

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



**Sorpce radionuklidů v pórech a mikropórech granitu**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Jakub Šindelář**

Vedoucí: Doc. RNDr. Jiří Mls, CSc.

Konzultant: Doc. RNDr. Ladislav Lešetický, CSc.

Praha, září 2010

## ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá laboratorním stanovením parametrů pro adsorpční izotermy. Jako adsorbent byl zvolen granit z centrálního moldanubického plutonu z lokality Panské Dubenky, která je uvažována jako jedna z kandidátských lokalit na vybudování hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. Vsádkový adsorpční pokus byl proveden ve dvou modifikacích, které se lišily způsobem aplikace radionuklidu  $^{90}\text{Sr}$ . Z tohoto pokusu byly získány distribuční koeficienty v případě lineárního průběhu sorpce a parametry Langmuirovy izotermy v případě nelineárního průběhu. Kromě tohoto pokusu byl proveden difúzní pokus s cílem ověřit, zda může některý z radionuklidů  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  a  $^{125}\text{I}$  difúzně procházet póry a mikropóry žulové přepážky mezi dvěma roztoky s rozdílnou koncentrací. Během doby trvání pokusu nebyl žádný z radionuklidů spolehlivě detekován.

# ABSTRACT

## *Adsorption of radionuclides in granite pores and micropores*

This graduation thesis deals with laboratory determination of adsorption isotherms parameters. Granite from the central moldanubian pluton, site Panské Dubenky, Czech Republic, was chosen to the experiment. The place is one of the candidate sites to build a deep nuclear waste disposal. A batch experiment was performed in two modes, differing in the way of addition of radioactive nuclide  $^{90}\text{Sr}$ . From this experiment, distribution coefficients for a linear isotherm or parameters for Langmuir isotherm were obtained. Beside this, a through-diffusion experiment was performed. The objective of this experiment was to identify whether some of the radionuclides used ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{125}\text{I}$ ) is able to penetrate through the pores of a granite slice barrier between two solutions of different concentrations. During the period of the experiment no radionuclide was detected reliably.

## Obsah

Abstrakt.....	2
Abstract.....	3
1 Úvod.....	5
2 Současný stav poznání .....	7
2.1 Radioaktivní odpad .....	7
2.1.1 Zdroje radioaktivního odpadu.....	7
2.1.2 Rozdělení radioaktivních odpadů.....	9
2.2 Hlubinná úložiště radioaktivního odpadu.....	10
2.2.1 Technologické požadavky a struktura hlubinného úložiště (Dlouhý 2009).....	10
2.2.2 Historie podzemních úložišť.....	14
2.3 Teorie adsorpce.....	16
2.4 Adsorpční parametry z předchozích výzkumů.....	20
3 Charakteristika použitých materiálů.....	26
3.1 Charakteristika horniny .....	26
3.1.1 Geologické poměry lokality odběru vzorků.....	26
3.1.2 Hydrologické a hydrogeologické poměry lokality.....	29
3.1.3 Petrologický popis horniny (Sasínová, Domečka 2008) .....	30
3.2 Charakteristika použitých adsorbátů .....	31
3.2.1 Cesium .....	31
3.2.2 Stroncium .....	32
3.2.3 Jod.....	32
4 Metodika prací.....	34
4.1 Příprava pokusů.....	34
4.1.1 Příprava vzorků hornin.....	34
4.1.2 Metodika vsádkových pokusů (batch testů).....	38
4.1.3 Metodika doplňujícího difúzního pokusu .....	40
4.2 Metodika laboratorního měření .....	42
4.2.1 Odběr vzorků z reagenčních láhví a nádobek .....	42
4.2.2 Princip a metodika měření .....	43
4.3 Metodika vyhodnocení dat .....	45
4.3.1 Zpracování dat z adsorpčního pokusu .....	47
4.3.2 Zpracování dat z difúzního pokusu .....	48
5 Výsledky.....	49
5.1 Adsorpční pokusy .....	49
5.1.1 Pokusy s krokovým přídavkem radionuklidu (metoda A).....	49
5.1.2 Pokusy s jednorázovým přídavkem radionuklidu (metoda B) .....	51
5.1.3 Shrnutí výsledků adsorpčních pokusů.....	54
5.2 Difúzní pokusy .....	55
5.2.1 Difúzní pokusy s cesiem ve formě Cs <sup>+</sup> .....	55
5.2.2 Difúzní pokusy se stronciem ve formě Sr <sup>2+</sup> .....	56
5.2.3 Difúzní pokusy s jodem ve formě I <sup>-</sup> .....	56
5.2.4 Shrnutí výsledků difúzních pokusů.....	61
6 Diskuse .....	62
7 Závěr.....	63
Literatura.....	64

Příloha: CD s elektronickou verzí práce

## **PODĚKOVÁNÍ**

za vstřícnou pomoc a inspirativní konzultace

Doc. RNDr. Jiřímu Mlsovi, CSc., vedoucímu práce,

Doc. RNDr. Ladislavu Lešetickému, CSc., konzultantovi,

Mgr. Karlu Sosnovi, Arcadis Geotechnika a.s.

Mgr. Viktoru Goliášovi, PhD., ÚGMNZ PŘF UK,

Mgr. Václavě Havlové, ÚJV Řež,

Ing. Janu Boháčovi, CSc., UHIGUG PŘF UK,

Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, PhD., ÚGMNZ PŘF UK

Mgr. Dagmar Trpkošové, ISATECH, s. r. o.

# 1 ÚVOD

Předkládaná diplomová práce je zaměřena na laboratorní studium procesu adsorpce na fázovém rozhraní horniny a roztoku radionuklidů. Hlavním cílem práce je navrhnout, provést a vyhodnotit laboratorní pokusy ke stanovení parametrů adsorpčních izoterem pro adsorpci vybraných radionuklidů na povrchu a v mikropórech drcené granitoidní horniny a kvalitativně ověřit možnost difúze v pórech kompaktní horniny. Tematicky práce souvisí s ukládáním vysoce radioaktivního odpadu z jaderných elektráren v hlubinných úložištích. Jejím posláním je přispět k pochopení mechanismu transportu těchto látek při možném havarijním úniku z hlubinného úložiště radioaktivních odpadů do horninového prostředí. Známé metody byly podle možností modifikovány a použity v pokusech adsorpce radionuklidů na danou žulu, pro niž dosud adsorpční parametry nebyly stanoveny.

V úvodních kapitolách jsou shrnuty poznatky z odborné a encyklopedické literatury pojednávající o radioaktivních odpadech a jejich ukládání, dále je zrekapitulována teorie adsorpce a provedena rešerše literatury týkající se nových výzkumů v oblasti adsorpce radionuklidů na horninu a okrajově také difúze.

V kapitolách 3 a 4 jsou charakterizovány použité materiály, tj. především hornina a roztoky radionuklidů. Podrobně je popsána aparatura, metodika laboratorních měření a způsob zpracování a vyhodnocení. Výsledky a diskuse jsou zpracovány v kapitolách 5 a 6.

## 2 SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

Kapitoly 2.1 a 2.2 stručně informují o původu, rozdělení a nakládání s radioaktivním odpadem. Kapitoly jsou zařazeny s ohledem na zasazení práce do kontextu, ve kterém jsou dnes studovány transportní procesy v blízkosti hlubinného úložiště radioaktivního odpadu. V kapitolách 2.3 a 2.4 je zpracován současný stav poznání v oblasti adsorpce radionuklidů na horniny.

### 2.1 Radioaktivní odpad

Radioaktivním odpadem se rozumí všechny látky, které nemohou být za současného stavu poznání využity a jejichž charakter a úroveň radioaktivity jsou takové, že z hlediska radiační bezpečnosti neumožňují bezprostřední rozptýlení do životního prostředí (ČVUT 2010).

#### 2.1.1 Zdroje radioaktivního odpadu

Podle původu je možné rozdělit radioaktivní odpad do šesti skupin:

- radioaktivní odpad z přírodních zdrojů
- radioaktivní odpad z jaderných reaktorů
- radioaktivní odpad z vyřazených jaderných zbraní
- radioaktivní odpad z ukončené těžby a průmyslové výroby
- radioaktivní odpad ze zdravotnictví
- radioaktivní odpad z průmyslu a laboratoří využívajících radioanalytické metody

1. Přírodní zdroje radioaktivního záření nepředstavují ve svém přirozeném uložení v zemské kůře nebezpečí pro životní prostředí. Primárními přírodními radionuklidy jsou draslík-40, thorium-232 a uran-235 a 238. Draslík se rozpadá na stabilní argon a vápník, z thoria a uranu vzniká alfa a beta rozpadem řada dalších radioaktivních prvků (Ullmann 2010). Vyskytují se mj. v uhlí, kde je však jejich koncentrace často nižší než v okolních horninách. V případě spalování uhlí dochází k naboacení těchto radionuklidů v polétavém popelu, který je nebezpečný hlavně tím, že je

vdechován živými organismy. Ropa, zemní plyn a podzemní voda obsahují příměš radia a radonu. Radon vstupuje do pevné fáze srážením v potrubí vodovodů a produktovodů. K rozsáhlejší kontaminaci radonem dochází v průmyslových provozech zpracovávacích ropu (Zielinski, Finkelamn 1997)

2. Nejvýznamnějším zdrojem radioaktivního odpadu jsou průmyslové nebo výzkumné provozy využívající energii z jaderného štěpení. Jedná se o vlastní palivové články a o materiály uvnitř i vně reaktoru, které byly dlouhodobě vystaveny ionizujícímu záření při manipulaci s jaderným palivem. V této souvislosti se v praxi užívá pojem cyklus jaderného paliva, který může být uzavřený (v případě recyklace části použitého paliva), nebo otevřený (v případě, že vyhořelé palivo nemá další využití). Na počátku, v průběhu i na konci cyklu vznikají radioaktivní odpady.

Počátek cyklu jaderného paliva zahrnuje loužení přírodní uranové rudy, obsahující minerál uraninit ( $\text{UO}_2$ ), který je čištěn a převeden na plynný fluorid uranový  $\text{UF}_6$ . V tomto plynu je nabohacen obsah izotopu  $^{237}\text{U}$  až na 4,4% hmotnosti. Pro výrobu palivových článků se používá nabohacený oxid uranický pevného skupenství. Z počáteční fáze cyklu jaderného paliva zpravidla pocházejí odpady emitující alfa částice, nejčastěji radium a produkty jeho rozpadu (ČVUT 2010).

V průběhu cyklu vznikají převážně odpady související s uskladněním a transportem palivových článků a s řízením jaderné reakce. Jedná se převážně o řízeně kontaminované materiály s nízkou radioaktivitou.

Na konci palivového cyklu tvoří největší část odpadu vyhořelé palivo (tzv. palivové proutky), které obsahují aktinoidy emitující alfa záření ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ), neutronové zářiče (Cf) další štěpné produkty emitující beta a gama záření (World Nuclear Association 2009).

3. Dalším zdrojem radioaktivního odpadu je odpad z jaderných zbraní vyřazených z provozu. Tento druh odpadu je zde uveden pouze pro úplnost, neboť v současnosti se jeho ukládání v České republice nepředpokládá. Hlavním alfa zářičem je v tomto odpadu  $^{239}\text{Pu}$ , které je základem jaderné zbraně a zpravidla je kontaminováno izotopy  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  a  $^{238}\text{Pu}$  a izotopy polonia. Beta a gama zářiče jsou rovněž přítomné v tomto odpadu. Jedná se o tritium a izotopy americia.



4. Zvýšenou radioaktivitu může vykazovat také odpad pocházející ze starých průmyslových provozů a z ukončené těžby uranu, nebo z opuštěných armádních zařízení. V České republice jsou to především pozůstatky po těžbě uranu například ve Stráži pod Ralskem, v Dolní Rožínce, Jáchymově, Zadním Chodově a v dalších lokalitách (Department of Energy 2006).

5. Další skupina radioaktivních odpadů pochází ze zdravotnických zařízení. Tyto odpady jsou převážně beta a gama zářiče. Radionuklidy používané k diagnostickým účelům, například  $^{99}\text{Tc}$ , mají velmi krátký poločas rozpadu, a proto nevzniká problém s jejich odpady. Radionuklidy používané k terapeutickým účelům mají poločas rozpadu delší, např.  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{131}\text{I}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , v řádu dnů a týdnů,  $^{137}\text{Cs}$  přibližně 30 let (Ullmann 2010).

6. Různé typy zářičů využívá řada radiochemických laboratoří a průmyslových odvětví v analytických metodách i ve výrobě. V radiografii se využívají především gama zářiče, v geofyzikálních průzkumných metodách, např. v ropném průzkumu, také neutronové zářiče. Tyto činnosti rovněž produkují radioaktivní odpad.

### 2.1.2 Rozdělení radioaktivních odpadů

Podle intenzity záření a doby, po kterou je záření emitováno, původu odpadu a stupně požadované izolace odpadu je možné radioaktivní odpad rozdělit na nízkoaktivní, středně aktivní a vysoce aktivní odpad. Toto rozdělení není ve světě jednotné a nemá jednoznačně stanovené hranice (například jednotkami aktivity), neboť při klasifikaci odpadu je nutno vzít v úvahu také kvalitativní znaky odpadu (Rempe 2007).

- **nízkoaktivní odpady** tvoří přibližně 90% celkové hmotnosti radioaktivních odpadů. Tvoří ho např. kontaminované drtě, kovy, obaly, nářadí nebo ochranné oděvy. Tyto odpady obsahují poměrně malé množství radionuklidů a z tohoto důvodu není nutné je odstíňovat ani chladit a lze je ukládat do povrchových úložišť. Nízkoaktivní odpady bývají před uložením zpopelněny. Poločas rozpadu nízkoaktivních odpadů je okolo 30 let. Po snížení radioaktivity na úroveň srovnatelnou s pozadím se s těmito odpady nakládá jako s běžným odpadem (ČVUT 2010).

- **středně aktivní odpady** mají takový charakter, že je nelze označit za nízkoaktivní odpad, ale zároveň nevyžadují speciální zacházení jako vysoce aktivní odpady. Při manipulaci s nimi je nutné stínění, ale nevyzařují významné množství tepla. Do této kategorie odpadů patří povlaky paliva, konstrukční materiály palivových souborů, náplně kolon pro úpravu chladiv, moderátory a zařízení na úpravu vyhořelého paliva. Některé středně aktivní odpady vyžadují uložení v hlubinném úložišti, v ostatních případech je možné je uskladnit v úložišti povrchového typu (ČVUT 2010).

- **vysoce aktivní odpady** uvolňují velké množství tepla, proto vyžadují stínění i chlazení. Přes 90% tohoto odpadu tvoří vyhořelé palivové články jaderných reaktorů. Obsahují především štěpné produkty v kapalném skupenství, a z tohoto důvodu jsou převáděny do skleněné matrice procesem vitrifikace. Hlavní charakteristikou těchto odpadů je vysoká koncentrace radionuklidů s extrémně dlouhým poločasem rozpadu v řádu až stovek tisíc let. Tyto odpady jsou nejprve ukládány do nádrží s vodou, kde dochází ke chlazení vyhořelého paliva a k rozpadu radionuklidů s nejkratším poločasem rozpadu. Dále se přemísťují do povrchových meziskladů na dobu desítek let, a po snížení radioaktivity rozpadem nuklidů s krátkým poločasem rozpadu se předpokládá jejich přemístění do finálního podzemního úložiště (ČVUT 2010).

## **2.2 Hlubinná úložiště radioaktivního odpadu**

### **2.2.1 Technologické požadavky a struktura hlubinného úložiště (Dlouhý 2009)**

Hlubinné ukládání radioaktivního odpadu je založeno na multibariérovém systému. Skládá se ze dvou základních typů bariér:

- inženýrské bariéry - zahrnují všechny technologické a konstrukční prvky vkládané do horninového prostředí
- přírodní bariéra - zahrnuje hostitelskou horninu

Jednotlivé bariéry jsou navrhovány s ohledem na funkčnost úložiště jako celku. Tento přístup zaručuje, že systém nezávisí pouze na jedné bariéře a že při selhání jedné z bariér nedojde ke zhroucení celého systému. V dalším textu jsou uvedeny základní požadavky a charakteristiky jednotlivých bariér.

## *Inženýrské bariéry*

První inženýrskou bariérou je forma, v jaké se radioaktivní odpad ukládá. Za nejspolehlivější je považováno převedení odpadu do skleněné matrice procesem vitrifikace. Zásadně se tak snižuje rozpustnost a vyluhovatelnost; kinetika rozpustnosti skleněné matrice se odhaduje na milion až sto milionů let. Rozpouštění může nicméně urychlit řada procesů: radiolýza, chemické složení vody, příměs plyných nebo těžkých komponent v matrici.

Vnitřní bariérou obklopující radioaktivní odpady jsou korozivzdorné kontejnery. Jsou vyráběny z mědi, hliníku, oceli, titanu nebo ze slitin. Životnost těchto kontejnerů zásadně závisí na chemickém prostředí v úložišti. To lze významně ovlivnit výběrem vhodného geologického prostředí nebo vhodnou volbou ostatních inženýrských bariér. V principu se uvažuje o třech typech materiálů k výrobě kontejnerů: polyetylenu, kovu nebo betonu.

Prostor mezi kontejnery se po jejich finálním umístění v hlubinném úložišti vyplňuje tlumícím materiálem. Tento materiál mechanicky podporuje kontejner a omezuje průtok podzemních vod úložištěm. Za tímto účelem se používá jíl nejčastěji bentonitového typu, jehož hlavním přínosem je bobtnavost na styku s vodou. Tím se uzavírají dutiny a zásadně se omezuje hydraulická vodivost. Výhodou bentonitu je skutečnost, že má ve srovnání s ostatními materiály (např. beton, cement) nejstálější reologické vlastnosti – významně se nedeformuje při vystavení uvažovanému tlaku po dobu tisíců let. Riziko pro tuto bariéru představuje nadměrné teplo produkované vysoce aktivními odpady. Úložiště vytvořené v solných formacích využívají sůl i jako tlumicí materiál.

Další specifickou formou bariéry jsou těsnicí zátky, kterými jsou úložné prostory oddělovány od přístupových chodeb. K utěsnění se používají především jílové směsi s vysokým obsahem montmorillonitu. V některých návrzích je místo jílu uvažováno těsnění na bázi organických látek (Dlouhý 2009).

Hloubení úložiště způsobuje změnu v napětí v horninovém masivu, kvůli které může docházet k deformacím. Část změněného napětí by měla být přenesena na konstrukční vrstvy úložiště. Zároveň se vyhloubením úložiště zvyšuje propustnost horninového masivu. Konstrukční vrstvy zajišťují prostorovou stálost úložiště a

omezení propustnosti horniny. Ke konstrukčním vrstvám patří například ostění a další typy zajištění výrubu (ČVUT 2010). Důležitým parametrem ovlivňujícím technickou kvalitu úložiště je doba, po kterou je geologické prostředí vystaveno styku se vzdušným kyslíkem, během které dochází ke specifickému druhu zvětrávání. Ačkoliv je tento proces brán při navrhování úložišť v úvahu, nebyl dosud řádně prozkoumán (Falck, Nilsson 2009).

### *Přírodní bariéra*

Horninový masiv, který je nejmocnější bariérou hlubinného úložištěm radioaktivního odpadu, musí splňovat řadu požadavků. Důraz je kladen především na stabilitu v geologickém čase, neporušenost, minimální proudění podzemní vody, a vhodné fyzikální a chemické parametry minerálů. Vliv na případný transport radionuklidu mají především sorpční vlastnosti horniny, difúze, srážení. V puklinách se může transport kontaminantů výrazně urychlit. Malé pukliny naproti tomu usnadňují difúzi do mikropórů horniny, jejímž efektem je rozptyl, retardace a snížení koncentrace kontaminantů. Z toho důvodu je lokalizace úložiště volena s ohledem na hydraulické vlastnosti hornin, aby se při případném úniku mohly radionuklidy přeměnit na přijatelně nízkou aktivitu.

Způsob inženýrsko-geologického hodnocení hostitelských hornin je popsán v práci Frankovské, Durmekové a Slaninky (2008) na příkladu průzkumů na Slovensku. Hornina byla charakterizována na základě objemové hmotnosti, pórovitosti, nasákavosti, pevnosti v bodovém zatížení a v prostém tlaku. U některých vzorků se rozdíly v pevnosti výrazněji projeví až při zkouškách odrazové pevnosti (Schmidtovo kladivo) a pevnosti v příčném tahu.

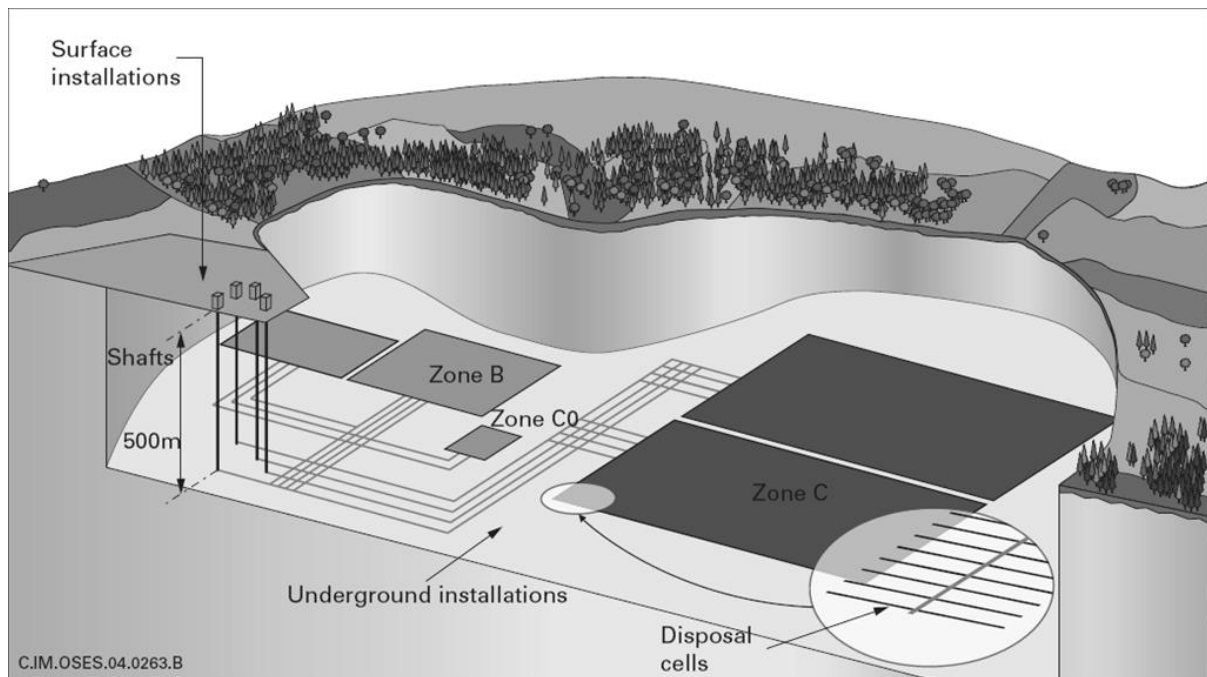
Při projektování úložiště je nutno počítat také s vlivem klimatických změn (např. zalednění) a s nimi na možnost změny hydraulických poměrů v hostitelské hornině (Falck, Nilsson 2009).

Aby se nezměnily vlastnosti geologické bariéry během průzkumu a poté ani vlastní ražbou hlubinného úložiště, je možné použít jen omezený počet průzkumných metod. Přímou v místě úložiště je možné provádět jen nedestruktivní metody průzkumu, jako jsou geofyzikální a radiogeologické metody. Destruktivní metody průzkumu je možné aplikovat jen v dostatečné vzdálenosti od zkoumané lokality

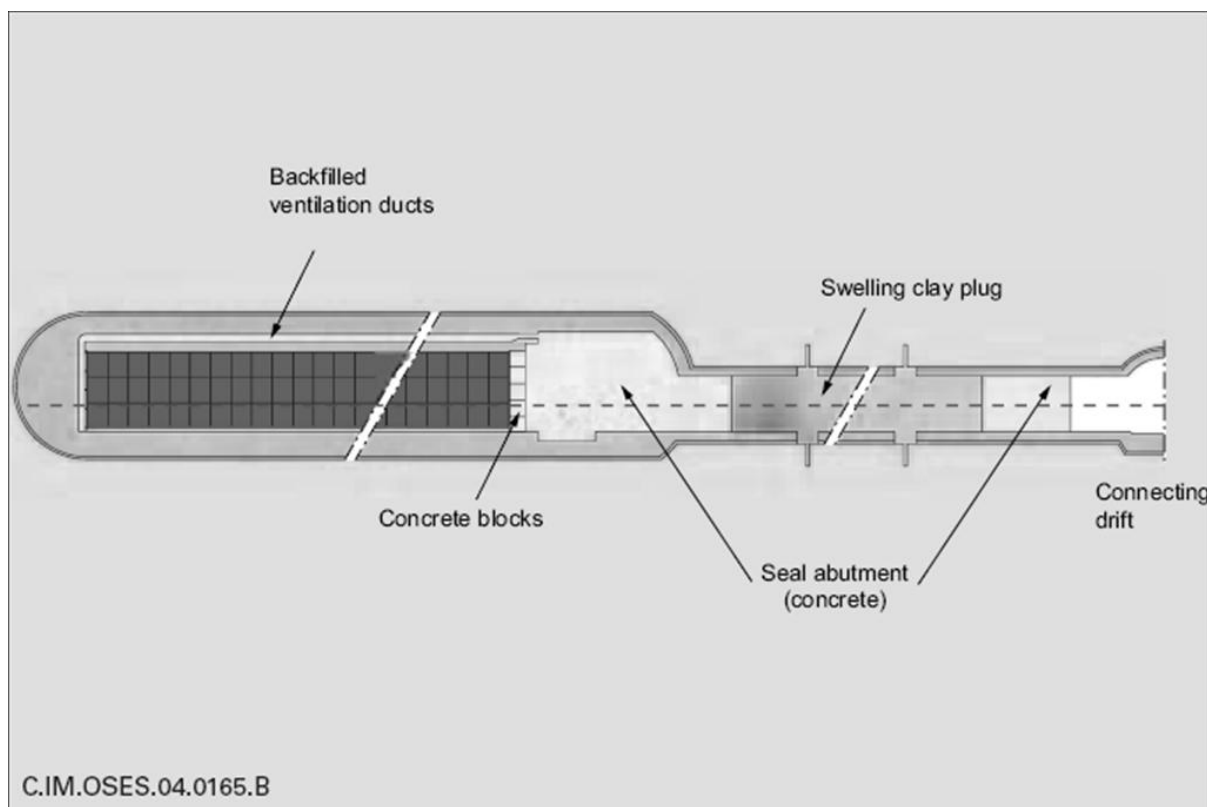
nebo jen do určité hloubky tak, aby nebyly porušeny vrstvy, v kterých se předpokládá vybudování úložiště (ČVUT 2010).

Zjednodušené schéma úložiště radioaktivních odpadů je na obr. 2.1 a detail úložného prostoru je na obr. 2.2.

Obr. 2.1: Schéma podzemního úložiště radioaktivního odpadu (ANDRA 2005). "Zone B" v tomto příkladu označuje místo ukládání středně aktivních odpadů, "Zone C" označuje úložiště vysoce aktivních odpadů.



Obr. 2.2.: Příklad konstrukce úložného prostoru (disposal cell, ANDRA 2005):



## 2.2.2 Historie podzemních úložišť

*zpracováno podle Rempea 2007*

Podzemní úložiště radioaktivního odpadu se využívají od konce 50. let 20. století. Jako první úložiště na světě byly zprovozněny prostory vytěženého vápencového lomu Alkazar poblíž Hostími u Berouna. Dvě úložné komory se nacházejí 30 m pod povrchem a celková dnes zaplněná kapacita činí 400 m<sup>3</sup>. Toto úložiště sloužilo k ukládání středně aktivního a nízkoaktivního odpadu a v provozu bylo v letech 1959 - 1965. V roce 1997 bylo toto úložiště definitivně zabezpečeno a uzavřeno.

V bývalém Sovětském svazu jsou na třech místech (Krasnojarsk-26, Tomsk a Dimitrovgrad) od roku 1963 likvidovány radioaktivní roztoky jsou injektáží do napjatých akviferů. Zpravidla byly k těmto účelům zvoleny pískovcové vrstvy uložené 300 - 1400 m pod povrchem. Pro izolaci radioaktivních látek jsou považovány za dostatečné fyzikální a chemické reakce probíhající v akviferu. Celkový objem injektovaných roztoků se odhaduje na 50 milionů m<sup>3</sup> (Rybal'chenko 1998). Pozdější

průzkumy této lokality (včetně průzkumů vedených západními institucemi) potvrdily, že vzhledem k rozměrům akviferu dochází k dostatečnému ředění radioaktivních vod až na úroveň vod pitných (Compton 2000).

Další úložiště na území České republiky k ukládání tzv. institucionálních odpadů se nachází od r. 1964 v bývalém vápencovém lomu a podzemní továrně Richard u Litoměřic. Jsou zde ukládány nízkoaktivní odpady ze zdravotnických zařízení, kontaminované oděvy, odpady z výzkumu a další. Kapacita úložiště může být navýšena až na 6000 m<sup>3</sup> a jeho provoz se předpokládá do roku 2070 (Laciok 1996). Vytěžené uranové doly Bratrství v blízkosti Jáchymova poskytly prostor pro vybudování podzemního úložiště v metamorfovaných horninách krušnohorského krystalinika. Celková kapacita úložiště je 1000 m<sup>3</sup>. V provozu je toto úložiště od roku 1974.

Od roku 1967 je v provozu stále neoficiální úložiště v bývalých solných dolech v Asse v severním Německu. Celková kapacita úložiště je 40000 m<sup>3</sup> a uzavření úložiště se předpokládá do roku 2013 (Brewitz, Rotfuchs 2007). Další úložiště v solných souvrstvích se nacházejí v bývalých dolech v Morslebenu rovněž v Německu; v Carlsbadu v Novém Mexiku je vybudováno úložiště o kapacitě 175000 m<sup>3</sup> v hloubce 650 m pod povrchem.

Konečné úložiště radioaktivního odpadu bylo vybudováno ve švédském Forsmarku a v provozu je od roku 1988. Slouží k ukládání nízkoaktivního a středně aktivního odpadu a nachází se v metamorfovaných horninách 50 m pod hladinou Baltského moře.

Mezi speciální projekty lze zařadit plánované úložiště radioaktivního odpadu na východě Francie v oblasti Bar-le-Duc v argilitických jílovcích o mocnosti 130 m a rovněž úložiště v Yucca Mountain v Nevadě, které je plánováno ve vulkanických tufech (MacFarlane 2003).

## 2.3 Teorie adsorpce

*převzato a upraveno podle Brdičky (1952) a Pittera (2009)*

Následující kapitoly se zaměřují na témata související s procesem adsorpce radionuklidů na horninách.

Proces adsorpce úzce souvisí s fyzikálně-chemickými poměry na rozhraní fází. Největší význam mají důsledky adsorpce na rozhraní plynné a pevné, popř. kapalné a pevné fáze. V této práci bude věnována pozornost adsorpci částí kapaliny povrch hornin a minerálů. V přírodních podmínkách má adsorpce velký vliv na následující procesy (Pitter 2009):

tvorbu chemického složení podzemních i povrchových vod,  
distribuci prvků mezi kapalnou a pevnou fází,  
kumulaci látek v živých organismech,  
agregaci a transport suspendovaných látek ve vodě,  
chemická reaktivita povrchů pevných fází.

Jednu z definic adsorpce uvádí Brdička (1952), který na rozhraní dvou fází uvažuje tenkou mezifázovou vrstvu molekulárních rozměrů, jejíž složení neodpovídá ani jedné z přítomných fází. Obohacuje-li se mezifázová vrstva jakoukoliv látkou vzhledem ke koncentraci této látky uvnitř fáze účinkem mezipovrchových sil, nazývá se takovéto hromadění látky na styku dvou fází adsorpcí.

Adsorpce se na fázovém rozhraní projevuje tím více, čím je větší specifický povrch pevné fáze. Látka, která je adsorbována, se nazývá adsorbát, a v této práci půjde vždy o látku rozpuštěnou v kapalně fázi. Látka, na jejímž povrchu adsorpce probíhá, se nazývá adsorbent. Adsorbentem je zpravidla pevná fáze, v případě této práce povrch horniny. V literatuře jsou rozlišovány tři typy adsorpce: fyzikální adsorpce, chemická adsorpce a elektrostatická adsorpce. Při fyzikální adsorpci jsou částice přitahovány k povrchu silami podobnými přitažlivým silám van der Waalsovým. V tomto případě je adsorpční vazba poměrně slabá a adsorpce není specifická. Na povrchu adsorbentu se může tvořit až několik vrstev adsorbovaných částic, díky čemuž je při tomto druhu adsorpce dosaženo relativně velké sorpční kapacity.



Je-li podstatou adsorpce chemická vazba založená na sdílení elektronového páru, je takováto adsorpce označována za chemisorpci. Pevnost vazby je větší než v předchozím případě a chemisorpce probíhá specificky. Na fázovém rozhraní se chemisorpcí může vytvořit jen jedna vrstva adsorbované látky.

Při elektrostatické adsorpci se jako vazebné síly uplatňují síly coulombovské.

Dalším kritériem, kterým lze rozlišit různé typy adsorpce, je druh adsorbovaných částic. Při molekulové adsorpci se adsorbuje celá molekula, při iontové adsorpci převažuje buď sorpce kationtů, nebo aniontů. Sorpce kladně nebo záporně nabitých částic závisí na náboji povrchu pevné fáze: na kladně nabitých površích se sorbují přednostně anionty, na záporně nabitých površích kationty. Stopové látky v roztoku se mohou sorbovat jako stopové koloidy, taková adsorpce se potom označuje jako koloidní. Koloidní adsorpce má z hlediska typu vazby fyzikální nebo iontový charakter.

Adsorbenty rozděluje Pitter (2009) podle polaritě nebo podle "kyselosti". Platí pravidlo, že na polární adsorbenty se lépe sorbují polární sloučeniny a na nepolární adsorbenty naopak sloučeniny nepolární. Chování adsorbentů z hlediska jejich "kyselosti" a "zásaditosti" závisí na jejich pH nulového náboje a na pH prostředí. O těchto veličinách je pojednáno v kap. 4.1.1. Je vhodné zdůraznit, že pojmy kyselost a zásaditost zde nijak nesouvisí s disociačními konstantami kyselin.

#### *Elektrická (též elektrochemická) dvojvrstva*

Při iontové adsorpci dochází k tvorbě elektrické dvojvrstvy, jejíž charakter závisí na náboji povrchu a adsorbovaného iontu. Protože se přednostně sorbuje vždy jeden druh iontu, získává povrch příslušný náboj a tvoří se vnitřní část elektrické dvojvrstvy. Kritérii přednostní sorpce iontů jsou:

- druh a velikost náboje iontu,
- poloměr hydratovaného iontu,
- zda iont je součástí krystalové mřížky adsorbentu nebo je podobný některému iontu v krystalové mřížce nebo zda tvoří s některým iontem málo rozpustnou sloučeninu,
- koncentrace iontu v roztoku.

Vnitřní část dvojvrstvy může být také součástí pevné fáze. Její náboj je vyrovnáván adsorpcí opačně nabitých iontů, které se hromadí ve vnější části elektrické dvojvrstvy. Vnější část se podle Sternovy teorie dále dělí na nepohyblivou vrstvičku, která lne k povrchu pevné fáze, a pohyblivou difúzní vrstvičku. Potenciálem rozhodujícím o průběhu elektrokinetických procesů je tzv.  $\zeta$ -potenciál, který se vyskytuje na rozhraní mezi nepohyblivou vrstvičkou a ostatní kapalinou.

### *Adsorpční izotermy*

Závislost míry adsorpce na koncentraci popisují adsorpční izotermy. Izotermy jsou stanovovány experimentálně zpravidla v laboratorních pokusech a jsou značně závislé na fyzikálně-chemických podmínkách, při nichž jsou pokusy prováděny. Jedná se zejména o závislost na teplotě, pH roztoku, iontové síle, konkrétních vlastnostech adsorbentu nebo experimentální aparatury. Podle průběhu izotermy se rozlišují tři typy izoterem:

a) lineární (také Henryho) izoterma - zpravidla charakterizuje adsorpci při nízkých koncentracích roztoku, kdy závislost adsorbovaného množství na koncentraci v roztoku je lineární. Konstantou úměrnosti je distribuční koeficient  $K_d$  v jednotkách např.  $\text{m}^3/\text{kg}$ , a lineární izoterma je popsána rovnicí

$$S = K_d \cdot c,$$

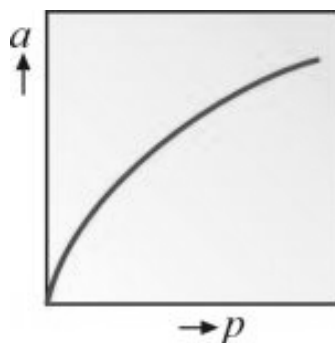
kde  $S$  je adsorbované množství např. v  $\text{mol}/\text{kg}$  ( $\text{mol}/\text{m}^2$ ) a  $c$  je koncentrace roztoku.

b) Freundlichova izoterma popisuje obvykle fyzikální adsorpci a adsorpci na heterogenních površích s různými typy sorpčních míst (Pitter 2009). Je vyjádřena vztahem

$$S = k \cdot c^m,$$

kde  $k$  a  $m$  jsou konstanty,  $m \in (0, 1)$ . Při zanedbatelném  $m$  odpovídá konstanta  $k$  distribučnímu koeficientu  $K_d$ .

Obr. 2.3: Průběh Freundlichovy adsorpční izotermy (schéma,  $a$  je adsorbované množství a  $p$  je tlak plynu nebo koncentrace roztoku, Bartovská, Šišková 2005)

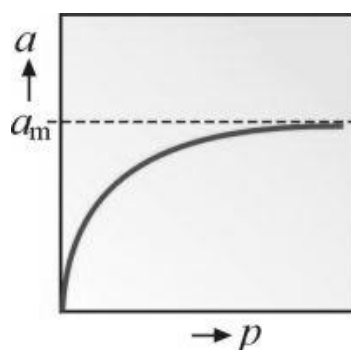


c) Langmuirova izoterma se uplatňuje při nejvyšších koncentracích sorbující se látky v roztoku a od ostatních izoterem se liší tím, že je v ní obsažena vlastnost rovnovážnosti sorpce a že udává maximální adsorbovatelné množství za daných podmínek na daný adsorbent. Langmuirova izoterma platí zpravidla pro chemickou a elektrostatickou adsorpci, kdy všechna adsorpční místa na povrchu adsorbentu jsou rovnocenná (Pitter 2009). Je dána vztahem

$$S = k_1 \cdot c / (1 + k_2 \cdot c),$$

kde  $k_1$ ,  $k_2$  jsou konstanty. Podíl  $k_1/k_2$  vyjadřuje maximální adsorbovatelné množství; při zanedbatelné hodnotě  $k_2$  v nízkých koncentracích roztoku přechází rovnice na tvar  $S = k_1 \cdot c$ , kde  $k_1$  je rovno  $K_d$ .

Obr. 2.4: Průběh Langmuirovy adsorpční izotermy (schéma,  $a$  je adsorbované množství,  $a_m$  je maximální adsorbovatelné množství,  $p$  je tlak plynu nebo koncentrace roztoku, Bartovská, Šišková 2005)



Studium sorpčních procesů je na rozdíl od chemické rovnováhy založeno na empirii. V případě adsorpce látek na geologické prostředí, v tomto případě sorpce

radionuklidů, se jedná o komplexní systém, ve kterém všechny vstupní parametry nemohou být dokonale popsány. Ve skutečnosti je zpravidla pozorován pouze retardační efekt sorpce, popř. kvantifikován distribučním koeficientem, který je platný pouze pro stejné podmínky stejné jako byly použity v experimentu (Dozol, Hagemann 1993).

## 2.4 Adsorpční parametry z předchozích výzkumů

S ohledem na budoucí značné využití podzemních úložišť radioaktivního odpadu byly v posledních 10 - 15 letech detailně studovány adsorpční i difúzní parametry hostitelských hornin. Laboratorní pokusy v těchto výzkumech lze rozdělit podle toho, v jaké podobě je hornina vystavena interakci s roztokem radionuklidů. Většinu pokusů je možné zařadit do jedné ze tří skupin:

- vsádkové pokusy (batch tests, static experiments), které jsou svým provedením nejméně náročné na speciální aparaturu. Tyto pokusy jsou prováděny s drcenými horninami o zrnitosti od jílu po hrubý písek.
- difúzní pokusy s roztokem procházejícím přes horninovou přepážku (through diffusion experiments), kolonu vyplněnou sloupcem kompaktní nebo podrcené horniny nebo celé bloky hornin s umělými i přírodními puklinami. Proudění vody je někdy v těchto pokusech regulováno vytvořením rozdílu tlaků na koncích kolony, čímž do transportních rovnic vstupuje také advekční člen.
- pokusy studující difúzi do pórů v hornině a mikropórů v minerálech (in diffusion experiments). Tyto pokusy v současné době nejsou dominantní z důvodu malé spolehlivosti hodnot získaných parametrů. V následujícím přehledu nejsou uvedeny.

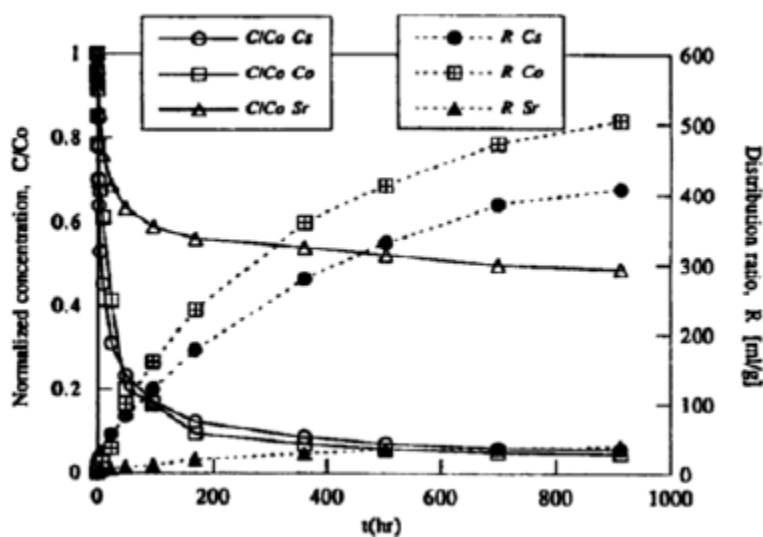
Součástí prvních dvou jmenovaných pokusů bývá často studium reverzibility adsorpce. Ta má zásadní vliv na skutečnou mobilitu adsorbovaných látek. Na reverzibilitě adsorpce závisí také to, zda se bude moci difúze projevit v roli dominantního transportního mechanismu v pórech (Park, Baik 2009). Dále jsou stručně charakterizovány významné práce studující tuto oblast. Distribuční

koeficienty uváděné v těchto pracích a shrnutí informací podává na konci kapitoly tabulka 2.1.

### Vsádkové pokusy

Pokus, který je do značné míry srovnatelný s touto prací, provedli Park a Hahn (1999) v Jižní Koreji s granitem z masivu uvažovaného pro umístění podzemního úložiště radioaktivního odpadu. Použitými radionuklidy byly  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{85}\text{Sr}$  a  $^{137}\text{Cs}$ . Kromě parametrů adsorpčních izoterm byla stanovována také účinnost desorpce, která byla prováděna postupnou chemickou extrakcí (louhování podzemní vodou,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  a katexy). Pro kobalt a cesium byly v této práci ověřeny velmi silné sorpční vlastnosti, pro stroncium středně silné. 90% stroncia se bylo schopno desorbovat již při extrakci  $\text{CaCl}_2$ , kobalt bylo možné desorbovat katexy a desorpce cesia probíhala velmi neochotně, kdy po všech krocích chemické extrakce zůstalo adsorbováno 60% cesia.

Obr. 2.5 Vsádkové pokusy Parka a Hahna (1999) - průběh adsorpce v čase



(Park, Hahn 1999)

Tachi et al. (1998) provedli srovnání distribučních koeficientů získaných ze vsádkových pokusů a z difúzních pokusů při průchodu roztoku selenu (ve formě seleničitanového aniontu) kompaktní tufitickou horninou. V této práci byla mimo jiné detailně popsána velikost a tvar pórů v hornině metodou rtuťové porozimetrie. Rozdíl

jednoho řádu ve výsledcích byl vysvětlen dvěma efekty: i) rozdílem ve specifickém povrchu drcené a kompaktní horniny, ii) vyloučením pórů velikosti do 20 nm v kompaktní hornině jako vhodných k transportu radionuklidů. V tabulce 2.1 jsou uvedeny pouze výsledky ze vsádkových pokusů.

Další prací zabývající se adsorpcí na tuf a granit a porovnáním sorpčních vlastností těchto hornin je studie Cho, Parka a Hahna (1997). V pokusech byl použit radionuklid  $^{90}\text{Sr}$ . Autoři v článku blíže nekvantifikují adsorpční parametry, pouze uvádějí porovnání průběhu adsorpce za různých fyzikálně-chemických podmínek. Výsledky porovnání lze shrnout v několika bodech:

- množství radionuklidu adsorbované na tuf je významně větší než na granit, což je dáno rozdíly v mineralogickém složení
- potvrzena závislost adsorpce stroncia na pH
- byla pozorována selektivita adsorpce různých radionuklidů; oba typy hornin adsorbovaly přednostně kobalt a cesium před stronciem

Práce Janssona, Jonssona a Mahléna (2010) byla zaměřena na studium kinetiky sorpčních procesů. Adsorpce byla popisována jako reverzibilní reakce druhého řádu. V pokusech byl použit radionuklid  $^{85}\text{Sr}$ . Autoři uvádějí, že ve všech pokusech bylo dosaženo rovnováhy během hodin.

Výsledky několika sérií pokusů adsorpce a desorpce za dynamických podmínek s vlivem advekce provedli Palágyi et al. (2009) a následně Palágyi, Štamberg a Vodičková (2009). Jednalo se o pokusy s cesiem, europiem, stronciem a jodem. Byly použity různé typy hornin ze středočeského plutonu, v detailu uvedené v tabulce 2.1. Horniny byly podrceny a dále byly provedeny adsorpční pokusy v koloně s protékajícím roztokem radionuklidu. Filtrační rychlost 0,2 cm/min byla zajištěna pomocí peristaltické pumpy. Vedle tohoto pokusu byly ještě provedeny vsádkové pokusy. Distribuční koeficienty získané v dynamických pokusech byly více než dvakrát menší než koeficienty získané ze vsádkových (statických) pokusů. Tento rozdíl autoři vysvětlují skutečností, že při dynamických pokusech nedojde k dosažení rovnováhy mezi látkou adsorbovanou na povrchu pevných částic a látkou rozpuštěnou v roztoku. Autoři rovněž upozorňují, že dynamické pokusy jsou mnohem bližší reálnému prostředí s prouděním podzemní vody, než vsádkové pokusy. Desorpce probíhala za přítomnosti  $10^{-2}$  N roztoku směsi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HNO}_3$ . Tento

pokus měl simulovat možnost průniku kyselých srážek do horninového prostředí a zkoumat jejich vliv na desorpci radionuklidů z povrchu pevné fáze a jejich mobilizaci. Bylo zjištěno, že při této koncentraci se adsorbované radionuklidy uvolňují ve velmi významném množství.

Pokusy adsorpce cesia na drcenou žulu jsou popsány v pracích Tsaie et al. (2009) a Tsinga, Li a Tenga (2009). V obou těchto pracích byly porovnány hodnoty distribučního koeficientu v závislosti na iontové síle roztoku a bylo potvrzeno, že u běžných adsorbentů s rostoucí iontovou silou klesá adsorbované množství látky. Rovněž byly provedeny desorpční pokusy v závislosti na počáteční koncentraci roztoku.

### *Difúzní pokusy*

Difúzní pokusy primárně slouží k experimentálnímu stanovení koeficientů difúze a koeficientů difúze pro porézní prostředí. Nicméně i z těchto experimentů bývá stanovován adsorpční distribuční koeficient. V práci Hölttä et al. (2008) byly transportní parametry stanovovány při řízeném průtoku puklinou. V první modifikaci se jednalo o puklinu přírodní, odebranou společně s velkoobjemovým vzorkem, v druhém případě o puklinu umělou. Distribuční koeficient byl stanoven pro kation  $^{22}\text{Na}$ , který byl v jejich práci použit jako stopovač.

V práci Parka a Hahna (2006) byly stanovovány distribuční koeficienty pro stroncium, kobalt a měď. Jejich stanovení ani fyzikálně-chemické podmínky vsádkových pokusů nicméně není podrobně popsáno.

Tabulka 2.1: Shrnutí fyzikálně-chemických podmínek a výsledků archivních adsorpčních pokusů.

Autoři	zrnitost (mm)	hornina	použité stopovače	koncentrace (mol/l)	pH	iontová síla (mol/l)	distribuční koeficient (ml/g)/příp. exponent (Freundlich)	maximální úspěšnost desropce
Park, Hahn (1999)	1.0-1.5	granit	<sup>60</sup> Co	10 <sup>-11</sup> až 10 <sup>-3</sup>	6.6	0.0008	251/0.88	96%
Park, Hahn (1999)	1.0-1.5	granit	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-11</sup> až 10 <sup>-3</sup>	6.6	0.0008	24/0.95	99%
Park, Hahn (1999)	1.0-1.5	granit	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-11</sup> až 10 <sup>-3</sup>	6.6	0.0008	168/0.755	40%
Tachi et al. (1998)	0.075-0.355	tuf	Se	10 <sup>-4</sup>	8	0.0002	23/ -	-
Tachi et al. (1998)	0.075-0.355	tuf	Se	10 <sup>-4</sup>	11	0.0005	2.5/ -	-
Holtta et al. (2008)	blok	granit	<sup>22</sup> Na	-	-	-	0.6/ -	-
Cho, Park, Hahn (1997)	0.08-0.10	granit, tuf	<sup>90</sup> Sr	10 <sup>-7</sup> až 10 <sup>-5</sup>	6	0.0015	-	-
Jansson, Jonsson, Mahlén (2010)	0.118-0.250	granit	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-6</sup>	6-7	2.10-6	-	-
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	diorit	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	I: 91/ -, II: 31/ -	95%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	gabro	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	26/ -	94%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	granit	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	6/ -	99%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	tonalit	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	12/ -	97%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	diorit	<sup>154</sup> Eu	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	I: 223/ -, II: 193/ -	99%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	gabro	<sup>154</sup> Eu	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	197/ -	99%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	granit	<sup>154</sup> Eu	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	189/ -	99%
Palágyi et al. (2009)	0.25-0.80	tonalit	<sup>154</sup> Eu	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.83	185/ -	99%
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	diorit	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	I: 27/ -, II: 19/ -	99%
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	gabro	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	12/ -	-
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	granit	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	12/ -	-
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	tonalit	<sup>85</sup> Sr	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	16/ -	-
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	diorit	<sup>125</sup> I	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	I: 0.24/ -, II: 0.14/ -	-



Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	gabro	<sup>125</sup> I	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	0.11/ -	-
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	granit	<sup>125</sup> I	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	0.11/ -	-
Palágyi, Štamberg, Vodičková (2009)	0.25-0.80	tonalit	<sup>125</sup> I	10 <sup>-6</sup>	8.5	0.008	0.15/ -	-
Park, Hahn (2006)	blok	granit	Sr	-	-	-	0.11/ -	24%
Park, Hahn (2006)	blok	granit	Co	-	-	-	3.5/ -	20%
Park, Hahn (2006)	blok	granit	Cu	-	-	-	9/ -	21%
Tsai et al. (2009)	0.18-0.25	granit	<sup>137</sup> Cs	10 <sup>-3</sup> až 10 <sup>-7</sup>	7.12	0.01 - 1	4.98/0.99	-
Tsing, Li, Teng (2009)	0.18-0.25	granit	<sup>137</sup> Cs	0.0001	7.3	0.00	4.7/ -	60%
Tsing, Li, Teng (2009)	0.18-0.25	granit	<sup>137</sup> Cs	0.0001	7.3	0.35	0.5/ -	35%
Autoři	zrnitost (mm)	hornina	použité stopovače	koncentrace (mol/l)	pH	iontová síla (mol/l)	distribuční koeficient (ml/g)/příp. exponent (Freundlich)	maximální úspěšnost desorpce

(pokračování tab. 2.1)

## 3 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

### 3.1 Charakteristika horniny

Žula použitá v adsorpčních vsádkových pokusech i v difúzních pokusech pochází z kamenolomu Panské Dubenky. V této kapitole jsou stručně popsány geologické a hydrogeologické poměry lokality odběru a dále mineralogický rozbor použité žuly. Silikátová analýza byla v archivních pracích provedena pouze pro puklinovou výplň a nikoliv pro kompaktní žulu. Z toho důvodu zde není silikátová analýza uvedena.

#### 3.1.1 Geologické poměry lokality odběru vzorků

Žula použitá v této práci byla odebrána v kamenolomu v Panských Dubenkách, které se nacházejí v centrální části Javořické vrchoviny cca 15 km severozápadně od Telče. Těžba zde do roku 1974 probíhala nekoordinovaně pouze pro místní účely, poté byla přerušena a od roku 1993 je oficiálně realizována jako těžba nevyhrazeného nerostu. V lokalitě se nacházejí dva lomy, označované jako horní a spodní, přičemž současná těžba probíhá pouze ve větším horním lomu.

Lokalita Panské Dubenky se nachází v prostoru budovaném granitoidním tělesem centrálního moldanubického plutonu. Jedná se o masiv hlubinných magmatických hornin, který pronikl v závěru variského orogenního cyklu do komplexu rul a dalších metamorfovaných hornin. Chlupáč (2002) rozděluje plutonické horniny moldanubika podle stáří intruze. V rámci tohoto členění náleží granit z lokality Panské Dubenky k mladšímu typu postorogenních hornin, které byly datovány do svrchního karbonu a do svého okolí vnikají diskordantně s ostrým omezením. Popisovaná žula je označována jako eisgarnský typ, který je v rámci detailnějšího členění označován jako typ lásenický. Hloubku intruze těchto mladších vyvřelin odhadují Dudek, Frolíková a Nekovařík (1992) na 10 km.

Lokalita Panské Dubenky se nachází nedaleko lineárního ohraničení plutonu, kde cca 1 km severně od lokality se nachází hranice granitoidů centrálního plutonu s jeho rulovým pláštěm. V přiložené geologické mapě jsou v okolí lokality

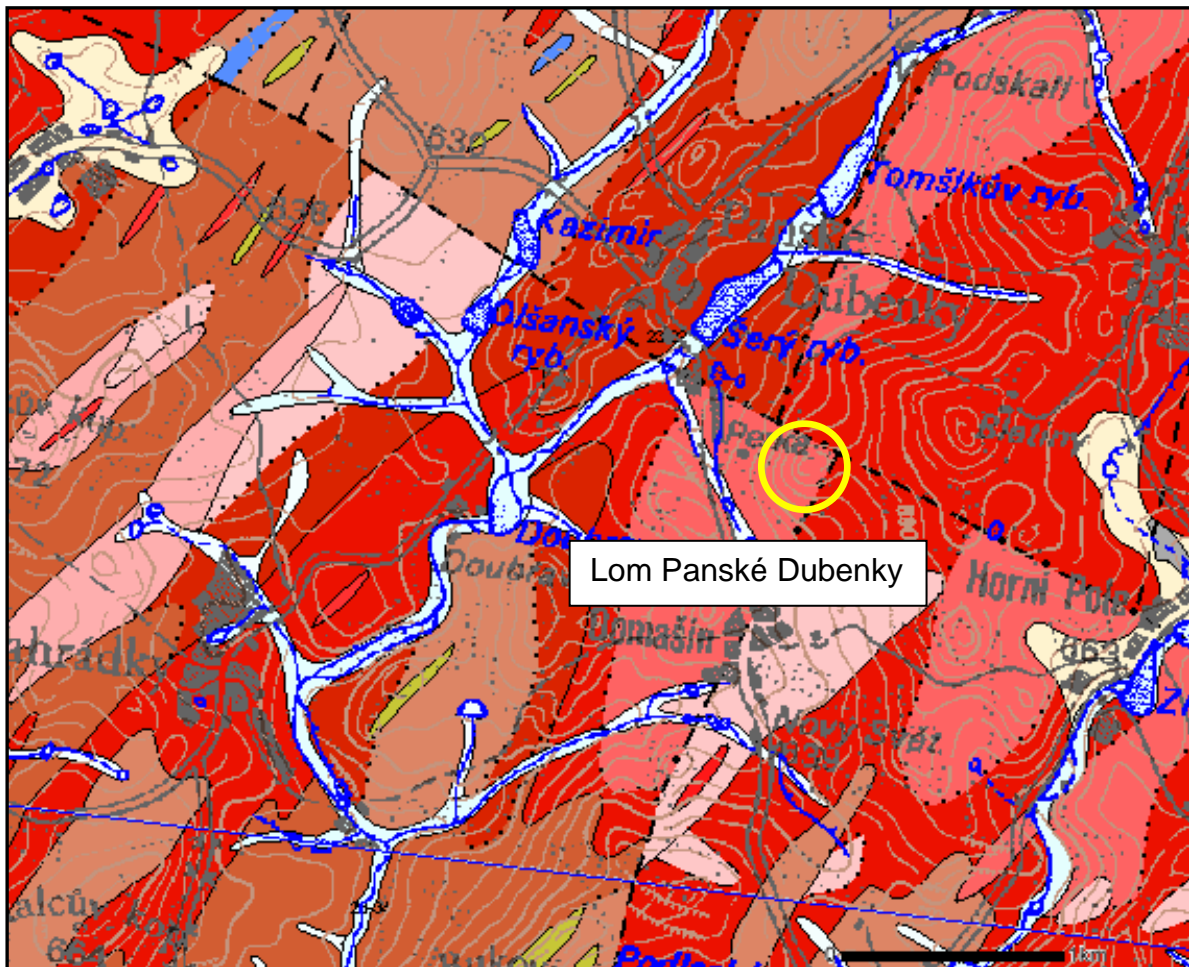
pravděpodobné hranice typů granitoidů. Tyto hranice nicméně nemají tektonickou podstatu a jedná se jen o zóny v masivním granitoidním plutonu.

V rámci geologického průzkumu Černého (1998) bylo zdokumentováno celkem 6 vrtů, z toho jeden vrt byl jádrový, o maximální hloubce 35 m. Z průzkumu lokality a starších průzkumných prací vyplývá, že monotónní charakter dvojslídneho středně zrnitého granitu bílé až šedé barvy se s hloubkou podstatně nemění; pouze do hloubky 8 m dosahují vlivy zvětrávání. Projevují se nažloutlým zbarvením horniny, slabou limonitizací, zakalením žilců. Hlouběji jsou tyto projevy patrné pouze poblíž ploch diskontinuit. Vlivy hydrotermální alterace nebyly při tomto průzkumu pozorovány makroskopicky ani při následném petrografickém rozboru. Plutonické těleso má v těchto místech značný hloubkový dosah, konečná hloubka však nebyla ověřena.

### *Tektonika*

V lokalitě ani v jejím okolí se nenachází žádná významná tektonická linie, jsou patrné pouze projevy přípovrchového rozpuštění. Tyto tektonické poruchy jsou pouze lokálního významu a ve většině případů jsou bez výplně. Tektonické jíly a mylonity byly zastiženy v nepatrné míře.

Obr. 3.1: Přehledná geologická mapa okolí lokality Panské Dubenky s vyznačením polohy lomu (ČGS 2010):



Legenda (ČGS 2010):

**kenozoikum**

**kvartér**

*holocén*

- 6 nivní sediment (fluviální nečlenené + sedimenty vodních nádrží)
- 7 smíšený sediment (deluviofluviální)
- 9 slatina, rašelina, hnilokal (organická)
- 13 kamenitý až hlinito-kamenitý sediment (deluviální) (složení pestré)

**ČESKÝ MASIV - KRYSTALINIKUM A PREVARISKÉ PALEOZOIKUM**

**paleozoikum**

- 1527 křemen
- karbon**
- 1532 granitový porfyr
- 1536 leukokráttní žilné granity (složení muskovit (+-biotit))

1545	granit (složení biotit obvykle více než muskovit)
1546	granit (složení biotit více než muskovit)
1547	granit (složení biotit více než muskovit)
1550	granit (složení biotit více než muskovit)
<b>paleozoikum až proterozoikum</b>	
1258	erlan
1268	kvarcit,pararula (složení muskovit,muskovit biotit,biotit)
1284	ortorula (složení biotit)
1301	migmatit (složení cordierit biotit)
1308	migmatit (složení biotit, sillimanit biotit, +- cordierit)
1325	pararula až migmatit (složení biotit, sillimanit biotit, + - cordierit, muskovit)
1342	pararula (složení biotit, sillimanit biotit,+- cordierit, muskovit, granát)

### 3.1.2 Hydrologické a hydrogeologické poměry lokality

Popisovaná lokalita leží na východním okraji hydrogeologického rajónu 6510 Krystalinikum v povodí Lužnice. Ve zmíněném akviferu je volná hladina podzemní vody a jeho transmisivita je nízká ( $<1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Chemický typ vod je Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> a celková mineralizace je hodnocena rovněž jako nízká ( $<0.3 \text{ g/l}$ , VÚV 2010). Místní erozní bázi je niva menšího potoka, který je levostranným přítokem Hamerského potoka a protéká mezi Panskými Dubenkami a osadou Perka napříč silnicí ze Studené. V nivě potoka se nacházejí dva rybníky.

Charakter akviferu odpovídá podle Černého (1998) vlastnostem zastižených hornin: je puklinového typu, přičemž z větší části se jedná o pukliny sevřené a z toho důvodu je cirkulace vod velmi omezená. Zdroje podzemních vod plně závisí na množství srážek. Roční úhrn srážek v širším okolí uvádí Jareš (1996) přibližně 350 - 400 mm.

Těžební plošiny obou lomů jsou po celý rok suché. V lomových stěnách se nenacházejí žádné výrony podzemních vod. Z posudku Jareše (1996) mimo jiné vyplývá, že lokalita Panské Dubenky se nachází mimo regionální preferenční cesty proudění podzemní vody.

### 3.1.3 Petrologický popis horniny (Sasínová, Domečka 2008)

Hornina byla odebrána v rámci průzkumu realizovaného v lokalitě za účelem posouzení vlivu inženýrských bariér na vzdálené interakce v prostředí hlubinného úložiště (Michálková 2008).

*Středně zrnitý dvojslídný granit* - Petrografický vzorek (č. 48/05/22 „bílá žula“)

Masivní hornina šedobílé barvy, černě kropenatá, na puklinové ploše vzorku s nesouvislým povlakem oxidu Fe. Makroskopicky jsou patrná zrna kouřově šedého křemene, bílých živců; některé lišty plagioklasu dosahují velikosti až 5 x 15 mm. Z tmavých součástí pozorujeme slídy a jejich mikroagregáty (shluky biotitu, resp. biotitu + muskovitu). Povrch vzorku je zdrsňelý, nerovný. Nepozorujeme žádné puklinové struktury ani jiné poruchy.

Struktura: hypidiomorfne zrnitá (všesměrně zrnitá);

Minerální složení: křemen, draselný živec, plagioklas; biotit, muskovit;

Akcesorie: zirkon, sericit, oxidy Fe.

Horninu tvoří křemen-živcová hmota se silikáty (slídové minerály). Křemen (1 – 2 mm) je místy slabě rozpuštěn a intrakystalově deformován. Draselný živec velikosti do 2,5 mm je alotriomorfne, ojediněle hypidiomorfne omezený. Místy je patrné albitové odmišení. Často prorůstá s křemenem, méně s plagioklasem. Plagioklas má převážně hypidiomorfne omezení. Místy je sericitizován, zejména ve vnitřních částech krystalů. Sericitizace nepřevyšuje 5 % celkové plagioklasové hmoty. Usměrnění některých z plagioklasových lišt není patrné. Biotit a muskovit (0,5 – 1 mm) jsou rovnoměrně rozptýleny a chaoticky orientovány. Biotit mírně nad muskovitem převládá. Šupinky slíd jsou izolované i spjaté v mikroagregáty. U biotitu pozorujeme běžně štěpnost dle (001). Akcesorické zirkony jsou vyvětralé, hojně jsou pleochroické dvůrky v biotitu. Oxid Fe nerovnoměrně pigmentuje světlé součástky horniny, ojediněle proniká do štěpných ploch slídy, někdy v intragranulární spáry či mikrotrhlínky křemene. V obou řezech kolmých na sebe (směry vedení řezu pro výbrusy) bylo uložení jednotlivých součástí obdobné. Nebyly pozorovány žádné závislosti v usměrnění.

## 3.2 Charakteristika použitých adsorbátů

Prvky pro adsorpční a difúzní pokusy byly zvoleny s ohledem na jejich výskyt ve vyhořelém palivu z jaderných elektráren. To se týká cesia a stroncia. Jod byl navržen k pokusům z důvodu formy svého výskytu v jodidovém aniontu a pro krátký poločas rozpadu nuklidu  $^{125}\text{I}$ .

### 3.2.1 Cesium

Cesium ve vodách doprovází sodík, draslík a rubidium, v povrchových vodách se však běžně jeho koncentrace nestanovuje. Jeho soli jsou málo toxické, z toho důvodu není jeho obsah limitován požadavky na jakost pitné vody. V mořské vodě se cesium vyskytuje v koncentraci přibližně  $0,5 \mu\text{g/l}$ .

Radioaktivní nuklid  $^{137}\text{Cs}$  se do vod může dostat z atmosféry nebo splachem z kontaminovaných půd. V České republice se může vyskytovat např. v říčních sedimentech nebo v sedimentech stojatých vod. V plaveninách dosahovala v roce 2003 jeho aktivita průměrné hodnoty  $41,3 \text{ Bq/kg}$ .

Jedinou formou výskytu cesia ve vodách je jednomocný kation  $\text{Cs}^+$  (Pitter 2009).

Základní charakteristika radionuklidu  $^{137}\text{Cs}$  je uvedena v tab. 3.1:

Tab. 3.1 (Browne, Tuli, Katakura 2007)

Authors: E. BROWNE, J. K. TULI Citation: Nuclear Data Sheets 108,2173 (2007)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent $J\pi$	Parent $T_{1/2}$	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus
$^{137}_{55}\text{Cs}$	0.0	7/2+	30.08 y 9	$\beta^-$ : 100 %	1175.6317	$^{137}_{56}\text{Ba}$

### 3.2.2 Stroncium

Stroncium je v přírodě součástí minerálů stroncianitu ( $\text{SrCO}_3$ ) a celestinu ( $\text{SrSO}_4$ ). Rozpustnost minerálů stroncia je omezená, přičemž rozpustnější z této dvojice je celestin. Kromě toho je stroncium v nepatrné koncentraci součástí půdy a povrchové i podzemní vody, jeho koncentrace se však běžně nestanovuje. Ve vodách se může vyskytovat jako strontnatý kation nebo jako iontové páry se sírany nebo uhličitany. Stroncium není toxické, s výjimkou radionuklidu  $^{90}\text{Sr}$ , v této práci používaného. V pitné vodě se vyskytují tisíce Bq/l  $^{90}\text{Sr}$  (Pitter 2009).

V případě cesia-137 i stroncia-90 se jedná o nebezpečné radioaktivní látky především z důvodu jejich dlouhého poločasu rozpadu. Základní charakteristika radionuklidu  $^{90}\text{Sr}$  je uvedena v tab. 3.2:

Tab. 3.2 (Browne, Tuli, Katakura 2007)

Author: E. BROWNE Citation: Nuclear Data Sheets 82, 379 (1997)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J $\pi$	Parent T $_{1/2}$	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus
$^{90}_{38}\text{Sr}$	0	0+	28.79 y 6	$\beta^-$ : 100 %	546.014	$^{90}_{39}\text{Y}$

### 3.2.3 Jod

Jod se ve vodách může vyskytovat přirozeně zejména v přímořských oblastech. Dalším zdrojem jeho přítomnosti ve vodách mohou být odpadní vody z chemického a farmaceutického průmyslu, zdravotnictví nebo výluhy ze strusek vysokých pecí.

Nejčastější formou výskytu je jodidový anion, výjimečně se mohou vyskytovat jodičnany, elementární jod nebo kyselina jodná. Jod může také tvořit při vysokých koncentracích mědi, stříbra a rtuti s těmito kovy iontové páry.

Koncentrace jodu v přírodních vodách nepřekračuje 5  $\mu\text{g/l}$ , v mořské vodě dosahuje až 60  $\mu\text{g/l}$  (Pitter 2009). Radioaktivní nuklid  $^{125}\text{I}$  nepředstavuje takové ohrožení na



zdraví, jako tomu je u cesia a stroncia. Tab. 3.3 uvádí základní charakteristiku tohoto nuklidu.

Tab. 3.3 (Browne, Tuli, Katakura 2007)

Author: J. KATAKURA Citation: Nuclear Data Sheets 86, 955 (1999)

Parent Nucleus	Parent E(level)	Parent J $\pi$	Parent T <sub>1/2</sub>	Decay Mode	GS-GS Q-value (keV)	Daughter Nucleus
$^{125}_{53}\text{I}$	0.0	5/2+	59.400 d 10	$\epsilon$ : 100 %	185.776	$^{125}_{52}\text{Te}$

## 4 METODIKA PRACÍ

Metodika adsorpčních vsádkových pokusů (batch testů) byla převzata z prací Parka a Hahna (1999), Cho, Parka a Hahna (1997) a zčásti byla přizpůsobena laboratorním podmínkám a možnostem. Vsádkové pokusy jsou zpravidla navrhovány pro stanovení adsorpčních izoterm u jíílů nebo sedimentů, které obsahují směs zrnitostních frakcí od hrubého písku až po nejjemnější jííl. Podstata pokusu nicméně nebrání měření adsorbovaného množství radionuklidů na zrnitostní frakci hrubozrného písku (0,8 až 1.6 mm).

V této kapitole je popsána metodika stanovení adsorpčních parametrů pro žulu z lokality Panské Dubenky. Výsledky byly získány ze vsádkových pokusů, ve kterých byla drcená žula (frakce 0,8 až 1.6 mm) vystavena kontaktu s roztoky radionuklidů. Jako druhý doplňující pokus byla provedena kvalitativní zkouška difúzního pokusu (tzv. through-diffusion experiment), ve kterém byl roztok radionuklidu oddělen od čisté vody žulovou přepážkou. Smyslem tohoto pokusu bylo odhadnout roli difúze při výskytu radioaktivních kontaminantů v málo propustném prostředí a ověřit, zda je možné podobnou laboratorní aparaturu navrhnout pro stanovení difúzních parametrů při použití daných látek.

Dále tato kapitola uvádí metodiku laboratorních měření a zpracování naměřených dat.

Veškeré laboratorní práce, které se týkaly manipulace, dávkování, odběru a měření roztoků radionuklidů, probíhaly v laboratoři Katedry organické a jaderné chemie Přírodovědecké fakulty UK, která disponuje povolením k nakládání se zdroji ionizujícího záření (ev. č. 102377).

### 4.1 Příprava pokusů

#### 4.1.1 Příprava vzorků hornin

Před započítím pokusů byly provedeny některé standardní úkony, jež zajišťují věrohodnost a reprodukovatelnost výsledků hlavního pokusu. Jsou také součástí

jednoznačného popisu fyzikálně-chemických podmínek pokusu a charakteristiky použité horniny.

Laboratorní práce před započítím vlastního vsádkového pokusu zahrnovaly:

- úpravu rozměrů a čištění horniny,
- drcení horniny,
- separaci požadované zrnitostní frakce,
- čištění zrnitostní frakce od jemných částic a sušení,
- stanovení pH nulového náboje ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ).

### *Úprava rozměrů a čištění horniny*

Žula k pokusům byla získána z předchozích terénních průzkumných prací společnosti Arcadis Geotechnika v lokalitě Panské Dubenky. Ze středu vrtného jádra byly v laboratořích této firmy vyříznuty hranoly o rozměrech 12x6x6 cm. Z nich bylo nutné mechanicky očistit a omýt zbytky horniny usazené při řezání, aby s ohledem na jejich jemnozrný charakter nedošlo k ovlivnění adsorpčních pokusů.

### *Drcení horniny*

Další přípravné práce byly prováděny v laboratořích Přírodovědecké fakulty UK (laboratoře geologických ústavů, geochemická laboratoř a laboratoř mechaniky zemin). Postup drcení horniny zahrnoval ruční drcení kladivem, a následně drcení na hrubém a na jemném automatickém drtiči. Z tohoto přístroje byl získán materiál o velikosti zrna menší než přibližně 5 mm.

### *Separace požadované zrnitostní frakce*

Požadovaná zrnitostní frakce (hrubý písek 0,8 až 1.6 mm) byla oddělena za pomoci sít. Z celkové hmotnosti 400 g podrcené horniny měla odpovídající velikost zrn přibližně polovina hmotnosti.

### *Čištění podrcené horniny od jemných částic*

I po oddělení frakce na sítích zůstaly na pískových zrnech zachyceny jemnější částice s velkým specifickým povrchem. Tyto částice bylo nutné oddělit, aby nedošlo ke zkreslení adsorpčních pokusů, neboť proces adsorpce je značně závislý na

velikosti specifického povrchu. Čištění od jemných částic bylo provedeno nejprve promytím vodou a poté v ultrazvukovém přístroji Badelin Sonorex RK 31. Pomocí tohoto přístroje byly odstraněny i jemné částice přichycené na zrnech písku. Podle standardního postupu stanoveného výrobcem byl písek umístěn v kádince s etanolem, která byla ponořena ve vodní lázni.

#### *Stanovení pH nulového náboje ( $pH_{pzc}$ )*

Náboj na povrchu minerálu je v bodě nulového náboje (point of zero charge), pokud hustota náboje povrchu vyjádřená v  $C/m^2$  je rovna nule (McNaught, Wilkinson 1997). Představy o  $pH_{pzc}$  vycházejí ze skutečnosti, že povrch minerálů je místem přerušené krystalové mřížky. Převažuje zde záporný náboj, který pochází (v případě silikátů) z nevyužitých vazebných elektronů atomů kyslíku. Na tato vazebná místa se mohou při kontaktu minerálu s roztokem sorbovat rozpuštěné látky včetně vodíkových iontů.  $pH_{pzc}$  je potom hodnota pH roztoku, při kterém je hustota náboje na povrchu minerálu rovna nule. Tato hodnota je jednou z důležitých charakteristik, která definuje sorpční schopnosti minerálu. Při hodnotě pH nižší, než je  $pH_{pzc}$ , je povrch nabitý kladně a má větší schopnost adsorbovat anionty. Při hodnotě pH vyšší, než je  $pH_{pzc}$ , je povrch nabitý záporně a převažuje adsorpce kationtů.

Druhý efekt, který ovlivňuje hodnotu pH nulového náboje a adsorpci, je míra odpuzování vodíkových iontů od povrchu minerálů. Ta je způsobena iontovým potenciálem kationtů minerálů (iontový potenciál je roven podílu iontového poloměru a náboje kationtu). Kationty s nízkým iontovým potenciálem ( $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) mají menší schopnost odpuzovat vodíkové ionty, což se v neutrálním roztoku projeví tak, že jejich povrchový náboj je kladný. Naopak kationty s vysokým iontovým potenciálem ( $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ) mají větší schopnost odpuzovat vodíkové ionty a v neutrálním roztoku je jejich povrchový náboj záporný. Kladný resp. záporný náboj zvyšuje schopnost adsorpce aniontů resp. kationtů na povrchu minerálu. (Railsback 2006).

Je nutno vzít v úvahu, že většina metod stanovení pH nulového náboje byla vyvinuta pro strukturně homogenní látky (minerály) nebo skupiny jílových minerálů. V tomto případě je řešena hodnota nulového náboje pro směs různých minerálů, proto výsledek je průměrnou hodnotou značně závislou na zastoupení jednotlivých minerálů ve vzorku. Stanovení  $pH_{pzc}$  bylo provedeno metodou měření pH

rovnovážného rozdělení  $H^+$  a  $OH^-$  podle Tewari a Campbella (1976). Tato metoda byla mnohokrát upravena a v novější literatuře je označována jako ponorná metoda (immersion technique). Obecně je tato metoda považována za nepříliš přesnou ( $pH_{pzc}$  lze podle této metody stanovit zpravidla s přesností na jednotky pH), nicméně její výsledky jsou porovnatelné s ostatními metodami, jež jsou různými modifikacemi vyhodnocení neutralizačních titračních křivek za přítomnosti pevné fáze, jak uvádí např. Fiol a Villaescusa (2009).

Ponorná metoda vychází z teorie nulového bodu náboje povrchu a předpokladu, že jedinými ionty v roztoku, které ovlivňují hodnotu povrchového náboje, jsou vodíkové a hydroxidové ionty. Podle náboje povrchu dochází k adsorpci a desorpci jednoho nebo obou z těchto iontů, přičemž existuje taková hodnota pH, při které koncentrace  $M-OH_2^+$  a  $M-O^-$ , kde M značí atom kovu, jsou stejné (Pitter 2009). Zároveň jejich adsorpce a desorpce probíhá stejnou rychlostí. Tato hodnota pH se nazývá nulový bod náboje.

Vlastní stanovení  $pH_{pzc}$  odpovídalo metodice autorek Fiol a Villaescusa (2009): Do šesti reagenčních láhví byl k 10 g drcené žuly o zrnitosti 0,8 - 1,6 mm přidán 0,03 M roztok  $KNO_3$  k zajištění konstantní iontové síly. Dále bylo v láhvích nastaveno různé počáteční pH o hodnotách 3, 4, 5, 6 a 7. Vzhledem k zrnitosti sorbentu nebylo účelné roztoky třepat po celých 24 hodin trvání pokusu, aby nedošlo k obroušení písku a vzniku menší zrnitostní frakce. Během pokusu byly láhve pětkrát intenzivně ručně protřepány. Po uplynutí jednoho dne se předpokládalo, že došlo k ustavení rovnováhy adsorbovaného množství iontů na povrchu zrn písku. V láhvích bylo změřeno pH. V láhvi, ve které došlo k nejmenší změně pH během pokusu, došlo také k nejmenší adsorpci vodíkových a hydroxidových iontů.

Z uvedených předpokladů vyplývá, že pokud pH roztoku odpovídá  $pH_{pzc}$ , pak nedojde ke změně pH v roztoku. V souladu s tím je hodnota  $pH_{pzc}$  stanovena jako pH v láhvi, v níž došlo k nejmenší změně pH. Výsledná hodnota byla tímto postupem stanovena přibližně  $pH_{pzc} = 6$ .

### *Další přípravné práce*

Pro doplňující difúzní pokus byla hornina nařezána na destičky o rozměrech přibližně 60 x 60 mm, tloušťky 6 a 10 mm.

Iontová síla roztoků nebyla navyšována přidáním dalších látek; byla dána pouze množstvím rozpuštěné kyseliny chlorovodíkové, popř. hydroxidu draselného. Dalšími rozpuštěnými látkami byly pouze roztoky radionuklidů: CsCl v roztoku cesia,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  v pokusu se stronciem, a NaI v případě jodu. Koncentrace látek v těchto roztocích je v rámci řádu maximálně rovna koncentraci iontů  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  v neutrálním roztoku, proto lze říci, že iontová síla je dána pouze množstvím rozpuštěných kyselin a hydroxidů a v porovnání s přírodními podzemními vodami je velmi nízká.

Všechny pokusy byly provedeny při stálé teplotě  $21^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ .

#### **4.1.2 Metodika vsádkových pokusů (batch testů)**

Z důvodu ustavení rovnováhy mezi horninou a vodou o daném pH byly vzorky horniny ponechány před aplikací radionuklidu v kontaktu s destilovanou vodou o daném počátečním pH po dobu 3 týdnů.

Pro vsádkové pokusy byly navrženy dvě různé metody přidání roztoku radionuklidu. Při pokusech, ve kterých byla použita metoda A, probíhaly v polyethylenových reagenčních láhvích o objemu 250 ml, pro metodu B byly zvoleny láhve ze stejného materiálu o objemu 20 ml. Aby obě metody byly srovnatelné, v obou byl použit stejný poměr vody, sorbentu (drcené horniny) a koncentrace roztoku radionuklidu. Obě metody také zahrnovaly stejné série počátečního pH. Údaje o přesném množství látek v reagenčních láhvích jsou uvedeny v tab. 4.1.

Rozdíl mezi oběma metodami spočíval v aplikaci radionuklidu. Při použití metody A byla v láhvích s daným množstvím horniny, vody a počátečním pH (hodnoty 3, 7 a 9), postupně ve čtyřech krocích zvyšována koncentrace radionuklidu. Tímto způsobem byly započaty pokusy se s jednomocným kationtem cesia-137 a dvoumocným kationtem stroncia-90, každý pokus byl duplikován. Praktický význam této metody byl takový, že k většímu množství pokusů bylo zapotřebí méně materiálu (nádob, sorbentu, vody i radionuklidů). Tyto vzorky byly třepány rotační třepačkou s frekvencí 1000 otáček za minutu. Po několika dnech bylo z důvodu obrušování písku a tvorby jemnozrnné frakce od třepání upuštěno a byly zavedeny nové pokusy ve třech láhvích pro stroncium-90. Jednalo se rovněž o pokusy s

počátečním pH = 3, 7 a 9, při kterých koncentrace radionuklidu byla zvyšována ve 4 krocích (podle metody A). Dále byly zpracovávány jen údaje z těchto nových pokusů.

V případě metody B bylo do každé reagenční láhve se sorbentem a vodou o daném pH jednorázově přidáno zvolené množství radionuklidu bez dalších zásahů. Pro stanovení adsorpční izotermy byly pro každou hodnotu pH použity 4 různé počáteční koncentrace radionuklidů v samostatných láhvích. Pokusy byly provedeny při třech počátečních hodnotách pH (pH = 3, 7 a 9), celkem bylo tedy realizováno 12 pokusů. Navíc byly zavedeny 2 pokusy bez horniny pro stanovení sorpční schopnosti materiálu láhve. Také při metodě B byl použit roztok pouze jednoho radionuklidu, stroncia-90. O vhodnosti obou metod je pojednáno v kapitole 6 Diskuse.

Tab. 4.1: Seznam vsádkových pokusů

označení láhve	počáteční pH	hmotnost horniny (g)	objem vody (ml)	iontová síla (mol/l)	metoda přidání radionuklidu	prvek a jeho počáteční koncentrace (mmol/l)*
2Sr31	3	10	200	$10^{-3}$	A	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$ ; $1,0 \cdot 10^{-5}$ ; $1,5 \cdot 10^{-5}$ ; $1,4 \cdot 10^{-4**}$ )
2Sr71	7	10	200	$10^{-7}$	A	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$ ; $1,0 \cdot 10^{-5}$ ; $1,5 \cdot 10^{-5}$ ; $1,4 \cdot 10^{-4**}$ )
2Sr91	9	10	200	$10^{-5}$	A	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$ ; $1,0 \cdot 10^{-5}$ ; $1,5 \cdot 10^{-5}$ ; $1,4 \cdot 10^{-4**}$ )
10/3	3	0.5	10	$10^{-3}$	B	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$
10/7	7	0.5	10	$10^{-7}$	B	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$
10/9	9	0.5	10	$10^{-5}$	B	Sr; $6 \cdot 10^{-6}$
17.5/3	3	0.5	10	$10^{-3}$	B	Sr; $1,0 \cdot 10^{-5}$
17.5/7	7	0.5	10	$10^{-7}$	B	Sr; $1,0 \cdot 10^{-5}$
17.5/9	9	0.5	10	$10^{-5}$	B	Sr; $1,0 \cdot 10^{-5}$
17.5/7•	7	0	10	$10^{-7}$	B	Sr; $1,0 \cdot 10^{-5}$
25/3	3	0.5	10	$10^{-3}$	B	Sr; $1,5 \cdot 10^{-5}$
25/7	7	0.5	10	$10^{-7}$	B	Sr; $1,5 \cdot 10^{-5}$
25/9	9	0.5	10	$10^{-5}$	B	Sr; $1,5 \cdot 10^{-5}$
225/3	3	0.5	10	$10^{-3}$	B	Sr; $1,4 \cdot 10^{-4}$
225/7	7	0.5	10	$10^{-7}$	B	Sr; $1,4 \cdot 10^{-4}$
225/9	9	0.5	10	$10^{-5}$	B	Sr; $1,4 \cdot 10^{-4}$
225/7•	7	0	10	$10^{-7}$	B	Sr; $1,4 \cdot 10^{-4}$

\* ) celková koncentrace prvku (součet množství radionuklidu a neaktivního nosiče),

\*\* ) koncentrace krokově 4x zvýšena na uvedené hodnoty

### 4.1.3 Metodika doplňujícího difúzního pokusu

Smyslem doplňujícího difúzního pokusu bylo ověřit, zda je možné pro dané radionuklidy a danou horninu vyhodnotit transport kontaminantu difúzí v mikropórech kompaktní žulové destičky. K tomu byla vyrobena aparatura znázorněná na obr. 4.1. Skládá se ze skleněné nádoby tvaru hranolu o rozměrech přibližně 11 x 6 x 8 cm (délka, šířka, výška). Nádobka je shora otevřená a uprostřed větší stěny je rozdělená svislou žulovou přepážkou. Šířka přepážky je shodná s šířkou skleněné nádoby, tloušťka je 6, resp. 10 mm. Výška přepážky je přibližně o 1 cm menší než výška nádoby. Přepážka je přilepena ke sklu takto: spodní a boční stěny jsou vlepeny přímo do nádoby, na horní stěnu žulové přepážky navazuje přepážka skleněná o výšce asi 1 cm. Tato přídatná přepážka byla do aparatury umístěna z toho důvodu, aby bylo možné udržovat hladinu vody v nádobce nad úrovní výšky žulové přepážky. Tím byla přesně definována plocha přepážky, která byla na obou stranách v kontaktu s roztoky. Všechny spoje byly slepeny světlým akvaristickým silikonem. Jako kryt nádoby bylo použito samostatné odnímatelné sklo.

Obr. 4.1: Aparatura pro doplňující difúzní pokus (foto B. Honesová)



Celkem bylo pro difúzní pokus vyrobeno 6 nádobek. Do tří z nich byla vlepena žulová destička tloušťky 6 mm, do zbývajících tří destička tloušťky 10 mm. Každá nádobka byla naplněna destilovanou vodou tak, aby žulová přepážka byla celá ponořena pod hladinou vody. Zároveň byly hladiny na obou stranách přepážky vyrovnány ve stejné úrovni, aby vlivem rozdílu tlaku nedocházelo k proudění roztoku radionuklidu nebo vody advekcí.

K pokusům byly použity roztoky tří radionuklidů: jednomocného kationtu cesia-137, dvoumocného kationtu stroncia-90 a jednomocného aniontu jodu-125. Ve



stanovených koncentracích byl vždy jeden radionuklid přidán do jedné části nádoby, v druhé části nádoby zůstala čistá voda. Pro každý radionuklid byla určena 1 nádoba s přepážkou tloušťky 6 mm a 1 nádoba s přepážkou tloušťky 10 mm. Roztoky jsou značeny ve tvaru Cs6, Cs6v, Sr10, atd. Dvojice např. Cs6 a Cs6v nebo Sr10 a Sr10v jsou vždy dvojice roztoků, které byly umístěny v jedné nádobce, a mezi nimi se nacházela žulová přepážka. Složení roztoků v nádobkách shrnuje tab. č. 4.2.

Tab 4.2: Počáteční složení roztoků doplňujícího difúzního pokusu

Nádobka	Tloušťka		Iontová síla (mol/l)	Objem roztoku (ml)	Počáteční pH	Prvek a jeho počáteční koncentrace (mmol/l)*
	žulové přepážky (mm)	Označení roztoku				
1	6	Cs6	$10^{-4}$	207.5	4	Cs; $3,9 \cdot 10^{-5}$
		Cs6v	$10^{-4}$	205.8	4	Cs; 0
2	10	Cs10	$10^{-4}$	209.2	4	Cs; $3,9 \cdot 10^{-5}$
		Cs10v	$10^{-4}$	205.0	4	Cs; 0
3	6	Sr6	$10^{-4}$	208.7	4	Sr; $10^{-6}$ až $3,6 \cdot 10^{-5}$
		Sr6v	$10^{-4}$	200.2	4	Sr; 0
4	10	Sr10	$10^{-4}$	205.0	4	Sr; $10^{-6}$ až $3,6 \cdot 10^{-5}$
		Sr10v	$10^{-4}$	205.0	4	Sr; 0
5	6	I6	$10^{-6}$	212.2	8	$^{125}\text{I}^{**}$ ; 276,1 kBq/ml
		I6v	$10^{-6}$	216.6	8	$^{125}\text{I}^{**}$ ; 0
6	10	I10	$10^{-6}$	201.9	8	$^{125}\text{I}^{**}$ ; 261,8 kBq/ml
		I10v	$10^{-6}$	210.5	8	$^{125}\text{I}^{**}$ ; 0

\*) celková koncentrace prvku (součet množství radionuklidu a neaktivního nosiče),  
 \*\*) objemová aktivita radionuklidu jod-125. Údaj o celkové molární koncentraci jodidu sodného nebyl výrobcem dodán.

Počáteční pH bylo pro doplňující difúzní pokus zvoleno podle náboje radionuklidu. Vychází z teorie, na základě které je adsorpce považována za proces zachycování částic jedné fáze na povrchu fáze druhé. V případě popisovaných pokusů se jedná o zachycování částic kapalně fáze (v ní rozpuštěných látek) na povrch pevné fáze. Hlavními přitažlivými silami v procesu adsorpce jsou síly elektrostatické, přičemž povrch minerálů je z větší části nabitý záporně. Je-li v roztoku zvýšena koncentrace vodíkových iontů, jsou jimi sorpční místa částečně obsazena a sorpce ostatních kationtů je omezena. Je-li v roztoku naopak zvýšena koncentrace hydroxidových iontů, množství adsorbovaných kationtů je větší. V

případě aniontů platí toto pravidlo opačně: v kyselém prostředí se anionty sorbují více, v zásaditém prostředí dochází k omezení sorpce aniontů.

Na základě těchto předpokladů bylo zvoleno počáteční pH roztoků. Cílem bylo částečně omezit adsorpci rozpuštěných radionuklidů, aby bylo možné v horizontu pěti měsíců zachytit měřitelné množství radionuklidu, který vlivem difúzního toku prošel póry žulové přepážky.

Cesium bylo přítomno ve formě  $\text{Cs}^+$ , a z tohoto důvodu bylo podle uvedených předpokladů nastaveno počáteční pH roztoků na obou stranách žulové přepážky na hodnotu 4. Stejně pH bylo zvoleno i pro pokusy se stronciem přítomným ve formě  $\text{Sr}^{2+}$ . Pro jod, vyskytující se ve formě jodidu, bylo zvoleno  $\text{pH} = 8$ .

V průběhu difúzního pokusu byly vzorky z některých nádobek odebírány častěji než z jiných, nebo byly odebírány různé objemy vzorků. Z toho důvodu bylo nutné několikrát doplnit vodu do nádobek tak, aby celá žulová přepážka byla stále pod hladinou vody a aby hladiny na obou stranách přepážky byly vyrovnány. Na ředění roztoků bylo nutné zavést opravu, která je blíže popsána v kap. 4.3.

## **4.2 Metodika laboratorního měření**

Průběh sorpčního i doplňujícího difúzního pokusu byl sledován měřením změny koncentrace rozpuštěných radionuklidů ve vzorcích roztoků. V roztocích adsorpčního pokusu a doplňujícího difúzního pokusu, do kterých byl přidán radionuklid, byla měřena časová řada úbytku koncentrace radionuklidu. V roztocích difúzního pokusu, kde byla na počátku čistá voda, byl předpokládán nárůst koncentrace radionuklidu.

### **4.2.1 Odběr vzorků z reagenčních láhví a nádobek**

Vzorky všech roztoků byly odebírány stejným postupem. Nejdříve byly roztoky promíchány pomocí automatické pipety, poté byly odebrány vzorky. Objem vzorků byl volen 1 ml, 0,5 ml nebo 0,35 ml podle předpokládané aktivity, aby nebyl

překročen horní detekční limit měřicího přístroje. Do vzorkovnice bylo ke vzorku přidáno cca 7 ml scintilačního roztoku (směs methanol-xylen).

Před samotným měřením byly vzorky ponechány 1-2 hodiny v tmavém zásobníku měřicího přístroje, aby nedošlo k ovlivnění měřených hodnot vybuzením scintilace např. ultrafialovým zářením z výbojkového osvětlení (zářivky) v místnosti.

Oproti doporučené metodice nebyly vzorky odebírány v pravidelných předem stanovených intervalech. Důvodem byl omezený přístup do laboratoře Katedry organické a jaderné chemie mimo pracovní dny.

#### 4.2.2 Princip a metodika měření

Radioaktivita vzorků byla měřena v kapalinovém scintilačním spektrometru v laboratoři Katedry organické a jaderné chemie Přírodovědecké fakulty UK. Nejprve byl proveden pokus měřit radioaktivitu pomocí intenzity Čerenkovova záření, které vzniká v okolí dráhy průchodu elektricky nabitě částice vlivem lokální polarizace atomů a molekul v okolí procházející částice. Depolarizace okolních částic je doprovázena vyzářením elektromagnetického vlnění. Toto vlnění podléhá interferenci, jejíž účinek závisí na rychlosti původní procházející částice. Pokud je rychlost procházející částice větší než fázová rychlost světla, dochází k pozitivní interferenci a emisi viditelného záření. Podle autora, který jej poprvé pozoroval, je nazváno Čerenkovovo záření. Prahová kinetická energie pro elektron procházející vodním prostředím je 0,26 MeV (Ullmann 2010). Praktickou výhodou této metody je, že odebraný vzorek radionuklidu se nemíchá se scintilačním roztokem, jde tedy o nedestruktivní metodu a po změření je možné vrátit vzorek zpět do reagenční láhve nebo nádoby. Přes tuto výhodu i dostatečnou kinetickou energii procházejících emitovaných částic záření  $\beta^-$  emitovaného atomy  $^{137}\text{Cs}$  a  $^{90}\text{Sr}$  (1,17 MeV, resp. 0,55 MeV) nebylo toto měření dostatečně spolehlivé. Důvodem byla nízká celková aktivita vzorku, kvůli které vznikala významná statistická chyba měření.

Z tohoto důvodu bylo přistoupeno k destruktivní metodě měření aktivity vzorků za pomoci kapalného scintilátoru. Výhodou této metody je vysoká účinnost a skutečnost, že lze měřit aktivitu vzorků opakovaně. Vedle toho odpadají problémy s

detekcí záření  $\beta$  při měření jinými detektory tohoto záření, okénkovými Geiger-Millerovými trubnicemi nebo plastickými scintilátory. Tyto přístroje jsou často limitovány samoabsorpcí záření ve vzorku, kdy částice  $\beta$  z vnitřních částí vzorku neproniknou, nebo absorpcí stěnou vzorkovnice.

Pro měření radioaktivity kapalinovou scintilační spektrometrií je ke vzorku přidán kapalný scintilátor. Jedná se o takovou látku, která při interakci s ionizujícím zářením emituje část energie ve formě světelného záblesku. Skládá se z rozpouštědla, jež zajistí dobrou rozpustnost scintilační látky a mísitelnost se vzorkem, a vlastního scintilátoru. Scintilátor se ke vzorku přidává v přebytku (v popisovaném měření v poměru 7:1). Účelem je, aby každá radioaktivní částice byla ze všech stran obklopena molekulami scintilátoru. Vzniklé scintilace jsou snímány fotonásobiči, které převádějí světelné záblesky na elektrické impulzy. Amplituda impulzů je úměrná intenzitě scintilace a energii detekovaného záření. Ke spektrometrickým účelům nicméně nebyl přístroj využit. Počet zaregistrovaných impulzů za jednotku času je úměrný radioaktivitě a molární koncentraci radionuklidu ve vzorku (zpracováno podle Ullmanna 2010).

Koncentrace radionuklidů v roztoku byla měřena kapalinovým scintilačním spektrometrem typu Beckman LS 6000 SE. Tento přístroj měří počet impulzů za minutu v jednotkách cpm (counts per minute). Jednotky cpm vyjadřují přibližně počet radioaktivních rozpadů v měřeném vzorku za minutu, ale nejsou mu přesně rovny. Důvodem jsou vlivy okolního záření, účinnost detektoru nebo záznam impulzů, které nepocházejí ze zkoumaného typu radioaktivní přeměny, jmenovitě Augerových elektronů jako produktu vnitřní konverze Rentgenova záření (Lešetický 2010, ústní konzultace). Přesný přepočítání cpm na Bq je možné získat měřením aktivity referenčního vzorku podobných vlastností, jaké mají zpracovávané vzorky. Pro účely této práce, ve které bylo nutné sledovat podíl aktuální aktivity ku počáteční aktivitě, popř. rozdíl aktivit, postačil orientační přepočítání. Byl proveden na základě známé aktivity prvních měřených vzorků, u kterých byla v známa radioaktivita a v rámci řádu i molární koncentrace radionuklidů.

### 4.3 Metodika vyhodnocení dat

Hodnoty aktivity naměřené v kapalinovém scintilačním spektrometru bylo nutné před vynesemím do časové řady opravit, aby data nebyla zkreslena. Jednalo se o následující přepočty. Byly prováděny v uvedeném pořadí:

- a) oprava na objem odebraného vzorku,
- b) oprava na radioaktivitu pozadí,
- c) oprava na doplnění vody,
- d) oprava na radioaktivní rozpad.

a) oprava na objem odebraného vzorku je nejdůležitější opravou, která zajišťuje, aby byla data z různých vzorků navzájem porovnatelná. Naměřená aktivita v cpm byla vydělena objemem odebraného vzorku v mililitrech. Výsledkem této opravy je objemová aktivita v cpm/ml, kterou lze převést na koncentraci dané látky v roztoku.

$$A_v = A_a / V,$$

kde  $A_v$  je objemová aktivita vzorku,  
 $A_a$  je absolutní naměřená aktivita vzorku,  
 $V$  je objem vzorku.

b) radioaktivita pozadí byla změřena na několika vzorcích čisté vody a její průměr byl odečten jako konstanta od každého měření.

c) do nádobek bylo během pokusů doplňováno určité množství vody z důvodu setrvání celé přepážky pod hladinou roztoku. Přidáním vody docházelo k ředění původní koncentrace radionuklidu. U vzorků, které byly odebrány po přidání vody, byla provedena oprava zajišťující, aby koncentrace roztoku před a po přidání vody byly navzájem porovnatelné. Tato oprava vyjadřuje, jaká by byla koncentrace radionuklidu v roztoku bez přidání vody. Zakládá se na výpočtu koncentrace výchozího roztoku podle směšovací rovnice:

$$c_1V_1 + c_2V_2 = c_3 (V_1+V_2),$$

kde  $c_1$  je koncentrace látky v nádobce před přidáním vody,  
 $V_1$  je objem roztoku v nádobce,

$c_2$  je koncentrace látky ve vodě, zde  $c_2 = 0$ ,

$V_2$  je objem přidané vody,

$c_3$  je koncentrace látky ve směsi.

Neznámou je v této rovnici  $c_1$ . Jeho hodnota udává, jakou by měl roztok v nádobce koncentraci bez přidání vody.

Opravy označené a) a b) byly zavedeny u všech odebraných vzorků. Oprava c) se týkala jen těch vzorků, před jejichž odebráním byla do roztoku doplněna voda. Oprava d) na radioaktivní rozpad byla zavedena pouze u pokusů s jodem-125. Tento radionuklid má v měřítku přibližně tříměsíčních pokusů poměrně krátký poločas rozpadu ( $T = 60,14$  dne), proto u jodu má radioaktivní rozpad výrazný vliv. Během trvání pokusů se rozpadlo přibližně 57% původně přítomných jader jodu-125. U pokusů se stronciem-90 a cesiem-137 nebyla tato oprava zavedena vzhledem k jejich dlouhému poločasu rozpadu (cca 30 let). Během pětíměsíčního pokusu se rozpadlo méně než 1% přítomných jader.

Protože aktivita jodu ve vzorcích se snižovala současně vlivem adsorpce a radioaktivního rozpadu, bylo nutno od efektu adsorpce odečíst vliv rozpadání radionuklidu. Oprava na radioaktivní rozpad byla provedena následujícím způsobem: Z rozpadové konstanty jodu, poločasu rozpadu a počáteční aktivity roztoku dodaného výrobcem byla vypočtena časová řada aktuální aktivity tohoto roztoku:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t},$$

kde  $A(t)$  je aktuální aktivita v čase  $t$ ,  $A_0$  počáteční aktivita a  $\lambda$  je rozpadová konstanta.

Bylo vypočteno, kolik procent počáteční aktivity představuje aktuální aktivita.

$$p(t) = A(t) / A_0 \cdot 100$$

Dále byly během pokusu měřeny snižující se hodnoty aktivity. Po provedení tří předchozích oprav odpovídala měřená aktivita v čase  $t$  vypočtenému počtu procent původní aktivity po čase  $t$ . Ze znalosti počtu procent a aktuální aktivity je možno vypočíst původní aktivitu, kterou by vzorek vykazoval bez vlivu radioaktivního rozpadu:

$$A_{0, \text{měř}} = A_{\text{měř}}(t) / p(t) \cdot 100,$$

kde  $A_{0, \text{měř}}$  je aktivita měřeného vzorku opravená na radioaktivní rozpad,  $A_{\text{měř}}(t)$  je měřená aktivita v čase  $t$  před opravou.

#### 4.3.1 Zpracování dat z adsorpčního pokusu

Data byla po provedení oprav vynesena do závislosti průběhu koncentrace radionuklidu v roztoku na čase, a také závislosti  $c/c_0$  na čase, kde  $c/c_0$  je poměr aktuální ku počáteční koncentraci radionuklidu v roztoku. Z dat bylo dále odečteno maximální množství radionuklidu adsorbovaného na povrch drcené horniny při daném pH a počáteční koncentraci roztoku. Celkem byly pro každé pH takto vypočteny 4 hodnoty maximálního adsorbovaného množství radionuklidu. Závislost adsorbovaného množství radionuklidů na koncentraci roztoku byla vynesena do grafů. Grafy byla proložena regresní přímkou nebo křivkou procházející počátkem a maximálně korelující s měřenými body. Proložená přímkou představuje lineární izotermu ve tvaru

$$S = K_d \cdot c,$$

kde  $S$  je nasorbované množství při dané koncentraci roztoku,

$K_d$  je konstanta úměrnosti, distribuční koeficient,

$c$  je koncentrace sorbující se látky v roztoku.

V případě grafů, kterými byla proložena křivka, se jednalo o Langmuirovu adsorpční izotermu ve tvaru:

$$S = k_1 \cdot c / (1 + k_2 \cdot c),$$

kde  $k_1$  a  $k_2$  jsou parametry Langmuirovy izotermy.

Míra adsorpce byla stanovena radiometrickým měřením, jak je uvedeno v kap. 4.2.1 a 4.2.2. Při přepočtu naměřených dat na látkové množství adsorbované látky bylo nutno vzít v úvahu, že se ve skutečnosti adsorbovaly také ionty neaktivního nuklidu, přítomné v roztoku jako tzv. nosič. Výpočet předpokládal, že sorpce aktivního a neaktivního nuklidu není selektivní a že poměr obou nuklidů je stejný v roztoku i v

adsorbované formě na povrchu minerálů. V konečném zpracování dat a v grafech je proto v hodnotě koncentrace roztoku i v hodnotě adsorbovaného množství zahrnut také neaktivní nosič, který v případě roztoku stroncia tvoří 52,8% přítomného stroncia.

#### **4.3.2 Zpracování dat z difúzního pokusu**

Na data z difúzního pokusu byly zavedeny opravy uvedené v úvodu kap. 4.3. Dále byly vytvořeny grafy závislosti relativní koncentrace radionuklidu v roztoku  $c/c_0$  na čase, na základě kterých bylo provedeno posouzení použitelnosti a efektivity difúzního pokusu. Vyhodnocení dat mělo dát odpověď na otázku, zda je možné z difúzního pokusu získat koeficient difúze jako parametr difúzního transportu látky.



## 5 VÝSLEDKY

### 5.1 Adsorpční pokusy

#### 5.1.1 Pokusy s krokovým přidavkem radionuklidu (metoda A)

Tyto pokusy probíhaly během prvních pěti měsíců roku 2010. Z důvodu ustavení rovnováhy byla hornina ponechána v kontaktu s roztokem o dané koncentraci 18 - 20 dní, po posledním zvýšení koncentrace byly vzorky kontrolně změřeny ještě po 36 dnech.

Vysvětlení symbolů použitých v textu, grafech a tabulkách:

- $R^2$  kvadrát korelačního koeficientu  
S celkové adsorbované množství radionuklidu a neaktivního nosiče (mmol/g)  
c molární koncentrace radionuklidu a neaktivního nosiče v roztoku (mmol/l)  
 $k_1, k_2$  konstanty - parametry Langmuirovy izotermy
- zápis ve tvaru 1.4E-06 odpovídá hodnotě  $1,4 \cdot 10^{-6}$

Pokles koncentrace v čase byl nejvýraznější během prvních tří dnů po aplikaci roztoku radionuklidu. V dalších 10 dnech se rychlost poklesu koncentrace zpomalovala, a cca po 15 dnech po započetí pokusu je patrný malý nárůst koncentrace radionuklidu v roztoku. Tento efekt je patrně způsoben pomalým rozpouštěním horniny při kontaktu s vodným roztokem, při kterém se část adsorbované látky dostává zpět do kapalně fáze během rozpouštění zrn písku.

Z naměřeného průběhu koncentrace radionuklidů v roztoku byly pro každé pH vypočteny adsorpční izotermy. Při pokusu s počátečním pH = 3 (pokus označený 2Sr31) bylo celkové adsorbované množství radionuklidu na podrcenou horninu nejmenší ( $4,3 \cdot 10^{-7}$  mmol/g). Daty byla proložena lineární izoterma s distribučním koeficientem  $K_d = 3,1 \cdot 10^{-3}$  l/g. Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.1 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.1.

Při pokusu s počátečním pH = 7 (označený 2Sr71) se nasorbovalo při maximální koncentraci roztoku přibližně  $1,1 \cdot 10^{-6}$  mmol/g radionuklidu. Daty byla proložena nejprve Freundlichova, poté Langmuirova izoterma, která lépe koreluje s

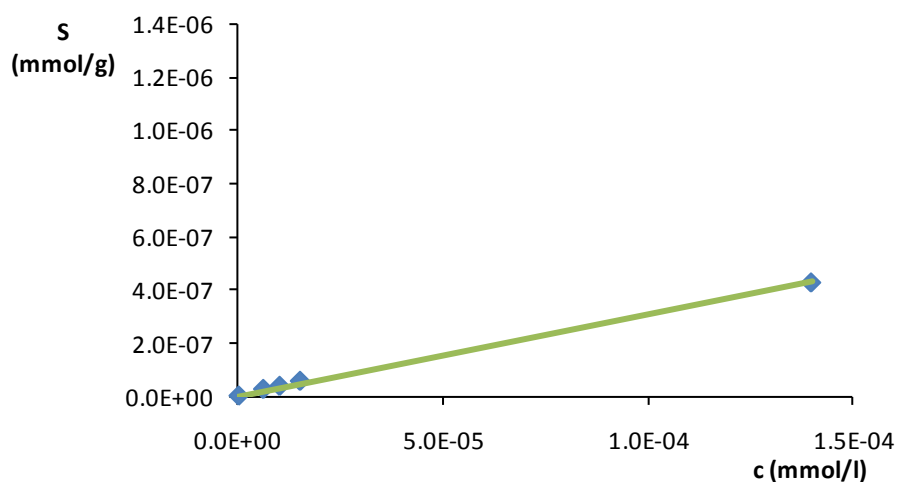
naměřenými hodnotami. Parametry Langmuirovy izotermy byly vypočteny následujícím způsobem: při zvoleném parametru  $k_1$  byla nalezena nejlépe vyhovující hodnota  $k_2$ . Pro tuto dvojici parametrů byl vypočten kvadrát vzdálenosti experimentálních bodů od proložené křivky. Následně byla zvolena nová hodnota  $k_1$ . Jako parametry Langmuirovy izotermy byla vybrána taková dvojice  $k_1$ ,  $k_2$ , pro které byl kvadrát vzdálenosti experimentálních a proložených hodnot nejmenší. Takto byly vypočteny parametry izotermy  $k_1 = 0.021$ ,  $k_2 = 11158$ . Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.2 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.1.

Při  $\text{pH} = 9$  v pokusu označeném 2Sr91 se adsorbovalo téměř stejné množství radionuklidu jako v předchozím případě, avšak proložená Langmuirova izoterma má jiný, v počátečním úseku strmější průběh. Tato skutečnost se odráží na parametrech adsorpční izotermy:  $k_1 = 0.029$ ,  $k_2 = 16528$ . Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.3 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.1.

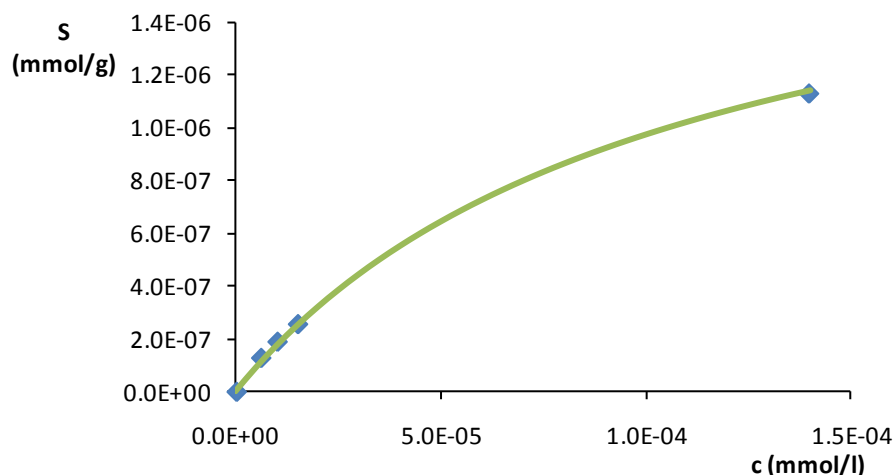
Tab 5.1: Adsorpční parametry z pokusů s krokovým přidáním radionuklidu:

<b>Lineární izoterma pro pokus 2Sr31</b>		<b>rovnice:</b> $S=0.0031c$ $R^2=0.9986$			
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	2.5E-08	3.7E-08	5.6E-08	4.3E-07
<b>Langmuirova izoterma pro pokus 2Sr71</b>		<b>rovnice:</b> $S=0.021c/(1+11158c)$			
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	1.3E-07	1.9E-07	2.6E-07	1.1E-06
<b>Langmuirova izoterma pro pokus 2Sr91</b>		<b>rovnice:</b> $S=0.029c/(1+16528c)$			
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	1.3E-07	2.1E-07	4.0E-07	1.2E-06

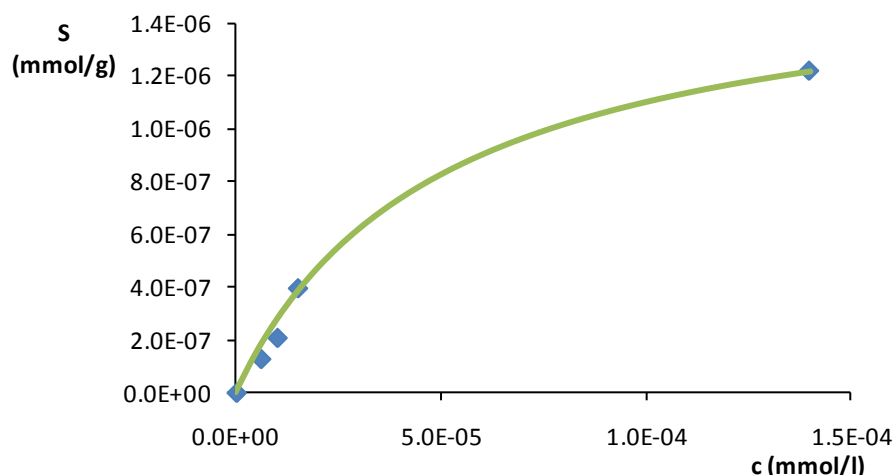
Graf 5.1: Lineární adsorpční izoterma z pokusu 2Sr31



Graf 5.2: Langmuirova adsorpční izoterma z pokusu 2Sr71



Graf 5.3: Langmuirova adsorpční izoterma z pokusu 2Sr91



### 5.1.2 Pokusy s jednorázovým přidavkem radionuklidu (metoda B)

Tyto pokusy byly provedeny během šesti dnů a po dalších 25 dnech byl z každé reagenční láhve odebrán kontrolní vzorek. Počáteční koncentrace aplikovaného radionuklidu, jak je podrobně popsáno v kap. 4 Metodika prací, byly stejné jako v případě pokusů popsaných v předchozí podkapitole. Ve shodě s pokusy provedené podle metody A, během prvních tří dnů se adsorbovalo cca 80% z celkového adsorbovaného množství. Poslední měření po 31 dnech od započetí pokusu potvrdilo zpětný nárůst koncentrace radionuklidu v roztoku vlivem rozpouštění horniny, na níž byl adsorbován kation radionuklidu. Výsledky jsou nicméně odlišné

od pokusů s krokovým přidavkem radionuklidu. Při počátečním pH = 3 byla hornina v tomto typu pokusu schopna při maximální koncentraci radionuklidu v roztoku adsorbovat  $1,84 \cdot 10^{-7}$  mmol/g. Vypočtenými daty byla proložena lineární izoterma s distribučním koeficientem  $K_d = 1,33 \cdot 10^{-3}$  l/g. Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.4 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.2.

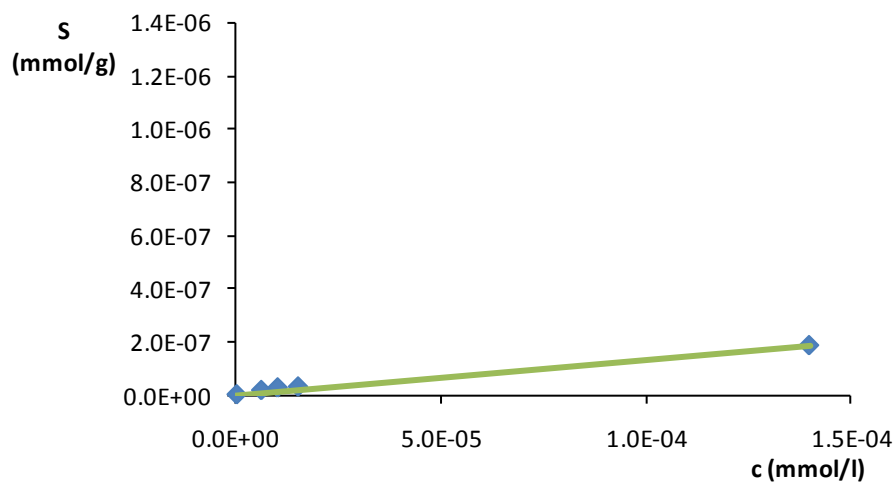
V pokusu s počátečním pH = 7 dosáhlo maximální adsorbované množství radionuklidu  $2,75 \cdot 10^{-7}$  mmol/g. Vypočteným datům nejlépe vyhovuje lineární izoterma s distribučním koeficientem  $K_d = 1,97 \cdot 10^{-3}$  l/g. Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.5 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.2.

Při pokusu s počátečním pH = 9 bylo dosaženo maximálního adsorbovaného množství radionuklidu  $2,5 \cdot 10^{-7}$  mmol/g. Vypočtenými daty byla proložena Langmuirova izoterma velmi blízká přímce. Vypočtené konstanty jsou v tomto pokusu rovny  $k_1 = 0.0026$  a  $k_2 = 3207$ . Průběh izotermy je zobrazen v grafu 5.6 a přesná data jsou uvedena v tab. 5.2.

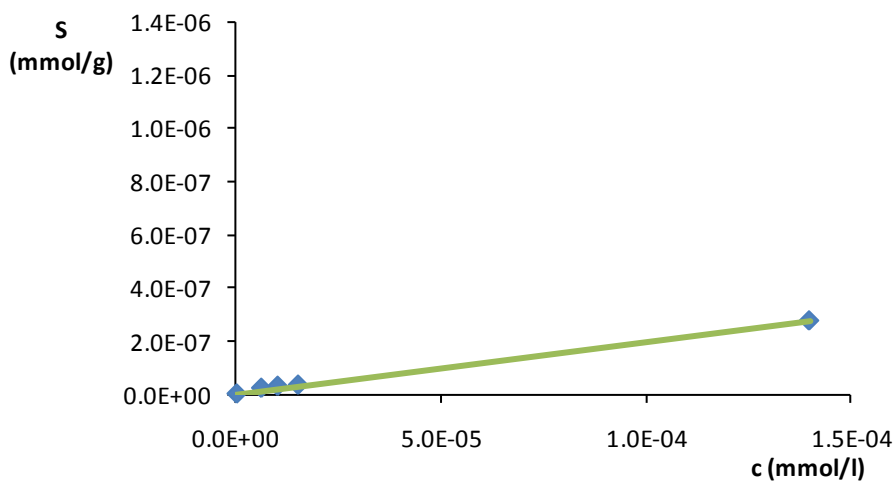
Tab. 5.2: Adsorpční parametry z pokusů s jednorázovým přidavkem radionuklidu:

<b>Lineární izoterma pro pokusy při pH = 3</b>			<b>rovnice:</b>	$S=0.00133c, R^2=0.986$	
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	1.6E-08	2.6E-08	2.9E-08	1.8E-07
<b>Lineární izoterma pro pokusy při pH = 7</b>			<b>rovnice:</b>	$S=0.00197c, R^2=0.996$	
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	2.2E-08	2.9E-08	3.3E-08	2.8E-07
<b>Langmuirova izoterma pro pH = 3</b>			<b>rovnice:</b>	$S=0.0026c/(1+3207c)$	
c (mmol/l)	0	6.0E-06	1.0E-05	1.5E-05	1.4E-04
S (mmol/g)	0	1.7E-08	2.6E-08	3.6E-08	2.5E-07

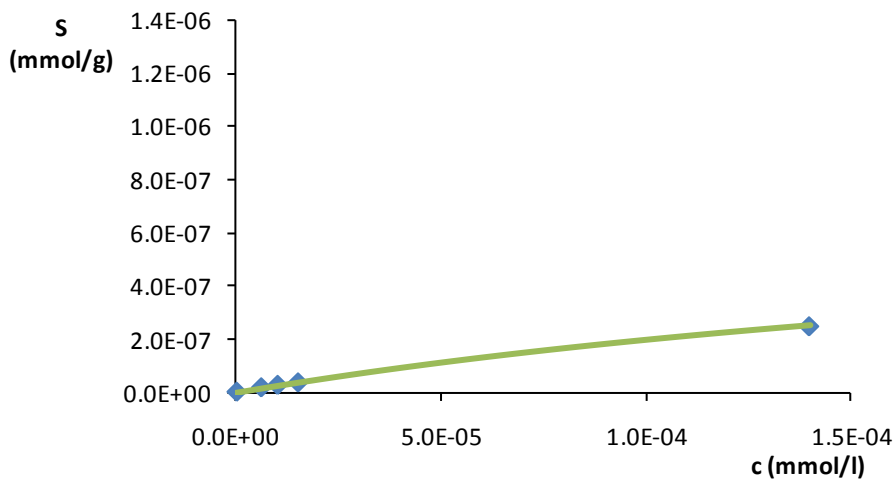
Graf 5.4: Lineární adsorpční izoterma z pokusu při pH = 3



Graf 5.5: Lineární adsorpční izoterma z pokusu při pH = 7



Graf 5.6: Langmuirova adsorpční izoterma z pokusu při pH = 9



### 5.1.3 Shrnutí výsledků adsorpčních pokusů

Výsledky adsorpčních pokusů potvrzují předpoklad, že dvojmocný strontnatý kation byl nejvíce adsorbován při vyšších hodnotách pH, přičemž adsorbované množství při  $\text{pH} = 7$  a  $\text{pH} = 9$  se významně neliší. Adsorpce byla naopak omezena při  $\text{pH} = 3$ . Uvedené skutečnosti platí pro pokusy s krokovým i jednorázovým přídavkem radionuklidu.

Porovnáme-li adsorpční parametry z obou metod přídavku radionuklidu pro stejné pH, dávají tyto pokusy rozdílné výsledky. Protože poměry použitých látek zůstaly při obou typech pokusů stejné, jsou rozdílné výsledky dány odlišností metod, nebo reakcí sorbující se látky na stěny reagenční láhve.

Odlišnost způsobu přídavku radionuklidu v principu nemá výrazný vliv na dosažení rovnováhy mezi adsorbovaným množstvím látky a její koncentrací v roztoku. Rozdíl může být v tomto případě dán různou dobou trvání pokusu, kdy při déletrvajícím pokusu s krokovým přídavkem docházelo déle k případnému rozpouštění podrcené horniny v roztoku a tím ke zmenšování počtu sorpčních míst. Potom by adsorbované množství radionuklidu bylo v těchto pokusech menší, než v pokusech s jednorázovým přídavkem. Menší adsorbované množství však bylo změřeno naopak u pokusů s jednorázovým přídavkem radionuklidu.

Tento rozdíl je patrně způsoben dvěma vlivy: relativním objemem odebíraných vzorků a sorpčními schopnostmi materiálu láhve. Přestože poměr všech použitých látek zůstal v obou pokusech zachován, lišil se poměr objemu odebraných vzorků ku objemu celého roztoku. Zatímco z roztoků s krokovým přídavkem radionuklidu, jejichž celkový objem byl přibližně 200 ml, bylo během pokusu odebráno celkem cca 4% objemu, v případě roztoků s jednorázovým přídavkem radionuklidu (o objemu 10 ml) bylo celkem odebráno cca 30% objemu roztoku. Tento postup odebírání vzorků měnil zejména na počátku pokusu výrazně poměr přítomného radionuklidu a pevné fáze, neboli absolutní množství radionuklidu, které se mohlo adsorbovat na podrcenou horninu, se vlivem odebírání v pokusu s jednorázovým přídavkem zmenšilo. Druhé pravděpodobné vysvětlení spočívá ve vlastnostech reagenčních láhví. Ačkoli byly láhve pro oba pokusy vyrobeny ze stejného materiálu, různá drsnost jejich povrchů mohla způsobit různou míru adsorpce na stěny láhví.

## 5.2 Difúzní pokusy

Údaje získané v difúzních pokusech byly pro účely této práce vyhodnoceny pouze kvalitativně. V dalším textu jsou tyto pokusy rozděleny podle druhu radionuklidu, jehož difúze a adsorpce byla sledována. Podle předpokladů se ve všech pokusech koncentrace radionuklidů snižovala v té části nádoby, do níž byl radionuklid přidán. Ve druhé části nádoby byl po určité době očekáván nárůst koncentrace radionuklidu, který ve většině případů nastal, ovšem časová řada je ke spolehlivému vyhodnocení poměrně krátká. Grafy k pokusům jsou sestrojeny jako závislost poměru aktuální ku počáteční koncentraci ( $c/c_0$ ) na čase ( $t$ ).

### 5.2.1 Difúzní pokusy s cesiem ve formě $Cs^+$

Pokles koncentrace cesia v nádobce se 6 mm přepážkou, do které bylo na počátku pokusu přidáno (roztok označený Cs6), probíhal vlivem adsorpce nejrychleji během prvních dvou dnů. Za tuto dobu poklesla koncentrace cesia na 20% původní koncentrace. Podobný pokles byl sledován v nádobce s 10 mm přepážkou (roztok označený Cs10), ovšem zde byl pokles koncentrace cesia pomalejší. Po 40 - 50 dnech od zahájení pokusů byly výsledky srovnatelné. Zbytková koncentrace cesia dosáhla přibližně 10% původní koncentrace. Na tuto radiometricky změřenou hodnotu je nutno pohlížet s vědomím, že je v rámci řádu srovnatelná s radioaktivitou pozadí.

V druhé části nádobek, kde byla na počátku pokusu čistá voda (roztoky označené Cs6v, resp. Cs10v při tloušťkách přepážek 6 mm, resp. 10 mm), byl očekáván během 4 - 8 týdnů nárůst koncentrace radionuklidu a její vyrovnání s koncentrací na druhé straně přepážky. K vyrovnání koncentrací došlo na úrovni kolem 10% původní koncentrace v roztoku s radionuklidem, ovšem radioaktivita v tomto roztoku je stejně jako v předchozím případě jen nepatrně vyšší než radioaktivita pozadí. Přesná data jsou uvedena v grafech 5.7 - 5.10 a v tab. 5.3.

### 5.2.2 Difúzní pokusy se stronciem ve formě Sr<sup>2+</sup>

V případě stroncia byly do nádobek přidány radionuklidy ve dvou krocích. Po rychlém poklesu koncentrace radionuklidu v prvních 4 dnech pokusu se jeho koncentrace ustálila na 30% její původní hodnoty v případě přepážky tloušťky 6 mm (roztok označený Sr6) a na 20% v případě přepážky tloušťky 10 mm (roztok označený Sr10). Pokus se stronciem byl nicméně pro radiometrické stanovení koncentrací výhodnější, neboť roztok stroncia měl o 3 řády vyšší radioaktivitu než roztok cesia (v roztoku stroncia byl větší poměr radionuklidu ku neaktivnímu nosiči než v roztoku cesia). Z toho je možné považovat i 20% původní koncentrace za vysoce spolehlivou hodnotu neovlivněnou radioaktivitou pozadí.

V části nádobek, kde byla na počátku pokusu čistá voda, se během celého pokusu neobjevilo významnější množství radionuklidu. V případě pokusu s přepážkou tloušťky 6 mm (roztok označený Sr6v) byla naměřena jedna hodnota dosahující 2% původní koncentrace a další dvě odlehlé hodnoty dosahující 40%, resp. 20% původní koncentrace. Jelikož v časové řadě vývoje koncentrace neexistuje rostoucí trend a naměřená data jsou celkově značně rozkolísaná, jedná se patrně o chybu během odběru vzorků nebo chybu měření. V případě pokusu s přepážkou tloušťky 10 mm (roztok označený Sr10v) se odlehlá hodnota relativní koncentrace vyskytuje pouze jednou, ostatní hodnoty nepřesahují 1% původní koncentrace. Přesná data jsou uvedena v grafech 5.11 - 5.14 a v tab. 5.3.

### 5.2.3 Difúzní pokusy s jodem ve formě I<sup>-</sup>

Tyto pokusy se od předchozích lišil formou výskytu radionuklidu. Jod je zde přítomen jako jodidový anion, který se dle teorie adsorpce chová odlišným způsobem než výše uvedené kationty. Cílem tohoto pokusu bylo co nejvíce omezit proces adsorpce jodu na žulovou přepážku. Z toho důvodu bylo v nádobce nastaveno pH = 9.

V části nádobek, do níž byl přidán roztok jodu, byl po dobu 72 dní sledován velmi pomalý pokles koncentrace jodu. Po uplynutí této doby dosáhla koncentrace v nádobkách s přepážkou tloušťky 6 mm (roztok označený I6) i 10 mm (roztok označený I10) přibližně 70% své původní hodnoty.



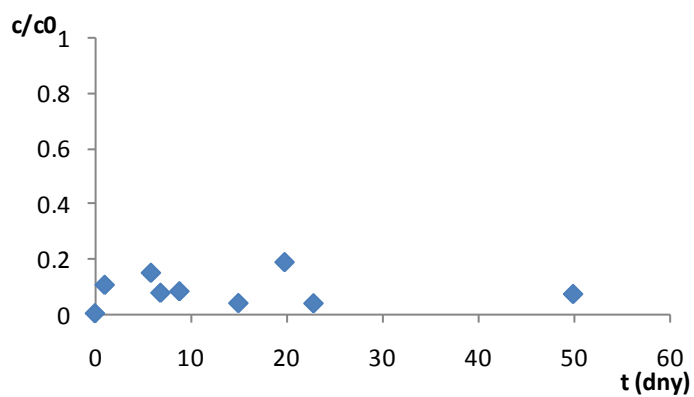
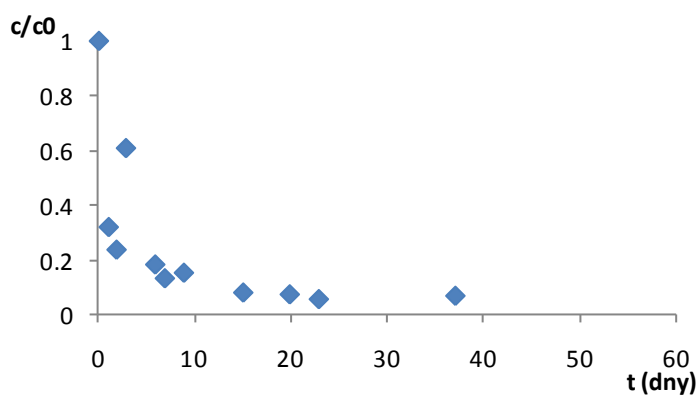
V druhé části nádobek nebylo dosaženo výrazného vzrůstu koncentrace radionuklidu; po 72 dnech nepřesáhla jeho koncentrace 1% původní hodnoty. Celá časová řada vývoje koncentrace jodu má nicméně rostoucí charakter, a to v nádobce s přepážkou tloušťky 6 mm (roztok označený I6v) i s přepážkou tloušťky 10 mm (roztok označený I10v). Přesná data jsou uvedena v grafech 5.15 - 5.18 a v tab. 5.3.

Tab. 5.3: Vývoj koncentrace radionuklidů a jejich nosičů v difúzních pokusech

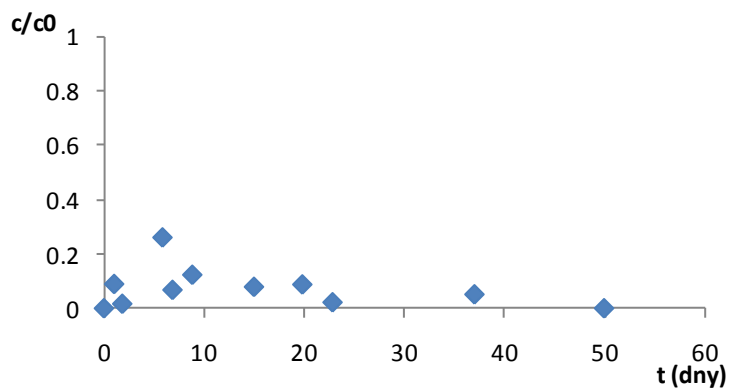
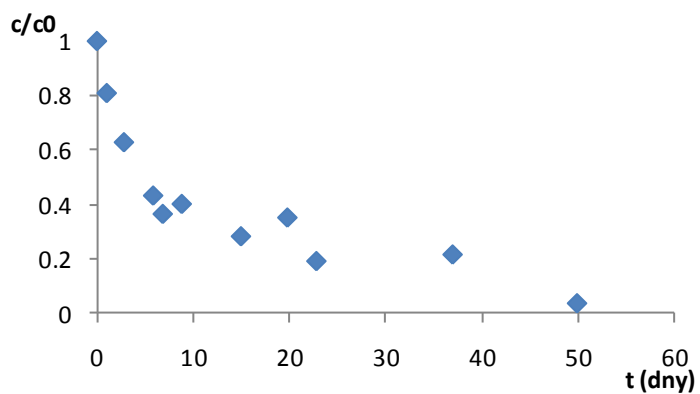
Poznámka: roztoky jsou značeny ve tvaru Cs6, Cs6v, Sr10, atd. Dvojice např. Cs6 a Cs6v nebo Sr10 a Sr 10v jsou vždy dvojice roztoků, které byly umístěny v jedné nádobce, a mezi nimi se nacházela žulová přepážka.

<b>roztok Cs6</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	1.0	1.8	2.8	5.9	6.9	8.8	15.0	19.8	22.9	37.0			
<b>c/c0</b>	1.000	0.319	0.236	0.608	0.182	0.131	0.152	0.079	0.073	0.055	0.067			
<b>roztok Cs6v</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	1.0	5.9	6.9	8.8	15.0	19.8	22.9	50.0					
<b>c/c0</b>	0.000	0.103	0.147	0.074	0.080	0.037	0.185	0.036	0.070					
<b>roztok Cs10</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	1.0	2.8	5.9	6.9	8.8	15.0	19.8	22.9	37.0	50.0			
<b>c/c0</b>	1.000	0.808	0.627	0.431	0.363	0.400	0.281	0.350	0.189	0.213	0.034			
<b>roztok Cs10v</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	1.0	1.8	5.9	6.9	8.8	15.0	19.8	22.9	37.0	50.0			
<b>c/c0</b>	0.000	0.088	0.016	0.258	0.067	0.122	0.078	0.087	0.022	0.051	0.000			
<b>roztok Sr6</b>														
<b>dny</b>	0.0	1.2	1.9	2.9	6.0	7.0	9.0	13.1	27.1	36.2	42.0	59.0	65.0	114.2
<b>c/c0</b>	1.000	0.692	0.628	0.478	0.330	0.470	0.312	0.205	1.000	0.388	0.364	0.299	0.287	0.348
<b>roztok Sr 6v</b>														
<b>dny</b>	0.0	1.2	1.9	3.1	6.0	7.0	9.0	13.1	27.1	36.2	42.0	59.0	65.0	114.0
<b>c/c0</b>	0.000	0.001	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002	0.004	0.008	0.366	0.024	0.250
<b>roztok Sr10</b>														
<b>dny</b>	0.0	1.2	1.9	6.0	7.0	9.0	13.1	27.1	31.0	36.2	42.0	59.0	65.0	114.2
<b>c/c0</b>	1.000	0.626	0.511	0.301	0.429	0.399	0.183	1.000	0.526	0.249	0.321	0.285	0.268	0.260
<b>roztok Sr10v</b>														
<b>dny</b>	0.0	1.2	1.9	7.0	9.0	13.1	27.1	36.2	42.0	59.0	65.0	114.2		
<b>c/c0</b>	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.002	0.009	0.000	0.000	0.226		
<b>roztok I6</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	2.0	6.1	7.2	8.9	13.2	21.2	27.2	36.9	42.2	58.0	72.2		
<b>c/c0</b>	1.000	0.963	1.009	0.909	0.926	0.943	0.987	1.003	0.969	0.714	0.994	0.894		
<b>roztok I6v</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	2.0	6.1	7.2	8.9	13.2	21.2	27.2	36.9	42.2	58.0	72.2		
<b>c/c0</b>	0.000	0.000	0.000	0.002	0.003	0.014	0.005	0.011	0.005	0.007	0.008	0.009		
<b>roztok I10</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	2.0	6.1	7.2	8.9	13.2	21.2	27.2	36.9	42.2	58.0	72.2		
<b>c/c0</b>	1.000	0.927	0.833	0.809	0.894	0.870	0.792	0.853	0.693	0.815	0.712	0.715		
<b>roztok I10v</b>														
<b>t (dny)</b>	0.0	2.0	6.1	7.2	8.9	13.2	21.2	27.2	36.9	42.2	58.0	72.2		
<b>c/c0</b>	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.009	0.001	0.001	0.002	0.002	0.004	0.015		

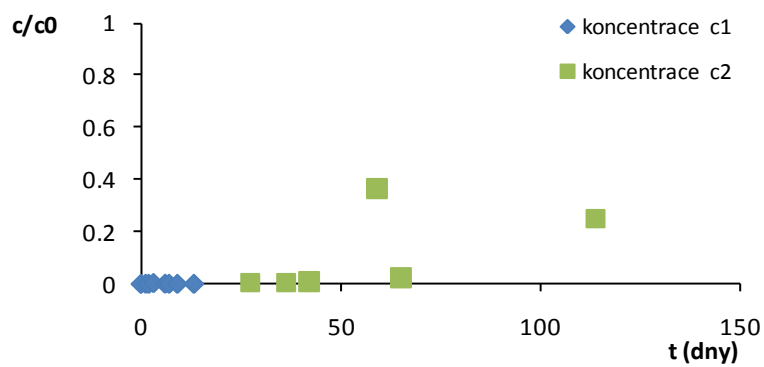
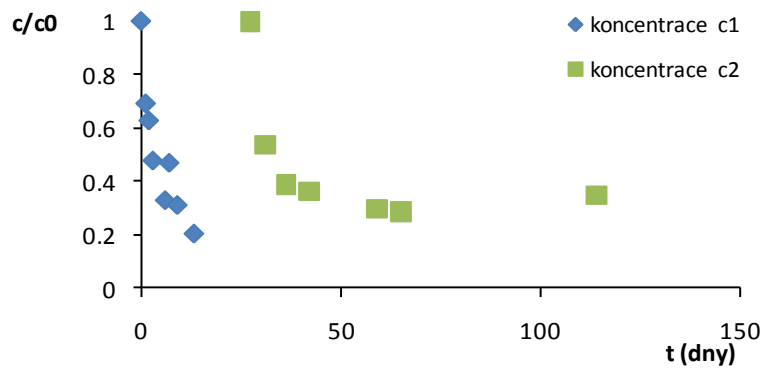
Grafy 5.7 a 5.8: Vývoj koncentrace cesia v roztocích Cs6 (nahore) a Cs6v (dole)



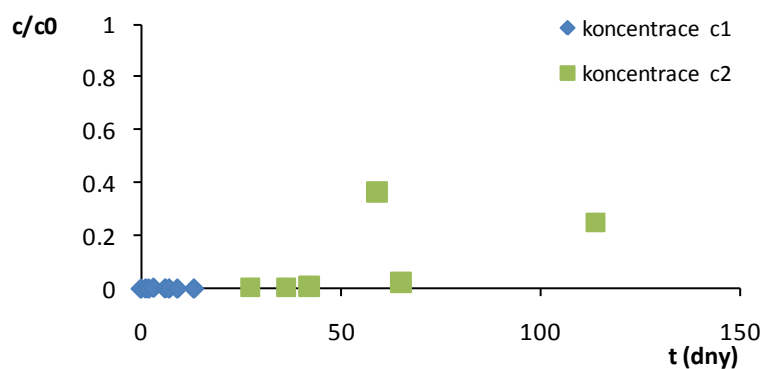
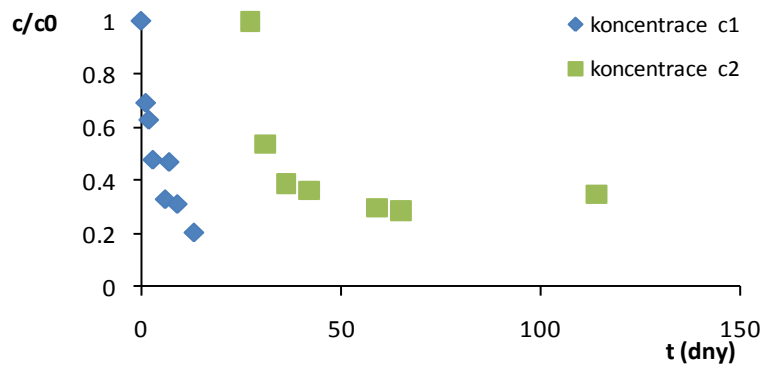
Grafy 5.9 a 5.10: Vývoj koncentrace cesia v roztocích Cs10 (nahore) a Cs10v (dole)



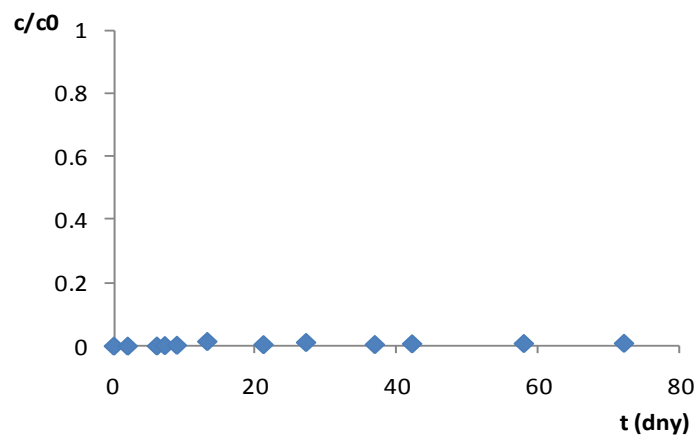
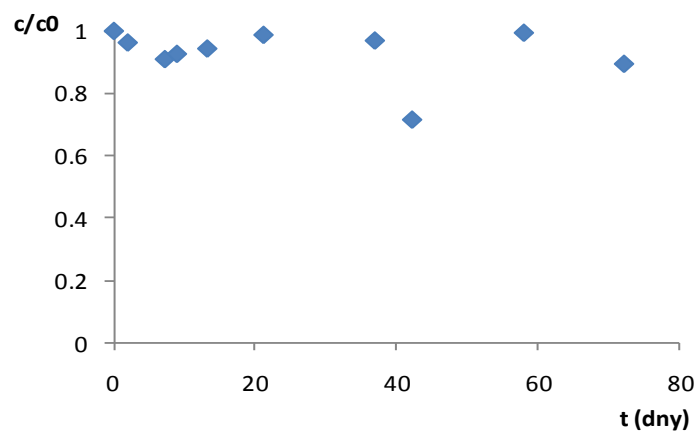
Grafy 5.11 a 5.12: Vývoj koncentrace stroncia v roztocích Sr6 (nahore) a Sr6v (dole)



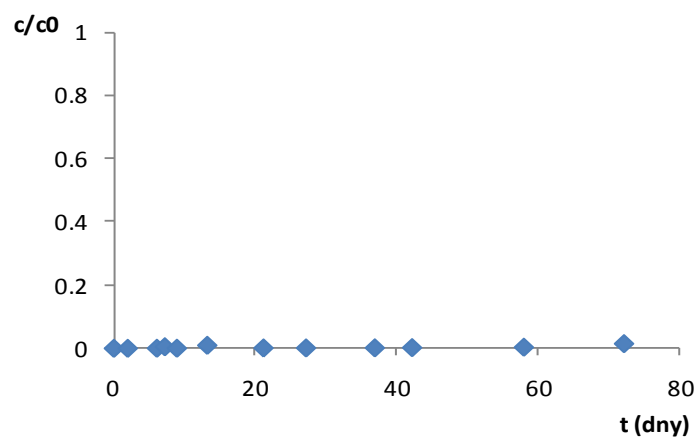
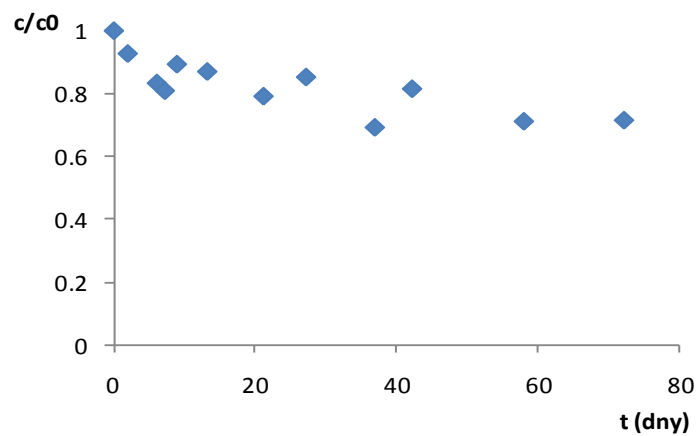
Grafy 5.13 a 5.14: Koncentrace stroncia v roztocích Sr10 (nahore) a Sr10v (dole)



Grafy 5.15 a 5.16: Vývoj koncentrace jodu v roztocích I6 (nahore) a I6v (dole)



Grafy 5.17 a 5.18: Vývoj koncentrace jodu v roztocích I10 (nahore) a I10v (dole)



#### 5.2.4 Shrnutí výsledků difúzních pokusů

Difúzní pokusy se vzájemně nejvíce lišily podle druhu měřeného radionuklidu. Důvodem byla jejich rozdílná radioaktivita a tím daná přesnost výsledku. V případě pokusů s cesiem došlo v roztoku, kam bylo cesium přidáno, k jeho velmi rychlé adsorpci na žulovou přepážku a pokles koncentrace téměř na nulovou hodnotu. Na druhé straně přepážky nebyla významná koncentrace cesia pozorována.

V případě stroncia došlo rovněž k rychlému poklesu koncentrace na jedné straně přepážky a po 40 dnech k nepatrnému nárůstu na straně druhé na max. 2% původní koncentrace.

Při pokusu s jodem byla pozorována nejmenší míra sorpce ze všech tří použitých radionuklidů. Během pokusu se adsorbovalo max. 30% původní koncentrace radionuklidu a zbylé množství bylo stále přítomno v roztoku. Během doby trvání pokusu se nicméně nepodařilo naměřit významné množství jodu, který penetroval přepážkou do druhé části nádoby. Maximální naměřené množství bylo 1% původně přidané koncentrace.

## 6 DISKUSE

Během pokusů bylo získáno několik poznatků, které mohou být v případě reprodukce nebo rozšíření pokusů užitečné. Má-li adsorbent zrnitost hrubého písku, může třepání vzorku ve vsádkové reagenční láhvi zásadně ovlivnit výsledky pokusu z důvodu obrušování zrn a tvorby frakce o menší zrnitosti. Tato frakce je vzhledem k vysokému specifickému povrchu schopna převzít kontrolu nad adsorbovaným množstvím radionuklidu. Naopak vzhledem k malému specifickému povrchu písku není nutné třepat reagenční láhev nepřetržitě k zajištění rozprostření kapalné fáze kolem povrchu fáze pevné. Proto byl později v tomto pokusu zvolen postup občasného ručního třepání cca 30 minut před odběrem vzorku.

Za diskutabilní může rovněž být považováno použití dvou různých způsobů přidávání radionuklidu (metoda A a B). Přes snahu o zachování stejného koncentračního poměru nebylo dosaženo shodného výsledku při použití obou metod; důvodem může být rozdílný specifický povrch stěny vzorkovnic nebo relativně větší odebírané množství z malých vzorkovnic a v poměru k pevné fázi. Jako výhodnější se jeví používat jedinou metodiku s přesně definovanými pomůckami.

Z časových řad průběhu vsádkových experimentů mimo jiné vyplývá, že po ustálení rovnováhy mezi koncentrací v roztoku a adsorbovaným množstvím došlo ke zpětnému zvýšení koncentrace radionuklidu v roztoku. Tento fakt může znamenat, že hornina se v roztoku i po této době rozpouští a uvolňuje původně adsorbované částice radionuklidu. Z toho důvodu by bylo vhodné před započítáním pokusů nechat horninu ekvilibrovat s roztokem delší dobu, než byly zvolené 3 týdny.

Difúzní pokusy s migrací radionuklidu žulovou přepážkou jsou podle dostupné literatury možné provést, nicméně v delším časovém úseku, než který byl k dispozici v této práci. Alternativou může být také zvýšení koncentračního spádu mezi oběma nádobkami pomocí neaktivního nosiče radionuklidu.

## 7 ZÁVĚR

V této diplomové práci byly stanoveny parametry pro adsorpci stroncia na zvolený typ granitoidní horniny. Ke stanovení byly použity dvě různé metody lišící se ve způsobu přidavku radionuklidu. Při  $\text{pH} = 3$  bylo adsorbované množství radionuklidu nejmenší a měřená data byla proložena lineární izotermou; při  $\text{pH} = 7$  a  $\text{pH} = 9$  byly data proloženy Langmuirovy izotermy, nebo v jednom případě  $\text{pH} = 7$  izoterma lineární. Adsorpční parametry mohou být vhodně využity pro modelování adsorpce za daných podmínek.

Doplňující difúzní pokus spolehlivě během pěti měsíců svého trvání neprokázal, že by instalovaná žulová přepážka byla schopna propouštět difúzí ve svém pórovém prostoru radionuklidu mezi dvěma roztoky o různé koncentraci.

Praha, září 2010

Jakub Šindelář

# LITERATURA

**ANDRA** (2005): Andra research on the geological disposal of high-level long-lived radioactive waste. Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs, Châtenay-Malabry Cedex, 40 pp.

**Bartovská, L., Šišková, M.** (2005): Co je co v povrchové a koloidní chemii. Výkladový slovník. Vydavatelství VŠCHT, Praha. Elektronická publikace, [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/). Přístup 20.8.2010.

**Brdička, R.** (1952): Základy fyzikální chemie. 1. vydání, Přírodovědecké nakladatelství, Praha.

**Brewitz, W., Rotfuchs, T.** (2007): Concepts and Technologies for Radioactive Waste Disposal in Rock Salt. Acta Montanistica Slovaca, Vol. 12, 67-74, ISSN 1335-1788.

**Browne, E.** (1997): Caesium 137. Nuclear Data Sheets, Vol. 82, p. 379, ISSN 0090-3752.

**Browne, E., Tuli, J. K.** (2007): Strontium 90. Nuclear Data Sheets, Vol. 108, p. 2173, ISSN 0090-3752.

**Chlupáč, I.** (2002): Geologická minulost České republiky, pp. 199-200. Academia, Praha, ISBN 80-200-0914-0.

**Cho, Y. H., Park, C. K., Hahn, P. S.** (1997): Studies on the Sorption Characteristics of 90-Sr onto Granite and Tuff. Journal of the Korean Nuclear Society, Vol. 29, No 5, 393 - 397, ISSN 0372-7327.

**Compton, K. L., Novikov, V., Parker, F. L.** (2000): Deep Well injection of Liquid Radioactive Waste at Krasnoyarsk-26. Analysis of Hypothetical Scenarios. Vol. I. International Institute for Applied Systems Analysis, Laxenburg, Austria.

**Černý, P.** (1998): Závěrečná zpráva geologického průzkumu lokality Panské Dubenky, okr. Jihlava (stavební a dekorační kámen). SG - Geotechnika, Praha. MS, Geofond Praha, signatura FZ006565.

**ČGS** (2010): Mapový server ČGS. Česká geologická služba, Praha. <http://www.geology.cz/extranet/geodata/mapserver>, přístup 19.8.2010.

**ČVUT** (2010): Ukládání radioaktivních odpadů v ČR. [http://ceg.fsv.cvut.cz/vyzkum/radioaktivni-odpady/problematikaodpaducr?set\\_language=cs](http://ceg.fsv.cvut.cz/vyzkum/radioaktivni-odpady/problematikaodpaducr?set_language=cs). České vysoké učení technické, Fakulta stavební, Centrum experimentální geotechniky. Přístup 14.8.2010.

**Department of Energy** (2006): Five Year Plan 2007-2011. US Department of Energy, Environmental Management. Vol. II.

**Dlouhý, Z.** (2009): Nakládání s radioaktivním odpadem a vyhořelým jaderným palivem. 1. vydání, Vutium, Brno, ISBN 978-80-214-3629-9.

**Dozol, M., Hagemann, R.** (1993): Radionuclide migration in groundwaters: Review of the behaviour of actinides. Pure and Applied Chemistry, Vol. 65, No 5, 1081 - 1102, ISSN 1365-3075.



**Dudek, A., Frolíková, I., Nekovařík, Č.** (1992): Hloubka intruze hercynských granitových plutonů Českého masívu. Acta Univ. Carol., Geologica, Kettner Vol., No 3-4, 249-256.

**Falck, W. E., Nilsson, K.-F.** (2009): Geological Disposal of Radioactive Waste: Moving Towards Implementation. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy, Petten, Netherlands. ISBN 978-92-79-12697-0.

**Fiol, N., Villaescusa, I.** (2009): Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. Environmental Chemistry Letters, Vol. 7, No 1, 79 - 84, ISSN 1610-3661.

**Hölttä, P., Poteri, A., Siitari-Kauppi, M., Huittinen, N.** (2008): Retardation of mobile radionuclides in granitic rock fractures by matrix diffusion. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, Vol. 33, No 14-16, 983-990, ISSN 1474-7065.

**Jansson, M., Jonsson, M., Mohlén, J.** (2010): Kinetic evaluation of sorption and desorption. Adsorption, Vol. 16, 155-159, ISSN 1572-8757.

**Jareš, J.** (1996): Horní Pole - hydrogeologický posudek. Geotest Brno. MS.

**Katakura, J.** (1999): Iodine 125. Nuclear Data Sheets, Vol. 85, p. 955, ISSN 0090-3752.

**Laciok, A.** (1996): Geological disposal of radioactive waste in the Czech Republic. In: Witherspoon, P. A. (Ed.) (1996): Geological Challenges in Radioactive Waste Isolation - Second Worldwide Review. Lawrence Berkeley National Laboratory, pp. 77-85.

**Lešetický, L.,** (2010): konzultant diplomové práce, Přírodovědecká fakulta, Katedra organické a jaderné chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha 2.

**MacFarlane, A.** (2003): Underlying Yucca Mountain - the interplay of geology and policy in nuclear waste disposal. Social Studies of Science, Vol. 33, No 5, 783-807, ISSN 1460-3659.

**McNaught, A. D., Wilkinson, A.** (1997): Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book, 2nd Edition. Blackwell Science, Oxford, ISBN 0865426848.

**Michálková, J. et al.** (2008): Metody a nástroje hodnocení vlivu inženýrských bariér na vzdálené interakce v prostředí hlubinného úložiště. Isatech, s. r. o., Praha. MS.

**Palágyi, Š., Štamberg, K., Vodičková, H.** (2010): Transport and sorption of  $^{85}\text{Sr}$  and  $^{125}\text{I}$  in crushed crystalline rocks under dynamic flow conditions. Journal of radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol. 283, 629-636, ISSN 1588-2780.

**Palágyi, Š., Vodičková, H., Landa, J., Palágyiová, J., Laciok, A.** (2009): Migration and sorption of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{152,154}\text{Eu}$  in crushed crystalline rocks under dynamic conditions. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 279, No 2, 431-441, ISSN 1588-2780.

**Park, C. K., Baik, M. H.** (2009): Diffusion of some chemical species through a granite considering their geochemical properties. Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, No 5, 1279 - 1285. ISSN 1975-7220.

- Park, C. K., Cho, W. J., Hahn, P. S.** (2006): Transport properties of sorbing contaminants in a fractured granite under oxidizing conditions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 23, No 5, 741-746, ISSN 1975-7220.
- Park, C. K., Hahn, P. S.** (1999): Reversibility and Linearity of Sorption for Some Cations onto a Bulguksa Granite. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 16, No 6, 758-763, ISSN 1975-7220.
- Pitter, P.** (2009): *Hydrochemie*. 4. vydání, VŠCHT, Praha, ISBN 978-80-7080-701-9.
- Railsback, L. B.** (2006): Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry. A web-based document for public use available at [www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html](http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html). Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia. Přístup 14.7.2010.
- Rempe, N. T.** (2007): Permanent underground repositories for radioactive waste. *Progress in Nuclear Energy*. Vol. 49, No 5, 365 - 374, ISSN 0149-1970.
- Sasínová, R., Domečka, K.** (2008): Petrologický popis granitu. In: Michálková, J. et al. (2008): *Metody a nástroje hodnocení vlivu inženýrských bariér na vzdálené interakce v prostředí hlubinného úložiště*. Isatech, s. r. o., Praha. MS.
- Tachi, Y., Shibutani, T., Sato, H., Yui, M.** (1998): Sorption and diffusion behavior of selenium in tuff. *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol. 35, No 1-3, 77-89, ISSN 0169-7722.
- Tewari, P. H., Campbell, A. B.** (1976): Temperature Dependence of Point of Zero Charge of Cobalt and Nickel Oxides and Hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 55, No 3, 531 - 539, ISSN 0021-9797.
- Tsai, S. C., Wang, T. H., Li, M. H., Wei, Y. Y., Teng, S. P.** (2009): Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, No 2-3, 854-861, ISSN 0304-3894.
- Ullmann, V.** (2010): *Jaderná fyzika a fyzika ionizujícího záření*. MS, přednášky jaderné a radiační fyziky. <http://astronuklfyzika.cz/Fyzika-NuklMed.htm>. Přístup 14.8.2010.
- VÚV** (2010): *Hydroekologický informační systém HEIS*. Výzkumný ústav Vodohospodářský T. G. M. Praha. <http://heis.vuv.cz/default.asp>, přístup 19.8.2010.
- Wang, T. H., Li, M. H., Teng, S. P.** (2009): Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, No 2-3, 409-415, ISSN 0304-3894.
- World Nuclear Association** (2009): Plutonium. <http://www.world-nuclear.org/info/inf15.html>. World Nuclear Association. Přístup 14.8.2010.
- Zielinski, R. A., Finkelman, R. B.** (1997): *Radioactive Elements in Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance*. Fact Sheet, FS-163-97. US Geological Survey. Publikace bez ISSN.