, teplotě a iontové síle media.

Pro použití při následných vsádkových testech s větším množstvím nově odebraných sedimentů byla vybrána metoda chlazení. Tato metoda má nejmenší vliv na složení sedimentu a tím i na jeho sorpční vlastnosti. Je ovšem nejvíce náročná na prostor, nepřilíší praktická pro manipulaci a také není možné vzorky uchovávat po velmi dlouhou dobu, kvůli nedokonalé inhibici biologických procesů.

#### **5.1.5. Vliv dalších faktorů na výsledky vsádkového testu**

Vliv pH na průběh sorpce je známým faktem. Informace o tomto vlivu lze nalézt v literatuře, například (Pitter, 2009), (Kepák, 1985), (Roy, a další, 1991), (Křížová, 2003),



(Metwally, 2008). V této diplomové práci nebyl proveden vsádkový test při různých hodnotách pH. Bylo však vždy měřeno pH média (vodovodní vody, případně říční vody), která neprošla vsádkovým testem, pH slepého vzorku a pH všech ostatních vzorků. Nebyly zjištěny významné rozdíly, které by sledovaly očekávaný trend. Důležitým závěrem tedy je, že tato metoda nemá vliv na pH studovaného systému. V následných vsádkových testech s větším množstvím nově odebraných sedimentů bude využívána říční voda z odpovídajících lokalit. Ta bude mít různé pH, i v závislosti na době odběru, avšak důležité je, že její fyzikálně chemické vlastnosti se podle těchto závěrů nebudou během vsádkového testu výrazně měnit.

Někteří autoři přidávají při vsádkovém testu do systému další chemikálie, například pro stabilizaci roztoku radionuklidů (Krejčí, 1993) či pro celkovou stabilizaci systému (Lujanien, 2011). Standardní roztoky radionuklidů použité v této práci však jsou již mírně kyselé, proto existovala spíše obava ze snížení pH systému při vyšších dávkovaných aktivitách, která však nebyla potvrzena. V práci zaměřené na adsorpci plutonia a americia na různé typy jílu (Lujanien, 2011) byly adsorpční materiály před započítáním vsádkového testu upraveny promýváním pracovním roztokem po dobu 48 h a byl pozorován mírný nárůst pH během experimentu. V této diplomové práci byly sedimenty před započítáním vsádkového testu ponechány v kontaktu s médiem (vodovodní vodou) po dobu 24 h. Při následných pokusech budou používány vzorky chlazené, které budou již v mokřém stavu a v rovnováze s médiem. Bude dávkována voda z odpovídající lokality, u které se předpokládá stejné složení jako má voda již obsažená v sedimentu.

Zvýšení míry adsorpce při zvýšeném pH ve své práci zaměřené na sorpci kationtů  $^{60}\text{Co}^{2+}$  a  $^{137}\text{Cs}^+$  na uměle vytvořený hydratovaný oxid titaničitý dokumentuje Metwally (Metwally, 2008). Při snížení pH byla naopak pozorována inhibice adsorpce kationtů. Nejvyšší míra adsorpce kobaltu a cesia na hydratovaný oxid titaničitý byla pozorována při pH 6 – 8. V technickém dokumentu IAEA (IAEA, 2009) jsou uvedeny křivky závislosti adsorpce různých radionuklidů na pH. Nejnižší míra adsorpce je pozorována pro pH < 6 a při zvýšení pH pak prudce narůstá. Při vsádkových testech sorpce radiojódů na bentonit s různými příměsi (Křížová, 2003) byla nejvyšší míra adsorpce pozorována při pH v rozmezí 4 – 10. Ve studii zaměřené na adsorpci cesia na půdu (Bouzidia, 2010) byla zjištěna maximální míra adsorpce



při pH 10. Šindelář ve své diplomové práci (Šindelář, 2010) sledoval adsorpci a difuzi  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  a  $^{125}\text{I}$  na žule. V rámci této práce proběhly pokusy s pH 3, 7, a 9. Nejnižší míra adsorpce byla zjištěna pro roztok o pH 3. Při pH 7 a 9 byly zjištěny podobné maximální adsorbované aktivity, avšak jiný průběh adsorpční izotermy.

Hodnoty pH vodovodní vody používané v této diplomové práci se pohybovaly okolo 7,6. Hodnoty pH přírodních povrchových vod pro Vltavu a Labe se podle Pittera (Pitter, 2009) pohybují v rozmezí 5,8 až 9,3.

Adsorpce iontových nebo polárních látek je ovlivněna teplotou. Podle dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) při adsorpci kationtů hraje teplota obvykle jen malou roli, i když v některých případech může být i významná. Metwally (Metwally, 2008) zjistil pozitivní vliv vyšší teploty na adsorpci kobaltu a cesia na uměle připravený oxid titaničitý. Jiná studie (Bouzidia, 2010) však ukazuje negativní vliv vyšší teploty na míru adsorpce cesia. V této diplomové práci nebyl vliv teploty uvažován, byla pouze zaznamenávána laboratorní teplota, která byla po celou dobu v rozmezí  $23 \pm 4^\circ\text{C}$ . Standardními postupy pro vyluhovací zkoušky (ASTM International, 2010), (Český normalizační institut, 2003), (ÚNMZ, 2010) je doporučena laboratorní teplota  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ . V dokumentu EPA (Roy, a další, 1991) je doporučeno, aby se teplota v průběhu vsádkového testu pohybovala v rozmezí 6 stupňů, tzn.  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Vliv na adsorpci mají také vlastnosti adsorbentu, zejména jeho zrnitost a složení. Obecně lze říci, že čím menší zrnitostní frakce, tím vyšší je míra a také rychlost adsorpce. Čím více takovéto frakce adsorpční materiál obsahuje, tím větší má adsorpční potenciál. Tomuto problému se věnoval například (Barros, 2004), okrajově i (Křížová, 2003). V této diplomové práci bylo potvrzeno, že míra adsorpce, distribuční koeficienty i rychlostní konstanty jsou vyšší pro jemnozrnější sediment s vyšším obsahem jílu a organických látek.

Jinou metodou testování sorpčních vlastností dnových sedimentů by mohlo být například použití jádrového sedimentu, semi-terénní experiment a terénní experiment. Při použití jádrového sedimentu by byla spíše napodobována sorpce na usazený dnový sediment. Adsorpcí na jádrový sediment se zabývali například (Barros, 2004), (Kimberly, 1997). U první zmíněné studie byla sorpce pozorována pouze v horních 2 cm sedimentu. Aktivity v hlubších vrstvách byly pod hranicí detekce. Předpokládá se tedy, že při adsorpci na jádrový sediment



hraje hlavní roli frakce, která je přímo v kontaktu s médiem. V této diplomové práci byla však snaha o napodobení adsorpce na nerozpuštěné látky a jejich následnou sedimentaci. Přirozený obsah nerozpuštěných látek je však pro provedení vsádkového testu příliš nízký a navíc se mění během roku, proto bylo nutné použít sediment v suspenzi. Semi-terénní experimenty by mohly představovat například průtočné modely umělých koryt. Zde by ovšem nevýhodou zřejmě byla horší detekovatelnost nízkých koncentrací látek a také kontaminace většího množství povrchů. Nevýhodou terénních experimentů je jejich komplexita, horší interpretovatelnost dat, ale zejména by bylo problematické použití radionuklidů v otevřeném ekosystému. Terénními sorpčními experimenty doplněnými o počítačové modelování se zabývali například (Abril, 2000), (Barros, 2004), (Ciffroy, 2001).

Migrace a disperzní chování radionuklidů jsou často předmětem modelových studií. Například studie založená na počítačovém modelu migrace koloidů a radionuklidů byla provedena na experimentálním pracovišti Grimsel Site ve Švýcarsku (Kurosawa, 2006). Egyptský tým (Abril, 2000) modeloval disperzi radionuklidů v Suezském průlivu a v jezeře Bitter lake a to na základě disperze zástupné látky rhodaminu A vypuštěné do Suezského průlivu. Srovnání experimentálně získaných dat pro sorpci plutonia a americia na různé typy jílu se šesti kinetickými modely provedl tým ČVUT ve spolupráci s vědci z Vilniusu (Lujanien, 2011).

## 6. ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla vypracována za účelem nastavení podmínek vsádkových sorpčních testů pro stanovení distribučních koeficientů dnových sedimentů z řek Vltavy a Labe ve vztahu k vybraným produktům štěpení a aktivace, které by se v případě těžké havárie jaderné elektrárny Temelín mohly uvolnit do vodního prostředí. Přínos této práce tkví v hlubším poznání konkrétního systému a přispívá ke zvýšení důvěryhodnosti dat získaných budoucími sorpčními zkouškami sedimentů z řek Vltavy a Labe.

V teoretické části práce bylo pojednáno o základních principech adsorpce, adsorpčních izotermách, byl popsán princip vsádkových testů a bylo pojednáno o faktorech, které mají vliv na průběh sorpce během těchto testů. Dále byly shrnuty informace o vybraných produktech štěpení uranu a neutronové aktivace materiálů aktivní zóny jaderného reaktoru.



Praktická část práce sestávala ze čtyř dílčích a jednoho doplňkového experimentu. Tyto experimenty byly založeny na metodě vsádkových testů. Byla provedena kinetická studie, byly zjištěny rychlostní konstanty podle rovnice pseudoprvního řádu a byla stanovena doba do dosažení rovnováhy. Doba do dosažení rovnováhy byla stanovena na 6,4 h pro  $^{60}\text{Co}$  na sedimentu Vltava – Doubrava, 7,1 h pro  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava – Doubrava a 10,4 h pro  $^{60}\text{Co}$  i  $^{137}\text{Cs}$  na sedimentu Vltava - Chrást. Pro následné vsádkové testy s větším množstvím sedimentů a širším spektrem radionuklidů byla doporučena doba kontaktu 24 h. Dále bylo zjištěno, že průběh adsorpce  $^{60}\text{Co}$  a  $^{137}\text{Cs}$  na dnové sedimenty při zvyšujícím se poměru pevné a kapalné fáze odpovídá Langmuirově izotermě. Pro použití v následných vsádkových testech byl doporučen poměr fází 1:10. Jako nejvhodnější metoda uchování sedimentů bylo shledáno chlazení.

Byly vypočteny distribuční koeficienty a bylo zjištěno, že jsou závislé spíše na typu sedimentu než na sorbovaném radionuklidu. Při srovnání Langmuirovy izotermy a distribučního koeficientu vykazovala Langmuirova izoterma ve všech případech vyšší determinační koeficient. Lze tedy říci, že adsorpce radionuklidů na dané dnové sedimenty za daných podmínek odpovídá Langmuirově modelu. Nicméně determinační koeficienty obou modelů byly poměrně vysoké a Langmuirova izoterma se tvarem blížila přímce. Proto lze říci, že popis adsorpce radionuklidů na dané dnové sedimenty za daných podmínek je možný i pomocí distribučního koeficientu. Distribuční koeficient je navíc široce rozšířenou pomůckou pro srovnání adsorpčních vlastností různých materiálů a látek. Proto budou následné vsádkové testy sloužit ke stanovení distribučních koeficientů širšího spektra radionuklidů a většího množství nově odebraných sedimentů.

Na základě optimalizace podmínek vsádkových testů budou v následných pokusech nastaveny následující parametry. Budou používány PE nádoby o objemu 1 litr, do kterých bude dávkováno 750 ml vody a 75 g sedimentu (v přepočtu na sušinu), poměr fází bude tedy 1:10. Doba kontaktu bude 24 h. Nově odebrané sedimenty budou uchovávány v chladničce. Bude používána říční voda z odpovídajících lokalit. Bude dávkováno širší spektrum radionuklidů. Vzhledem k vyššímu množství pevné fáze v systému bude po centrifugaci zařazena ještě vakuová filtrace s membránovým filtrem 0,45  $\mu\text{m}$ . Bude měřena jak kapalná tak pevná fáze. Filtrát bude měřen v Marinelliho nádobách. Budou také měřeny odstředěné



sedimenty včetně zbytků na filtrech. Na základě těchto následných vsádkových testů budou stanoveny distribuční koeficienty pro širší spektrum sedimentů z toku a nádrží řek Vltavy a Labe a pro širší spektrum radionuklidů. Výsledky této práce pak budou sloužit jako podklad pro zhodnocení dopadů případné těžké havárie Jaderné elektrárny Temelín na vodní prostředí řek Vltavy a Labe a pro návrhy možných řešení těchto dopadů.



## Bibliografie

**Abril, J.M., Abdel-Aal, M.M. 2000.** Marine radioactivity studies in the Suez Canal. A modelling study on radionuclide dispersion. *Journal of Environmental Radioactivity*. 48, 2000.

**ASTM International. 2010.** C1733: Standard Test Method for Distribution Coefficients of Inorganic Species by the Batch Method. West Conshohocken, USA : ASTM International, 2010.

**Barros, H., Laissaoui, A., Abril, J.M. 2004.** Trends of radionuclide sorption by estuarine sediments. Experimental studies using <sup>133</sup>Ba as a tracer. *Science of The Total Environment*. 319, 2004.

**Beneš, P., Černík, M. 1992.** Kinetics of radionuclide interaction with suspended solids in rivers. II. Effect of concentration of the solids and temperature. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Budapest : Akadémiai Kiadó, 1992. 159.

**Borůvka, L. 2011.** přednášky - *Pedologie*. 2011.

**Bouška, a kol. 1980.** *Geochemie*. Praha : Academia, 1980.

**Bouzidia, A., Souahib, F., Hanini, S. 2010.** Sorption behavior of cesium on Ain Oussera soil under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 184.

**Ciffroy, P., Garnier, J.M., Pham M.K. 2001.** Kinetics of the Adsorption and Desorption of Radionuclides of Co, Mn, Cs, Fe, Ag and Cd in Freshwater Systems: experimental and modelling approaches. *Journal of Environmental Radioactivity*. 55, 2001.

**Český normalizační institut. 2003.** ČSN EN 12457-2: Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 2 (poměr pevné a kapalné fáze 10 l/kg). *Česká technická norma*. Praha : Český normalizační institut, 2003.

**ČEZ a.s. 2007.** Energie z Jižních Čech. Týn nad Vltavou : Informační středisko Jaderné elektrárny Temelín, ČEZ a.s., 2007.

**Hanslík, E. 1996.** *Vliv Jaderné Elektrárny Temelín na Hydrosféru*. Praha : Výzkumný Ústav Vodohospodářský T.G.M., 1996.

**Hanslík, E., Ivanovová, D., Juranová, E., Šimonek, P., Jedináková-Křížová, V. 2009.** Monitoring and assessment of radionuclide discharges from temelín Nuclear Power Plant into the Vltava River (Czech Republic). *Journal of Environmental Radioactivity*. Praha : T.G.Masaryk Water Research Institute, 2009. 100, stránky 131-138.

**Hanslík, E., Jedináková-Křížová, V., Ivanovová, D., Kalinová, E., Sedlářová, B., Šimonek, P. 2005.** Observed half-lives of <sup>3</sup>H, <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs in hydrosphere in the Vltava River basin (Bohemia). Praha : T.G.Masaryk Water Research Institute, 2005.

**Hanslík, E., Marešová, D., Juranová, E. 2014.** Natural and Artificial Radionuclides in River Bottom Sediments and Suspended Matter in the Czech Republic in the Period 2000 – 2010. *Journal of Environmental protection*. Praha : T.G.Masaryk Water Research Institute, 2014. 5, stránky 114-119.



**Horák, B. 2011.** Předběžné posouzení závažnosti radiačních důsledků těžké havárie NJZ ETE z hlediska možné kontaminace povrchových vod ETE. *Koncept*. Praha : ÚJV Řež a.s. divize ENERGOPROJEKT PRAHA, 2011.

**Horák, J. 2010.** NOVÝ JADERNÝ ZDROJ V LOKALITĚ TEMELÍN VČETNĚ VYVEDENÍ VÝKONU DO ROZVODNY KOČÍN. *DOKUMENTACE VLIVŮ ZÁMĚRU NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ*. Praha : SCES - Group s.r.o., 2010.

**IAEA. 2012.** Fukushima Daiichi Status Report. *Investigation Report*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2012.

**IAEA. 2010.** HANDBOOK OF PARAMETER VALUES FOR THE PREDICTION OF RADIONUCLIDE TRANSFER IN TERRESTRIAL AND FRESHWATER ENVIRONMENTS. *Technical report series*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2010. 472.

**IAEA. 2009.** Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. *TECDOC*. Vienna : International Atomic Energy Agency, 2009. 1616.

**Kepák, F. 1985.** *Sorpce a koloidní vlastnosti radionuklidů ve vodných roztocích*. Praha : Academia, 1985.

**Kimberly, A. Roberts, J., Kirk Cochran, Barnes, Ch. 1997.** <sup>210</sup>Pb and <sup>239, 240</sup>Pu in the Northeast Water Polynya, Greenland: particle dynamics and sediment mixing rate. *Journal of Marine Ecosystems*. 1997, 10, stránky 401-413.

**Kocourek, R. 2013.** Petrografické rozbory. *Zpráva VÚV T.G.M. v.v.i.* Praha : Arcadis geotechnika, 2013.

**Kolektiv autorů. 1990.** Radionuklidy a ionizující záření ve vodním hospodářství. Ústí nad Labem : Dům techniky ČSTVS, 1990.

**Krejčí, J. 1993.** Migrace vybraných radionuklidů v hydrosféře v okolí JETE. *Diplomová práce*. Praha : PŘF UK v Praze, Katedra organické a jaderné chemie, 1993.

**Křížová, V., Konířová, M., Konířová, R., Vinšová, H. 2003.** Stanovení vlivu Eh na sorpci radionuklidů na bentonitu. Praha : SÚRAO, 2003.

**Kurosawa, S., James, S.C., Mikazu Yui, Ibaraki, M. 2006.** Model analysis of the colloid and radionuclide retardation experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 298, 2006.

**Limousin, G., a kol. 2007.** Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*. 22, 2007.

**Lujanien, G., Beneš, P., Stamberg, K., Sciglo, T. 2011.** Kinetics of plutonium and americium sorption to natural clay. *Journal of Environmental Radioactivity*. 30, 2011.

**Majer, V. a kol. 1981.** *Základy jaderné chemie*. Bratislava : ALFA, 1981.



**Metwally, E., El-zakla, T., Ayoub, R.R. 2008.** Thermodynamics study for the sorption of <sup>134</sup>Cs and <sup>60</sup>Co radionuclides from aqueous solutions. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*. 9, 2008.

**Pitter, P. 2009.** *Hydrochemie*. Praha : VŠCHT, 2009.

**Pivokonský, M. 2011.** *přednášky Hydrochemie*. 2011.

**Roy, W.R., a další. 1991.** Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. *Technical Resource Document*. Illinois : Environmental Protection Agency, 1991.

**Rudiš, M. 1995.** Šíření znečištění z jaderných elektráren v hydrosféře. *Výzkumná zpráva za dobu řešení 1990-1995*. Praha : Výzkumný ústav vodohospodářský T.G.M., 1995.

**Šindelář, J. 2010.** Sorpce radionuklidů v pórech a mikropórech granitu. *Diplomová práce*. Praha : Univerzita Karlova v Praze, 2010.

**Švadlenková, M., Hanslík, E. 2005.** The Impact of a Czech nuclear power plant operation on the Vltava river radioactivity. *Radioprotection*. Parc d'Activité de Courtabœuf : EDP Sciences, 2005. 40.

**Ullmann, V. 2013.** Jaderná fyzika a fyzika ionizujícího záření. [Online] 2013.  
<<http://astronuklfyzika.cz/Fyzika-NuklMed.htm>>.

**ÚNMZ. 2013.** ČSN EN ISO 80000 - 10 Veličiny a jednotky -Část 10: Atomová a jaderná fyzika. *Česká technická norma*. Praha : ÚNMZ, 2013.

**ÚNMZ. 1998.** ČSN ISO 11465: Kvalita půdy - Stanovení hmotnostního podílu sušiny a hmotnostní vlhkosti půdy - Gravimetrická metoda. *Česká technická norma*. Praha : ÚNMZ, 1998.

**ÚNMZ. 2010.** ČSN P CEN ISO/TS 21268-2: Kvalita půdy - Postupy vyluhování pro následné chemické a ekotoxikologické zkoušení půd a půdních materiálů - Část 2 (poměr pevné a kapalné fáze 10 l/kg). *Předběžná česká technická norma*. Praha : ÚNMZ, 2010.

**Valkovic, Vlado. 2000.** *Radioactivity in the Environment*. Zagreb : Elsevier, 2000.

**voda.gov.cz. 1999 - 2009.** Vodohospodářský informační portál. [Online] Ministerstvo zemědělství, 1999 - 2009. [Citace: 3. 3 2014.] <http://voda.gov.cz/portal/cz/>.

**VÚV. 2009-2013.** Výzkumný Ústav Vodohospodářský T. G. M., veřejná výzkumná instituce. [Online] 2009-2013. [Citace: 21. 10 2013.] [www.vuv.cz](http://www.vuv.cz).