Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
FACULTATEA DE ENERGETICĂ
Școala Doctorală de Inginerie Energetică

REZUMATUL

TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII LA EVALUAREA TRANSPORTULUI ȘI COMPORTĂRII RADIONUCLIZILOR PRIN BARIERE INGINEREȘTI ALE INSTALAȚIILOR DE DEPOZITARE DEȘEURI RADIOACTIVE

Autor: Drd. Ing. Camelia Elisabeta ROMAN

Conducător de doctorat: Prof. Dr. Ing. Daniel DUPLEAC

BUCUREȘTI

2025

CONTEXT ȘI MOTIVAȚIE

În perioada 2019-2024, la nivelul Uniunii Europene, s-a desfășurat primul Program European Comun în domeniul Managementului Deșeurilor Radioactive, EURAD. Ca urmare a unor decade de cercetare/dezvoltare și demonstrare a managementului în siguranță și depozitării deșeurilor radioactive, misiunea EURAD a fost de a coordona activități de cercetare de interes comun pentru Organizațiile Europene de Management al Deșeurilor (WMO), organizațiile tehnice suport (TSO) și institutele de cercetare. Acest program comun și-a propus să completeze programele naționale de cercetare/dezvoltare și demonstrare și să consolideze colaborarea actorilor europeni cu atribuții în domeniul managementului deșeurilor radioactive.

Programul comun a generat și gestionat cunoștințe tehnice ce constituie suport pentru implementarea Directivei 2011/70/Euratom (Directiva pentru Deșeuri), ținând cont de diferitele etape de dezvoltare și avansare ale programelor naționale ale Statelor Membre. Obiectivele EURAD au fost dezvoltarea, menținerea și consolidarea bazei științifice și tehnice în domeniul managementului deșeurilor radioactive, abordarea unor aspecte complexe importante și facilitarea interacțiunii dintre experți, îmbunătățirea managementului cunoașterii și încurajarea transferului de cunoștințe între organizații, State Membre și generații, implicarea societății civile.

În cadrul EURAD, CORI (Cement-Organic-Radionuclide-Interactions) a fost unul din pachetele de lucru dedicate activității de cercetare-dezvoltare și demonstrare, pachet de lucru în cadrul căruia Regia Autonomă Tehnologii pentru Energia Nucleară – Institutul de Cercetări Nucleare, RATEN ICN Pitești a fost partener. Prin tematica abordată, CORI și-a propus să îmbunătățească nivelul de cunoaștere și înțelegere privind proprietățile de sorbție ale moleculelor organice și influența acestora asupra mobilității radionuclizilor în contextul fazei post-închidere a depozitelor geologice pentru deșeuri de activitate medie și de viață lungă, inclusiv în contextul depozitelor de suprafață.

În acest context, a fost identificată tematica de cercetare abordată în cadrul acestei lucrării, fiind selectate pentru investigare şi studiu, sistemele de interes pentru comunitatea științifică internațională, ținând totodată cont şi de direcțiile principale de cercetare naţionale.

Având în vedere problematica de cercetare abordată, activitățile de cercetare se reflectă în următoarele direcții principale: cuantificarea și evaluarea interacțiilor ce au loc în sistemul ciment-organice/radionuclizi și îmbunătățirea cunoștințelor privind fenomenele de solubilitate și sorbție a radionuclizilor în sistemul materialelor pe bază de ciment, în absența și în prezența moleculelor organice și a fierului. Studiile derulate în cadrul acestei lucări propun o abordare experimentală ce permite descrierea cantitativă a interacţiilor ce au loc între radionuclizi şi sistemul materialelor pe bază de ciment, prin intermediul selectării următoarelor sisteme: în primul rând am studiat interacţiile ce au loc între faze pure de hidraţi de silicat de calciu (C-S-H) cu rapoarte diferite calciu/siliciu şi uraniu, selectat pe de o parte ca element reprezentativ pentru seria actinidelor şi pe de altă parte datorită faptului că în condiţii oxice este de obicei prezent sub formă de U(VI), considerat foarte mobil în mediile apoase; în al doilea rând, am studiat interacţiile ce au loc între paste de ciment hidratat pe bază de CEM I și CEM V aflate în diferite stadii de degradare, fiind principalele materiale solide considerate pentru proiectarea şi realizarea componentelor sistemului de bariere inginereşti în majoritatea conceptelor de depozitare. Pentru

investigarea proceselor de sorbţie ce au loc în aceste sisteme, moleculele organice studiate al căror comportament de sorbţie a fost investigat, au fost selectate pe baza rezultatelor obținute de către RATEN ICN Pitești în proiectul CAST și anume compuși organici marcați cu ^{14}C generați prin degradarea rășinilor schimbătoare de ioni uzate provenite de la reactorul CANDU. Prezenţa acestora poate influenţa performanţele sistemului de depozitare. Efectul potenţial este legat de formarea de complecşi în soluţie cu anumiţi radionuclizi, ceea ce poate duce la creşterea solubilităţii şi descreşterea sorbţiei radionuclizilor. Efectul potențial de competitor pe pozițiile de sorbție al fierului a fost de asemenea investigat în sistemele studiate. Pentru evaluarea efectului moleculelor organice asupra mobilității radionuclizilor, în sistemul ternar ciment-organice-radionuclizi, am selectat ca radionuclid de interes ^{63}Ni, reprezentativ pentru radionuclizii divalenți și considerat relevat pentru securitate în evaluarea de performanță a instalațiilor de depozitare deșeuri radioactive. În literatura de specialitate există puţine informaţii prinvind efectul moleculelor organice asupra sorbţiei nichelului în sistemul materialelor pe bază de ciment, iar în ceea ce priveşte efectul acidului formic marcat cu ^{14}C, acestea lipsesc.

Tematica științifică abordată în cadrul acestei teze de doctorat se înscrie astfel în tendințele actuale de cercetare din domeniul managementului deșeurilor radioactive. Studiul de față completează setul de cunoștințe ce adresează aspecte critice deschise și setul de date necesare pentru evaluarea și cuantificarea interacțiilor ce au loc în sistemele complexe ciment-organice-radionuclizi.

CUPRINS

Mulțumiri i

ABSTRACT ii

Lista figurilor iii

Lista tabelelor v

CONTEXT ȘI MOTIVAȚIE vii

1. Introducere 1

2. Stadiul actual al cercetărilor în domeniu 6

2.1 Procese de reţinere a radionuclizilor în cimentul hidratat 6

2.2 Factori care influențează sorbţia radionuclizilor pe ciment 8

2.3 Sorbția uraniului pe faze de hidratare C-S-H din pastele de ciment 12

2.4 Interacții ce au loc în sistemul ciment-molecule organice 14

2.5 Sorbţia nichelului în sistemul materialelor pe bază de ciment 16

2.6 Interacții ce au loc în sistemul ciment-organice-radionuclizi 20

3. Materiale și metode experimentale de cercetare 24

3.1 Rolul coeficienților de distribuție în evaluarea de performanță 24

3.2 Experimente de sorbţie „in-batch” 28

3.3 Sintetizarea în laborator a fazelor C-S-H 33

3.4 Paste de ciment hidratate 36

3.5 Analiza compoziției pastelor de ciment prin spectrometrie optică de emisie (ICP-OES) 42

3.6 Compoziția apei din porii cimentului 45

3.7 Experimente de tip solubilitate 47

3.8 Incertitudini experimentale globale 54

4. Contribuții experimentale la investigarea sorbției radionuclizilor 55

4.1 Cuantificarea sorbției U(VI) pe faze C-S-H 55

4.2 Sorbția acidului formic marcat cu ^{14}C pe paste de ciment 64

5. Investigarea sorbției nichelului în sistemul ciment- radionuclizi-organice 76

5.1 Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I Cemex Prachovice 76

5.2 Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 – Lafarge 87
5.3 Sorbția nichelului pe paste de ciment CEM I 52,5 – Lafarge carbonatate 90
5.4 Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A 93
6. Concluzii 101
6.1 Contribuții personale 103
6.2 Originalitatea și impactul științific al tezei 104
6.3 Propuneri și perspective de continuare 105
6.4 Lista publicațiilor rezultate în urma cercetărilor științifice 105
7. BIBLIOGRAFIE 108

1. Introducere

Implementarea soluțiilor adecvate pentru asigurarea depozitării permanente și sigure a deșeurilor radioactive reprezintă o preocupare majoră pentru toate țările care valorifică beneficiile energiei nucleare. Deșeurile radioactive rezultate din diferite tipuri de activități sunt clasificate în categorii distincte, în funcție de nivelul de radioactivitate și/sau în funcție de forma fizică și chimică, existând pentru acestea o diversitate de opțiuni de management și alternative pentru depozitarea în siguranță [1].

România are o strategie cuprinzătoare în domeniul managementului deșeurilor radioactive, strategie aliniată cerințelor Agenției Internaționale pentru Energie Atomică (AIEA) și ale Uniunii Europene [2]. Conform Strategiei Naționale pe termen mediu și lung privind gestionarea în siguranță a combustibilului nuclear uzat și a deșeurilor radioactive, România trebuie să finalizeze problema depozitării deșeurilor radioactive slab și mediu active. Astfel, deșeurile de activitate foarte joasă pot fi depozitate definitiv la suprafață, necesitând amenajări mai puțin complexe, în timp ce pentru deșeurile de activitate joasă și medie de viață scurtă este prevăzută depozitarea definitivă la/lângă suprafață. Pentru deșeurile de viață lungă și combustibil nuclear uzat, conform Strategiei Naționale, opțiunea selectată este depozitarea geologică în roci stabile, la adâncimi suficient de mari, în instalații de depozitare bazate pe conceptul de apărare în adâncime, având ca termen de implementare anul 2055.

În toate conceptele de depozitare, fie că este vorba despre depozitarea de suprafață sau geologică a deșeurilor radioactive, trebuie să se asigure izolarea deșeurilor de mediu şi om, reținerea radioactivităţii şi limitarea eliberării radionuclizilor în biosferă. Pentru aceasta, instalațiile de depozitare se bazează pe sistemul multi-barieră, ce are două componente majore: bariera naturală (geosfera) și sistemul de bariere inginerești. Fiecare componentă a acestei strategii de apărare în adâncime îndeplinește anumite funcții de securitate, fie individual, fie conlucrează în sinergie pentru a asigura confinarea deșeurilor radioactive și a constituenților acestora, pentru perioade de timp suficient de mari ce vor permite dezintegrarea radionuclizilor conținuți în deșeurile depozitate [3] [4]. Importanța sistemului de bariere inginerești este determinată de abilitatea acestora de a compensa efectul incertitudinilor, fiind proiectate astfel încât să dubleze funcțiile de securitate și să contribuie la robustețea globală a sistemului de depozitare [5].

Înțelegerea mecanismelor de sorbție a radionuclizilor prin barierele inginereşti ale unui sistem de depozitare este extrem de importantă atunci când aceste date sunt utilizate în evaluarea performanţei depozitului.

Acest studiu contribuie la baza de date științifică și tehnică ce evoluează permanent, necesară pentru a selecta strategii robuste de depozitare, explorând tematica interacțiilor ce au loc între radionuclizi și materialele pe bază de ciment, în condiții cât mai apropiate de cele reale existente în câmpul apropiat al unei instalații de depozitare. Prin abordarea acestei tematici se dorește reducerea incertitudinilor asociate evaluării de performanță și îmbunătățirea bazei științifice și tehnice pentru deciziile viitoare privind politicile și soluțiile inginerești în domeniul managementului deșeurilor radioactive.

Deși este unanim recunoscut că moleculele organice joacă un rol semnificativ în ceea ce privește mobilitatea și comportarea radionuclizilor în mediile de depozitare, efectele lor cumulate asupra transportului radionuclizilor și asupra durabilității matricii de ciment sunt încă insuficient înțelese și investigate, în special în condiții care să reproducă cât mai fidel pe cele existente în mediul de depozitare.

Cercetările experimentale derulate abordează acest domeniu insuficient explorat, adresând aspecte privind sorbția radionuclizilor și evaluarea influenței compușilor organici cu greutate moleculară mică asupra mobilității radionuclizilor și asupra performanței barierei de ciment utilizate în sistemele de depozitare deșeuri radioactive.

Aspectele ştiinţifice abordate în cadrul tezei de doctorat se înscriu în tendinţa actuală a cercetării din domeniul managementului deşeurilor radioactive.

2. Materiale și metode experimentale de cercetare

Sintetizarea în laborator a fazelor C-S-H

În laborator, sintetizarea fazele C-S-H se poate realiza prin intermediul următoarelor metode:

- ✓ metoda reacției directe, prin intermediul căreia cantitățile adecvate de reactive (CO și SiO_2) sunt puse în contact cu faza lichidă pentru a forma un raport Ca/Si;
- ✓ hidratarea alitului sau belitului.

În cadrul acestui studiu, pentru prepararea suspensiilor C-S-H utilizate în testele experimentale de sorbție, am selectat metoda reacției directe, metodă ce presupune adăugarea în tuburile de testare a următorilor reactivi: CaO, SiO_2 și apă dublu distilată sau apă simulată din porii cimentului (ACW).

Fazele C-S-H au fost sintetizate în apă ce simulează apa din porii cimentului, la finalul etapei de echilibrare obținându-se direct suspensiile utilizate în testele de cinetică a sorbției și de determinare a izotermelor de sorbție a uraniului. Prin intermediul acestei metode, au fost sintetizate faze C-S-H corespunzătoare a trei rapoarte diferite calciu/siliciu, cu un raport solid-lichid (S/L) de ~ 50 g/L:

- ✓ raport C/S = 1,8;
- ✓ raport C/S = 1,6;
- ✓ raport C/S = 1.

În general, raportul atomic Ca/Si al fazelor CSH variază în domeniul 1,7 – 2,0 în pastele de ciment hidratate corespunzătoare Stadiului I și scade pe măsură ce cimentul se degradează. Sintetizarea în laborator a acestor faze pure, corespund unui domeniu larg de stări de degragadre asociate stadiilor pastelor de ciment întărite.

Paste de ciment hidratate

Testele de sorbţie a radionuclizilor selectaţi au fost realizate pe două tipuri diferite de paste de ciment hidratate (Hardened Cement Paste - HCP) CEM I şi pe paste de ciment hidratate CEM V, aflate în diferite stadii, ce acoperă întrega gamă a principalelor stadii de degradare ale cimentului, astfel:

- ✓ Pastă de ciment CEM I Cemex Prachovice, raport apă ciment (w/c) = 0,45
  - Stadiul I
- ✓ CEM I 52,5 Ciment Portland Obişnuit (LAFARGE, fabricație Val d'Azergues) fabricate cu un raport w/c = 0,38
  - Stadiul II
  - Probe carbonatate (Stadiul IV)
- ✓ CEM V/A 32,5 (ciment cu adaos de zgură de furnal și cenușă volantă adăugate Cimentului Portland Obișnuit, HOLCIM, fabricație Heming), raport w/c = 0,38
  - Stadiul II
  - Stadiul III

Analiza compoziției pastelor de ciment prin spectrometrie optică de emisie (ICP-OES)

Studiile experimentale de sorbţie derulate pentru a obţine date specifice necesare în evaluarea mobilităţii radionuclizilor prin materialele din zona de depozitare, dar şi pentru a înţelege procesele de sorbţie, trebuie corelate cu compoziţia materialelor studiate, în principal conţinutul în elemente majore (Ca, Si), dar şi minore (Na, K, Mg, Fe).

Conținutul elementelor majore şi minore din paste de ciment şi apa din porii pastelor de ciment a fost determinat prin spectrometria de emisie cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES), metodă versatilă, ce permite determinarea concomitentă a unui număr mare de elemente, în același timp.

Pentru a determina, prin spectrometrie de emisie, concentraţia diferitelor elemente de interes dintr-o probă solidă sau pulbere, elementele de interes trebuie mai întâi aduse în fază lichidă, motiv pentru care etapa de descompunere şi dizolvare a matricei reprezintă o etapă importantă a analizei prin spectrometrie de emisie.

Compoziția pastelor de ciment utilizate în experimentele de laborator a fost determinată dintr-o serie de probe lichide, obținute prin dizolvarea acidă a probelor de pasta de ciment întărită pe bază de CEM I și CEM V, în sistem închis de digestie în câmp de microunde.

Compoziția probelor de pastă de ciment mineralizate și analizate prin protocolul experimental descris, este prezentată în

Tabelul *2-1*.

Tabelul 2-1 Concentrația oxizilor majoritari în pastele de ciment, determinată prin ICP-OES

	CaO	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**SiO_2**
CEM I 52,5	613,64	36,20	49,56	6,02	7,21	2,47	200,87
CEM V/A 32,5	450,48	98,75	33,45	28,84	15,43	3,08	250,63

Analiza prin spectrometrie optică a soluțiilor rezultate în testele de dizolvare acidă a probelor de pastă de ciment CEM I 52,5 și CEM V/A 32,5 ilustrează un conținut mai scăzut de calciu, determinat pentru probele de pastă de ciment compozit (CEM V/A).

Compoziția apei din porii cimentului

Compoziția cationilor majoritari a soluției simulate în echilibru cu pasta de ciment pe bază de CEM I (ACW – Artificial Cement Pore Water), corespunzătoare stadiului inițial de degradare al cimentului, la pH = 13,3, este prezentată în Tabelul 2-2.

Tabelul 2-2 Compoziția stocului de ACW, în echilibru cu CEM I HCP

[K]t	**[Na]t**	**[Ca]t**	**[Al]t**	**[S]t**	**[Si]t**
0.18 M	0.114 M	1.6 x E-03 M	5 x E-05 M	2 x E-03 M	5 x E-05 M

Soluția stoc ce simulează compoziția apei din porii pastei de ciment pe bază de CEM V/A 32,5 reprezentativă pentru paste nedegradate este prezentată în

Tabelul ***2-3***.

Tabelul 2-3 Compoziția soluției stoc de ACW, în echilibru cu CEM V/A HCP

[K]t	**[Na]t**	**[Ca]t**	**$[SO_4^{2-}]$t**	**$[Cl^-]$t**
291 mM/L	77 mM/L	2,1 mM/L	0,96 mM/L	0,56 mM/L

Compoziția apei din porii pastelor de ciment degradate

În vederea obținerii stadiilor de degradare a probelor de pastă de ciment CEM I 52,5 și CEM V/A 32,5 aplicând protocolul de lixiviere static, probele de pastă de ciment au fost menținute în volumele corespunzătoare de apă dublu distilată degazată. pH-ul suspensiilor a fost monitorizat și selectat ca parametru de referință pentru indicarea stadiului de degradare. Soluțiile rezultate în testele de degradare au fost analizate prin metoda spectrometrică ICP-OES în vederea determinării concentrației Al, Ca, K, Na și Si (Tabelul 2-4).

Tabelul 2-4 Compoziția determinată prin ICP-OES a soluțiilor rezultate în testele de degradare a pastelor de ciment CEM I 52,5

pH	**[K]t**	**[Na]t**	**[Ca]t**	**[Al]t**	**[Si]t**
11,3	5,11E-06 M	1,29E-06 M	4,48E-04M	1,07E-05 M	4,63E-04M

Protocolul de degradare adoptat pentru pastele de ciment CEM V/A presupune contactarea probelor de pastă de ciment cu un volum de apă distilată (DDW). S-a selectat un raport solid–lichid de 12,5 g/L pentru a se atinge un stadiu de degradare lipsit de portlandit, dar care să conțină în continuare faze de silicat de calciu hidratat și etringit [6]**.** Separarea fazelor a fost realizată prin filtrare, după o perioadă de echilibrare de 15 zile.

Soluțiile rezultate în urma testului de degradare au fost analizate prin spectrometrie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) pentru determinarea concentrațiilor de Al, Ca, K, Na și Si, iar compoziția este prezentată în Tabelul 2-5.

Tabelul 2-5 Compoziția soluțiilor rezultate în testul de degradare a pastelor de ciment CEM V/A

[K]t	**[Na]t**	**[Ca]t**	**[Al]t**	**[Si]t**
4,32E-04 M	6,09E-08 M	2,15E-04 M	1,05E-04 M	1,72E-04 M

Soluțiile obținute în testele de degradare, au fost utilizate în experimentele de sorbție pentru obținerea soluțiilor stoc în care au fost dizolvații radionuclizii al căror comportament de sorbție în sistemul materialelor pe bază de ciment a fost investigat.

Experimente de tip solubilitate

Reţinerea sau sorbţia radionuclizilor în sistemul materialelor pe bază de ciment este rezultatul interacţiilor ce au loc între speciile radionuclizilor dizolvaţi în soluţie şi suprafaţa matricii solide asociate materialului pe bază de ciment. Concentraţia adăugată a radionuclidului studiat trebuie aleasă astfel încât să fie mult sub limita de solubilitate (precipitarea şi sorbţia sunt deseori imposibil de separat şi diferenţiat în absenţa măsurării/generării izotermelor de sorbţie).

Pentru a evita apariția proceselor de precipitare, înaintea derulării experiementelor de cinetică a sorbției și a celor de generare a izotermelor de sorbție, au fost demarate teste experimentale prin intermediul cărora s-a urmărit evaluarea limitei de solubilitate operațională. Valorile obținute variază semnificativ în domeniul de pH [11,3 – 13,3], cu aproximativ un ordin de mărime mai mare la pH 11,3 al apei din porii cimentului obținută în testele de degradare.

Rezultatele obținute evidențiază următoarele:

- ✓ în apa din porii cimentului, având un pH de 13,3, concentrațiile nichelului totală și în soluție, sunt în concordanță până la o concentrație totală a nichelului de aproximativ $2 \cdot 10^{-7}$ M. Dincolo de această limită, este posibil să apară formarea unui precipitat sau o fracție de nichel coloidal, rezultând prin urmare concentrații mai scăzute ale Ni în ACW, după etapele de centrifugare și filtrare derulate, deși vizual, nu s-a constatat apariția unui precipitat în tuburile de testare.
- ✓ în apa din porii cimentului având un pH de 13,3 atunci când în sistem sunt adăugate molecule organice (acid formic), concentrațiile nichelului totală și în soluție, nu sunt influențate semnificativ, comparativ cu testul fără adiție de HCOOH.
- ✓ valoarea medie a concentrației a fost calculată, obținând valoarea concentrației nichelului, $(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$M. Pornind de la această limită operațională de solubilitate a nichelului în apa din porii cimentului, s-au selectat concentrațiile de testare în experimentele de cinetică a sorbției și generare a izotermelor de sorbție caracteristice reținerii Ni-63 pe paste de ciment nedegradate.
- ✓ în apa din porii cimentului rezultată din testele de degradare a pastelor de ciment, la pH 11,3 concentrațiile nichelului totală și în soluție, sunt în concordanță până la o concentrație totală a nichelului de aproximativ $5 \cdot 10^{-6}$ M. Astfel, compoziția apei din porii cimentului degradat și pH-ul au o influență semnificativă asupra limitei de solibilitate a nichelului la pH 11,3 rezultând astfel concentrații în soluție cu un ordin de mărime mai mari comparativ cu cele obținute pentru un pH de 13,3.
- ✓ valoarea medie a concentrației nichelului corespunzătoare DCW fost calculată, obținând valoarea de $(2,3 \pm 0,46) \cdot 10^{-6}$M. Pornind de la această limită operațională de solubilitate a nichelului în apa din porii cimentului la pH 11,3, s-au selectat concentrațiile de testare în experimentele de cinetică a sorbției și generare a izotermelor de sorbție caracteristice reținerii Ni-63 pe paste de ciment degradate.

3. Contribuții experimentale la investigarea sorbției radionuclizilor

Cuantificarea sorbției U(VI) pe faze C-S-H

Pentru a evita apariția proceselor de precipitare a uraniului sub formă de uranat de calciu sau de sodiu, concentrațiile uraniului în testele de cinetică a sorbției și izoterme de sorbție, au fost selectate în domeniul 10^{-7} M – 10^{-6} M.

Studiile de cinetică a sorbției investighează timpul necesar atingerii echilibrului, sau a unei stări staționare. In general, timpii scurți de reacție sunt o indicație unor prcese de sorbție rapide, cum sunt schimbul ionic sau complexarea de suprafață.

La intervalele de testare stabilite, soluțiile prelevate au fost centrifugate și analizate prin fluorimetrie, în vederea determinării concentrației uraniului dizolvat în fază lichidă. Se determină astfel concentraţiile în soluţie şi se calculează cantitatea de uraniu reținută pe fazele C-S-H, rezultatele obținute fiind reprezentate sunt forma A_{ti} (%) și a raportului de distribuție, Rd:

$$R_d\ (L/kg) = \frac{[U_{inițial}]-[U_{soluție}]}{[U_{soluție}]} \times \frac{volum\ soluție\ (L)}{masa\ solid\ (kg)} \qquad (3\text{-}1)$$

Cinetica sorbției uraniului pe fazele C-S-H cu rapoarte C/S de 1,8 ; 1,6 și 1,0 este prezentată grafic în Figura 3-1.

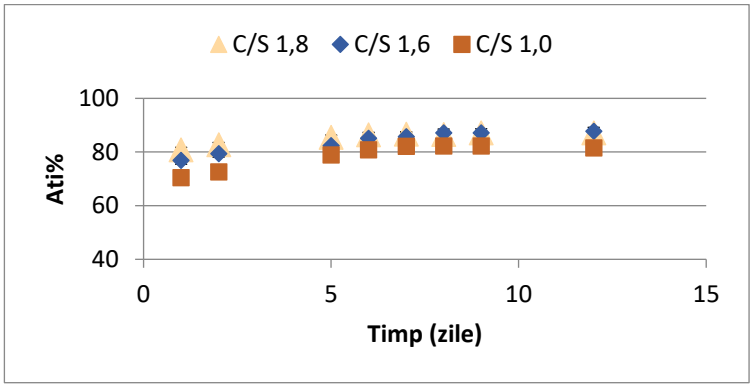


Figura 3-1 Reținerea procentuală a uraniului pe fazele C-S-H cu raport C/S 1,8; 1,6 și 1,0

Experimentele de cinetică a sorbției uraniului pe faze C-S-H cu raport C/S 1,8 în apă simulată din porii cimentului, la pH = 13,3 și raport S/L 5E-02 kg/L arată valori ale raportului de distribuție, Rd ce variază între $9{,}27 \times 10^{1} \div 1.38 \times 10^{2}$ L/kg. Aceste rezultate sunt în concordanță cu valorile obținute de către Tits et al (2018) [7], pentru sorbția U(VI) pe faze C-S-H sintetizate în apă simulată din porii cimentului, pentru un raport S/L de 5E-03 kg/L.

În toate sistemele se poate observa o cinetică a sorbției ce are loc în două etape : după o etapă inițială foarte rapidă de reținere a uraniului ce are loc în aproximativ o zi de contactare a suspensiilor, valorile Rd continuă să crească lent, până la atingerea unei stări staționare, după aproximativ 12 zile de echilibrare a suspensiilor. O cinetică a sorbției asemănătoare a fost obținută și de către Pointeau et al (2004) [6].

Un astfel de rezultat poate sugera faptul că mecanismul inițial presupune un proces de sorbție de suprafață, urmat de încorporarea lentă în structura fazei C-S-H.

Izotermele de sorbție ale uraniului pe fazele C-S-H cu rapoarte C/S corespunzătoare diferitelor stadii de degradare ale pastelor de ciment hidratat sunt ilustrate în Figura 3-3 și 3-4.

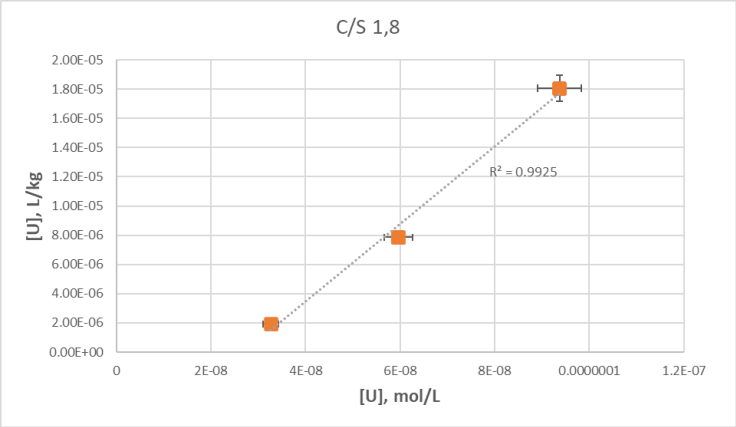


Figura 3-2 Izoterma de sorbție a uraniului pe faze C-S-H cu raport C/S 1,8

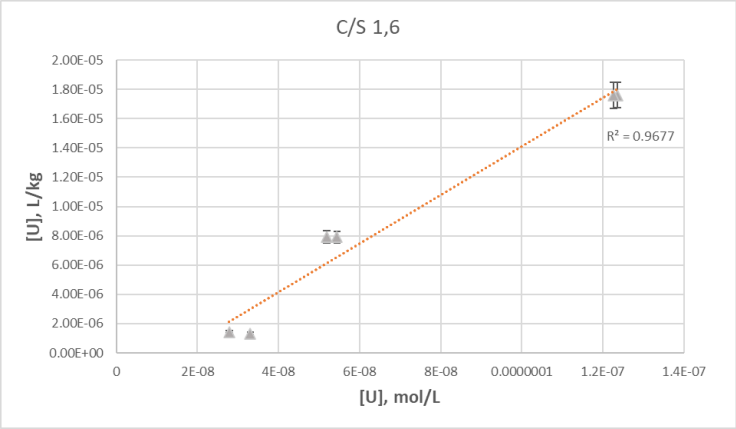


Figura 3-3 Izoterma de sorbție a uraniului pe faze C-S-H cu raport C/S 1,6.

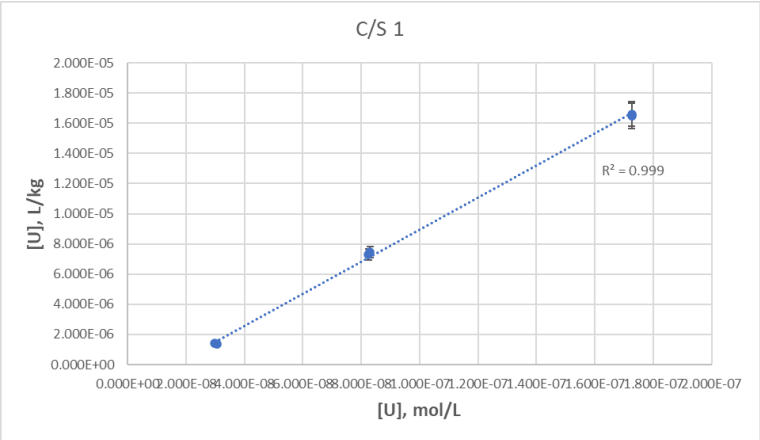


Figura 3-4 Izoterma de sorbție a uraniului pe faze C-S-H cu raport C/S 1,0.

Factorii de corelare a datelor experimentale cu modelul liniar de sorbţie au fost de 0,9925 pentru datele caracteristice sorbției uraniului pe faze C-S-H cu raport C/S 1,8, 0,9677 pentru fazele cu raport C/S 1,6 şi respectiv 0.999 pentru raport C/S 1,0.

Prezența calciului facilitează sorbția uraniului în sistemul materialelor pe bază de ciment, valorile coeficientului de distribuție Kd, determinate din panta izotermelor, fiind ilustrate în Tabelul 3-1. Valorile obținute descresc în ordinea descreșterii raportului C/S.

Tabelul 3-1 Coeficienții de distribuție caracteristici uraniului pe faze C-S-H

Raport C/S	**Kd (L/kg)**
1	**$1{,}06 \cdot 10^{2}$**
1,6	**$1{,}66 \cdot 10^{2}$**
1,8	**$2{,}66 \cdot 10^{2}$**

Uraniul este bine reținut pe toate fazele C-S-H investigate prin intermediul experimentelor de laborator (C/S = 1,8; 1,6; 1,0), obținându-se valori ale coeficientului de distribuție, Kd, între 266 L/kg și 106 L/kg, în condițiile existente în sistemul materialelor pe bază de ciment.

Rezultatele experimentelor in batch derulate în cadrul lucrării sugerează un comportament de sorbție controlat de suprafață: cinetică rapidă a reacției și sorbție aproximată cu modelul liniar. Totuși, incertitudinile apărute în cadrul experimentelor de sorbție in batch, mai ales în sistemul materialelor pe bază de ciment, ar putea să contribuie la neevidențierea altor procese structurale de încorporare. Speciația apoasă a actinidelor hexavalente în condiții alcaline, în prezența calciului nu este încă suficient explorată, însă se presupune că formează complecși ternari, uranatul de calciu fiind cel mai probabil faza limitatoare de solubilitate a fazelor solide.

Sorbția acidului formic marcat cu ^{14}C pe paste de ciment

În vederea optimizării parametrilor experimentali, în etapa preliminară au fost propuse valori ale raportului S/L în domeniul 1–10 g/L pentru derularea experimentelor de laborator de sorbţie prin metoda in batch., pentru metoda „in batch”. Testele de sorbție au fost efectuate în duplicat, utilizând un raport solid/lichid (S/L) de 4 g/L, stabilit ca parametru experimental constant pe parcursul etapei de contactare a suspensiilor.

Pentru investigarea procesului de sorbție, au fost selectate trei concentrații inițiale ale acidului formic marcat cu carbon-14 ($H^{14}COOH$), cuprinse în intervalul $6{,}7\times10^{-7}$ – $1{,}3\times10^{-6}$ mol/L. În cadrul acestui set experimental, după perioade de echilibrare de 3 și 9 luni, nu s-a observat o reținere detectabilă a $H^{14}COOH$ pe paste de ciment întărite pe bază de CEM I. Având în vedere incertitudinile asociate măsurătorilor, activitatea C-14 determinată în soluțiile analizate a fost practic identică cu cea inițial introdusă, indicând absența unui proces de sorbție.

Ulterior, raportul solid/lichid în sistemul experimental a fost crescut la ~100 g/L prin suspendarea a 1 g ciment cu dimensiunea particulelor ≤ 63µm într-un volum de 10 mL de soluție. Probele mărunțite de HCP au fost suspendate și pre-echilibrate cu un volum de 9 mL de apă simulată din porii cimentului (ACW), respectiv cu soluțiile corespunzătoare rezultate din procesul de degradare al pastelor de ciment. Ulterior, în fiecare tub de testare au fost adăugate volume de 1 mL soluție acid formic marcat cu ^{14}C.

De asemenea, în cadrul experimentelor de laborator, s-au derulat teste destinate evaluării influenței adiției ionilor de fier asupra reținerii pe paste de ciment pe bază de CEM I a acidului formic marcat cu C-14 ($H^{14}COOH$), pentru proba CEM I HCP CEMEX Prachovice. Protocolul experimental adoptat este același descris anterior: raport S/L – 100 g/L, concentrație Fe adăugat în sistem - 5 mg/L, concentrație a acidului formic marcat cu C-14 - 3.96×10^{-7} mol/L.

Rezultatele obținute în cadrul experimentelor privind reținerea acidului formic marcat cu C-14, pe paste de ciment pe bază de CEM I 52,5 corespunzătoare Stadiului II de degradare, respectiv paste de ciment carbonatate (Figura 3-5) au evidențiat o bună reproductibilitate a rezultatelor experimentale. Această consistență a fost observată pentru probele paralele, în cadrul perioadele diferite de prelevare a probelor și monitorizarea concentrației de activitate a C-14.

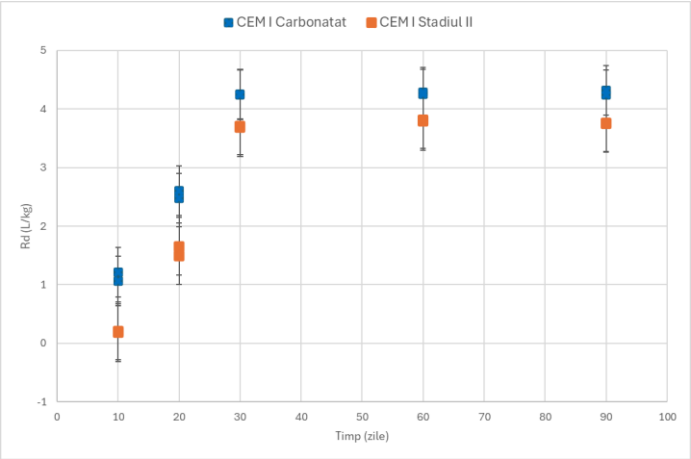


Figura 3-5 Sorbția H ^{14}COOH pe paste de ciment pe bază de CEM I 52,5, în funcție de timpul de contactare și starea de degradare

Valorile raportului de distribuție nu se mai modifică semnificativ după 30 de zile de echilibrare și monitorizare a concentrației H^{14}COOH în suspensiile din tuburile de testare. Rezultatele obținute pentru probele carbonatate de CEM I 52,5 arată valori ușor mai crescute ale Rd (2,4÷4,2 L/kg), obținute în aceleași condiții experimentale. Aceste rezultate, indică faptul că starea de degradare a cimentului ar putea avea un impact asupra adsorbție H ^{14}COOH pe paste de ciment CEM I 52,5 hidratate.

În experimentele în care s-a investigat influența adiției ionilor de fier asupra reținerii acidului formic marcat cu C-14 pe paste de ciment CEM I (CEM I UJV) dar de proveniență diferită (Cemex Prachovice) și raport w/c = 0,45 pentru același raport S/L de 100 g/L, se observă că valorile obținute pentru raportului de distribuție se corelează foarte bine cu cele obținute pentru pasta de ciment CEM I 52,5 (LAFARGE) nedegradată (Rd = 1,03÷3,7 L/kg). De asemenea, în acest sistem a fost evaluate influența fierului asupra valorilor de sorbție obținute, observându-se că acestea înregistrează o scădere (Rd_{max} = 1,88 L/kg) (Figura 3-6).

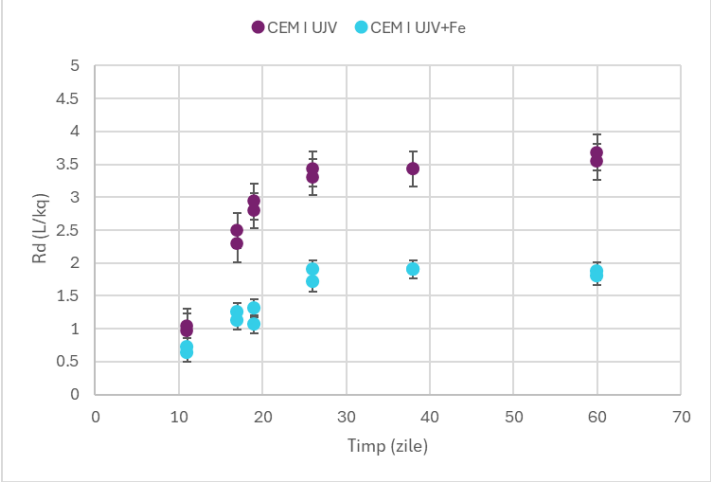


Figura 3-6 Sorbția H^{14}COOH pe paste de ciment CEM I , în sistemul ternar ciment-organic-Fe, în funcție de timpul de contactare

Efectul de reducere a sorbției este cuantificat prin factorul de reducere a sorbției (FRS), calculat ca raport dintre valorile Rd obținute în prezența ionilor și în absența fierului în sistem (Ecuația 3-1).

$$\boldsymbol{FRS} = \frac{R_d(RN)}{R_d(RN+Fe)} \qquad (3\text{-}1)$$

Valorile factorului de reducere a sorbției calculate pentru acest sistem sunt foarte apropiate de valoarea 2. În general, se consideră că pentru valori ale FRS < 2, efectul este neglijabil, pentru FRS = 1 nu se înregistrează niciun efect, pentru FRS = 2 se consideră un efect moderat, iar pentru valori mai mari decât 2, efectul de reducerea a sorbției este semnificativ.

Factorul de reducere a sorbției este specific unui anumit set de condiții experimentale. Pentru acest set de date, efectul de reducerea a sorbție $H^{14}COOH$ pe paste de ciment pe bază de CEM I este slab spre moderat.

Rezultatele experimentelor de sorbție efectuate pentru a investiga reținerea acidului formic marcat cu ^{14}C pe paste de ciment CEM V/A 32,5 sunt prezentate în Figura 3-7 atât pentru probele supuse protocolului de degradare cât și pentru probele nedegradate Rd = 0,9÷3,09 L/Kg. Rezultatele obținute ilustrează de asemenea o tendiță ușor mai crescută de reținere a $H^{14}COOH$ pe probele de pastă de ciment supuse protocolului de degradare (Rd = 1,63÷4,66 L/kg).

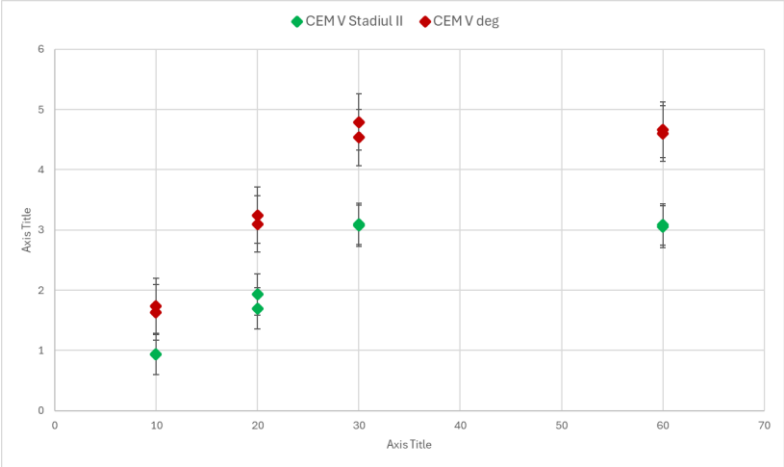


Figura 3-7 Valori ale raportului de distribuție, Rd, obținute pentru sorbția $H^{14}COOH$ pe CEM V HCP

În Tabelul 3-2 este ilustrată evoluția în timp a tuturor valorilor raportului de distribuție obținute în sistemele experimentale diferite în care a fost studiată reținerea $H\ ^{14}COOH$.

Tabelul 3-2 Valorile raportului de distribuție obținute pentru sorbția $H\ ^{14}COOH$ în sistemele experientale studiate

HCP	Rd L/kg
CEM I Cemex Prachovice, raport w/c = 0,45 - Stadiul I	3.61
CEM I Cemex Prachovice, raport w/c = 0,45 - Stadiul I + Fe	1.84
CEM I 52,5 Lafarge, raport w/c = 0,38 - Stadiul II	3.76

CEM I 52,5 Lafarge, raport w/c = 0,38 - carbonatat	4.28
CEM V/A, Holcim, raport w/c = 0,38 - Stadiul II	3.09
CEM V/A, Holcim, raport w/c = 0,38 - Stadiul III	4.63

Valorile Rd pentru fiecare sistem individual, estimate prin media valorilor obținute pentru probele paralele au fost calculate cu scopul de a deriva ordinea valorilor raportului de distribuție caracteristice acidului formic pe pastele de ciment investigate, astfel : $Rd_{CEM\ I}$ = 3,76 L/Kg ; $Rd_{CEM\ I\ carbonatat}$ = 4,28 L/kg ; $Rd_{CEM\ I\ UJV}$ = 3,61 L/kg ; $Rd_{CEM\ I\ UJV+Fe}$ = 1,84 L/kg ; $Rd_{CEM\ V}$ = 3,09 L/Kg ; $Rd_{CEM\ V\ deg}$ = 4,63 L/kq. Rezultă astfel ordinea reținerii HCOOH în sistemele studiate: CEM V degradat > CEM I carbonatat > CEM I UJV > CEM V > CEM I UJV+Fe.

4. Investigarea sorbției nichelului în sistemul ciment- radionuclizi-organice

Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I Cemex Prachovice

Experimentele de laborator derulate pentru a studia reținerea Ni-63 pe pasta de ciment întărită pe bază de CEM I cu raport w/c = 0,45 au fost efectuate în duplicat, în tuburi de centrifugă de 50 mL, la temperatura camerei. Concentrațiile totale ale Ni adăugat în sistem au fost selectate și calculate astfel încât să aibă valori sub limita de solubilitate determinată în experimentele de laborator.

Concentrațiile nichelului adăugat în sistem au variat între 10^{-9} M și 10^{-8} M, selectându-se pentru testele de cinetică și sorbție patru concentrații de testare cuprinse în acest domeniu de concentrație.

Abordarea generică și sistematică a planului experimental a condus la identificarea urmatoarelor sisteme ce au fost studiate:

- ✓ Interacția doar a radionuclidului de interes cu pasta de ciment;
- ✓ Interacția radionuclidului de interes cu HCP și adăugarea moleculelor organice în sistem;
- ✓ Interacția radionuclidului de interes cu sistemele anterioare, și includerea fierului în sistemul studiat.

Ținând cont de faptul că atât Ni-63 cât și C-14 sunt emițători β, în toate experimentele în care s-a studiat influența compușilor organici, a fost utilizat acid formic stabil, cu scopul de evita dificultățile experimentale ce ar putea apărea, precum și introducerea unor etape suplimentare de separare a celor doi radionuclizi.

Domeniul de concentrații ale nichelului în sistemele pentru care s-au studiat și modelat izotermele de sorbție caracteristice, este 10^{-9} M ≤ $[RN]_0$ ≤ 10^{-8} M. Rezultatele obținute ilustrează o cinetică rapidă a ^{63}Ni în toate trei sistemele studiate, semnificând faptul că în aceste condiții experimentale, adiția a 5 mg L^{-1} Fe și 10^{-3} M acid formic, nu afectează viteza de stabilire a echilibrului de sorbție.

Izotermele de sorbție ale ^{63}Ni obținute prin modelarea datelor experimentale cu modelul liniar de sorbție (Aeq vs. Ceq) sunt prezentate în Figura 4-1, iar coeficienții de distribuție corespunzători, Kd, în Tabelul 4-1, împreună cu coeficienții de corelare a datelor experimentale prin modelul liniar de sorbție, R^2 și valorile calculate ale erorilor totale medii.

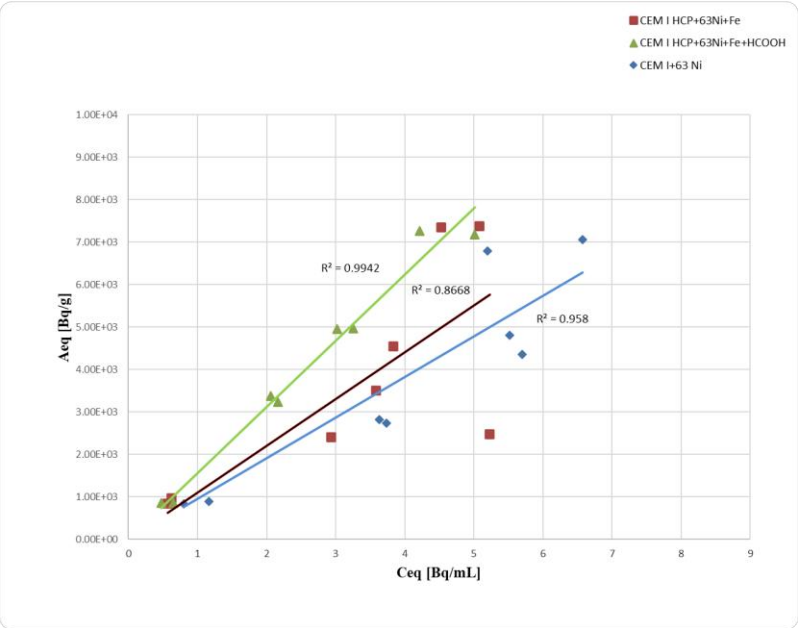


Figura 4-1 Aproximarea datelor experimentale de sorbție a ^{63}Ni pe CEM I HCP (St. I) cu modelul liniar de sorbție

Tabelul 4-1 Parametrii de sorbție ai ^{63}Ni în sistemele investigate, derivați din modelul linear de sorbție

Sistem investigat	**Model liniar de sorbție $A_{eq} = K_d \cdot C_{eq}$**		
	K_d [L/Kg]	R^2	ζ (%)
CEM I HCP +^{63}Ni	956,4	0,958	19,62
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe	1102,6	0,867	32,25
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe+HCOOH	1560,3	0,994	6,84

Datele prezentate în Figura 4-1 și Tabelul 4-1 arată o corelare bună a datelor experimentale cu acest model de sorbție pentru sistemele binar și cuaternar (R^2 0,985 respectiv 0,994), dar cu o eroare totală medie de 19,62% pentru sistemul ^{63}Ni-CEM I HCP. Valorile calculate ale K_d prin aproximarea datelor experimentale cu modelul liniar de sorbție arată o sorbție mai scăzută a ^{63}Ni pe CEM I HCP decât în sistemele cu adiție de Fe și adiție de Fe și HCOOH, în condițiile experimentale adoptate (K_d sistem binar < K_d sistem ternar < K_d sistem cu 5 mgL^{-1} Fe și 10^{-3} M HCOOH).

Izotermele de sorbție Freundlich sunt aplicabile proceselor de sorbție ce au loc de suprafețe eterogene, rezultând o expresie ce definește și distribuția exponențială a pozițiilor active de sorbție. Modelul Freundlich descrie procesul de adsorbție reversibilă, neideală [8] [9]. Rezultatele modelării datelor experimentale obținute în acest studiu, cu modelul Freundlich sunt prezentate în Figura 4-2, iar datele de sorbție ce caracterizează acest model sunt prezentate în Tabelul 4-2.

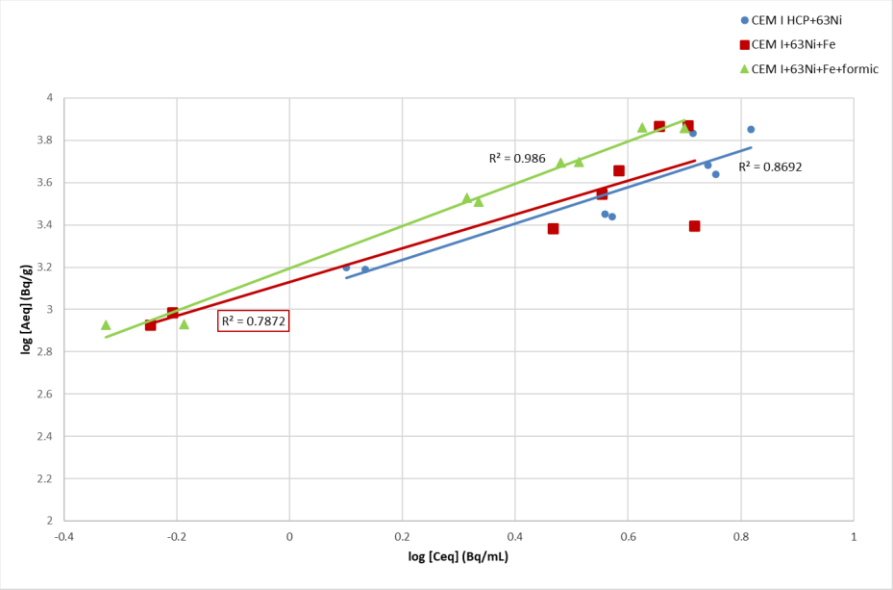


Figura 4-2 Izotermele de sorbție ale ^{63}Ni pe CEM I HCP aproximate cu modelul Freundlich

Tabelul 4-2 Parametrii de sorbție ai ^{63}Ni derivați din modelul Freundlich pentru sistemele investigate

Sistem investigat	**Model de sorbție Freundlich** $A_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}}$				
	K_F [L/Kg]	$\frac{1}{n}$	n	R^2	ζ (%)

CEM I HCP +^{63}Ni	1153,72	0,869	1,15	0,869	3,12
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe	1348,34	0,787	1,27	0,787	32,30
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe+HCOOH	1563,15	0,999	1,001	0,986	9,53

Analiza datelor corelate cu modelul Freundlich arată o corelare bună a datelor experimentale doar pentru sistemul în care acid formic - $R^2 = 0,986$.

Datele experimentale obținute au fost analizate utilizând un al treilea model de sorbție, modelul Langmuir. Acest model arată cea mai bună aproximare a datelor experimentale. În Tabelul 4-3 și Figura 4-3, se observă cele mai mari valori ale R^2 pentru toate trei sistemele obținute prin fitarea datelor experimentale cu acest model de sorbție. În Tabelul 4-3, sunt prezentați parametrii de sorbție corespunzători acestui model, coeficienții de corelare (R^2) și erorile medii totale.

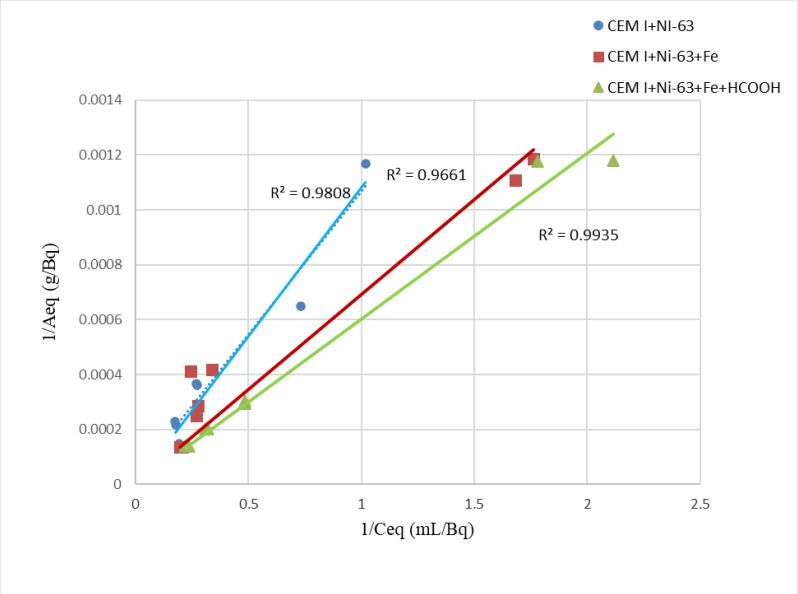


Figura 4-3 Izotermele de sorbție ale ^{63}Ni pe CEM I HCP aproximate cu modelul Langmuir (Lineweaver–Burk)

Tabelul 4-3 Parametrii de sorbție ai ^{63}Ni derivați din modelul Langmuir

Sistem Investigat	**Model de sorbție Langmuir** $\frac{1}{A_{eq}} = \frac{1}{A_{max}} + \frac{1}{A_{max}K_L}\frac{1}{C_{eq}}$

	K_L [L/Kg]	A_{max} [Bq/Kg]	R^2	ζ (%)
CEM I HCP +^{63}Ni	0,027	3,33E+04	0,980	12,34
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe	1,667	1,00E+04	0,966	12,90
CEM I HCP +^{63}Ni+Fe+HCOOH	0,017	1,00E+05	0,994	11,27

Datele experimentale obținute în sistemul ternar (CEM I HCP - ^{63}Ni-Fe) au fost aproximate bine doar cu acest model de sorbție, cu valori bune ale R^2 (0,966), comparativ cu celelalte modele (R^2 = 0,867 și 0,787 pentru modelele linear, respectiv Freundlich).

Valorile erorilor totale medii ale parametrilor caracteristici obținuți din modelele de sorbție Langmuir și Freundlich sugerează faptul că amble modele aproximează satisfăcător datele experimentale, dar doar pentru două din cele trei sisteme investigate: CEM I HCP+^{63}Ni and CEM I HCP+^{63}Ni+Fe+HCOOH, în timp ce pentru sistemul ternar CEM I HCP+^{63}Ni+Fe, doar modelul Langmuir corelează bine setul de date experimentale.

Datele experimentale obținute pentru sorbția ^{63}Ni pe CEM I HCP (w/c = 0,45) corespunzător primului stadiu de degradare al cimentului, la pH 13,3 pentru un raport solid/lichid (S/L) de 5gL^{-1}, cu și fără adiția de Fe și Fe și HCOOH, sunt cel mai bine aproximate de modelele de sorbție Freundlich și Langmuir.

Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 – Lafarge

Pentru a studia sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 Lafarge, am derulat teste de cinetică a sorbției, cu scopul de a evalua timpul necesar atingerii echilibrului în soluție. Testul de cinetică a fost realizat pentru o concentrație totală a nichelului cu valoarea de 1x10^{-7} M, evoluția în timp concentrației de activitate a radionichelului în faza lichidă fiind evaluată la intervale diferite de timp, astfel: după 5, 12, 21 și 30 de zile de la contactarea inițială a suspensiilor în tuburile de testare. Rezultatele obținute au fost prelucrate, s-au calculat valorile raportului de distribuție Rd și evoluția acestora în timp este prezentată în Figura 4-4.

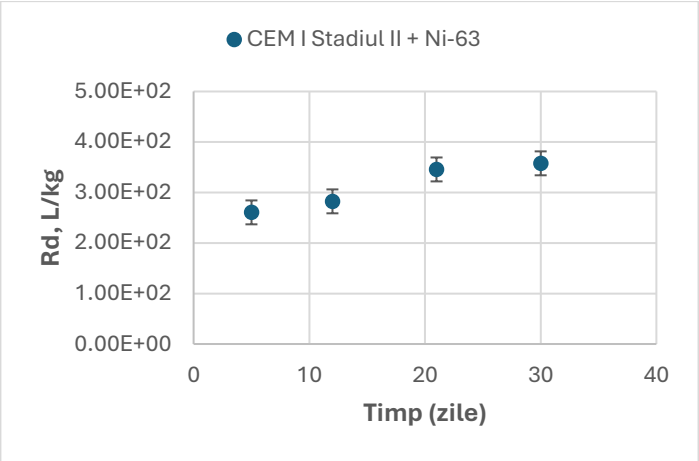


Figura 4-4 Evoluția în timp a valorilor raportului de distribuție, Rd, caracteristice nichelului pe paste de ciment CEM I nedegradate ; S/L = 3×10^{-2} kg L^{-1}

Rezultatele testelor experimentale obținute în sistemul ternar (ciment-^{63}Ni-HCOOH) destinate evaluării efectului moleculelor organice asupra mobilității radionichelului au fost prelucrate, reprezentate grafic și sunt ilustrate în Figura 4-5. Rezultatele obținute în experimentele de cinetică a sorbției în prezența și în absența moleculelor organice arată o cinetică relativ rapidă a sorbției și confirmă ipoteza inițială, conform căreia sorbția este redusă în prezența acestora, calculându-se un Factor de Reducere a Sorbției (FRS), ca raport între valorile Rd în sistemul binar (ciment+^{63}Ni) și cele obținute în sistemul ternar (ciment+^{63}Ni +HCOOH).

Valoarea FRS obținută -1,94- indică un efect neglijabil de reducere a sorbției, dar cuantificabil, în sistemul ternar obținându-se valori mai mici ale raportului de distribuție, Rd.

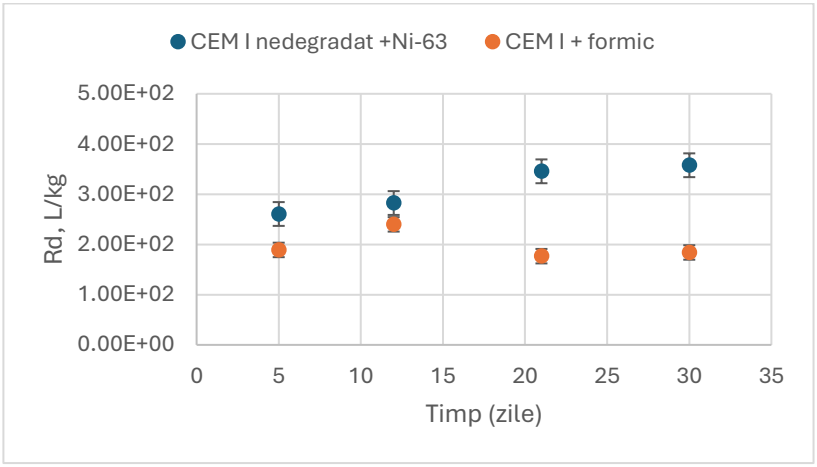


Figura 4-5 Valori ale raportului de distribuție, Rd, caracteristic sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 St, II, în prezența acidului formic (10^{-3} M); comparație cu rezultatele obținute în sistemul binar

Sorbția nichelului pe paste de ciment CEM I 52,5 – Lafarge carbonatate

Condiții experimentale similare au fost adoptate în testul de cinetică a sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment carbonatate, evoluția concentrației ^{63}Ni în fază lichidă fiind analizată atât în sistemul binar cât și în sistemul ternar, pentru a evalua influența moleculelor organice asupra sorbției.

Evoluția în timp a valorilor raportului de distribuție, Rd, pentru cele două sisteme, este prezentată în Figura 4-6.

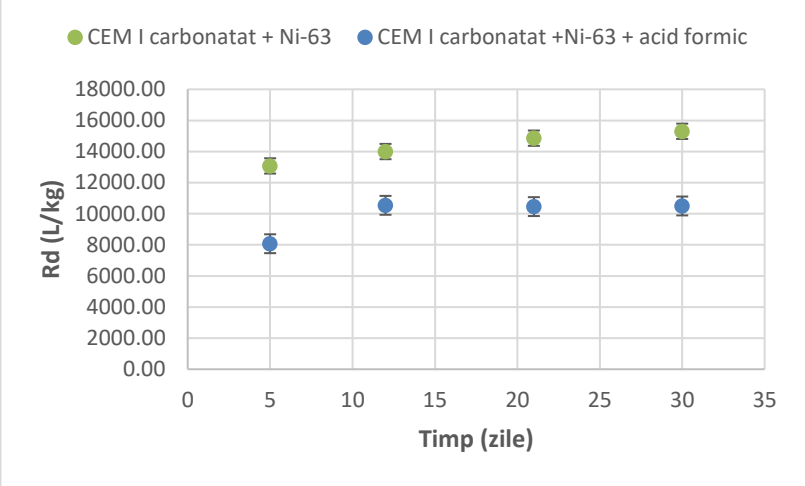


Figura 4-6 Valori ale raportului de distribuție, Rd, caracteristic sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 carbonatate în absența și în prezența acidului formic (10^{-3} M)

Din rezultatele prezentate în Figura 4-6, se poate observa că ^{63}Ni este puternic reținut pe pastele de ciment CEM I carbonatate, starea de degradare a cimentului și compoziția acestuia influențează semnificativ, în sens pozitiv, sorbția radionichelului. Deși inițial se poate presupune apariția unui proces de precipitare, trebuie menționat faptul că domeniul de concentrație adoptat în aceste experimente se încadrează mult sub limita de solubilitate operațională determinată în testele experimentale.

Influența adăugării moleculelor organice în sistemul studiat, este cuantificabilă și în aceste set de experimente de laborator. În sistemul ternar ciment carbonatat-^{63}Ni-HCOOH, valorile calculate ale raportului Rd indică o mobilitate mai mare a radionuclidului a cărui sorbție este investigată, obținându-se valori ale Factorului de Reducere a Sorbției egale cu ~1,46. Valoarea FRS indică, un efect neglijabil al acidului formic asupra mobilității radionichelului, în aceste condiții experimentale.

Sorbția ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A

Testele de sorbtie destinate evaluării mobilității nichelului pe paste de ciment CEM V/A nedegradate și degradate au fost realizate de aemenea în atmosferă controlată, prin purjarea unui debit mic, constant de azot în interiorul boxei cu mănuși.

Experimentele de cinetică a sorbției și cele destinate obținerii izotermelor de sorbție caracteristice ^{63}Ni pe pastele hidratate de ciment CEM V au fost derulate pentru un raport S/L de $5gL^{-1}$.

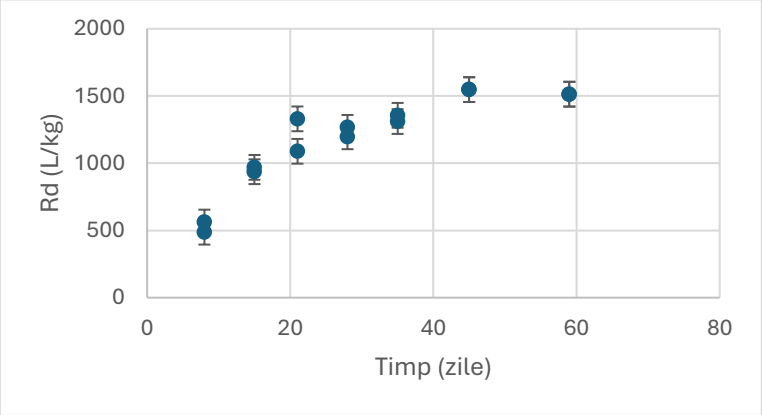


Figura 4-7 Evoluția procesului de cinetică a sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A

Rezultatele testului de cinetică a sorbție prezentate în Figura 4-7 ilustrează faptul că în acest sistem cinetica de reacție este mai lentă decât în cazul celorlalte sisteme studiate, echilibrul este atins după 45 de zile, astfel încât testele pentru obținerea izotermelor de sorbție au fost efectuate pentru un timp de echilibrare a suspensiilor de 50 de zile. Astfel, experimentele destinate evaluării coeficientului de distribuție din izotermele de sorbție au fost pentru cinci concentrații inițiale ale nichelului: $5x10^{-9}$M, $1x10^{-8}$M, $5x10^{-8}$M, $1x10^{-7}$M și $5x10^{-7}$M.

Rezultatele obținute au fost prelucrate în termeni de concentrație în faza apoasă și cea sorbită pe pasta de ciment la echilibru. Datele experimentale au fost aproximate cu modele de sorbție cunoscute: modelul liniar (Figura 4-8) și modelul Freundlich (Figura 4-9), singurele modele teoretice de sorbție ce aproximează cu coeficienți buni de corelare datele experimentale obținute pentru evaluarea mobilității ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V aflate în Stadiul II de degradare: 0,97 respectiv 0,984.

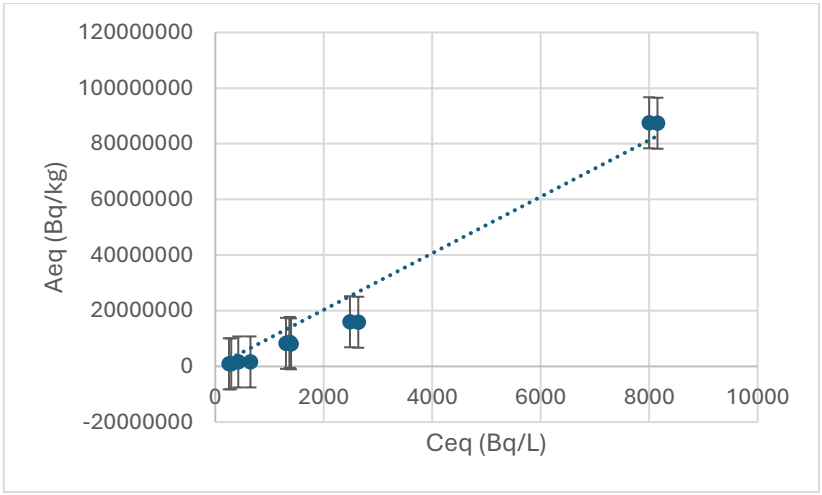


Figura 4-8 Izoterma liniară de sorbție a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A aflate în Stadiul II de degradare

Parametrii de sorbție derivați din aproximarea acestui set de date experimentale cu modelele teoretice de sorbție sunt prezentați în Tabelul 4-4.

Rezultatele testelor de sorbție pe paste de ciment CEM V aflate în Stadiul II de degradare prezentate, indică faptul că ^{63}Ni este mult mai bine reținut pe acestea, în comparație cu probele de pastă de ciment CEM I corespunzătoare aceluiași stadiu de degradare.

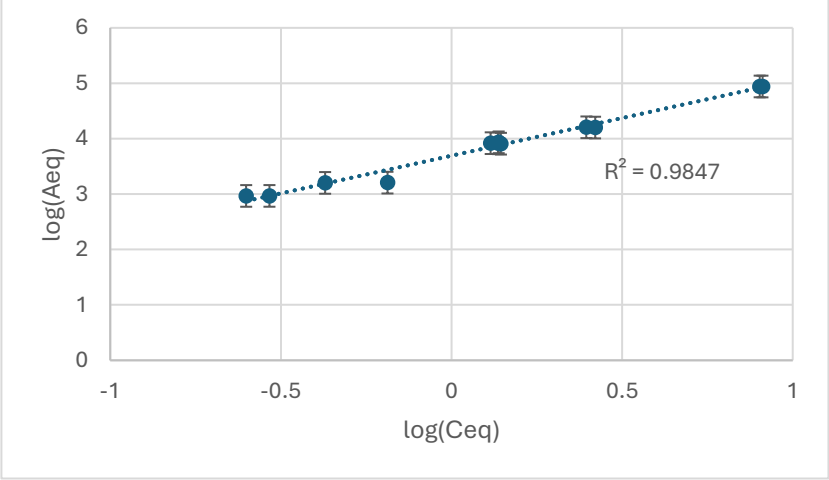


Figura 4-9 Corelarea datelor de sorbție a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A, cu modelul Freundlich de sorbție

Tabelul 4-4 Sinteza parametrilor caracteristici sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V (Stadiul II), derivați din aproximarea datelor experimentale cu modelul liniar de sorbție și din modelul Freundlich

Modelul de sorbţie	**Parametrii de sorbţie şi parametrii statistici asociaţi**	
Modelul liniar: $A_{eq} = K_d \cdot C_{eq}$	K_d [L/kg]	10,16E+03
	R^2	0,9736
	ξ [%]	26,262
Modelul Freundlich: $A_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	K_F [L/kg]	4,925E+03
	1/n	0,74
	R^2	0,9847
	ξ [%]	5,93

Deși amble modele aproximează cu acuratețe datele experimentale, erorile totale medii obținute prin corelarea datelor experimentale cu modelul Freundlich au valori mai mici, comparativ cu eroarea totală medie calculată pentru modelul liniar.

În sistemele ternare, pastă de ciment CEM V-^{63}Ni-acid formic, influența moleculelor organice asupra mobilității radionuclidului de interes a fost evaluată în aceleași condiții experimentale, menținând constantă concentrația acidului formic.

Acest set de date experimentale a fost cel mai dificil de reprezentat și interpretat, deoarece cinetica procesului de sorbți nu înregistrează nicio tendință. Rezultatele experimentelor de cinetică a sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V în sistemul ternar pentru care a fost evaluată influența acidului formic, au fost reprezentate grafic și sunt prezentate în Figura 4-10, împreună cu rezultatele obținute în sistemul binar CEM V HCP-^{63}Ni, pentru a ghida ochiul în procesul de evaluare a influenței moleculelor organice asupra mobilității radionuclidului a cărui sorbție a fost studiată. În sistemul ternar, valorile calculate ale raportului de distribuție înregistrează pentru anumiți timpi de echilibrare valori mai mari decât în sistemul fără adiție de acid formic, în timp ce spre finalul perioadei de echilibrare valorile tind să aibă o tendință de scădere, confirmând ipoteza inițială de reducere a sorbției și creșterea mobilității nichelului pe paste de ciment CEM V în prezența moleculelor organice.

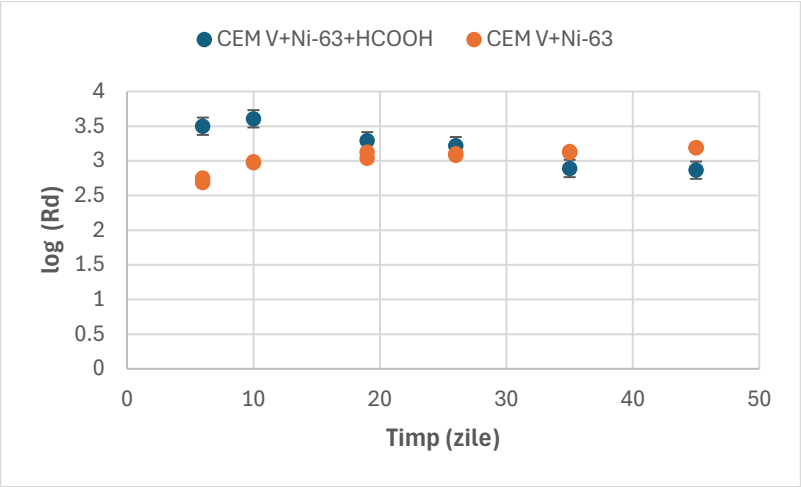


Figura 4-10 Cinetica procesului de sorbție al ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A, în sistemele binar, respectiv ternar (10^{-3}M acid formic adăugat în sistem)

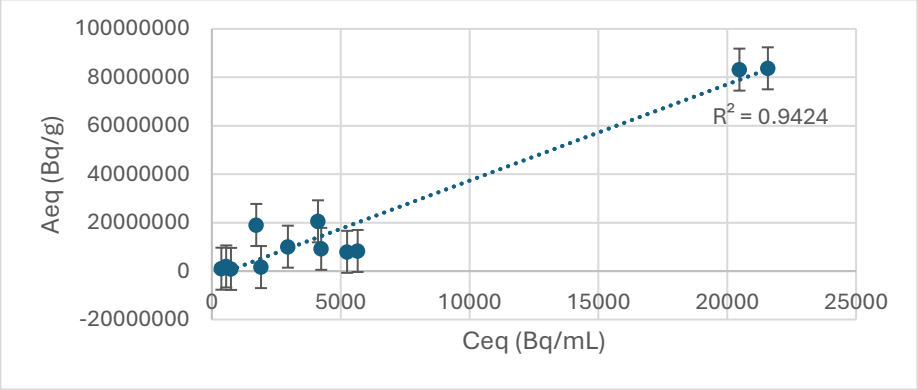


Figura 4-11 Izoterma liniară a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V (Stadiul II), în prezența a 10^{-3} M acid formic

Singurul model ce aproximează cu un coeficient bun de corelare datele experimentale (R^2 = 0,9424) este modelul liniar (Figura 4-11). Coeficientul de diastribuție, Kd, caracteristic sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V aflate în stadiul II de degradare, în prezența moleculelor organice a fost astfel derivat din panta izotermei liniare. Valoarea acestuia este de 3,976E+03 L/kg, valoare mai mică decât cea a coeficientului de distribuție obținută în sistemul binar. Eroarea totală medie calculată pentru acest set de date este de 26,42%.

Experimentele de laborator au investigat și influența stării de degradare a pastei de ciment CEM V asupra mobilității radionichelului, adoptând aceleași condiții și menținând constanți parametrii experimentali. În Figura 4-12 este prezentată izoterma de sorbție a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V supuse protocolului de degradare, obținută din prelucrarea unui set de date experimentale dificil de intrepretat. Coeficientul de corelare are valoarea 0,94 și coeficientul de distribuție obținut din panta izotermei este de 1,44E+03 L/kg.

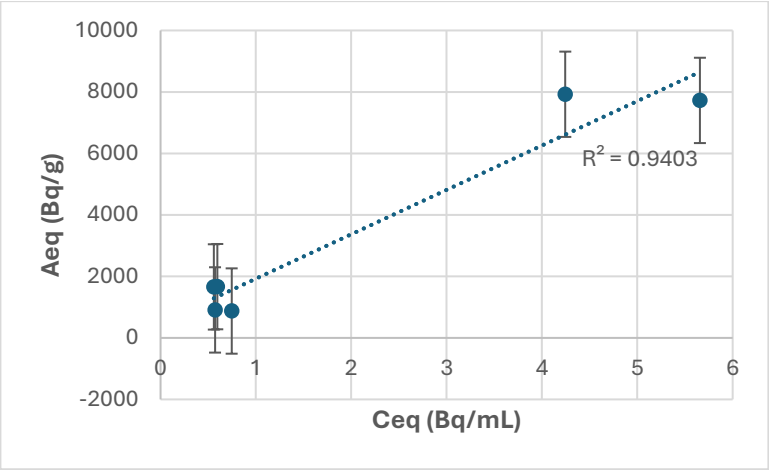


Figura 4-12 Izoterma liniară a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A St. III

Interpretarea și concluzionarea rezultatelor experimentale obținute în special în experimentele de sorbție pe paste de ciment CEM V/A este foarte dificilă, în special din cauza discrepanțelor unor rezultate obținute pentru probe paralele și aceeași perioadă de echilibrare a suspensiilor. Valorile raportului de distribuție înregistrează pentru anumiți timpi de echilibrare valori mai mari decât în sistemul fără adiție de acid formic, spre finalul perioadei de echilibrare valorile tind să aibă o tendință de scădere.

Modelul liniar - singurul model ce aproximează cu un coeficient bun de corelare datele experimentale (R^2 = 0,9424), iar coeficientul de distribuție, Kd, caracteristic sorbției ^{63}Ni pe paste de ciment CEM V/A aflate în stadiul II de degradare, în prezența moleculelor organice este de 3,976E+03 L/kg. Această valoare a coeficientului de distribuție este mai mică decât cea obținută în sistemul binar (1,016E+04 L/kg).

Pastele de ciment CEM V/A au afinitate mai bună pentru ^{63}Ni decât pastele de ciment CEM I, efect datorat faptului că pastele de ciment compozite hidratate prezintă procente mai crescute de faze C-S-H și procente mai scăzute de portlandit.

5. Concluzii

Rezultatele obținute în cadrul acestei lucrări se încadrează în tematica de cercetare de actualitate la nivel național cât și internațional și evidențiază aspecte importante, evidențiate în cele ce urmează.

Capacitatea mare de sorbție a materialelor pe bază de ciment hidratat este determinată în principal de prezența importantă a fazelor hidrați de silicați de calciu (C-S-H). Aceste faze au suprafețe reactive foarte mari ce determină un număr mare de suprafețe de sorbție accesibile cationilor metalici existenți în deșeurile radioactive pentru complexarea de suprafață. Uraniul este bine reținut pe faze C-S-H cu rapoarte C/S diferite, corespunzătoare stadiilor de degradare a cimentului, valorile coeficienților de distribuție obținuți din panta izotermelor fiind în strânsă legătură cu valorile rapoartelor calciu/siliciu.

Sorbția acidului formic marcat cu ^{14}C este foarte scăzută, dar nenulă pe paste de ciment CEM I aflate în stadiul I și II de degradare, obținându-se valori ale raportului de distribuție cuprinse între 1,6÷3,7 L/Kg, în funcție perioada de testare, indicând prezența unor poziții de sorbție capabile să încorporeze, probabil în structura etringitului, o fracțiune mică a acidului formic. Rezultatele obținute pentru probele carbonatate de pastă de ciment CEM I, arată valori ușor mai crescute ale Rd (2,4÷4,2 L/kg), obținute în aceleași condiții experimentale. Efectul de reducere a sorbției $H^{14}COOH$ în prezența ionilor de fier a fost cuantificat prin factorul de reducere a sorbției (FRS), obținându-se valori caracteristice unui efect neglijabil. Pe pastele de ciment CEM V, rezultatele obținute ilustrează de asemenea o tendiță ușor mai crescută de reținere a $H^{14}COOH$ pe probele de pastă de ciment supuse protocolului de degradare (Rd = 1,63÷4,66 L/kg).

Datele experimentale obținute pentru sorbția ^{63}Ni pe CEM I HCP corespunzător primului stadiu de degradare al cimentului, la pH 13,3 pentru un raport solid/lichid (S/L) de $5gL^{-1}$, cu și fără adiția de Fe și Fe și HCOOH, ilustrează faptul că în condițiile experimentale adoptate, fierul și acidul formic au potențialul de a influența mobilitatea nichelului în condițiile hiper-alcaline existente în câmpul apropiat al unei instalații de depozitare deșeuri radioactive.

Rezultatele testelor experimentale obținute în sistemul ternar (ciment CEM I 52,5 -^{63}Ni-HCOOH) destinate evaluării efectului moleculelor organice asupra mobilității radionichelului confirmă ipoteza inițială, conform căreia sorbția este redusă în prezența acestora, calculându-se un Factor de Reducere a Sorbției (FRS), ca raport între valorile Rd în sistemul binar (ciment+^{63}Ni) și cele obținute în sistemul ternar (ciment+^{63}Ni +HCOOH).

Din testele de sorbție a ^{63}Ni pe paste de ciment CEM I 52,5 carbonatate, se observă faptul că acesta este puternic reținut în aceste sisteme, starea de degradare a cimentului și compoziția acestuia influențând în sens pozitiv, sorbția radionichelului. În sistemul ternar ciment CEM I carbonatat-^{63}Ni-HCOOH, valorile calculate ale raportului Rd indică sorbție sporită a radionuclidului a cărui reținere este investigată.

Rezultatele testelor de sorbție pe paste de ciment CEM V/A aflate în Stadiul II de degradare prezentate, indică faptul că ^{63}Ni este mult mai bine reținut pe acestea, în comparație cu probele de pastă de ciment CEM I corespunzătoare aceluiași stadiu de degradare.

Contribuții personale

Pentru a efectua o evaluarea a securității și evoluției pe termen lung a unei instalații de depozitare, este necesară existența unei baze de date științifică prin intermediul căreia să se cuantifice funcțiile îndeplinite în întârzierea migrării contaminanților. Astfel, prin cercetările experimentale proprii am sintetizat în laborator principalele faze existente în cimentul hidratat și am evaluat sorbția uraniului pe acestea, obținând rezultate au putut fi validate cu rezultate publicate în literatura de specialitate.

În cadrul experimentelor de laborator de tip solubilitate, am evaluat limita operațională de solubilitate a nichelului în apa din porii cimentului, pentru condițiile experimentale adoptate în testele și sistemele studiate. Valorile calculate au constituit ulterior referință pentru selectarea concentrațiilor în experimentele de cinetică a sorbției și în cele destinate obținerii izotermelor de sorbție.

Am evaluat variația valorilor rapoartelor/coeficienților de distribuție caracteristici radionuclizilor considerați relevanți pentru securitatea instalațiilor de depozitare deșeuri radioactive slab și mediu active, în funcție de evoluția fazelor de hidratare și compoziția pastelor de ciment hidratate, pentru o gamă completă de stări de degradare.

Am corelat datele experimentale obținute în experimentele de sorbție cu o varietate de modele teoretice, evaluând astfel mai bună aproximare a acestora.

Adoptând un raport solid/lichid considerat ″atipic″ la scara experimentelor de sorbție de laborator (100 g/L), dar reprezentativ condițiilor reale existe în câmpul apropiat al unei instalații de depozitare cu bariere inginerești pe bază de ciement, am cuantificat interacția acidului formic marcat cu ^{14}C cu pastele de ciment întărite și cu componenții acestora și am evaluat efectul interacțiunii cu fierul, din zona de depozitare. Acest tip de date au disponibilitate limitată în literatura de specialitate, sau chiar lipsesc pentru sisteme specifice investigate în această lucrare.

Am evaluat impactul organicelor asupra mobilității radionuclizilor în sistemul materialelor pe bază de ciment, precum și impactul altor componenți cu potențial perturbator sau cu efecte sinergice, în condiții experimentale ce simulează fidel condițiile existente în câmpul apropiat al instalațiilor de depozitare cu bariere inginerești realizate din materiale pe bază de ciment.

Originalitatea și impactul științific al tezei

Principala categorie de deșeuri organice ce o să fie depozitată în instalațiile de depozitare deșeuri radioactive prevăzute în a fi contruite în România, sunt rășinile schimbătoare de ioni uzate. Ca urmare a proceselor de degradare radiolitică și hidrolitică a rășinilor ionice uzate, apar compuși organici noi: acizi carboxilici de lanț scurt ce conțin ^{14}C .

^{63}Ni este unul dintre radionuclizii relevanți pentru securitatea instalației de depozitare de suprafață ce urmează să fie construită în România, DFDSMA Saligny (Depozit Final pentru Deșeuri Slab și Mediu Active).

Efectul moleculelor organice asupra mobilității radionichelului în câmpul apropiat al zonei de depozitare a deșeurilor slab și mediu active, nu a fost luat în considerare în evaluarea de securitate preliminară a instalației de depozitare de suprafață DFDSMA Saligny. Prin cercetările experimentale și rezultatele obținute, Agenția Națională și pentru Deșeuri Radioactive poate beneficia de o bază de date de sorbție îmbunătățită, cu valori ale coeficienților de distribuție obținuți în condiții experimentale reprezentative mediului de depozitare.

Mai mult decât atât, cercetările din cadrul acestei lucrări pot contribui la optimizarea formulărilor de ciment utilizat în construcția modulelor și celulelor de depozitare ale DFDSMA Saligny. Prin utilizarea în experimentele de sorbție atât a pastelor de ciment CEM I cât și a pastelor de ciment CEM V/A, am evaluat nu doar efectul moleculelor organice și al stării de degradare a cimentului asupra mobilității ^{63}Ni , ci și influența compoziției cimentului asupra proceselor de sorbție.

Astfel, rezultatele obținute prin cercetările efectuate în această teză, pot fi utilizate pentru selectarea și optimizarea materialelor de construcție a celulelor și modelor de depozitare ale DFDSMA și pot fi utilizate ca date de intrare în evaluările de performanță și securitate

Propuneri și perspective de continuare

O direcție importantă pentru continuarea activităților experimentale de evaluare a mobilității uraniului în sistemul materialelor pe bază de ciment este reprezentată de sintetizarea în laborator și a altor familii de faze de hidratare existente în cimentul hidratat, cum sunt fazele aluminoferite monosulfat (Af_m) și etringit (Af_t) și cuantificarea sorbției uraniului pe acestea. În plus, cercetările experimentale vor continua cu studii și teste ce vor evalua sorbția uraniului pe faze de hidratare în prezența unei game variate de molecule organice, precum și efectul acestora asupra structurii fazelor respective.

Continuarea activității de cercetare privind sorbția acidului formic marcat cu ^{14}C are în vedere derularea experimentelor de sorbție pe faze individuale de hidratare ale pastelor de ciment, cu scopul de a clarifica mecanismele de încorporare a moleculelor organice în structura acestora.

Pentru evaluarea interacțiilor ce au loc în sistemele ternare ciment – organice - radionuclizi, activitățile de cercetare viitoare se vor axa pe investigarea ordinii de adiție în experimentele de sorbție: (ciment+molecule organice)+radionuclizi; (molecule organice+radionuclizi)+ciment și pe investigarea efectului raportului solid/lichid adoptat în experimentele de laborator. O altă direcție de cercetare viitoare avută în vedere se reflectă în evaluarea influenței concentrației moleculelor organice asupra mobilității radionuclizilor, având în vedere faptul că pentru experimentele derulate în cadrul acestei teze de doctorat, am selectat și investigat impactul pentru un singur punct de concentrație al acidului formic.

Privind către viitor, perspectivele de continuare ce derivă din tematica abordată în cadrul acestei teze, se îndreaptă și către tematici mai complexe și cu spectru mai larg prin evaluarea mobilității radionuclizilor pe mortare, betoane și extinderea metodelor experimentale aplicate la teste de difuzie și transport pe coloană, derulate în condiții reprezentative mediului de depozitare.

Lista publicațiilor rezultate în urma cercetărilor științifice

Articole în reviste indexate WOS

I. C. Florea, C. M. Bucur, C. E. Diaconescu, E. A. Florea, **C. E. Ichim**, „*Analysis of the hydration process of CEM II/B-M composite cement*”, Journal of Science and Arts, Vol. 24, Issue 3, ISSN 1844-9581, pp. 735-746, 2024.

II. **C. Ichim** , C. Bucur , I. Florea, S. Laliu, D. Dupleac, „ *Sorption isotherms of ^{63}Ni on cementitious engineered barriers of a radioactive waste disposal facility*” (trimis spre publicare și aflat în proces de revizuire, Scientific Bulletin Series B: Chemistry and Materials Science, articol nr. 16489).

Articole în reviste indexate BDI

I. **C. Ichim**, C. Bucur, M. Olteanu, I. Florea, „*Effect of organics and cement degradation on ^{63}Ni solubility in cement pore waters*", Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), mai 2023.

II. **C. Ichim**, C. Bucur, M. Olteanu, „ *Ni-63 uptake on CEM I hardened cement paste – preliminary experimental results*", INE SCIENTIFIC WORKING DOCUMENTS 07, ISSN: 2701-262X, DOI: 10.5445/IR/1000173343.

III. C. Bucur, **C. Ichim**, I. Florea, C. Diaconescu, „*Cementitious materials characterisation by inductively coupled plasma emission spectroscopy*", Journal of Nuclear Research and Development (JNRD), decembrie 2023.

Conferințe internationale

I. **C. Ichim**, C. Bucur, S. Laliu, C. Manolescu, *„Uptake of ^{63}Ni onto hardened cement paste: effect of iron and organic molecules"*, The 15th Biennial International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education 29-31 May 2024 .

II. S. Laliu, C. Bucur, **C. Ichim**, C. Manolescu, *„Current Status of Geological Disposal Programme and a Review of the Potential Candidate Sites in Romania",* The 15th Biennial International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, 29-31 May 2024.

III. **C. Ichim**, C. Bucur, I. Florea, D. Dupleac, „*Formate uptake in cementitious systems*", 6th International Workshop on Mechanisms and Modelling of Waste/ Cement Interactions, Prague, 2023.

IV. I. Florea, C. Diaconescu, **C. Ichim**, I. Prisecaru „*Modelling of Cement Hydration using PHREEQC Code*", The 14th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, 2022.

V. S. Laliu, C. Bucur, **C. Ichim**, Daniela Rotaru, „*Site selection criteria for the deep geological repository in Romania*", The 14th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, May 2022, (sesiune poster)

VI. C. Diaconescu, M. Mihalache, I. Florea, **C. Ichim**, „*Efficiency Calibration Methods of GeHP Detector for Gamma Ray Measurements from Solid Radioactive Waste,,*, The 13th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Nuclear 2021.

VII. M. Olteanu, C. Bucur, **C. Ichim**, „*Study of technetium sorption on pure clay mineral*, The 13th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, Nuclear 2021.

6. BIBLIOGRAFIE

[1] AIEA, «Classification of Radioactive Waste, no. GSG-1, IAEA Vienna.,» Viena, 2009.

[2] «Strategia Națională pe termen mediu şi lung pentru gestionarea în siguranta a combustibilului nuclear uzat şi a deșeurilor radioactive,» 2022.

[3] W. Falck et K.-F. Nilsson, «Geological Disposal of Radioactive Waste: Moving towards Implementation,» 2009.

[4] N. OECD, «Safety Cases for Deep Geological Disposal: Where do we stand?,» Paris, France, 2007.

[5] F. Claret, A. Dauzeres, D. Jacques, P. Sellin, B. Cochepin, L. de Windt, J. Garibay-Rodrigues, J. Govaerts, O. Leupin, A. Monlopez, L. Montenegro, V. Montoya, N. Prasianakis, J. Samper et J. Talandier, «Modelling of the long-term evolution and performance of engineered barrier system,» *EPJ N. - Nucl. Sci. Technol. 8,* n° %115, 2022.

[6] I. Pointeau, C. Landesman, E. Giffaut et P. Reiller, «Reproducibility of the uptake of U(VI) onto degraded cement pastes and calcium silicate hydrate phases,» *Radiochemical Acta,* n° %192, 2004.

[7] J. Tits et E. Wieland, «Actinide sorption by cementitious materials, PSI Berich nr. 18-02, Switzerland, 2008;,» Villigen, 2018.

[8] N. Ayawei, A. Newton Ebelegi et D. Wankasi, «Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,» *Hindawi Journal of Chemistry,* 2017.

[9] A. O. Dada et A. P. Olaleken, «Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk,» *IOSR Journal of Applied Chemistry ,* vol. 3, n° %11, pp. 38-45, 2012.

[10] «SOTA on cement-organic-radionuclide interactions. Final version as of 19.05.2021 of deliverable D3.1 of the HORIZON 2020 project EURAD. EC Grant agreement no: 847593.,» 2021.

[11] E. Wieland, «Sorption data base for the cementitious near field of L/ILW and ILW repositories for provisional safety analyses for SGT-E2.,» National Cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Nagra, Wettingen, 2014.

[12] I. Androniuk, «Effects of cement organic additives on the adsorption of uranyl ions on calcium silicate hydrate phases : experimental determination and computational molecular modelling (PhD Thesis),» 2017.

[13] M. Sasoh, «Investigations of distribution coefficients for C-14 from activated metal,» *Proceedings of a Nagra/RWMC Workshop on the Release and Transport of C-14 in Repository Environments (L. Johnson and B. Schwyn, editors),* pp. 83-86.

[14] NDA, «The impact of the use of polycarboxylate ether superplasticisers for the packaging of low heat generating wastes on GDF post-closure safety,» NDA Report no. NDA/RWM/135. NDA, 2017.

[15] E. D. 5.1, «State-of-the-Art report on understanding radionuclide retention and transport in clay and crystalline host rocks,» 2020.

[16] Y. SUGIURA, T. SUYAMA et Y. TACHI, «Development of JAEA Sorption Database (JAEA-SDB),» 2022.

[17] C. Fetter, Contaminant Hydrology, 2d Ed., New Jersey: Prentice Hall, 1992.

[18] H. Freundlich, Colloid and Capillary Chemistry, Londra: Methuen , 1926.

[19] L. Langmuir, «The adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,» *Journal of The American Chemical Society,* vol. 40, pp. 1361-1403, 1918.

[20] E. Wieland , J. Tits, A. Ulrich et M. Bradbury, «Dovezi experimentale privind limitările de solubilitate ale concentrației Ni(II) în soluție și schimbul izotopic al 63Ni în sistemul materialelor pe bază de ciment,» *Radiochemical Acta,* n° %194, pp. 29-36, 2006.

[21] S. Mattigod, D. Rai, A. Felmy et L. Rao, «Solubility and solubility product of crystalline Ni(OH)2,» *Journal of Solution Chemistry,* n° %126, pp. 39-403, 1997.

[22] E. Wieland , D. G. Miron, B. Ma et G. Geng, «Speciation of iron(II/III) at the iron-cement interface: a review,» *Materials and structures,* vol. 56, 2023.

[23] L. Abrahamsen, T. Arnold, H. Brinkmann, N. Leys et M. Merroun, «A Review of Anthropogenic Organic Wastes and Their Degradation Behaviour,» 2015.

[24] R. M. Wheaton et L. J. Lefevre

«https://www.academia.edu/22313348/Fundamentals_of_Ion_Exchange_DOWEX_Ion_Exchange_Resins. www.academia.edu.,» 2000. [En ligne].

[25] L. Nedyalkova, J. Tits, E. Bernard et E. Wieland, «Sorption Experiments with HTO, 36-Cl, 125-I and 14-C Labeled Formate on Aged Cement Matrices Retrieved from Long-term In-situ Rock Laboratory Experiments,» *Journal of Advanced Concrete Technology,* vol. 19, n° %17, pp. 811-829, 2021.

[26] ANDRA, «Safety evaluation of a geological repository,» 2005.

[27] E. Tyupina, I. Morozov, S. Zakusin, P. Kozlov, O. Zakusina , M. Roshchin, M. Chernov et V. Krupskaya, «Bentonite–concrete interactions in engineered barrier systems during the isolation of radioactive waste based on the results of short-term laboratory experiments,» *Appl. Sci. 12,* n° %13074, 2022.

[28] J. Xing, L. Gao, Z. Zhang et N. Luo, «Application of cement-based materials as engineered barriers in geological disposal facilities,» *Alexandria Engineering Journal,* vol. 107, pp. 468-479, 2024.

[29] H. Saleh et S. Eskander, «Innovative cement-based materials for environmental protection and restoration,» *Elsevier , New Materials in Civil Engineering,* pp. 613-641, 2020.

[30] R. Fernandez , A. Ruiz et J. Cuevas, «Formation of CASH phases from the interactions between concrete or cement in bentonite,» *Clay Miner.,* vol. 51, pp. 223-235, 2016.

[31] NEA-OECD, «Using Thermodynamic Sorption Models for Guiding Radioelement Distribution Coefficient (Kd) Investigations,» 2001.

[32] I. Androniuk, «Effects of cement organic additives on the adsorption of uranyl ions on calcium silicate hydrate phases : experimental determination and computational molecular modelling.,» Material chemistry. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2017.

[33] «Liquid Analyzer FLOURAT-02-2M Operating Manual,» Lumex Ltd., Saint Petersburg, 2009.

[34] «Water Quality. Method for the determination of mass concentration of Uranium in the samples of natural, drinking and waste water with the use of Liquid Analyzer FLUORAT-02-2M, M 01-15-2005,» Saint Petersburg, 2009.

[35] E. Wieland , J. Tits, A. Ulrich et M. Bradbury, «Experimental evidence for solubility limitation of the aqueous Ni(II) concentration and isotopic exchange of 63Ni in cementitious systems,» *Radiochimica Acta,* pp. 29-36, 2006.

[36] C. Xunjun, «Modelling of Experimental Adsorption Isotherm Data,» *Information,* vol. 6, pp. 14-22, 2015.

[37] B. MA, «Sorption of Radionuclides in Reinforced Cementitious Barriers,» 2017.

[38] J. Tits et E. Wieland, «Actinide sorption by cementitious materials,» PSI Berich nr. 18-02, Villigen, 2008.

[39] . E. R. Sylwester, P. Allen, P. Zhao et B. Viani, «Interactions of uranium and neptunium with cementitious materials studied by XAFS,» 2000.

[40] J. Tits, T. Fujita, M. Tsukamoto et E. Wieland, «Uranium (VI) uptake by synthetic calcium silicate hydrates,» Proceedings of the Material Research Society 1107, 2008.

[41] J. Tits, G. Geipel, N. Mace, M. Eilzer et E. Wieland, «Determination of uranium (VI) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: a laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study,» J. Colloid Interf. Sci. 359, 2011.

[42] H. Viallis-Terrisse, A. Nonat et J.-C. Petit, «Zeta-potential study of Calcium Silicate Hydrates interacting with alkaline cations,» *Journal of Colloid and Interface Science 244,* pp. 58-65, 2001.

[43] . N. Macé, E. Wieland, R. Dähn, J. Tits et A. Scheinost, «EXAFS investigation on U(VI) immobilization in hardened cement paste: influence of experimental conditions on speciation,» *Radiochimica Acta 101,* p. 379–389, 2013.

[44] X. Gaona, D. Kulik, N. Macé et E. Wieland, «Aqueous–solid solution thermodynamic model of U(VI) uptake in C–S–H phase,» *Applied Geochemistry 27,* pp. 81-95, 2012.

[45] R. Bogue, The chemistry of Portland cement, 2nd ed., New York: Reinhold Publishing Corporation, 1955.

[46] D. Gonzales-Santamaria, R. Fernandez, A. Ruiz, A. Ortega et J. Cuevas, «High-pH/low pH ordinary Portland cement mortars impacts on compacted bentonite surfaces; application of clay barriers performance,» *Appl. Clay Sci.,* vol. 193, 2020.

[47] Nuclear Energy Agency, «Thermodynamic Sorption Modelling in Support of Radioactive Waste Disposal Safety Cases,» 2012.

[48] M. Boggs, B. Gu et N. Wall, «Complexation of Tc(IV) with acetate at varying ionic strengths,» *Radiochimica Acta,* vol. 98, p. 583–587, 2010.

[49] I. Androniuk, C. Landesman, P. Henocq et A. Kalimichev, «Adsorption of gluconate and uranyl on C-S-H phases: Combination of wet chemistry experiments and molecular dynamics simulations for the binary systems,» *Physics and Chemistry of the Earth,* 2017.

[50] S. Allard et C. Ekberg, «Complexing properties of alpha-isosaccharinate: Thorium,» *Radiochimica Acta 94,* p. 537–540, 2006.

[51] S. Allard, «Investigations of a-D-isosaccharinate: Fundamental Properties and Complexation (PhD Thesis),» Chalmers University of Technology, 2005.

[52] M. Ochs, M. Dirk et W. Lian, Radionuclide and Metal Sorption on Cement and Concrete, Springer International Publishing, 2016.

[53] M. Dario, M. Molera et B. Allard, «Effect of organic ligands on the sorption of europium on TiO2 and cement at high pH,» 2004.

[54] S. Kaneko, H. Tanabe et M. Sasoh, «A study on the chemical forms and migration behavior of carbon-14 leached from the simulated hull waste in the underground condition.,» *Materials Research Society Symposium Proceedings,* vol. 38, 2003.

[55] J. Matsumoto, «Adsorption of carbon-14 on mortar,» vol. 353, p. 1029–1035, 1995.

[56] H. Gamsjäger, ,. Bugajski et T. Gajda, «OECD Nuclear Energy Agency (NEA),» 2005. [En ligne]. Available: https://www.oecd-nea.org/dbtdb/pubs/vol6-nickel.pdf. [Accès le martie 2021].

[57] N. Pilkington et N. Stone, «The solubility and sorption of nickel and niobium under high pH conditions,» vol. Materials Science, 1990.

[58] V. Shas, V. Mattigod, , R. Dhanpat, R. Andrew et L. Felmy, «Solubility and solubility product of crystalline Ni(OH)2,» vol. 26, 1997.

[59] W. Curti , Hummel et Enzo, «Nickel Aqueous Speciation and Solubility at Ambient Conditions: A Thermodynamic Elegy,» vol. 134.

[60] S. Holgersson, Y. Albinsson et B. Allard, «Effects of gluco-isosaccharinate on Cs, Ni, Pm and Th sorption onto, and diffusion into cement,» vol. 82, 1998.

[61] K. Noshita, «Categorization of Cement Hydrates by Radionuclide Sorption Mechanism,» vol. 663, 2001.

[62] E. Wieland, J. Tits, A. Ulrich et M. Bradbury, «Experimental evidence for solubility limitation of the aqueous Ni(II)concentration and isotopic exchange of Ni-63 in cementitious systems,» vol. 94, 2006.

[63] A. Scheidegger et E. Wieland, «Spectroscopic evidence for the formation of layered Ni-Al double hydroxides in cement,» vol. 34, 2000.

[64] M. Vespa, E. Wieland et R. Dahn, «EXAFS study of the Ni uptake by hardened cement paste,» 2004.

[65] T. Payne T.E, V. Brendler V, M. Ochs M et B. Baeyens B, «Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal.,» vol. 42, 2013.

[66] M. Ochs, E. Colàs et M. Grivé, «Reduction of radionuclide uptake in hydrated cement systems by organic complexing agents: Selection of reduction factors and speciation calculations,» SKB, 2014.

[67] V. Diesen, K. Forsberg et M. Jonsson, «Effects of cellulose degradation products on the mobility of Eu(III) in repositories for low and intermediate level radioactive waste,» vol. 340, 2017.

[68] P. Humphreys, A. Laws et J. Dawson, «A Review of Cellulose Degradation and the Fate of Degradation Products Under Repository Conditions,» Technical Report SERCO/TAS/002274/001/Issue2, 2010.

[69] G. Kuippers et et al, «The biogeochemical fate of Ni, during microbial ISA degradation; implications for nuclear waste disposal,» Scientific Reports, 8: 8753, www.nature.com/scientificreports., 2018.

[70] C. May et et al, «The effects of EDTA on the groundwater transport of Th through sand,» vol. 46, 2012.

[71] E. Reinoso-Maset et et al, «Effect of organic complexing agents on the interactions of Cs, Sr and U with silica and natural sands.,» vol. 91, 2013.

[72] R. Killey et et al, «Subsurface Co-60 migration from a low-level waste disposal site,» vol. 165, 1984.

[73] I. Androniuk et . A. Kalinichev, «Molecular dynamics simulation of the interaction of uranium (VI) with the C-S-H phase of cement in the presence of gluconate,» vol. 113, 2020.

[74] I. Androniuk et al, «Adsorption of gluconate and uranyl on C-S-H phases: Combination of wet chemistry experiments and molecular dynamics simulations for the binary systems,» vol. Parts A/B/C 99, 2017.

[75] E. Wieland, B. Lothenbach, M. Glaus et T. Thoenen, «Influence of superplasticizers on the long-term properties of cement pastes and possible impact on radionuclide uptake in a cement-based repository for radioactive waste,» vol. 49, 2014.

[76] D. Garcia et al, «The potential role of the degradation products of cement superplasticizers on the mobility of radionuclides,» vol. 98, 2018a.

[77] G. Baston et al, «Further studies to underpin the use of PCE Superplasticisers in the Packaging of Low-heat-generating Wastes. Updates on the effects of radiolysis products on sorption and solubility,» NDA Report no. RWM/Contr/19/035; p. 124). NDA, 2019.

[78] B. Kornilovich et al, «Effects of EDTA and NDTA on sorption of U(VI) on the clay fraction of soil,» vol. 48(6), 2006.

[79] M. Barger et al, «The influence of citric acid, EDTA and fulvic acid on U(VI) sorption onto kaolinite,» vol. 26, 2011.

[80] CNCAN, «Norme fundamentale pentru gestionarea în siguranță a deșeurilor radioactive și a combustibilului nuclear uzat,» Monitorul Oficial nr. 480, București, 2022.

[81] CNCAN, «Norme privind cerințele de securitate radiologică la depozitarea definitivă a deșeurilor radioactive,» Monitorul Oficial al României nr. 278, București, 2019.

[82] N. Plyasunova et al, «Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni2+ at 298.15 K,» vol. 48, 1998.

[83] E. Wieland et al, «Sorption and diffusion studies with low molecular weight organic compounds in cementitious systems,» vol. 67, 2016.

[84] M. Felipe-Sotelo, J. Hinchliff, N. Evans, P. Warwick et D. Read, «Sorption of radionuclides to a cementitious backfill material under near-field conditions,» *Mineral. mag,* vol. 76, pp. 3401-3410, 2012.

[85] A. Baidak et J. LaVerne, «Radiation-induced decomposition of anion exchange resins,» *J. Nucl. Materials,* vol. 407, pp. 211-219, 2010.

[86] C. Bucur, I. Florea, P. Reiller et D. Dumitrescu, «14C content in candu spent ion exchange resins and its release under alkaline conditions,» *Radiocarbon,* vol. 60 (6), pp. 1797-1808, 2018.

[87] M. Hupian , O. Rosskopfová, D. Juračka et M. Galamboš, «Validation of spectrophotometric method for 63Ni activity determination in radioactive waste samples,» *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* vol. 334, p. 2671–2679, 2025.

[88] C. Bucur, C. Ichim, I. Florea et C. Diaconescu, «CEMENTITIOUS MATERIALS CHARACTERISATION BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA EMISSION SPECTROSCOPY,» *JOURNAL OF NUCLEAR RESEARCH AND DEVELOPMENT,* n° %126, pp. 48-54, 2023.