

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geochemie



Bc. Adam Podojil

Vlastnosti cementových matic v prostředí úložišť radioaktivních odpadů
Properties of cementitious matrix in the environment of radioactive waste repositories

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc.

Konzultant práce: RNDr. Václava Havlová, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení:

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

V Praze, dne 14. 5. 2017

Podpis

Poděkování:

Děkuji svému školiteli doc. RNDr. Emilu Jelínkovi, CSc. za odborné konzultace, vstřícný přístup, trpělivost a ochotu při vypracování této práce. Dále bych rád poděkoval RNDr. Václavě Havlové, Ph.D., za poskytnutí mnoha cenných materiálů, rad a za pečlivou kontrolu jak faktických, tak i jazykových nedostatků. Rád bych také poděkoval Ing. Lukáši Brázdovi, Ph.D., a Ing. Petrovi Večerníkovi, Ph.D., za vedení v laboratoři ÚJV Řež, a.s., za trpělivost a cenné rady. Zároveň bych rád poděkoval všem pracovníkům Oddělení chemie palivového cyklu za vstřícnost a ochotu, zejména pak Ing. Kateřině Kolomné, Ph.D., za měření desítek vzorků výluhu na AAS. Také bych rád ocenil ochotu a vstřícný přístup pracovníků Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, zejména doc. Mgr. Petru Drahotovi, Ph.D., a Laboratoři geologických ústavů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D.

OBSAH

OBSAH	iv
ABSTRAKT	vii
SUMMARY	viii
SEZNAM OBRÁZKŮ	ix
SEZNAM TABULEK	xii
SEZNAM PŘÍLOH	xii
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	xiii
ÚVOD	1
1. LITERÁRNÍ PŘEHLED	2
1.1. Složení cementu a betonu.....	2
1.1.1. Cement.....	2
1.1.2. Beton	7
1.2. Hydratace cementu (tuhnutí a tvrdnutí)	12
1.2.1. Úvod do problematiky hydratace	12
1.2.2. Vápenaté silikáty	12
1.2.3. Trikalciumaluminát (C ₃ A) a celitová (C ₄ AF) fáze	13
1.3. Charakteristika materiálů potřebných pro hlubinná úložiště.....	14
1.3.1. Záchyt cesia	15
1.3.2. Záchyt stroncia	15
1.3.3. Záchyt uranu.....	16
1.4. Testování cementu a betonu	16
1.4.1. Měření pH pórových roztoků z cementů	16
1.4.2. Experimentální loužení materiálů.....	20
1.5. Stárnutí cementu a betonu.....	22
1.5.1. Skladování cementu.....	22
1.5.2. Odolnost cementu a betonu	22

1.6. Interakce s bentonitem.....	24
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
2.1. Popis použitých materiálů	26
2.1.1. Beton pro zpracování RAO v ÚJV (vzorek CEM směs ÚJV).....	26
2.1.2. CEM II A-S 42,5R (vzorek CEMII).....	26
2.1.3. Beton ÚRAO Richard (vzorek RICHARD)	27
2.1.4. Beton pro zpracování RAO v ÚJV (vzorek ÚJV)	28
2.2. Metodika laboratorních prací	28
2.2.1. Příprava vzorků	29
2.2.2. XRD minerální fázová analýza	30
2.2.3. Silikátová analýza a analýza stopových prvků	30
2.2.4. Měření pevnosti v tlaku	30
2.2.5. Kolonové experimenty	32
2.2.6. Stanovení složení výluhu z kolonových experimentů	34
3. VÝSLEDKY	36
3.1. XRD minerální fázová analýza.....	36
3.1.1. CEM II.....	36
3.1.2. Richard	37
3.1.3. ÚJV s kamenivem.....	38
3.2. Chemické složení	39
3.3. Měření pevnosti v tlaku.....	41
3.4. Kolonové experimenty, stanovení složení.....	44
3.4.1. Orientační experiment CEM směs ÚJV	44
3.4.2. Kolonové experimenty vzorků CEM II, RICHARD a ÚJV	49
4. DISKUZE.....	55
4.1. XRD minerální fázová analýza chemické složení	55
4.2. Měření pevnosti v tlaku.....	56
4.3. Kolonové (perkolační) experimenty.....	57

5. ZÁVĚR.....	59
6. LITERATURA.....	60
7. PŘÍLOHY.....	I

ABSTRAKT

Cementové materiály budou sloužit jako konstrukční a výplňový materiál při vybudování hlubinného úložiště radioaktivních odpadů. V předložené práci proto byly studovány tři různé materiály reprezentované čtyřmi vzorky. Jedná se o komerčně dostupný cement CEM II A-S 42,5R z cementárny v Čižkovicích, cement CEM III B/32,5 SV s popílkem a kamenivem používaný jako výplňový beton úložných komor z úložiště radioaktivních odpadů (ÚRAO) Richard a cement CEM I 42,5 s jemným a hrubším kamenivem používaný pro fixaci pevných radioaktivních odpadů (RAO) ve Velkých Zbytkách v areálu ÚJV Řež, a.s.

Ve studovaných materiálech bylo stanoveno chemické (silikátová analýza) a fázové složení (XRD prášková difrakční analýza). Dále byla určena orientační pevnost monolitických vzorků a jejich vzájemné porovnání (měření pevnosti v tlaku).

Provedeny byly kolonové loužicí experimenty, byly spuštěny tři kolony se vzorky CEMII, RICHARD a ÚJV. Podmínky experimentů byly zvoleny tak, aby se blížily podmínkám v horninovém prostředí případného hlubinného úložiště radioaktivních odpadů (HÚ), jako loužicí roztok byla použita syntetická granitická voda (SGW).

U všech kolonových experimentů byla snaha sledovat změny koncentrací zvolených ukazatelů (alkálie Na^+ , K^+ , OH^- , Ca^{2+} , pH, konduktivita, SiO_2 , Mg^{2+} a Sr^{2+}), které jsou pro vývoj cementových vod charakteristické.

Výsledky loužicích experimentů prokazovaly shodný trend vývoje složení výluhu, kdy se nejprve rozpouští sírany alkalických kovů (Aft, AFm) což odpovídá vysokým koncentracím Na^+ , K^+ , OH^- v počátku a v menší míře Ca^{2+} . Po vyloužení alkálií a snížení pH dojde k rozpouštění portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a zvýšení koncentrací Ca^{2+} . Poté následuje rozpouštění CSH fází, nejprve inkongruentní (především Ca^{2+}) poté kongruentní (začne se v roztoku objevovat Si). V poslední fázi je již složení výluhu závislé na vstupním roztoku a zbytkovém kamenivu. Přímé porovnání výsledků s dřívějšími experimenty není dobře možné s ohledem na veliké množství rozličně nastavitelných parametrů pro jednotlivé experimenty.

Klíčová slova: cement, beton, hlubinná úložiště radioaktivních odpadů(HÚ), kolonový loužicí experiment

SUMMARY

Cementitious materials will serve as a construction and filler material for the construction of a deep repository of radioactive waste. Therefore, three different materials represented by four samples were studied in the present work. This is CEM II AS 42,5R cement commercially available in Čížkovice, cement CEM III B / 32,5 SV with ash and aggregate used as filler concrete for storage chambers from radioactive waste repository Richard and cement CEM I 42,5 with fine and coarser aggregate used for fixed radioactive waste (RAW) in Velké Zbytky in the area of ÚJV Řež, as

Chemical (silicate analysis) and phase composition (XRD powder diffraction analysis) were determined in the studied materials. Further, the orientation strength of the monolithic samples and their mutual comparison (compression strength measurement) were determined.

Percolation leaching experiments were carried out, three columns with CEMII, RICHARD and ÚJV samples were run. The conditions of the experiments were chosen to approach the conditions in the rock environment of a possible deep radioactive waste repository. Synthetic granite water (SGW) was used as the leaching solution.

In all column experiments, attempts to observe changes in the concentrations of selected indicators (Na^+ , K^+ , OH^- , Ca^{2+} , pH, Conductivity, SiO_2 , Mg^{2+} and Sr^{2+}) were characteristic of the development of cement water.

The results of the leaching experiments showed a similar trend in the leachate composition, when alkali metal sulphates (Aft, AFm) are first dissolved, which corresponds to high concentrations of Na^+ , K^+ , OH^- in the beginning and to a lesser extent Ca^{2+} . Alkaline depletion and pH lowering will result in the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ portland dissolution and an increase in Ca^{2+} concentrations. This is followed by dissolution of the CSH phase, first incongruent (especially Ca^{2+}) then congruent (Si begins to appear in the solution). At the last stage, the leachate composition is already dependent on the incoming solution and residual aggregate. Direct comparison of the results with earlier experiments is not feasible due to the large number of variably adjustable parameters for individual experiments.

Keywords: cement, concrete, deep radioactive waste repository, column leaching experiment

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Vznik základních slínekových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu (Aïtcin 2005).....	3
Obr. 2: Shluky krystalů portlanditu v dálničním betonu, PPL (Gregorová et al.)	13
Obr. 3: Schématický diagram ilustrující vývoj pH při 25 °C jako důsledek degradace cementu (Berner 1992). .	21
Obr. 4: Vzorek CEMII po testu pevnosti v tlaku, zřetelná je jemná cementová struktura bez přídavného kameniva, foto: Brázda L.	27
Obr. 5: Vzorek RICHARD rozlomen zkouškou pevnosti v tlaku, zřetelná je struktura vzorku s kamenivem a jemnou cementovou matrix, foto: Brázda L.	27
Obr. 6: Odběr vzorku ÚJV 8.4.2016 v rámci betonování sudů s radioaktivním odpadem, foto: Brázda L.....	28
Obr. 7: Proces homogenizace cementové směsy pro přípravu monolitických vzorků, foto: Brázda L.....	29
Obr. 8: Krychlová tělesa z cementové směsi uschována v uzavřené nádobě a zvlhčená pro zachování dostatečné vlhkosti, foto: Brázda L.....	29
Obr. 9: Naplněná forma pro 9 krychlí 5x5 cm, foto Brázda L	29
Obr. 10: Test pevnosti v tlaku, zaznamenáno porušení krychlové vzorku CEMII, foto: Brázda L.....	31
Obr. 11: Test pevnosti v tlaku, průběh experimentu před porušením vzorku, foto: Brázda L.	31
Obr. 12: orientační kolonový experiment se vzorkem CEM směs ÚJV.....	32
Obr. 13: Schéma kolonových experimentů. Přívod vody spodem do kolony zajišťuje peristaltická pumpa Masterflex C/I. Voda z kolony je odváděna vrchem do připravené uzavřené odběrné nádoby, foto Brázda L. ...	33
Obr. 14: Experimentální kolony se vzorky, zleva: CEMII, RICHARD, ÚJV, foto Brázda L.....	33
Obr. 15: Práškový difrakční záznam CEM II s hlavními cementovými fázemi kalcit, vaterit, portlandit, thaumasit a méně výraznými píky CASH a CSH. Jedná se o zjednodušený záznam vyhodnocení pouze s nejvýznamnějšími fázemi.....	36
Obr. 16: Práškový difrakční záznam vzorku RICHARD, cementové fáze potlačeny, objevují se portlandit a vaterit.	37
Obr. 17: Zjednodušený difrakční záznam vzorku ÚJV, obdobně jako u vzorku RICHARD jsou téměř úplně potlačeny cementové fáze fázemi přítomného kameniva, především křemenem, vateritem, kalcitem, portlanditem, albitem a muskovitem.	38
Obr. 18: Grafické znázornění výsledků měření pevnosti v tlaku pro vzorek CEM II. Je zřejmá jistá nekonzistence jednotlivých výsledků i přesto, že se pokaždé jednalo o stejný vzorek.....	41
Obr. 19: Sada měření pevnosti vzorku RICHARD. Projevuje se menšími výkyvy než předešlý vzorek CEMII. .	42
Obr. 20: Měření pevnosti vzorku ÚJV kamenivem. Vzorky s kamenivem vykazují výrazně větší konzistentnost výsledků, a i průměrná pevnost je výrazně vyšší než u vzorku s odseparovaným kamenivem.....	42

Obr. 21: Měření pevnosti vzorku ÚJV s vyseparovaným kamenivem, frakce je tedy <5 mm. Je zřetelný výrazný rozdíl v pevnosti od stejného vzorku s kamenivem což potvrzuje pozitivní vliv kameniva na pevnost.	43
Obr. 22: Vývoj pH ve výluhu z kolonového experimentu. Z počátku je zřejmý vysoký nárůst pH až na hodnoty téměř 13. Po většinu experimentu se hodnoty pH držely nad hodnotou 12, resp. pohybovaly se s lehkým snižujícím se trendem v rozmezí hodnot 12,86 na počátku (resp. 3,5 h po začátku) až 10,63 při ukončení experimentu (5044 od počátku).	44
Obr. 23: Grafické znázornění vývoje konduktivity v průběhu času. Na začátku je patrný nárůst až do maxima, poté po celý průběh experimentu volný pokles. Zřejmá korelace s vývojem obsahů OH ⁻ a Ca, které se na celkové hodnotě konduktivity podílejí nejmarkantněji. Hodnoty se pohybovaly od maxima 7 hodin po spuštění (12,56 mS/cm) po hodnotu 0,15 mS/cm v závěru experimentu. Trend byl po celou dobu experimentu klesající (vyjma prvních 7 hodin experimentu).	45
Obr. 24: Grafický vývoj obsahu OH ⁻ v čase. Zřejmý je klesající trend záhy po prvotním výrazném náběhu v prvních hodinách po spuštění experimentu. K jediné změně došlo po cca 50 hodinách experimentu, kdy došlo k mírnému nárůstu. Poté opět množství OH ⁻ v roztoku klesalo.....	45
Obr. 25: Vývoj vápníku ve výluhu z kolony v čase. Měřeno na AAS. Zřejmý je trend, který se opakuje u většiny ukazatelů vyjma křemíku – strmý nárůst v počátku a následně postupný pokles na minimální obsahy. Maximální hodnoty byly dosaženy po 30 hodinách a to 22,65 mmol/l. Minimální hodnoty v závěru experimentu se pohybovaly okolo hodnoty 1 mmol/l.	46
Obr. 26: Koncentrace sodíku ve výluhu v čase. Opět značné koncentrace v prvních hodinách od počátku experimentu a následný strmý pokles. Výluh s téměř nulovými koncentracemi sodíku již po cca 100 hodinách od zpuštění experimentu.	46
Obr. 27: Velmi podobný průběh vývoje koncentrace K ⁺ v roztoku jako u Na ⁺ . Rychlý nárůst v počátku experimentu a poté strmý pokles, kdy se hodnoty již po cca 100 hodinách dostaly na téměř nulové koncentrace.	47
Obr. 28: Opačný trend než u všech ostatních sledovaných ukazatelů. K uvolňování křemičitanů došlo až po delší době na rozdíl od ostatních ukazatelů (cca 400 hodinách od počátku experimentu). Koncentrace se pohybovaly v rozmezí 0-1 mmol/l. Maximum po 3604 hodinách v hodnotě 0,46 mmol/l. Trend byl stoupající až do maximální hodnoty, poté hodnoty klesaly až do ukončení experimentu na hodnotu 0,41 mmol/l.	47
Obr. 29: Opět trend rychlého nárůstu koncentrace Sr v roztoku s maximem po 23 hodinách od počátku experimentu s následným kontinuálním poklesem až na nulové hodnoty po 672 hodinách od počátku experimentu.....	48
Obr. 30: Kolony osazené novými hlavicemi s pevnějšího materiálu, vpravo lze vidět staré prasklé hlavice, foto Brázda L.	50
Obr. 31: Záznam prasklé hlavy u kolony, k prasknutí došlo z důvodu zvolení nevhodného materiálu a následného tlaku vody v koloně, foto Brázda L.....	50
Obr. 32: Grafické znázornění pH sledovaných výluhů. Je patrný společný nárůst pH na vysoké hodnoty s maximy blízko pH 13. Poté následuje společný klesající trend až na hodnoty pod pH 12.	51

Obr. 33: Z grafu je vidět opět velmi podobný trend vývoje koncentrace sledovaného ukazatele. Hodnoty konduktivity jsou největší u CEMII, výsledky vzorků RICHARD a UJV jsou si velmi podobné s ohledem na bližší složení než s CEMII.....	51
Obr. 34: Opět je patrná shodný trend rychlého nárůstu a následný postupný pokles.	52
Obr. 35: Nástup maximální koncentrace vápníkových iontů v roztoku je oproti ostatním ukazatelům nižší. V počáteční fázi se tolik neprojevuje rozdíl mezi CEMII a betony, je to dáno maximální rozpustností. Rozdíl se začne projevovat až cca po 50 hodinách od počátku experimentu. Průběh koncentrací se projevuje jistými výkyvy a kolísáním hodnot.	52
Obr. 36: Opět je vidět trend rychlého nárůstu koncentrací a následný pokles. Rozdíl mezi CEMII a betony RICHARD a UJV reflektuje rozdílné složení vzorků, viz Tab. 9.	53
Obr. 37: Trend rychlého nárůstu a postupného poklesu koncentrace sodných iontů se opakuje. Překvapivé je, že s CEMII se uvolňuje více sodných iontů i přesto, že má nižší procentuální zastoupení sodíku ve svém složení oproti oběma betonům.....	53
Obr. 38: Opakuje se případ z předchozího grafu. Kdy opět klasický trend je narušen pouze rozdílem v obsahu draselných iontů ve výluhu mezi vzorky betonů RICHARD, UJV a CEMII.....	54
Obr. 39: Koncentrace Mg^{2+} v roztoku jsou po celou dobu roztoku minimální, pohybují se v rozmezí 0-1 mmol/l. Překvapivé jsou tyto výsledky s ohledem na počáteční koncentraci Mg^{2+} v syntetické SGW vodě. Pravděpodobné je srážení hořčíku z roztoku do fáze brucit $Mg(OH)$, která je stabilní při vysokých hodnotách pH.	54
Obr. 40: Znázornění vyhovujícího porušení těles při testu pevnosti v tlaku (dle ČSN EN 12390-3).	56

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Rozdělení cementů podle evropské normy ENV 197-1	3
Tab. 2: Dělení dle pevnosti, norma ČSN EN 197.	5
Tab. 3: Zavedené zkratky pro jednotlivé komponenty, které se účastní hydratace cementu (Taylor 1997)	5
Tab. 4: Klasifikace betonů podle vlivu prostředí podle ČSN EN 206-1,2003 (Svoboda et al 2013).	8
Tab. 5: Limitní hodnoty pro hodnocení záměsové vody podle ČSN EN 1008 (Svoboda et al. 2013).	10
Tab. 6: Imobilizační mechanismy vybraných prvků (Evans 2008).	16
Tab. 7: Typické hodnoty propustnosti pro betonové materiály, (Li 2011).	23
Tab. 8: Chemická analýza hlavních komponent ve vzorcích CEM II, RICHARD a ÚJV. Signifikantní rozdíl mezi CEM II a zbylými vzorky je dán přítomností kameniva v betonech Richard a ÚJV.	39
Tab. 9: Chemická analýza stopových prvků ve vzorcích CEM II, RICHARD a ÚJV, platí to samé, co u Tab. 8	40
Tab. 10: Výsledky měření pevnosti v tlaku, zobrazena je průměrná síla z devíti měření pro každý vzorek, při které došlo k prasknutí vzorku se směrodatnou odchylkou a průměrná pevnost se směrodatnou odchylkou.	41

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha IVýsledky XRD minerální fázové analýzy

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAR	Alkalická reakce kameniva
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ASR	Alkalicko křemičitá reakce
CEM	Cement
CSH	Kalcium silikátový hydrát
ČSN	Česká státní norma
EN	Evropská norma
F	Rozlití / zkouška rozlitím
HÚ	Hlubinné úložiště
JE	Jaderná elektrárna
LPC	Nízkoalkalický cement / cement s nízkým pH
OPC	Běžný portlandský cement
RAO	Radioaktivní odpady
S	Sednutí / zkouška sednutím
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
SF	Rozlití kužele
SGW	Syntetická granitická voda
SKB	Svensk Kärnbränslehantering AB
ÚJV	ÚJV Řež, a. s.
ÚRAO	Úložiště radioaktivních odpadů
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VAO	Vysoko aktivní odpad
VJP	Vyhořelé jaderné palivo
XRD	Rentgenová difrakční analýza

ÚVOD

V rámci projektu SÚRAO „Výzkumná podpora bezpečnosti hodnocení hlubinného úložiště“, který je součástí přípravy hlubinného úložiště radioaktivních odpadů (dále jen HÚ) byla vypracována tato diplomová práce, která má za cíl poznat chování a vlastnosti různých typů cementových materiálů i s uvažováním jejich stárnutí a degradace v prostředí úložiště radioaktivních odpadů. Práce je součástí dílčího projektu „Transport radionuklidů z úložiště/Transport radionuklidů přes materiály na bázi cementu“ a bude sloužit pro vytvoření databáze vlastností cementových materiálů pro bezpečnostní rozborů výstavby HÚ.

Součástí této diplomové práce je:

- Rešeršní přehled dosavadních výzkumů o vlastnostech cementových materiálů využívaných při ukládání radioaktivních odpadů.
- Odběr a příprava cementových vzorků do podoby vhodné pro experimenty. Dále příprava kolonových zařízení pro kolonové (perkolační) loužicí experimenty studovaných materiálů.
- Orientační kolonový experiment pro posouzení vhodných parametrů pro další kolonové experimenty.
- Chemická analýza studovaných materiálů.
- XRD minerální fázová analýza zájmových cementových materiálů.
- Měření pevnosti v tlaku u studovaných monolitických vzorků.
- Sledování vývoje pH výluhu z kolonových (perkolačních) loužicích experimentů.
- Vymezení složení a vývoje složení výluhů cementových materiálů z kolonových (perkolačních) experimentů pro jejich bližší charakterizace a pochopení jejich chování.

Cílem této práce je shromáždění relevantních informací, které zahrnují přehled o základních charakteristikách a vlastnostech cementových materiálů pro potřeby HÚ radioaktivních odpadů, kde budou sloužit jako konstrukční a výplňový materiál.

1. LITERÁRNÍ PŘEHLED

1.1. Složení cementu a betonu

1.1.1. Cement

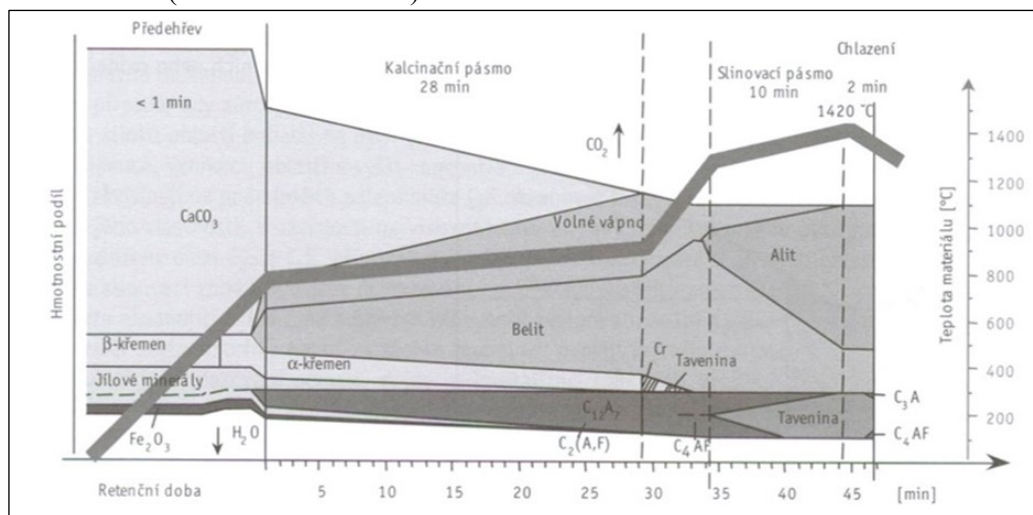
Cement lze definovat jako *polydisperzní anorganickou látku s hydraulickými vlastnostmi* (Hela 2005). Tento materiál je v betonech využíván pro svoji schopnost po smíchání s vodou tuhnout a tvrdnout a po ztvrdnutí zachovat svoji pevnost a stálost i ve vodním prostředí. Jedná se tedy dle evropského standardu EN 197-1 o hydraulické pojivo, tj. jemně mletý anorganický materiál, který po smíchání s vodou tvoří pastu, jež se zpevňuje a tvrdne díky hydratačním procesům a reakcím. Tato pasta si po zpevnění zachovává svou pevnost a stabilitu dokonce i pod vodou.

Jak je doloženo v lokalitách Maqarin a Khuysam Matruk v Jordánsku, cement existuje i jako přírodní produkt. Ve zmíněných lokalitách vznikly přírodní cementy spálením bituminozních jíílů před desítkami až stovkami tisíc let. Ke spálení mohlo dojít díky nadložní vrstvě vápenců, které umožnily přístup kyslíku k málo propustným jíilovým formacím. Ke spuštění spalovacích procesů organických látek došlo pravděpodobně oxidací pyritu. Spalování vedlo k metamorfování jíílů, které mají podobné složení jako portlandský cement. Voda protékající těmito lokalitami se vyznačuje vysokým pH (12-13) a vysokým obsahem vápníku, což odpovídá výluhům z portlandského cementu. Další známé lokality, kde proběhly obdobné procesy jsou například ofiolitové formace na Filipínách (např. McKinley a Alexander 1992, Linklater et al. 1996, Clark et al. 1993, Fujita et al. 2010). Tyto lokality jsou významné díky možnosti studovat reakce cementových výluhů s okolními horninami a sledovat tak procesy, které mohou probíhat i v blízkosti hlubinných úložišť radioaktivních odpadů při použití cementových materiálů.

Základním materiálem pro výrobu cementů je vápenec (CaCO_3), který při teplotách 1000 °C produkuje $\text{CaO} + \text{CO}_2$, spolu s přidávanými jíily, které při teplotách kolem 600 °C produkují SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a H_2O (Li 2011). Vzniklá směs je rozemleta a v peci, při vysokých teplotách (cca 1400 °C), spečena (dochází ke spečení jednotlivých rozemletých zrn, k tzv. slinování zrnitého materiálu). Při tvorbě slínku postupně s rostoucí teplotou vznikají slínkové minerály (alit, belit, celit a další, které vznikají v rozmezí teplot 800 až 1450 °C – viz Obr. 1). Vzniklá hmota se po vychladnutí rozemele (na velikost $<75 \mu\text{m}$) spolu s přidáním přírodním sádrovcem, se sádrovcovými střepy z použitých forem, nebo s průmyslovým odpadním sádrovcem (cca 2-6 %). Sádrovec slouží jako regulátor rychlosti tuhnutí C_3S alitu (možno použít i přírodní anhydrit, požadavky na sádrovec a anhydrit předepisuje norma ČSN 72 1206 (Svoboda et al. 2013). Výsledný produkt se nazývá portlandský cement (OPC – obyčejný portlandský cement), který je nejčastěji využívaným druhem cementu (Taylor 1997, Ojovan a Lee 2005, Li 2011, Kinoshita et al. 2014 Pro potřeby hlubinného úložiště však není zcela vhodný s ohledem na příliš vysoké pH roztoků (12,5 – 13,8), proto je snaha vyvinout nový druh cementu (LPC, *low pH* cementy), který bude generovat v pórových roztocích maximálně $\text{pH} = 11$ resp. nižší než 12. Snižování pH

je založeno na přidávání vhodných přísad, jako jsou např. hlinitan vápenatý, fosfát nebo hořčík a snižování obsahu portlanditu, který pak v cementu chybí. Poměr Ca/Si se pohybuje okolo hodnoty 0,8. (Savage a Benlow 2007, Alonso et al. 2012, García Calvo et al. 2013).

Vlastnosti cementů se upravují přidáním různých dalších složek, které jsou shrnuty v evropské normě ČSN P ENV 197-1 (Svoboda et al. 2013).



Obr. 1: Vznik základních slínekových minerálů v závislosti na době a teplotě výpalu (Aitcin 2005)

Evropská norma ČSN P ENV 197-1 stanovuje jak požadavky na složení, jakost a další kritéria pro cement, stejně pak uvádí i kritéria pro speciální cementy (např. nízkoalkalický cement, síranuvzdorný cement atd.). Cementy jsou v normě ENV 197-1 rozděleny podle obsahu jednotlivých složek, jejichž procentuální podíl je popsán v Tab. 1.

Tab. 1: Rozdělení cementů podle evropské normy ENV 197-1

Druh cementu	Název cementu	Označení	Obsah složek v % hmotnosti		
			Slínek	složka	plnivo
I.	Portlandský	I	95–100	-	0-5
II.	Portlandský	II/A-X	80-94	6-20	0-5
		II/B-X	65-79	21-35	0-5
III.	Vysokopecní	III/A	34-64	36-65	0-5
		III/B	20-34	66-80	0-5
		III/C	5-19	81-95	0-5
IV.	Pucolánový	IV/A	65-89	11-35	0-5
		IV/B	45-64	36-55	0-5
V.	Směsný	V/A	40-64	18-30	0-5
		V/B	20-39	30-50	0-5

Jedná se o složky, jako je například struska, přírodní a průmyslový pucolán, křemičitý úlet (Silica Fume, mikrosilika nebo také jen silika, obvykle vzniká jako odpad některých hutnických provozů,

jedná se o jemnou amorfnní minerální příměs, která se vyznačuje mimořádně velkým měrným povrchem (15 000 až 25 000 m².kg⁻¹), křemičitý a vápenatý popílek.

Cementy rozdělujeme podle normy ENV 197 do několika kategorií (Svoboda et al. 2013):

- I. Portlandský cement neboli CEM I, vyznačuje se strmým nárůstem počáteční pevnosti v tlaku. Rychlý hydratační proces má za výsledek uvolnění velkého množství tepla, je tedy vhodný pro nízké teploty, tenkostěnné konstrukce, měl by se používat do teploty +5 °C. Vyrábí se mletím křemičitanového slínku a sádrovce.
- II. Portlandský směsný cement CEM II, který se vyrábí mletím křemičitanového slínku, sádrovce a dalších přísad. Dále se dělí:
 - Portlandský struskový cement (CEM II/A-S, CEM II/B-S) se vyznačuje zvýšenou odolností vůči agresivitě prostředí. Je vhodný pro masivní konstrukce díky pomalejší hydrataci.
 - Portlandský cement s křemičitým úletem (CEM II/A-D) je vhodný pro konstrukce se zvýšenou námahou tlakem i tahem díky své zvýšené pevnosti v tahu.
 - Portlandský pucolánový cement (CEM II/A-P – CEM II/B-Q) se projevuje zvýšenou odolností proti uhličitanovým vodám, odpadním vodám, usnadňuje přípravu vodotěsného betonu díky přítomnosti pucolánu.
 - Portlandský popílkový cement (CEM II/A-V – CEM II/B-W) je snadno zpracovatelný a vodotěsný, vhodný na stavbu přehrad.
 - Portlandský cement s kalcinovou břidlicí (CEM II/A-T, CEM II/B-T) používaný pro injektážní hmoty.
 - Portlandský cement s vápencem (CEM II/A-L, CEM II/B-L) používá se v potravinářském průmyslu a zdravotnictví pro vysokou odolnost proti plísním. Projevuje se nižší mechanickou odolností.
 - Portlandský směsný cement (CEM II/A-M, CEM II/B-M) je vytvářen různými kombinacemi neslínkových složek, vyráběn především z ekonomických důvodů.
- III. Vysokopecní (struskový) cement (CEM III/A, CEM III/B, CEM III/C) se projevuje pomalým nárůstem pevnosti, malým vývinem hydratačního tepla a vysokou odolností proti agresivitě prostředí. CEM III/B je vhodný i pro konstrukce vystavené síranovým vodám. CEM III/C se uplatňuje při betonáži konstrukcí před kotli a pecemi jako ochranná konstrukce proti žáru. Použitelný je i pro masivní konstrukce při vysokých teplotách. Vyrábí se mletím křemičitanového slínku, sádrovce a strusky (36–95 %).

- IV. Pucolánový cement (CEM IV/A, CEM IV/B) má pomalejší nárůst pevnosti. Vhodný pro mokré prostředí, snáší uhličitánové, slatinní, a i mořské vody. Vyrábí se mletím křemičitanového slínku, sádrovce a pucolánu (11-55 %).
- V. Směsný cement (CEM V/A, CEM V/B) je vhodný pro nenáročné konstrukce, podlahy a potěry pro svojí nízkou pevnost. Vyrábí se opět mletím křemičitanového slínku, sádrovce a dalších příměsí (18-50 %).

Dále podle normy ČSN EN 197 je portlandský cement rozdělen do pevnostních tříd s označením počáteční vysoké pevnosti (písmeno R), dané číslo udává pevnost/vaznost cementu v MPa po 28 dnech zrání. Podle rychlosti vývoje počátečních pevností se cementy dělí do dvou skupin: N – normální a R – rychlý viz Tab. 2.

Tab. 2: Dělení dle pevnosti, norma ČSN EN 197.

Třída	Pevnost v tlaku (MPa)			Počátek tuhnutí (min)
	2 dny	7 dní	28 dní	
22,5	-	≥ 13	≥ 22,5 ≤ 42,5	≥ 60
32,5	-	≥ 16	≥ 32,5 ≤ 52,5	≥ 60
32,5-R	≥ 10	-	≥ 32,5 ≤ 52,5	
42,5	≥ 10	-	≥ 42,5 ≤ 62,5	
42,5-R	≥ 10	-	≥ 42,5 ≤ 62,5	
52,5	≥ 20	-	≥ 22,5	≥ 45
52,5-R	≥ 30	-	≥ 22,5	

Mimo základní druhy CEM I – CEM V existuje velká řada speciálních cementů. Například cementy rychletuhnoucí, tamponážní nebo těsnící, které začnou tuhnout během prvních 30 minut. Konec tuhnutí nastane už za 6 hodin. Existují ale i silikátové cementy schopné utuhnout za 8 minut.

Pro usnadnění pochopení reakcí cementu a celkové zjednodušení popisu složení jednotlivých cementových fází je zavedeno normalizované značení pro jednotlivé komponenty, viz Tab.3.

Tab. 3: Zavedené zkratky pro jednotlivé komponenty, které se účastní hydratace cementu (Taylor 1997)

C = CaO	S = SiO ₂	A = Al ₂ O ₃	F = Fe ₂ O ₃
M = MgO	K = K ₂ O	S' = SO ₃	N = Na ₂ O
T = TiO ₂	P = P ₂ O ₅	H = H ₂ O	C' = CO ₂

Základní složkou cementu je portlandský slínek, který je složen z cca 25 minerálů, z nichž jsou významné především čtyři a to alit, belit, celit (brownmillerit, ferrit) a trikalciualuminát (Gregorová 1996, Taylor 1997, Li 2011, Svoboda et al. 2013, Ludwig a Zhang 2015):

- Trikalciumsilikát neboli alit $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ zkráceně C_3S nebo také Ca_3SiO_5 – rychle nabývá pevnosti (do 28 dní). Hydratační teplo je $500 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, hydratace je rychlá. Zvýšené obsahy C_3S jsou vhodné pro odbedněné konstrukce vzhledem k rychlému nárůstu pevnosti a schopnosti na sebe navázat další operace. Spolu s belitem představují hlavní slínkové složky (až 50-85 % hmotnosti).
- Dikalciumsilikát neboli belit $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ zkráceně C_2S nebo také Ca_2SiO_4 – vytvrzení až po 28 dnech, a projevuje se nízkým hydratačním teplem ($250 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), proto je jeho vyšší obsah vhodný pro masivní konstrukce, kvůli odvodu tepla, jako například přehradní hráz, základové desky elektráren atd. Tvoří 15-30 % portlandského slínku.
- Tetrakalciumaluminátferit neboli brownmillerit nebo také celit či ferrit, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$, obecně značen C_4AF nebo také $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ – vyznačuje se rychlou hydratací. Hydratační teplo je $420 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Společně s C_3A tvoří spojovací (mezerní) hmotu mezi krystaly alitu a belitu.
- Trikalciualuminát $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, zkráceně C_3A nebo také $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – jedná se o amorfni aluminátovou fázi, je citlivý na dodatečné působení síranů, jeho množství je nutno snižovat v síranuvzdorných cementech, které se používají zpravidla pro základy staveb (až na úroveň 3,5 %). Vyznačuje se velmi rychlou hydratací (hydratační teplo je $910 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$), která probíhá až příliš rychle, a proto je potřeba pro usnadnění práce s čerstvým betonem přidávat sádrovec, který rychlost hydratace C_3A zpomaluje.

Dalšími vedlejšími složkami cementového slínku jsou (Hlaváč 1988, Gregorová 1996, Taylor 1997, Li 2011, Svoboda et al. 2013):

- Oxid vápenatý CaO – malé množství tzv. volného vápna je přítomno v cementovém slínku. Jedná se o mrtvě vypálené vápno (tzv. nedopal) s ohledem na vysokou teplotu výpalu cementového slínku. S vodou reaguje neochotně, má proto pomalou hydrataci. K dohašování dochází po delší době a v souvislosti s objemovým nárůstem, které může vést ke tvorbě trhlin při tvorbě $\text{Ca}(\text{OH})_2$, je jeho množství limitováno na maximálně 4 %. Hydratační teplo je velmi vysoké - $1160 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.
- Oxid hořečnatý MgO (M) – vyskytuje se v cementovém slínku jako volný oxid hořečnatý (periklas – tvoří se od 2 % MgO). Periklas hydratuje velmi neochotně, k hydrataci dochází později a podobně jako u CaO může jeho přítomnost vést ke vzniku trhlin. Množství MgO je limitováno na maximálně 4-5 %. Obvykle se obsah pohybuje okolo 1,5 %.
- SO_3 – nadměrné množství může vést opět k narušení celistvosti, jako horní limit je obvykle udáváno 3-5 %.

- Alkálie **Na₂O (N)** a **K₂O (K)** – látky, které mohou zvýšit pH betonu až na 13,5, což může být v některých případech pozitivní (ochrana oceli), ale může to také vést k alkalické reakci a loužení.
- **Sklovitá fáze** – složena z CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO a oxidů alkalických kovů. Množství závisí na rychlosti a podmínkách chlazení slínku (pohybuje se od 5 do 15 %). Vyšší podíl zhoršuje melitelnost slínku (vlastnost hmoty vyjadřující stupeň obtížnosti jeho rozemletí).

Portlandský slínek musí obsahovat min 50 % CaO a SiO₂. Jeho složení se pohybuje obvykle v rozmezích 61-68 % CaO, 20-24 % SiO₂, 4-8 % Al₂O₃, 2-4 % Fe₂O₃, 0,1-0,3 % P₂O₅, 0,5-0,6 % MgO, 0,2-1 % SO₃, 0,8-1,5 % Na₂O + K₂O, 0,1-0,5 % TiO₂ (Hela 2005). Některé oxidy mají negativní vliv na vlastnosti betonu a jsou limitovány, týká se to MgO, kterého může být maximálně 6 %, s ohledem na objemové změny při hydrataci, kdy může dojít k poškození celistvosti betonu. Dále je limitován obsah alkálií, kterých může být maximálně 2 %, které mohou způsobit alkalické rozpínání betonu při spojení se SiO₂ v kamenivu.

Pro podmínky hlubinných úložišť se zkoumá mnoho druhů betonů. Jedním z nejčastěji využívaných (například pro potřeby imobilizace radioaktivních odpadů) je OPC (ordinary Portland cement – běžný portlandský cement), jehož využití a možnosti zlepšení vlastností modifikacemi popisují např. Ojovan a Lee (2005) nebo Kinoshita et al. (2014). Například popisují možnosti zlepšení vlastností přidáváním hašeného vápna, křemičitanu sodného, přírodních pucolánů nebo vysokopecní strusky.

1.1.2. Beton

Beton je kompozitní materiál, který je složen z několika složek, a to z kameniva, cementu, vody a dalších přísad, které slouží k vytvoření specifické vlastnosti konkrétního betonu (Hela 2005, Li 2011). Smícháním cementu s vodou se nastartuje chemická reakce – hydratace. Cement působí v betonu jako pojivo. Specifikace betonu jsou řešeny evropskou normou ČSN EN 206-1 (Svoboda et al. 2013). Klasifikace probíhá především podle stupně vlivu prostředí, tj. podle stupně chemického a fyzikálního působení prostředí na beton v konstrukci, jak je uvedeno v Tab. 4.

Tab. 4: Klasifikace betonů podle vlivu prostředí podle ČSN EN 206-1,2003 (Svoboda et al 2013).

Označení	Popis prostředí	Informativní příklady výskytu stupně vlivu prostředí
1 Koroze vlivem karbonatace		
Pokud beton obsahující výztuž je vystaven ovzduší a vlhkosti, pak stupeň vlivu prostředí musí být určen následovně		
XC1	Suché nebo stále mokré	Beton uvnitř budov s nízkou vlhkostí vzduchu Beton trvale ponořený ve vodě Části staveb uvnitř budov se střední vlhkostí vzduchu (kuchyně, koupelny, prádelny) Nesmáčené prvky mostních konstrukcí přístupně vzduchu
XC2	Mokré, občas suché	Povrch betonu vystavený dlouhodobému působení vody, Většina základů, části vodojemů
XC3	Středně mokré, vlhké	Beton uvnitř budov se střední nebo velkou vlhkostí vzduchu Venkovní beton chránění proti dešti Části staveb, ke kterým má často přístup vnější vzduch (haly, vnitřní prostory s velkou vlhkostí vzduchu (kuchyně, lázně, prádelny, bazény, stáje, chlévy)
XC4	Střídavě mokré a suché	Povrchy betonu ve styku s vodou, které nejsou zahrnuty ve stupni prostředí XC2, Vnější části staveb z betonu přímo vystaveného srážkám
2 Koroze vlivem chloridů, ne však mořské vody		
Pokud beton s výztuží přichází do styku s vodou obsahující chloridy, včetně rozmrazovacích solí, ze zdrojů jiných než z mořské vody, musí být vliv prostředí odstupňován následovně:		
XD1	Středně mokré, vlhké	Povrchy betonů vystavené chloridům rozptýleným ve vzduchu Stavební části dopravních ploch, jednotlivé garáže
XD2	Mokré, občas suché	Plavecké bazény Beton vystavený působení průmyslových vod obsahujících chloridy
XD3	Středně mokré a suché	Části mostů vystavené postřikům obsahujících chloridy, Vozovky, betonové povrchy parkovišť Části mostů a inženýrských staveb vystavené postřikům obsahující chloridy
3 Chemické působení		
Pokud je beton vystaven chemickému působení rostlé zeminy a podzemní vody podle tabulky 2 ČSN EN 206-1, musí být vliv prostředí odstupňován, jak je uvedeno dále. Klasifikace mořské vody závisí na geografické poloze a předpisech platných v místě využití betonu		
XA1	Slabě agresivní chemické prostředí podle tabulky 2 ČSN EN 206-1	Nádrže čistíren odpadních vod, jímky odpadních vod (žumpy, septiky) základy staveb
XA2	Středně agresivní chemické prostředí podle tabulky 2 ČSN EN 206-1	Části staveb v půdách agresivní vůči betonu, základy staveb
XA3	Vysoce agresivní chemické prostředí podle tabulky 2 ČSN EN 206-1	Průmyslové čistírny odpadních vod s chemicky agresivními vodami, základy staveb, sklady chemických rozmrazovacích látek a umělých hnojiv Silážní jámy a krmné žlaby v zemědělství Chladicí věže s odvodem kouřových plynů
POZNÁMKA: Informativní dělení prostředí podle dlouhodobé relativní vlhkosti vzduchu:		
- Velmi nízká méně než 30 %; nízká 30 % - 60 %; střední 60 % - 85 %; velká více než 85 %		
-		

Další dělení betonů je podle objemové hmotnosti ve vysušeném stavu do tří skupin (Svoboda et al. 2013):

- obyčejný (2 000 až 2 600 kg.m⁻³),
- lehký (menší než 2 000 kg.m⁻³),
- těžký (větší než 2 600 kg.m⁻³).

Pro rozdělení do tří skupin na obyčejný, lehký a těžký se dále využívá klasifikace na pevnostní třídy C -/5 až C 100/115 (hodnota před lomítkem je minimální válcová pevnost f_{cl} v N.mm⁻², hodnota za lomítkem je minimální charakteristická kubická pevnost f_{cube} v N.mm⁻²). Pro pevnostní třídu lehkého betonu se využívá hodnocení LC 8/9 až LC 80/88 (stejně hodnoty jako u klasifikace C). Lehký beton lze dále klasifikovat podle objemové hmotnosti.

Dále je možné betony klasifikovat podle sednutí kužele (ČSN EN 12350-2) Ukazuje, jak čerstvý beton teče nebo se sype. Obdobně lze betony dělit podle naměřené konzistence pomocí přístroje VeBe (ČSN EN 12350-3). Další podobné klasifikační možnosti jsou podle stupně zhutnitelnosti (ČSN EN 13250-4) nebo podle stupně rozlití (ČSN EN 12350-5) (Al Kour A. a Hammad A. 2009, Svoboda et al. 2013);).

Dělit beton je také případně podle technologie výroby, a to na beton vyráběný na staveništi a na transportbeton, dodaný v čerstvém stavu z centrálního zdroje.

Další možné rozdělení je podle vyztužení na beton prostý bez výztuže, železobeton vyztužený ocelovými pruty a ocelovými sítěmi, předpjatý beton, kde je ocelová výztuž předepnuta (vytvoření napětí v tlaku v bodě, kde by docházelo především k zatížení v tahu, napětí v tlaku musí převyšovat všechna ohybová napětí, včetně své vlastní hmotnosti), a na vláknobeton, který obsahuje rozptýlená vlákna různých materiálů (ocelová, skleněná, uhlíková, organická přírodní nebo syntetická).

Beton se rovněž dělí podle funkce, a to na beton konstrukční a výplňový.

Převážnou část objemu zaujímá tuhá fáze, obvykle se jedná o dvě složky, a to o **pojivo** (nehydratovaný cement, cementový gel), **plnivo** (obvykle různozrnná kameniva jako písek, štěrk, drť), a póry.

Základní složkou betonu je, jak bylo zmíněno výše, **cement**. Nejčastěji využívaný druh cementu je portlandský cement.

Základní složkou betonu mimo cement je rovněž **kamenivo**, které tvoří 75-80 % objemu. Účelem kameniva je vytvoření pevné kostry s co nejmenším poměrem mezer. Velikost zrn kameniva je různorodá. Často je využíváno recyklované kamenivo, které již bylo použito v konstrukci. Kamenivo můžeme rozdělit na hrubé kamenivo, patří sem kamenivo, které zůstane na sítu s oky 4,75 mm (5–150 mm, obvykle, ale maximálně do 25 mm), a jemné kamenivo, kam patří kamenivo, které propadne skrze síto s oky 4,75 mm. Kamenivo také můžeme rozdělit na přírodní (písek či štěrk) a umělé (např. vysokopeční struska). Další rozdělení je dle váhy kameniva, a to na ultralehké kamenivo (méně

než 500 kg/m³), lehké kamenivo (500–1120 kg/m³), normální kamenivo (1520–1680 kg/m³) a velmi těžké kamenivo (2100 kg/m³), které je využíváno například jako stínění jaderných reaktorů (Li 2011).

Pro beton je zásadní též **voda**, která plní dvě funkce, a to funkci hydratační (vytvoří spolu s cementem tuhou strukturu cementového kamene) a funkci reologickou (zpracovatelnost betonu). Reologickou funkcí vody je myšlen její podíl na tvorbě čerstvého tvárného betonu, specifikovaného stupněm konzistence. Reologie čerstvého betonu popisuje vztah mezi napětím, třením, viskozitou a deformací. Význam reologie spočívá především pro dopravu a zpracování čerstvého betonu. Voda musí splňovat požadavky na kvalitu uvedené v normě ČSN EN 1008:1993, viz Tab. 5 (Svoboda et al. 2013).

Tab. 5: Limitní hodnoty pro hodnocení záměsové vody podle ČSN EN 1008 (Svoboda et al. 2013).

Vlastnost	Použitelná bez zkoušky pevnosti v tlaku	Podmíněně použitelná, jestliže pevnost v tlaku vyhovuje
1. barva	Bezbarvá až slabě žlutá	Tmavá nebo barevná (červená, zelená, modrá)
2. olej a tuk	Pouze stopa	Olejový film nebo emulze
3. detergenty	Nízký stupeň pěny, stálá do 2 minut	Hodně pěny, která je stálá nad 2 minuty
4. suspendované látky	<4 cm ³	>4 cm ³
5. zápach	Žádný až slabý	Výrazný (např. H ₂ S)
6.pH	4	
7. obsah chloridů		
Prostý beton	<4 500 mg. l ⁻¹	>4 500 mg. l ⁻¹
Železobeton	<2 000 mg. l ⁻¹	
Předpjatý beton	<600 mg. l ⁻¹	
8. sírany (SO₄)²⁻	<2 000 mg. l ⁻¹	>2 000 mg. l ⁻¹
9. glukóza + sacharóza	<100 mg. l ⁻¹ + <100 mg. l ⁻¹	>100 mg. l ⁻¹ + > 100 mg. l ⁻¹
10. fosforečnany (P₂O₅)	<100 mg. l ⁻¹	>100 mg. l ⁻¹
11. dusičnany (NO₃⁻)	<500 mg. l ⁻¹	>500 mg. l ⁻¹
12. zinek (Zn²⁺)	<100 mg. l ⁻¹	>100 mg. l ⁻¹
13. sulfidy (S²⁺)	<100 mg. l ⁻¹	>100 mg. l ⁻¹
14. Na⁺ + K⁺	<1 000 mg. l ⁻¹	
15. huminové látky	Bledší než žlutohnědá	Tmavší než žlutohnědá

Cca 5 % složkou betonu tvoří chemické **přísky**, které modifikují vlastnosti jak čerstvého, tak i ztvrdlého betonu. Rozlišujeme je podle funkce (Hella 2005, Li 2011, Svoboda et al 2013):

- plastifikační
- superplastifikační
- stabilizační
- zpomalování tuhnutí, tvrdnutí
- urychlování tuhnutí, tvrdnutí
- provzdušňující
- protikorozi
- zpěňující
- biocidní
- expanzní
- hydrofobizační
- a další

Poslední složkou betonu jsou **příměsi**, což jsou obvykle práškovité látky přidané do čerstvého betonu. Přidávají se za účelem zlepšení některých vlastností nebo docílení různých specifických vlastností a přidávají se v takovém množství, aby nepříznivě neovlivnily vlastnosti ostatní. Dělí se na inertní příměsi (typ I) a pucolány (jemné sopečné popílký) nebo latentně hydraulické látky (typ II, látky schopné reakcí s Ca(OH)_2 při obvyklých teplotách ve vodném prostředí tuhnout a tvrdnout). K příměsím se řadí i barevné pigmenty a organické polymery (PCC – polymercementový beton), (Hella 2005, Li 2011, Svoboda et al. 2013).

Složení betonu se dále odvíjí od požadavků prostředí, pro které je použit. Obecně je snaha o minimalizaci spotřeby cementu jako nejdražší a energeticky nejnáročnější složky betonu. Výběr složení se tedy odvíjí od mnoha faktorů, jako agresivita prostředí, potřebná třída pevnosti betonu, různé technologické požadavky na přípravu, převoz, ukládání betonu a různé zvláštní požadavky, například hmotnost betonu, beton pro silniční účely, vláknobeton atd. (Hella 2005, Li 2011, Svoboda et al. 2013).

Z hlediska charakterizace vlastností betonu a možností jeho použití jsou významné objemové změny, ke kterým může docházet. Rozděluje se na reverzibilní (vratné) a ireverzibilní (nevratné, plastické). Mezi vratné deformace patří především pružná deformace charakterizovaná modulem pružnosti, teplotní dilatace a částečně i smršťování betonu změnou vlhkosti. Plastickými deformacemi se rozumí dotvarování betonu způsobené jeho zatížením a částečné smrštění vyvolané hydratací a karbonatací. Smršťování betonu a jeho projevy nelze plně potlačit, lze je pouze lehce omezit anebo kompenzovat.

1.2. Hydratace cementu (tuhnutí a tvrdnutí)

1.2.1. Úvod do problematiky hydratace

Při interakci cementu s vodou dochází k hydrataci. Hydratace je de facto proces změn dehydratovaného cementu po přidání vody. Reakce se účastní cca 15 % cementu, zbývající množství cementových zrn slouží jako plnivo, poněvadž se k nim voda přes vzniklé hydratační produkty již nedostane. Průběh hydratační reakce je závislý na mineralogickém složení cementu, na jemnosti mletí, množství vody, teplotě a přítomnosti různých přísad. Při reakci s vodou dochází k přeměně bezvodých fází na tzv. hydratační produkty (sloučeniny obsahující vázanou krystalovou vodu). Jedná se o fáze nerozpustné ve vodě a stálé. Vzniklá směs vody a cementu se nazývá cementová pasta. Jedná se o směs, v které probíhá uspořádání částic a tvrdnutí celku. Uspořádání probíhá v prvních několika hodinách od vzniku směsi. Tvrdnutí je obvykle dlouhodobější proces a jedná se o důsledek hydratace vápenatých silikátů a aluminátů. Vlastnosti čerstvého betonu jsou stejně jako vlastnosti ztvrdlého betonu ovlivněny procesem hydratace. (Taylor 1997, Li 2011, Svoboda 2013).

Proces hydratace je stále ne úplně prozkoumán, jedná se o velmi komplexní jev a obvykle se zkoumá sledováním reakčních mechanismů jednotlivých složek. Složky se zkoumají odděleně a vycházejí předpokladu nezávislých hydratací jednotlivých složek, což není úplně pravda, ale pro základní pochopení reakcí je tento předpoklad vhodný (Li 2011, Svoboda 2013).

1.2.2. Vápenaté silikáty

Hydratace dvou vápenatých silikátů (C_3S alit a C_2S belit) je stechiometricky velmi podobná, liší se pouze množstvím vzniklého CH neboli hydroxidu vápenatého. Rozdílný ale je jejich reakční průběh, kdy C_3S reaguje velmi rychle v počáteční fázi a uvolňuje větší množství hydratačního tepla a podílí se na prvotním nárůstu pevnosti cementu (až 90 % C_3S reaguje v prvních 28 dnech, zbylých 10 % reaguje do jednoho roku), zato C_2S reaguje velmi pomalu (během prvních 28 dní reaguje jen 30 % C_2S , 90 % reaguje během jednoho roku), produkuje menší množství tepla a podílí se na dlouhodobém nárůstu pevnosti cementu (Taylor 1997, Li 2011):

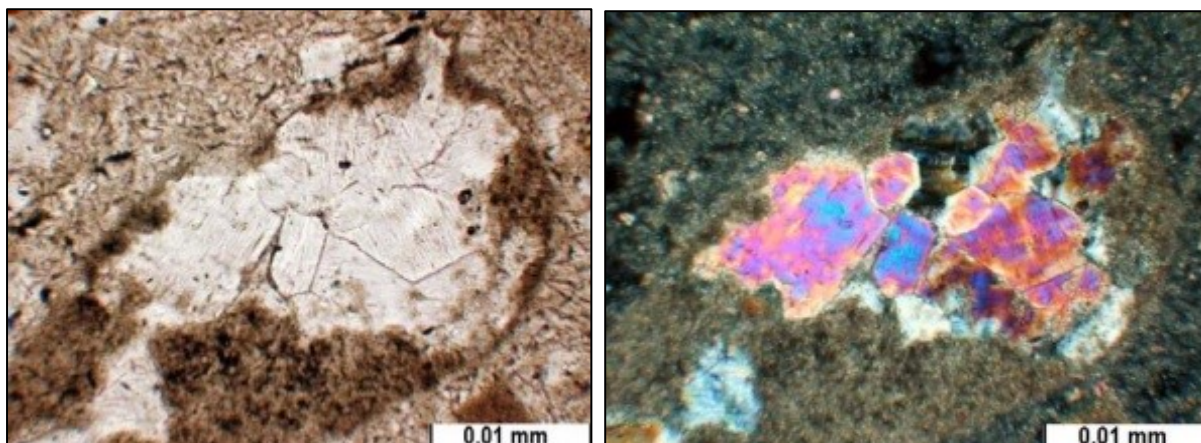
- $2 C_3S + 11 H \rightarrow C_3S_2H_8 + 3 CH$
- $2 C_2S + 9 H \rightarrow C_3S_2H_8 + CH$

Hlavním produktem je směs CSH gelu (hydrát křemičitanu vápenatého). CSH tvoří cca 50 % objemu cementové pasty a tvoří se přímo na částicích cementu. Jedná se o nedefinovanou částici rozměrů v nanometrech. CSH v XRD (rentgenová difrakce) neukazuje žádné ostré vrcholy a je proto považován za amorfni nebo velmi málo krystalizovanou hmotu s vlastnostmi rigidního gelu (Taylor 1997, Li 2011).

Dalším produktem alitu C_3S je stratlingit C_2ASH_8 , který vzniká reakcí (Trauchessec et al. 2015):

- $C_3S + AH_3 + 6 H \rightarrow C_2ASH_8 + CH$

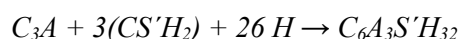
Při výše zmíněné reakci dochází také ke vzniku CH, hydroxidu vápenatého neboli minerálu portlanditu. Jedná se o minerál s trigonální symetrií s vrstevnatým uspořádáním podobným muskovitu. Patří do třídy hydroxidů a oxidů a do skupiny brucitu. CH tvoří zhruba 25 % objemu cementové pasty a jedná se o dobře vykrystalizovanou částici (viz Obr. 2). Zvyšuje pH přes hodnoty 12. CH je fáze rozpustná, reaguje s CO₂ a se sírany a je proto snaha množství CH v moderních betonech co nejvíce snížit, ačkoliv malé množství je potřeba zachovat, aby bylo udrženo alkalické prostředí (Taylor 1997, Li 2001, Gregorová et al. 2004).



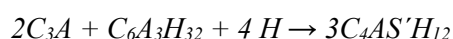
Obr. 2: Shluky krystalů portlanditu v dálničním betonu, PPL (Gregorová et al.)

1.2.3. Trikalciumaluminát (C₃A) a celitová (C₄AF) fáze

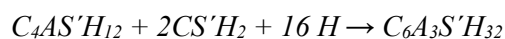
Reakci iniciuje C₃A reakcí s H₂O s vysokým obsahem sádrovce (CaSO₄·2H₂O – CS'H₂) pro zamezení příliš rychlé reakce (Taylor 1997, Li 2011, Trauchessec et al. 2015):



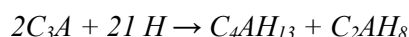
Výsledným produktem je etringit (Aft – aluminát trisulfat-32-hydrát). Tvoří se přímo na povrchu C₃A čímž může způsobit zpomalení hydratace, chová se jako difuzní bariéra okolo C₃A. Etringit je velmi agresivní fáze, která na rozdíl od C₃S₂H₈ a CH si je schopna udělat místo pro svůj růst. Etringit se může objevit ve dvou případech, za prvé v počáteční fázi, kdy ještě nedošlo ke zpevnění cementové pasty a jeho přítomnost se podílí na počátečním nárůstu pevnosti. V druhém případě se začne tvořit v pozdější fázi hydratace a může způsobit trhliny a objemovou nestabilitu. V případě nedostatečného množství síranu, či jeho předčasné spotřebě, nebo pokud teplota před hydratací C₃A dosáhne 60 °C, dochází ke konverzi na monosulfoaluminat (AFm – tetracalcium aluminát monosulfát-12-hydrát):



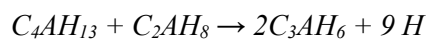
Pokud se do systému dostane nový zdroj síranových iontů, dojde opět k tvorbě etringitu (Li 2011):



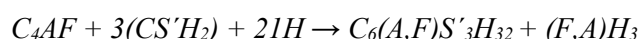
Pokud by v systému, nebyl žádný sádrovec, dojde k velmi rychlé reakci C_3A s vodou (Li 2011, Trauchessec et al. 2015):



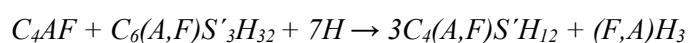
Hydratace může později pokračovat:



Reakce probíhá tak rychle, že způsobuje trhliny v cementu. Pro C_4AF je reakce velmi podobná, ale pomalejší. Pokud C_4AF reaguje se sádrovcem, dojde k reakci:



$C_6(A,F)S'_3H_{32}$ může dále reagovat s C_4AF a vodou za vzniku (Li 2011):



Hydratace C_3A probíhá nejrychleji, C_2S hydratuje nejpozději. Na rozdíl od vápenatých silikátů se C_3A a C_4AF příliš nepodílí na nárůstu pevnosti cementu.

1.3. Charakteristika materiálů potřebných pro hlubinná úložiště

Při utěšňování prostor v úložištích pro nízko a středně aktivních odpadů (LILW) lze očekávat velkou spotřebu cementu, což může vést k výraznému zvýšení pH prostředí. Při hydrataci cementu podzemními vodami dojde ke vzniku hyper-alkalického roztoku převážně se zásaditými hydroxidy s pH okolo 13,5 (Atkinson 1985; Berner 1990; Neall 1994). Takovéto hodnoty pH způsobí velmi nízkou rozpustnost radionuklidů. Dále cementové materiály poskytnou velkou plochu pro sorpci, což by mělo vést k významnému zadržení radionuklidů v blízkém prostředí (Miller et al. 2000).

V hlubinných úložištích bude beton sloužit ke stavbě zátek, podpěr tunelů, těsnění a také se bude využívat jako materiál beton-kontejnerů, do kterých se budou ukládat ostatní vysokoaktivní odpady (VAO) mimo vyhořelé jaderné palivo (VJP). Úkolem betonových stavebních konstrukcí je vytvořit ochrannou bariéru proti unikání záření do prostředí mimo úložné prostory po dobu minimálně 100 tisíc let (Stoulil et al. 2013).

Základní fyzikální parametry cementů a betonů významné pro jejich použití v HU (Večerník et al 2016):

- Měrný povrch cementu – závisí na míře mletí cementu, pohybuje se v rozmezí 250-400 m².kg⁻¹.
- Porozita – na celkové porozitě se běžně podílí izolovaná porozita, což jsou kompletně uzavřené produkty hydratace betonu s velmi omezeným materiálovým přenosem z a do pórů. Další část porozity je prezentována spojitou porozitou, která často propojuje celý objem cementového materiálu s okolím a umožňuje tak průnik vody a dalších látek dovnitř betonu. Charakter pórů je významně ovlivněn teplotou.

- Vlhkost – vzhledem k reaktivnosti cementu s vodou je třeba cement chránit při skladování před působením vlhkosti (maximální vlhkost vzduchu 75 %).
- Vodotěsnost betonu – rozhodující faktorem ve vodotěsnosti betonu jsou otevřené póry a kapiláry $<10^{-7}$ m. Menší póry průchod vody již neumožňují.

Sorpce je významný proces při retardaci radionuklidů na cementech. Jedná se o sorpci fyzikální a chemickou. Sorpční mechanismy závisí na chemických vlastnostech sorbatu a chemických a fyzikálních vlastnostech sorbentu.

Fyzikální adsorpce je jedním z nejvýznamnějších faktorů pro imobilizaci radionuklidů cementy. Ojovan et al (2011) popisuje hydratovaný křemičito vápenatý gel (CSH), který díky velkému povrchu a vysokému mikro pórovému objemu poskytuje prostor pro účinnou fyzikální adsorpci. To znamená, že sorbat má přístup nejenom na povrch, ale i do vnitřního objemu sorbentu. Fyzikální adsorpce může být rozdělena na tři typy (Evans 2008):

- Povrchová komplexace – jedná se o kombinaci chemických a elektrostatických interakcí.
- Iontová výměna – příklad elektrostatické adsorpce vlivem coulombovských sil neboli přitažlivosti mezi náboji sorbatů a sorbentů.
- Jiné mechanismy – například koprecipitace (spolusrážení) nebo tvorba tuhých roztoků.

1.3.1. Záchyt cesia

Mezi významné radionuklidy, které interagují s cementem je cesium, Cs. Vázací schopnosti cementu pro Cs záleží na chemickém složení, poněvadž různé fáze mají odlišné vázací schopnosti, záleží také na obsahu konkurujících iontů (Na, K a Ca). Schopnost zadržovat Cs roste s nárůstem poměru $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, pokud je ale nárůst doprovázen i stejným nárůstem SiO_2 , zadržovací schopnost se nemění. Zároveň ale s rostoucím poměrem $\text{SiO}_2:\text{CaO}$ schopnost zadržovat Cs klesá. Sorpce také klesá s nárůstem Al při konstantním poměru $\text{SiO}_2:\text{CaO}$. Také nárůst CaO s konstantním poměrem $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ zvyšuje zadržovací schopnost cementu (Evans 2008). Ukazuje se, že Cs se dobře sorbuje na vápenato-silikátové složky jako je CSH (Noshita et al. 2001) s nízkým Ca:Si poměrem, kde ale dochází ke zkracování silikátových řetězců, což vede až k jejich rozbití (Iwaida et al. 2001). Podle studie BarNes et al. (2005) se Cs hromadí v aglomerovaných částicích SiO_2 .

1.3.2. Záchyt stroncia

Další významný prvek je Sr, jehož chování v cementu je podobné jako chování Ca a dochází k substituci Sr za Ca. Stroncium je více rozpustné v NaOH nebo KOH a srážení $\text{Sr}(\text{OH})_2$ je v cementu nepravděpodobné. OPC zachytává velké množství Sr. Více než 95 % radioaktivního ^{89}Sr je spojeno s pevnými fázemi (Atkins et al. 1992). Také hydratace C_4AF a C_3A může úplně pojmout menší množství Sr. CSH gely s poměrem Ca:Si vyšším než je 1,7 a v přítomnosti $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se ukazují jako neefektivní sorbenty. Naopak vysoká sorpce může být očekávána u CSH s nízkým poměrem Ca:Si což platí pro fázi

C₂S díky pomalé hydrataci (Evans 2008). Také je možná substituce Sr v C₃AH₆. Nejlepší sorpční vlastnosti mají cementy s vysokým obsahem Ca a Al jako například vysoce hlinité cementy (HAC) (Atkins et al. 1992).

1.3.3. Záchyt uranu

Cementy hrají důležitou roli i při záchytu dalšího významného radionuklidu – uranu. Při studiu reakcí mezi CaO, SiO₂ a schoepitem (UO₃·2H₂O) v tekutém roztoku při 85 °C se objevilo několik fází limitujících rozpustnost U (CaO-UO₃-SiO₂-H₂O). Pravděpodobně došlo k tvorbě málo krystalických, téměř amorfních wecksitových a becquerelitových strukturám (podle uranových minerálů wecksit K₂(UO₂)₂Si₆O₁₅·4(H₂O) a becquerelit Ca(UO₂)₆O₄(OH)₆·8H₂O). S tvorbou krystalových fází se rozpustnost U pohybovala v oblasti mezi 10⁻⁸-10⁻⁹ mol.dm⁻³ (Wieland et al 2002, Evans 2008, Wellman et al. 2007). Může také docházet k sorpci U v podobě gelu ve formě UO₂²⁺ spojeným s povrchem minerálu skrze sdílení ekvatoriálních kyslíků. V blízkosti U-U interakcí na hydrotermálně zatížených cementech bylo pozorováno formování oligomerních povrchových komplexů nebo povrchových sraženin. V další studii (Harfouche et al. 2006) docházelo k sorpci U (VI) na dříve vysrážené CSH fázi (sorpce) nebo už během syntézy CSH (koprecipitace). Při sorpci na dříve vysrážené CSH fázi byla sorpce U (VI) nezávislá na metodě syntézy CSH. Naopak při koprecipitaci na metodě syntézy záleželo.

Jednotlivé imobilizační mechanismy jsou shrnuty v Tab. 6.

Tab. 6: Imobilizační mechanismy vybraných prvků (Evans 2008).

Prvek	Studovaný pevný stav	Mechanismy
Cs	CSH aluminat, CSH	Elektrostatická sorpce
Cs	CSH	Rozbití silikátového řetězce
Cs	Cement	Uvnitř aglomerovaných částicích SiO ₂
Sr	C ₃ AH ₆	Substituce za Ca
U(VI)		Tvorba rozpustnost limitujících fází s Ca a Si
U(VI)	OPC	Interakce s vnější sférou
U(VI)	OPC	Tvorba oligomerních povrchových komplexů nebo sraženin
U(VI)	HCP/CSH	Srážení CaUO ₄
U(VI)	CSH	Sorpce

1.4. Testování cementu a betonu

1.4.1. Měření pH pórových roztoků z cementů

Měření pH je nutné provádět při mnoha analytických výzkumech. Stabilita betonové struktury a s ní úzce spjatá koroze, karbonatace, náchylnost na kyselé poškození jsou závislé na alkalitě prostředí (Behnood et al. 2016).

I přes značné snahy poslední desetiletí neexistuje standardní postup pro měření pH pórových roztoků. Obecně můžeme metody monitoringu pH rozdělit na ne-elektrochemické a elektrochemické. Ne-elektrochemické metody jsou starší a jedná se o katalytické, kolorimetrické (založeny na změnách barvy organických kyselých systémů) a optické metody (pomocí optode, což je optický sensor, který měří specifickou látku pomocí chemického měniče. Metody elektrochemické jsou například organické redoxní elektrody, pt-hydrogen elektrody, likvidní a gelové elektrody, skleněné elektrody, kovové elektrody atd. (Vonau a Guth 2006).

Většina měření pH se soustředí na ztvrdlé cementy, ale existují i metody určené pro měření pH v čerstvém neztvrdlém cementu. Měření probíhá v průběhu první hodiny po smíchání a pH se obvykle pohybuje okolo 13 pro normální OPC a hodnoty pH jsou na rozdíl od ztvrdlého cementu více konstantní. Metody pro měření pH v čerstvém cementu/betonu jsou (Behnood et al. 2006):

- přímá aplikace testovacích pH proužků do čerstvé směsi – nepříliš spolehlivá metoda, vhodná pouze pro určení orientačních hodnot,
- přímá aplikace nízko alkalické skleněné pH elektrody – metoda přesnější, ale nedoporučována s ohledem na křehkost elektrody,
- extrakce pórového roztoku ze směsi a měření pH elektrodou nebo hydroxidovou titrací - obvyklá metoda používaná v laboratořích. K extrakci roztoku je možné využít tlakovou filtraci nebo vakuovou filtraci.

Měření pH ztvrdlých cementů lze rozdělit do dvou hlavních kategorií, a to na destruktivní metody a nedestruktivní metody. Destruktivní metody jsou zejména (Behnood et al. 2016):

- expresivní metoda – tlakové získávání pórového roztoku z tvrdého cementu. Při aplikaci tlaků 0-560 MPa nedochází do 28 dní po začátku působení tlaků ke změnám alkality roztoku (Duchesne a Berube 1994).
- *in situ* loužení – metoda založena na měření pH přímo ve vzorku, kdy se ve vzorku vytvoří prohlubeň s deionizovanou vodou a v ní se měří pH
- *ex situ* loužení – metoda založena na měření pH z práškového vzorku smíchaného se deionizovanou vodou, pH se měří po jejich ekvilibraci

Nedestruktivní jsou zejména (Behnood et al. 2016):

- měření pomocí vložené potenciometrické elektrody – místo skleněné elektrody, která je pro svou křehkost nevhodná se k měření používá jako nejvhodnější iridiová elektroda
- Sensor s optickým vláknem – nová metoda na měření pH pomocí sensoru využívajícího optického vlákna. K měření pH je zapotřebí světelný zdroj, spojka, přepínač vlákna, spektrometr, sensor a počítač.

Existuje několik projektů na vytvoření vhodných protokolů pro správné měření pH pórových vod (Alonso et al. 2012). V projektu vypracovaném pro SKB byly pro další výzkum vybrány dvě metody na základě statistického vyhodnocení hlášených hodnot pH z dalších metod v devíti laboratořích:

- Referenční metoda založena na vytlačování pórových fluid (PFE – Pore Fluid Expression)
- Rutinní metoda založena loužení *ex situ* (ESL – Ex Situ Leaching – loužení *ex situ*), s dvěma variantami, a to buď s filtrováním, nebo bez filtrování

a) PFE metoda

PFE metoda je založena na tlakovém získávání pórového roztoku z vytvrdlého cementového materiálu s nízkým pH (10,5 - 12,5). Měření pH může být buď pH metrem, OH⁻ titrací, nebo kombinací těchto dvou metod.

Přístroje a pomocné vybavení potřebné pro PFE metodu (Alonso et al. 2012):

- tlakové a extrakční zařízení
- pH metr s teplotní kompenzací a kombinací pH elektrod na měření pH v rozmezí 7-14
- analytické váhy schopné měřit s přesností na 0,1 g
- uzavíratelné skleněné nebo plastové baňky
- kladivo a dláto
- argon nebo N₂(g)
- filtrační aparatura s póry = 0,45 μm, dále jsou doporučeny filtry od firmy Nylon, PolyVynilideneDifluorid (PVDF) nebo Hydrofilní PolyTetraFluoroEthylen (PTFE)

Minimálně tři tlumící roztoky pro účely kalibrace pH jsou doporučeny, a to roztok s pH = 7, druhý roztok s pH = 10 ± 0,8 a roztok s pH = 13 nebo 14. Při kalibraci musí být také provedena teplotní korekce na všechny tlumící roztoky, stejně tak pro vzorek.

Při přípravě vzorku je třeba dbát několika doporučení. V případě transportu cementového materiálu, nebo po dobu uskladnění před začátkem experimentu, je vhodné materiál uskladnit v plastovém obalu, aby nedocházelo k vysychání vzorku. Vzorek je vhodné ošetřit v nádobě se 100 % RH při 21 ± 2 °C po 90 dní před začátkem experimentu. Také je vhodné odstranit před začátkem experimentu vnější povrch (cca 5–10 mm), aby došlo k odstranění materiálu, kterému mohl být cementový vzorek vystaven. Poté musí být vzorek rozbit na částice o rozměrech maximálně 5 mm.

Samotný experiment se provádí v tlakové aparatuře. Využívaný tlak se pohybuje maximálně mezi 400-500 MPa, s nárůstem maximálně 50 MPa/min. Po dosažení maximálního tlaku se čeká, dokud vzorek neobsahuje žádný pórový roztok. Je potřeba minimálně 5 ml roztoku pro potřeby měření pH. Roztok by se neměl dostat do kontaktu s atmosférickým CO₂, aby nedošlo ke zkreslení výsledků měření.

Před samotným měřením je třeba roztok přefiltrovat přes filtr (0,45 μm). Experiment trvá celkem cca 40-45 minut (20 min příprava, 15-30 minut vytlačování pórového roztoku, 5 min měření pH)

b) ESL metoda

ESL metoda je založena na loužení *ex situ* (ESL), kdy se smíchá vzorek se shodným množstvím deionizované vody s odstraněným CO_2 . Měření pH probíhá v nedotčené suspenzi bez filtrace nebo po filtraci.

Přístroje a pomocné vybavení potřebné pro ESL metodu je téměř shodné s vybavením pro PFE metodu vyjma (Alonso et al. 2012):

- magnetické míchačky
- mlecího zařízení

Deionizovaná voda bez obsahu CO_2 by měla být čerstvě připravena pro každý test. Pro potřeby experimentu jsou vyžadovány tři tlumící roztoky, a to roztok s $\text{pH} = 7$, druhý roztok s $\text{pH} = 10 \pm 0,8$ a roztok s $\text{pH} = 13$ nebo 14.

Vzorek musí být před začátkem experimentu chráněn před vysoušením a kontaminací CO_2 . Dále musí být vzorek ošetřen ve 100 % RH při 21 ± 2 °C po 90 dní. Také je vhodné před začátkem experimentu odstranit vnější povrch vzorku (cca 5–10 mm), aby nedošlo ke kontaminaci vzorku nějakým externím materiálem, s kterým mohl vzorek přijít do kontaktu. Poté se vzorek rozemele tak, aby nedošlo k zahřátí a vysušení vzorku. Poté se vzorek přeseje skrze 80 μm síto.

Při samotném experimentu smícháme vzorek s deionizovanou vodou bez CO_2 v poměru 1:1 a mícháme 5 minut na magnetické míchačce. Měření pH probíhá ve dvou variantách:

- měření pH bez filtrace – měří se rovnou v suspenzi při míchání po pěti minutách, dokud se pH hodnota nestabilizuje,
- měření pH s filtrací – zastaví se míchání a suspenze se přefiltruje skrze doporučený filtr a poté se v plastové baňce změří pH opět v magnetické míchačce při míchání, dokud se pH hodnota nestabilizuje

Proceduru je vhodné opakovat pro další dva vzorky stejného materiálu, přijatelné hodnoty pH by měly být v rozmezí chyby $\pm 0,1$. V případě, že je rozdíl větší je třeba elektrodu překalibrovat a měření zopakovat. Pokud i přesto rozdíl přetrvává, je třeba využít větší objem vzorku při zachování poměru. Celková doba experimentu je cca 35 minut (15 min příprava vzorku, 5 min příprava suspenze, 5 min míchání, 5 min filtrace a 5 min pH měření).

Výsledky obou metod je doporučeno zaznamenat do vhodného protokolu, který obsahuje:

- Popis vzorku
- Klíčová data – výroba vzorku etc.

- Doba a podmínky ošetření vzorku
- Časové rozvržení experimentu
- Množství vzorku a objem vody
- Změřené pH jako průměr tří naměřených hodnot

1.4.2. Experimentální loužení materiálů

Pro testování chemické odolnosti a případných změn je možné použít tzv. loužicí experimenty. Účel loužicích experimentů je co nejvěrněji napodobit reálné prostředí (např. zvodnělé prostředí hlubinných úložišť radioaktivních odpadů). Při experimentech je kladen hlavní důraz na sledování uvolňování anorganických složek z betonu při kontaktu s vhodným roztokem (demineralizovaná voda, dešťová voda, podzemní voda etc.) odpovídajícím zkoumaným podmínkám.

Rozlišujeme dvě základní skupiny loužicích testů (US EPA 2010):

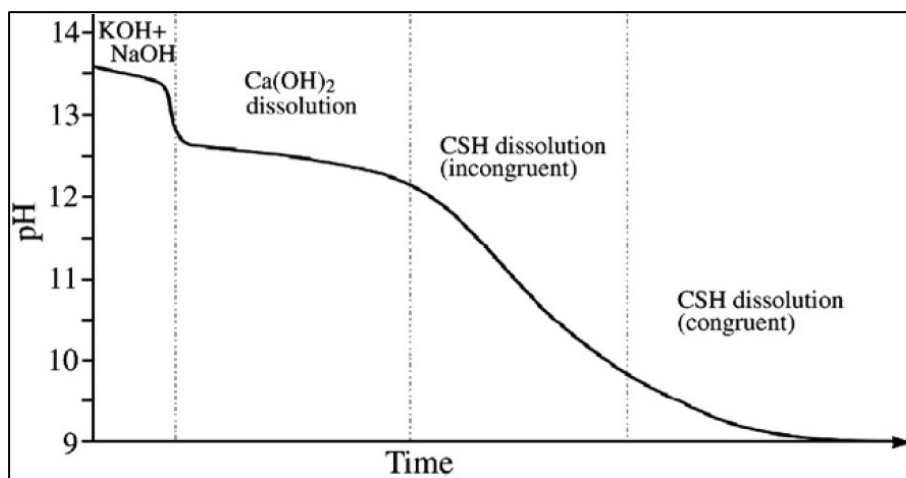
- Testy založené na dosažení rovnováhy mezi materiálem a roztokem (rovnovážné testy). Loužení se sleduje až do ustáleného stavu.
- Dynamické loužicí testy – jedná se o experimenty, kdy je neustále dodáván čerstvý loužicí roztok a není tedy účelem nastolit rovnováhu mezi roztokem a louženým materiálem. Sleduje se vlastně rychlost transportu hmoty jakožto funkce loužení v čase. Jedná se tedy o snahu určit kinetiku loužicího procesu.

Existuje velké množství loužicích metod. Porovnání výsledků je komplikované, především díky velkému rozpětí rozličných parametrů, které lze nastavit (složení loužicího roztoku, pH, teplota, tlak, frekvence výměny, rychlost průtoku, doba loužení, poměr kapaliny k hmotnosti vzorku, velikost, geometrie, porozita vzorku).

Pro betonové a cementové povrchy platí následující transportní procesy, které jsou zobrazeny i na Obr. 3 (Berner 1992):

- Fáze I – Vznik výluhu s vysokým obsahem alkálií, a díky tomu i s vysokým pH. Jedná se o rychlý proces. Alkálie pocházejí s počátečního rozpouštění síranů alkalických kovů (Aft a AFm fáze). pH se pohybuje v rozmezí 12,5-13,5 při 25 °C. V roztoku jsou vysoké koncentrace především Na, K a OH, ale pouze malé množství Ca (vysoký poměr C/S) v důsledku nízké rozpustnosti portlanditu za takovýchto podmínek (vysoké pH).
- Fáze II – Dále dochází k rozpouštění Ca(OH)_2 , Klesá pH (12,0-12,5) Rozpouštění je kontinuální a závisí na rozpustnosti a množství obsahu portlanditu v hydratovaném cementu.
- Fáze III – Tato fáze následuje kompletní rozpouštění portlanditu. Nejprve se jedná o inkongruentní rozpouštění (přednostně vápník). Dochází k poklesu C/S poměru v závislosti na poklesu pH. V závěru III fáze dochází ke kongruentnímu rozpouštění CSH fází v systému a ke stabilizaci pH (až na hodnotu 10).

- Fáze IV – CSH fáze a další hydratované cementové složky jsou již rozpuštěny a dochází k poklesu pH pod 10. Složení roztoku je určováno zbývajícími minerály kameniva a loužičího roztoku.



Obr. 3: Schématický diagram ilustrující vývoj pH při 25 °C jako důsledek degradace cementu (Berner 1992).

Vzhledem k velkému množství loužičích testů s rozdílnými parametry je možné narazit na velké množství rozdělení. Například dle přehledové zprávy projektu CEBAMA je použito následující rozdělení do pěti kategorií:

- Vsádkový loužicí test – jedná se o nejčastěji používaný test (Revertegat et al. 1992, Engkvist et al. 1996, Hidalgo et al. 2004, Lopez Meza et al. 2008). V ČR je postup standardizován v normě ČSN EN 12457-1 až 4 (2003). Jedná se o jednoduché uspořádání testu. Vodná a pevná fáze jsou v kontaktu v uzavřené nádobě po určený čas. U odseparovaných výluhu po ukončení testu se sleduje pH, konduktivita a změny v koncentraci jednotlivých složek.
- Statický loužicí test v rezervoáru – testovaný materiál je v podobě monolitického tělesa (Pavlik 1994, Marion et al. 2005). Nedochozí k ustálení rovnováhy, roztok je v určených intervalech měněn, díky tomu je rychlost loužení vyšší. Díky větší rychlosti je snazší pozorovat kinetiku loužení.
- Kolonový (perkolační) experiment – dobře napodobuje reálný pohyb podzemní vody (Vernet et al. 2002). Používá se nejčastěji drcený cementový materiál. Do kolony neustále proudí čerstvý roztok požadovaného složení, který se pumpuje nejčastěji spodem skrze kolonu až k hornímu výstupu.
- Extrakce pórové vody – kdy se jedná de facto o vytlačení vody z cementového materiálu (ve formě monolitu) pomocí kapaliny o vysokém tlaku. Ve výluhu se poté stanovuje pH a koncentrace iontů. Lze také stanovit hydraulickou propustnost cementového materiálu.

- Elektromigrační experiment – jedná se o experimenty kdy je snaha urychlit přirozený proces degradace a loužení cementových materiálů. Aplikace elektrického pole předpokládá urychlení těchto procesů.

1.5. Stárnutí cementu a betonu

1.5.1. Skladování cementu

Při nakládání s cementy je potřeba počítat s relativně rychlou degradací materiálu při uskladnění, kdy vzdušná vlhkost a CO₂ způsobí částečnou hydrataci a karbonataci cementu. Pro běžný cement platí maximální doba skladování 3 měsíce a je doprovázena poklesem pevnosti 10-20 %. Dobu skladování lze prodloužit hydrofobizací (namletí cementu s látkou odpuzující vlhkost), možná doba skladování se tím prodlouží až na 9 měsíců. Hydrofobizaci lze aplikovat na všechny druhy cementů kromě cementu síranuvzdorného.

1.5.2. Odolnost cementu a betonu

Schopnost cementu odolávat vnějším podnětům (chemické poškození, tlakové poškození, změny uvnitř cementu vedoucí k tvorbě puklin). Odolnost je úzce svázána s provozuschopností, což je doba, po kterou je cement/beton schopen sloužit svému účelu. Příčiny zhoršení odolnosti cementu/betonu lze rozdělit do tří kategorií (Li 2011):

- Fyzické příčiny – mohou způsobit poškození povrchu, souvisejí s vlivy tepla, rozdílná termální expanze agregátů tvrdnoucí cementové pasty.
- Chemické příčiny – chemická degradace je obvykle způsobena poškozením cementové matrix, a to jak interního nebo externího původu. Může se jednat o hydrolyzu složek cementové pasty, karbonatace, KVK, reakce vedoucí k expanzi (síranová expanze).
- Mechanické příčiny – k mechanickému poškození dochází vlivem přetížení nebo tlakovým nárazem (např. zemětřesení v případě HÚ).

Obecně je odolnost betonu velmi úzce svázána s mírou propustnosti a difuzivity daného materiálu.

Propustnost je de facto rychlost průsaku roztoků do pórové struktury materiálu pod tlakem. Tudiž propustnost je úměrná porozitě materiálu. Beton je složen z plniva, cementové pasty a kontaktů pasta/plnivo, v Tab. 7 je znázorněna porozita, průměrná velikost pórů a koeficient propustnosti. U vyzrálé cementové pasty je koeficient propustnosti velmi malý s ohledem na relativně velkou propustnost. Dochází k tomu díky velmi malé velikosti jednotlivých pórů, kdy je jich velká část ukryta uvnitř CSH částic. Vysoká propustnost betonu s ohledem na nízkou propustnost jeho složek je možné vysvětlit mírou propustnosti na kontaktech plniva a cementové pasty (Li 2011).

Tab. 7: Typické hodnoty propustnosti pro betonové materiály, (Li 2011).

Materiál	Porozita (%)	Průměrná velikost pórů	Koeficient propustnosti
Vyzrálá cementová pasta	20	100 nm	6×10^{-12} cm/sec
Plnivo	3-10	10 μ m	$1-10 \times 10^{-12}$ cm/sec
Beton	20-40	nm-mm	$100-300 \times 10^{-12}$ cm/sec

Difuzivita je definována jako hodnota migrace iontů nebo vlhkosti betonem pod vlivem vyšší koncentrace vně proti nižší koncentraci uvnitř materiálu. Rozdíl mezi propustností a difuzivitou je v tom, že propustnost měří míru pohybu vody saturovanými póry. Naproti tomu difuzivita sleduje míru infiltrace nesaturovaných pórů vlhkostí a ionty. Další rozdíl je v tlaku, kdy k propustnosti dochází pod tlakem, zatímco k difuzivitě na základě rozdílných koncentrací (Li 2011).

Dalším významným faktorem ovlivňujícím výdrž betonu jsou praskliny. S prasklinami se významně zvýší jak porozita, tak difuzivita materiálu a tím bude docházet k poškození betonu výrazně rychleji. Ke vzniku prasklin může dojít mnoha způsoby od mikroprasklin vzniklých menšími tlaky tak k velkým prasklinám při výrazných reakcích s okolním prostředím. Obecně tedy praskliny umožňují vstup agresivních činidel do nitra materiálu a tím urychlují jeho degradaci (Li 2011).

Významným faktorem ovlivňujícím odolnost betonu je alkalická reakce kameniva (AAR). Jedná se o reakci, při které dochází k interakci mezi alkáliemi v pórech cementové pasty s určitými druhy plniva, což vede k expansi a vede k tvorbě prasklin. Známe dva základní typy reakce (Tang 1987, Li 2011, Tang et al. 2015):

- Alkalicko-uhličitanová reakce (ACR) – reakce probíhá mezi alkáliemi a aktivními minerály z dolomito-vápencového kameniva.
- Alkalicko-křemičitá reakce (ASR) – reakce probíhá mezi alkáliemi a aktivní formou amorfního křemene (mírně reaktivní forma křemene). Reakce je řízena vysokým pH pórových kapalin a křemík, který je schopný reakce dává vzniknout sodným křemičitým gelům s nízkým obsahem vápníku

Stupeň AAR je obvykle ovlivňován několika faktory (Tang et al. 2015):

- Přítomnost vody, přičemž ASR nastává pouze při vysoké relativní vlhkosti (RH)
- Obsah alkálií
- Porozita betonu
- Teplota

Existuje několik doporučení pro redukci rizika AAR (Tang et al. 2015):

- Použití neškodlivého nebo nereaktivního kameniva.
- Použití nízko alkalického portlandského cementu nebo směsi cementů s dostatečným obsahem pucolánových materiálů.
- Udržovat beton suchý, poškození není obvykle zaznamenáno v prostředí s RH nižší než 80 %.
- Použití difúzního kontrolního nátěru.
- Přidání dusičnanů.

Dalším významným faktorem poškození betonu je vliv síranů, kdy dochází k expansivnímu poškození struktury betonu. K expansi dochází při vzniku nové minerální fáze, etringit, reakci síranových iontů s produkty hydratace cementu. Praskliny zpřístupní spojitou porozitu a urychlí tak transport síranových iontů dovnitř betonu a jeho degradaci (Tang et al. 2015; Večerník et al. 2016).

Neméně významný je vliv tzv. karbonatace. Při karbonataci dochází ke snižování pH matrice jako důsledek reakce mezi rozpuštěním CO_2 a jednotlivými fázemi matrice s obsahem vápníku (může zvyšovat šanci koroze ocelové výztuže, je-li použita). Projevuje se především na povrchu a zóna karbonatačních produktů postupně proniká do betonu v závislosti na porozitě materiálu. Dochází k degradaci (dekalifikaci základních CSH fází), což vede ke snižování poměru Ca/Si a ve ke ztrátě pevnosti materiálu. Karbonatace jako taková není pro beton příliš škodlivá, ale je velmi úzce svázána s dalšími procesy poškozujícími beton (Večerník et al. 2016).

1.6. Interakce s bentonitem

Interakce bentonit/cement jsou význačným problémem v realizaci hlubinných úložišť se zřetelem na využití betonkontejnerů pro ukládání vysoko aktivního odpadu (VAO) vyjma VJP. Výzkum těchto interakcí zkoumali např. Gaucher a Blanc (2006) několika hlavními metodami, jako jsou kupříkladu laboratorní pokusy prohlubující porozumění průběhu reakcí a vedoucí k získání termodynamických a kinetických konstant. Dále například bylo užito numerické modelování procesů alkalického rozrušování bentonitu, kdy byla snaha eliminovat časové nedostatky laboratorních experimentů.

Použití cementových materiálů ve styku s bentonitem vytváří vysoký nárůst chemického gradientu v prostředí pórových vod, který pohání difúzní transport rozpuštěných látek. Cement začne po dosažení saturace neutrální pórovou vodou produkovat alkalické roztoky. Lze očekávat interakci roztoků s minerály bentonitu, které povedou k fyzikálně-chemickým přeměnám. Beton začne zpočátku produkovat roztoky s vysokým $\text{pH} > 13$ a bohaté K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ionty. Následovat bude perioda, kdy bude pH ovlivňováno obzvláště portlanditem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) s hodnotami pH 12,4. Poslední perioda bude ovlivňována CSH minerály (vápenato silikátové hydráty) s pH lehce přes 10. Tyto etapy cementové degradace lze upravit použitím speciálního cementu s nízkým pH, což by mohlo zpomalit proces destabilizace (Gaucher a Blanc 2006; Sanchéz et al. 2006; Savage 2013; Dolder et al. 2014).

Při interakci dochází k rozpouštění nestabilních minerálních fází v bentonitu, jako je montmorillonit nebo i akcesorické minerály illit, kaolinit, chlorit, křemen, cristobalit, živce, slídy, karbonáty, sírany a sulfidy (Gaucher a Blanc 2006). Dané minerály mají variabilní stabilitu a rozpouštěcí kinetiku. Uvolněné ionty jsou následně použity ke stavbě nových, stabilnějších fází, kupříkladu mohou vznikat zeolity, živce (Savage 2013). Nově vzniklé stabilnější fáze mohou ovlivnit schopnost bobtnat, dále sorpci, hydraulickou konduktivitu a porozitu (Savage 2013).

Při interakcích smektitů (hlavní složky bentonitu) v alkalickém prostředí lze očekávat pět nejpodstatnějších pochodů (Gaucher a Blanc 2006; Sánchez et al. 2006; Dolder et al. 2014):

- Modifikace jílových materiálů adsorbovanými kationty (iontová výměna) – jíly původně převažujícím Na^+ se v průběhu času více obohatí o K^+ a Ca^{2+} , díky vysoké afinitě K^+ a Ca^+ k jílovým minerálům a díky jejich vysokému obsahu v alkalických fluidech. Proces závisí na poměru Na/K a Na/Ca v alkalických roztocích dle typu využitého cementového materiálu.
- Rozpouštění jílových minerálů (smektit, illit, kaolinit) – rozpouštění těchto minerálů nastává na rozhraní jíl/cement, které mají významný tlumivý efekt na růst pH uvnitř bariéry.
- Rozpouštění akcesorických minerálů (křemen, cristobalit, živec, plagioklas, sádrovec a kalcit) – alkalické roztoky mají vliv na tlumení růstu pH, je nutno brát je na zřetel. Při rozpouštění také vznikají zeolity (phillipsit a analcim).
- Důležitý je vliv $\text{pCO}_2(\text{g})$ (parciální tlak CO_2), jenž signifikantně ovlivňuje chemické reakce. Tato veličina je třeba zvážit při vývoji zón s vysokým pH, jelikož se jedná o kyselý plyn. $\text{CO}_2(\text{g})$ do prostředí může proniknout difúzí z horninové formace nebo uvolněním přímo z minerálních fází. Úroveň pCO_2 10^{-5} bar (Savage 2013) je výrazně nižší v rozpukaných tvrdých horninách než v horninách jílových.
- Distribuce nově vyvinutých minerálů (cementových fází, zeolitů, karbonátů, jílu, silikátů), které vznikají dále od rozhraní cement/bentonit a ovlivňují pH gradient.

Rozvoj termodynamických poměrů minerálů v systému cement-jíl ukazuje, že alterace a reakce jsou závislé na charakteru hostitelských hornin. V krystalických horninách s puklinovou propustností, jako jsou kupříkladu české granity, lze očekávat přeměnu cementových materiálů na saponitové jíly a jílové minerály na zeolity a v menší míře na karbonáty (Savage 2013). Vztahy a interakce zeolitů, jílu a cementových materiálů popsali ve své práci Blanc et al. (2015). Výskyt karbonátů jako alteračních produktů je značně senzibilní na výskyt Mg v systému. Množství Mg v systému je obvykle ovlivněno přítomností minerálu corrensitu (smektit-chlorit vrstevnatý silikát), jenž zpravidla vzniká vysrážením z podzemní vody v puklinovém systému granitických hornin (Savage 2013).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1. Popis použitých materiálů

Pro vlastní studium byly použity cementové materiály využívané při nakládání s radioaktivními (LLW a ILW) odpady a o materiály se kterými se počítá při ukládání VJP a RAO do odpovídajících úložišť. Byly vybrány vzorky nejlépe vyhovující a přibližující se potřebám v budoucích hlubinných úložištích (HÚ), kde budou využívány jednak ke konstrukčním účelům, jednak jako solidifikační matrice a výplň komor pro ukládání odpadů, které není možno umístit do přípovrchových úložišť.

2.1.1. Beton pro zpracování RAO v ÚJV (vzorek **CEM směs ÚJV**)

V areálu ÚJV Řež, a.s. se využívají cementové materiály pro solidifikaci institucionálních odpadů, které jsou poté převezeny a uloženy v ÚRAO Richard. Solidifikace se provádí z důvodu fixace kapalných odpadů, tak aby bylo možné je dále uložit. Jako fixační činidlo se používá buď cement CEM II/A-S 32,5 (eventuálně 42,5) nebo CEM II/B-S 32,5 (případně 42,5).

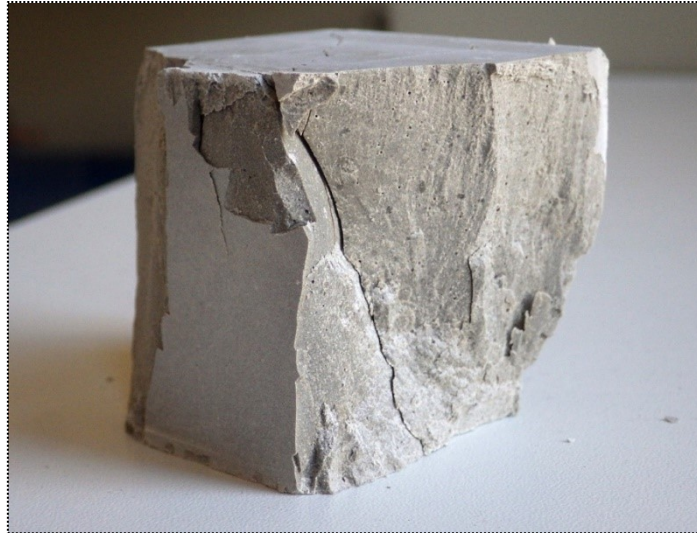
Pevné RAO se fixují do sudů betonovou směsí CEM I 42,5 s jemným a hrubším kamenivem (0-4 a 8-16 mm), popílku, vody a plastifikátoru.

Vzorek cementu byl odebrán 13.11.2015 ve Velkých Zbytkách v areálu ÚJV Řež a.s. v rámci betonování sudů. Jednalo se o směs CEM I 42,5 bez hrubého kameniva. Vzorek by použit pro první orientační kolonový experiment. Důvodem byla malá znalost metodiky a snaha předběžně poznat studované materiály a vhodné metody k tomu sloužící.

Vzorek neprošel smíšením s vodou, vytvrdnutí proběhlo vlivem vzdušné vlhkosti. Ztvrdlý vzorek byl následně rozbit a přesítován na požadovanou frakci (<2,5 mm), výsledná směs byla použita pro naplnění kolony.

2.1.2. CEM II A-S 42,5R (vzorek **CEMII**)

Jedná se o komerčně dostupný produkt (cement) z cementárny v Čížkovicích vyráběný dle normy ČSN EN 197-1 s průměrně dosaženou pevností 53–59 MPa (požadavek normy 42,5- 62,5 MPa) s obsahem síranů v rozmezí 3,2-3,6 % (norma max. 4%) a obsahem chloridů v rozmezí 0,03-0,07 % (dle normy max. 0,10 %). Výrobu cementu zajišťuje společnost Lafarge Cement, a.s. CEMII byl použit při dalších experimentech. Vzorek byl využíván ve vytvrdlém hydratovaném stavu (Obr. 4) viz kapitola 3.2.1 příprava vzorků.



Obr. 4: Vzorek CEMII po testu pevnosti v tlaku, zřetelná je jemná cementová struktura bez přídavného kameniva, foto: Brázda L.

2.1.3. Beton ÚRAO Richard (vzorek **RICHARD**)

Pro potřeby ÚRAO Richard je používána cementová a betonová hmota jako konstrukční a výplňový materiál úložných komor. Jedná se materiál se složením: CEM III B/32,5 SV, s kamenivem pro stavební účely a CEM III B/32,5 SV, s popílkem a kamenivem pro účely vyplnění úložných komor.

Pro experimenty provedené za účelem charakteristiky materiálu byl odebrán vzorek výplňového betonu CEM III B/32,5 SV, s popílkem a kamenivem (RICHARD). Odebrání vzorku proběhlo v lednu 2016 v bývalém vápencovém dolu Richard II. pod vrchem Bítnice v rámci probíhajícího betonování ÚRAO.

Vzorek byl po odebrání smíchán s vodou a odlit do podoby krychlí (Obr. 5) a válečků pro potřeby dalších experimentů viz kapitola 3.2.1 příprava vzorků.



Obr. 5: Vzorek RICHARD rozlomen zkouškou pevnosti v tlaku, zřetelná je struktura vzorku s kamenivem a jemnou cementovou matrix, foto: Brázda L.

2.1.4. Beton pro zpracování RAO v ÚJV (vzorek ÚJV)

Pro experimenty byl odebrán vzorek betonové směsi pro fixaci pevných RAO CEM I 42,5 s jemným a hrubším kamenivem (0-4 a 8-16 mm), popílkem, vodou a plastifikátorem. Odebrání proběhlo 8.4.2016 v rámci betonování sudů (resp. mezivrstvy mezi velkým a malým sudem) s radioaktivním odpadem viz Obr. 6. Jedná se tedy o téměř identický vzorek s CEM směs ÚJV, který byl použit pro první orientační experimenty.



Obr. 6: Odběr vzorku ÚJV 8.4.2016 v rámci betonování sudů s radioaktivním odpadem, foto: Brázda L.

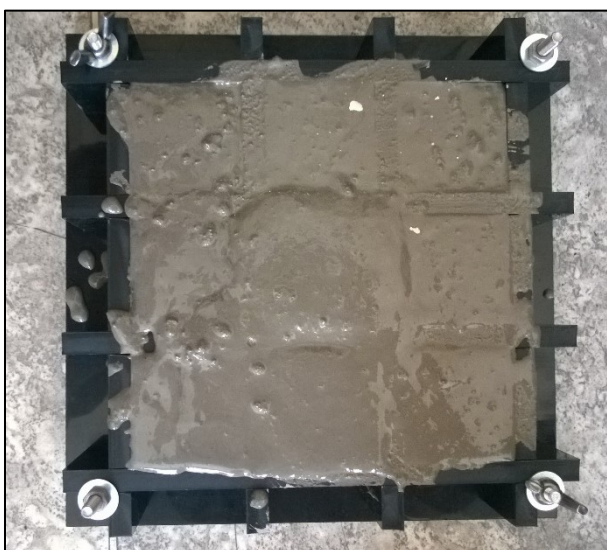
2.2. Metodika laboratorních prací

Pro charakteristiku cementových materiálů a betonů a jejich interakcí s vodou bylo použito metod a postupů zavedených v laboratořích Oddělení chemie palivového cyklu ÚJV Řež, a.s. Silikátová analýza testovaných materiálů a obsah stopových prvků pomocí ICP – MS byly provedeny v Laboratořích geologických ústavů PřFUK. K určení jejich fázového složení byla použita prášková XRD analýzou v rtg. laboratoři Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

Zpracování dat probíhalo převážně v Excelu, jako i převedení do grafického znázornění. K práci bylo využito vybavení laboratoří Oddělení chemie palivového cyklu ÚJV Řež, a.s. Laboratorní experimenty vedl Ing. Lukáše Brázdy, Ph.D. spolu s Ing. Petrem Večerníkem, Ph.D.

2.2.1. Příprava vzorků

Ze vzorků cementových materiálů byla připravena zkušební tělesa, a to buď krychle, nebo válce. Složky cementové a betonové směsi byly promíchány elektrickým hnětačem. Předem definované množství všech složek bylo odměřeno a odváženo, smíchání s vodou proběhlo v poměru 2:3 (2 díly vody na 3 díly směsi). Míchání probíhalo až do dosažení homogenity všech smísených vstupních surovin, tzn. 5 minut, délka doby míchání závisela na konzistenci připravené směsi viz Obr. 10. Homogenní směs byla poté nalita do připravených nádob (formy na válce o průměru 4,6 cm a výšce 9 cm a krychle 5x5 cm) pro vytvoření zkušebních těles viz Obr. 9. Pro zabránění vysychání (a zamezení přístupu CO₂) byly formy umístěny do ochranných pytlů nebo uzavíratelných nádob viz Obr. 8. Připravená tělesa se nechala zrát po dobu 28 dní pro dosažení maximální pevnosti. Poté byla použita pro následné experimenty.



Obr. 9: Naplněná forma pro 9 krychlí 5x5 cm, foto Brázda L



Obr. 8: Krychlová tělesa z cementové směsi uschována v uzavřené nádobě a zvlhčena pro zachování dostatečné vlhkosti, foto: Brázda L.



Obr. 7: Proces homogenizace cementové směs pro přípravu monolitických vzorků, foto: Brázda L.

Vzorky byly používány v monolitickém stavu, resp. pro stanovené pevnosti v tlaku. Pro účely ostatních experimentů byly upraveny podle potřeby, např. pro kolonové experimenty byly vzorky nadrceny. Drcení probíhalo ručně, pomocí kladiva, po zmenšení pomocí tloučku. Nadrcená směs byla rozsítována na několik frakcí (<0,25 mm, 0,25-1,00 mm, 1-5 mm a >5 mm). Výsledné vzorky pro potřeby kolonových experimentů pak vznikly smícháním velikostních frakcí ve vhodném poměru (1:2 frakcí 0,25-1,00 mm a 1-5 mm), tak aby docházelo k co největší komunikaci materiálu s loužícím roztokem a aby zároveň nedošlo k ucpaní kolony příliš jemným materiálem (proto byly vyloučeny frakce <0,25 mm a >5 mm).

Příprava válečkových a krychlových vzorků CEMII a betonu RICHARD proběhla 22.1.2016, vzorky byly zhomogenizované a odlity do předem připravených forem. Vzorek ÚJV byl připraven později 12.4.2016, pro vzorek ÚJV byly připraveny dvě sady vzorků, a to směs s kamenivem a přesítována směs bez kameniva (<5 mm), pro většinu experimentů však byla použita směs s kamenivem, pouze pro pevnostní testy byla použita i směs bez kameniva.

2.2.2. XRD minerální fázová analýza

Zastoupení minerálních fází bylo určeno pomocí práškové rtg. difrakce. Vzorky byly rozemlety na požadovanou jemnost a následně zanalyzovány pomocí přístroje PANalytical X'PertPro (PW3040/60) s detektorem X'Celerator. Měření provedl doc. Mgr. Petr Drahot, Ph.D v Laboratoři rentgenové difrakce Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. K vyhodnocení difrakčních záznamů byl použit software X'Pert HighScore 1.0d. od společnosti PANalytical B.V.

Měření bylo orientační, hlavním cílem bylo alespoň rámcově zjistit fázové složení studovaných materiálů. Vzorky byly použity bez úpravy, tzn., nebyla z nich odseparována žádná fáze, betonové vzorky byly analyzovány i s kamenivem.

2.2.3. Silikátová analýza a analýza stopových prvků

Silikátová analýza představuje významný zdroj informací o charakteristice a celkové použitelnosti studovaných materiálů. Jedná se o analýzu, která nejnázve kvantifikuje oxidické komponenty.

Příprava vzorků i následná analýza byla provedena v chemické laboratoři LGÚ na PřF UK v Praze a byla provedena paní Lenkou Jílkovou, Ing. Věrou Vonáskovou. Stanovení vybraných stopových prvků pomocí ICP MS pak provedl doc. RNDr. Ladislav Strnad, PhD.

2.2.4. Měření pevnosti v tlaku

Orientační zkoušky pevnosti v tlaku byly provedeny v laboratoři oddělení 2402 ÚJV Řež, pouze však na tělesech bez normovaných rozměrů. Testovací zařízení nemá dostatečné rozměry pro testování těles o rozměrech požadovaných normou ČSN EN 12390-3 (požadovaná velikost je 15 cm pro hranu

krychle), proto byla zvolená menší velikost testovaných těles (Obr. 10), což se může projevit na určité ne-směrodatnosti výsledků s ohledem na možnou přítomnost nehomogenit v odlitých vzorcích (vzduchové kapsy, nerovnoměrné rozložení a orientace kameniva).

Zkoušky pevnosti se prováděly na krychlových tělesech o hraně 5 cm (Obr. 11). Byly sledovány tyto parametry:

- Rozměry vzorku a plocha, na kterou působil tlak.
- Síla, která působila na vzorek.
- Tlak, při kterém došlo k porušení vzorku.

Měření probíhalo pomocí programu PROTEUS. Zkouška těles probíhala ve zkušebním lisu MEGA 11-300 DM1-S firmy Form+Test. Automatický průběh zkoušky je zajištěn ovládacím



Obr. 11: Test pevnosti v tlaku, průběh experimentu před porušením vzorku, foto: Brázda L.
Obr. 10: Test pevnosti v tlaku, zaznamenáno porušení krychlové vzorku CEMII, foto: Brázda L.

systémem Digi Maxx C-20. Po zahájení testu najede píst k vzorku na dotykovou sílu, v tomto okamžiku se vynuluje hodnota síly a posunu pístu. Poté se plynule konstantní rychlostí zvyšuje síla působící na zkušební těleso až do zlomení vzorku. Zlomení vzorku je indikováno jako změna rychlosti posunu pístu. Hodnoty působící síly a tlaku jsou zaznamenány do protokolu, v grafické podobě může být zaznamenán i průběh síly působící na zkušební těleso při lomové zkoušce. Ve své práci jsem použil grafické zobrazení výsledných hodnot pevností u jednotlivých vzorků.

Výsledná pevnost byla spočtena dle následujícího vzorce (1).

$$Pevnost [MPa] = síla [N]/plocha [mm^2] \quad (1)$$

Dále byla u výsledků stanovena směrodatná odchylka pro lepší posouzení relevantnosti dosažených výsledků.

2.2.5. Kolonové experimenty

Z široké škály loužicích experimentů byl pro potřeby charakteristiky cementových materiálů v prostředí HÚ vybrán kolonový (perkolační experiment).

V první polovině roku byl spuštěn orientační kolonový experiment za použití vzorku CEM směs ÚJV (Obr 14). Jako loužící roztok byla použita demineralizovaná voda. Jednalo se o experiment, při kterém byla snaha zjistit základní chování cementové směsi při kontaktu s loužicím roztokem a funkčnost a efektivitu celého kolonového experimentu pro další přesnější experimenty. Použitá frakce drceného cementového materiálu byla $<2,5$ mm. Jako kolona sloužila provizorní konstrukce s objemem 60 ml. Voda byla přiváděna spodem a odváděna vrchem do sběrné nádoby viz Obr. 12. Přívod vody ze zásobní nádoby obstarávala peristaltická pumpa Masterflex C/L viz Obr. 15. Do kolony bylo odváženo 67 g vzorku.



Obr. 12: orientační kolonový experiment se vzorkem CEM směs ÚJV.

Průtok kolony činil cca 125 ml/den. Demineralizovaná voda měla konduktivitu 0,00138 mS/cm a pH 6,98.

V rámci další fáze experimentů byly vyrobeny kolony větší, s objemem 150 ml viz Obr. 13 a Obr. 14. Průtok kolony činil cca 120 ml/den. Hmotnost jednotlivých vzorků byla pro CEMII 147,7 g, RICHARD 190,63g a pro ÚJV 191,99 g.



Obr. 13: Schéma kolonových experimentů. Přívod vody spodem do kolony zajišťuje peristaltická pumpa Masterflex C/I. Voda z kolony je odváděna vrchem do připravené uzavřené odběrné nádoby, foto Brázda L.



Obr. 14: Experimentální kolony se vzorky, zleva: CEMII, RICHARD, ÚJV, foto Brázda L.

Jako loužící roztok byla použita syntetická granitická voda (SGW) o složení:

- 35,9 mg/l Ca²⁺; 14,2 mg/l Na⁺; 2,3 mg/l K⁺; 8,6 mg/l Mg²⁺; 21,5 mg/l SO₄²⁻; 2,84 mg/l Cl⁻; 166,02 mg/l HCO₃⁻; pH 8,3; konduktivita 0,290 mS/cm

Z kolonových experimentů byl pravidelně odebírán vzorek a měněna odběrná nádoba. Frekvence odběru se s postupem času snižovala a odebrané vzorky tak měly větší objem. Pro studium získaných výluhů byly zvoleny následující postupy, které byly prováděny v nejbližší možné době po odebrání vzorku, tak aby se zamezilo případné tvorbě pevných fází z nasyceného výluhu:

- Zvážení pro určení objemu pro výpočet aktuálního průtoku a stanovení celkového množství výluhu.
- Stanovení pH – hodnoty pH výluhů cementových směsí se obvykle pohybují okolo hodnoty 12 až 13, bylo tedy nutno zvolit elektrodu vhodnou pro měření v této oblasti pH (elektroda pro alkalickou oblast) a zajistit kalibraci odpovídajícími pufrů pro alkalickou oblast (s hodnotami pH 7, 9, 11 a 13). Dále bylo ve výluhu měřeno pH pomocí titrace. K titraci byl použit automatický titrátor TitraLab TIM800 s titračním činidlem 0,1M HCl nebo 0,02M HCl. Titrace byla prováděna dle postupu uvedeného výrobcem, kdy bylo k odměřenému množství výluhu přidáváno titrační činidlo pomocí automatické byrety. Během titrace byl vzorek pod přívodem N₂ pro zamezení reakce se vzdušným CO₂. Přístroj po dosažení bodu ekvivalence vyhodnotí spotřebu činidla a vypočte hodnotu pH titrovaného roztoku.
- Stanovení konduktivity – konduktivita se stanovovala za účelem určení přibližné koncentrace ionizovatelných anorganických součástí vody (anorganických elektrolytů). Hodnota závisí na koncentraci iontů, jejich nábojovém čísle, pohyblivosti a teplotě. Konduktivita se stanovovala pomocí konduktometru, který byl kalibrován roztokem chloridu draselného KCl. Měření probíhalo při 25 °C a nebylo tedy třeba hodnoty korigovat korekčním faktorem (f).
- Neutralizační titrace za účelem stanovení alkality.
- Ředění vzorku pro stanovení složení na AAS viz 3.2.7.
- Příprava vzorku pro měření křemičitanů a jejich měření viz 3.2.7.
- Odlítí rezervních 50 ml (nebo méně pokud tolik nezbylo) pro další potřeby a následné uskladnění v laboratorní lednici, tak aby byl vzorek udržován v co nejstabilnějším stavu (chlád a tma).

2.2.6. Stanovení složení výluhu z kolonových experimentů

Pro stanovení obsahu Na, K, Ca, Mg, Sr ve vodných fázích (např. výluhy, experimentální roztoky) byla použita atomová absorpční spektrometrie (AAS). Jedná se o jednu z nejrozšířenějších analytických metod. Za vysokých teplot byl vzorek převeden do směsi excitovaných atomů absorbovaných monochromatickým zářením, počet absorbovaných atomů je mírou koncentrace požadovaného prvku

(Petránek et al. 2016). Laboratoř Oddělení chemie palivového cyklu ÚJV Řež, a. s. je vybavena přístrojem GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment Pty Ltd, Austrálie). Přístroj umožňuje měření v plamenu acetylen-vzduch a acetylen-oxid dusný. Analýzy je možno provádět manuálně nebo využít ředící jednotku a automatický podavač vzorků. Pro každý analyzovaný prvek byla připravena pětibodová kalibrační přímka v rozsahu koncentrací desetín až jednotek mg/l a byl zpracován pracovní postup měření. Měření, připravených a vhodně naředěných vzorků (tzn. vhodné množství výluhu, doplněné kyselinou dusičnou a případně roztokem KCl) na přístroji AAS prováděla Ing. Kateřina Kolomná, Ph.D. Ředění vzorků probíhalo tak, aby už při samotném měření nebylo třeba koncentraci vzorku upravovat. Množství vzorku výluhu bylo odhadnuto ze zkušeností a z pokusných měření u orientačního kolonového experimentu se vzorkem CEM směs. Ředění vzorku na stanovení obsahu sledovaných ukazatelů pro AAS tedy probíhalo:

- Odpipetování určeného množství vzorku do 10 ml zkumavky, poté se přidalo do zkumavky 0,2 ml KCl (pouze u vzorků na stanovení draslíku se přidání KCl vynechalo). KCl se přidával za účelem odstranění chemických interferencí při stanovení vápníku, sodíku, hořčíku a stroncia. Následně se zkumavka doplnila do 10 ml 2 % kyselinou dusičnou HNO_3

Stanovení křemičitanů probíhalo na spektrofotometru dle ČSN 70 0527. V rámci uchystání bylo nutno připravit potřebné roztoky:

- Ke stanovení byla potřebná 4 mol/l kyselina chlorovodíková HCl,
- fluorid sodný, $c(\text{NaF}) = 1 \text{ mol/l}$,
- chlorid hlinitý $c(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \text{ ml/l}$ v kyselině chlorovodíkové $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$,
- molybdenan amonný $c[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,065 \text{ mol/l}$, čehož se docílilo rozpuštěním 80 g tetrahydrátu molybdenanu amonného ve vodě, doplněním na 1000 ml a filtrováním na filtru střední hustoty,
- základní roztok oxidu křemičitého pro stanovení kalibrační křivky

Dále postup pro samotné stanovení kalibrační křivky, přípravy vzorku a následné měření pomocí spektrofotometru (o vlnové délce 420 nm) byl následující:

- Do kádínek jsme odpipetovali 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 a 15,0 ml zředěného roztoku oxidu křemičitého a přidali 1 ml HCl a doplnili destilovanou vodou tak aby celkový objem byl 15 ml.
- Do lahvičky jsme odpipetovali určité množství vzorku, přidali 1 ml HCl a doplnili destilovanou vodou do 15 ml jako u kalibračních roztoků.
- Poté jsme jak do kalibračních roztoků, tak do vzorků přidali 0,5 ml fluoridu sodného, promíchali a po 15 minutách jsme přidali 5 ml roztoku molybdenanu amonného, 2 ml roztoku chloridu hlinitého a 2,5 ml vody, výsledný roztok jsme promíchali.

- Po 15 minutách jsme měřili na spektrofotometru (UV/VIS SPECORD 250) při vlnové délce 420 nm.
- Naměřené hodnoty absorpance jsme zpracovali v Excelu do výsledné grafické podoby.

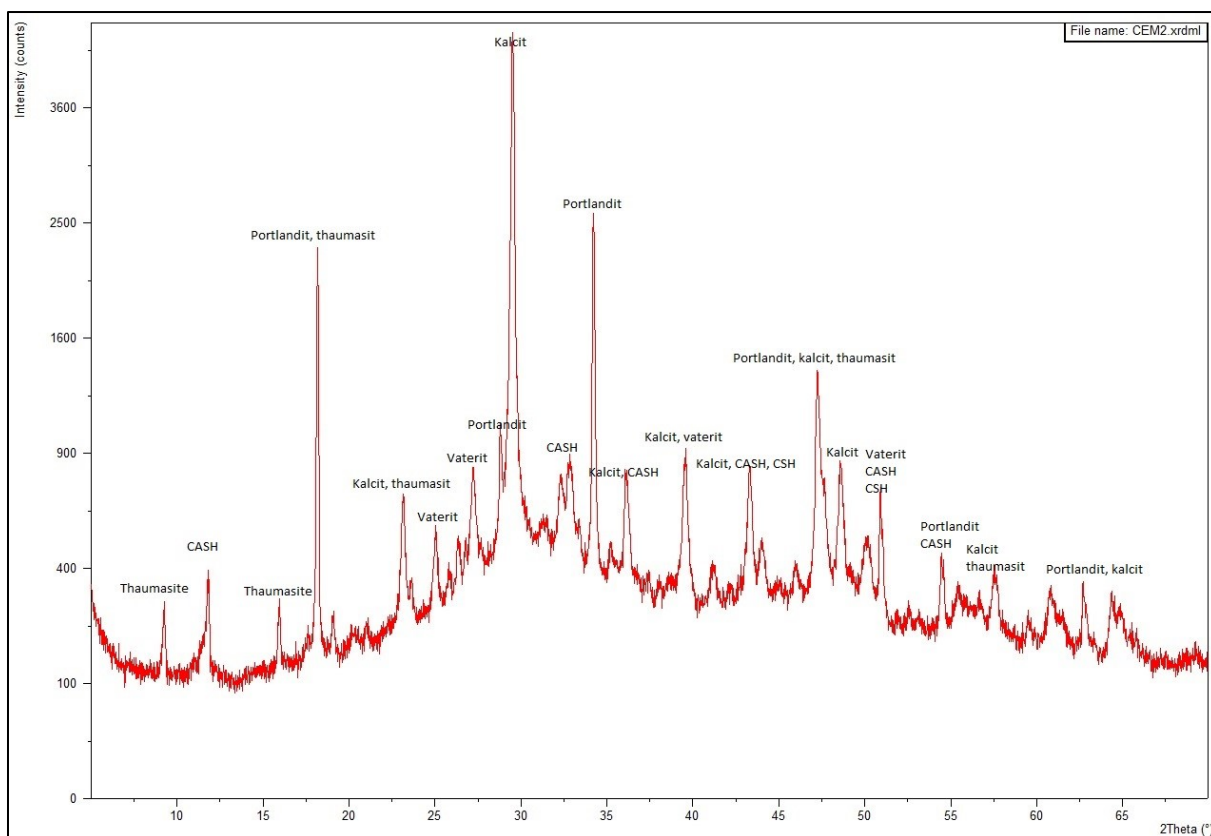
3. VÝSLEDKY

3.1. XRD minerální fázová analýza

Výsledky jednotlivých analýz jsou rozděleny podle vzorků a zjednodušeně shrnuty v příložených obrázcích Obr. 17, Obr. 18 a Obr. 19. Originální vyhodnocený záznam je přiložen v příloze 1.

3.1.1. CEM II

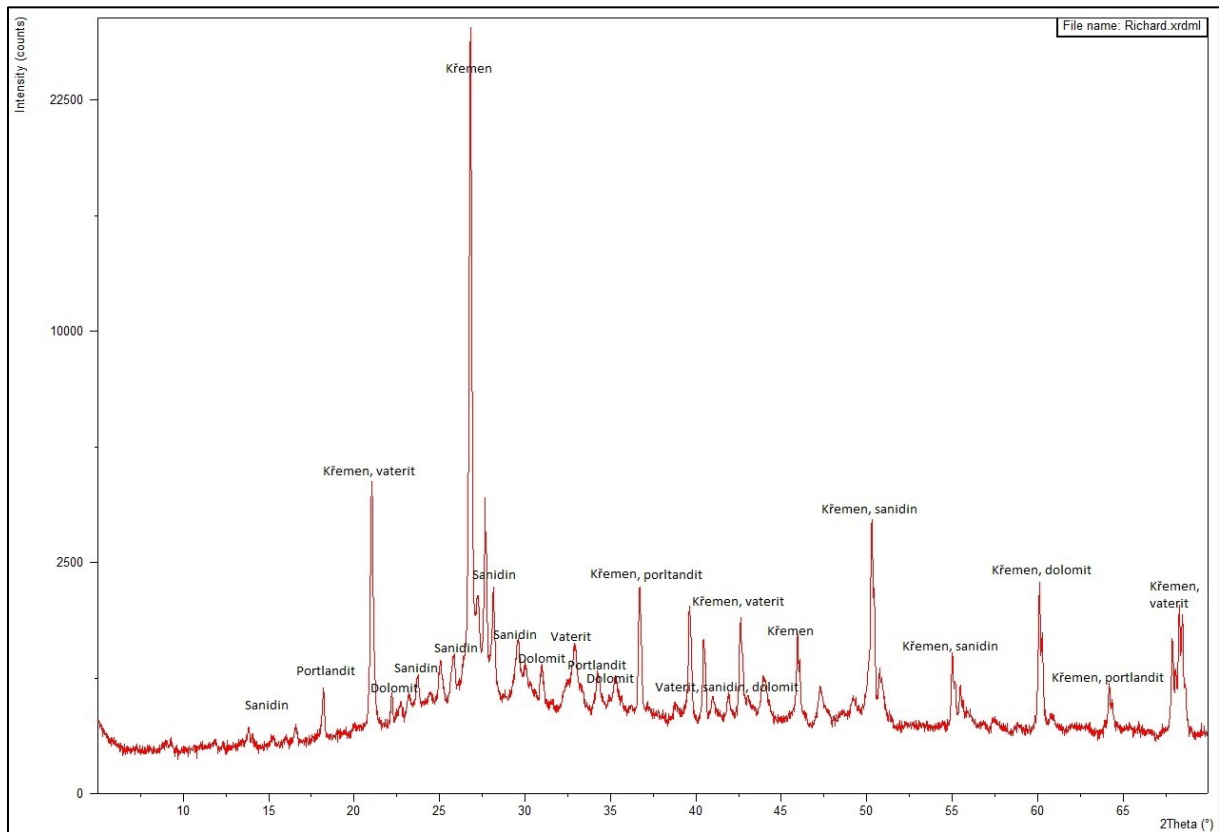
RTG záznam ukázal, že složení CEM II se převážně uplatňuje portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), kalcit (CaCO_3) a vaterit (CaCO_3). Vaterit je polymorfní modifikace kalcitu stabilní za určitých PT podmínek. Dále byl přítomen thaumasit [$\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$] ze skupiny etringitu, a s méně výraznými píky CASH a CSH viz Obr. 15.



Obr. 15: Práškový difrakční záznam CEM II s hlavními cementovými fázemi kalcit, vaterit, portlandit, thaumasit a méně výraznými píky CASH a CSH. Jedná se o zjednodušený záznam vyhodnocení pouze s nejvýznamnějšími fázemi.

3.1.2. Richard

Vzhledem k tomu, že byla analyzována betonová směs bez separovaného kameniva, byly cementové fáze potlačeny na úkor fází klastů a jejich identifikace tak byla velmi obtížná, jelikož netvoří žádné ostré píky porovnatelné s píky křemene atd. Převážně se objevily fáze křemene SiO_2 , dolomitu $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, vateritu CaCO_3 , sanidinu $(\text{K,Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$, přítomen byl významně také portlandit $(\text{Ca}(\text{OH})_2$, viz Obr. 16.

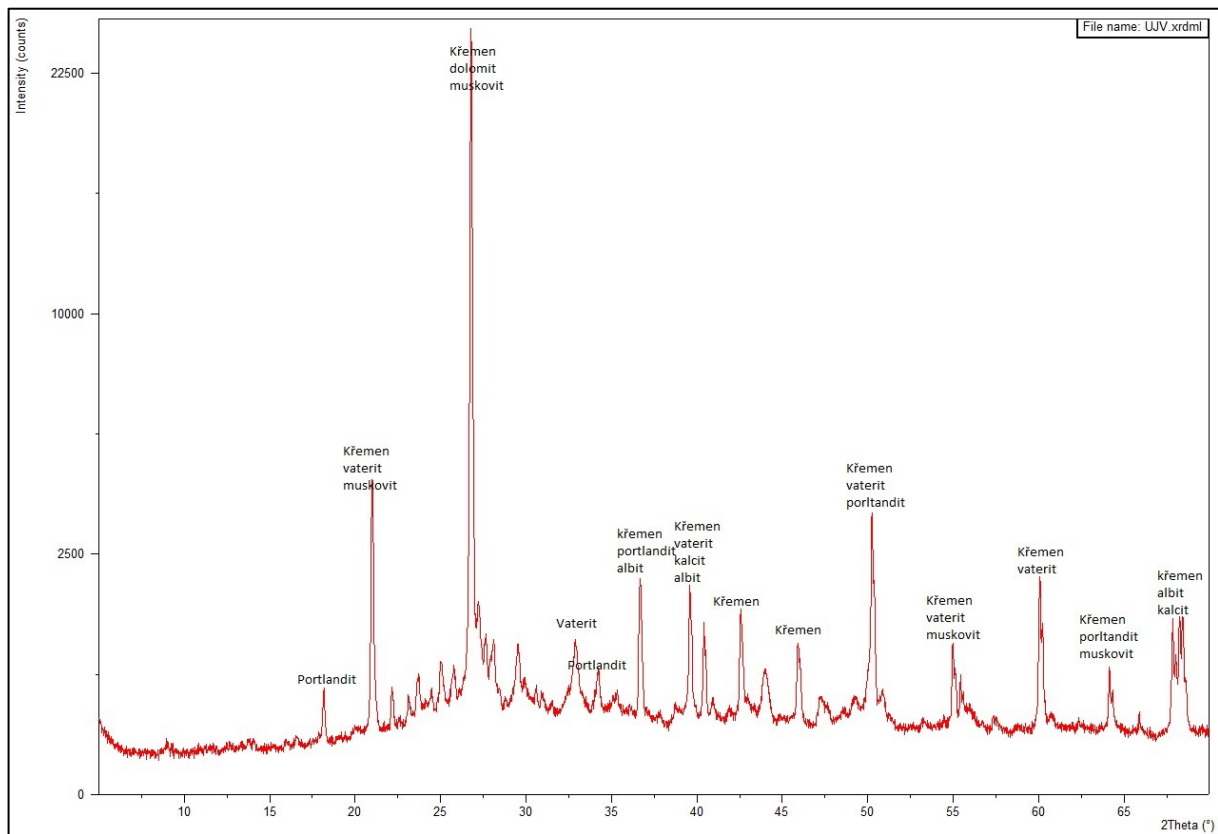


Obr. 16: Práškový difrakční záznam vzorku RICHARD, cementové fáze potlačeny, objevují se portlandit a vaterit.

3.1.3. ÚJV s kamenivem

Fáze kameniva z betonu ÚJV podobně jako fáze kameniva u předchozího vzorku potlačily cementové fáze. Z důvodu neznalosti kameniva, které bylo ve vzorcích použito nebyla oddělena cementová matrix od kameniva.

V záznamu se jako nejvýraznější fáze uplatňuje křemen (SiO_2), méně pak kalcit s vateritem (CaCO_3). Přítomen byl také portlandit, vápenatý albit a muskovit, viz Obr. 17.



Obr. 17: Zjednodušený difrakční záznam vzorku ÚJV, obdobně jako u vzorku RICHARD jsou téměř úplně potlačeny cementové fáze fázemi přítomného kameniva, především křemenem, vateritem, kalcitem, portlanditem, albitem a muskovitem.

3.2. Chemické složení

V rámci chemické analýzy byly stanoveny jak hlavní chemické komponenty, tak i některé stopové prvky. Výsledky jsou přehledně zobrazeny v Tab. 8 a v Tab. 9. Je zřetelný signifikantní rozdíl mezi vzorky CEMII a betony Richard a ÚJV. Je zřejmé, že zásadní vliv na rozdíl má přítomnost kameniva ve vzorcích betonů RICHARD a ÚJV.

Tab. 8: Chemická analýza hlavních komponent ve vzorcích CEM II, RICHARD a ÚJV. Signifikantní rozdíl mezi CEM II a zbylými vzorky je dán přítomností kameniva v betonech Richard a ÚJV.

VZOREK	CEM II	RICHARD	ÚJV
(%)			
SiO ₂	14,66	60,24	65,83
TiO ₂	0,32	0,30	0,22
Al ₂ O ₃	8,43	6,98	3,94
Fe ₂ O ₃	1,49	1,66	1,85
FeO	0,01	0,28	0,22
MnO	0,06	0,04	0,04
MgO	1,15	0,99	0,98
CaO	42,05	14,68	13,70
Na ₂ O	0,15	0,95	0,78
K ₂ O	0,69	1,90	1,81
P ₂ O ₅	0,12	0,07	0,08
H ₂ O-	14,62	3,60	3,78
H ₂ O+	15,18	7,03	5,46
CO ₂	0,69	0,60	0,39
SOUČET	99,61	99,30	99,08

Tab. 9: Chemická analýza stopových prvků ve vzorcích CEM II, RICHARD a ÚJV, platí to samé, co u Tab. 8

VZOREK	CEM II	RICHARD	ÚJV
(mg/kg)			
Li	20,3	31,0	27,4
V	59,7	100,6	99,1
Cr	47,4	48,9	64,0
Co	5,99	6,98	7,84
Ni	28,4	27,1	26,2
Cu	90,8	61,3	50,7
Zn	262,2	125,0	103,8
Rb	31,1	68,7	56,4
Sr	657,3	176,8	139,2
Cs	2,02	4,49	2,51
Ba	482,5	538,8	566,8
Pb	31,6	22,6	22,5
Th	3,1	5,04	4,24
U	1,54	2,45	2,04

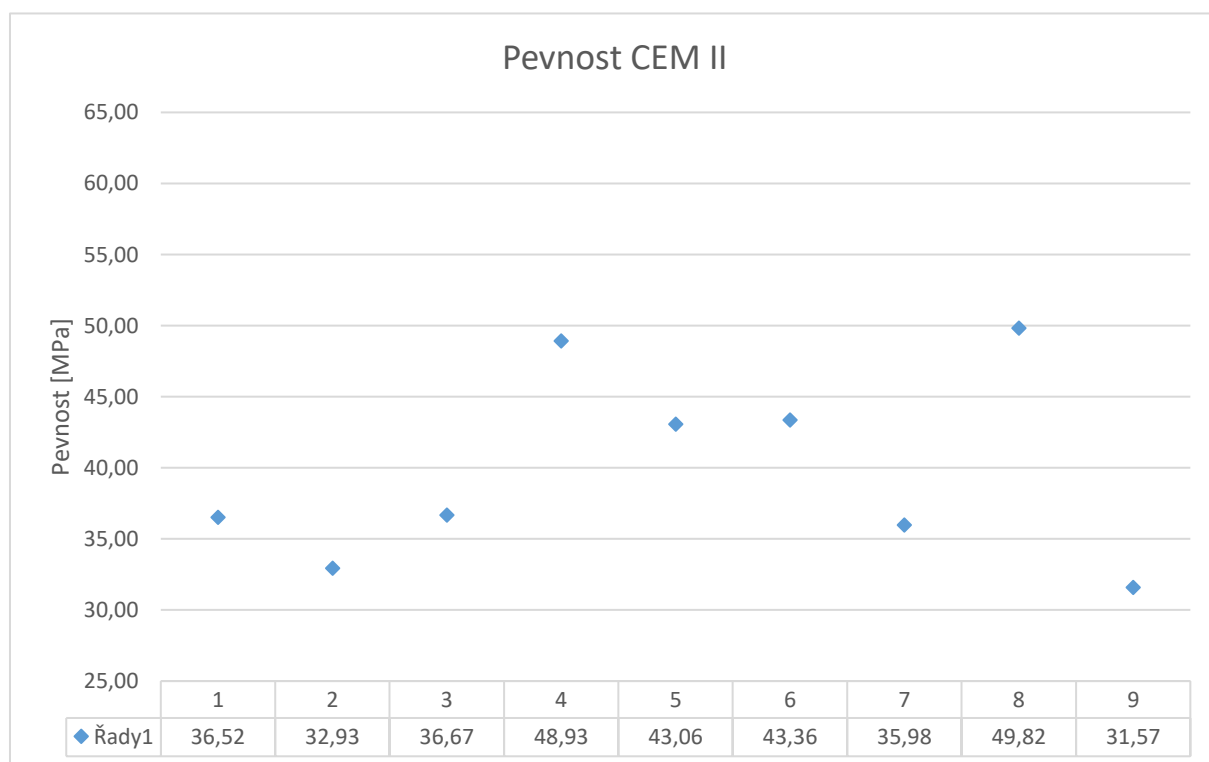
Z výsledků je patrný výrazný rozdíl ve složení mezi CEM II a betony Richard a ÚJV což je nepochybně způsobeno obsahem kameniva v betonech čemuž odpovídá i výrazně nižší zastoupení vápníku a vody u betonů oproti CEM II, dále se na rozdílech může podílet odlišný typ použitého cementu.

3.3. Měření pevnosti v tlaku

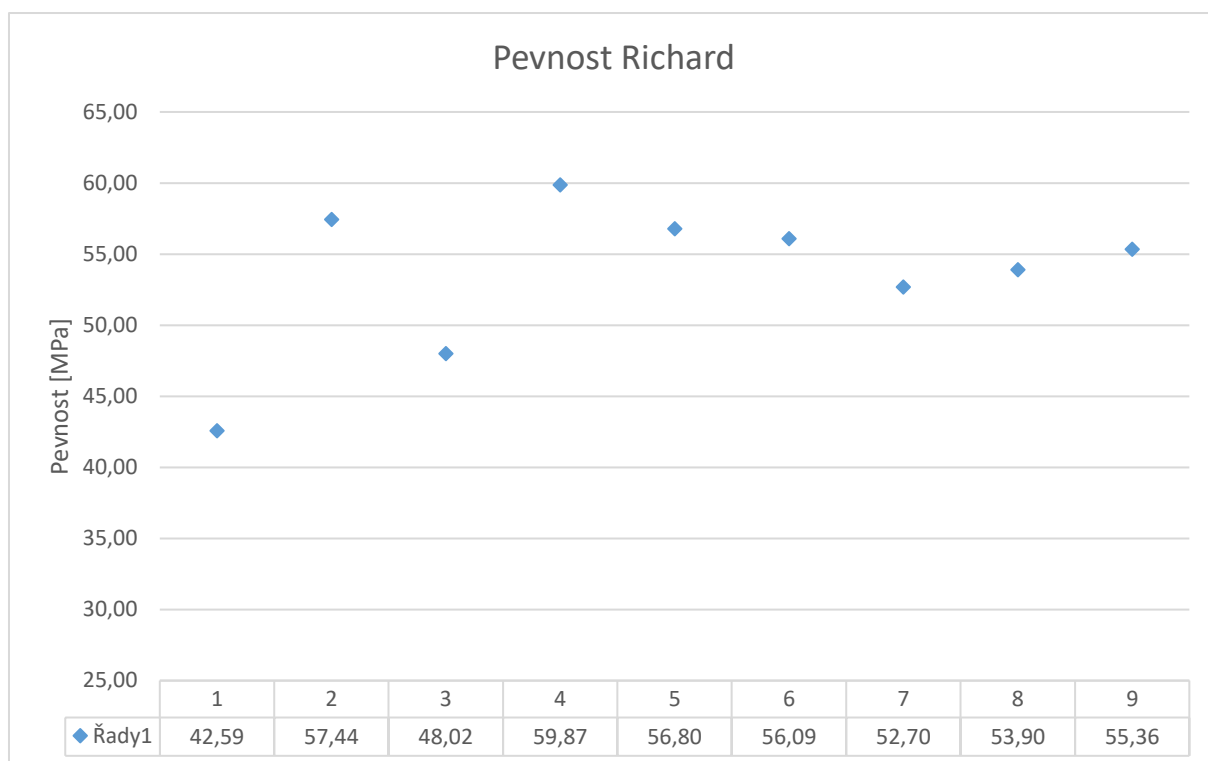
Výsledky měření pevnosti jsou přehledně zobrazeny v grafech. V každém vzorku byla provedena sada devíti měření. Naměřené hodnoty vykazují mírnou nekonzistenci viz Tab. 10 a Obr. 18, 19, 20 a 21, měření probíhala pro vzorky CEMII a RICHARD 42 dní od odlití vzorku, pro vzorek ÚJV 41 dní po odlití vzorku.

Tab. 10: Výsledky měření pevnosti v tlaku, zobrazena je průměrná síla z devíti měření pro každý vzorek, při které došlo k prasknutí vzorku se směrodatnou odchylkou a průměrná pevnost se směrodatnou odchylkou.

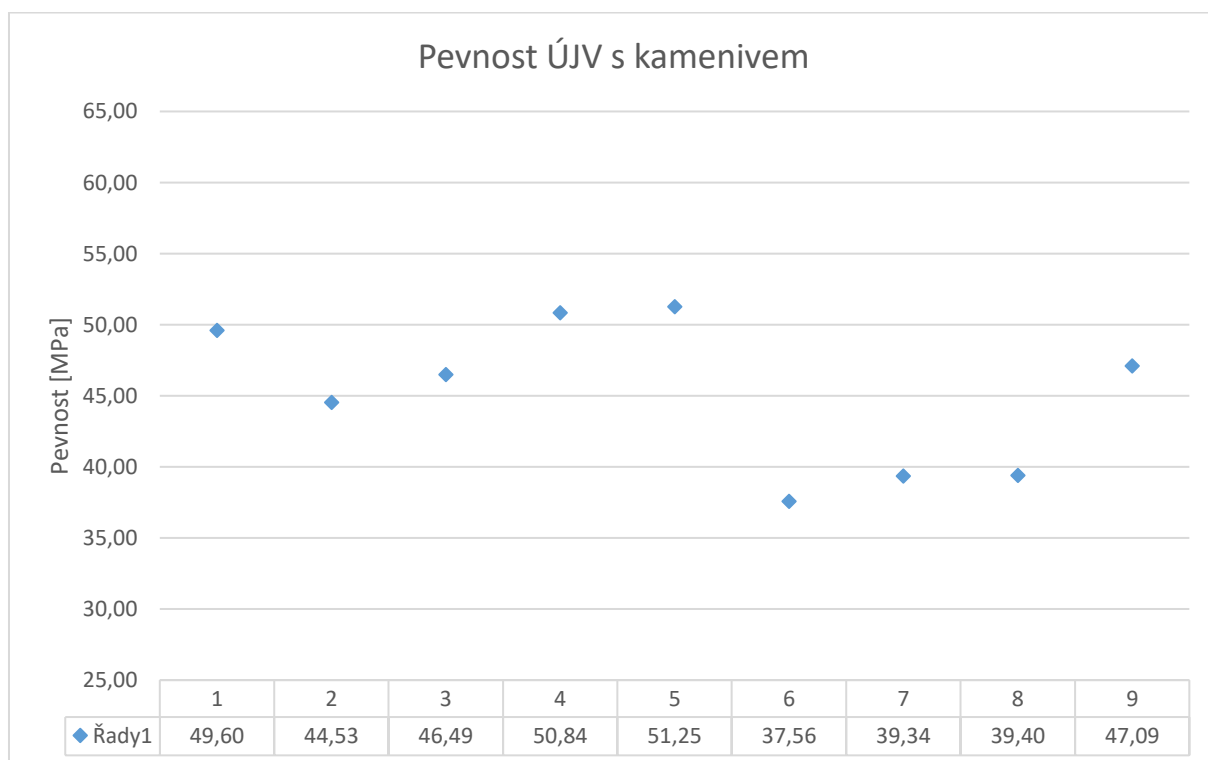
VZOREK	PRŮMĚRNÁ SÍLA [kN]	PRŮMĚRNÁ PEVNOST [MPa]
CEM II	99,68 ± 16,71	39,87 ± 6,68
RICHARD	134,10 ± 13,31	53,64 ± 5,32
ÚJV s kamenivem	112,81 ± 13,10	45,12 ± 5,24
ÚJV bez kameniva	86,21 ± 20,46	34,48 ± 8,18



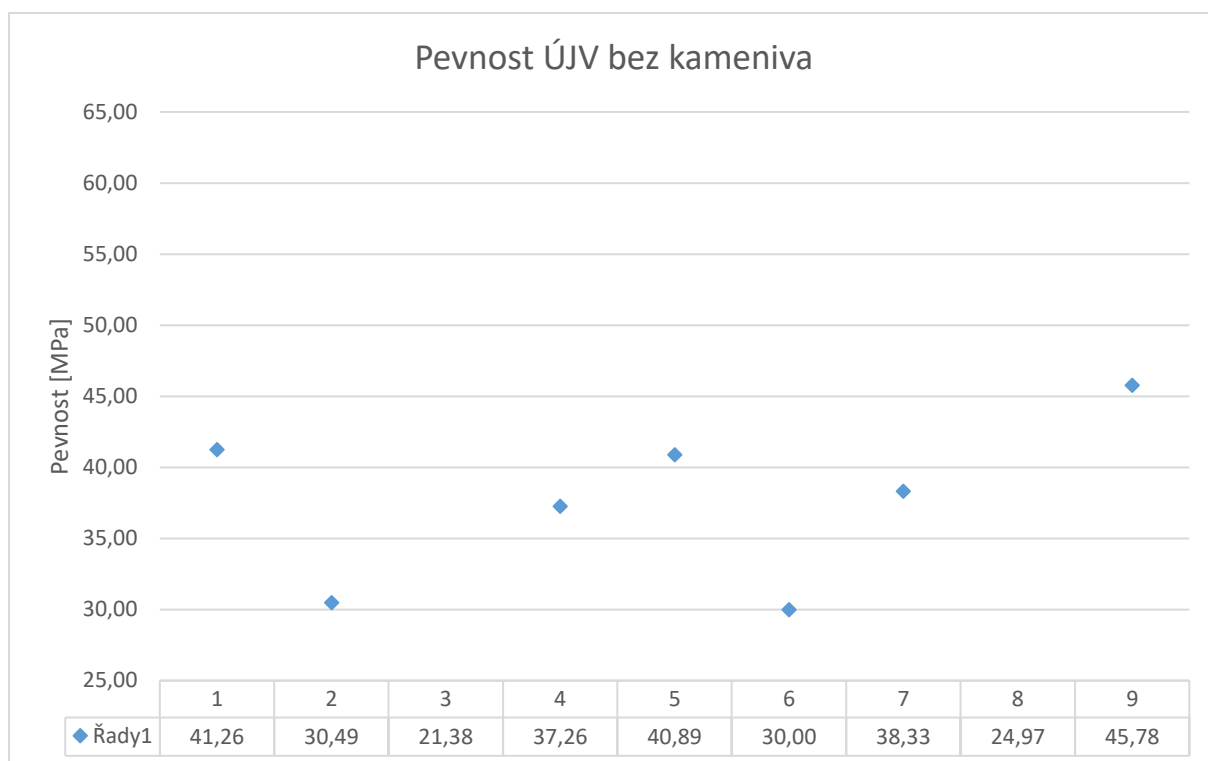
Obr. 18: Grafické znázornění výsledků měření pevnosti v tlaku pro vzorek CEM II. Je zřejmá jistá nekonzistence jednotlivých výsledků i přesto, že se pokaždé jednalo o stejný vzorek.



Obr. 19: Sada měření pevnosti vzorku RICHARD. Projevuje se menšími výkyvy než předešlý vzorek CEMII.



Obr. 20: Měření pevnosti vzorku ÚJV kamenivem. Vzorky s kamenivem vykazují výrazně větší konzistentnost výsledků, a i průměrná pevnost je výrazně vyšší než u vzorku s odseparovaným kamenivem.



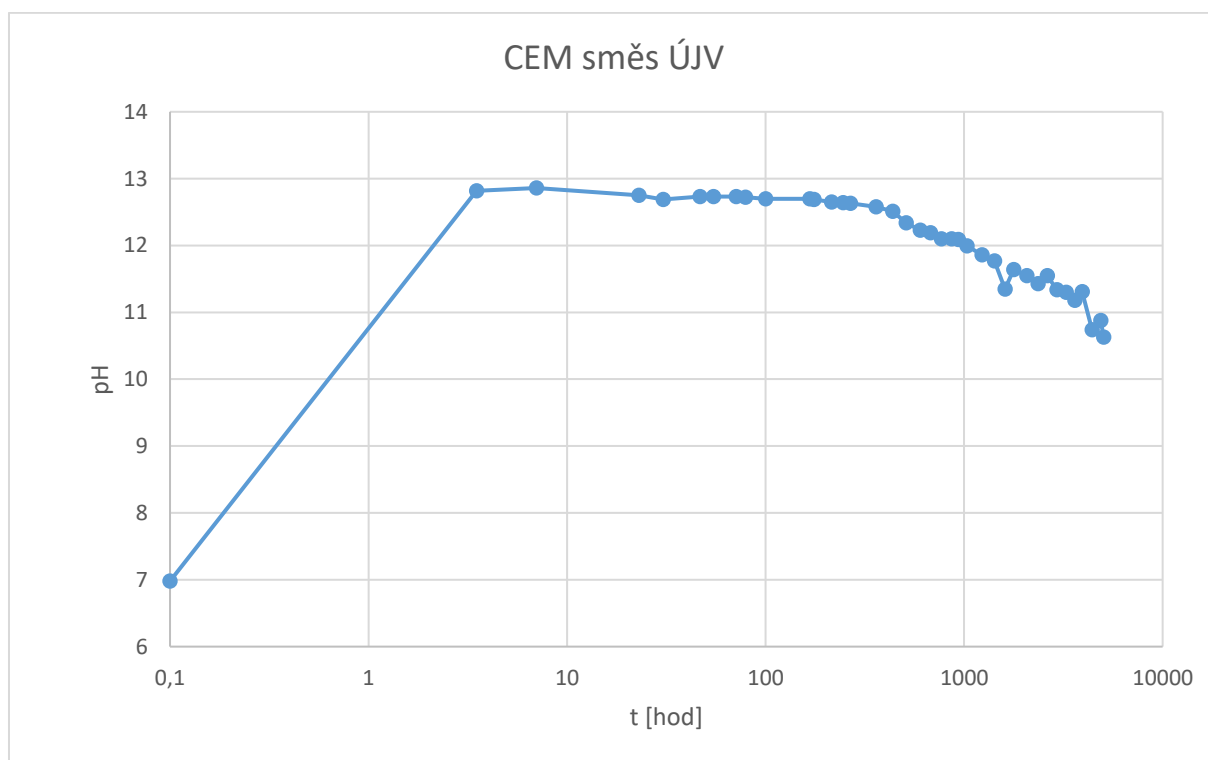
Obr. 21: Měření pevnosti vzorku ÚJV s vyseparovaným kamenivem, frakce je tedy <5 mm. Je zřetelný výrazný rozdíl v pevnosti od stejného vzorku s kamenivem což potvrzuje pozitivní vliv kameniva na pevnost.

3.4. Kolonové experimenty, stanovení složení

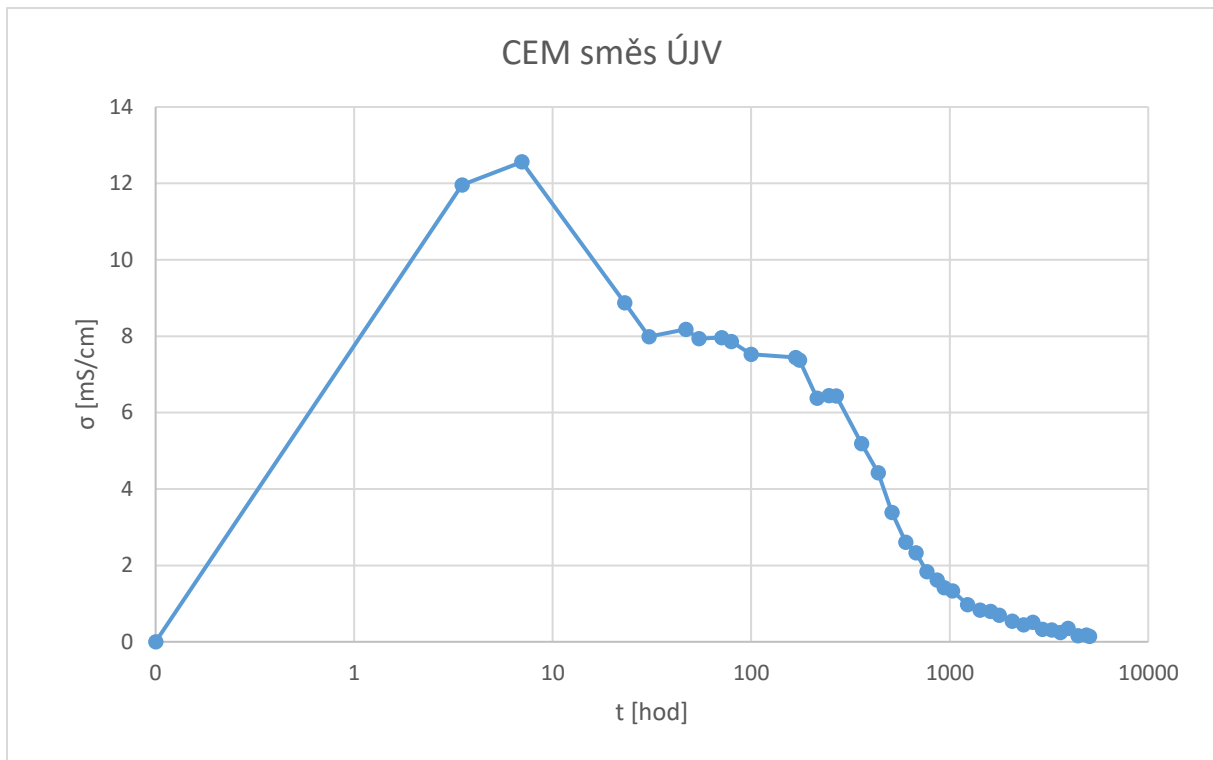
3.4.1. Orientační experiment CEM směs ÚJV

Experiment byl proveden s cílem získat základní informace pro optimální uspořádání loužicích experimentů, pro úpravu metodiky stanovení koncentrací prvků ve výluzích, a měření pH a konduktivity. Pro potřeby experimentu byla vytvořena kolona o objemu 60 ml. Do ní byl odvážen vzorek o hmotnosti 67 g. Jako loužicí roztok byla použita demineralizovaná voda, přiváděná ze zásobníku spodem do kolony. Z kolony byla voda odváděna svrchní částí do připravené odběrné nádoby. Průtok kolony činil cca 120 ml/den. Pórový objem byla stanoven na 28 ml. Kolona byla spuštěna 8.2.2016 v 9:20 a ukončena 5.9.2016 v 13:40. Celkový čas experimentu byl 5044 hodin, tj. 210 dní.

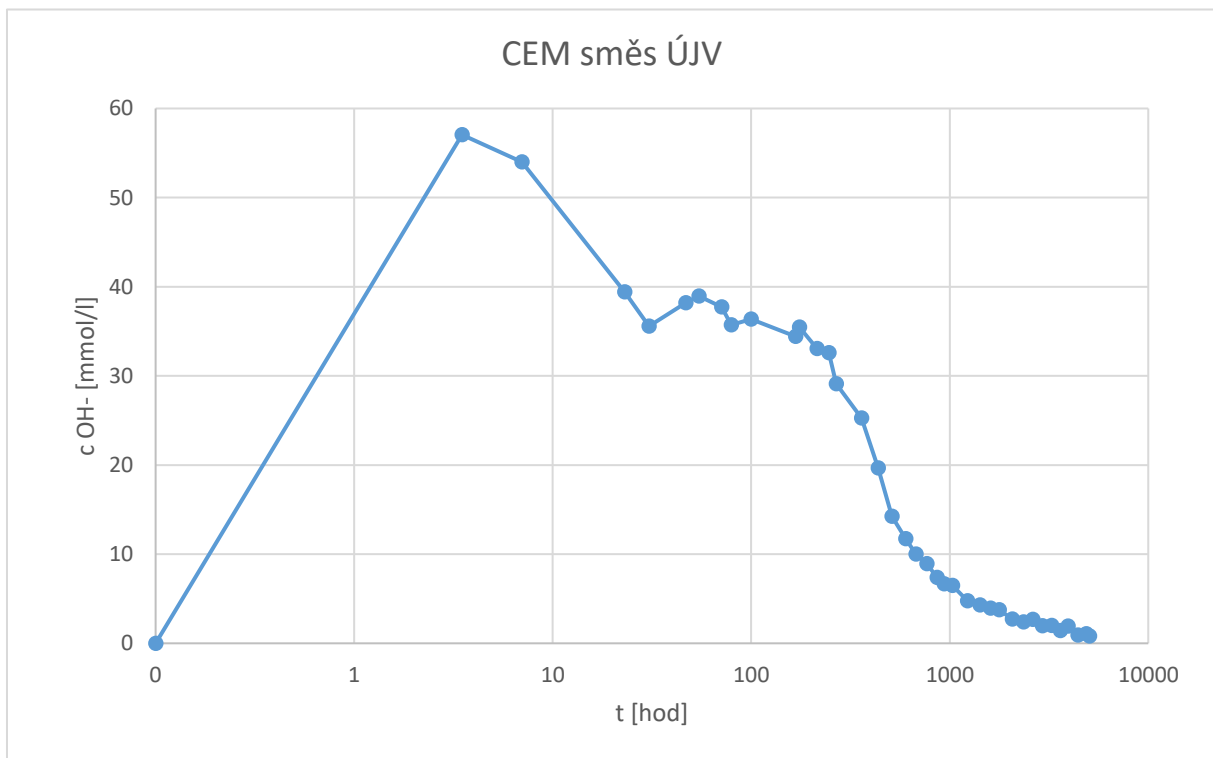
Výsledky jsou zobrazeny v obr. 22 až obr. 29. Výsledné hodnoty jsou udávány v jednotkách daného ukazatele (obvykle mmol/l) na logaritmickou jednotku času. Sleduje tedy průběh změny koncentrace ukazatele v čase ve studovaném výluhu (a díky logaritmické škále času je zřetelně vidět vývoj v počátku experimentu). Z výsledků je patrný trend, který se opakuje u většiny sledovaných ukazatelů vyjma křemíku. A to strmý nárůst koncentrací v prvních hodinách experimentu, tzn. při prvním kontaktu agresivní destilované vody se vzorkem. Po cca 10 hodinách následuje postupný pokles až na minimální hodnoty.



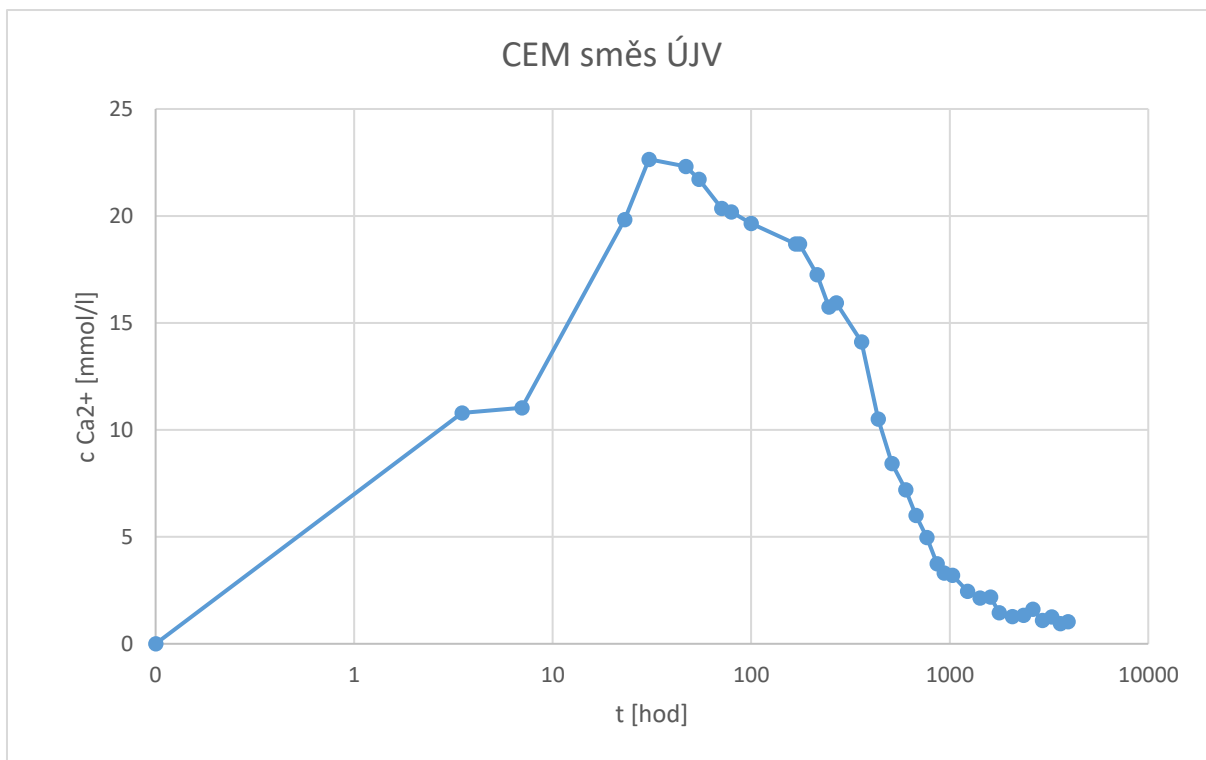
Obr. 22: Vývoj pH ve výluhu z kolonového experimentu. Z počátku je zřejmý vysoký nárůst pH až na hodnoty téměř 13. Po většinu experimentu se hodnoty pH držely nad hodnotou 12, resp. pohybovaly se s lehkým snižujícím se trendem v rozmezí hodnot 12,86 na počátku (resp. 3,5 h po začátku) až 10,63 při ukončení experimentu (5044 od počátku).



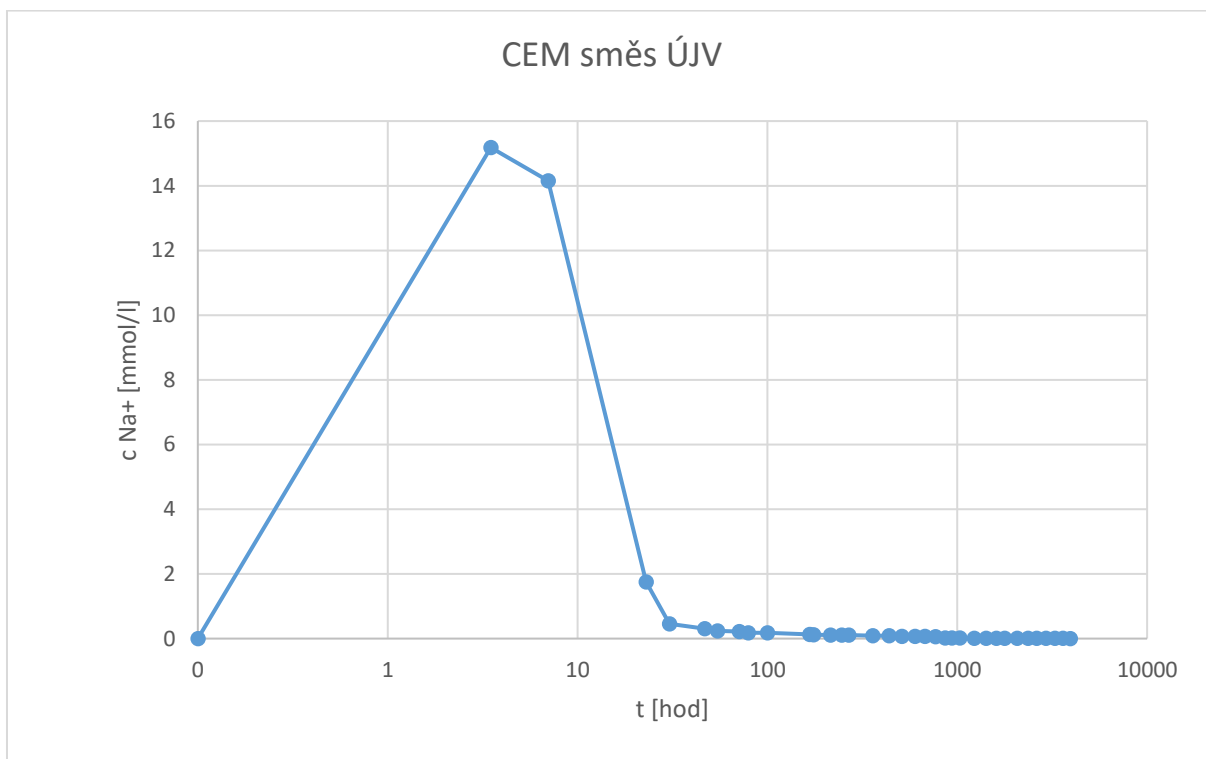
Obr. 23: Grafické znázornění vývoje konduktivity v průběhu času. Na začátku je patrný nárůst až do maxima, poté po celý průběh experimentu volný pokles. Zřejmá korelace s vývojem obsahů OH^- a Ca, které se na celkové hodnotě konduktivity podílejí nejmarkantněji. Hodnoty se pohybovaly od maxima 7 hodin po spuštění (12,56 mS/cm) po hodnotu 0,15 mS/cm v závěru experimentu. Trend byl po celou dobu experimentu klesající (vyjma prvních 7 hodin experimentu).



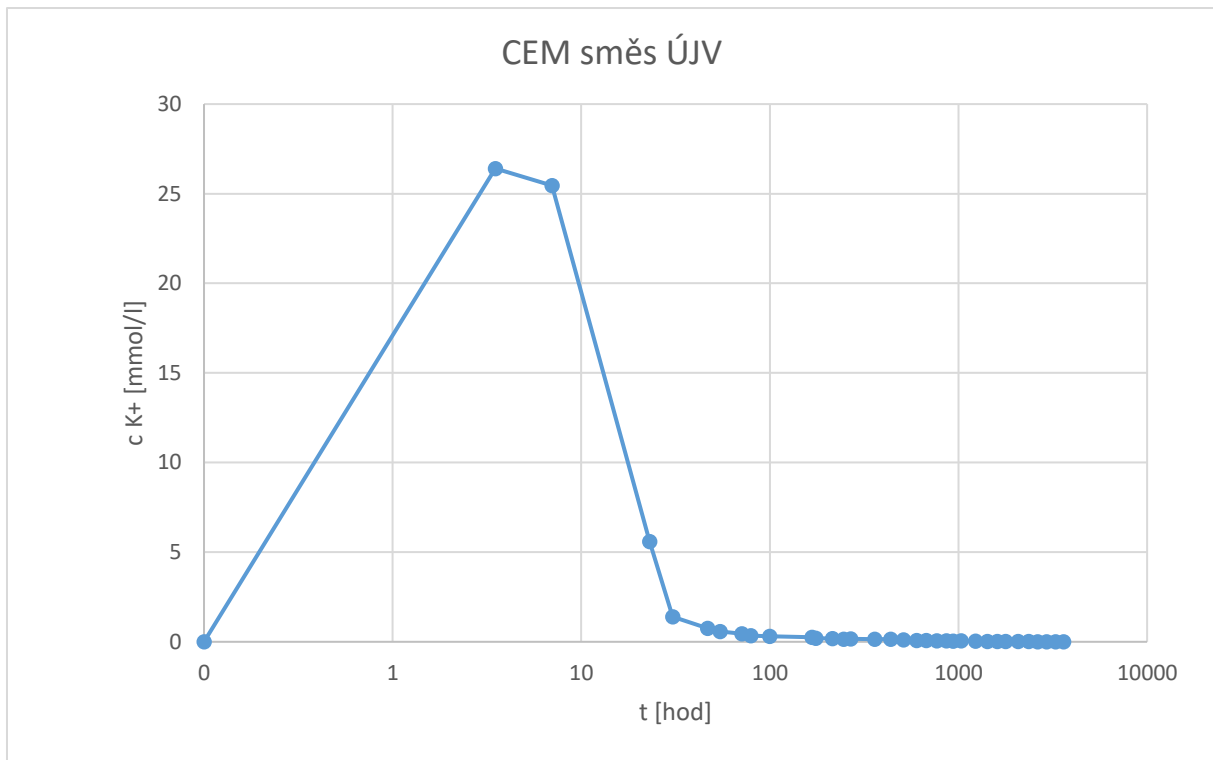
Obr. 24: Grafický vývoj obsahu OH^- v čase. Zřejmý je klesající trend záhy po prvotním výrazném náběhu v prvních hodinách po spuštění experimentu. K jediné změně došlo po cca 50 hodinách experimentu, kdy došlo k mírnému nárůstu. Poté opět množství OH^- v roztoku klesalo.



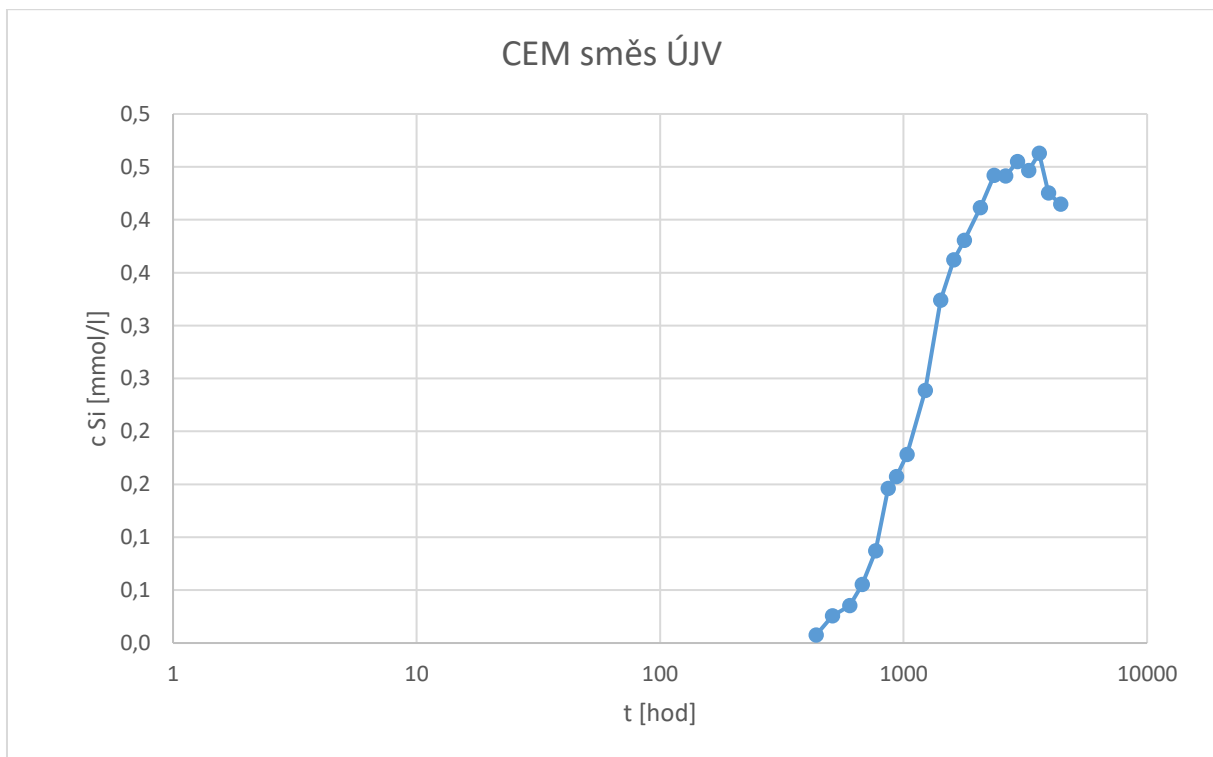
Obr. 25: Vývoj vápníku ve výluhu z kolony v čase. Měřeno na AAS. Zřejmý je trend, který se opakuje u většiny ukazatelů vyjma křemíku – strmý nárůst v počátku a následně postupný pokles na minimální obsahy. Maximální hodnoty byly dosaženy po 30 hodinách a to 22,65 mmol/l. Minimální hodnoty v závěru experimentu se pohybovaly okolo hodnoty 1 mmol/l.



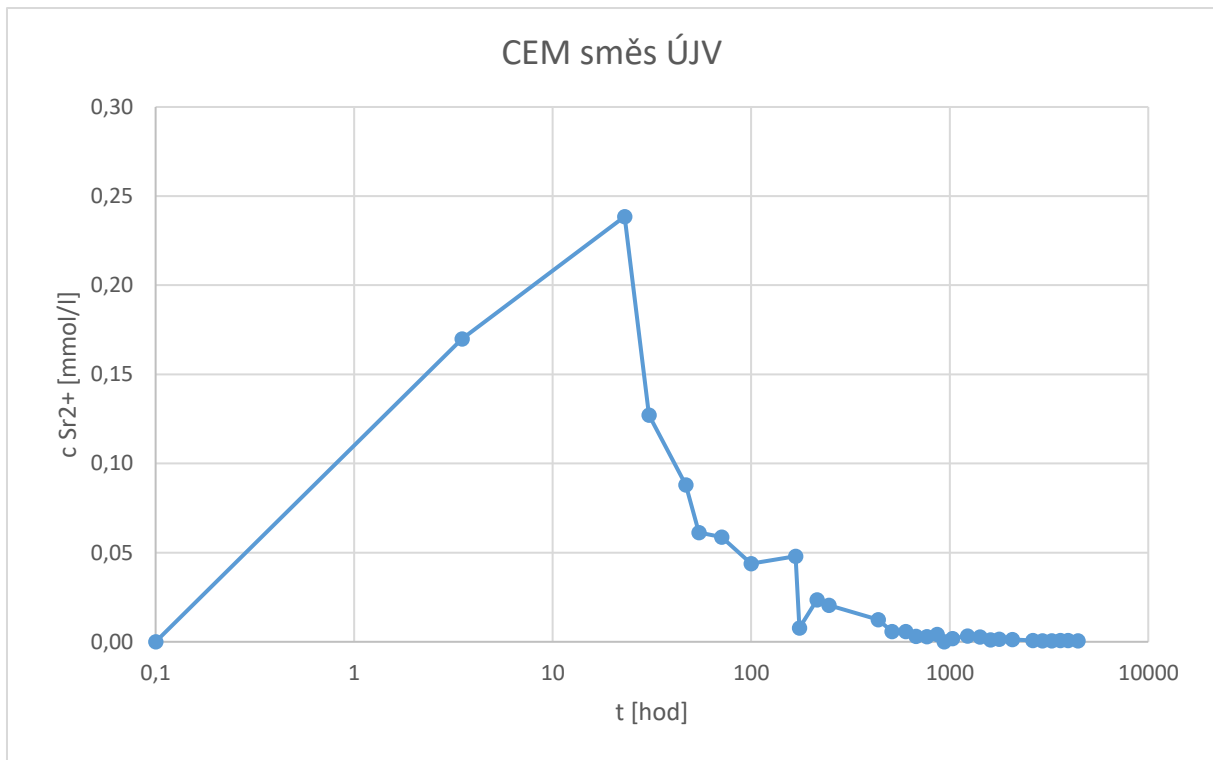
Obr. 26: Koncentrace sodíku ve výluhu v čase. Opět značné koncentrace v prvních hodinách od počátku experimentu a následný strmý pokles. Výluh s téměř nulovými koncentracemi sodíku již po cca 100 hodinách od zpuštění experimentu.



Obr. 27: Velmi podobný průběh vývoje koncentrace K^+ v roztoku jako u Na^+ . Rychlý nárůst v počátku experimentu a poté strmý pokles, kdy se hodnoty již po cca 100 hodinách dostaly na téměř nulové koncentrace.



Obr. 28: Opačný trend než u všech ostatních sledovaných ukazatelů. K uvolňování křemičitanů došlo až po delší době na rozdíl od ostatních ukazatelů (cca 400 hodinách od počátku experimentu). Koncentrace se pohybovaly v rozmezí 0-1 mmol/l. Maximum po 3604 hodinách v hodnotě 0,46 mmol/l. Trend byl stoupající až do maximální hodnoty, poté hodnoty klesaly až do ukončení experimentu na hodnotu 0,41 mmol/l.



Obr. 29: Opět trend rychlého nárůstu koncentrace Sr v roztoku s maximem po 23 hodinách od počátku experimentu s následným kontinuálním poklesem až na nulové hodnoty po 672 hodinách od počátku experimentu.

3.4.2. Kolonové experimenty vzorků CEM II, RICHARD a ÚJV

Na základě získaných výsledků a zkušeností z orientačního kolonového experimentu se vzorkem CEM směs ÚJV mohl být spuštěn další experiment současně pro tři vzorky CEM II, RICHARD a ÚJV.

Pro potřeby experimentu byly vyrobeny speciální kolony s objemem kolony 150 ml a s hmotností vzorku CEM II = 147,16 g, RICHARD = 190,63 g, ÚJV = 191,99 g. Pro experiment byla zvolena syntetická granitická voda (SGW) definovaného složení pro větší přiblížení se reálným geologickým podmínkám. Nižší agresivita zvolené syntetické SGW vody se sice projevila na koncentracích sledovaných prvků, ale trendy vývoje koncentrací, podobné orientačnímu experimentu CEM směs ÚJV, příliš neovlivnila.

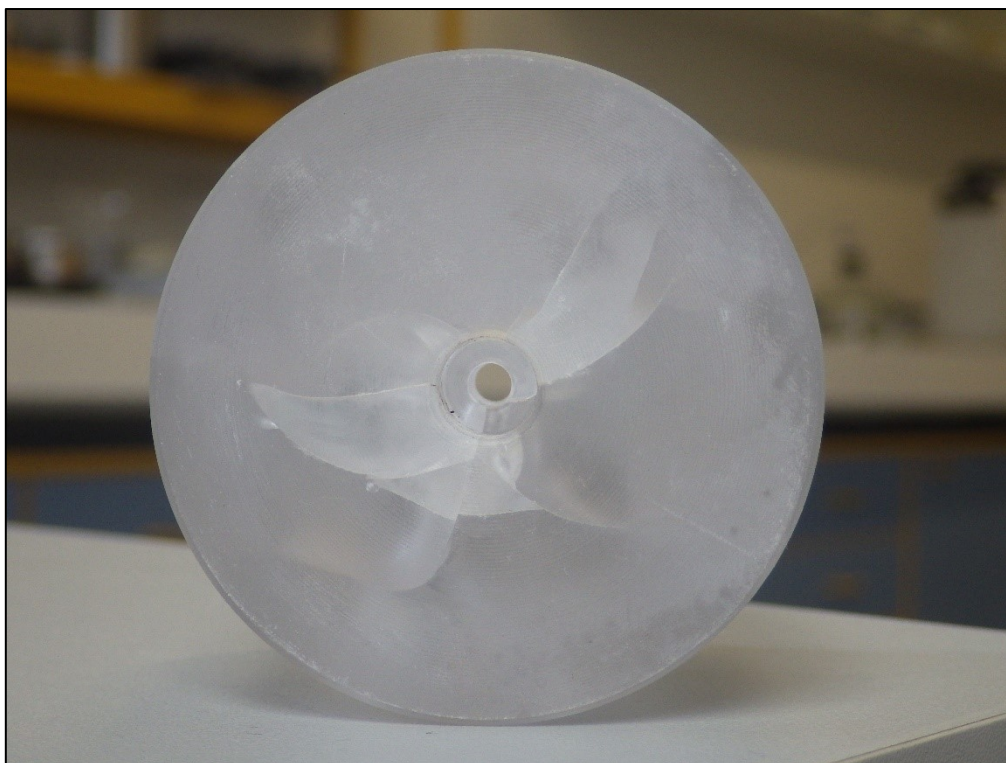
Kolony byly spuštěny pro vzorek RICHARD 6.9.2016 v 11:30, pro vzorky CEMII a ÚJV 6.9.2016 13:40. Lehkým rozdílem mezi spuštěním jednotlivých vzorků vznikl v grafech mírný nesoulad odběrů mezi vzorky RICHARD a CEMII a ÚJV.

To znamená obvykle nárůst koncentrací ve výluhu v prvních hodinách po spuštění experimentu a následný pokles v průběhu času. Nejpodobnější jsou výsledky u CEMII, který má nejbližší složení vzorku CEM směs ÚJV, zároveň si jsou velmi podobné výsledky ze vzorků RICHARD a ÚJV. Obvykle koncentrace ze závěru experimentů neklesly na takové hodnoty, jako tomu bylo u orientačního experimentu. Důvodem může být i dřívější ukončení sbírání dat.

Výsledky jsou zobrazeny v následujících grafech (Obr. 32 až Obr. 39), pro větší přehlednost a možnost okamžitého porovnání jednotlivých vzorků, jsou grafy pro všechny tři vzorky spojené. Pro každý sledovaný ukazatel byla zvolena logaritmická časová škála pro lepší přehlednost nejvýraznějších změn v počátku experimentu.

U občasných anomálií ve výsledcích nelze vyloučit lidskou chybu při přípravě vzorků na měření, čemuž by i nasvědčoval relativně pravidelný trend vývoje koncentrací u všech vzorků a ukazatelů narušení pouze občasnými anomáliemi či oscilacemi. Dále se na různých anomáliích může podílet rozpouštění materiálů, který se vyznačuje jistou nehomogenitou, kdy v některé chvíli se rozpouští více materiálu než v jinou.

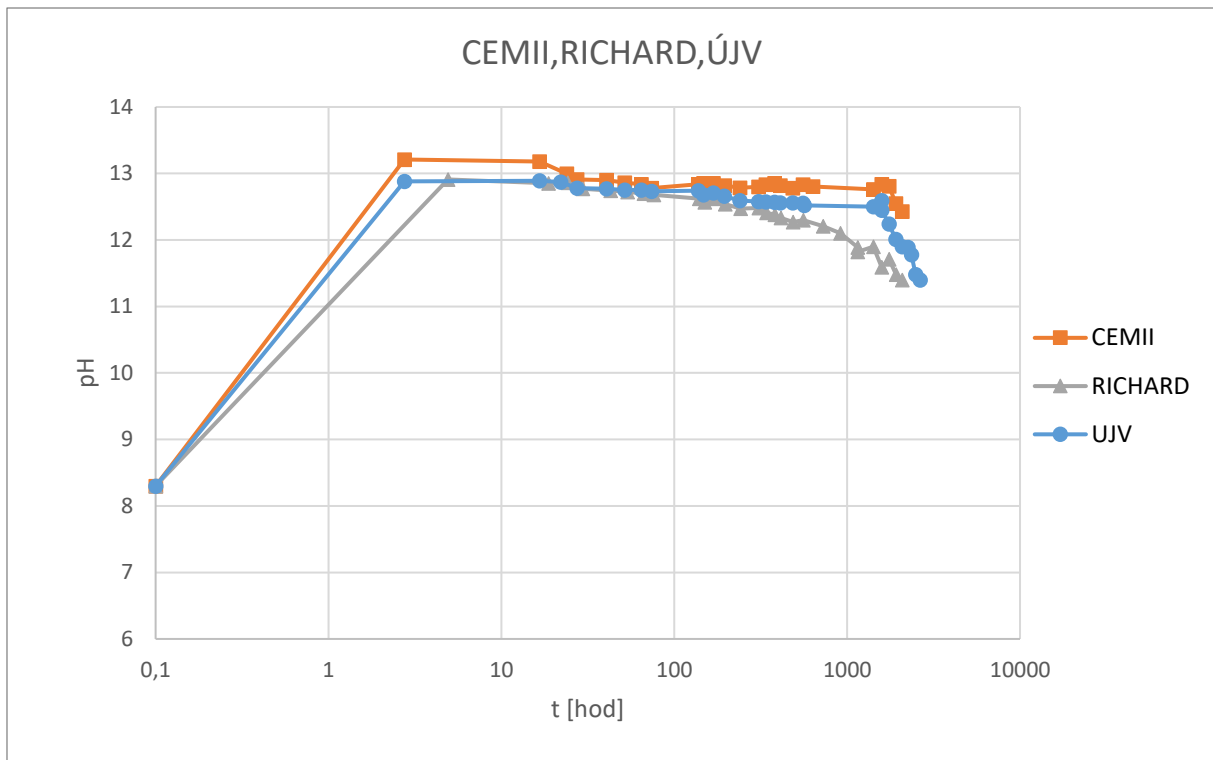
Dále došlo u všech kolon k havárii jejich hlavic, které následkem tlaku vody praskly, viz Obr. 31 a 30. Z absence náhradních dílů vznikla nutnost experimenty na několik dní zastavit, což se mohlo projevit na následných naměřených hodnotách. Kolony s CEMII a kolona se vzorkem ÚJV havarovaly 3.10.2016 tedy 634,33 hodin od spuštění experimentu. Experimenty byly opětovně spuštěny 4.11.2016, tedy 1418 hodin po startu původního experimentu. K nehodě kolony se vzorkem RICHARD došlo 31.10.2016 tedy 1152 hodin od spuštění experimentu. Znovuspuštění proběhlo opět 4.11.2016. Ze všech kolon byla snaha vyextrahovat odstátý výluh, který měl čas reagovat se vzorkem po dobu poruchy. Extrakce se provedla znovuspuštěním experimentu a odebráním vzorku již po několika hodinách tak, aby podíl nové vody byl co nejmenší.



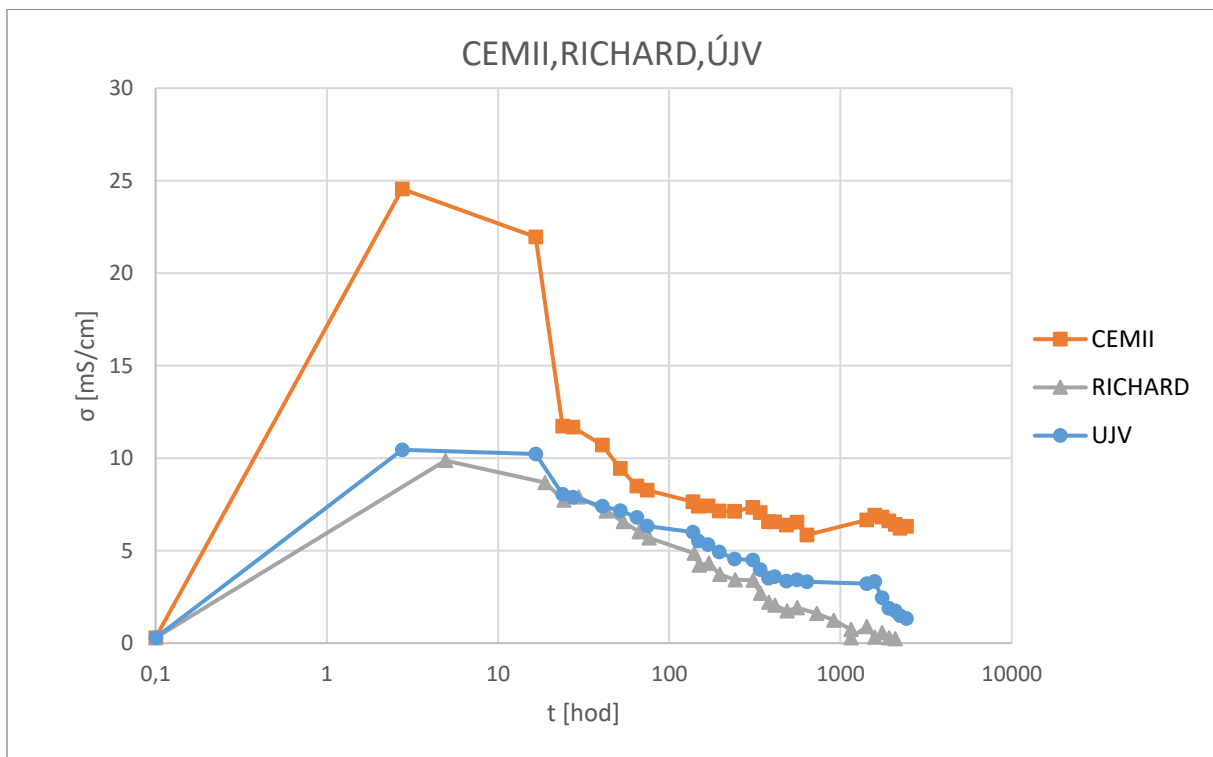
Obr. 31: Záznam prasklé hlavy u kolony, k prasknutí došlo z důvodu zvolení nevhodného materiálu a následného tlaku vody v koloně, foto Brázda L.



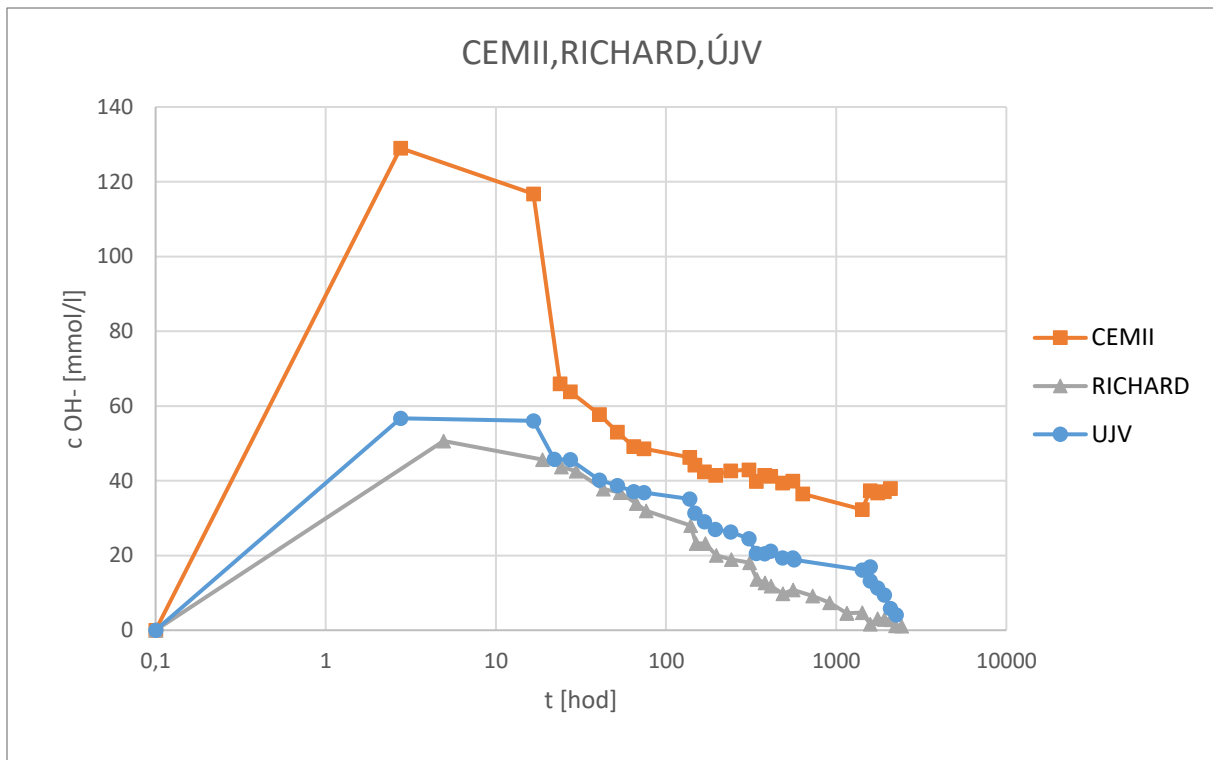
Obr. 30: Kolony osazené novými hlavicemi s pevnějšího materiálu, vpravo lze vidět staré prasklé hlavice, foto Brázda L.



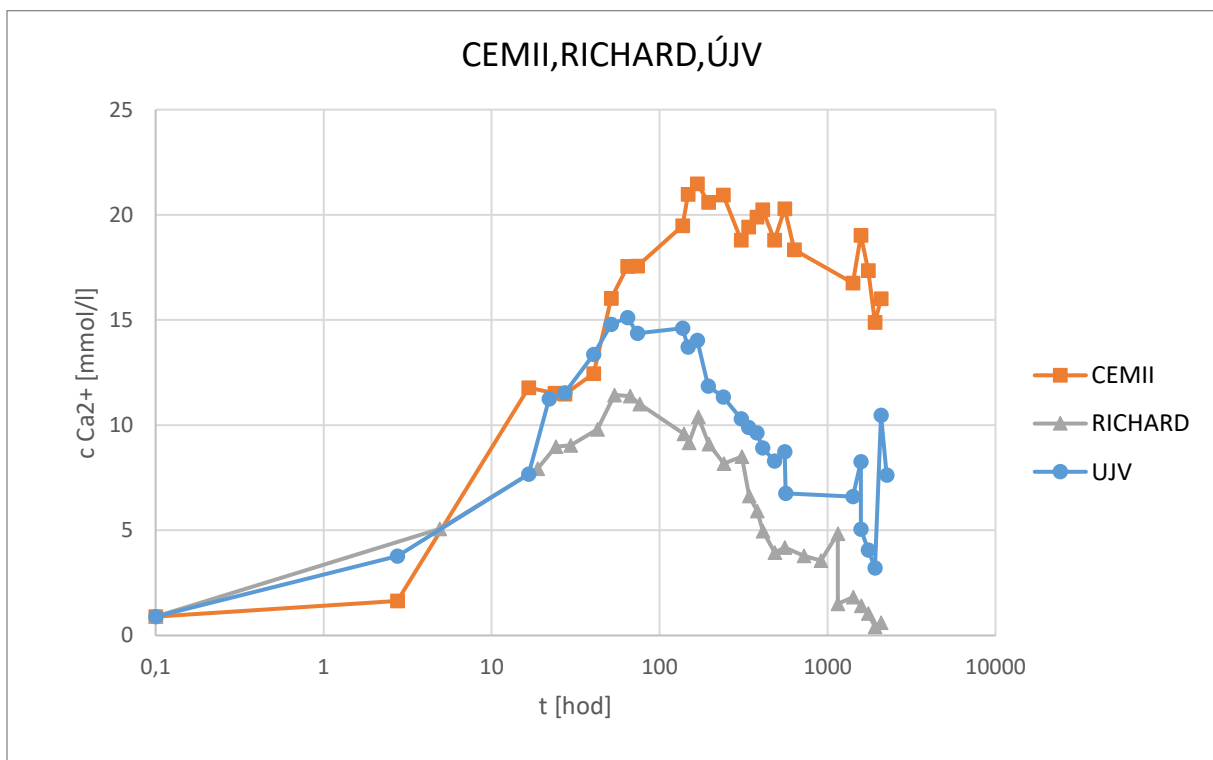
Obr. 32: Grafické znázornění pH sledovaných výluhů. Je patrný společný nárůst pH na vysoké hodnoty s maximy blízko pH 13. Poté následuje společný klesající trend až na hodnoty pod pH 12.



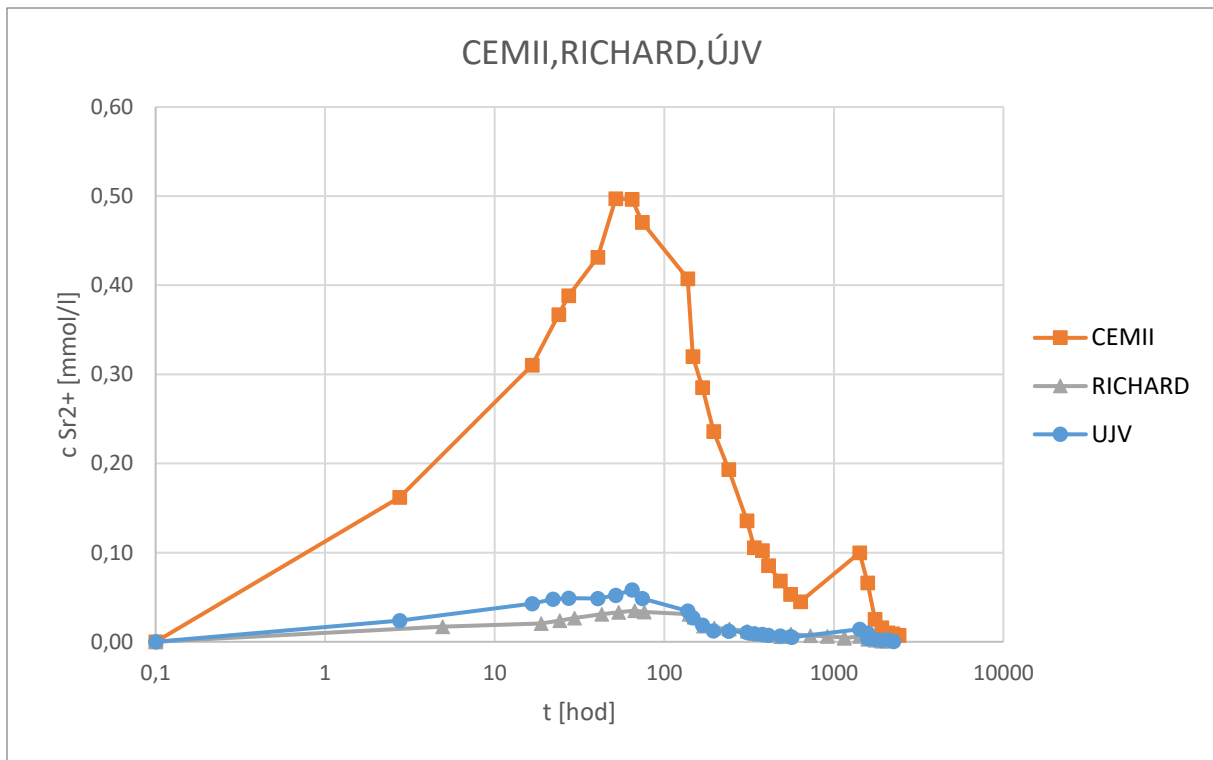
Obr. 33: Z grafu je vidět opět velmi podobný trend vývoje koncentrace sledovaného ukazatele. Hodnoty konduktivity jsou největší u CEMII, výsledky vzorků RICHARD a ÚJV jsou si velmi podobné s ohledem na bližší složení než s CEMII.



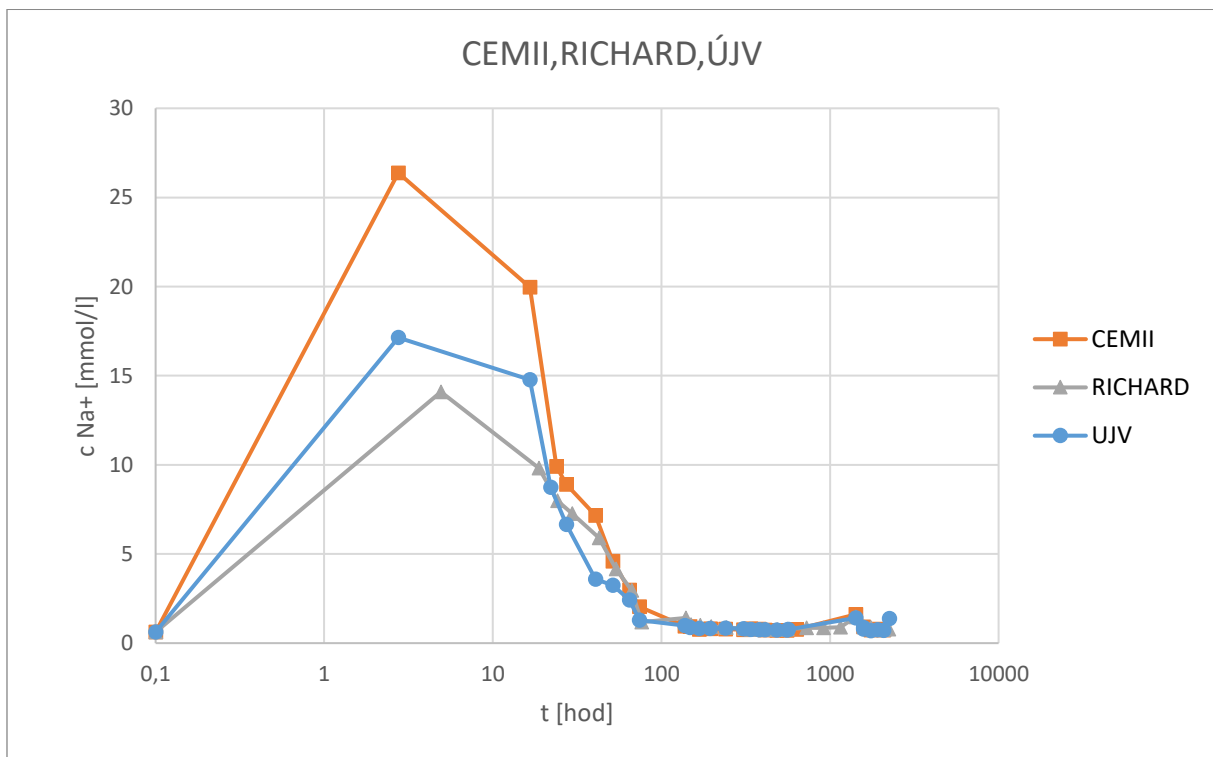
Obr. 34: Opět je patrná shodný trend rychlého nárůstu a následný postupný pokles.



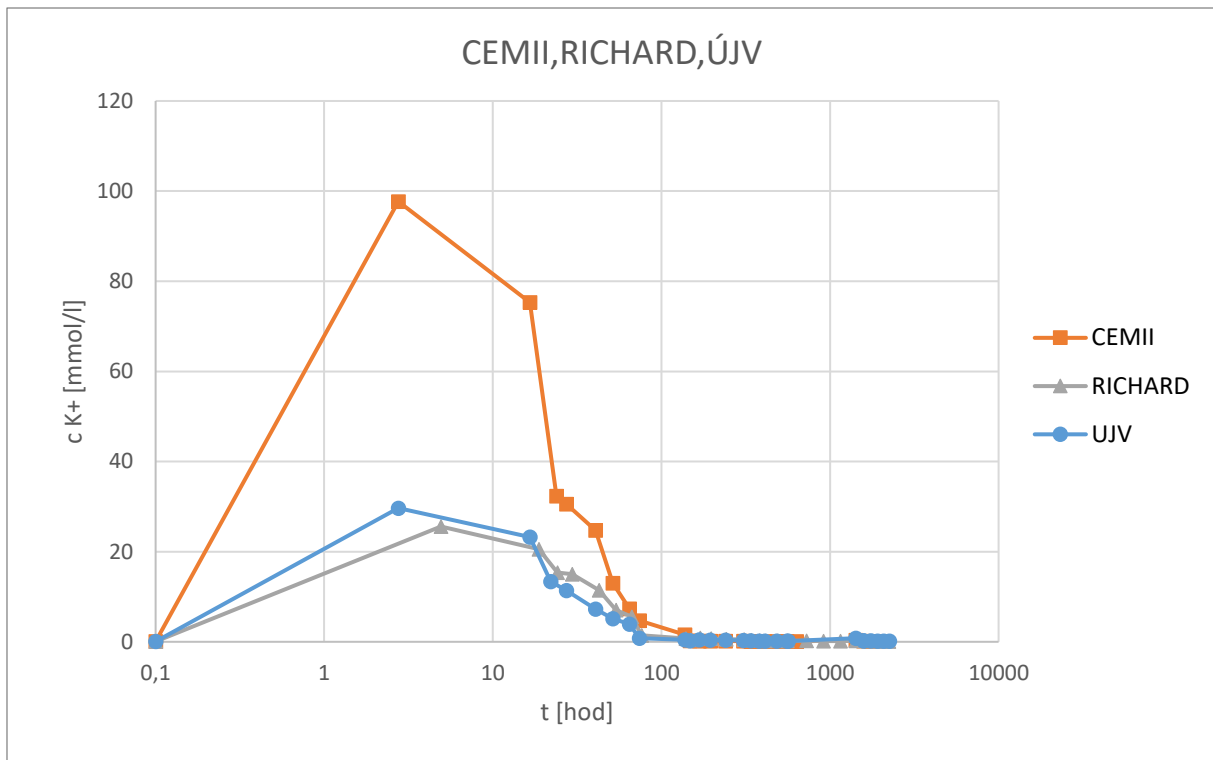
Obr. 35: Nástup maximální koncentrace vápníkových iontů v roztoku je oproti ostatním ukazatelům nižší. V počáteční fázi se tolik neprojevuje rozdíl mezi CEMII a betony, je to dáno maximální rozpustností. Rozdíl se začne projevovat až cca po 50 hodinách od počátku experimentu. Průběh koncentrací se projevuje jistými výkyvy a kolísáním hodnot.



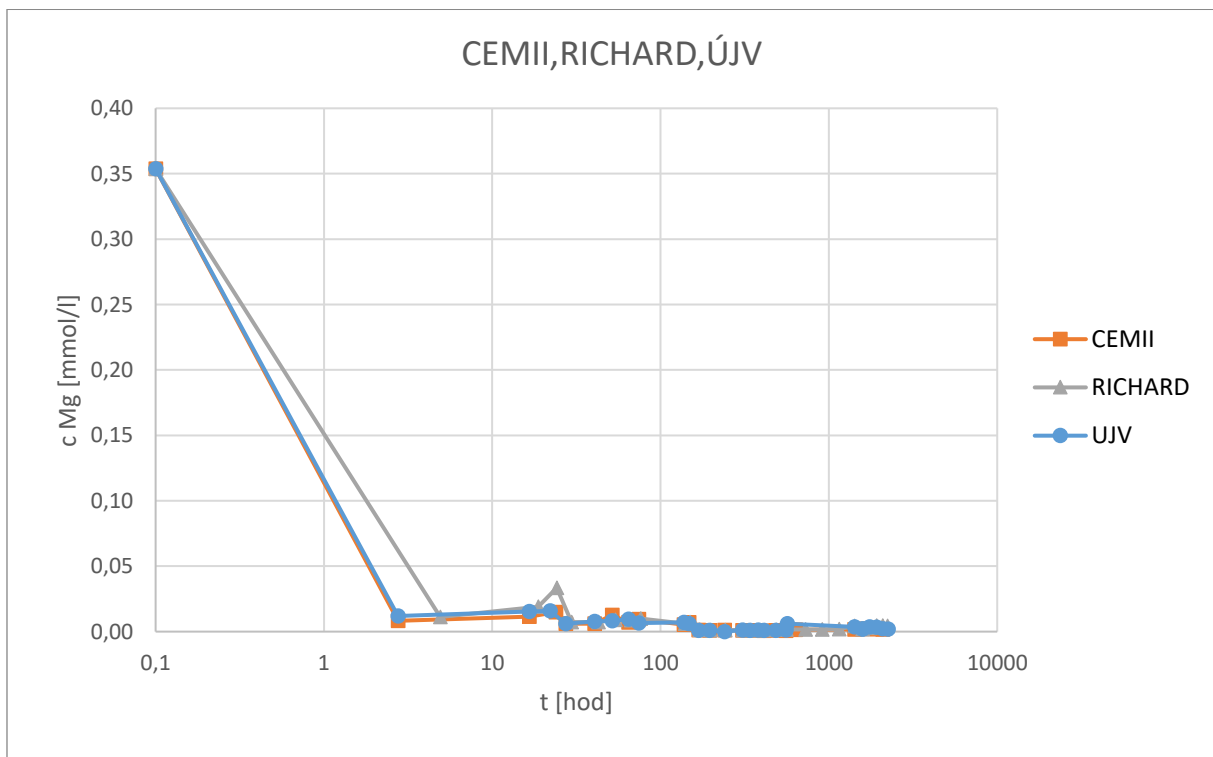
Obr. 36: Opět je vidět trend rychlého nárůstu koncentrací a následný pokles. Rozdíl mezi CEMII a betony RICHARD a ÚJV reflektuje rozdílné složení vzorků, viz Tab. 9.



Obr. 37: Trend rychlého nárůstu a postupného poklesu koncentrace sodných iontů se opakuje. Překvapivé je, že s CEMII se uvolňuje více sodných iontů i přesto, že má nižší procentuální zastoupení sodíku ve svém složení oproti oběma betonům.



Obr. 38: Opakuje se případ z předchozího grafu. Kdy opět klasický trend je narušen pouze rozdílem v obsahu draselných iontů ve výluhu mezi vzorky betonů RICHARD, ÚJV a CEMII.



Obr. 39: Koncentrace Mg^{2+} v roztoku jsou po celou dobu roztoku minimální, pohybují se v rozmezí 0-1 mmol/l. Překvapivé jsou tyto výsledky s ohledem na počáteční koncentraci Mg^{2+} v syntetické SGW vodě. Pravděpodobné je srážení hořčíku z roztoku do fáze brucit $Mg(OH)$, která je stabilní při vysokých hodnotách pH.

4. DISKUZE

4.1. XRD minerální fázová analýza chemické složení

Stanovení minerálních fází bylo provedeno ve třech vzorcích – CEMII, RICHARD a ÚJV (s kamenivem). Minerální fázová analýza nebyla uskutečněna u vzorku CEM směs ÚJV proto, že se jedná de facto o stejný materiál jako v případě vzorku ÚJV s tím rozdílem, že neprošel klasickým procesem hydratace, pouze vytvrdl vlivem vzdušné vlhkosti.

Z dosažených výsledků vyplývá jednoznačný rozdíl mezi čistým cementem (vzorek CEMII) a betony (vzorky ÚJV a RICHARD), který velmi komplikuje jejich vzájemnou komparaci. Projevil se výrazný rozdíl mezi intenzitou píků fází kameniva a cementových fází, které v přítomnosti kameniva (zastoupen především křemenem SiO_2 a živci) byly téměř úplně potlačeny, a i u vzorku CEMII bylo dosaženo velmi malých intenzit jednotlivých fází s tím, že výrazně převládaly fáze kalcit CaCO_3 a portlandit Ca(OH)_2 s méně výraznými píky cementových fází jako je thaumasit $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ ze skupiny etringitu a s ještě méně výraznými píky CASH a CSH fází, což je očekávatelné s ohledem na nízkou krystalinitu až amorfní charakter CASH a CSH fází (Taylor 1997, Li 2011).

Pro lepší porovnání jednotlivých cementů ze vzorku RICHARD a ÚJV by bylo vhodné provést analýzu vyseparované cementové matrix, anžto za současného stavu bylo téměř nemožné určit cokoliv mimo převládající křemen, živce, kalcit/vaterit. Proto nebylo možné porovnat jednotlivé typy použitých cementů ve vzorcích.

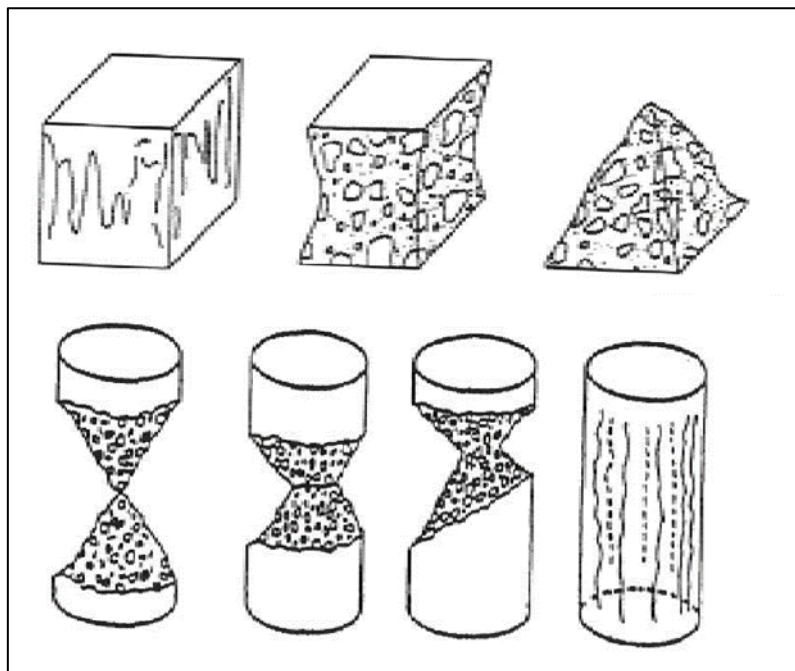
Z hlediska chemického složení platí totéž, co pro fáze. Rozdíl mezi vzorky RICHARD a ÚJV vůči CEMII jsou opět zřetelné a opět je to vlivem přítomnosti kameniva, kdy se jasně projevuje především vyšší obsah SiO_2 (cca 60,24 % RICHARD, 65,83 % ÚJV vůči 14,66 u CEMII) a výrazně menší obsah CaO u betonů oproti cementu CEMII (14,68 % RICHARD 13,70 % ÚJV vůči 42,5 % CEMII).

Zajímavé je porovnání stopové analýzy pro jednotlivé vzorky, kdy opět vzorky RICHARD a ÚJV měly dosti podobné zastoupení jednotlivých prvků oproti vzorku CEMII. U vzorku CEMII se dané ukazatele odlišovaly především v obsahu Zn (236 mg/kg RICHARD, 103,8 mg/kg ÚJV vůči 262,2 mg/kg CEMII), Sr (176,8 mg/kg RICHARD, 139,2 mg/kg ÚJV vůči 657,3 mg/kg CEMII). Pro porovnání, v jakých fázích, se které stopové prvky nacházejí, je vhodné stanovit stopovou analýzu vyloužených materiálů, aby bylo možné poznat, které stopové prvky se vyloužily snáze (vázané v cementové matrix) a které méně (vázané v inertním kamenivu).

Určitě by tedy bylo vhodné provést analýzu vzorků po ukončení kolonových experimentů pro porovnání vyloužených vzorků a původních vzorků před započítáním loužicích experimentů. To dosud nebylo provedeno, protože kolonové experimenty ještě pokračují. Po ukončení kolonových experimentů je plánována jak silikátová analýza, tak stanovení stopových prvků a fázová analýza všech tří vyloužených materiálů.

4.2. Měření pevnosti v tlaku

Měření pevnosti v tlaku probíhalo z důvodu nedostatečných rozměrů (a výkonu) dostupného přístroje na oddělení 2402 ÚJV Řež mimo požadavky normy ČSN EN 12390-3. Pro omezení přístroje bylo nutno zvolit nenormovanou velikost těles (krychle 5x5 cm, dle normy ČSN EN 12390-3 je třeba použít vzorky o rozměrech 15x15 cm). Zvolení této velikosti se pravděpodobně negativně projevilo na výsledných hodnotách testů s ohledem na menší velikost, a tudíž i větší vliv jednotlivých zrn kameniva a případných nehomogenit, či vzduchových bublin. Při experimentech také nebyl brán na zřetel nestandardní porušení těles a taková tělesa tudíž nebyla vyřazena viz Obr. 40.



Obr. 40: Znárodnění vyhovujícího porušení těles při testu pevnosti v tlaku (dle ČSN EN 12390-3).

Zkoušeny byly tři vzorky (RICHARD, CEMII a ÚJV), resp. čtyři (ÚJV s kamenivem a ÚJV bez kameniva).

Z dosažených výsledků je zřejmá jistá nekonzistence mezi výsledky jednotlivých měření u každého vzorku, nejvíce pak u CEMII a ÚJV bez kameniva z čehož je zřejmý pozitivní vliv kameniva na pevnost betonu (vyšší průměrná pevnost a nižší směrodatná odchylka. Nejvíce je to vidět při porovnání vzorků ÚJV s kamenivem (průměrná pevnost $45,12 \pm 5,24$ MPa) a ÚJV bez kameniva (průměrná pevnost $34,48 \pm 8,18$ MPa). Hodnoty vzorku ÚJV bez kameniva jsou zároveň velmi blízké hodnotám u vzorku CEMII ($39,87 \pm 6,68$ MPa). Naopak je vidět velmi podobná a zároveň více konzistentní pevnost s malou směrodatnou odchylkou u vzorků RICHARD ($53,64 \pm 5,32$ MPa) a ÚJV s kamenivem ($45,12 \pm 5,24$ MPa).

Projev nenormované velikosti se pravděpodobně projevil negativně na pevnosti vzorků, což bylo možné pozorovat u vzorku CEM II, kde známe prodejcem udávanou hodnotu pevnosti (53–59 MPa) oproti námi naměřené ($39,87 \pm 6,68$ MPa).

Z výsledků je zřejmé, že nejsou úplně vypovídající a vhodné pro obecné závěry, jedná se spíše o orientační výsledky. Pro zpřesnění výsledků by bylo třeba provést více sad experimentů a sledovat nestandardní porušení těles a taková tělesa vyloučit, poněvadž protože lze předpokládat možné chybové měření. Zpětně bylo lepší použít větší rozměry měřených vzorků (určitý prostor v měřicím zařízení stále byl, i když ne dostatečný pro požadavky normy) i když by se stále nejednalo o výsledky srovnatelné s normou ČSN EN 12390-3. Pravděpodobně by se ale dosáhlo alespoň větší konzistence jednotlivých měření. Další a asi nejlepší možností je nechat vzorky změřit v odpovídající laboratoři, což pro potřeby našich experimentů ale nebylo nutné. Jednalo se spíše o orientační měření pro porovnání jednotlivých vzorků vůči sobě. Bohužel jsou výsledky nevhodné pro budoucí použití při případných dalších experimentech při výběru vhodného typu cementového materiálu pro HÚ.

4.3. Kolonové (perkolační) experimenty

Pro kolonové experimenty byly použity čtyři vzorky, nejprve pro úvodní orientační experiment vzorek CEM směs ÚJV, poté pro následné experimenty CEM II, RICHARD a ÚJV. Uvolňování složek ze vzorků bylo řízeno chemickými procesy a transportem hmoty. Oba procesy jsou ovlivněné řadou parametrů (velikost částic, porozita, velikost povrchu, rozpouštění, pH, složení loužičího roztoku, teplota, průtok, poměr kapaliny a pevné fáze atd.).

Při porovnávání dřívějších experimentů a dat z loužičích testů je tedy velký problém množství parametrů, které průběh ovlivňují. Proto i když v literatuře existuje velké množství výsledků loužičích experimentů přímé srovnání je obtížné s ohledem na odlišně nastavené podmínky.

Nejprve probíhal orientační experiment pro zjištění vhodných parametrů pro následné experimenty. Použita byla destilovaná voda, u které se předpokládá vyšší agresivita vůči studovanému vzorku. To ale z výsledků není patrné, jelikož koncentrace ve výluzích ze vzorku CEM směs ÚJV byly velmi podobné jako u stejného materiálu ze vzorku ÚJV. Rozdíly mohou být také dány rozdílnou použitou frakcí (CEM směs ÚJV je frakce <2,5 mm, u vzorku ÚJV se jednalo o směs frakcí 0,25-1 mm a 1-5 mm), nebo odlišnou přípravou, kdy CEM směs ÚJV neprošel procesem hydratace s vodou, pouze vytvrdl vlivem vzdušné vlhkosti. Tudíž parametry byly nastaveny natolik odlišně, že nelze brát vzorek CEM směs ÚJV a vzorek ÚJV jako ekvivalentní vzorky a tím hodnotit vyšší agresivitu destilované vody.

Trend vývoje koncentrace prvků ve výluzích je u všech čtyř experimentů shodný a splňuje představy o průběhu interakce cementu s vodou (Berner 1992, Gaucher a Blanc 2006; Sanchéz et al. 2006; Savage 2013; Dolder et al. 2014) kdy se potvrdil čtyřfázový vývoj (Berner 1992). V první fázi má výluh vysoký obsah alkálií a díky tomu i vysoké pH (v rozmezí 12,5-13,5). Alkálie pocházejí z počátečního

rozpuštění síranů alkalických kovů (Aft a AFm fáze). V roztoku tedy podle předpokladu byly v počátku nejvyšší koncentrace Na^+ , K^+ , OH^- a pouze v menším množství Ca^{2+} . Nízký obsah Ca^{2+} v počátku experimentu je dán nižší rozpustností portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ při pH s hodnotami okolo 13. Při vyloužení alkálií dochází ke snižování pH (cca 12,0-12,5) a k rozpuštění portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Rozpuštění je kontinuální a závisí na rozpustnosti a množství portlanditu v materiálu. Maximální rozpustnost se projevila u vzorku CEMII, který má výrazně vyšší obsahy CaO, než oba vzorky betonu, a i přesto počáteční vývoj obsahu Ca^{2+} ve výluhu byl téměř identický a až cca 50 hodin od počátku byly zřetelně sledovány rozdíly a to v podobě vyšších obsahů Ca^{2+} ve výluhu ze vzorku CEMII než u obou betonů ÚJV a RICHARD. Rozpustnost je ovlivněna rychlostí průtoku loužicího roztoku. Rychlostí rozpuštění Ca^{2+} se zabývali ve své práci např. Zamorani et al. (1986)). Po rozpuštění portlanditu následuje další fáze, kdy se nejprve začne inkongruentně rozpouštět CSH fáze, a to převážně vápník (oproti křemíku), později dojde ke kongruentnímu rozpouštění CSH fází, tudíž i k nárůstu křemíku ve výluhu a ke stabilizaci pH až na hodnoty okolo 10.

Poslední fáze nastane po rozpuštění cementových složek, složení výluhu je ovlivněno minerály kameniva a složením loužicího roztoku, pH klesá pod 10, do této fáze se dostal zatím pouze orientační experiment se vzorkem CEM směs ÚJV, u ostatních vzorků experiment stále pokračuje.

Různé oscilace v hodnotách narušující kontinuální vývoj koncentrací v roztocích mohou mít několik příčin (nejvíce je vidět u vápníku u vzorků CEMII, RICHARD a ÚJV). Důvodem může být, že se jedná o přírodní nehomogenní materiál, který se občas rozpouští více, někdy méně, tomu ale odporuje velmi kontinuální vývoj u vzorku CEM směs ÚVJ. Dalším důvodem může být vypadávání Ca^{2+} z roztoku před samotnou analýzou a stabilizací roztoku kyselinou dusičnou zapříčiněnou příliš pomalým postupem zpracování vzorků, resp. odložení přípravy i o několik dnů. A v neposlední řadě může být důvodem výkyvů má chyba při přípravě roztoků, kdy se vzorky na stanovení vápníku ředily nadvakrát. Prostoru pro chybu tak bylo více než u přípravy stanovení ostatních prvků.

Zajímavý je vývoj hořčíku ve výluhu, kdy použitý roztok SGW pro experimenty s výluhy CEMII, RICHARD a ÚJV obsahoval vstupní složení $0,35 \text{ mmol/l Mg}^{2+}$, a přesto skrze kolonu neprošel téměř žádný hořčík, s nejvyšší pravděpodobností se tedy srazil z roztoku a patrně vzniká brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, který je při vysokém pH stabilní. Očekáváme, že dojde k jeho destabilizaci a rozpuštění při poklesu pH na hodnoty cca 10-11.

Vývoj alkálií Na^+ K^+ v roztoku koreluje s očekávaným trendem. Důvod, proč neodpovídají poměry koncentrací výsledkům ze silikátové analýzy je zřejmý, Na^+ a K^+ se především uvolňují z cementového materiálu, a ne z inertního kameniva (ne v takové míře). Tudíž u betonů je dán vyšší obsah alkálií pravděpodobně jejich obsahem v inertním kamenivu a ve výsledných výluzích se proto projevují jejich poměry v použitém cementu, kdy patrně u vzorku CEMII budou obsahy vyšší.

Výsledky odpovídají očekávaným trendům při interakci vody s cementovými materiály. Na koncentracích jednotlivých ukazatelů se podílejí především rozpustné cementové fáze. Inertní kamenivo udává složení výluhů až v pozdější fázi, kdy je již cementová matrix rozpuštěna a pH výluhu je stabilizováno na hodnotě 10.

5. ZÁVĚR

Výsledky této diplomové práce předkládají prvotní informace o studiu cementových matric pro budoucí potřeby hlubinných úložišť (HÚ).

Představují počáteční chemické a fázové složení použitých materiálů a jejich vzájemné porovnání v pevnosti v tlaku. Z chemické a fázové analýzy byl zřejmý výrazný rozdíl mezi čistě cementovým materiálem reprezentovaným vzorkem CEMII a vzorky betonů RICHARD a ÚJV. U fázových analýz bylo porovnání velmi obtížné, poněvadž u vzorků betonu nebylo téměř možné identifikovat nic vyjma fází přidaného kameniva s velmi intenzivními píky, došlo tak k potlačení cementových fází, které výraznou intenzitou píku neoplývají.

Stěžejní částí této práce jsou předložené výsledky z kolonových (perkolačních) experimentů, u kterých byla snaha nejprve získat vhodné parametry a postupy (orientační experiment se vzorkem CEM směs ÚJV) tak, abychom se co nejvíce přiblížili reálnému horninovému prostředí a mohli co nejdříve simulovat reakci cementových materiálů s vodou v podmínkách HÚ. Proto byla zvolena syntetická granitická voda (SGW) s jasně definovaným složením, které je blízké podzemní vodě v granitických masivech.

Kolonové experimenty vykazovaly očekávaný trend vývoje koncentrací sledovaných ukazatelů při interakci vody s cementovými materiály. Potvrdil se čtyřfázový vývoj rozpouštění cementových materiálů. Nejprve došlo k výraznému nárůstu alkálií vlivem rozpouštění síranových alkalických kovů (Aft, AFm) a to se projevilo vysokými obsahy Na^+ , K^+ , OH^- v prvních hodinách od započetí experimentů. Ca^{2+} se v roztoku začal výrazněji objevovat ve druhé fázi, kdy po vyloužení alkálií došlo k poklesu pH a následně k rozpouštění portlanditu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, čímž se i zvýšily obsahy Ca^{2+} v roztocích. V další fázi došlo postupně nejprve k inkongruentnímu rozpouštění CSH fází (především se uvolňuje Ca^{2+}), poté kongruentní rozpouštění CSH fází, kdy se v roztoku začne velmi objevovat Si. V poslední fázi interakce vody a cementových materiálů dojde postupně ke zvýšení vlivu zbytkového inertního kameniva a vstupního roztoku na složení výstupního výluhu. Z toho plyne, že na složení výluhů se podílely především více rozpustné cementové fáze. Inertní kamenivo ovlivňuje složení až v pozdějších fázích experimentu.

6. LITERATURA

- Aïtcin P.-C., 2005. *Vysokohodnotný beton*. Informační centrum ČKAIT, Praha, 320 str.
- Al Kourd a. a Hammad A, 2009. *Cement and concrete technology*., Islamic University of Gaza, 155 str.
- Alonso M. C., García Calvo J. L., Walker C., Naito M., Pettersson S., Puigdomenech I., Cuñado M. A., Vuorio M., Weber H., Ueda H., Fujisaki K., 2012. *Development of an accurate pH measurement methodology for the pore fluids of low pH cementitious materials*, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, SKB R-12-02, 128 str.
- Atkins M., Glasser F. P., 1992. *Application of portland cement-base materials to radioactive waste immobilization*, Waste Manage, 12, str. 105-131.
- Atkinson A., 1985, *The time-dependence of pH within a repository for Radioactive Waste disposal*, UKAEA Technical Report, AERE-R-11777, Harwell, England.
- BarNes G., Katz A., Bentur Y., Peled Y., Zeiri Y., 2005. *Proc Work Mech Model, Waste/Cerm Interact, Meiringen*, Switzerland, 13 str.
- Behnood A., Van Tittelboom K., De Belie N., 2016, *Methods for measuring pH in concrete: A review*, Construction and Building Materials, 105 str. 176-188.
- Berner U., 1990. *A thermodynamic description of the evolution of pore water chemistry and uranium speciation during the degradation of cement*, Nagra Technical Report, NTB 90-12, Nagra, Wettingen, Switzerland.
- Berner U. R., 1992. *Evoluion of pore water chemistry during degradation of cement in a radioactive waste repository environment* Pergamon Press. Elsevier, vol. 12, 201–219 str.
- Berner U. 2002. *Project Opalinus Clay. Radionuclide concentration limits in the cementitious near-field of an ILW Repository*. PSI Report Nr. 02-26, Paul Scherrer Institut, Villigen, Switzerland.
- Blanc P., Vieillard P., Gailhanu H., Gaboreau S., Marty N., Claret F., Madé B., Giffaut E., 2015. *ThermoChimie database developments in the framework of cement/clay interaction*, Applied Geochemistry 55, str. 95-107.
- CEBAMA, 2016. *WPI Experimental studies – State of the art literature review*, Vehmas T., Holt. (eds.).
- Clark I. D., Fritz P., Seidlitz H., Trimborn P., Milodowski T., Pearce J., Khoury H., 1993. *Recarbonation of metamorphosed marls*, Jordan, Applied Geochemistry, Volume 8, Issue 5, str. 473-481.
- ČSN 70 0527 ČÁST 1, 1987. *Metody kvantitaivního rozboru výluhu z povrchu skleněných výrobků. Stanovení oxidu křemičitého*.
- ČSN EN 12350, 2009. *Zkoušení ztvrdlého betonu*.

ČSN P ENV 197-1, 1993. *Složení, jakostní požadavky a kritéria pro stanovení shody*, Část 1: Cementy pro obecné použití.

Dolder F., Mäder U., Jenni A., Schwendener N., 2014, *Experimental characterization of cement-bentonite interaction using core infiltration techniques and 4D computed tomography*, Physics and Chemistry of the Earth 70-71, str. 104-113.

Duchesne J., Berube M.A., 1994. *Evaluation of the validity of the pore solution expression method from hardened cement pastes and mortars*, Cement and Concrete Research 24, str. 456-462.

Engkvist I., Albinsson Y., Engkvist W.J., 1996. *The long-term stability of cement - Leaching tests*. SKB Technical Report 96-09, Sweden.

Evans N. D. M., 2008. *Binding mechanisms of radionuclides to cement*. Elsevier, Cement and Concrete Research 38, str. 543-553.

Fujita K, Sato T., Nakabayashi R., Yamakawa M., Fujii N., Namiki K., Pascua C., Arcilla C.A., Alexander W.R., Yoneda T., 2010. *Natural analogue study of the interaction between hyperalkaline groundwater and bentonite at the ophiolite of the Philippines*. Proc. Japan Geoscience Union Meeting, Makuhari, Japan, JGU, Tokyo, Japan, str. 23-28.

García Calvo J.L., Alonso M.C., Hidalgo A., Fernández Luco L., Flor-Laguna V., 2013. *Development of low-pH cementitious materials based on CAC for HLW repositories: Long-term hydration and resistance against groundwater aggression*. Cement and Concrete Research, 51, str. 67-77.

Gaucher C. E., Blanc P., 2006, *Cement/clay interactions – A review: Experiments, natural analogues and modeling*, Waste Management 26, str. 776-788.

Gregerová, M., 1996. *Petrografie technických hmot*, skriptá PřF Masarykovy univerzity v Brně, 139 str.

Gregorová M., Pospíšil P., Suk M., 2004. <http://petrol.sci.muni.cz/>, 14.4.2016.

Harfouche M., Wieland E., Dahn R., Fujita T., Tits J., Kunz D., Tsukamoto M., 2006. *EXAFS study of U(VI) uptake by calcium silicate hydrates*, J. Coll. Inter. Sci. 303 (1), str. 195-204.

Hela R., 2005. *Technologie betonu, modul M01*, BJ 04 technologie betonu I, VUT Brno, 110 str.

Hidalgo A., Andrade C. Alonso C., 2004. *Evaluation of the long term behavior of concrete used in high level nuclear waste disposal (HLW). An accelerated leaching test*, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [2], str. 584-586.

Hlaváč J., 1988. *Základy technologie silikátů*, Praha, SNTL/Alfa, 515 str.

Iwada T., Nagasaki S., Tanaka S., Yaita T., 2001. *Sorption of alkali metal ions onto C-S-H (calcium silicate hydrated phases)*, Cem. Sci. Concr. Tech. 55, str. 21-26.

Kinoshita H., Circhillo C., SanMartin I., Utton C.A., Borges P.H.R., Lynsdale C.J., Milestone N.B., *Carbonation of composite cements with high mineral admixture content used for radioactive Waste encapsulation*, Elsevier, Mineral Engineering 59, 2014, str. 107-114.

Kratochvíl B., Švorčík Vojtěch D., 2005. *Úvod do studia materiálů*, VŠCHT Praha.

Li Z., 2011. *Advanced concrete technology*, John Wiley & Sons, 506 str.

Linklater C. M., Albinsson Y., Alexander W. R., Casas I., Mckinley I., Sellin P., 1996. *A natural analogue of high-pH cement pore waters from the Maqarin area of northern Jordan: comparison of predicted and observed trace-element chemistry of uranium and selenium*, Journal of Contaminant Hydrology, 21(1-4), str. 59-69.

Lopez Meza S., Garrabrants A. C., Van Der Sloot H., Kosson D. S., 2008. *Comparison of the release of constituents from granular materials under batch and column testing*. Waste Manag. 28(10), str. 1853-67.

Ludwig H.M., Zhang W., 2015. *Research review of cement clinker chemistry*, Cement and Concrete Research 78, str. 24-37.

Marion A.-M., De Laneve M., De Grauw A., 2005. *Study of the leaching behaviour of paving concretes: quantification of heavy metal content in leachates issued from tank test using demineralized water*, Cem. Concr. Res. 35, str. 951-957.

Mckinley I. G., Alexander W. R., 1992. *A review of the use of natural analogues to test performance assessment models of a cementitious near field*. Waste Management, Volume 12, Issues 2-3, str. 253-259.

Miller W., Alexander R., Chapman N., McKinley I., Smellie J., 2000, *Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues*, vol. 2, Elsevier Science, UK.

Noshita K., Nishi T., Yoshida T., Fujihara H., Saito N., Tanaka S., 2001. *Categorization of cement hydrates by radionuclide roption mechanism*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 663, str. 115-121.

Neall Fb., 1994, *Modelling of the near-field chemistry of the SMA repository at the Wellenberg site*, PSI Bericht 94,18 str.

Ojovan M. I., Lee W. E., 2005. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, Elsevier, Amsterdam, 315 str.

Ojovan M. I., Varlackova G. A., Golubeva Z. I., Burlaka O. N., 2011. *Long-term field and laboratory leaching tests of cemented radioactive wastes*, Elsevier, Journal of Hazardous Materials 189, 296-302 str.

- Pavlik V., 1994. *Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. Part I: Calculation of the corrosion depth*, Cem. and Conc. Res., vol 24, N. 3, str. 551–562.
- Savage D., Benlow S., 2007. *Low pH cement*. SKI Report 2007:32, Stockholm, SE, 46 str.
- Savage D., 2013, *Constraints on cement-clay interaction*, Proceeding Earth and Planetary Science 7 (2013), str. 770-773.
- Sánchez L., Cuevas J., Ramírez S., Riuiz De León D., Fernández R., Vigil Dela Villa R., Leguey S., 2006, *Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface*, Applied Clay Science 33, str. 125-141.
- Stoulil J., Kaňok J., Kouřil M., Parschová H., Novák P., 2013, *Influence of temperature on corrosion rate and porosity of corrosion products of carbon steel in anoxic bentonite environment*, Journal of Nuclear Materials 443, str. 20-25.
- Svoboda L., Myška M., Vávra R., 2013. *Stavební hmoty*, 3. vydání, Praha, 950 str.
- Tang M., 1987. *Studies on the effect of alkali in cement and concrete in China – a review*, Durability of Building Materials, 4, str. 371-376.
- Tang S.W., Yao Y., Andrade C., Li Z.J., 2015. *Recent durability studies on concrete structure*. Cement and Concrete Research 78 (2015), str. 143-154.
- Taylor H. F. W., 1997. *Cement chemistry*, second edition, 459 str.
- Trauchessec R., Mechling J.-M., Lecomte A., Roux A., Le Rolland B., 2015. *Hydratation of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends*, Cement and Concrete Composites 56, str. 106-114.
- US EPA, 2010. *Background Information for the Leaching Environmental Assessment Framework (LEAF) Test Methods*.
- Večerník P., Drtinová B., Brázda L., Havlová V., Podojil A., Rostislav A., Barborová L., Filipská H., Kittnerová J. Kozempel J., Vopálka D., Zavadilová A., 2016, *Transportní vlastnosti cementových materiálů*, Technická zpráva SURAO, ÚJV Řež, a.s., (2016), 88 str.
- Vernet C., Alonso C., Andrade C., Castellote M., Llorente I. A Hidalgo A., *A new leaching test based in running water system to evaluate long-term resistance of concretes*. Adv. in Cem. Res., vol 14, N 4, October (2002), str. 157–168.
- Vonau, W., Guth U., 2006. *PH Monitoring: a review*, J. Solid State Electrochem 10, str. 746–752.
- Wellman D.M., Mattigod S.V., Arey B.W., Wood, M.I., Forrester, S.W., 2007. *Experimental limitations regarding the formation and characterization of uranium-mineral phases in concrete waste forms*. Cement and Concrete Research, 37, str. 151–160.

Wieland E., Bonhoure I., Fujita T., Tits J., Scheidegger A.M., 2002. *Combined wet chemistry and EXAFS studies on the radionuclide immobilisation by cement and calcium silicate hydrates*. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, Supplement 67 (2002), 532 str.

Zamoranie E., Lanza F., Serrini G., Blanchard H. 1986. *Water leachability of cement forms for medium-level waste immobilization*, *Nuclear and Chemical Waste Management* 6 (3–4), 197–202 str.