

***Průběžná zpráva o
výsledcích laboratorního
studia geochemických a
transportních procesů***

*Přírodní analog
Ruprechtov*

Ústav jaderného výzkumu Řež a.s.
RNDr. Petr Rajlich, CSc.

Srpen 2003

Obsah:

| | | |
|-----|---|---|
| 1 | Úvod..... | 2 |
| 1.1 | Identifikační údaje úkolu..... | 2 |
| 1.2 | Náplň a obsah zprávy | 2 |
| 2 | Odběr vzorků | 3 |
| 3 | Zkoušky propustnosti..... | 3 |
| 4 | Difúzní experiment | 4 |
| 5 | Experimenty zaměřené na srážecí a rozpouštěcí rovnováhy U | 5 |
| 6 | Loužící testy..... | 5 |
| 6.1 | Použité chemikálie | 6 |
| 6.2 | Příprava vzorků | 7 |
| 6.3 | Přístroje a zařízení, použitý materiál..... | 7 |
| 6.4 | Měření vzorků | 8 |
| 6.5 | Výsledky | 8 |
| 6.6 | Výhledové práce..... | 8 |
| 7 | Literatura..... | 8 |

Příloha : Výsledky experimentu difúze cesia nebobtnavým vzorkem (Ing. H. Kroupová)

1 Úvod

1.1 Identifikační údaje úkolu

| | |
|----------------------------------|------------------------------|
| Název úkolu: | Přírodní analog |
| Číslo úkolu: | 0/6241/402/99 |
| Etapa geologických prací: | Geologický výzkum |
| Katastrální území: | Hroznětín, Ruprechtov |
| Okres: | Karlovy Vary |
| Zahájení prací: | 22.6.1999 |

1.2 Náplň a obsah zprávy

V přehledu jsou zhodnoceny laboratorní experimenty provedené k charakterizaci podmínek geochemického chování uranové mineralizace a hostitelských hornin – terciérních a kaolinitických jílů. Jako testovací materiál byly pro experimenty použity vzorky hornin odebrané jednak z vrtů provedených ve výzkumné lokalitě během vrtné kampaně 2002 a současně i z vrtů, které byly jako monitorovací vrty pro připravovanou otvírku ložiska kaolínu provedeny firmou Gekon s.r.o. v roce 2003.

Výzkumy jsou prováděny pro definované cíle úkolu podle stávajících ideových projektů to jest: studium dlouhodobého chování a migrace přirozených radioizotopů (U a Th) v prostředí jílových sedimentů a zároveň studium přirozených bariérových vlastností těchto sedimentů pro uvedené radioizotopy. Dalším cílem prací byl příspěvek k zavedení a testování nových metodik, využitelných v budoucnosti v oblastech spojených s nakládáním s RAO. Jsou to tyto metodiky:

- (a) zavedení rutinních postupů studia propustnosti a difúze v horninách
- (b) přizpůsobení a doplnění metodiky selektivní extrakce

Práce se dotýkají následujících okruhů - výzkumných oblastí.

- 1) zjišťování hydraulických a jiných parametrů v kolonových experimentech
- 2) difúzní experimenty
- 3) experimenty zaměřené na srážecí a rozpouštěcí rovnováhy uranu, kvantifikace řídicích procesů, vlastnosti forem čtyřmocného uranu
- 4) loužící testy

Výzkumné okruhy představují rozsáhlou oblast činnosti. Z tohoto důvodu se jednotlivé problémové okruhy nacházejí v různém stupni rozpracování, tj. na úrovni literární rešerše, provedení vstupních experimentů - ověření chodu přístrojů, konzultací, apod.

2 Odběr vzorků

Vzorky byly odebrány z vrtných jader NA 6, NA 7, NA 8, NA 9, jež byla po ukončení vrtných prací v roce 2002 převezena do ÚJV Řež, kde jsou uskladněna buď v dusíkové atmosféře v uzavřených pouzdech z PVC (zájmové úseky jádra), nebo zabalená do igelitové fólie a uložena v dřevěných vzorkovnicích. Nověji pak byly využity i vzorky odebrané z vrtného jádra získaného z monitorovacích vrtů RP 2 a RP 3 provedených na jaře 2003. Vrtná jádra byla kompletně proměřena γ spektrometricky a vypočítán obsah ekvivalentu radioaktivního U, Th a K podle určené geometrie (prof. Matolín, PřF UK). Vzorky pro loužící experimenty byly vysušeny a homogenizovány v Českých lupkových závodech Nové Strašecí na analytickou jemnost.

3 Zkoušky propustnosti

Pro účel statistického doplňování filtračních koeficientů bylo studováno 7 vzorků z vrtů NA-6, NA-7 a RP-3. Laboratorní stanovení propustnosti se provádělo na zkušebních vzorcích, odebraných z vrtného jádra a upravených klasickými postupy na tělesa válcového tvaru. K testování horninových vzorků byl použit přístroj na laboratorní měření propustnosti se sytícím tlakem. Dodavatelem přístroje je MONITORING servis, přístroj splňuje podmínky stanovené normou ČSN 721020 a DIN 18130.



Přístroj sestává ze šesti samostatných celků:

- 1) Zařízení na odvzdušňování vody
- 2) Zdroj tlakové difference
- 3) Ovládací panel
- 4) Měřicí ústředna
- 5) Propustoměrná komora pro vzorek 100 mm
- 6) Propustoměrná komora pro vzorek 50 mm

Přesnost měření je garantována tím, že tlaková diference je měřena přímo na čelech zkušební vzorku a objem proteklé vody je snímán s rozlišitelností, která umožňuje přesné měření i velmi malých průtoků. Zařízení pro od vzdušňování vody zaručuje, že použitá voda neobsahuje žádné rozpuštěné plyny. Teplota protékající vody je snímána na vstupním čele vzorku a tím umožňuje aplikaci přesné hodnoty koeficientu pro teplotu. Konstrukce zdroje tlakové diference zajišťuje konstantní tlakovou diferenci po celou dobu průběhu zkoušky. Měřicí ústředna umožňuje volbu četnosti měření vyhovující pro všechny typy zkoušek. Použití měřicí ústředny usnadňuje provedení zkoušek vzorků s velkou i malou propustností.

Technické parametry.

| | |
|---|-------------------|
| Maximální sytící tlak | 300 kPa |
| Užitný objem vody bez doplnění | 450 ml |
| Rozlišitelnost měření objemu | 0,001 ml |
| Rozlišitelnost měření tlakové diference | 0,1 mm.v.sl. |
| Rozlišitelnost měření teploty | 0,01°C |
| Rozlišitelnost měření sytícího tlaku | 0,01 kPa |
| Kapacita měřicí ústředny | 5485 měření |
| Napájení ústředny zálohované | cca 8 hodin |
| Frekvence měření nastavitelná | 1 sec až 24 hodin |
| Požadavky na napájení | 220 V AC |

Protokoly provedených zkoušek jsou uvedeny v příl. 1. Stanovené koeficienty filtrace udává tab. 1.

| Vrt | Označení vzorku | Hloubka (m) | k (m.s ⁻¹) |
|------|-----------------|---------------|------------------------|
| NA 6 | T 26 | 6,50 | 1.7E-10 |
| | T 20 | 19,40 – 19,50 | 7.3E-09 |
| | T 21a | 37,05 - 37,12 | 5.1E-11 |
| | T 21b | 37,05 - 37,12 | 1.2E-10 |
| NA 7 | T 24 | 10,70 - 10,80 | 1.1E-10 |
| RP 3 | | 36,00 - 36,20 | 1.9E-10 |
| | | 36,00 - 36,20 | 8.4E-10 |

Tab. 1 - Výsledky laboratorních stanovení koeficientu filtrace

4 Difúzní experiment

Byl proveden pilotní experiment s cílem ověření funkčnosti přístrojů a k ověření chování materiálu uranonosné polohy. Během experimentu nedošlo, dle očekávání, k průniku cesia vzorkem do druhé (neaktivní) nádrže (viz. příloha 2). Proto i před delší

dobu provádění experimentu nebylo možné provést vyhodnocení pomocí tzv. průnikové křivky (nárůst aktivity v druhé cele s časem). Aktivita v první nádrži (kam bylo přidáno cesium) během experimentu rovnoměrně klesala. Experiment byl proto vyhodnocen pomocí penetračního profilu. Po ukončení experimentu byl vzorek rozřezán na tenké plátky, jednotlivé řezy byly vysušeny a byla změřena jejich aktivita. Z těchto údajů byl na základě řešení 2. Fickova zákona vyhodnocen difúzní koeficient.

5 Experimenty zaměřené na srážecí a rozpouštěcí rovnováhy U

Tato problematika se nachází ve stádiu literární rešerše a konzultací s vybranými odborníky. Je zvažována možnost napodobení přírodních podmínek při syntéze hlavního minerálu lokality tristramitu a zjištění termodynamických podmínek jeho vzniku.

6 Loužící testy

Vybrané vzorky (tab. 2) byly podrobeny sekvenční extrakci. Proti předchozím experimentům provedeným ve zprávě Buňatová, Laciok (1997) a Veselý (1999), byl použit postup více cílen na fosfátové minerály zjištěné v okolní oblasti Drozenem (1975) a Obrem (1980), na ložisku Goliášem (2000), tj. na Tristramit (Ca^{4+} , „ Fe^{3+} “) (PO_4 , SO_4) $2(\text{H}_2\text{O})$, Uraninit UO_2 a další. Z tohoto důvodu byly extrakční roztoky analyzovány kromě uranu i na obsah fosforu, který byl porovnáván s uranem.

Byl použit postup podle Millera (1986), na rozdíl od jiných metod s předřazeným krokem extrakce destilovanou vodou simulující dešťovou vodu. Pro porovnání relativní výtěžnosti byla zbývající extrakce provedena s činidly běžně používanými pro extrakci podle metodiky používané v ÚJV (ing. J. Palladyiová).

| | | | | | | | |
|-------------------------------------|--|-------|--|--|----|-----|----|
| RO voda | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515 voda | | < 200 | | | | < 5 | |
| R516 voda | | < 200 | | | | 82 | 15 |
| | | | | | | | |
| RO MgCl ₂ | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515A MgCl ₂ | | < 200 | | | | < 5 | |
| R516A MgCl ₂ | | < 200 | | | | 6 | 40 |
| | | | | | | | |
| RO octan amonný | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515A octan amonný | | 696 | | | 40 | 119 | 15 |
| R516A octan amonný | | 3767 | | | 20 | 227 | 15 |
| | | | | | | | |
| RO NH ₂ OH | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515A NH ₂ OH | | 11882 | | | 15 | 117 | 15 |
| R516A NH ₂ OH | | 14802 | | | 15 | 403 | 15 |
| | | | | | | | |
| RO H ₂ O ₂ | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515A H ₂ O ₂ | | 3069 | | | 15 | 69 | 20 |
| R516A H ₂ O ₂ | | 4950 | | | 15 | 548 | 15 |
| | | | | | | | |
| RO REZ | | < 200 | | | | < 5 | |
| R515A REZ | | 1530 | | | 15 | 5 | 40 |
| R516A REZ | | 3534 | | | 15 | 159 | 15 |

Tab. 2 - Výsledky loužících testů (analyzoval Ecochem Stráž pod Ralskem, ing. R. Straka)

RO – slepý pokus

R515A: RP-2 33,20-33,30 spodek uhelné polohy- squeezing III zbytek

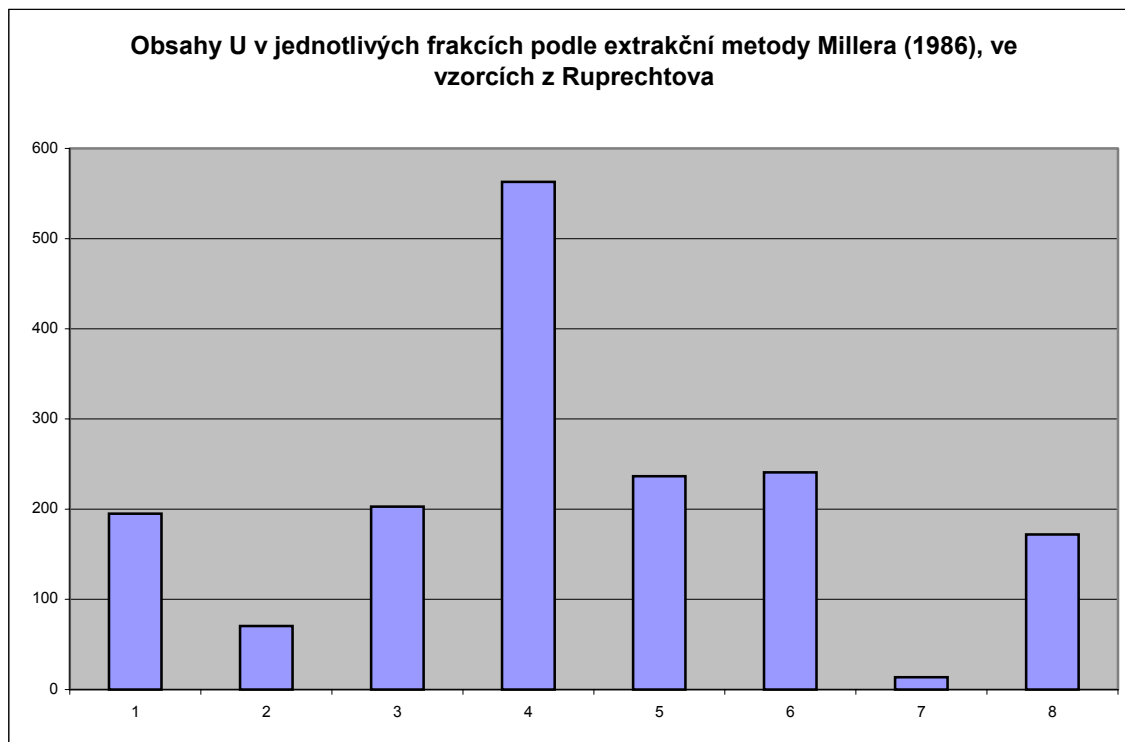
R516A NA 6-2, 35,7 -35,8, squeezing II

6.1 Použité chemikálie

Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. (Lachema, Fluka Chemika Švýcarsko). Pro přípravu roztoků byla používána demineralizovaná voda s odporem 18.2 MΩ.cm-1.

6.2 Příprava vzorků

Navážka homogenizovaného vzorku na analytickou jemnost byla 1 g. Každý vzorek byl analyzován dvakrát (ze dvou navážek), pro kontrolu výsledků.



Obr. 1 - Průměrné obsahy uranu a fosforu v jednotlivých krocích sekvenční analýzy (podle T. Svobody, 1999)

6.3 Přístroje a zařízení, použitý materiál

- 1) Třepačka
- 2) Centrifuga
- 3) Sušárna
- 4) Analytická váha
- 5) Vařič
- 6) pH-metr

Extrakce byla prováděny v 30 ml PET ampulích, poslední krok na získání rezidua se prováděl ve skleněných kádinkách za varu. Centrifugace byla prováděna při otáčkách 4000 ot/min, hlavní extrakt 20 minut, promývání 10 minut. Dekantováno bylo do 50 ml odměrných baněk.

6.4 Měření vzorků

Stanovení U a P bylo provedeno metodou OES ICP dle interního předpisu fy Ecochem, a.s., Divize laboratoří Stráž pod Ralskem, která vychází z ČSN EN ISO 11 885. Do souboru byl zařazen slepý pokus.

6.5 Výsledky

Výsledky analýzy jsou zobrazeny v tab. 1. Vzorek z vrtu NA 6 ukazuje, že materiál uranonosné polohy může obsahovat poměrně významný podíl vodou loužitelného uranu. Podobné výsledky uvádí T. Svoboda (1999), obr. 1. Porovnáním výtěžnosti podle jednotlivých kroků vyplývá, že nejvyšší výtěžnost U v kroku 4 a 5 („oxidy Fe, Mn a uran vázaný na organickou hmotu“) se kryje s nejvyšší průměrnou výtěžností P. Obsah P ve třetím kroku představuje samostatný vrchol a ukazuje na hlavní uvolňování U a fosforu z fosfátů. Další – menší zvýšený obsah fosforu z kroku 5 pochází patrně z apatitu.

6.6 Výhledové práce

Loužicí test bude dále rozšířen na materiál který získáme z nových vrtů a po skrývkových pracech z materiálu uranonosné polohy na lokalitě. Materiál bude volně nasypán do nádoby umožňující jímání dešťové vody a voda zhruba po třech měsících analyzována na obsah vylouženého uranu.

7 Literatura

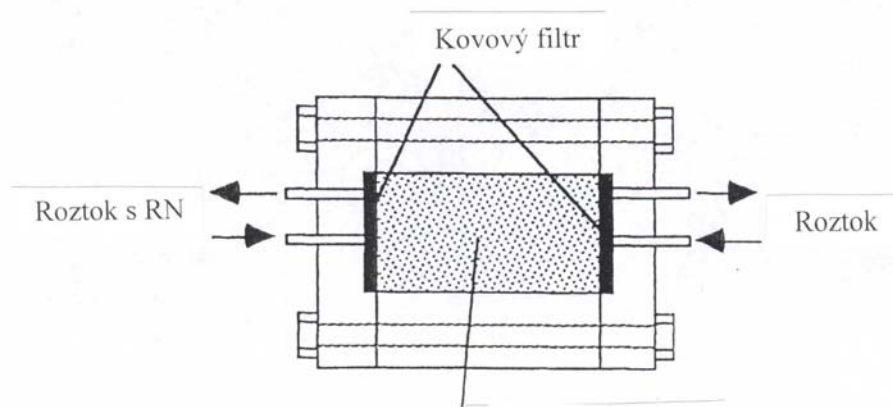
- 1) Buňatová, V., Laciok, A. (1997): Přírodní analog Ruprechtov, Verze 1.0. - Archiv UJV Řež.
- 2) Drozen, J. (1975): Uranové a uranonosné minerály. - MS archiv Geamo.
- 3) Obr, F. (1980): Akumulace kovů v severní části sokolovské pánve. - Sborník geologických věd.
- 4) Svoboda, T. (1999): Metody sekvenční extrakce při studiu distribuce uranu v sedimentech na lokalitě Ruprechtov. - Přírodovědecká fakulta UK v Praze.

Příloha: Výsledky experimentu difúze cesia nebobtnavým vzorkem

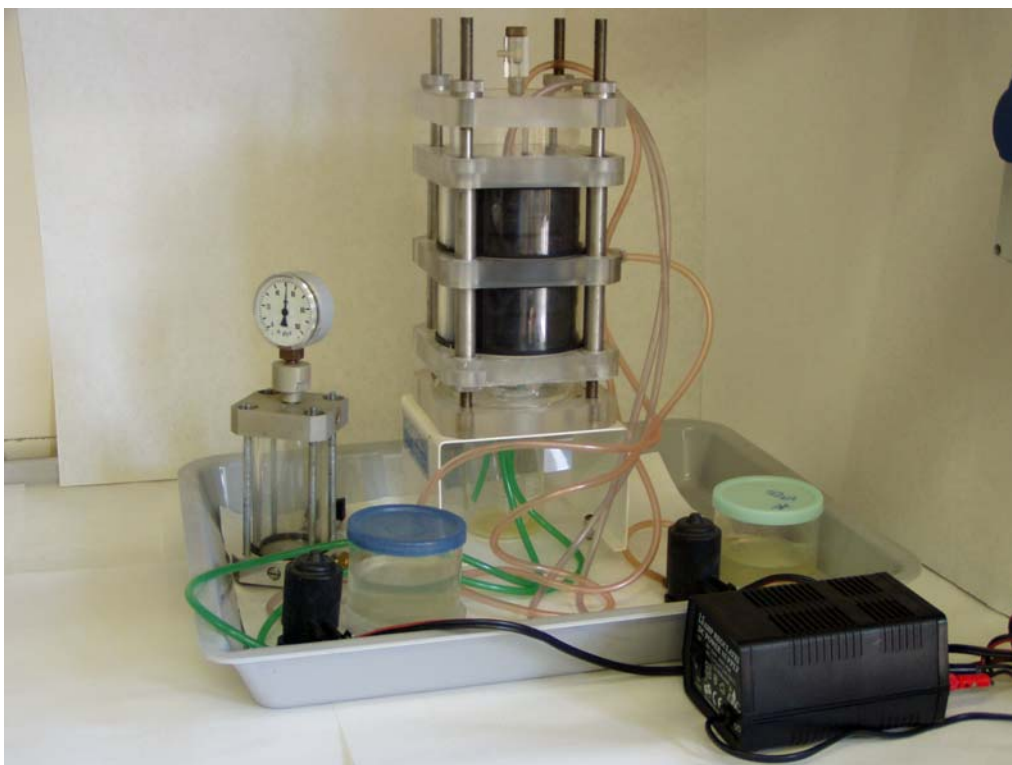
Zpracovala Ing. Helena Kroupová

1. Podmínky

Difúzní cela pro nebobtnavé vzorky, první difúzní experiment (schéma a uspořádání viz. Obrázek 1 a 2). Vzorek je v gumovém těle cely utěsněn pomocí přetlaku, je tak zabráněno přímému průtoku a míšení rozdílných roztoků kontaktujících opačné strany vzorku. Jedna strana vzorku je kontaktována s radioaktivním roztokem v první nádrži, druhá strana vzorku s čistým roztokem v druhé nádrži. Roztoky jsou přes kovové filtry a hadičky čerpány pomocí čerpadla. Čerpání není, vzhledem k možnostem čerpadel, kontinuální, bylo však standardizováno.



Obr. 1 – Schéma difúzní cely



Obr. 2 – Difúzní cela pro nebobtnavé vzorky

Podmínky sycení: viz. sytící experiment P. Brůha
 Doba difúzního experimentu: 10.12. 2002 – 21.5. 2003 (162d)
 Vzorek: Materiál: jílová hornina (?.....)
 Tloušťka vzorku: 50 mm
 Hmotnost vzorku: 840 g (po nasycení)
 Kapalná fáze: DEMI voda, objem nádržek 150 ml
 Radionuklid: $^{137}\text{Cs} \approx 600 \text{ kBq}$
 Odběry: odběr 5 ml z obou nádrží, změření aktivity, navrácení vzorku do nádrží
 Měření aktivity: Analyzátor MC 1256, studňový detektor NaI(Tl)

2. Výsledky

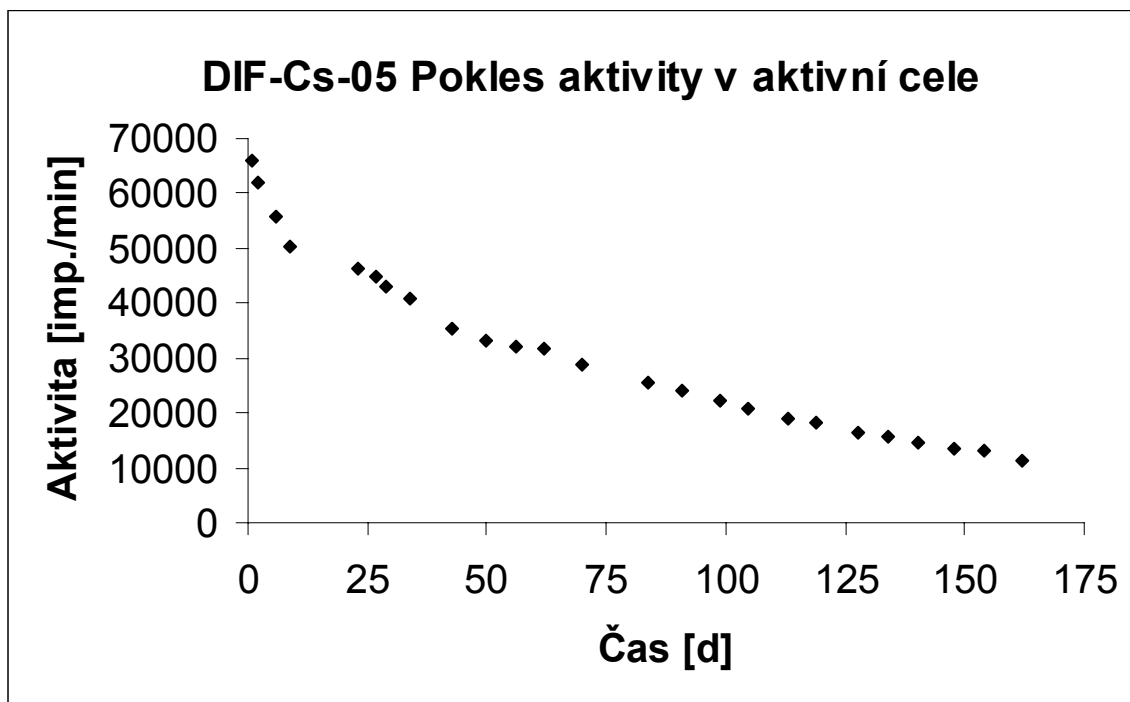
Během experimentu nedošlo, dle očekávání, k průniku cesia vzorkem do druhé (neaktivní) nádrže (viz. Tabulka 1). Vzhledem k tomu nebylo možné provést vyhodnocení pomocí tzv. průnikové křivky (nárůst aktivity v druhé cele s časem). Aktivita v první nádrži (kam bylo přidáno cesium) během experimentu rovnoměrně klesala (Obrázek 5).

Experiment byl vyhodnocen pomocí penetračního profilu. Po ukončení experimentu byl vzorek rozřezán na tenké plátky, jednotlivé řezy byly vysušeny a byla změřena jejich aktivita. Z těchto údajů byl na základě řešení 2. Fickova zákona vyhodnocen difúzní koeficient.

| Označení | Doba (dny) | Aktivita 5ml, 3x1min. Aktivní nádrž | Aktivita 5ml, x1min. Neaktivní nádrž |
|----------|------------|---|--|
| G1 | 0,9 | 66052 | -1 |
| G2 | 1,9 | 62037 | -7 |
| G3 | 5,9 | 55815 | -5 |
| G4 | 8,9 | 50292 | -1 |
| G5 | 22,9 | 46169 | -1 |
| G6 | 26,9 | 44926 | -3 |
| G7 | 28,9 | 43080 | -5 |
| G8 | 34,0 | 40726 | -3 |
| G9 | 42,9 | 35221 | -3 |
| G10 | 49,9 | 33189 | -2 |
| G11 | 56,0 | 32002 | -1 |
| G12 | 62,0 | 31749 | -1 |

| | | | |
|-----|-------|-------|----|
| G13 | 69,9 | 28979 | -1 |
| G14 | 83,9 | 25497 | 0 |
| G15 | 90,9 | 23947 | -3 |
| G16 | 99,0 | 22279 | -4 |
| G17 | 104,8 | 20837 | 9 |
| G18 | 112,9 | 19112 | -8 |
| G19 | 119,0 | 18283 | -1 |
| G20 | 127,9 | 16368 | 5 |
| G21 | 133,9 | 15700 | 0 |
| G22 | 140,1 | 14649 | 6 |
| G23 | 147,9 | 13382 | 2 |
| G24 | 153,9 | 13053 | -1 |
| G25 | 161,9 | 11345 | -4 |

Tabulka 1 – Přehled odběrů

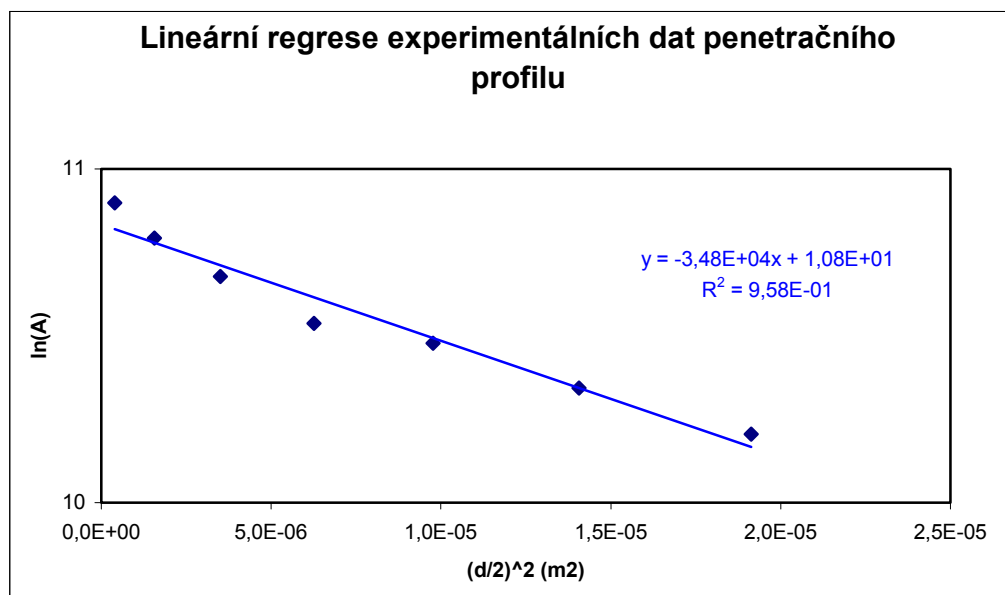


Obr. 3 – Rovnoměrný pokles aktivity ^{137}Cs v aktivní cele

| Vzdálenost d (mm) | Vzdálenost d (m) | Akt./g suchého vzorku |
|-------------------|------------------|-----------------------|
| 1,25 | 0,00125 | 54134 |
| 2,5 | 0,00250 | 48634 |
| 3,75 | 0,00375 | 43387 |
| 5 | 0,00500 | 37731 |
| 6,25 | 0,00625 | 35510 |
| 7,5 | 0,00750 | 31060 |
| 8,75 | 0,00875 | 27059 |
| 19,06 | 0,01906 | 15500 |
| 29,37 | 0,02937 | 3271 |
| 39,68 | 0,03968 | 448 |
| 49,99 | 0,04999 | 85 |

Tab. 2 – Výsledky stanovení penetračního profilu

Do vyhodnocení nebyly zařazeny hodnoty posledních čtyř řezů, kam již průnik cesia nebyl významný.



Obr. 4 – Vyhodnocení pomocí penetračního profilu

Z obrázku byla vyhodnocena směrnice (k) přímky $\ln(A) = -k \cdot (d/2)^2 + q$.

Difúzní koeficient $D = 1/(4kt)$, kde t je celková doba experimentu (162 dnů) byl vyhodnocen:

$$D = 5,14 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}.$$

Hodnota řádově odpovídá hodnotám difúzních koeficientů cesia v jílových materiálech.



Správa úložišť radioaktivních odpadů
Dlážděná 6, 110 00 Praha 1
Tel. 221 421 511
E-mail: info@rawra.cz
www.surao.cz