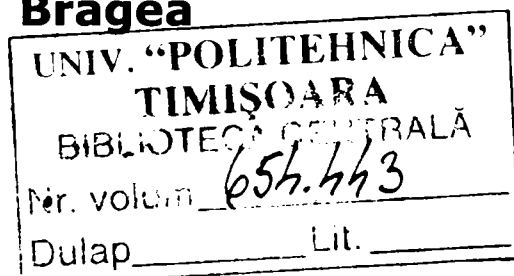


# CONTRIBUȚII LA MODELAREA ȘI SIMULAREA FENOMENULUI DE DISPONIBILITATE LA MIGRAREA ÎN MEDIU A ELEMENTELOR RADIOACTIVE DIN DEȘEURILE INDUSTRIEI URANIFERE

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la

Universitatea "POLITEHNICA" Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Mihaela Bragea**



Conducator științific:  
Referenți științifici:

Prof. Dr. Ing. DELIA PERJU  
Prof. Dr. Ing. GHEORGHÎȚA JINESCU  
Prof. Dr. Ing. ȘERBAN AGACHI  
Conf. Dr. Ing. PETRU NEGREA

Data susținerii tezei: 23.05.2007

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |                        |                                             |
|------------------------|---------------------------------------------|
| 1. Automatică          | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie              | 8. Inginerie Industrială                    |
| 3. Energetică          | 9. Inginerie Mecanică                       |
| 4. Ingineria Chimică   | 10. Știința Calculatoarelor                 |
| 5. Inginerie Civilă    | 11. Știința și Ingineria Materialelor       |
| 6. Inginerie Electrică |                                             |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2006

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

# Cuvânt înainte

Prezenta lucrare este rodul mai multor ani de documentare, studiu și experimente, prin intermediul cărora am încercat să descriu fenomenele naturale care se produc în haldele de steril rezultate în urma procesului de exploatare minieră din zonele uranifere. Aceste fenomene fizico-chimice și de transport ale radionuclizilor naturali, în aparență trec neobservate, pe termen lung ele pot avea un impact deosebit asupra mediului. Experimentul meu a durat 3 ani iar informațiile acumulate au stat la baza unor predicții efectuate pentru un interval de timp mult mai îndelungat. De asemenea, am evidențiat prin intermediul modelelor matematice aplicate, rolul important pe care îl are argila în stoparea fenomenului de transport și migrare a radionuclizilor. Eroarea obținută între studiul teoretic și experimentul practic realizat în laborator a condus la ideea că predicția obținută este realistă.

Întregul meu demers științific și de cercetare a beneficiat de susținerea colegilor mei din Compartimentul de Igiena Radiațiilor din cadrul Institutului de Sănătate Publică Timișoara unde lucrez și în special de sprijinul doamnei Dr. MIHAELA NODIȚI și a domnului Dr. Fiz. LASZLO TORO, cu ajutorul cărora m-am format ca specialist în domeniul radioprotecției și am reușit să finalizez această lucrare.

Alături de mine, pe parcursul etapelor obținerii acestui titlu științific, adevărate „furci caudine” materializate în examene și referate intermediare, dar mai ales în structurarea finală a lucrării, a fost conducătorul meu științific, distinsa doamna Prof. Dr. Ing. DELIA PERJU de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara.

Comisia de jurizare a tezei mele, formată din: președinte Prof. Dr. Ing. LUCIAN RUSNAC, Decanul Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara, și membrii: doamna Prof. Dr. Ing. JINESCU GHEORGHÎȚA de la Universitatea „Politehnica” din București, domnul Prof. Dr. Ing. ȘERBAN AGACHI de la Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca și domnul Conf. Dr. Ing. PETRU NEGREA de la Universitatea „Politehnica” din Timișoara, a avut de a face cu o lucrare care se cuprinde într-un mod puțin diferit în rutina tezelor de doctorat. Au acceptat fiecare pe rând această provocare, mi-au făcut observații constructive și binevenite în așa fel încât lucrarea să fie și mai bine pusă în valoare.

Nu în ultimul rând, am fost încurajată, determinată și susținută în momentele de impas de către familiile reunite Pomoje-Marcu și Brandsch.

Îmi exprim în acest fel întreaga mea considerație, respect și stimă ce v-o port, vă aduc mulțumire tuturor și fiecăruia în parte. M-ați ajutat să-mi iau o piatră de pe inimă și să învăț multe lucruri nespuse.

Timișoara mai 2007-

Mihaela Bragea

**Dedic această lucrare persoanelor dragi mie:  
Mamei Tereza, soțului Adi și fratelui Valeriu**

Bragea, Mihaela

**Contribuții la modelarea și simularea fenomenului de disponibilitate la migrarea în mediu a elementelor radioactive din deșeurile industriei uranifere**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4 , Nr. 5 , Editura Politehnica, 2007, 156 pagini, 92 figuri, 67 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-973-625-462-8

Cuvinte cheie:

radionuclizi  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ , migrare, adsorbție, evaluarea riscului, model fizic static și dinamic.

Rezumat:

Volumele mari de deșeuri radioactive de activitate joasă, rezultate în urma activităților de cercetare și exploatare uraniferă, au fost depozitate în halde de minereu și steril. Chiar dacă pe termen scurt, pericolul acestora pentru sănătatea mediului și a omului pare a fi mic, o serie de studii efectuate în acest sens încep să dea de gândit. Unele elemente pot prezenta o capacitate mare de migrare raportată la valorile observate în cazul rocii steril. Interacțiunile hidrogeochimice care controlează migrarea în mediu a deșeurilor uranifere din halda de steril, sunt complexe și cu multe zone neelucidate. Din cauza varietății hidrologice și factorilor climaterici existenți într-o anumită zonă, fiecare haldă trebuie tratată individual.

Tema lucrării se înscrie în această direcție, aducându-și contribuții la evaluarea riscului unui depozit de suprafață relativ la efectele contaminanților asupra mediului cu ajutorul unor modele matematice statistice, la optimizarea și îmbunătățirea performanțelor metodologiilor de investigare a principalilor radionuclizi implicați în procesele de dispersie din interiorul haldelor de steril precum și efectul utilizării argilei ca strat izolator.

# CUPRINS

1. Introducere. Obiectivele lucrării.....	7
2. Stadiul actual al cunoașterii în domeniul abordat.....	11
2.1. Evaluarea riscului .....	11
2.1.1. Generalități .....	11
2.1.2. Conceptul de evaluare a profilului riscului ecotoxicologic pe bază de indicatori .....	14
2.2. Deșeuri radioactive .....	17
2.2.1. Tipuri și caracterizare .....	18
2.2.2. Principiile managementului deșeurilor .....	19
2.2.3. Modul dispunerii deșeurilor radioactive.....	21
2.2.3.1. Deșeuri din producerea combustibilului nuclear- halde de steril .....	22
2.2.3.2. Modalități de izolare de biosferă .....	23
2.3. Procese de dispersie .....	25
2.3.1. Procese geochimice.....	25
2.3.2. Dispersie acvatică .....	25
2.3.2.1. Curgere în medii poroase și fracturate.....	27
2.3.2.2. Curgere în ape de suprafață.....	29
2.3.3. Procese fizice în timpul migrării.....	30
2.3.3.1. Adsorbție .....	30
2.3.3.2. Interacțiunea cu argilele.....	35
2.3.3.3. Interacțiunea apă –sediment.....	36
2.3.4. Radionuclizi implicați în deșeuri.....	38
2.4. Aspecte privind modelarea matematică a proceselor de migrare a elementelor radioactive.....	39
2.4.1. Modele matematice pentru difuzia elementelor radioactive.....	39
2.4.2. Modele empirice regresionale.....	42
2.5. Concluzii .....	44
3. Partea experimentală.....	46
3.1. Metode de măsurare .....	47
3.1.1. Determinarea $^{226}\text{Ra}$ în apă .....	47
3.1.2. Determinarea $U_{\text{nat}}$ în apă .....	49
3.1.3. Determinarea conținutului în metale grele prin spectrometrie de absorbție atomică și a pH-ului .....	50
3.1.4. Determinarea conținutului de $^{226}\text{Ra}$ și $U_{\text{nat}}$ prin spectrometrie gamma .....	51
3.2. Materiale. Aparate de măsură.....	51
3.3. Experimente pentru studiul intercațiunilor în timpul migrării .....	55
3.3.1. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim static.....	55
3.3.1.1. Instalație experimentală și mod de lucru.....	55
3.3.1.2. Rezultate și discuții.....	58
3.3.2. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim dinamic ....	62
3.3.2.1. Instalație experimentală și mod de lucru.....	62
3.3.2.2. Rezultate și discuții.....	65
3.3.3. Experimente pentru studiul efectului stratului izolator (argilă) .....	83
3.3.3.1. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim static .....	84
3.3.3.1.1. Instalație experimentală și mod de lucru .....	84

3.3.3.1.2. Rezultate și discuții .....	86
3.3.3.2. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim dinamic .....	89
3.3.3.2.1. Instalație experimentală și mod de lucru .....	89
3.3.3.2.2. Rezultate și discuții .....	91
3.4. Condiții de utilizare a argilei ca strat izolator.....	101
3.5. Evaluarea riscului pentru o haldă de deșeu radioactiv .....	102
3.5.1. Analiza comparativă a substanțelor radioactive $^{226}\text{Ra}$ și $\text{U}_{\text{nat}}$ .....	103
3.5.2. Evaluarea indicatorilor .....	103
3.5.2.1. Transferul T.....	104
3.5.2.2. Aranjarea spațio-temporală, S.....	105
3.5.2.3. Bioacumularea, B .....	106
3.5.2.4. Activitatea biologică, A.....	109
3.5.2.5. Incertitudini .....	111
3.5.2.6. Alcătuirea profilelor ecotoxicologice pe baza celor 5 indicatori .....	111
3.5.2.7. Dinamica pe termen lung a $^{226}\text{Ra}$ și $\text{U}_{\text{nat}}$ .....	112
4. Concluzii .....	118
4.1 Contribuții originale .....	118
4.2. Concluzii generale .....	120
5. Anexe.....	123
6. Bibliografie .....	145

# 1. INTRODUCERE. OBIECTIVELE LUCRĂRII

Protecția mediului înconjurător împotriva poluării, constituie un domeniu prioritar pentru Uniunea Europeană, dar și pentru țările care au aderat și care fac eforturi pentru armonizarea legislației specifice. Politica comunitară privind mediul înconjurător se bazează pe integrarea politicilor naționale de mediu în cadrul politicilor sectoriale ale Uniunii Europene, acordându-se o atenție specială măsurilor de prevenire a poluării.

Deșeurile radioactive constituie la ora actuală atât o problemă de management cât și o problemă tehnică. Alegerile care sunt făcute acum pentru depozitarea deșeurilor radioactive precum și pentru majoritatea celorlalte aspecte ale unei politici a energiei nucleare devin prioritare în lumina dezvoltării tehnologice, care va avea efecte profunde bune sau rele asupra generațiilor viitoare. Acest fapt creează probleme etice și complexe, atât de ordin factual cât și filozofic. Oamenii de știință din domeniul energiei nucleare semnalează invariabil necesitatea unor obligații pentru generațiile viitoare iar cunoașterea acestor obligații este o preocupare centrală. Perceperea problemelor morale este condiționată de preocuparea pentru consecințele acțiunilor întreprinse, siguranța acelor consecințe și abilitatea de a le controla. Reziduurile au toxicitate relativ scăzută pe unitatea de volum, dar toxicitatea acestora crește la fel cum volumul total al acestor pierderi se acumulează și amenință să devină necontrolabil de mare. Este recunoscut faptul că o îndoială considerabilă înconjoară estimările riscurilor potențiale pe termen lung din pierderile radioactive precum și pe cele ale perspectivelor pentru administrarea lor.

Nici una dintre problemele cu care se confruntă omenirea în formarea unei politici privind domeniul nuclear nu este mai importantă și mai de bază decât găsirea unui echilibru satisfăcător între securitatea resurselor pentru satisfacerea propriilor nevoi, conservarea și protejarea acestor resurse, a mediului, pentru folosirea lor de către generațiile următoare. Dacă impunerea acestor riscuri este acceptabilă, ea depinde de mulți factori. Aceștia includ cunoașterea fiecărei opțiuni, a efectelor ei asupra generațiilor viitoare precum și alegerea criteriilor de evaluare a diferitelor propuneri de depozitare.

Variabilele managementului deșeurilor radioactive sunt legate de trei factori:

1. nevoia pentru dispunerea deșeurilor, determinată de o varietate de procese sociale;
2. procesul de decizie care stabilește criteriile și selectează strategiile și sistemele. Acesta depinde de variabilele politice și de procesele reglatoare.
3. implementarea planului de selectare care depinde de structurile de guvernare și de aranjamentele de finanțare [41].

Dependențele de timp reprezentative pentru fiecare tip de variabilă conțin următoarele informații: identificarea variabilelor și/sau a evenimentului considerat, definirea timpului caracteristic, o valoare reprezentativă pentru timpul caracteristic și o indicare a gradului de cunoaștere a timpului caracteristic. Pentru ca relația specifică să fie determinată este necesar ca unui număr de variabile denumite convențional **variabile de decizie**, să li se atribuie valori pentru a ieși din nedeterminare [3]. Din familia de **decizii obiective** se alege **decizia optimă** [2]. Astfel, se ajunge la formularea unei probleme de optimizare care trebuie rezolvată cât mai corect. Cea mai bună decizie sau cea mai bună soluție dintr-un anumit punct de vedere este definit **"criteriu de optimizare"** [150,151].

Pentru rezolvarea problemei de optimizare este necesar să se transpună criteriul de optimizare într-o expresie matematică denumită **funcție obiectiv** sau **funcție scop** și să se descrie cantitativ interacțiunile și restricțiile variabilelor problemei într-un model matematic [149].

În urma activităților de cercetare și exploatare uraniferă a rezultat un volum mare de deșeuri radioactive de activitate joasă, care urmând procesele de minerit, extracție și neutralizare, a fost depozitat în halde de minereu și steril din vecinătatea minei. Pe termen scurt, pericolul acestora pentru sănătatea mediului și a omului pare să fie mic, deși studiile efectuate în acest sens încep să ridice probleme serioase. Deșeurile rezultate din urma activității de extracție a elementului dorit (uraniu) din minereu se comportă diferit. Interacțiunile hidrogeochimice care controlează migrarea deșeurilor uranifere lixivate din halda de steril în mediu, sunt deosebit de complexe și cu multe zone necunoscute.

Unele elemente pot prezenta o mobilitate deosebit de mare raportată la valorile observate în cazul rocii steril [144]. Explicația se găsește în comportamentul unor izotopi din seria Uraniului (de exemplu radiul rămas în șlamurile rezultate în urma procesului de extracție a uraniului). Rămășițele de extracție pentru leșiere depășesc rar 95-98%, ceea ce înseamnă că 2-5% din elementul util rămâne nedizolvat și se aruncă împreună cu șlamul. Toate elementele din seria Uraniului reprezintă deșeu din punctul de vedere al producției de uraniu metal și este tratat ca atare [135]. Stocurile mari de reziduuri de la instalațiile de extracție a uraniului creează probleme în plus față de cele existente la nivelul minelor, deoarece în urma atacului acid sau bazic asupra minereurilor, anumiți izotopi ai uraniului și elemente radioactive din seria uraniului se vor găsi într-o formă chimică susceptibilă de a migra. Această disponibilitate asociată cu spălarea haldelor de către apele meteorice sau cu împrăștierea particulelor fine prin curenții de aer va crește probabilitatea dispersiei elementelor radioactive în biosferă [145].

În lumea reală trebuie luate decizii de a controla sau nu, unele forme de contaminare a mediului, pentru care probele, deși incomplete, sugerează un efect ecologic nedorit. Judecata științifică este uneori îngreunată de interese care tind să interpreteze datele prin referire la o concluzie preferată, mai degrabă decât la trăsăturile cazului. Abordarea instinctivă a specialiștilor, ca "nevinovat până la proba contrară" poate fi exprimată ca "sigur până se dovedește periculos", nu este modul în care cei mai mulți dintre cercetători abordează potențialul pericol personal [5].

Stabilirea echilibrului dintre avantajele și dezavantajele a două sau mai multe decizii posibile este îngreunată de lipsa consensului asupra valorii vieții sălbatice, implicând întrebarea: care dintre specii sunt de interes pentru om? Considerații practice reduc studiile de laborator la câteva specii. Rar se pune întrebarea dacă este important să prezicem și să detectăm efectele contaminanților asupra tuturor speciilor sau numai asupra unora. Scopul esențial este ca eforturile de predicție sau monitorizare a efectelor poluanților asupra biosferei să derive, în practică implicit, dintr-o judecată de valoare care să minimalizeze impactul acestora asupra unor specii. Lipsa de claritate a acestei judecăți poate duce la date dificil de interpretat.

Mecanismele care conduc la apariția efectelor asupra sănătății omului nu sunt pe deplin explicate. Radionuclizii au suficientă energie să modifice structura moleculelor, inclusiv a ADN-lui din celulele organismului. Unele dintre modificările celulare sunt extrem de complexe și nu pot fi separate corect, putând duce la apariția unei forme de cancer sau a altor boli, în special cardiovasculare. Alterarea materialului genetic a celulelor sexuale este ereditară și ca atare se transmite generațiilor următoare, putând determina diferite boli genetice. Cercetările științifice



arată că nu există un prag de expunere sub care dozele mici de radiații să fie dăunătoare [23].

Riscurile pentru sănătatea omului sunt proporționale cu nivelul expunerii. Dacă expunerea totală din timpul vieții crește, crește și riscul [53].

La utilizarea metodelor de investigare, se pot lua în considerare, două funcții obiectiv care trebuiesc minimizezate: riscul haldelor de steril și costurile legate de izolarea lor pentru a nu constitui un pericol pentru generațiile viitoare. Minimizarea acestor funcții obiectiv se poate realiza numai în condițiile în care metodele de investigare a proceselor hidrogeochimice din halde sunt performante, sigure și dau rezultate cât mai precise [71].

Lucrarea de față este axată tocmai pe această direcție de cercetare: optimizarea și îmbunătățirea performanțelor metodelor de investigare ale proceselor geochimice din haldele de steril în vederea izolării pentru reducerea riscului asupra mediului.

La modul general abordarea se bazează pe determinarea unor modele matematice geochimice care se ocupă de descrierea stării de echilibru chimic între o soluție apoasă și o altă fază solidă, de-a lungul simulării, prin pași succesivi. Modelele geochimice fac parte din categoria modelelor statistice [145].

Elaborarea unui model matematic statistic implică efectuarea unor măsurători cu scopul acumulării unor date experimentale suficiente pentru obținerea unui model utilizabil și veridic. Datorită acestei limitări, un model matematic statistic nu poate fi obținut în situația în care nu pot fi efectuate măsurători în sistemul dorit a fi modelat [140].

În general se apelază la modelele statistice în două situații [3]:

- când fenomenul este insuficient de bine cunoscut (nu se poate obține un model analitic);
- când fenomenul este foarte complex.

Modelele statistice, bazate pe date experimentale pot reda la fel de bine fenomenul ca și unul analitic, dar spre deosebire de acesta, pot fi mult mai simple. Pentru estimarea efectelor pe termen lung la niveluri scăzute ale anumitor radionuclizi rezultați din locurile de depozitare ale deșeurilor radioactive, pentru calculul impactului lor asupra sănătății și pentru reducerea poluării au fost realizate modele matematice de complexități diferite. Cele mai multe dintre ele sunt axate pe poluarea aerului, solului, apei, aer-apă, aer-sol, sol-apă.

Lucrarea are un caracter interdisciplinar și străbate mai multe domenii ale științelor, cum ar fi: radiochimie, chimie analitică, chimie fizică, geochimie, ecotoxicologie, statistică, matematică (metode de calcul, ecuații de regresie), informatică (soft-uri STATISTICA 6.0, WEKA), modelare.

Luând în considerare conținutul și modul de tratare al obiectivelor stabilite, precum și a prelucrării datelor experimentale, lucrarea de față încearcă să abordeze tema propusă atât din punct de vedere al analizelor radiochimice, al teoriei sistemelor, cât și din punctul de vedere al ingineriei chimice.

## **OBIECTIVELE LUCRĂRII**

Principalele obiective ale lucrării sunt următoarele:

- **Realizarea unei documentări bibliografice referitoare la gestionarea deșeurilor radioactive și la modul lor de dispunere, precum și la caracterizarea proceselor de dispersie din interiorul haldelor, cu**

**specificarea și caracterizarea principalilor radionuclizi implicați în deșeuri, ai căror concentrații trebuie determinate;**

- **Documentarea referitoare la posibilitățile de modelare matematică a dispersiei elementelor radioactive;**
- **Alegerea metodelor de măsurare, a metodologiilor utilizate și a echipamentelor în cadrul părții experimentale, precum și a parametrilor, care prin valorile lor redau cel mai corect conținutul de radionuclizi din haldele de steril;**
- **Elaborarea modelelor fizice experimentale utilizate la simularea fenomenelor de migrare care au loc în regim static și dinamic în condiții date;**
- **Precizarea condițiilor în care se efectuează măsurătorile în modelele fizice de simulare și rezultatele experimentale obținute;**
- **Prelucrarea datelor experimentale;**
- **Determinarea modelelor matematice experimentale pe baza prelucrării datelor obținute în modelele fizice elaborate;**
- **Determinarea relațiilor de interdependență dintre parametrii determinați pentru studiul interacțiunilor în timpul migrării contaminanților din haldă în mediu precum și pentru studiul efectului utilizării argilei ca strat izolator.**
- **Evaluarea riscului unui depozit de suprafață relativ la efectele contaminanților asupra mediului cu ajutorul unor modele matematice statistice.**

## 2. STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII ÎN DOMENIUL ABORDAT

### 2.1. EVALUAREA RISCULUI

#### 2.1.1. Generalități

Problema dispunerii în siguranță a deșeurilor radioactive este la fel de veche ca și energia nucleară. În lucrarea „Aspecte pe termen lung a dispunerilor” prezentată la prima Conferință pentru folosirea pașnică a Energiei Atomice (Geneva, 1965), E. Guecklauf [74] a spus:

„.... este necesar să se amplifice conceptul depozitării deșeurilor radioactive.

Presiunea opiniei publice este în așa fel orientată, încât în ceea ce privește depozitarea deșeurilor radioactive, trebuie să luăm în considerare doar condițiile care ne oferă siguranță maximă:

- împotriva produselor de fisiune care pătrund în alimente și rezervele de apă,
- împotriva expunerii accidentale a mediului la nivele de radiație peste cele de toleranță admise...”

Aceasta a fost cu siguranță una dintre aprecierile timpurii asupra problemei, iar acțiunile tehnologice ce intenționau să implementeze cerințele indicate au fost deja bine puse în aplicare. În cea de a doua conferință de la Geneva, trei ani mai târziu, soluțiile problemei erau deja prezentate, ele fiind încă considerate valide, precum vitrificarea deșeurilor foarte active și dispunerea în formațiuni geologice stabile [20].

Ceea ce nu au fost probabil cu totul apreciate în acel timp au fost dificultățile elaborării unor demonstrații convingătoare care să arate că problemele de siguranță enunțate de Guecklauf [96] au fost satisfăcător rezolvate într-o strategie de dispuneri propusă.

Problema nu era surprinzătoare în acel timp – studiile asupra energiei nucleare se aflau la început – iar o demonstrație timpurie asupra faptului că problemele tehnologice ar putea fi rezolvate a fost atunci suficientă. Mai mult, preocuparea pentru conservarea mediului nu a fost așa de mare cum a devenit 10 ani mai târziu, iar legile de protecție ale mediului nu erau mai severe decât sunt acum. Ca o consecință, analiza studiilor de risc a avut o prioritate mică până la începuturile anilor 70, când au fost inițiate primele eforturi de stabilire a proiectelor de analiză de siguranță [106].

Riscul poate să fie exprimat matematic, ca fiind produsul dintre probabilitatea de apariție, elementele de risc și vulnerabilitate [135]:

$$R = H \times E \times V \quad (2.1)$$

unde:

R = risc, H = probabilitatea de apariție, E = elemente expuse la risc, V = vulnerabilitate.

În contextul de față, H reprezintă probabilitatea de apariție, într-o anumită perioadă, a unui fenomen potențial dăunător pentru om și pentru mediul înconjurător, adică un fenomen natural sau antropogen, dăunător omului, ale cărui

consecințe sunt datorate depășirii măsurilor de siguranță pe care orice societate și le impune.

*Vulnerabilitatea* pune în evidență cât de mult sunt expuși omul și bunurile sale în fața diferitelor fenomene nedorite, indică nivelul pagubelor pe care poate să le producă un anumit fenomen și se exprimă pe o scară cuprinsă între 0 și 1, cifra 1 exprimând distrugerea totală a bunurilor și pierderile de vieți omenești din arealul afectat. Distrugerea mediului determină o creștere a vulnerabilității [134].

*Riscul* este definit ca fiind probabilitatea de expunere a omului și a bunurilor create de acesta la acțiunea unui anumit fenomen de o anumită mărime.

Timpul în care un deșeu este potențial periculos depinde de viața izotopilor conținuți. Acest timp este relativ scurt (aproximativ 1000 de ani) pentru cele mai multe produse de fisiune, dar pot fi sute de mii sau milioane de ani pentru actinide, a căror viață este adesea foarte lungă. Din această cauză, radioactivitatea acceptată reprezintă subiectul a numeroase discuții între experții multor țări.

Pot fi definite două concepte de limitare [94]:

- Limitarea relativă în ceea ce privește radioactivitatea totală, prin asigurarea dezintegrării radioactive în timpul migrării din depozit în mediu. Timpul de transport este suficient de lung astfel încât nici o cantitate importantă de element radioactiv nu ajunge în mediul biologic, iar concentrațiile întotdeauna rămân (unde este necesar) sub valorile maxim admise, stipulate în standardele de protecție radiologică.
- Limitarea relativă în concordanță cu standardele de protecție radiologică. În acest caz, cantități semnificative de radionuclizi pot ajunge în biosferă, dar pe unitate de volum ele sunt întotdeauna mai mici decât valorile maxim admise stipulate în standardele de protecție radiologică.

Aceste două concepte implică translocarea radionuclizilor și sunt aplicabile pentru cele mai multe tipuri de rocă. Este astfel evident că limitarea necesară timpului ar trebui determinată doar cu referire la viața radionuclizilor [21]. Analiza dispunerii sigure trebuie să demonstreze cum sunt satisfăcute în toate cazurile criteriile de protecție radiologică, iar radioactivitatea trebuie să fie limitată oricât de mult este necesar pentru a preveni efecte adverse asupra mediului. Mai mult, scala timpului care trebuie luată în considerare, este suficient de mare pentru a introduce și alte considerații adiționale; de aceea trebuie să fie prevăzută evoluția pe termen lung a caracteristicilor sitului care guvernează eficiența barierei geologice [19].

Pentru a analiza siguranța dispunerii deșeurilor radioactive trebuie luate în considerare următoarele aspecte [48]:

- a) Scala temporală. Unii dintre radionuclizii generați în ciclul combustibilului nuclear, precum produșii de fisiune cu viață lungă și actinidele, mențin potențialul risc biologic timp de zeci de mii de ani sau mai mult, conținutul trebuie să fie studiat pentru perioade considerate sigure din punctul de vedere al analizei industriale. Această problemă nu este unică în cazul energiei nucleare. Petrolul și cărbunele arzând produc de asemenea deșeuri cu potențiale riscuri, unele dintre ele ducând la o scară temporală infinită, cum sunt arsenicul și metalele grele nocive. Deși preocuparea publică este în prezent mai sensibilă la deșeurile nucleare, producerea energiei prin petrol și în special cărbune, va întâmpina aceleași probleme.
- b) Urgentarea. Din punct de vedere tehnic, dispunerea deșeurilor de înaltă activitate (combustibilul ars) nu este o problemă urgentă, deoarece există necesitatea și posibilitatea stocării timp de zeci de ani. Problema deșeurilor

- de activitate joasă și medie precum și cele rezultate din minierul uranifer și prelucrarea minereului de uraniu (primele faze din ciclul combustibilului nuclear) este urgentă, depozitarea acestora în siguranță reprezintă o problemă actuală. Oricum, în unele țări, dezbaterea mediatică a indicat că publicul trebuie să fie convins de siguranța depozitării deșeurilor radioactive înainte să accepte energia nucleară. De când criza energiei tinde să accelereze dezvoltarea programelor de energie nucleară, trebuie produse rapid rezultate convingătoare cu privire la depozitarea în siguranță a deșeurilor.
- c) Cerințele informațiilor. Aprecierea siguranței trebuie să se bazeze pe informații științifice. Este necesară o cercetare aprofundată în câteva domenii științifice, precum geologia predictivă, comportamentul pe termen lung al materialelor, interacțiunea radionuclizilor cu mediul geologic, evoluția pe termen lung al acestora în biosferă.
  - d) Accentul pe interdisciplinaritate. O varietate neobișnuit de mare de domenii științifice incluzând cele enumerate mai sus, trebuie să contribuie la aprecierea siguranței. În trecut, aceste domenii s-au dezvoltat separat și izolat, fiecare cu propriul limbaj. Aprecierea siguranței trebuie să fie efortul integrat al acestora.
  - e) Influențele psihologice. Riscul radiologic este perceput mult mai puternic decât multe alte riscuri din viața de zi cu zi. Mai mult, dispunerile radioactive reprezintă o parte a unui pachet (energie nucleară) de riscuri care sunt percepute a fi mult mai mari decât beneficiile.

Opoziția prezisă de Guecklauf [74] s-a manifestat într-adevăr și a făcut dificilă obținerea datelor geologice care n-au legătură cu proiectele de depozitare a deșeurilor specifice. Se poate spera că rezultatele studiilor analizei de risc vor contribui la îmbunătățirea informațiilor disponibile publicului, astfel încât riscul radiațiilor să fie plasat într-o perspectivă corectă între diferitele riscuri ale producerii energiei și vieții de zi cu zi [61].

Gestionarea deșeurilor și modul lor de dispunere se bazează pe evaluarea riscului unui tip de deșeu și a unui tip de depozitare dat. Pentru aceasta trebuie evaluată atât acțiunea asupra organismelor și populației cât și efectele dăunătoare produse asupra unor componente ale mediului (de ex. apa de suprafață, apa subterană, apa de infiltrație) [66].

Cele două etape principale în evaluarea riscului unui tip de deșeu și a unui tip de depozitare dat sunt [58]:

1. analiza expunerii
2. analiza activităților.

În analiza expunerii se cercetează cu instrumente ale chimiei mediului, fizicii mediului, hidrologiei și geologiei, procesele de transformare prin care radionuclizii din compoziția unui deșeu ajung în mediu.

Analiza activității se ocupă cu acțiunile toxice și ecotoxice pe care le provoacă radionuclizii asupra organismelor expuse.

Riscul vătămării mediului prin folosirea anumitor substanțe chimice se cuantifică de obicei în mod diferit. Prin analogie cu compararea concentrațiilor măsurate a substanțelor cu valori limită, valorile PEC (Predicted Environmental Concentration) (concentrații în mediu prezise) se compară cu valorile PNEC (Predicted No Effect Concentration) (concentrații maxim admise). Raportul acestor valori se numește rată de risc. Rata de risc este un concept principal în legislația UE privind contaminanții [164]. Ca o consecință, dacă valorile PEC sunt mai mici decât valorile PNEC, acesta se interpretează ca o absență totală a riscului. Din punct de

vedere științific pare imposibil de concluzionat că nu există nici un risc la eliminarea unei substanțe în mediu, ci doar diferite mărimi ale riscului [46].

Alt aspect critic constă în faptul că incertitudinile apărute în timpul procesului de determinare al evaluării riscului nu se reflectă în rezultatul final. Ele sunt luate în calcul prin diferite metode, de ex. factorii de incertitudine, dar la sfârșit, comunicarea riscului constă doar în rata de risc, deși incertitudinile evaluate pot fi foarte diferite, în funcție de calitatea informației sau de natura și chimia unei substanțe [67].

Cele mai multe metode consideră simplu "mediul" în general ca obiectiv de protecție al evaluărilor. În multe cazuri este vizată și "sănătatea umană" de aceea s-au luat implicit în considerare țelurile toxicologice relevante pentru sănătatea omului. În sistemul SCRAM, mediul este diferențiat în biotă, aer, sol, sediment și apă pentru evaluarea persistenței. În caracterizarea efectelor se disting un sistem acvatic, unul terestru și sănătatea umană [119].

Pentru marcarea toxicității terestre se consideră efectele asupra plantelor, mamiferelor, amfibienilor și reptilelor, păsărilor și nevertebratelor, în timp ce organismele acvatice se diferențiază în plante, amfibieni, pești de apă caldă, pești de apă rece și nevertebrate. Natural, indicatorii comportării evaluative folosesc diferențieri spațiale ale mediului pentru determinările lor. Pentru calcularea distanței caracteristice de migrație, mediul ilustrativ pentru această mărime este constituit din aer, plante, suprafața solului și solul din zona radiculară [116].

În general, în aceste concepte spațiul însuși este un obiectiv de protecție, independent de organismele care îl populează sau de efectele asupra lor [116].

### 2.1.2. Conceptul de evaluare a profilului riscului ecotoxicologic pe bază de indicatori

O posibilitate pentru caracterizarea potențialului pericolului de risc ecotoxicologic al unui tip de deșeu și al unui tip de depozitare dat este aprecierea multidimensională cu ajutorul mai multor indicatori.

În această lucrare este prezentat conceptul de apreciere multidimensională, (Ranke și Jastorff, 2000) [156], care pentru prima dată a fost folosit la compararea diferitelor biocide [157]. Acest model reușește cu ajutorul informațiilor independente una de alta, să evalueze eliberarea, locul și transformarea în mediu, bioacumularea în plante și toxicitatea pentru organismele relevante, a contaminanților. Modelul permite alcătuirea profilurilor de risc ecotoxicologic a substanțelor chimice periculoase prezente în deșeu, prin analiza comparativă a riscurilor ecotoxicologice a acelor substanțe.

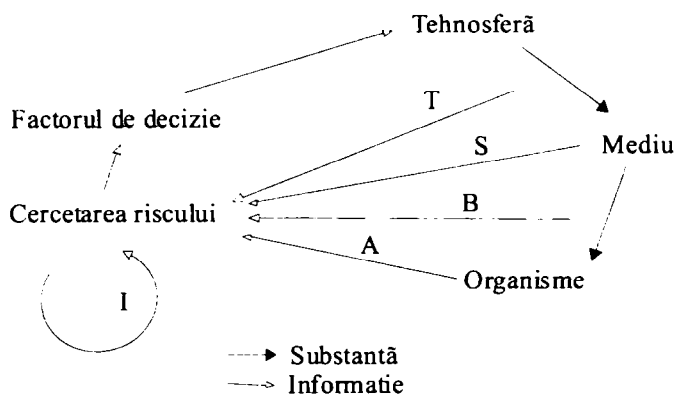
Informațiile numite se concretizează în cinci indicatori [156]:

1. Transferul, T;
2. Aranjarea spațio-temporală, S;
3. Bioacumularea, B;
4. Acțiunea biologică, A;
5. Incertitudinea, I.

Un indicator, este reprezentarea unei informații complexe despre o entitate definită dintr-un punct de vedere specificat. Punctul de interes pentru analiza riscului substanțelor chimice este discuția generală a diferitelor tipuri de indicatori, care se aplică și indicatorilor pentru riscul eliberării substanțelor în mediu. Funcția indicatorilor în general, este definită astfel [156]:

- Analiză;

- Comunicare;
- Avertizare și mobilizare;
- Coordonare.



În fig.2.1. este prezentată schema ciclului de management al riscului [156]. Fiecare săgeată îndreptată spre risc reprezintă unul din cei cinci indicatori de risc care alcătuiesc profilul:

- datele despre **transferul** substanțelor în mediu provin din tehnosferă;
- cunoștințele suplimentare despre comportamentul substanței în compartimentele mediului permit obținerea unor observații despre **aranjarea spațiotemporală** posibilă;
- observațiile despre absorbția și metabolizarea substanței în organisme constituie **indicatorul de bioacumulare**;
- observațiile țintelor finale ecotoxicologice la diferite nivele de organizare biologică (celule, organisme individuale, populații) formează **indicatorul de activitate biologică**;
- percepția diferitelor capacități ale cercetării riscului însuși de a evalua diferitele substanțe se constituie în al cincilea **indicator** denumit **incertitudine**.

Structura acestui concept de evaluare permite compararea a două substanțe chimice. Modelul este extins la patru indicatori, ducând la o evaluare în cinci dimensiuni.

În cele ce urmează se descriu cei 5 indicatori utilizați în conceptul modelului:

### TRANSFERUL T

Cu acest indicator care reprezintă prima condiție pentru acțiunea unei substanțe chimice, în cazul nostru radionuclid în mediul înconjurător se completează și se interpretează informații despre cantitățile rezultate, sursele de emisie și proprietățile fizico-chimice ale substanțelor [156, 157].

### ARANJAREA SPAȚIOTEMPORALĂ, S

Deși nu se poate exercita un control al destinului substanțelor transferate, comportamentul lor în mediu poate fi prezis aproximativ prin modele de comportament. Acesta depinde de locul eliberării, de ținta lor de a se împărți între diferitele medii statice sau dinamice și de cinetica reacțiilor de transformare în aceste medii.

Riscul rezultând din eliberarea în mediu, depinde de probabilitatea și severitatea efectelor pe care substanța le-ar putea cauza asupra obiectelor de protecție a mediului. Fără presupuneri despre localizarea acestor obiecte, calitatea și cantitatea interacțiilor lor cu substanța, pare rezonabilă presupunerea că volumul total de substanță prezent în mediu la orice moment dat este o măsură mai bună pentru riscul ecotoxicologic decât cantitatea eliberată singură.

Ultima nu este influențată doar de cantitatea eliberată în timp, dar și de toate procesele care epurează substanța din mediu. Un indicator care descrie lipsa acestor procese de epurare, deci un indicator de risc ecotoxicologic este persistența totală în mediu, definită ca și raportul dintre cantitatea totală a unei anumite substanțe în mediu și cantitatea eliberată continuu. Pentru cazul comun când ratele de degradare într-un model sunt toate de tipul ordinului întâi, persistența globală definită în acest fel este independentă de cantitatea eliberată.

Aranjarea spațio-temporală înlocuiește indicatorul „persistență” mult răspândit și se referă așa cum indică deja denumirea, atât la datele de degradare cât și la mobilitatea contaminanților. Motivul pentru care indicatorul este numit „aranjare spațiotemporală”, chiar dacă nu include calculul unei aranjări spațiale conform propunerii lui Scheringer [160], este acela că descrie prezența substanței eliberate în mediu ca spațiu și timp. Nici termenul simplu „persistență”, nici termenul mai exact de „persistență globală” nu transmit aspecte spațiale foarte importante ale comportamentului unei substanțe. Aceste aspecte spațiale sunt totuși încorporate direct în calculul unei persistențe generale prin definirea spațială a mediului model [156, 157].

### **BIOACUMULAREA, B**

Prin analogie cu cantitatea totală a unei substanțe în mediu în formă stabilă  $M_{\text{mediu}}$ , o cantitate totală de substanță eliberată tehnic prezentă în organismele vii  $M_{\text{bio}}$ , poate fi privită ca un indicator chiar mai sugestiv al riscului efectelor ecotoxicologice.

O măsură generală pentru bioacumulare care ar putea fi independentă de primii doi indicatori este raportul dintre cantitatea totală de substanță chimică prezentă în organisme și cantitatea totală de substanță chimică eliberată în mediu, relația 2.2:

$$B = M_{\text{bio}} / M_{\text{mediu}} \quad (2.2)$$

unde:

B = bioacumulare

$M_{\text{bio}}$  = cantitatea totală de substanță chimică prezentă în organisme

[g];

$M_{\text{mediu}}$  = cantitatea totală de substanță chimică eliberată în mediu

[g].

Bioacumularea exprimă tendința unei substanțe de a se acumula în plante și organisme vii. Hotărâtor pentru un efect asupra organismelor este expunerea internă (concentrația contaminantului în organism) în privința concentrației toxicologice critice. La evaluarea bioacumulării un rol important îl prezintă metabolizarea și eliminarea ulterioară a substanței, deoarece cu aceasta are loc o scădere a expunerii interne [156, 157].



### **ACȚIUNEA BIOLOGICĂ, A**

O metodă pentru determinarea riscului ecotoxicologic al eliberării unei substanțe chimice din tehnosferă în mediu ar fi o măsurare a efectelor pe care substanța, le are asupra organismelor și ecosistemelor din care fac parte.

Prin urmare, acțiunea biologică reprezintă un indicator foarte complex și descrie toate abaterile unui organism de la „starea normală”. Felul acțiunilor negative asupra organismelor precum și concentrația la care apar, vor arăta o mare varietate în cazul radionuclizilor. Aceasta depinde de suprafața de integrare cercetată a sistemelor vii, de tipul organismelor, de tipul punctului final al studiilor, dar și de durata de acțiune și de observație. La o evaluare este important să fie prelucrate cât mai multe date de toxicitate pentru organismele relevante [156, 157].

### **INCERTITUDINEA, I**

O evaluare a riscului poate fi doar una științifică, dacă nu sunt raportate doar faptele semnificative pentru evaluarea riscului, ci și cunoașterea despre relevanța acestor fapte.

În cazul profilelor de risc ecotoxicologic, aceasta înseamnă că incertitudinea evaluării fiecăruia din cei patru indicatori T, S, B și A este evaluată și combinată cu un al cincilea indicator, constituind astfel un profil complet.

În evaluarea fiecărui indicator, următoarele surse de incertitudine pot fi relevante pentru profilul de risc:

- Date puternic variabile;
- Gradul de veridicitate al datelor;
- Date concrete puține, care produc o incertitudine mare pentru substanța respectivă;
- Adecvare scăzută a datelor disponibile comparativ cu metoda de evaluare;
- Date contradictorii.

Dintre aceștia, doar variația datelor poate fi cuantificată prin calcule matematice. Chiar mai mult decât în cazul altor indicatori, evaluarea indicatorului „incertitudine” necesită un înțeles pentru importanța relativă a diferiților factori de evaluare care trebuie combinați în valoarea finală a indicatorului.

Acest indicator cuprinde o funcție importantă și arată că rezultatele evaluării nu sunt definitive, deoarece pe deoparte numai un număr limitat de date din literatură se pot lua în considerare, iar pe de altă parte aceste date sunt îngreunate de incertitudini. Plafonul datelor este dependent de nivelul cunoștințelor și în cursul timpului se pot obține noi date care nu sunt încă oglindite în această privință. Evaluarea incertitudinii rezultă solitar pentru cei patru indicatori descriși care dau o valoare unică și care este introdusă în diagrama de evaluare. Pentru o comunicare de risc măsurată acest procedeu este deosebit de important deoarece poziția slabă a evaluării rămâne mereu în atenție [156, 157].

## **2.2. DEȘEURI RADIOACTIVE**

Radioactivitatea există peste tot ca un fenomen natural iar scopul studiilor asupra mediului în relația cu dispunerile deșeurilor este de a aprecia dacă radionuclizii care se pot eventual elibera din depozitul de deșeuri vor perturba situația existentă și cauza pagube inacceptabile omului și mediului. Studii

radioecologice au fost conduse timp de mai mult de 30 de ani și au oferit multe informații asupra comportamentului radionuclizilor în natură [50].

Radioecologia și radioprotecția sunt domenii foarte active de cercetare. Astfel, informațiile asupra comportamentului radionuclizilor în natură vor continua să se acumuleze.

În relația cu dispunerea geologică, un punct de o importanță considerabilă este investigarea formelor fizico-chimice ale radionuclizilor care ar putea ajunge în mediu. Comportamentul ecologic al acestora este de fapt puternic dependent de forma lor fizico-chimică [62].

### 2.2.1. Tipuri și caracterizare

Categoriile de deșeuri sunt inevitabil arbitrare, într-o anumită măsură depind însă pe ce sunt bazate: unele sunt în strânsă legătură cu căile disponibile, iar altele sunt în funcție de considerațiile operaționale. În legătură cu deșeurile radioactive, clasificarea pe baza proprietăților fizice este esențială. Deșeurile radioactive pot fi clasificate funcție de sursă, formă (ex: solid, lichid sau gazos), nivele de radioactivitate, cantități ale radionuclizilor de viață lungă sau scurtă, tipuri de radiații emise, (radio)toxicitate, sau cerințe de depozitare finală. IAEA a propus sistemul de clasificare general prezentat în tabelul 2.1, [51].

Pe lângă sistemul de clasificare propus de IAEA, multe țări utilizează alte sisteme de clasificare care depind de cerințele particulare ale proceselor de management ale deșeurilor, ce urmează a fi implementate. În cele din urmă, clasificarea bazată pe cerințele pentru siguranța depozitării deșeurilor radioactive pare a fi cea mai utilizată și foarte larg aplicată [129]. Aceste criterii pot dezvolta câteva trăsături diferite, alături de nivelul de radioactivitate și conținutul de radionuclizi cum ar fi: căldura generată, stabilitatea chimică și fizică, conținutul chimic de substanțe toxice și inflamabile, precum și sursa deșeurii [113]. Uneori, criteriile de dispunere sunt în primul rând bazate pe cerințele de protecție radiologică din care sunt derivate criteriile pentru izolarea deșeurilor de biosferă.

Tabel 2.1 [51]

	<b>Categoria de deșeu</b>	<b>Aspecte importante</b>
I.	Nivel ridicat, viață lungă	Emisie beta/gama înaltă Emisie alfa semnificativă Radiotoxicitate ridicată Căldură mare de ieșire
II.	Nivel intermediar, viață lungă	Emisie beta/gama intermediară Emisie alfa semnificativă Radiotoxicitate intermediară Căldură de ieșire scăzută
III.	Nivel scăzut, viață lungă	Emisie beta/gama scăzută Emisie alfa semnificativă Radiotoxicitate scăzută/intermediară Căldură de ieșire ne semnificativă
IV.	Nivel intermediar, viață scurtă	Emisie beta/gama intermediară Emisie alfa ne semnificativă Radiotoxicitate intermediară Căldură de ieșire scăzută
V.	Nivel scăzut, viață scurtă	Emisie beta/gama scăzută Emisie alfa ne semnificativă Radiotoxicitate scăzută Căldură de ieșire ne semnificativă

Eficacitatea izolării se poate modifica cu timpul, dar orice eliberare radioactivă din sistemul de dispunere trebuie să rămână în limitele acceptate, impuse de lege [125].

Categoriile de deșeuri prezentate în tabelul 2.1 pot fi clasificate în cinci grupe principale [51]:

- 1.viață lungă, nivel ridicat;
- 2.viață lungă, nivel intermediar;
- 3.viață lungă, nivel scăzut;
- 4.viață scurtă, nivel intermediar;
- 5.viață scurtă, nivel scăzut.

În câteva țări, această diferențiere are consecințe funcționale importante, deoarece deșeurile din diferite categorii vor fi dispuse într-o manieră diferită chiar și în depozite diferite. Determinarea conținutului de radionuclizi al deșeurilor este foarte importantă pentru clasificarea deșeurilor, în acest scop fiind dezvoltate metode diverse [16].

### 2.2.2. Principiile managementului deșeurilor

Gestionarea deșeurilor radioactive se bazează pe o serie de obiective [15]:

1. Protecția sănătății populației;
2. Protecția mediului;
3. Protecția generațiilor viitoare;
4. Protecția dincolo de granițele naționale;
5. Povara asupra generațiilor viitoare;
6. Cadrul legislativ național și internațional;
7. Controlul generării deșeurilor radioactive;
8. Interdependențele referitoare la generarea și gospodărirea deșeurilor;
9. Securitatea instalațiilor.

Primele trei obiective de bază asigură siguranța dispunerii deșeurilor [98]:

- protecția omului și a mediului său de efectele radiațiilor ionizante provenite de la deșeurile radioactive;
- dispunerea deșeurilor pe o astfel de cale prin care transferul responsabilității generațiilor viitoare este minim.

În multe cazuri, dezvoltarea standardelor de siguranță națională pentru dispunerea deșeurilor se află într-un stadiu moderat de avansat, în particular pentru deșeurile de viață scurtă, de nivel scăzut și intermediar [146]. Unele țări au standarde disponibile care sunt explicit formulate, în timp ce altele utilizează obiective de protecție care pot fi realizate pe diferite căi. În ciuda diversității standardelor naționale, cele două obiective de siguranță de bază sunt prezente în oricare din ele. IAEA a identificat un set de standarde de siguranță, care sunt focalizate pe fazele de post-închidere ale depozitului de deșeu radioactiv. Nu există necesități particulare pentru un set de standarde separat pentru operațiile sau fazele pre-închidere pentru că această fază este esențial acoperită de standardele existente aplicate altor posibilități [115]. Documentele IAEA au fost dezvoltate pentru dispunerea deșeurilor cu nivel ridicat, iar principii și criteriile similare sunt aplicate la dispunerea altor tipuri de deșeu radioactiv.

Următoarele 4 obiective se referă la protecția generațiilor viitoare și excluderea efectelor transfrontaliere. În acest sens, povara transmisă generațiilor viitoare se va minimaliza prin siguranța dispunerii deșeurilor radioactive considerând toți factorii tehnici, sociali și economici cunoscuți la ora actuală [124]. Riscul

acceptabil pentru generațiile viitoare la dispunerea deșeurilor radioactive nu poate fi mai mare decât cel care este acceptat de generațiile prezente. Programul de protecție al populațiilor dincolo de granițele naționale va fi identic cu cel pentru populația aflată în zona de plasare a depozitului.

Ultimele principii exprimă ținta protecției radiologice a dispunerii deșeurilor radioactive. Astfel, predicția dozei anuale datorată eliberării din depozitele de deșeuri radioactive va fi mai mică decât limita maxim admisă definită de autoritatea națională. Orice doză de radiație care poate rezulta va fi mult mică decât doza maxim admisă [95].

Criteriile tehnice au fost stabilite pentru a garanta principiile de siguranță descrise mai sus. Aceste criterii tehnice sunt grupate în: deșeu, depozite și situri. Siguranța pe termen lung a dispunerii deșeurilor se bazează pe conceptul de multibarieră și va fi estimat pe baza performanțelor sistemului de dispunere ca un întreg [97].

### **Deșeuri**

1. Criteriul de acceptare al deșeurilor va fi stabilit pentru conținutul de radionuclizi compatibil cu proiectul depozitului.
2. Forma deșeurilor va fi solidă cu proprietăți chimice și fizice favorizând retenția radionuclizilor [100].

### **Depozite**

1. Sistemul de dispunere al deșeurilor va fi proiectat astfel încât să se realizeze izolarea completă a radionuclizilor.
2. Depozitul va fi proiectat, construit, operat și închis, astfel ca pentru toată perioada post-închidere funcționarea barielor naturale să fie păstrată [64].

### **Situri**

1. Depozitul va fi localizat să protejeze amplasarea deșeurilor de evenimentele și procesele externe din mediu, având proprietăți care restricționează deteriorarea barierei fizice și transportul radionuclizilor în mediu accesibil.
2. Depozitul va fi localizat în așa fel încât să evite apropierea de resursele naturale valoroase care nu sunt ușor disponibile pentru alte surse [90].

Standardele de protecție dezvoltate de către IAEA prezintă un cadru flexibil, autoritățile naționale le pot completa cu detalii specifice, cum ar fi valorile numerice pentru fiecare instalație în cauză sau limitele superioare de doză sau concentrație permisă în biosferă. Cu toate că IAEA a dezvoltat aceste standarde generice de siguranță, există nevoia dezvoltării unor standarde pentru diverse alte arii [89]. Sistemul de dispunere pentru deșeurile radioactive trebuie să prevadă izolarea acestora pentru mii sau milioane de ani. Evaluarea protecției trebuie să asigure performanțe pentru perioade lungi de timp. Astfel, de exemplu, unele țări preferă considerarea unui timp de închidere minim de 10000 de ani la calculul dozei [91]. Alte țări încearcă să formuleze standarde specifice perioadelor lungi de timp care să fie independente de factorii sociali și de mediu. În orice caz, variabilele utilizate pentru judecarea performanțelor trebuie să fie selectate pentru o perioadă de timp, astfel încât să se realizeze o evaluare corespunzătoare a deșeurilor depozitate. Este dificilă evaluarea riscului datorită neglijențelor umane viitoare în procesul de dispunere a deșeurilor. Sunt necesare o serie de modele și standarde cadru care trasează liniile de acțiune pentru predicția acțiunilor umane viitoare [93].

### 2.2.3. Modul dispunerii deșeurilor radioactive

Anticiparea cantităților mari de deșeuri radioactive produse de energia nucleară face necesară dezvoltarea noilor metode de management și în particular se bazează pe principiul dispunerii, concentrării și îngrădirii deșeurilor, pentru a garanta izolarea materialelor radioactive din biosferă [103]. Efluenții radioactivi de nivel foarte scăzut rezultați din tratarea deșeurilor în uzinele de reprocesare a combustibilului ars din reactori nucleari sunt astăzi deversați în râuri, oceane, și în atmosferă. Întârzierea dispersării și diluarea extremă a fost utilizată ca mecanism de siguranță primar pentru deversarea în mare a deșeurilor solide de nivel scăzut. Această practică a fost întreruptă în anul 1983 [102].

Concentrarea și închiderea deșeurilor radioactive este un concept curent considerat în dezvoltarea depozitelor pentru dispunerea lor. Deșeurile radioactive necesită închiderea pentru o scurtă sau lungă perioadă de timp, depinzând de caracteristicile radionuclizilor din ele. Deșeurile conținând radionuclizi cu timp de înjumătățire mic vor necesita închidere pentru scurt timp (ex. sute de ani), în timp ce deșeurile conținând nuclizi de viață lungă vor necesita închidere pentru zeci de mii de ani. După o foarte lungă perioadă de timp (de ordinul milioane de ani), dacă radioactivitatea remanentă din deșeuri este eliberată și dispersată în mediu, aceasta va fi, probabil, la același nivel cu fondul natural radioactiv al mediului [101].

Depozitele pentru deșeurile radioactive pot fi, în linii mari, împărțite în două grupe:

#### 1. Depozite dispuse la suprafață

Reziduurile sunt transportate (canalizare sau camioane) și stocate sub formă de pulpe (terci) (cu umiditate de 30%) pe măsură ce sunt produse. Ele au o fluiditate suficientă pentru a constitui pânza de apă cvasi-orizontală [44]. Fiecare stocaj individual, poate conține de la câteva sute de mii de tone la milioane de tone. Grosimea reziduurilor stocate poate fi de câțiva zeci de metri, iar suprafața de mai multe hectare. Reziduurile sunt în general, în contact direct cu terenul natural. Un strat de materiale drenante a fost pus, în unele cazuri, în locurile respective pe partea din afară a locurilor de scurgere înainte de începerea stocării [72].

#### 2. Depozite localizate la mare adâncime

##### • Depozite filoniene

Filoanele de alură subverticale sunt așezate în granit sau contacte metamorfice. Uraniul, principal sub formă de plechblendă și de produși de alterare, se însoțește de mici cantități de sulfură de fier, de galenă, de blendă și de calcopirite. Acest tip de minereu este și a fost exploatat în Bretagne, în Masivul Central (N-E și S-E). Grosimea filoanelor este variabilă, câțiva zeci de cm la mai mulți metri. Conținutul mediu este de ordinul câtorva kilograme la tonă, dar poate atinge zeci de kilograme la tonă pe unele treceri [99].

##### • Depozite sedimentare.

Se întâlnesc esențial în Hérault (COGEMA) și în S-E Masivului Central, mai ales în regiunea Sumra. În 1980, a fost anunțată descoperirea importantului zăcământ situat aproape de Coutras, în straturi argiloase. Ele provin din bazine detritice (care constau din fragmente de minerale sau roci provenite din dezagregarea, alterarea și acumularea altor roci preexistente, sau uneori din scheletele unor organisme) continentale sau din depozite foarte fine, argiloase sau argilo-gresioase (gresie) [120]. Zăcământul de la Lodeve se caracterizează în plus, prin prezența materiei organice și de carbonați (dolomit, calcit). Uraniul pechblendă sau sub formă redusă este asociat cu hidrocarburi și argilele. Se găsesc de asemenea, sulfuri, în particular pirită și molibden, a căror conținut pot să atingă

local 1% [121]. Zăcămintele sedimentare pot să se prezinte în straturi suborizontale de grosimi de la câțiva zeci de centimetri la câțiva zeci de metri, cu conținuturi de ordinul de câteva kilograme pe tonă.

Programele de depozitare au progresat la diferite etape în diferite state. Unele țări au stabilit rutine pentru dispunerea deșeurilor de nivel intermediar și scăzut, în timp ce în alte țări sunt dezvoltate în paralel aplicațiile tehnice și cercetările privind dispunerea deșeurilor radioactive, acestea fiind stocate în așteptarea construcțiilor depozitelor [162].

### 2.2.3.1. Deșeuri din producerea combustibilului nuclear - halde de steril

În general, locurile de stocare ale deșeurilor rezultate din producerea combustibilului nuclear au fost alese în apropierea uzinelor producătoare, datorită costului ridicat al transportului. Un interes deosebit a fost acordat lucrărilor de întărire laterală, pentru a evita eventualele rupturi care ar duce la scurgeri de material în mediul înconjurător și implicit la contaminare. Este evident că stocarea unor astfel de reziduuri nu se poate face pe terenuri unde există riscuri de alunecări [83].

Adesea, reziduurile de la extracția minereului uranifer au fost depozitate direct pe solul decapat de vegetație, ceea ce înseamnă că răspândirea este limitată doar de permeabilitatea materialului depozitat și de cea a solului adiacent [85]. Stocarea reziduurilor în galerii de mine subterane vechi sau în excavările rezultate din extracție de tip carieră, prezintă unele avantaje, dar există posibilitatea ca unele elemente radioactive să ajungă la pânza freatică.

Astfel s-a impus o cercetare amplă a transferului de radionuclizi către mediul înconjurător prin intermediul apei care se poate infiltra prin grosimea stratului sau poate traversa barierele geologice și/sau tehnologice.

Radioactivitatea reziduurilor provenite de la minele uranifere în timpul exploatării ridică probleme particulare de gestiune, acestea fiind subiectul acestei lucrări. Minereul extras este inițial sortat radiometric, la extracția uraniului fiind utilizat doar cel care are conținut de uraniu acceptabil din punct de vedere economic. În felul acesta primele depozite de deșeuri apar deja în zona minelor, sub formă de halde de steril (numită în unele surse din literatură rocă steril sau rocă deșeu) [76].

În cazul haldelor de rocă steril, din vecinătatea minei, pe termen scurt pericolul pentru sănătatea mediului și a omului pare a fi mic, deși studii efectuate în acest sens încep să ridice probleme. Deșeurile rezultate în urma activității de extracție a elementului dorit (uraniu) din minereu se comportă diferit. Unele elemente pot prezenta o mobilitate deosebit de mare raportată la valorile observate în cazul rocii steril [56]. Explicația se găsește în comportamentul unor izotopi din seria Uraniului (de exemplu radiul rămas în șlamurile rezultate în urma procesului de extracție a uraniului). Randamentele de extracție pentru leșiere depășesc rar 95-98%, ceea ce înseamnă că 2-5% din elementul util rămâne nedizolvat și se aruncă împreună cu șlamul. Toate elementele din seria uraniului reprezintă deșeu din punctul de vedere al producției de uraniu metal și este tratat ca atare. Stocurile mari de reziduuri de la instalațiile de extracție a uraniului creează deci probleme în plus față de cele existente la nivelul minelor deoarece în urma atacului acid sau bazic asupra minereurilor, anumiți izotopi ai uraniului și elemente radioactive din seria uraniului se vor găsi într-o formă chimică susceptibilă de a migra. Această disponibilitate asociată cu spălarea haldelor de către apele meteorice sau

Împrăștierii particulelor fine prin curenții de aer va crește probabilitatea dispersiei elementelor radioactive în biosferă [17]. Pentru a micșora cât mai mult posibil pericolul poluării mediului din apropierea zonelor de stocare s-au propus mai multe variante de stocare fiecare cu avantajele și dezavantajele ei.

Conceptul de gestiune uscată prevede stocarea deșeurilor sub formă de halde. Acesta presupune o acoperire care favorizează infiltrarea apelor meteorice. E adevărat că în cea mai mare parte a timpului, suprafața va fi uscată sau semiuscată datorită infiltrării. Dezavantajul constă în faptul că o acoperire uscată nu mai este eficace față de transportul difuzional al  $^{222}\text{Rn}$  (descendent al  $^{226}\text{Ra}$ , din familia U natural). Obiectivele limitării acestui flux de radon nu mai sunt atinse decât dacă acoperirea are o adâncime suficient de mare (de mai mulți metri) și e constituită din material cu conținut mic de U [4]. Varianta se practică la depozitarea minereului care datorită conținutului sărac în uraniu (nerentabil din punct de vedere economic pentru o extracție de uraniu), rămâne în apropierea minelor uranifere sub formă de halde.

O altă variantă ar fi menținerea acestor rezidii în bazine create, sau lacuri de profunzime, unde etanșeitatea legată de emanația de  $^{222}\text{Rn}$  este asigurată de masa mare de apă, câțiva metri adâncime, care constituie o barieră pentru  $^{222}\text{Rn}$ . Este adevărat, că această variantă poate mări cantitatea de radionuclid care se va găsi în apele subterane. Trebuie specificat faptul că și în țările dezvoltate nu a fost luată încă în considerare crearea de lucrări de asigurare prin barajuri sau diguri [14].

Reziduurile de extracție sunt de cele mai multe ori stocate direct pe solul decapat de vegetație. Soluțiile alese pentru stocare în diferite părți ale lumii variază atât din punct de vedere al costului amplasamentului cât și al nivelului de siguranță al zonei din vecinătate [4]. La ora actuală și în particular în Europa, marea majoritate a exploatărilor minelor de uraniu, nu ating pragul de competitivitate economică. Cei care exploatează aceste mine se confruntă cu obligația de a opri exploatarea și deci de a abandona instalațiile de stocare ale deșeurilor solide, în conformitate cu legislația [59].

### 2.2.3.2. Modalități de izolare de biosferă

Pentru a realiza izolarea deșeurilor radioactive, a fost dezvoltat un concept de îngădire cu o „barieră multiplă”. În acest concept, barierele sunt utilizate pentru întârzierea sau prevenirea migrării radionuclizilor în mediul înconjurător. Sistemul de bariere multiple ca un întreg garantează izolarea radionuclizilor deșeurilor din biosferă. Barierele construite sunt în general mai importante pentru primele sute de ani, în timp ce barierele geologice naturale au o semnificație ridicată pentru perioade lungi de câteva mii sau chiar zeci de mii de ani. Importanța relativă a fiecărei bariere ca funcție de timp depinde de tipul deșeurilor, de construcția depozitului și de caracteristicile sitului [42].

Existența barierele naturale care pot izola radionuclizii din mediu precum și stabilitatea pe termen lung a acestor bariere sunt principalele probleme ridicate pentru dispunerea geologică a deșeurilor radioactive. Caracterizarea potențialului dispunerii sitului este direcționată către stabilirea aspectelor nefavorabile potențiale și a celor favorabile mediului geologic în ceea ce privește legătura lor cu performanțele barierele naturale. Caracteristicile mediului geologic care necesită a fi luate în considerare în determinarea eficacității barierele naturale sunt următoarele [92]:

- izolarea deșeurilor din biosferă;
- izolarea fizică și stabilitatea proceselor de transport hidrogeologic;

➤ izolarea fizică și stabilitatea proceselor și condițiilor geochimice.

Biosfera nu este considerată aici a fi parte din sistemul de barieră naturale, cu toate că unele procese din biosferă contribuie la întârzierea sau diluarea radionuclizilor [109]. Transportul de către apele subterane este principalul mecanism pentru migrarea radionuclizilor în biosferă, și prin urmare, conceptele generale de dispunere se bazează pe existența mediului geologic în care fluxurile și vitezele apelor subterane din vecinătatea depozitelor sunt suficient de mici pentru a furniza o izolare adecvată. Aceasta poate fi realizată prin localizarea deșeurilor în medii geologice apropiate incluzând următoarele [68]:

- Roci cu un conținut foarte scăzut de apă și permeabilitate (ex. evaporări);
- Roci care nu sunt saturate cu apele subterane (ex. zona nesaturată);
- Roci cu potențial foarte scăzut al conținutului de apă mobilă și foarte mică permeabilitate (ex. rocile argiloase);
- Roci fracturate cu permeabilitate intrinsecă mică, în care transportul radionuclizilor ar putea fi controlat de rețeaua fracturilor (ex. roci cristaline în terenuri cu relief scăzut).

Toate aceste medii geologice pot fi găsite, în circumstanțe sigure atât lângă suprafață cât și la mare adâncime.

Amplasarea deșeurilor la suprafața terestră utilizează roca înconjurătoare ca barieră fizică pentru evenimentele și procesele care ar putea influența viteza de eliberare a radionuclizilor în mediu. Aceste procese și evenimente pot fi împărțite în 3 categorii [109]:

1. procesele geologice și tectonice;
2. evenimentele climaterice;
3. procesele induse de om.

Cu toate acestea, o separare strictă a acestor trei grupe nu este posibilă. De ex., schimbări mari în atmosferă, care în circumstanțe sigure ar putea fi induse de om, pot avea o influență semnificativă pentru viteza proceselor geologice, cum ar fi eroziunea [65]. În general, eficacitatea izolării și de asemenea, oportunitatea considerării regimurilor hidrologice și geochimice crește cu adâncimea. Uneori, adâncimea aleasă pentru un depozit trebuie să balanseze împotriva constrângerilor practice relativ la considerațiile geologice, siguranța operațională și cost. Selecția adâncimii se modifică cu categoria de deșeuri, precum și cu volumul de deșeu. Datele necesare pentru luarea unei decizii privind adâncimea unui depozit cu privire la aspectele geotehnice ale construcției sunt general valabile pentru multe tipuri de roci. Aceste aspecte pot fi obținute ca parte a studiilor care conduc la așezarea și construcția depozitului [77].

Potențialul pentru diferite procese și evenimente naturale, de asemenea, pot avea o influență majoră pentru alegerea adâncimii depozitului. La latitudini și altitudini relativ ridicate, unde reîntoarcerea condițiilor glaciare este probabilă în timpul perioadei de interes pentru un depozit de deșeuri, eroziunea glacială ar putea muta în mod excesiv straturi mari de roci și de asemenea s-ar putea extinde la adâncimi de câteva sute de metri dacă evenimentele glaciare ar fi suficient de mari [87]. Alte aspecte ale mediului geologic care sunt importante pentru a garanta izolarea eficientă sunt separarea spațială a depozitului din centrele vulcanice active sau lipsa majoră a zonelor pentru a minimiza potențialul pentru dislocare prin activități vulcanice. Efectul asupra izolării depozitului de o astfel de activitate tectonică este determinat prin realizarea evaluării sitului specific [45].



## 2.3. PROCESE DE DISPERSIE

Mecanismele de eliberare și translocare ale radionuclizilor din siturile de depozitare de la suprafață includ scurgerea și transportul lor pe calea apei, volatilizarea și transportul pe calea vântului a particulelor [55]. Viteza acestor mecanisme depinde de caracteristicile fizice și chimice ale radionuclizilor, natura amestecurilor de deșeuri din sit, trecerea lor peste granițele sitului de depozitare și de caracteristicile geologice ale suprafeței care înconjoară situl. Radionuclizii dintr-un sit de depozitare situat lângă suprafața apei ar putea trece direct în apă, în timp ce apare situația în care radionuclizii din siturile situate la o anumită distanță de suprafața apei să ajungă în apă prin transportul apelor subterane [63]. Factorii majori care contribuie la apariția unui radionuclid în mediul acvatic sunt solubilitatea acestuia în apă și căldura sa latentă în soluție, care este un determinant al energiei necesare pentru solubilitatea în apă [63]. Multe săruri anorganice se ionizează în sistemele acvatice și devin ioni dizolvați. Termodinamica energiei de solubilizare a amestecurilor de deșeuri în faza sol-apă găsite în siturile de depozitare, ar putea să rezulte din observarea valorilor solubilității, care sunt diferite de compușii puri din apa distilată. Mai mult, prezența solvenților organici din apă pot amplifica solubilitatea radionuclizilor, care la rândul lor ar putea crește potențialul de scurgere [79].

### 2.3.1. Procese geochimice

Procesele și condițiile geochimice din roca gazdă, servesc ca o barieră de furnizare în mediu care încetinește sau previne degradarea barierelor proiectate și limitează capacitatea de mobilizare și transportul radionuclizilor când ei sunt eliberați din depozit [132]. În general, cele mai favorabile condiții geochimice includ un pH ridicat, un tampon foarte bun pentru mineralele din rocă cu concentrații scăzute ale complexilor liganzi. Un sistem geochimic particular adecvat, este totuși dependent destul de mult atât de tipul de deșeu cât și de construcția depozitului. Acesta este de o importanță particulară importantă, când structurile proiectate se așteaptă a fi stabile pentru perioade de timp lungi sau au potențiale de interacție mari cu roca gazdă [86].

Natura geochimică de tamponare a pH-ului prin roci poate fi ușor caracterizată pentru o rocă gazdă particulară. Studiile recente au implicat interacția rocilor cu fluide cu pH ridicat care vor fi produse de beton (ciment), o componentă majoră a multor tipuri de depozite [178]. Alte studii au implicat oxidarea mineralelor sulfidice [57]. Observațiile sugerează că astfel de oxidări din timpul operațiilor de depozitare pot produce localizarea zonelor cu pH scăzut, care pot afecta structura proiectată, fiind necesară o atenție sporită. O întrebare care rămâne a fi rezolvată este dacă apele subterane naturale sunt în echilibru redox - un factor cheie pentru modelarea termodinamică chimică relativ la transportul radionuclizilor [54].

### 2.3.2. Dispersie acvatică

Mișcarea apelor subterane reprezintă o funcție a condițiilor hidrodinamice din formațiunile geologice, incluzând [49]:

- permeabilitatea;

- porozitatea;
- panta hidrolică,
- mărimea și caracteristicile sistemului hidrogeologic.

Migrarea radionuclizilor depinde de asemenea de [52]:

- advecție, care reprezintă mișcarea radionuclizilor la o viteză medie de curgere a apei subterane;
- difuzia, care reprezintă mișcarea radionuclizilor în faza lichidă, datorită difuziei moleculare;
- dispersia cinetică, datorită heterogenității din mediul poros al câmpului microscopic, rezultând într-un amestec de apă cu concentrații variabile;
- retenția și schimbul de ioni în fazele solide și lichide sau în faza corespunzătoare apei imobile;
- constanta de întârziere pentru fiecare radionuclid.

Aceste fenomene complexe implică natura rocilor și tipul radionuclizilor, concentrația ionică din faza lichidă, condițiile pH, chimia apei subterane, forma ionică a radionuclizilor și valențele acestora, reacțiile cinetice, etc. [69]. Mai mult, fenomenele sunt până la un punct reversibile, ducând la întârzierea migrării radionuclizilor. Întârzierea poate fi considerabilă în unele cazuri și echivalentă a limitării radioactivității [73].

Volumul de apă conținut într-o anumită formațiune geologică depinde de procentul de spații libere într-un anumit volum de rocă, element definit ca *porozitate*. Nu toată apa conținută în aceste spații e disponibilă. Procentul care poate fi drenat sub influența gravitației este productivitatea specifică [80]. În solul și roca aflate aproape de suprafață, spațiile libere sunt umplute parțial cu aer și parțial cu apă, ceea ce este definită ca *zonă nesaturată*, care se întinde uneori la zero metri (băltire la suprafață) uneori până la zeci de metri adâncime sau chiar mai mult. Sub zona nesaturată se află *zona saturată*, unde toate spațiile sunt pline de apă. În zona nesaturată, mișcările apei sunt de regulă pe verticală în jos, timpul de rezidență variind de la zero la câțiva zeci de ani. Apa de regulă curge prin straturile respective ale subsolului, în funcție de *permeabilitatea* acestora, care e dată de numărul și dimensiunile porilor din rocă și nivelul lor de interconectare [110]. Straturile de roci suficient de poroase pentru a stoca apa și suficient de permeabile pentru a permite curgerea de cantități de apă ce pot fi exploatate economic se numesc *acvifere*. Apa care se scurge prin ele iese uneori la suprafață pe cale naturală, în *izvoare*, devenind apă de suprafață, sau uneori trece în apele de suprafață sub oglinda acestora, ca *izvoare submerse* (în râuri, lacuri sau chiar în ocean). *Dispersia* se petrece în acvifere atât datorită difuziei moleculare cât și curgerii mecanice și are o mare importanță legată de răspândirea în acvifer a eventualilor poluanți [114].

În mod critic, pentru înțelegerea transportului prin intermediul apelor subterane trebuie înțeleasă natura cursului geohidrologic și comportamentul radionuclizilor în apele subterane. Datorită curgerii laminare, contaminanții migranți într-un acvifer poros nu sunt diluați de amestecul turbulent, dar fenomenul poate avea loc prin dispersarea hidrodinamică, ce este un proces lent al unei zone care se întinde pentru a ocupa un volum tridimensional în creștere, în timp ce se mișcă descendent în acvifer [130]. Dispersia poate varia considerabil datorită zonelor de la suprafață cu permeabilitate diferită. De aceea, prezicerea concentrațiilor unui contaminant în timp, la o anumită distanță de la sursă ar necesita o înțelegere detaliată a caracteristicilor tridimensionale ale acviferelor [131].

Forma și mărimea contaminanților din apele subterane depind de un număr de factori: structurile geologice subterane, porozitatea solului/permeabilitatea

aquiferului, tiparele curgerii apelor subterane, porozitate, pantă hidraulică, caracteristicile chimice și concentrațiile deșeurilor periculoase, variațiile de ploaie, vitezele scurgerilor. În unele tipuri de aquifere, penele contaminante se extind mult; unele au fost depistate pe câteva mile prin tratarea apei subterane de la bazele siturilor de depozitare [137].

### 2.3.2.1. Curgere în medii poroase și fracturate

#### 1. Curgere în medii geologice poroase

În rocile poroase conținând discontinuități structurale, curgerea apei sau difuzia componentelor în situațiile în care advecția fluxurilor este neglijabilă poate surveni uniformizarea prin tot volumul rocii. În situațiile în care viteza de curgere a apelor subterane este foarte scăzută sau unde difuzia este mecanismul de transfer care controlează viteza procesului, rocile prezintă avantajul de a oferi toată matricea lor pentru sorbție [159]. În plus, anumite tipuri din aceste roci posedă un avantaj major care nu este adeseori recunoscut, și anume că ele pot fi ușor caracterizate și modelate, reducând incertitudinea în dezvoltarea performanțelor. Alte tipuri de rocă incluse în această categorie ridică probleme mai mari, în modelarea proceselor de dispersie [161]. A fost dovedită extrem de dificil, măsurarea câmpului prin coeficienții ce guvernează dispersia proceselor care adeseori au loc în modelarea transportului radionuclizilor și care iau în calcul dispersia, cu toate că tehnicile bazate pe o apropiere statistică de dispersie sunt slab dezvoltate [148].

#### 2. Curgere în medii geologice fracturate

În multe roci, curgerea ocupă un rol predominant, rocile putând fi clasificate adeseori ca fracturi, dar pot include un domeniu larg de discontinuități geologice. Proprietățile hidrogeologice ale unor astfel de roci, când ele sunt prezente într-o arie cu relief mic, cu viteze și fluxuri de apă mică, sunt foarte importante, dar localizarea curgerii apelor subterane în cele mai conductive zone ridică însă multe probleme [1].

La o extremă, o rocă fracturată intens poate fi considerată un „mediu poros” și modelat ca atare. La o altă extremă, fracturile pot fi modelate individual, dacă ele sunt suficient de rare și distincte [78]. Cu toate acestea, în ambele cazuri, caracteristicile apropiate ale mediului geologic vor fi necesare pentru modelarea sistemului de curgere a apelor subterane. La acest nivel, uneori pot apărea probleme în modelarea transportului radionuclizilor când difuzia în porozitatea legată a matricii a fost luată în calcul. Difuzia matricii rocii este dificil de măsurat, și există unele indicații că poate varia cu distanța de la suprafața fracturii datorită condițiilor meteorologice care vor ridica probleme la modelare [11].

O altă complicație apare datorită transportului în „fracturi” care poate fi localizat în canale distincte. Caracterizarea unor astfel de canale, s-a dovedit a fi dificilă, dar se continuă dezvoltarea studiilor [75].

#### 3. Solul. Zona nesaturată

Multe din deșeurile dăunătoare din cadrul siturilor de depozitare vor fi adsorbite în particulele de pământ [70]. Adsorbția acestor componente este o caracteristică a solubilității scăzute în apă. Relația a fost utilizată în modelele matematice ale adsorbției potențiale a contaminanților în materia organică a solului și a particulelor de argilă [84].

Oamenii ar putea fi expuși deșeurilor periculoase din sol prin contact direct cu siturile de depozitare, prin inhalare sau contact cu particulele transportate din sit, prin eroziune sau prin expunerea la particule suspendate în apele de suprafață, care ajung aici prin alunecările de teren. În zone foarte urbanizate, unde populația este aproape de siturile de depozitare și unde apele subterane nu sunt folosite ca sursă de apă de băut, inhalarea particulelor din aer este o cale majoră de contact cu compușii deșeurilor [9].

Termenul „sol” se referă la stratul exterior fragmentat al suprafeței Pământului, expus intemperțiilor. Este format inițial prin dezintegrarea și descompunerea rocilor prin procese fizice și chimice și este influențat de activitatea și acumularea reziduurilor numeroaselor specii biologice [7]. Solul poate fi studiat din mai multe puncte de vedere, cel mai important este legat de fizica solului, care poate fi descrisă ca ramură a relației științei solului cu proprietățile fizice ale solului, precum și cu descrierea, măsurarea și controlul proceselor fizice care au loc în sol [8].

Pe de o parte, studiul fizicii solului țintește la caracterizarea solului și la stabilirea rolului lui în sistemul geofizic global al suprafeței Pământului, cu toate interdependențele lui și procesele ciclice (cum ar fi ciclul apei și schimbul de energie). Pe de altă parte, practica fizicii solului contribuie la furnizarea uneltelor pentru managementul corespunzător al solului. Solul este un sistem heterogen, polifazic, dispers și poros, în care aria interfacială per unitatea de volum poate fi foarte mare [43]. Natura dispersiei solului și activitatea interfacială ulterioară duc la fenomene cum ar fi: dispersia, agregarea, adsorbția, schimbul de ioni. În sol există trei faze ale naturii normale: faza solidă conținând particule solide, faza lichidă conținând sol - apă, care întotdeauna are substanțe dizolvate, deci care poate fi numită soluția solului, și faza gazoasă conținând sol - aer [82].

Solul este astfel un sistem complex. Matricea lui solidă conține particule care diferă în compoziția chimică și mineralogică cum ar fi: mărimea, orientarea și forma. Aranjamentul și organizarea acestor particule în sol, determină caracteristicile spațiilor porilor în care apa și aerul sunt transmise sau reținute. Apa și aerul pot de asemenea suferi modificări în compoziție, în timp și spațiu [24].

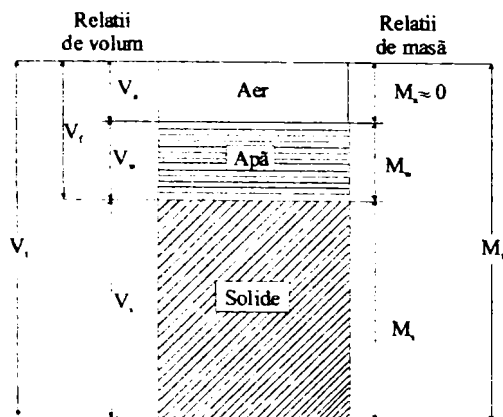


Fig.2.2. Diagrama schematică a solului ca sistem cu trei faze

În fig. 2.2 este reprezentată diagrama schematică a solului care poate fi utilizată la determinarea relațiilor ce caracterizează variațiile de masă și volum în cele trei faze ale solului [20].

Histograma completă reprezintă masa totală și volumul solului și este împărțită în trei secțiuni care sunt în general cantitativ neegale. Secțiunea de jos

reprezintă faza solidă, cea din mijloc faza lichidă, iar în vârful secțiunii se află faza gazosă.

Masele acestor componenți sunt marcate pe partea dreaptă.: masa aerului  $M_a$ , care este neglijabilă și uzual considerată a fi zero. Masa apei  $M_w$ , masa solidului  $M_s$ , și masa totală  $M_t$ . Aceste mase sunt adeseori substituite cu greutatea. Volumul acestor componenți sunt indicate pe partea stângă a diagramei: volumul aerului  $V_a$ , volumul apei  $V_w$ , volumul porilor  $V_f$ , volumul solidelor  $V_s$  și volumul total  $V_t$  al solului. La baza diagramei sunt definiți termenii care sunt general utilizați la exprimarea interrelațiilor cantitative ale celor trei constituenți primari ai solului [20]:

1. densitatea solidului;
2. densitatea naturală;
3. densitatea totală;
4. densitatea specifică;
5. porozitatea;
6. coeficientul de porozitate;
7. umiditatea solului.

Particulele primare din sol pot diferi în mare măsură prin mărime. Unele sunt destul de mari pentru a fi observate ușor, cu ochiul liber, în timp ce altele sunt prea mici pentru a se manifesta proprietățile coloidale [81]. Termenul „textura solului” este o expresie predominantă a mărimii, sau domeniului mărimii particulei și au amândouă conotații calitative și cantitative. Calitativ, se referă la „câmpul” materialului solului indiferent dacă e nisipos, grunjos, fin sau neted. Cantitativ, textura solului se referă la proporțiile relative ale diverselor mărimi ale particulelor în solul dat. Metoda tradițională caracterizând mărimea particulelor în soluri este împărțirea acestor particule în trei domenii de mărimi cunoscute ca fracțiuni texturale sau separate: nisip, măr și argilă. Încă nu au fost universal acceptate definițiile acestor trei fracțiuni. Solurile cu proporții diferite de nisip, măr sau argilă au formă diferită [47].

### 2.3.2.2. Curgere în ape de suprafață

Unele situri de depozitare sunt localizate destul de aproape de apă, astfel încât deșeurile periculoase pot trece direct în apă prin alunecări de teren. Figura 2.2 ilustrează faptul că în majoritatea acviferelor, apele subterane intră în cele din urmă în apele de suprafață, fiind posibil ca acestea să aducă deșeuri periculoase de la situri care se află la o anumită distanță [40].

Amestecarea și dispersarea contaminanților în apele de suprafață și transportul acestora pe o distanță lungă pe calea râurilor permit distribuția deșeurilor pe distanțe mai mari, în comparație cu distribuția acestora în bazinele din subteran. Cum multe ape de suprafață sunt folosite ca sursă de apă potabilă, această distribuție mai mare a contaminării apei de suprafață ar putea conduce la faptul că populația din zonă ar putea fi expusă contaminării [99].

Contaminanții prezenți în apele de suprafață pot fi detectați mai ușor decât în apele subterane deoarece gradul de amestecare și de dispersie din apele de suprafață ajută la o distribuție mai uniformă și acest lucru face detectarea mai ușoară, folosind tehnicile analitice senzitive curente [112].

Migrarea radionuclizilor în apele de suprafață are loc în două forme de bază: migrarea sub formă de fază solidă și particule solide în suspensie. Cele două forme sunt strâns legate și conectate în același timp de sedimentul de fund prin sedimentare și resuspensie. Raportul celor două forme de migrare în cursuri de apă

este determinat de procesele de adsorbție ale nuclidului dizolvat pe particulele solide în suspensie și desorbția și dizolvarea lor. Cinetica și alte caracteristici cantitative ale acestora nu sunt suficient de elucidate în prezent, interpretarea rezultatelor experimentale disponibile fiind dificilă având în vedere combinarea diverselor fenomene ce concură în aceste procese [13].

### 2.3.3. Procese fizice în timpul migrării

#### 2.3.3.1. Adsorbție

Apele subterane pot avea componente care interacționează chimic cu speciile radioactive considerate, de aceea ele formează noi specii cu diferite caracteristici de adsorbție. Aceste procese pot fi rapide, ca cele mai multe reacții cu formări complexe, sau lente precum reacțiile redox complicate, care apar la elementele transuranice [10, 105].

Considerând un proces de adsorbție al unui ion într-un mediu poros, izotrop, omogen, ideal, transportul unui solut care nu interacționează cu faza solidă este descris de ecuația 2.3:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon C_w) = -\vec{\nabla} \varepsilon(C_w \vec{V} - D \vec{\nabla} C_w) \quad (2.3)$$

unde:

$C_w$  = concentrația solutului în faza apoasă ( $\text{mol m}^{-3}$ );

$D$  = constanta de difuziune ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ );

$\vec{V}$  = viteza apei în câmp ( $\text{m s}^{-1}$ );

$\vec{\nabla}$  = operator vector diferențial;

$\varepsilon$  = porozitatea efectivă.

Unii dintre soluți, reacționează cu faza solidă, astfel că se va tinde spre o descreștere a vitezei de transport a solutului. Procesele care contribuie la întârzierea transportului unui solut sunt: difuzie, adsorbție fizică, schimb ionic, mineralizație și precipitare. Aceste procese sunt reprezentate schematic în fig. 2.3.

Dintre aceste procese, numai adsorbția este necesară pentru a fi luată în calcul și introdusă în ecuația de transport. În această situație, ecuația generală care descrie transportul unui solut devine:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon C_w) = -\vec{\nabla} \varepsilon(C_w \vec{V} - D \vec{\nabla} C_w) - K_1 \varepsilon C_w + K_2 \phi C_R \quad (2.4)$$

unde:

$C_R$  = concentrația substanței sorbite în faza solidă ( $\text{mol kg}^{-1}$ );

$C_w$  = concentrația solutului în faza apoasă ( $\text{mol m}^{-3}$ );

$\varepsilon$  = porozitatea efectivă;

$\vec{\nabla}$  = operator vector diferențial;

$\vec{V}$  = viteza apei în câmp ( $\text{m s}^{-1}$ );

$D$  = dispersia hidrodinamică în câmpul tensorial ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ );

$K_1 =$  viteza constantă pentru sorbție ( $s^{-1}$ );  
 $K_2 =$  viteza constantă pentru desorbție ( $s^{-1}$ );  
 $\phi =$  densitatea masei în vrac ( $kg\ m^{-3}$ );  
 $t =$  timp (s);

(presupunând prima lege a cineticii și ignorând constantele de adsorbție și desorbție).

Pentru echilibrare rapidă, ecuația devine:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon C_w + \phi C_R) = -\vec{\nabla} \varepsilon (C_w \vec{V} + D \vec{\nabla} C_w) \quad (2.5)$$

În relațiile 2.4 și 2.5,  $C_R$  este adeseori considerat a fi o funcție simplă a lui  $C_w$ , exprimat de relația 2.6:

$$C_R = K_d C_w \quad (2.6)$$

unde:

$K_d =$  coeficientul de distribuție ( $m^{-3}\ kg^{-1}$ );

În timp ce pentru sistemele simple (ex. rășinile de schimb ionic),  $K_d$  poate avea o bază termodinamică, valoarea utilizată în modelele de transport a contaminanților este în general, determinată empiric, considerând adsorbția reversibilă, independentă de concentrație și cinetica rapidă. Un avantaj particular al acestui coeficient de distribuție este că el permite definirea constantei de întârziere  $R$ .

În cazul advecției uni-dimensionale,

$$V_N = V_w / R \quad (2.7)$$

unde:

$V_N =$  viteza medie a solutului ( $m\ s^{-1}$ );

$V_w =$  viteza medie a apei ( $m\ s^{-1}$ );

$R =$  constanta de întârziere.

În cazul difuziei, se definește un coeficient de difuzie aparent:

$$D_a = D_p / R \quad (2.8)$$

unde:

$D_a =$  coeficientul de difuzie aparent ( $m^2\ s^{-1}$ );

$D_p =$  coeficientul de difuzie teoretică (al unei specii echivalente care nu se adsorbe) ( $m^2\ s^{-1}$ );

$R =$  constanta de întârziere;

și

$$R = 1 + (\phi K_d / \varepsilon) \quad (2.9)$$

unde:

$K_d =$  constanta de distribuție ( $m^{-3}\ kg^{-1}$ );

$R =$  constanta de întârziere;

$\phi =$  densitatea masei solide ( $kg\ m^{-3}$ ),

$\varepsilon =$  porozitatea efectivă ( $\mu m$ ).

Dacă adsorbția nu poate fi reprezentată printr-un  $K_d$  definit mai sus, sau dacă au loc alte procese de întârziere,  $R$  și  $D_a$  nu pot fi introduse ca și constante în ecuațiile de transport.

În aceste cazuri, se exprimă relația de adsorbție ca funcție de concentrația descrisă de izoterma lui Freundlich [117, 127, 123, 136]:

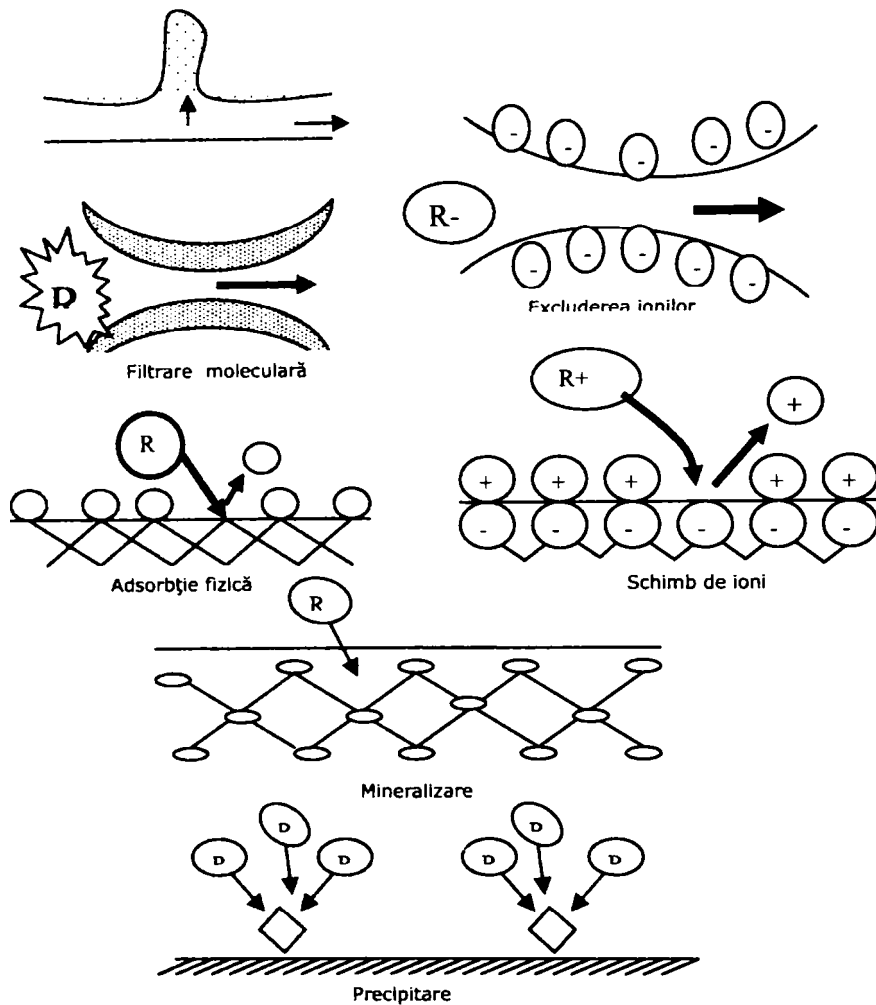


Fig.2.3. Reprezentarea schematică a unor procese de întârziere

$$C_R = \alpha C_w^\beta \quad (2.10)$$

unde:

$C_R$  = concentrația substanței sorbite în faza solidă ( $\text{mol kg}^{-1}$ );

$C_w$  = concentrația solutului în faza apoasă ( $\text{mol m}^{-3}$ );

$\alpha$  și  $\beta$  = constante empirice.

Aceste izoterme, pot fi, în principal incluse în ecuația de transport, rezolvarea acesteia conducând la o rezolvare mai dificilă a ecuațiilor liniare.

Pentru caracterizarea proceselor studiate în laborator se utilizează constanta de echilibru  $K$ , care definește relația de echilibru termodinamic între concentrațiile unei substanțe între două compartimente dată de relația:

$$K = \frac{[A]_a}{[A]_b} \quad (2.11)$$



unde:

$[A]_a$  = concentrația substanței A în compartimentul *a* (mol kg<sup>-1</sup>);

$[A]_b$  = concentrația substanței A în compartimentul *b* (uzual mediu apos) (mol m<sup>-3</sup>);

$K$  = constanta de echilibru [m<sup>-3</sup> kg<sup>-1</sup>].

Constanta de echilibru ( $K$ ) se poate modifica funcție de caracteristicile mediului: temperatură, pH, oxigenul dizolvat și proprietățile componentilor din compartimentele individuale.

Imediat ajuns pe suprafața apei, un radionuclid se împarte în forme dizolvate și forme sorbite. Relația între concentrația ionului adsorbit pe particulă și ionul din apă se poate exprima până la atingerea echilibrului prin coeficientul de distribuție care la echilibru devine constanta de echilibru.

Coeficientul de distribuție este definit ca:

$$K_d = \frac{[A]_{solid}}{[A]_{H_2O}} \quad (2.12)$$

unde:

$K_d$  = coeficientul de distribuție (g solid/g H<sub>2</sub>O);

$[A]_{solid}$  = concentrația A sorbită (μg A/g solid);

$[A]_{H_2O}$  = concentrația A în soluție (μg A/g H<sub>2</sub>O).

Această expresie este un caz particular al izotermei de adsorbție a lui Freundlich:

$$K_d = \frac{[A]_{solid}}{[A]^{1/n}_{H_2O}} \quad (2.13)$$

când  $n=1$ .

Estimarea experimentală a valorilor  $K_d$  se realizează cu relația:

$$K_d = \frac{(A_i - A_f)_{lichid} V}{A_{solid} P} \quad (2.14)$$

unde:

$A_i$  = activitatea inițială în soluția de contact (Bq/l);

$A_f$  = activitatea finală în soluția de contact (Bq/l);

$A_{f, solid}$  = activitatea finală în solid (Bq/g);

$V$  = volumul soluției de contact (ml);

$P$  = masa de material geologic (g);

$K_d$  = coeficientul de distribuție.

Prin aplicarea teoriei erorilor, relația 2.14, a fost dedusă formula pentru deviația standard a valorilor  $K_d$  ca rezultat pentru propagarea erorilor introduse. Aceste deviații au fost utilizate la evaluarea repetabilității rezultatelor.

Expresia pentru estimarea factorului de desorbție este:

$$F_{des} = \frac{A_{f, f. l. des}}{A_{i, f. s.}} \times 100 \quad (2.15)$$

unde:

$F_{des}$  = factor de desorbție (l/g);

$A_{r,f.l.des.}$  = activitatea finală a fazei lichide după desorbție (Bq/l);

$A_{i,f.s.}$  = activitatea fazei solide la începutul experienței de desorbție (Bq/g).

Coeficientul de distribuție este un coeficient de partiționare care presupune o relație liniară între concentrația unui solut în solid și în fază lichidă, incluzând un număr complex de reacții sau procese geochimice sau biochimice denumit adsorbție. Datorită numărului mare de variabile care afectează determinarea adsorbției nuclizilor în materialele geologice, este imposibil controlul tuturor într-o singură experiență. Din aceste motive,  $K_d$  apare ca un coeficient uzual măsurat în condiții similare cu mediul de studiu, modificându-se succesiv în condiții similare.

Utilizarea coeficientului de distribuție a fost considerată cea mai bună aproximare pentru estimarea gradului de adsorbție al radionuclizilor în material geologic, luându-se în calcul numărul cel mai mare al limitărilor, asociat cu caracterul parametrului empiric al unui sistem natural.

Există trei puncte particulare care trebuiesc subliniate:

- Transportul fazei solide este în general considerat neglijabil; are loc numai reacția solutului cu suprafețele care sunt în contact cu porii de apă plini.
- Precipitarea (sau coprecipitarea /mineralizarea) nu poate fi inclusă cu adsorbția în  $K_d$  sau într-o izotermă de adsorbție; în acest caz nu există o legătură directă între fazele solide sau concentrația precipitatului și concentrația soluției.
- Numărul de poziții pentru adsorbția pe o fază solidă este limitat, și după ce au fost umplute nu există o relație între concentrațiile soluției și ale fazei solide.

Excluzând primele două puncte, se poate defini adsorbția ca un proces de distribuție a speciei între o fază solidă și una apoasă într-o astfel de manieră încât echilibrul concentrației fazei solide este direct raportat la faza soluției. Atât precipitarea cât și saturarea necesită o tratare mult mai complexă în modelul de transport, fiind importantă considerarea lor separat. Conceptul  $K_d$  ar trebui utilizat cu succes în studiile transportului solutului prin acvifer, uzual într-o manieră empirică, el fiind fundamental aplicabil doar la un sistem format din două faze.

O metodă alternativă de derivare a valorilor  $K_d$  in-situ derivă din profilele concentrației. Principiul este acela că redistribuirea unei anomalii geochimice bine definite poate fi interpretată în termenii unui factor întârziator, dacă viteza de transport a apei este cunoscută.

În cel mai simplu caz, nu există sau există foarte puțin o modalitate de transport, iar redistribuirea are loc în mod predominant prin difuziune [141]. La nivel calitativ, asemenea studii pot ușor determina dacă modalitățile de transport se potrivesc cu cele prezise de studiile de laborator, și astfel, într-un fel, validează modelele de transport și bazele de date asociate. Procesul invers de potrivire a traseului la profilurile de difuzie observate este mult mai puțin sigur și astfel, limitat de prezumțiile făcute [158].

Asemenea modele presupun în general, un tip de reprezentare al adsorbției de tip  $K_d$  și, deși ar putea fi găsită o valoare ce poate fi adecvat reprezentată de profilul observat, nu există nici o dovadă că este aplicabilă în afara unui sistem studiat precis.

### 2.3.3.2. Interacțiunea cu argilele

Toate mediile geologice prin care apa se infiltrează prezintă diferite grade ale capacității retenției de ioni. Câteva tipuri de interacțiuni pot apărea: schimbul de ioni, adsorbție de suprafață, precipitări, reacții redox. Mulți radionuclizi ce pot fi eliberați din depozit, vor traversa drumul geologic cu o viteză mult mai mică decât apa, eventual se pot opri înainte de a ajunge în atmosferă [60].

Studiul adsorbției radionuclizilor pe mediul geologic, cum ar fi argilele este prin urmare, parte importantă în evaluarea protecției eliminării deșeurilor radioactive. Pe deasupra, înțelegerea factorilor care influențează caracteristicile adsorbției radionuclizilor este esențială când ne referim la o valoare derivată empiric din afara domeniului parametrilor experimentali [107].

Multe soluri conțin o fracțiune de argilă, de ex, montmorilonit, illit sau kaolinit. Astfel de material argilos are o capacitate de schimb ionic și această proprietate este foarte importantă pentru orice ioni radioactivi care sunt primiți în soluție de apele subterane. De aceea este important de făcut un studiu geologic și hidrologic. Examinarea chimică și fizică a solului din vecinătatea locurilor de amplasare a deșeurilor este importantă [104]. Fracțiunea care determină comportamentul fizic al celui mai decisiv sol este argila coloidală, deoarece prezintă manifestări în aria suprafeței specifice și de aceea este mai activă în procese fizico-chimice. Particulele argilei adsorb apa. Cele mai importante dintre acestea sunt schimbul negativ și formarea unui strat dublu electrostatic cu cationi de schimb [125]. O particulă de argilă hidratată formează un micel coloidal, în care excesul sarcinilor negative al particulei este neutralizat de un roi spațial separat de cationi. Amândouă, suprafața particulei și cationii neutralizați formează un strat dublu electrostatic. Roiul de cationi este alcătuit dintr-un strat mai mult sau mai puțin fixat în proximitate pe suprafața particulelor (cunoscut ca strat Stern), și parțial o distribuție a difuziei răspândite la o distanță depărtare de suprafața particulei. Această distribuție este ilustrată schematic în fig.2.4 [128].

Cele mai răspândite minerale de argilă sunt straturile aluminosilicaticice. Cristalele lor sunt compuse din două unități structurale de bază: un tetraedru de atomi de oxigen din jurul cationului central, uzual  $\text{Si}^{4+}$  și un octaedru de atomi de oxigen sau grupări de hidroxil din jurul cationului mare, uzual  $\text{Al}^{3+}$  sau  $\text{Mg}^{2+}$ .

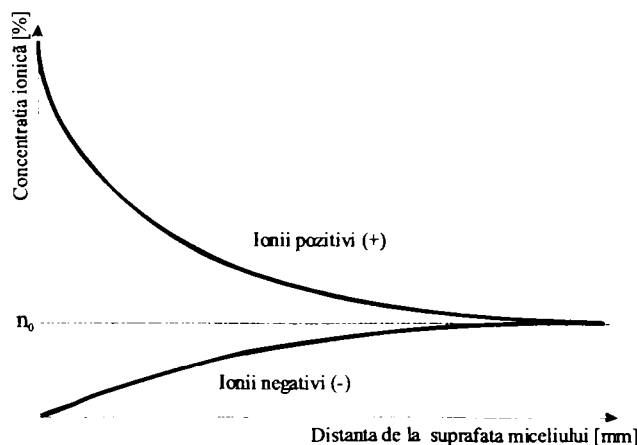


Fig.2.4. Distribuția difuziei răspândite la o anumită distanță de suprafața particulei

Toate mineralele argiloase au o structură stratificată. Rocile de construcție bazice sunt prezente într-o mare varietate de aranjamente cristalografice și apar în natură ca structuri pure sau amestecuri mineralogice.

În principal, se formează 6 grupe de minerale argiloase. În general, un atom cu valență mai mică înlocuiește un atom cu valență mai mare. Datorită acestei substituții se crează un exces de încărcare negativă în structura ce trebuie să fie neutralizată.

*Kaolinitul* în principal, nu are încărcare de suprafață; cu cât este mai mică particula, cu atât mai mare este numărul siturilor neechilibrate, care induc o capacitate relativ mică de schimburi de ioni, de la 3 la 15 mEq/100g.

Argilele mici numite *illite* au două straturi și au propria suprafață încărcată cu ioni neutralizați  $K^+$ . Mineralele binecunoscute din această grupă sunt diferite de illitele generale, glauconitele și muscovitele. Capacitatea de schimb a ionilor lor este de la 10 la 40 mEq/g și conțin doar 4,7% apă și sunt neutralizate de Na, K și Ca.

Al treilea grup important este reprezentat de *smectite*, care au caracteristici particulare precum capacități mari de schimburi de ioni (70-120 mEq/g) și prezența unui strat dublu de apă semicristalină. Smectitele conțin aproximativ 22% apă după greutate, sau 44% apă după volum [103]. Este foarte importantă specificarea că smectitele suferă transformări sub influența presiunii și căldurii. În timpul acestui proces apa este evacuată și apar contracții ale straturilor, fapt care duce la formarea straturilor mixte (ex. vermiculite-illite) sau la illite pure, dacă temperatura este destul de mare.

Al patrulea grup de minerale argiloase este grupul *vermiculitelor*, care constau în straturi mici (15 inchi grosime) separate de un strat dublu de molecule de apă. Mineralele au o capacitate mare de schimb de ioni (de la 100 la 150 mEq/100g) și adsorb moleculele organice [87].

### 2.3.3.3. Interacțiunea apă –sediment

Sedimentele reprezintă interfața solurilor sau a altor caracteristici geologice și suprafețe de ape. Sedimentele sunt compuse din: materiale native care opresc inundarea cu apă, precum nisipul, solul glacial sau argila; apa, atât de la suprafață cât și din subteran; material, atât organic cât și mineral, contopit în masa de apă; și particule generate în masa de apă, precum materiale fecale sau organisme. Amestecarea complexă de materiale este susceptibilă de contaminare în râuri, lacuri, estuare și în oceanele deschise [12].

Această caracteristică exclude substratul celor mai multe tipuri de sol umed sau ape curgătoare intermitente. Motivul pentru restricționarea definiției sedimentelor este acela că metodele folosite în evaluarea sedimentelor transferului de contaminanți dintre mediul înconjurător și expunerea la receptorii ecologici sunt diferite de metodele folosite pentru evaluarea contaminanților din solurile saturate. De obicei, o combinație selectivă a metodelor pentru a evalua solurile, precum modelarea căii ecologice, este necesară pentru aprecierea corectă a contaminării din solurile umede și din alte habitaturi semiacvatice [42].

Exceptând materialul nativ, oricare din componentele sedimentare amintite anterior, reprezintă un mecanism potențial pentru transportul contaminanților dintr-un sit de deșeuri de risc sau dintr-un sediment [54]. Probabil că cea mai comună sursă a contaminării sedimentului asociată cu deșeurile de risc este difuzia particulelor erodate din situri în masele de apă. Calitatea sedimentului și potențiala nevoie de remediere sunt problemele multor situri cu deșeuri de risc. De fapt,

pentru mulți contaminanți care sunt relativ insolubili și pentru aceia asociați cu particulele, sedimentele reprezintă ultima combinație. Când acești compuși sunt persistenți din punctul de vedere al mediului, ei pot crește în concentrație și din această cauză reprezintă o amenințare serioasă și crescândă asupra mediului înconjurător [49]. Sedimentarea particulelor în suspensie și resuspensia sedimentului de fund reprezintă procesele cele mai importante care afectează migrarea elementelor radioactive în cursuri de apă de suprafață. Ambele procese depind de viteza și turbulența cursului de apă, importanța lor relativă în migrare depinde de concentrația în elemente radioactive a sedimentului de fund [88].

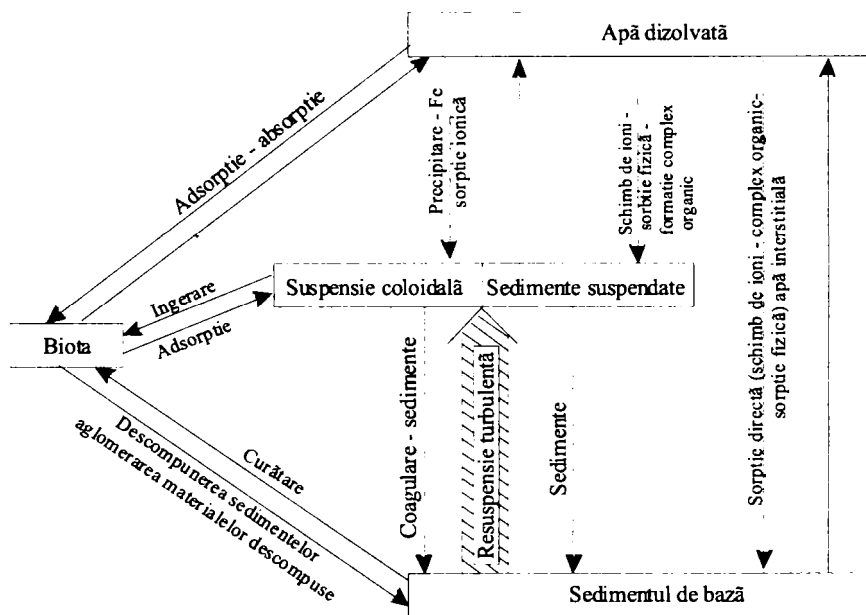


Fig.2.5. Componentele de bază ale ecosistemului acvatic

Importanța sedimentării în procesul de migrare este demonstrată de o serie de rezultate experimentale. Din păcate, o abordare generală cu privire la dispersia poluanților care ajung în apă nu este momentan posibilă. Amestecul fizic este strict dependent de adâncimea apei, tipul fundului acestuia, configurația malului, vânt, temperatură, precum și de adâncimea la care ajunge poluantul, dar și de alți factori. Fiecare apă curgătoare, râu, iaz, lac, mare sau ocean are propria caracteristică de amestec, care variază de la loc la loc și de la o anumită perioadă de timp la alta. Hidrologii au dezvoltat ecuații utile ale difuziei, care au o mare importanță în diferite situații specifice, pentru care de fapt au fost create, însă aceste ecuații de obicei se bazează pe o combinație între calcule teoretice, modul de măsurare, observațiile asupra terenului, care sunt aplicabile doar la o locație dată [86].

În mediul acvatic problema amestecului este în continuare complicată datorită faptului că, pe lângă înțelegerea defectuoasă a proceselor de difuziune, soarta poluantului este dependentă și de alte procese fizice și biologice. În figura 2.5 [75] este prezentat schematic, ecosistemul acvatic și componentele sale de bază.

Dacă un poluant este solid, acesta se poate așeza pe fundul apei, poate fi filtrat de anumite organisme sau se poate atașa suprafețelor plantelor. Poluanții din soluții pot absorbi solidele organice și anorganice sau pot fi asimilați de plante sau animale [96]. Organismele moarte sau secrețiile se așează pe fundul apei și devin parte a substratului organic care suportă comunitatea organismelor.

Sedimentele pot, de asemenea servi ca sursă a poluării atunci când concentrația unui contaminant din apă devine redusă. Există mecanisme de transport al radioelementelor din mediul acvatic la cel terestru atunci când omul consumă organisme marine sau când păsările iau peștii din mare și îi depozitează pe uscat [111].

#### 2.3.4. Radionuclizi implicați în deșuri

Caracteristicile chimice și fizice ale fiecărui element radioactiv determină gradul mișcării lui în interiorul sitului. Transformarea acestora prin reacții de degradare chimică sunt determinate în mare parte de caracteristicile radionuclizilor și, de asemenea, de factorii fizici, chimici și biologici din mediul înconjurător (apele subterane, apa de la suprafață, aer, sol) [18].

În fig.2.6 [55] este prezentată schema generalizată a transportului radionuclizilor eliberați din siturile de depozitare. Substanțele care sunt eliberate din aceste situri ar putea să se miște prin diferite medii, astfel că oamenii sunt potențial expuși la o varietate de tipuri de expunere.

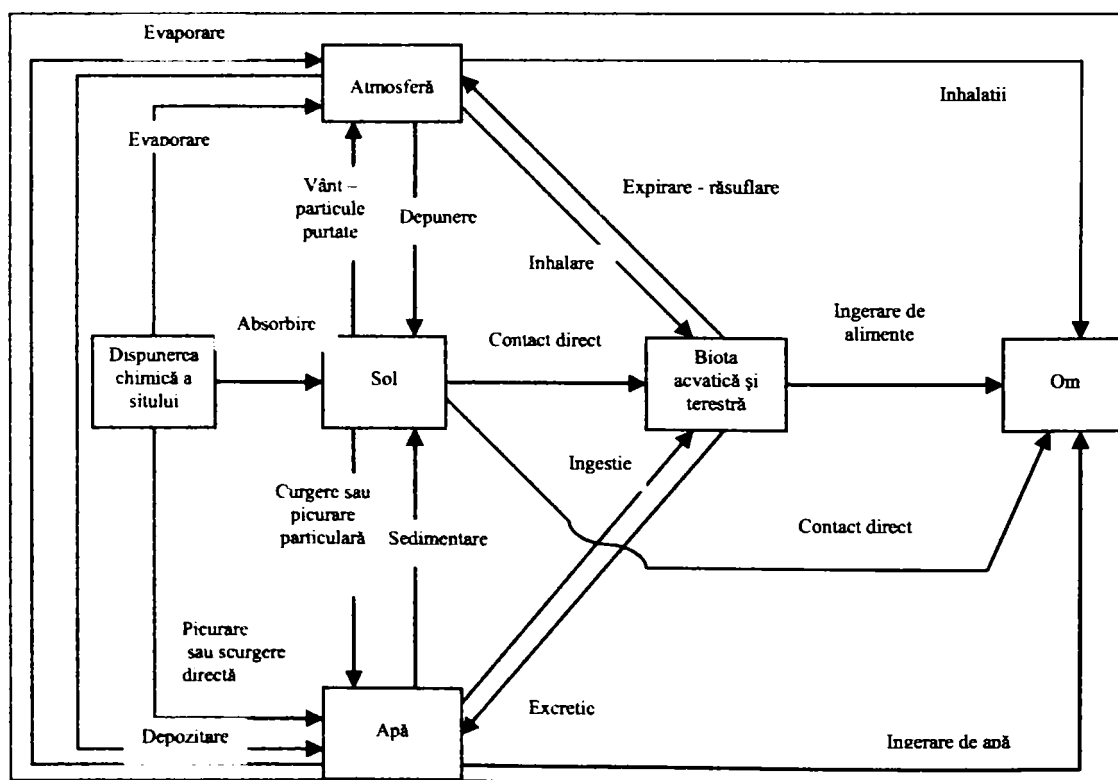


Fig.2.6. Schema generalizată a transportului radionuclizilor eliberați din siturile de depozitare

**Radiotoxicitatea unui nuclid reprezintă capacitatea sa de a provoca efecte biologice dăunătoare, ca urmare a emisiai de radiații nucleare, când radionuclidul respectiv este încorporat în organismul omenesc. Ținând cont de Normele Republicane de Radioprotecție există 4 categorii de radionuclizi în funcție de radiotoxicitatea lor relativă [166]:**

- **grupa 1: radiotoxicitate foarte mare:**  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{230}\text{U}$ ,  $^{232}\text{U}$ ,  $^{233}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$
- **grupa 2: radiotoxicitate mare:**  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{236}\text{U}$ ;
- **grupa 3: radiotoxicitate medie:**  $^{14}\text{C}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ;
- **grupa 4: radiotoxicitate mică:**  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $\text{U}_{\text{nat}}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $\text{Th}_{\text{nat}}$ .

Doi dintre radionuclizi sunt luați în considerare pentru evoluția migrării lor în mediu înconjurător. Aceștea sunt:  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$ .  $^{226}\text{Ra}$  se situează în grupa 1, cea care necesită studiul cel mai important, iar  $\text{U}_{\text{nat}}$  în grupa 4, care nici ea nu este de neglijat. În aprecierea toxicității unui radionuclid, pe lângă radiotoxicitatea sa, se vor lua în considerare și prevederile normelor în vigoare referitoare la toxicitatea chimică.

CCE definește astfel radiotoxicitatea: „Toxicitatea datorată radiațiilor ionizante emise de un radionuclid încorporat și de către produșii săi de filiație; radiotoxicitatea nu este legată numai de caracteristicile radioactive ale unui nuclid ci și de comportarea sa chimică și fizică și în egală măsură de metabolismul său în organism și organe [163].

Alfa - emițătorii sunt cei mai periculoși radionuclizi în cazul ingestiei. Mai mult, compușii de uraniu și radium sunt foarte toxici pentru existența umană.

Recomandările sau limitele pentru radionuclizii naturali în apele potabile variază considerabil între diferite țări sau organizații internaționale și domenii de la  $0,1 \text{ Bq/dm}^3$  în Spania la  $1 \text{ mBq/dm}^3$  în Suedia pentru activitatea alfa total. The World Health Organization recomandă să nu se depășească o doză anuală de iradiere de  $50 \mu\text{Sv}$  pentru radionuclizii în apa potabilă [164].

## 2.4. ASPECTE PRIVIND MODELAREA MATEMATICĂ A PROCESELOR DE MIGRARE A ELEMENTELOR RADIOACTIVE

### 2.4.1. Modele matematice pentru difuzia elementelor radioactive

Tipurile principale de modele sunt bazate pe ecuații diferențiale deterministe și stohastice (ecuații diferențiale ordinare, ecuații cu derivate parțiale), ecuații algebrice statice, rețele Petri, programare matematică, programare stohastică, teoria controlului optimal, lanțuri Markov, procese Markov, simulare Monte Carlo, modele bazate pe reguli etc. [152].

Pentru difuzia elementelor radioactive din steril, a fost dezvoltat un model de transport în Laboratorul de Informare Geologică a Școlii Naționale Superioare de Mine din Paris; acesta este un model finit tridimensional izoparametric aplicabil mediilor poroase și fracturate. Modelul oferă soluții numerice ale sistemului de ecuații ce descriu transportul de masă și iau în considerare convecția, difuzia moleculară, întârzierea retenției radioactive și produselor rezultate. Calculele spațiale implică un element de aproximație finit, folosind metoda lui Galerking asupra elementelor lineare izoparametrice, cu inversiune directă a matricii sistemului și unde calculele temporale implică o aproximație finită diferită, folosind a doua ordine a diferențelor (schema GIR) [83].

Alte modele matematice ale migrării radionuclizilor prin formațiunile geologice au considerat [117]:

- convecția, dispersia, adsorbția, întârzierea radioactivă într-un model numeric - în Marea Britanică;

-o evaluare a condițiilor migrării radionuclizilor, ca funcție a diversilor parametri, notabile în caz de eșec a barierei geologice, sub forma unui model tridimensional - în Belgia.

În Franța și Marea Britanie, în special, studiile sensibilității parametrice s-au desfășurat pentru a determina cei mai importanți factori și parametri care trebuie luați în considerare în vederea dispunerii formațiunilor geologice ce conțin deșeuri radioactive cu emitență de lungă durată (emiterile de durată scurtă și medie ridică pun probleme). Aceste studii, unele ale căror rezultate au fost deja publicate, demonstrează toate rolul vital al formațiunilor geologice în stoparea radioactivității.

În urma studiilor din Marea Britanie reiese că cei mai critici radionuclizi par a fi  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{129}\text{I}$  și  $^{99}\text{Tc}$ , izotopii cu viață lungă de Am, Pu, Cm și U. Migrarea radionuclizilor prin formațiunile geologice a fost de asemenea luată în considerare în toate presupunerile de risc, în câteva țări, notabilă fiind Olanda, unde investigația a inclus consecințele unui accident apărut în urma dizolvării sării din bariera geologică [102].

Modelele pot fi utilizate pentru studii pe termen scurt, mediu sau lung, pot fi dezvoltate ca unelte de investigare sau utilizate în conjuncturi cu programe de monitorare pentru parametrii selectați și pot fi folosite în aplicații probabilistice sau deterministice. Primul pas în construcția modelului este identificarea proceselor și a căilor potențiale importante. Tipurile majore de reacții care apar într-un sistem sunt: acid-bază, precipitații, oxidare-reducere, hidroliză, fotoliză, transferul de gaze, biotransformarea și sorbția. Mișcarea deasupra suprafeței, prin sol nesaturat, în apele subterane, în rădăcini și vegetație, precum și volatilizarea urmată de transportul atmosferic, reprezintă căi majore de transport a formelor dizolvate de contaminanți. Modelele de descriere a transportului și proceselor de transformare trebuie să fie formulate pe baza siturilor specifice. De o importanță particulară în dezvoltarea modelelor sunt reacțiile în faza solidă, precum sorbția în particulele de sol [142].

Figura 2.7 [145] prezintă un model generalizat care descrie chimia mediului pentru un contaminant chimic din sistemul acvatic. Pentru a reprezenta matematic acest sistem este nevoie de dezvoltarea unei serii de ecuații diferențiale, care odată rezolvate simultan oferă o descriere asupra distribuției contaminantului în diferite forme și în diferite părți ale mediului ce poate interacționa cu sistemele acvatice.

Ar trebui subliniat că, pentru sistemele acvatice mari, există între punctul de intrare al contaminantului și ultima fază, o concentrație gradientă, care este guvernată de procese fizice. Astfel, figura 2.7 [147] ar trebui să fie modificată în general, pentru a arăta această componentă a modelului chimiei mediului care, cum a fost notat mai sus, poate fi cel mai important component pentru descrierea comportamentului multor contaminanți din sistemele acvatice.

Modelul descris în figura 2.7 este în general, denumit un model dinamic în care se încearcă dezvoltarea ecuațiilor diferențiale care descriu procesele implicate. Modelul prescris se bazează în principal pe caracteristicile contaminantului și pe modul cum acesta interacționează cu compartimentele mediului, mai degrabă decât să fie bazate pe un sistem particular. Folosirea acestui model ar trebui să reprezinte o estimare a concentrațiilor așteptate la formele de contaminanți de risc din diferitele sisteme acvatice.



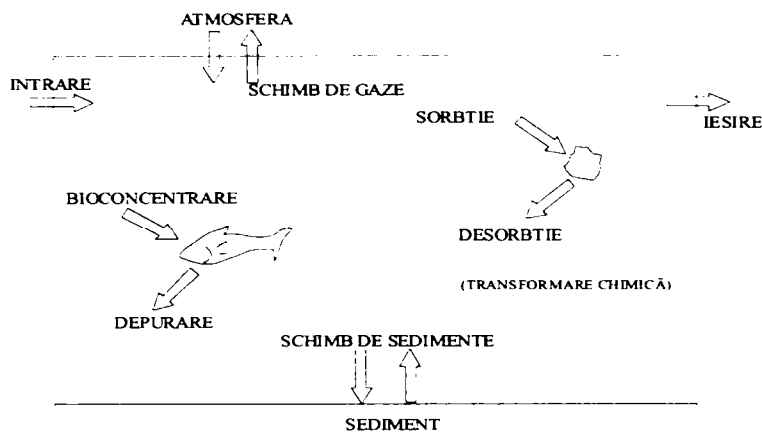


Fig.2.7. Model pentru descrierea chimiei mediului

Aceasta, combinată cu informațiile asupra timpilor de așteptare a diferitelor tipuri de organisme din diferite compartimente, pot fi folosite pentru a estima durata expunerii organismelor în fiecare componentă a formelor disponibile a contaminantului. Contaminanții pot fi transportați în cantități semnificative de la siturile de depozitare ale deșeurilor solide în atmosferă și apoi în sistemele acvatice prin precipitații și răspândire a prafului. Este de așteptat ca siturile cu deșeuri solide să contribuie cu o mare cantitate de contaminanți în timpul perioadelor umede/ploioase, mai mult decât în perioadele de secetă [147].

Pe baza celor de mai sus se pot considera următoarele direcții principale de cercetare care ar trebui urmate [83]:

- în primul rând, este indispensabilă dezvoltarea și îmbunătățirea metodelor și tehnicilor pentru măsurarea parametrilor reprezentativi ai mediului geologic, ai căror valori spațiale și de timp variabili trebuie cunoscuți în vederea realizării unui model matematic de transport al radionuclizilor. Dezvoltarea modelelor matematice sofisticate nu au nici un rol dacă informațiile sunt nesigure sau doar aproximative;
- geologia prospectivă este o știință relativ nouă, care trebuie dezvoltată considerabil, astfel încât să dezvolte scenarii plauzibile pentru fenomenele care influențează migrarea radionuclizilor;
- metodele de stabilire a riscului trebuie dezvoltate și îmbunătățite pentru a permite o evaluare sigură a dispunerilor deșeurilor în formațiuni geologice adânci, iar această metodă pare să fie foarte promițătoare.

**Modelele geochemice** se referă la descrierea stării de echilibru chimic între o soluție apoasă și o altă fază solidă (minerale silicate sau nu). Aceste modele geochemice statice sunt utilizate în diverse situații [78]:

- modele utilizate în interpretarea unei analize de apă permițând observarea coerenței între concentrațiile măsurate prin analiză chimică și activitățile calculate ale tuturor speciilor apoase. În calculul activităților, indicii de saturare ai mineralelor sunt determinați permițând descrierea tendințelor solide sau de gaz la dizolvarea sau precipitarea în sistemul apă-rocă-gaz.
- modelul permite calcularea compoziției chimice teoretice a unei soluții apoase în echilibru cu gaze și/sau minerale date de un sistem.

- modelul calculează evoluția unui sistem apă-rocă-gaz, în afară de echilibru termodinamic prin pași succesivi. Comportarea soluției apoase și a secvenței mineralogice (precipitare, disoluție), poate fi urmărită de-a lungul simulării. Acest tip de modelare (cu variație de temperatură, presiune, concentrație apoasă) reprezintă principalul interes al modelelor geochimice statice.
- modelul poate fi aplicat studiilor de caz geologice, precum și reacțiilor de alterare superficială (formarea solurilor, profilurilor de alterație), reacțiilor hidrotermale (geotermie, diagenază, stocarea deșeurilor nucleare), mineralizărilor (formarea zăcămintelor de Pb,Zn).

În acest ultim caz, avantajul modelului este în principal posibilitatea sa de a fi un instrument de teste (exerciții de verificare și validare de susținere), dar în aceeași măsură un instrument de predicție [12].

### 2.4.2. Modele empirice regresionale

Modelarea matematică a proceselor fizice în care se încadrează și adsorbția și desorbția utilizează modele empirice regresionale. Între o funcție de răspuns  $F$  și mulțimea factorilor semnificativi  $x_1, \dots, x_k$ , se stabilește o legătură de tipul [3, 6, 153, 154, 155]:

$$F = F(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (2.16)$$

unde:

$F$  = funcție de răspuns;

$x_1, x_2, \dots, x_k$  = factori de influență controlabili.

În afara factorilor semnificativi (controlabili) asupra sistemului acționează însă și o mulțime de factori aleatori  $z_1, z_2, \dots, z_m$ . Forma și structura modelului real al sistemelor fizice, nu este, în general, cunoscută. Modelul real, conține în mod concret, atât influența factorilor semnificativi, cât și a factorilor nesemnificativi, influențe ce se exprimă concret prin coeficienții de influență (de regresie)  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ , astfel încât forma funcției de răspuns pentru modelul real devine:

$$F = f(x_1, x_2, \dots, x_k, z_1, z_2, \dots, z_m, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \quad (2.17)$$

unde:

$F$  = funcție de răspuns;

$x_1, x_2, \dots, x_k$  = factori de influență controlabili;

$z_1, z_2, \dots, z_m$  = factori aleatori;

$\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  = coeficienți de influență (de regresie).

În urma modelării sistemului, valorile reale  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$  ale coeficienților de regresie, pentru un model dat, se înlocuiesc cu estimările statistice ale acestora  $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$ , determinate în urma prelucrării datelor experimentale, iar influența factorilor aleatori este inclusă în eroarea experimentală, urmărindu-se minimizarea acesteia.

În acest mod, de la modelul real se trece la modelul empiric, în care funcția de răspuns real se înlocuiește prin estimarea ei statistică, ca o funcție a factorilor existenți și a estimărilor statistice ale coeficienților de regresie reali:

$$y = y(x_1, x_2, \dots, x_k, b_1, b_2, \dots, b_m) \quad (2.18)$$

unde:

$y$  = funcția obiectiv;  
 $x_1, x_2, \dots, x_k$  = factori de influență controlabili;  
 $b_1, b_2, \dots, b_m$  = coeficienții de regresie.

Pentru a trece de la această formă generală a modelului empiric, la forma concretă, legătura între funcția de răspuns și coeficienții de regresie se exprimă prin funcții de bază (de formă polinomială, exponențială, logaritmică, putere, etc.). Cea mai des întâlnită formă este cea polinomială, datorită facilităților de prelucrare matematică pe care le implică. De exemplu, în cazul unei funcții obiectiv dependentă de doi factori  $x_1$  și  $x_2$ , modelul empiric poate fi reprezentat printr-un polinom.:

- de ordinul zero  $\bar{y} = b_0$  (practic inutilizabil, deoarece nu este pusă în evidență influența factorilor  $x_1$  și  $x_2$ );
- de ordinul întâi  $\bar{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2$ ;
- de ordinul doi  $\bar{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_{12} + b_{22}x_{22}$ ;
- ș.a.m.d.

În general, forma unui model polinomial de ordinul întâi, se poate scrie:

$$\bar{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j, \quad (2.19)$$

unde:

$y$  = funcția obiectiv;  
 $x_1, x_2, \dots, x_k$  = factori de influență controlabili;  
 $b_0, b_2, \dots, b_j$  = coeficienții de regresie;

iar pentru un polinom de ordinul doi:

$$\bar{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{j=1}^k b_{jj} x_j^2 + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (2.20)$$

unde:

$y$  = funcția obiectiv;  
 $x_1, x_2, \dots, x_k$  = factori de influență controlabili;  
 $b_0, b_2, \dots, b_j$  = coeficienții de regresie.

Experimentul efectuat pentru cazul proceselor de adsorbție și desorbție are ca scop unic furnizarea datelor necesare calculului coeficienților modelului adoptat. De aici, rezultă că numărul coeficienților determină volumul experimentării, ceea ce obligă la alegerea polinomului de grad minim, necesar și suficient într-o situație dată. Polinomul de grad unu (model liniar) presupune dirijarea factorilor de influență pe două nivele de variație, minim și maxim, rezultând un volum maxim al experimentării de  $N=2^k$ ; el cuprinde un număr minim de încercări și conține informații asupra direcției către optim, dar se impune verificarea adecvantei sale. Apare aici problema selectării subdomeniului de experimentare, astfel încât modelul liniar să fie adecvat. Continuitatea funcției obiectiv și caracterul analitic (variația liniară) al modelului adoptat garantează existența unor asemenea domenii practic în

apropierea oricărui punct al spațiului multifactorial. În aceste condiții, devin esențiale dimensiunile subdomeniului, adică domeniile de variație ale factorilor.

Pornind de la acest domeniu, pe baza informațiilor obținute, experimentarea este continuată secvențial după direcția de pantă maximă (gradientului) pe suprafața de răspuns, în alte subdomenii dimensionate corespunzător, până la atingerea domeniului care conține punctul de interes pentru cercetător. Dacă acest lucru nu este posibil cu ajutorul polinoamelor de ordinul întâi, se recurge la modelarea suprafeței de răspuns prin polinoame de ordin superior, de preferință de ordin doi, până la identificarea optimului. În cazul acestor modele, se realizează dirijarea factorilor pe trei nivele de variație, ceea ce mărește considerabil volumul experimentului ( $N=3^k$ ) și se complică prelucrarea rezultatelor sale.

În mod excepțional, se poate recurge și la modele polinomiale de ordinul trei, dar materializarea lor presupune realizarea unor experimente factoriale incomplete, fracționare, pe baza anumitor principii și reguli de reducere a volumului experimentului. În mod normal, se efectuează experimentări factoriale complete, care includ toate combinațiile posibile ale nivelelor factorilor.

## 2.5. CONCLUZII

**În urma activităților de cercetare și exploatare uraniferă a rezultat un volum mare de deșeuri radioactive de activitate joasă, care a fost depozitat în halde de minereu și steril din vecinătatea minei. Adesea, reziduurile de la extracția minereului uranifer au fost depozitate direct pe solul decapat de vegetație, ceea ce înseamnă că răspândirea este limitată doar de permeabilitatea materialului depozitat și de cea a solului adiacent. Reziduurile de extracție sunt de cele mai multe ori stocate direct pe solul decapat de vegetație. Soluțiile alese pentru stocare în diferite părți ale lumii variază atât din punct de vedere al costului amplasamentului cât și al nivelului de siguranță al zonei din vecinătate. La ora actuală și în particular în Europa, marea majoritate a exploatărilor minelor de uraniu, nu ating pragul de competitivitate economică. Cei care exploatează aceste mine se confruntă cu obligația de a opri exploatarea și deci de a abandona instalațiile de stocare ale deșeurilor solide, în conformitate cu legislația.**

Pe termen scurt, pericolul acestora pentru sănătatea mediului și a omului pare să fie mic, deși studiile efectuate în acest sens încep să ridice probleme serioase. Deșeurile rezultate în urma activității de extracție a elementului dorit (uraniu) din minereu se comportă diferit. Interacțiunile hidrogeochimice care controlează migrarea deșeurilor uranifere lixivate din halda de steril în mediu, sunt deosebit de complexe. Unele elemente pot prezenta o mobilitate mare raportată la valorile observate în cazul rocii steril.

Mecanismele de eliberare și migrare ale radionuclizilor din siturile de depozitare de la suprafață includ scurgerea și transportul lor pe calea apei ca urmare a precipitațiilor cu variații de pH (ploi acide, zăpadă), volatilizarea și transportul pe calea vântului a particulelor. Viteza acestor mecanisme depinde de caracteristicile fizice și chimice ale radionuclizilor, natura amestecurilor de deșeuri din sit, trecerea lor peste granițele sitului de depozitare și de caracteristicile geologice ale suprafeței care înconjoară situl. Radionuclizii dintr-un sit de depozitare situat lângă suprafața apei ar putea trece direct în apă, în timp ce apare situația în care radionuclizii din siturile situate la o anumită distanță de suprafața apei să ajungă în apă prin

**transportul apelor subterane. Factorul major care contribuie la apariția unui radionuclid în mediul acvatic este solubilitatea acestuia în apă.**

**Odată ajunși în cursurile de apă de suprafață, radionuclizii sunt transportați de acestea, suferind o serie de transformări, se pot depune și migra în sedimente și pot fi încorporați în fauna și flora acvatică intrând astfel în lanțul alimentar. Migrarea are loc printr-o combinație a proceselor naturale care sunt deseori modificate de om.**

**Mișcarea apelor reprezintă o funcție a condițiilor hidrodinamice din formațiunile geologice, incluzând:**

- permeabilitatea;
- porozitatea;
- panta hidrolică;
- mărimea și caracteristicile sistemului hidrogeologic.

**Migrarea radionuclizilor depinde de:**

- advecție, care reprezintă mișcarea radionuclizilor la o viteză medie de curgere a apei subterane;
- difuzia, care reprezintă mișcarea radionuclizilor în faza lichidă, datorită difuziei moleculare;
- dispersia cinetică, datorită heterogenității din mediul poros al câmpului microscopic, rezultând într-un amestec de apă cu concentrații variabile;
- retenția și schimbul de ioni în fazele solide și lichide sau în faza corespunzătoare apei imobile;
- constanta de întârziere pentru fiecare radionuclid.

**Aceste fenomene complexe implică natura rocilor și tipul radionuclizilor, concentrația ionică din faza lichidă, condițiile pH, chimia apei subterane, forma ionică a radionuclizilor și valențele acestora, reacțiile cinetice, etc. Mai mult, fenomenele sunt până la un punct reversibile, ducând la întârzierea migrării radionuclizilor.**

**Migrarea radionuclizilor în apele de suprafață are loc în două forme de bază: migrarea sub formă de fază solidă și suspensie. Cele două forme sunt strâns legate și conectate în același timp de sedimentul de fund prin sedimentare și resuspensie. Raportul celor două forme de migrare în cursuri de apă este determinat de procesele de adsorbție ale nuclidului dizolvat pe particulele solide în suspensie și de procesele de desorbție și dizolvare a lor.**

**Toate mediile geologice prin care apa se infiltrează prezintă diferite grade ale capacității retenției de ioni. Câteva tipuri de interacțiuni pot apărea: schimbul de ioni, adsorbție de suprafață, precipitări, reacții redox. Mulți radionuclizi ce pot fi eliberați din depozit, vor traversa drumul geologic cu o viteză mult mai mică decât apa, eventual se pot opri înainte de a ajunge în atmosferă.**

**Studiul adsorbției radionuclizilor pe mediul geologic, cum ar fi argilele este prin urmare, parte importantă în evaluarea protecției eliminării deșeurilor radioactive. Pe deasupra, înțelegerea factorilor care influențează caracteristicile adsorbției radionuclizilor este esențială când ne referim la o valoare derivată empiric din afara domeniului parametrilor experimentali.**

**În general, viteza lixivierii (difuziei) radionuclizilor din haldă depinde de toți acești factori pentru o haldă dată și de asemenea este specifică hidrogeochimiei haldelor și rocilor din jur. De aceea, cercetarea este extrem de dificilă și prezintă la ora actuală multe zone necunoscute.**

### 3. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Avându-se în vedere epuizarea rezervelor industriale, cât și criteriile economice de rentabilitate, activitatea minieră din Banat (Ciudanovița, Dobrei, Natra) s-a redus progresiv, astfel că la începutul anului 2001, minele aparținând Sucursalei Banat din cadrul C.N.U. au fost închise în totalitate. Prin activitățile de exploatare, începute în anul 1956, s-au eliminat în mediu o serie de poluanți sub diferite forme care au condus la un risc biologic pentru persoanele din grupul critic, situate în apropierea exploatării.

Exploatățile miniere Banat sunt localizate la 15km N-E de Oravița, la izvoarele pâraielor Jitin, Natra, Dobrei, Lișava pe o suprafață de cca. 35 km<sup>2</sup>. Cercetările privind uraniu au început în anul 1950, iar din 1953, Societatea Sovrom – Kuartit, prin prospecțiuni gamma de suprafață a găsit un număr mare de anomalii, punându-se în evidență mineralizațiile de la Frumosu, Maidan, (Brădișorul de Jos) și Ciudanovița. În 1956-1958 se descoperă zăcămintele Natra – Dobrei Sud și Dobrei Nord, astfel că zăcămintul Natra și Dobrei Sud intră în exploatare în 1962, iar zăcămintul Dobrei Nord în 1978. Rezervele cunoscute din perimetrul Natra au fost exploatate până în anul 1988, când activitatea acestei mine a fost sistată, iar activitatea de exploatare din perimetrul Dobrei Nord a fost sistată în 1990, datorită aspectului economic [165].

În urma activității a peste 40 de ani de cercetare și exploatare uraniferă a rezultat un volum mare de deșeuri radioactive de activitate joasă, care urmând procesele de minerit, extracție și neutralizare, a fost depozitat în halde de minereu și steril.

După intrarea în funcțiune a Uzinei R - Feldioara, minereul a fost transportat, rămânând suprafețele de sol puternic contaminate precum și haldele de steril și cele cu minereu sărac sub 0,025% rezultate la sortarea radiometrică.

Majoritatea haldelor sunt situate pe versanții unor pârauri (Natra, Lișava, Dobrei), uneori blocând cursul acestora. Neavând amenajări speciale, haldele au fost supuse proceselor de alterare, urmând apoi levigarea și migrarea unor elemente de „hazard” în mediul înconjurător.

În general se poate estima că în majoritatea lor efectele negative asupra mediului sunt generate de activitățile anterioare, începând din deceniul 50 până în prezent, astfel [165]:

- poluarea solului s-a produs prin depuneri de pulberi radioactive de la haldele și platformele neamenajate și din scurgeri de ape de șiroaie necontrolate;
- poluarea apelor și a sedimentelor din ape se datorează deversării în emisar a apelor de mină netratate (galeriile de coastă) și a apelor de mină netratate eficient (randamente la uraniu sub 80%) și fără reținerea radiului;
- formarea depozitelor de steril și minereu sărac pe albia râului Natra;
- depozitarea unor cantități importante de minereu, pe platforme deschise fără amenajarea și izolarea în prealabil a terenului. După transportarea la Uzina R a acestor minereuri, s-a constatat o poluare radioactivă a terenului, prin infiltrarea apelor cu uraniu, în fundament;
- poluarea cu ape uzate de la stația de tratare s-a făcut prin deversarea acestora în emisar (pârâul Natra ), cu depășiri majore la CMA;
- poluarea atmosferică în zonele industriale s-a realizat prin emisii de radon și dispersii de SiO<sub>2</sub>;
- deșeurile solide de la stația de tratare (șlamuri și ape de spălare la procesul de precipitare a uraniului) s-au deversat în emisar.

**Pentru studiul efectuat în această lucrare am considerat bazinul de halde uranifere din perimetrul minier Ciudanovița. O imagine de ansamblu asupra radioactivității apelor de suprafață din zonă a fost obținută prin investigarea radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în probe de apă recoltate din rețeaua hidrografică a pâraielor Jitin, Valea Lupului și Valea Minei precum și din ape de mină, pe o rază de 10 km.**

Haldele de depozitare a sterilului, în general, nu sunt protejate. În timp, apar modificări chimice și fizice în halde, care favorizează dispersia contaminantului radioactiv în mediu, datorită:

- apelor care pot proveni din precipitații cu variații de pH (ploi acide, zăpadă), radiații solare, variații de temperatură și umiditate;
- interacțiunilor diferitelor minerale din roca de bază cu apa de infiltrare în timpul curgerii, conducând la fenomene de precipitare, schimb ionic, adsorbție și redizolvare [138];
- altor aspecte.

În general, viteza lixivierii (difuziei) radionuclizilor din haldă depinde de toți acești factori pentru o haldă dată și de asemenea este specifică hidrogeochimiei haldelor și rocilor din jur [139]. De aceea, cercetarea este extrem de dificilă și ne va obliga să studiem în sisteme fizice simplificate, dar menținând parametrii principali care influențează procesul de difuzie al contaminantului în mediu.

**Obiectivul general al cercetărilor experimentale este caracterizarea proprietățile hidrogeochimice care controlează migrarea radionuclizilor extrași (lixiviați) din halda de steril în mediu, incluzând procesele de adsorbție-desorbție și neglijând alte procese fizice ca precipitarea, schimbul ionic sau alte interacțiuni geochimice în sistem.**

**Obiectivele particulare sunt:**

- studiul cineticii extracției  $^{226}\text{Ra}$ ,  $U_{\text{nat}}$  și a metalelor grele din halda de steril analizată în apa pură sau apa acidulată pentru simularea ploilor acide;
- efectuarea studiului în experimente de extracție statică în vase de agitare;
- efectuarea studiului în sistem dinamic, efluentul curgând peste stratul fix de particulă de rocă (sistem dinamic);
- influența prezenței argilei asupra vitezei proceselor de difuziune în fenomenele de adsorbție-desorbție care au loc;
- realizarea unei predicții de variație a concentrațiilor de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  pe termen lung, pe baza datelor experimentale, utilizând softuri din literatură.

### 3.1. METODE DE MĂSURARE

#### 3.1.1 Determinarea $^{226}\text{Ra}$ în apă

**Principiul metodei (conform STAS 10447-3/1996) [169]**

$^{226}\text{Ra}$  radiul prezent în probă se determină prin măsurarea radioactivității alfa a precipitatului de sulfat de radium, separat radiochimic, alături de sulfații de bariu și plumb.

**Mod de lucru**

Într-un pahar de laborator se introduce proba filtrată prin hârtie de filtru cu porozitate mică. Se adaugă 5 ml acid citric soluție 1M, 2,5 ml amoniac soluție 15M, 2ml soluție de bariu și 1 ml soluție de plumb.

Se încălzește amestecul la fierbere și se adaugă 5 picături soluție indicator metil orange. Se adaugă sub agitare, cu picătura acid sulfuric până la obținerea culorii roz, permanent, și încă în exces 0,25ml acid sulfuric.

Se încălzește amestecul (5...10) min la temperatura de (70...80)<sup>0</sup>C și apoi se lasă paharul în repaus (3..5) h, până la depunerea completă a precipitatului. Se decantează supernatantul. Se transferă precipitatul într-o fiolă de centrifugă și se centrifughează. Se decantează supernatantul. Se spală de trei ori cu câte 10 ml acid azotic. Se îndepărtează soluțiile de spălare. Se dizolvă precipitatul din fiolă într-un amestec format din 10ml apă, 10ml soluție EDTA și 3ml amoniac 6M, încălzind și agitând până la solubilizare completă. Se adaugă cu picătura circa 2ml acid acetic, astfel ca pH-ul soluției să fie 4,5.

Se încălzește pe baia de apă (5..10 ) min, apoi se lasă să se răcească și se centrifughează. Se îndepărtează supernatantul. Se notează, data și ora separării, T<sub>0</sub>.

Se filtrează precipitatul prin hârtie de filtru cu porozitate mică și se spală cu (10...15) ml apă. Se usucă precipitatul la temperatura de 105<sup>0</sup>C ± 2<sup>0</sup>C până la masă constantă, G.

Se trece pe tăvița de numărare precipitatul, G<sub>1</sub>.

**Măsurarea activității alfa**

Se pune în sistemul de determinare a radioactivității alfa și beta globală cu numărător FHT 1100 prezentat în figura 3.4, conform instrucțiunilor de lucru ale aparatului. Se măsoară fondul ansamblului, folosind o tăviță de numărare nouă. Se măsoară activitatea probei, depusă pe tăvița de numărare. Se notează data și ora începerii măsurării probei, T<sub>2</sub>, și data sfârșitului măsurării, T<sub>1</sub>.

**Calcul**

Conținutul de radium-226 (activitatea) se exprimă în bequereli pe litru apă și se calculează cu formula:

$$\text{Radium 226} = \frac{R \times G_1}{E_c \times A \times V \times G} \quad [\text{Bq/l}] \quad (3.1)$$

unde

- R-viteza de numărare netă, calculată conform formulei 3.2, (impulsuri / secundă);
- E<sub>c</sub>-eficiența metodei și a ansamblului de numărare conform formulei 3.3, (impulsuri/ dezintegrări);
- V-volumul de apă luat în analiză, (l);
- G- cantitatea totală de reziduu, (g);
- G<sub>1</sub>- cantitatea de reziduu depusă pe tăvița de numărare,(g).

**Calculul vitezei de numărare netă, R**

Viteza de numărare netă R, se exprimă în impulsuri pe secundă și se calculează, cu un nivel de încredere de 95%, cu formula:

$$R = R_p - R_f + 2 \sqrt{\frac{R_p}{T_p} + \frac{R_f}{T_f}} \quad (3.2)$$

unde:



- $R_p$ -viteza de numărare a probei și a fondului, (impulsuri/secundă);
- $R_F$ -viteza de numărare a fondului, (impulsuri/secundă);
- $T_p$ -timpul de numărare al probei,(secunde);
- $T_F$ -timpul de numărare al fondului, (secunde).

#### **Calculul eficienței metodei prin precipitare și a ansamblului de numărare, $E_c$**

Eficiența,  $E_c$ , este dată de raportul dintre viteza de numărare a probei contaminate și numărul de dezintegrări corespunzător activității soluției etalon cu care s-a contaminat proba, și se calculează cu formula:

$$E_c = \frac{R_0}{\Lambda_e} \quad [\text{impulsuri / dezintegrări}] \quad (3.3)$$

unde:

- $R_0$ -viteza de numărare a precipitatului, la care se aplică factorii de corecție a creșterii  $^{222}\text{Rn}$ , datorat autoabsorbției și pentru greutatea precipitatului (impulsuri /secundă);
- $\Lambda_e$ -activitatea soluției etalon de  $^{226}\text{Ra}$ , care s-a adăugat probei, (dezintegrări/ secundă).

### **3.1.2. Determinarea $U_{\text{nat}}$ în apă**

#### **Principiul metodei [175]**

Uraniul natural de valență VI din probă, se reduce la uraniu natural de valență IV cu zinc granule în mediu de acid clorhidric 4,5N, se complexează cu arsenazo III și se determină spectrofotometric prin măsurarea intensității culorii complexului U IV- Arsenazo III.

#### **Dozarea $U_{\text{nat}}$ din probele de analizat**

Proba de apă se introduce într-un pahar Berzelius și se adaugă 24 ml carbonat de amoniu. Se concentrează până la  $\frac{1}{2}$  din volum prin evaporare pe plita electrică. Se filtrează, iar în filtrat se adaugă 4 ml acid clorhidric  $d=1,19\text{g/cm}^3$  și se evaporă la săruri umede.

Reducerea uraniului VI la uraniu IV se face astfel: reziduu obținut se dizolvă în 30 ml HCl 4,5N, 4 ml acid ascorbic și câteva granule de zinc metalic. Se lasă 30 minute pentru reducerea uraniului, se filtrează în balon de 100ml în care s-au pus 4 ml arsenazo III, se completează la semn cu acid clorhidric 4,5N, se omogenizează, proba fiind pregătită pentru măsurat.

#### **Măsurarea radiometrică**

Se măsoară intensitatea culorii (absorbanța) la 665nm la spectrofotometrul din fig. 3.1, în maxim o oră de la adăugarea reactivului de culoare, față de o soluție de referință preparată din toți reactivii folosiți la analiză luați în aceleași cantități și trecută prin toate fazele analizei.

#### **Calculul și exprimarea rezultatelor**

Concentrația de uraniu natural din proba de analizat se determină în  $\mu\text{g/l}$ , după formula:

$$U_{\text{nat}} = \frac{Abs_{xctg\alpha}}{V} \times 1000 \quad (\mu\text{g U/l}) \quad (3.4)$$

unde:

- Abs = absorbanța probei analizate măsurată la spectrofotometru;

- ctga = factorul de pantă al curbei de etalonare. Acesta se determină din reprezentarea grafică a cantității de uraniu în funcție de absorbanta specifică obținută pentru fiecare punct de pe dreapta de etalonare;
- V= volumul de probă luat în lucru, (cm<sup>3</sup>).

Cunoscând concentrația de U<sub>nat</sub> din probă în μg U/l, se determină activitatea specifică, în Bq/l, după formula:

$$\Delta_{U_{nat}} = 12,33 \times C_{U_{nat}} \quad (\text{Bq/l}) \quad (3.5)$$

unde:

- 12,33 - activitatea unui mg de uraniu, (Bq)
- C<sub>U<sub>nat</sub></sub> - concentrația de uraniu din proba de analizat. (mg/l)

### 3.1.3. Determinarea conținutului în metale grele prin spectrometrie de absorbție atomică și a pH-lui

Determinarea metalelor grele: Na, K, Ca, Al, Fe, Mn, Zn, Ni, și Cr, din probele de apă s-a efectuat după metoda spectrometrică de absorbție atomică în flacăra aer-acetilenă, cu excepția Al care s-a determinat pe cuptor de grafit [167, 168, 170, 171, 172, 174, 175]. Metoda folosită este comună pentru toate elementele analizate și se conformează standardelor în vigoare, (tabelul 3.1). Înaintea fiecărei serii de determinări au fost preparate din soluția etalon concentrată a elementului determinat câte 5 seturi de soluții de calibrare care să acopere intervalul de concentrație ce urmează a fi determinat. Soluțiile de calibrare au fost preparate odată cu efectuarea determinărilor spectrofotometrice. Spectrometrul de absorbție atomică este prezentat în figura 3.3.

Tabel 3.1

Metode de referință pentru măsurarea parametrilor apelor de suprafață

Nr.crt.	Parametru	Unități de măsură	Standard
1.	Fier	mg/l	SR ISO 6332-1996
2.	Mangan	mg/l	SR 8662/2-1996
3.	Zinc	mg/l	STAS 8228-2001
4.	Nichel	mg/l	STAS 8228-2001
5.	Crom-total	mg/l	SR ISO 9174/1998
6.	Plumb	mg/l	STAS 8228-2001
7.	Calciu	mg/l	SR ISO 7980-1987-A99-2002
8.	Aluminiu	mg/l	SRENISO 12020-2004
9.	Sodiu	mg/l	SR ISO 7980-1987-A99-2002
10.	Potasiu	mg/l	SR ISO 7980-1987-A99-2002
11.	pH	Unități de pH	SR ISO 10523-1997

#### **Prepararea soluțiilor de calibrare Măsurătorile propriu-zise**

Din probele de apă, au fost dozate metalele grele prin pulverizarea directă în flacăra de aer acetilenă și măsurarea absorbției, la lungimea de undă caracteristică fiecărui element analizat. Pentru calibrarea aparatului au fost preparate seturi de etaloane de diferite concentrații folosind standarde Merck.

**Obs.** Curbele de calibrare sunt redată în figurile 5.1.1 -5.1.9 din Anexa 5.1.

**Calculul și exprimarea rezultatelor**

Conținutul final al elementului metalic se calculează cu ajutorul relației:

$$C(\text{mg/l}) = \frac{af}{V} \quad (3.6)$$

unde:

f- factor de diluție;

a-conținutul elementului citit de aparat (mg/l);

v-volumul de soluție luată în lucru (l).

**pH-ul** probelor a fost măsurat cu ajutorul aparatului din figura 3.2.

### 3.1.4. Determinarea conținutului de $^{226}\text{Ra}$ și $U_{\text{nat}}$ în probele solide prin spectrometrie gamma

Probele de sol recoltate, eșantionate, uscate la  $120^{\circ}\text{C}$  până la masă constantă și mărunțite sunt așezate în cutii și puse la măsurat cu ajutorul lanțului spectrometric reprezentat în figura 3.5. Metoda spectrometriei gamma se bazează pe faptul că radiațiile gamma sunt emise cu energii discrete, bine definite, caracteristice fiecărui radionuclid [175].

## 3.2. MATERIALE. APARATE DE MĂSURĂ

Asigurarea calității și corectitudinea valorii măsurate au devenit în analitica modernă practici de laborator.

### Produse etalon (prezentare selectivă)

Tabel 3.2

Reactivi folosiți la elaborarea tezei de doctorat

Nr. crt.	Denumire	Puritate	Catalog firmă
1.	Aluminiu metalic pur	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
2.	Crom metalic	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
3.	Oxid de Fier	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
4.	Zinc metalic	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
6.	Clorură de Bariu	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
7.	Sare disodică a acidului etilen diaminotetraacetic	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
7.	Azotat de plumb	99,99%	Merck&Co., Inc, New Jersey,
8.	Clorură de Radium	3,58 kBq	Centru de Radiochimie Amersham Anglia
9.	Octoxid de triuranu	98%	Centru de Radiochimie Amersham Anglia

## Aparatură

Tabel 3.3

Listă selectivă a echipamentelor accesate

Nr. crt.	Denumire echipament	Firmă producătoare	Parametrii de lucru (caracteristici)
1.	Sistem de determinare a radioactivității alfa și beta globală cu numărător FHT 1100	Eberline - Germania	Detectori FHT 605 N1 Numărător FHT1100 Detector input: 1=42495/1610; 2=42495/17 Eprom versiunea 4.14.
2.	Lanț de măsurare gamma spectrometrică	Oxford Tenelec USA	Detector HPGe-Oxford cu preamplificator incorporat; Amplificator tip TC 243 Calculator cuplat serial, soft Multiport V3.03 Rac NIM tip TB Interval energetic (19-2029) keV
3.	Spectrofotometru UV-VIS	Analitik Jena AG Specord-205	Soft-WinASPECT, versiunea 2.0.3.0.
4.	Spectrometru cu absorbție atomică, monitorizat PC	Varian AA-110	<i>Componenta optică:</i> -lungime de undă: 185-900nm; -Monocromator Czerni Turner 0,25m; Fantă cu selecție automată, cu setări de :0,2nm; 0,5nm și 1nm; -rețea de difracție holografică cu 1200linii/mm. <i>Componentele hard:</i> Corector de fond de deuteriu de înaltă intensitate în domeniul:125-425nm; -Sisteme de automatizare-pulverizare de tip Universal Mark 7; Lămpi cu catod cavitat (HCl), pentru fiecare element analizat. <i>Caracteristica de performanță:</i> -Pentru o absorbantă mai mare de 0,75, precizia este mai mică de 0,5%RDS, pentru soluția cu un conținut în cupru de 5 mg/l.
5.	pH-metru	Hanna Instruments	<i>Caracteristici:</i> Domeniu: 1,00- 13,00 pH Rezoluție: 0,01 pH Acuratețe: ±0,01 pH Calibrare: manual în două puncte

În figurile 3.1.-3.5 sunt prezentate aparatele cu care s-au efectuat determinările din partea experimentală.

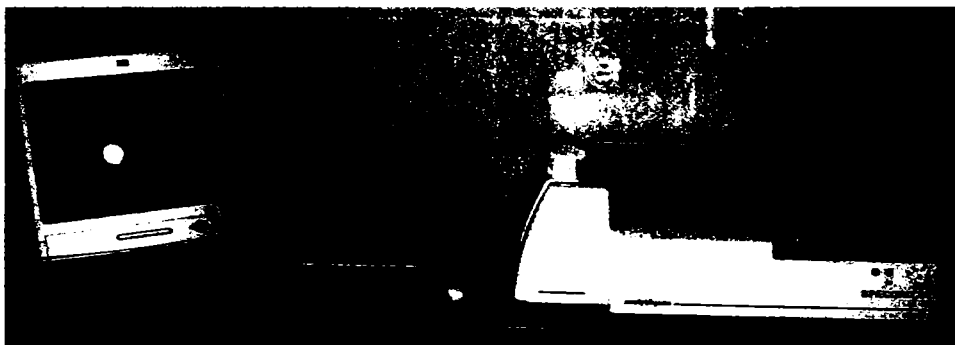


Fig.3.1. Spectrofotometru UV-VIS Analitik Jena AG, Specord 205

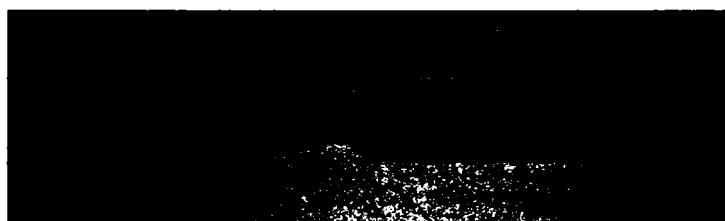


Fig.3.2. pH -metru



Fig.3.3. Spectrometru cu absorbtie atomică Varian AA-110



Fig.3.4. Sistem de determinare a radioactivității alfa și beta globală cu numărător FHT 1100



Fig.3.5. Lanț de măsurare gamma spectrometrică

### Stabilirea relațiilor de interdependență dintre componentele determinate

Prelucrarea datelor experimentale s-a efectuat cu programul STATISTICA 6.0, la care s-au folosit metodele *Quadrat Surface* și *Spline*, cu un coeficient de încredere setat la introducerea valorilor experimentale de 95%. Aceste reprezentări dau ecuații de aproximare a suprafețelor prin regresie multiplă neliniară prin care se analizează funcțiile concatenate ca și funcții spline. Termenul „spline” indică o bandă elastică pentru desenarea unor curbe netede, de-a lungul unui set de puncte de control. Matematic, asemenea curbe pot fi descrise, pe porțiuni, ca aproximări ale unor funcții polinomiale de ordinul doi în punctele de control [190]. Curbele B-spline sunt o clasă de curbe spline foarte utile în aplicațiile grafice. Pentru un set de  $(n+1)$  puncte de control  $p_k$  ( $k=0-n$ ), se pot determina punctele care aparțin unei curbe B-spline aproximată prin puncte de control date pe baza ecuației parametrice [3]:

$$P_u = \sum_{k=0}^n p_k N_{k,t} \quad (3.7)$$

unde:

- $P_u$ -funcția curbei B-spline;
- $p_k$ -unul din cele  $(n+1)$  puncte de control;
- $N_{k,t}$  -funcții polinomiale;
- $n$ -numărul punctelor de control;
- $t$ -puncte de control din cele  $(n+1)$  puncte de control

Construirea modelului matematic predictiv s-a realizat computerizat cu ajutorul aplicației **WEKA**, o colecție de algoritmi pentru cod mașină utilizat pentru datele miniere și dezvoltat la Universitatea Waikato din Noua Zeelandă. Aplicația Weka este un software open source sub licența publică GNU. Denumirea acestuia provine de la inițialele **WAIKATO ENVIRONMENT FOR KNOWLEDGE OF ANALYSIS** – Waikato mediu pentru analiza cunoașterii. Weka conține unelte pentru preprocesarea datelor, clasificarea, regresia, sinteza, reguli de asociere și vizualizare <http://www.cs.waikato.ac.nz/ml/weka/>.

### 3.3. EXPERIMENTE PENTRU STUDIUL INTERACȚIUNILOR ÎN TIMPUL MIGRĂRII

Probele de steril recoltate, eșantionate au fost supuse prelucrărilor fizice în vederea determinării valorilor concentrațiilor radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  prin spectrometrie gamma. Eșantioane din aceste probe au fost apoi folosite pentru fiecare tip de experiment. Conținutul lor în elemente radioactive este prezentat în tabelul 3.3:

Tabel 3.3.

Conținutul în elemente radioactive în probele de steril recoltate

Probă	Adâncime de recoltare [cm]	$\text{U}_{\text{nat}}$ [Bq/kg uscat]	$^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg uscat]
Steril	0-10	436,9	1056,9
Steril	50-60	5841,1	9647,6
Steril	100-120	1874,9	3890,5

#### 3.3.1. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim static

##### 3.3.1.1. Instalație experimentală și mod de lucru

###### A. Instalația experimentală

Pentru a studia capacitatea extractivă a apelor naturale, în ceea ce privește conținutul de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  s-a realizat o instalație experimentală reprezentată în fig.3.6.

În vasul 1 s-a introdus o cantitate constantă (250g) din masa eșantionului de steril (determinat prin spectrometrie gamma conform punctului 3.1.4), adus la o granulație foarte mică de particulă  $<0,5\text{mm}$ , cu valori cunoscute (vezi tabel 3.3) ale concentrațiilor radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  [25,36,27].

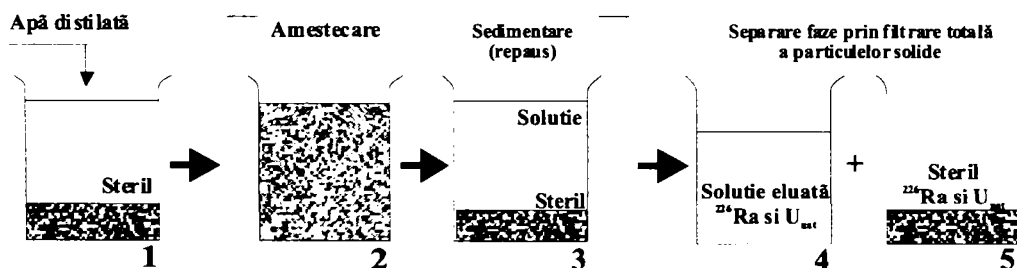


Fig.3.7. Reprezentarea schematică a instalației pentru studiul extracției în regim static

Legendă:

1. vas cu eșantion de steril
2. etapa de amestecare
3. etapa de sedimentare
4. vas cu soluție eluată  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$
5. vas cu eșantion de steril după eluare

Peste proba de steril s-a adăugat un volum prestabilit (1-4 l) de apă distilată (asemănătoare ca și compoziție cu apa de ploaie). Cele două faze au fost menținute în

contact timpuri diferite (1-90 zile), în scopul depistării momentului în care nu mai există radionuclizi mobilizabili și a oferi extracției o arie maximă de contact. S-a recurs la o agitare periodică a amestecului pentru a putea aduce particulele solide în suspensie în mediu lichid (etapa 2). Principala critică pe care o aduc partizanii experiențelor pe coloane este că tehnica băii statice, periodic agitată poate duce la abraziunea particulelor[143]. S-a încercat limitarea acestui risc folosind o tehnică de agitare lentă de numai câteva minute, pentru a aduce în suspensie particulele solide, după care amestecul este lăsat în repaus timp de 24 de ore. Pentru extracțiile mai mari de o zi, procedeul s-a repetat zilnic, până la atingerea echilibrului interfazic (în care concentrația radionuclizilor mobilizați rămâne constantă). Etapa de amestecare (2) este urmată de etapa de sedimentare (3). Pentru fiecare set de experimente (1, 7, 30, 90 zile), s-au separat cele două faze (lichidă și solidă). Faza lichidă (vasul 4) a fost supusă prelucrărilor și determinărilor radiochimice conform punctelor 3.1.1. și 3.1.2., care au permis calculul concentrațiilor radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din probele eluate. Concentrațiile radionuclizilor în faza solidă (vasul 5) au fost determinate prin spectrometrie gamma conform punctului 3.1.4. Calculul pH-ului probelor eluate s-a efectuat conform punctului 3.1.3.

#### B. Mod de lucru

Pe baza reprezentării din figura 3.7. au fost realizate trei seturi de modele fizice experimentale:

- model fizic A, în care s-au păstrat constante masa eșantionului de steril (250g), adâncimea de recoltare a acestuia (0-10cm) și s-a modificat volumul de apă distilată (1-4l) folosit ca eluent la diverse durate de eluție (1, 7, 30, 90 zile);
- model fizic B, în care s-au păstrat constante masa eșantionului de steril (250g), adâncimea de recoltare a acestuia (50-60cm) și s-a modificat volumul de apă distilată (1-4 l) folosit ca eluent la diverse durate de eluție (1, 7, 30, 90 zile);
- model fizic C în care s-au păstrat constante masa eșantionului de steril (250g), adâncimea de recoltare a acestuia (100-120cm) și s-a modificat volumul de apă distilată (1-4 l) folosit ca eluent la diverse durate de eluție (1, 7, 30, 90 zile).

Condițiile de lucru pentru modelul fizic static sunt redată în tabelele 3.4; 3.5 și 3.6:

Tabel 3.4.

Condiții de lucru în modelul fizic static pentru eșantioane recoltate la adâncimi de 0-10cm (Model A)

Model	Masa de steril (g)	Adâncimea de recoltare a eșantionului de steril (cm)	Volumul de eluent (l)	Timp de eluție (zile)
A11	250	0-10	1	1
A12	250	0-10	1	7
A13	250	0-10	1	30
A14	250	0-10	1	90
A21	250	0-10	2	1
A22	250	0-10	2	7
A23	250	0-10	2	30
A24	250	0-10	2	90
A31	250	0-10	3	1
A32	250	0-10	3	7



A33	250	0-10	3	30
A34	250	0-10	3	90
A41	250	0-10	4	1
A42	250	0-10	4	7
A43	250	0-10	4	30
A44	250	0-10	4	90

Tabel 3.5.

Condiții de lucru în modelul fizic static pentru eșantioane recoltate la adâncimi de 50-60 cm  
(Model B)

B11	250	50-60	1	1
B12	250	50-60	1	7
B13	250	50-60	1	30
B14	250	50-60	1	90
B21	250	50-60	2	1
B22	250	50-60	2	7
B23	250	50-60	2	30
B24	250	50-60	2	90
B31	250	50-60	3	1
B32	250	50-60	3	7
B33	250	50-60	3	30
B34	250	50-60	3	90
B41	250	50-60	4	1
B42	250	50-60	4	7
B43	250	50-60	4	30
B44	250	50-60	4	90

Tabel 3.6

Condiții de lucru în modelul fizic static pentru eșantioane recoltate la adâncimi de 100-120cm  
(Model C)

C11	250	100-120	1	1
C12	250	100-120	1	7
C13	250	100-120	1	30
C14	250	100-120	1	90
C21	250	100-120	2	1
C22	250	100-120	2	7
C23	250	100-120	2	30
C24	250	100-120	2	90
C31	250	100-120	3	1
C32	250	100-120	3	7
C33	250	100-120	3	30
C34	250	100-120	3	90
C41	250	100-120	4	1
C42	250	100-120	4	7
C43	250	100-120	4	30
C44	250	100-120	4	90

## 3.3.1.2. Rezultate și discuții

Cu ajutorul modelului fizic static s-a urmărit comportamentul radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  funcție de cantitatea de apă de infiltrare care spală proba de steril recoltată la diverse adâncimi din haldă, la timpi diferiți. Dependențele urmărite sunt:

- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - timp,
- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - volum,
- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - adâncime.

Aceste dependențe sunt necesare pentru a stabili proprietățile geochimice ale haldelor de steril. Proprietățile geochimice controlează solubilitatea mineralelor și componentelor solide, care afectează migrarea contaminanților. De asemenea, proprietățile geochimice controlează procesele de adsorbție-desorbție care influențează conținutul și extinderea contaminanților în sit.

Pentru modelul fizic static, rezultatele statistice (ecuația dreptei și coeficientul de regresie) sunt reprezentate în graficele din figurile 3.8. - 3.13, în care se notează cu A=activitatea specifică a celor doi radionuclizi.

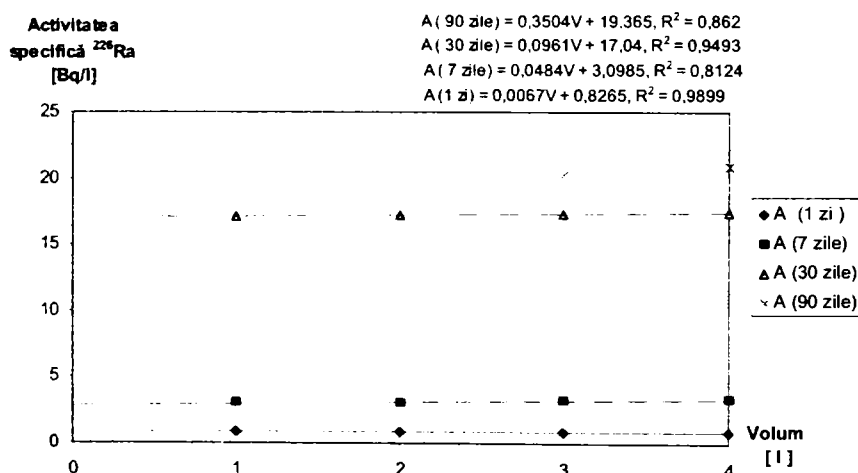


Figura 3.8. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  în apa de infiltrare din haldă (0-10cm), funcție de timp (model fizic static A)

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat diagramele din figurile 3.8 - 3.13 sunt redată în tabelele 5.2.1- 5.2.6 din anexa A 5.2.

În figura 3.8, se constată pentru activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$ , o creștere ușoară cu volumul, în general însă, se păstrează un palier constant. Cu durata de contact crește semnificativ în același volum de 1 l, de la o valoare 0,834 Bq/l la o 1 zi la 19,863 Bq/l la 60 zile, în timp ce într-un volum de 4 l crește de la 0,854 Bq/l la o durată de contact de 1 zi, la o valoare de 20,934 Bq/l în 60 zile. Sub 60 zile, conținutul de  $^{226}\text{Ra}$  practic nu depinde de volum, dar pentru 60 zile se poate observa o ușoară dependență de volum.

Figura 3.9 arată o corelație bună a activității specifice de  $^{226}\text{Ra}$  la adâncimi de 60, cu volumul, ca urmare a valorilor coeficienților de regresie, iar variația activității specifice de  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul de contact păstrează trendul ascendent, de la valori de 0,931 Bq/l la 23,752 Bq/l. Deci, se observă același fenomen ca și în fig. 3.8.

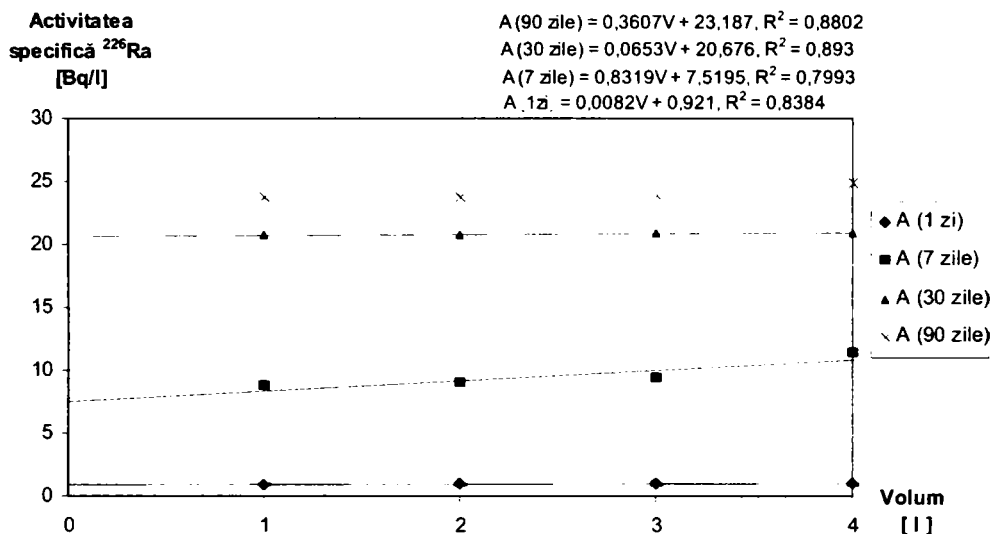


Figura 3.9. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  în apa de infiltrare din haldă (50-60cm), funcție de timp (model fizic static B)

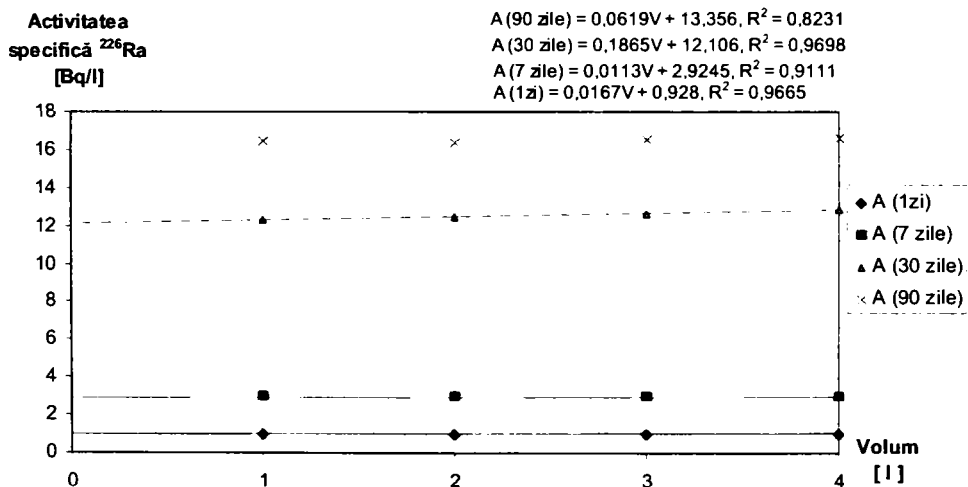


Figura 3.10. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  în apa de infiltrare din haldă (100-120cm), funcție de timp (model fizic static C)

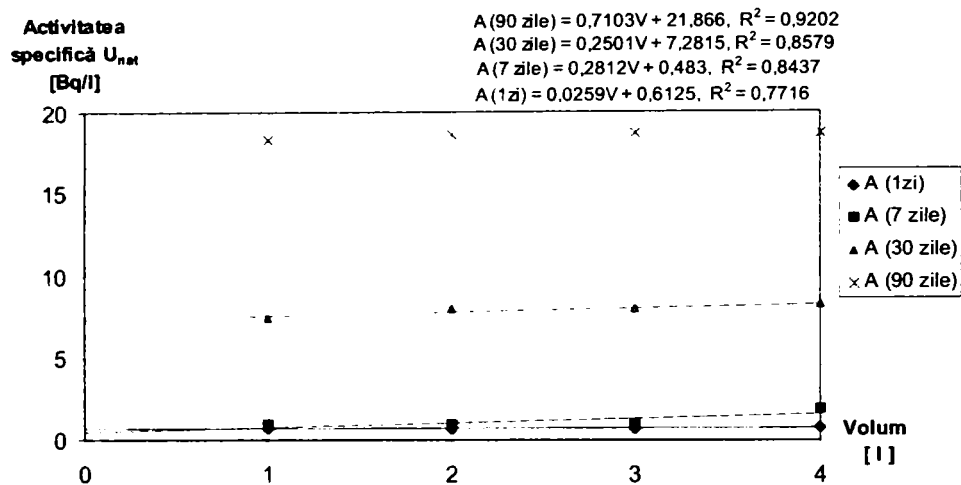


Figura 3.11. Distribuția activității specifice a  $U_{nat}$  în apa de infiltrare din haldă (0-10cm), funcție de timp (model fizic static A)

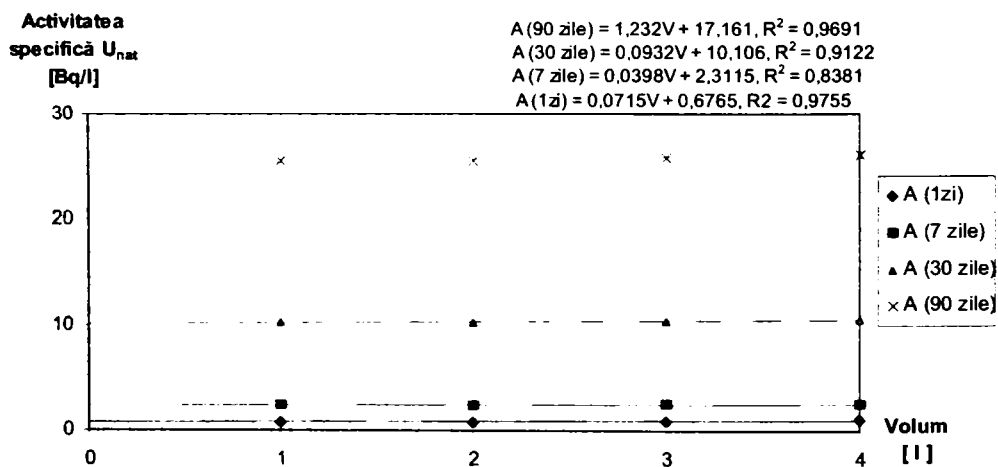


Figura 3.12. Distribuția activității specifice a  $U_{nat}$  în apa de infiltrare din haldă (50-60cm), funcție de timp (model fizic static B).

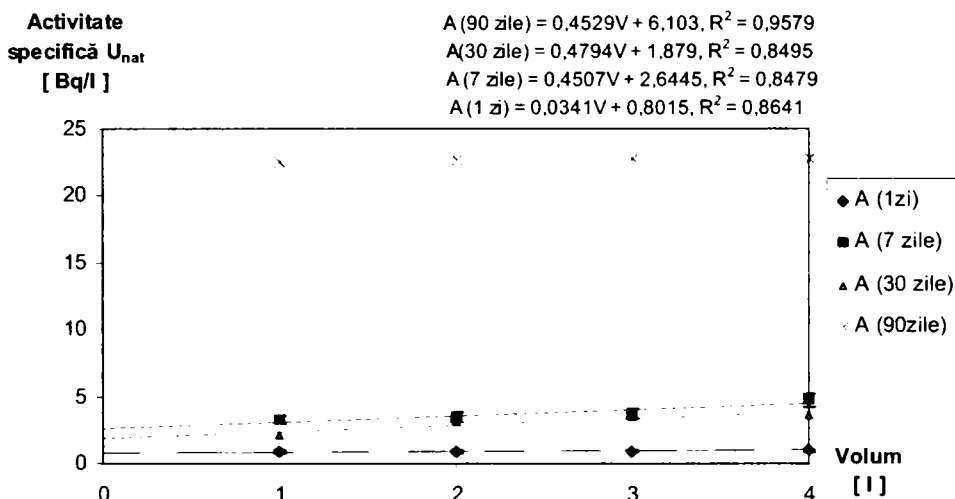


Figura 3.13. Distribuția activității specifice a  $U_{nat}$  în apa de infiltrare din haldă (100-120cm), funcție de timp (model fizic static C)

În fig. 3.10. observăm o corelație foarte bună a activității specifice de  $^{226}\text{Ra}$  la adâncimi de 120 cm cu timpul de contact. Apare o dependență semnificativă de volum, doar la o durată de 30 zile.

În figura 3.11. observăm o corelație semnificativă între activitatea specifică de  $U_{nat}$  și volum la timpul de contact de 60 zile, coeficientul de regresie fiind 0,966, pe când la timpii de contact de 30 și 60 zile, corelațiile nu sunt așa de bune, probabil timpul de contact a fost prea mic pentru ca la volume diferite să fie extrasă o cantitate mai mare de  $U_{nat}$ . Timpul de contact favorizează creșterea valorilor de la 0,654 Bq/l până la 18,351Bq/l la 1 lună. Cantitățile de uraniu mobilizate sunt mai mici decât ale  $^{226}\text{Ra}$ .

Figura 3.12., prezintă o corelație semnificativă între activitățile specifice ale  $U_{nat}$  și volumele eluate, coeficienții de regresie fiind relativ mari, iar evoluția concentrațiilor de  $U_{nat}$  cu timpul de contact înregistrează creșteri foarte mari de la o medie de 0,855 Bq/l la o medie de 25,837 Bq/l. Sub 60 zile, dependențele sunt nesemnificative, iar la 90 zile apare o dependență puternică de volum.

În figura 3.13, corelația între activitățile specifice ale  $U_{nat}$  și volumele eluate, sunt semnificative în toți cei patru timpi de contact, valorile activităților specifice ale de  $U_{nat}$  crescând cu timpul de contact de la o medie de 0,916 Bq/l la o medie de 22,652 Bq/l. Mai putem observa că în straturile 2 și 3 cantitățile de  $U_{nat}$  mobilizate sunt mai mari decât în stratul 1 și mai mari decât cantitățile de  $^{226}\text{Ra}$  din straturile 2 și 3. Deci, activitățile specifice ale  $U_{nat}$  la o zi arată o dependență semnificativă, pentru celelalte perioade de timp, dependența cu volumul este ușor semnificativă, dar aproape egală.

Din aceste grafice se desprinde următoarea concluzie: pentru ambii radionuclizi, cantitățile care au migrat într-un anumit timp păstrează în general un palier aproape constant indiferent de volumul considerat. În timp însă, cantitățile mobilizate cresc. În primul strat, cantitățile de  $U_{nat}$  care migrează sunt mai mici decât cele de  $^{226}\text{Ra}$ , pe când în straturile de jos cantitățile de  $U_{nat}$  care migrează

cresc [42]. Cantitățile de  $^{226}\text{Ra}$  mobilizate sunt mai mici decât ale  $U_{\text{nat}}$ . Măsurarea pH-ului probelor analizate conform metodei de la punctul 3.1.3, a condus la obținerea următoarelor domenii de valori pentru cele trei modele. În modelul A, domeniul de pH variază între 5,2-6,02, predominând un mediu neutru spre ușor acid. În soluțiile apoase acide uraniul apare ca ion uranil  $\text{UO}_2^{2+}$ , având cea mai stabilă valență U (VI), fenomen care ar explica migrarea relativ mică a uraniului în primul strat care prezintă caracteristici acide [6]. Modelul fizic static B este caracterizat de un domeniul al pH-ului cuprins între 7,0 - 8,1, iar modelul static C de un domeniu cuprins între 7,3-7,9, în ambele cazuri, mediul fiind neutru spre bazic. Astfel că la pH ridicat, în straturile de jos, hidrolizarea ionului uranil formează monomeri, dimeri și trimeri. În plus, în timpul curgerii apei subterane în sensul descreșterii sarcinii hidraulice se produce un „front” în mișcare, unde uraniul este ciclât din faza solidă în cea lichidă și invers. În sisteme de acest fel, apele de „intrare” provin din infiltrarea apelor meteorice și în mai mică măsură din cursurile de apă de suprafață. Ca o simplificare destul de grosieră se poate considera că aceste ape au proprietăți de oxidare. Ionul uranil este mobil în oxidarea apelor subterane prin formațiunile de complecși. Astfel în interiorul haldelor au loc două mecanisme: ciclarea atomilor de uraniu din faza solidă în cea lichidă și invers, odată cu mișcarea frontului, atomii de uraniu precipitați ajung în mediu oxidant, deci pot fi mobilizați [52].

### 3.3.2. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim dinamic

#### 3.3.2.1. Instalație experimentală și mod de lucru

##### A. Instalația experimentală

Pentru a simula acțiunea apei de infiltrare prin halda de steril asupra migrării elementelor radioactive în faza solidă am imaginat un model fizic dinamic [28,20,30]. Scopul acestor modele ar fi o înțelegere cantitativă mai bună a mecanismelor fizice, precum și a proceselor privind transportul contaminanților eliberați în apă din haldele de steril.

Instalația experimentală formată din mai multe coloane de sticlă, a permis studiul extracției radionuclizilor și migrarea lor din steril în apă. Coloana de sticlă (4), având lungimea de 800 mm și diametrul de 30mm este prevăzută la partea superioară și inferioară cu un robinet de reglare a debitului (2) și (6), care să permită curgerea apei cu o anumită viteză. Tot în partea inferioară, în interior, coloana de sticlă este prevăzută cu un strat de vată de sticlă (5), folosit ca suport.

În fig. 3.14. este prezentată schematic instalația experimentală ce constituie modelul fizic dinamic.

##### B. Mod de lucru

În coloanele de sticlă s-au introdus cantități cunoscute din eșantioanele de steril, selecționate din aceleași probe de steril ca și cele folosite în modelul fizic static.

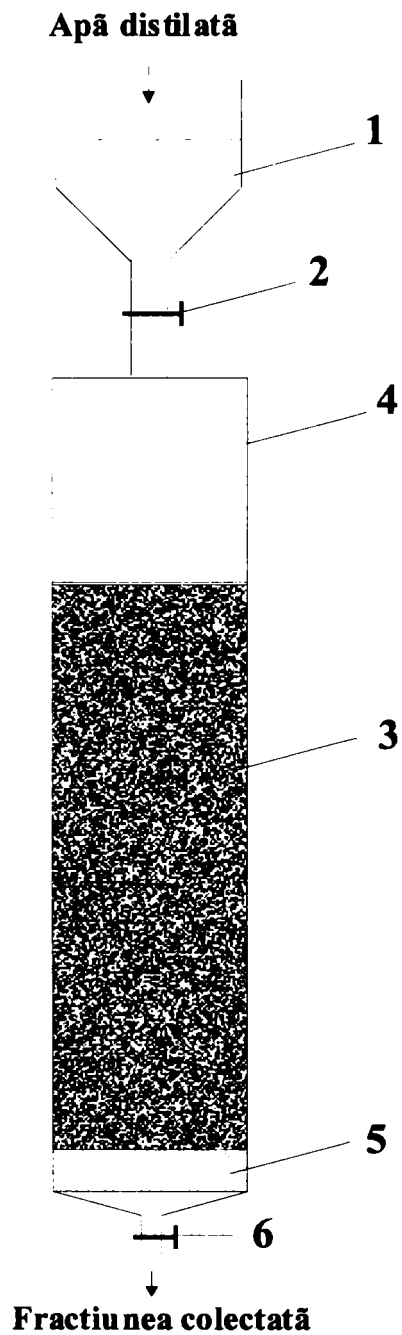


Fig.3.14. Reprezentarea schematică a instalației pentru studiul extracției în regim dinamic

**Legendă**

1. vas de apă
2. robinet de reglare a debitului
3. steril
4. coloană de sticlă

5. vată de sticlă
  6. robinet de reglare a debitului
- Instalația I [31] în care s-au utilizat 4 coloane ( A, B, C și D). În coloanele (B, C și D) s-au introdus eșantioane de 600g de steril de granulație < 0,5mm, din probele recoltate de la adâncimi diferite, 0-10, 50-60, 100-120cm. În coloana A s-au introdus 600 g steril de granulație < 0,5mm, dispuse astfel: 200g de eșantion din proba steril recoltată de la adâncimea de 100-120 cm, apoi 200g eșantion din proba de steril recoltată de la adâncimea de 50-60 cm și apoi 200g eșantion din proba de steril recoltată de la adâncimea de 0-10cm. Eluentul utilizat este apa distilată cu o viteză de curgere de 0,5 ml/h. Timpul de eluție a fost de 1 an, timp în care s-au recoltat volume constante de 250ml, din care apoi au fost determinate activitățile specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ . Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 3.7.

Tabel 3.7

Condițiile de lucru în instalația I

Parametru	Coloana A	Coloana B	Coloana C	Coloana D
Granulație steril(mm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Înălțimea coloanei de material (mm)	703	703	703	703
Diametrul coloanei (mm)	30	30	30	30
Masa de steril (g)	600	600	600	600
Adâncimea de recoltare (cm)	Stratul 1:0-10 Stratul 2:50-60 Stratul 3:100-120	0-10	50-60	100-120
Timp de eluție până la determinări (luni)	12	12	12	12
Volum eluat(ml)	250	250	250	250
Viteză curgere eluent (ml/h)	0,5	0,5	0,5	0,5

- Instalația II [32,33] în care am utilizat 4 coloane (E, F, G și H) păstrând aceleași condiții de lucru ca și în modelul I, considerând în acest caz eluentul ca fiind apa distilată acidulată ucu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5M până la pH = 4-5. Condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabel 3.8

Condițiile de lucru în instalația II

Parametru	Coloana E	Coloana F	Coloana G	Coloana H
Granulație steril (mm)	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Înălțimea coloanei de material (mm)	703	703	703	703
Diametrul coloanei (mm)	30	30	30	30
Masa de steril (g)	600	600	600	600
Adâncimea de recoltare (cm)	Stratul 1:0-10 Stratul 2:50-60 Stratul 3:100-120	0-10	50-60	100-120



Timp de eluție până la determinări (luni)	12	12	12	12
Volum eluat (ml)	250	250	250	250
Viteză curgere eluent (ml/h)	0,5	0,5	0,5	0,5

Coloanele A și E din cadrul instalațiilor I și II, reproduc destul de exact condițiile unei halde de steril în condiții de laborator.

În ambele instalații, din probele eluate în urma prelucrărilor și determinărilor radiochimice am determinat concentrațiile  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ . Pentru a putea observa o evoluție mai clară a celor doi radionuclizi în interiorul haldelor de steril au fost determinate prin spectrometrie de absorbție atomică conform punctului 3.1.3., din câte o probă eluată din fiecare instalație, metalele alcaline, alcalino-pământoase și metalele grele [34,35]. Speciile de interes au fost: Na, K, Ca, Al, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni, deoarece conform compoziției minereurilor din zonă acestea sunt elementele principale care ar putea influența mobilitatea radionuclizilor. De asemenea a fost urmărit și parametrul pH (vezi punctul 3.1.3) al soluțiilor eluate, care ne poate da indicații referitoare la capacitatea de migrare a radionuclizilor din haldă.

### 3.3.2.2. Rezultate și discuții

Instalațiile experimentale I și II au permis alcătuirea unor profile ale comportamentului  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în două tipuri de apă de infiltrare (apă de ploaie și apă de ploaie acidă) care spală proba de steril recoltată la diverse adâncimi din haldă, pe o perioadă de timp mai lungă, de un an. Efectul ploilor acide asupra haldelor de steril a fost pus în evidență în instalația II. Peste eșantioanele de steril s-a trecut apă ușor acidulată. Sarcina chimică solubilizată în apa de extracție joacă un rol fundamental în echilibrul dintre partea solubilă și partea adsorbită reversibil și disponibilă pentru pierdere [126]. Această sarcină chimică este determinată mai ales de cantitățile diferitelor săruri solubilizate. De aceea s-a utilizat după tipul de scenariu de lixiviere apa de ploaie sau apa de ploaie acidă.

Reprezentarea corelațiilor:

- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  (apă de ploaie) – pH – timp,
- activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  (apă de ploaie) – pH – timp,
- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  (apă de ploaie acidă) – pH – timp,
- activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  (apă de ploaie acidă) – pH – timp,

este redată în graficele 3.15. – 3.27, unde:

x = timp [luni]

y = pH

z = activitatea specifică a radionuclizilor [Bq/l].

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat diagramele din figurile 3.15- 3.30 sunt date în tabelele 5.2.7 – 5.2.19 din anexa A 5.2.

Reprezentarea grafică a datelor experimentale s-a efectuat cu programul STATISTICA 6.0, la care s-au folosit metodele *Quadrat Surface* și *Spline*, cu un coeficient de încredere setat la introducerea valorilor experimentale de 95%. Aceste reprezentări dau ecuații de aproximare a suprafețelor prin regresie multiplă neliniară prin care se analizează funcțiile concatenate ca și funcții spline.

Pentru ca rezultatele obținute în laborator să se apropie cât mai mult de realitate, coloanele A și E din instalațiile I și II au permis stabilirea corelațiilor:

- activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  (apă de ploaie) - pH - timp,
  - activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  (apă de ploaie) - pH - timp,
  - activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  (apă de ploaie acidă) - pH - timp,
  - activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  (apă de ploaie acidă) - pH - timp,
- care sunt reprezentate în graficele din figurile 3.27. - 3.30.

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat diagramele din figurile 3.27.- 3.30. sunt date în tabelele 5.2.20 - 5.2.23 din anexa A 5.2.

Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH

$$\text{Activitate specifică } ^{226}\text{Ra} [\text{Bq/l}] = 102,9676 + 0,3131 \cdot x - 28,4213 \cdot y + 0,0476 \cdot x^2 - 0,0307 \cdot x \cdot y + 2,3923 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,983$$

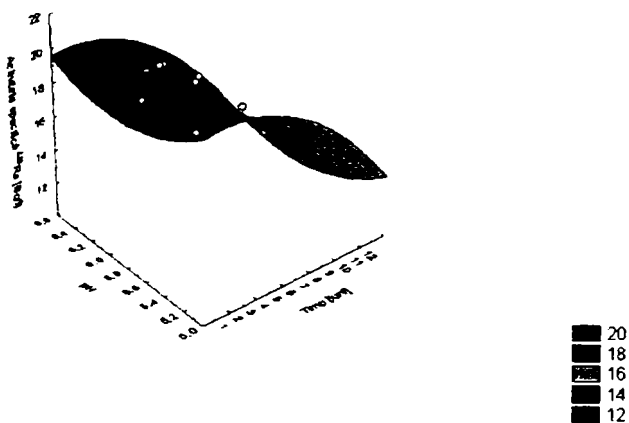


Fig. 3.15. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  - timp - pH  
( model fizic dinamic I, coloana B )

Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH

$$\text{Activitate specifică } ^{226}\text{Ra} [\text{Bq/l}] = 2 \cdot 2 \cdot 2122 - 15,4005 \cdot x - 63 \cdot 6887 \cdot y - 0,2121 \cdot x^2 - 1,7618 \cdot x \cdot y + 4,8414 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,962$$

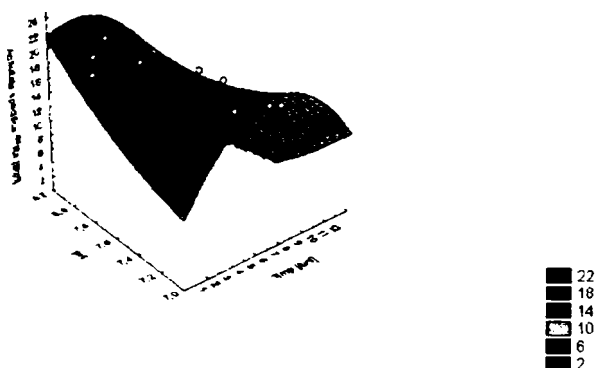


Fig. 3.16. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  - timp - pH  
( model fizic dinamic I, coloana C )

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $11,7854 + 0,6549 \cdot x + 8,1293 \cdot y - 0,0101 \cdot x^2 - 0,1024 \cdot x \cdot y - 0,5286 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,832$

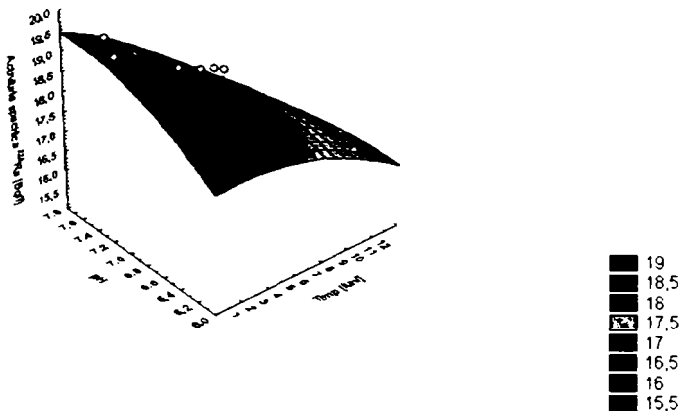


Fig. 3.17. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic I, coloana D )

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $367,9002 - 4,1385 \cdot x + 129,4229 \cdot y - 0,0195 \cdot x^2 + 0,6495 \cdot x \cdot y - 11,0129 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,845$

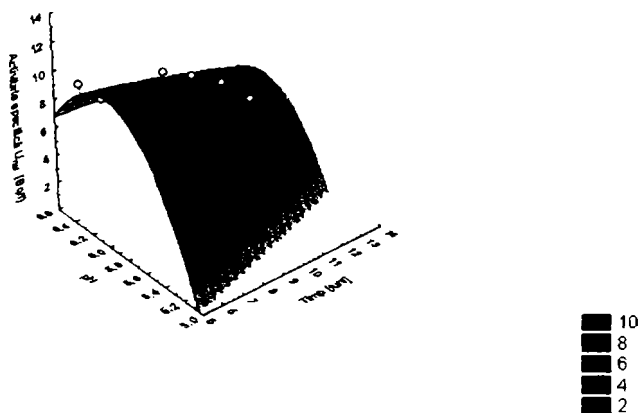


Fig. 3.18. Corelația activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic I, coloana B )

**Activitatea specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

$$\text{Activitatea specifică } U_{nat} \text{ [Bq/l]} = 75\,5545 + 0,5854 \cdot x + 25,3176 \cdot y + 0,0239 \cdot x^2 - 0,1754 \cdot x \cdot y - 1,6542 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,968$$

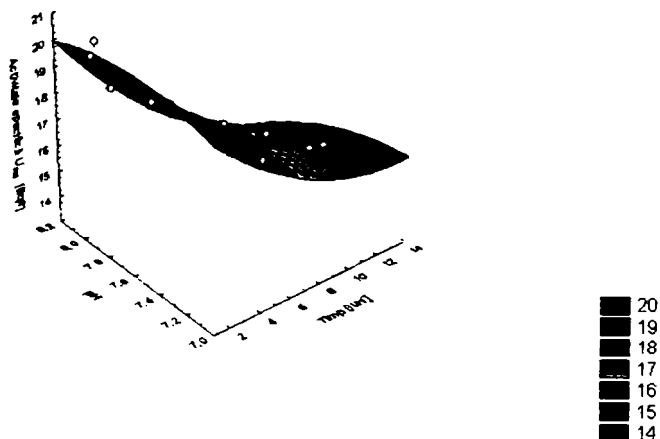


Fig. 3.19. Corelația activitate specifică  $U_{nat}$  – timp - pH  
( model fizic dinamic I, coloana C )

**Activitate specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

$$\text{Activitate specifică } U_{nat} \text{ [Bq/l]} = 186,8406 + 15,6094 \cdot x + 37,5108 \cdot y - 0,1036 \cdot x^2 - 2,0668 \cdot x \cdot y - 1,2572 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,873$$

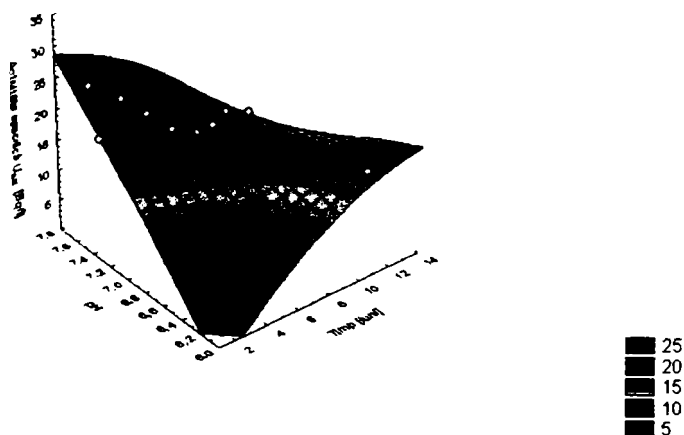


Fig. 3.20. Corelația activitate specifică  $U_{nat}$  – timp - pH  
( model fizic dinamic I, coloana D )

**Activitatea specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $412,3492 + 0,4941 \cdot x - 128,3044 \cdot y - 0,0038 \cdot x \cdot x - 0,1019 \cdot x \cdot y + 10,434 \cdot y \cdot y$   
 $R^2 = 0,965$

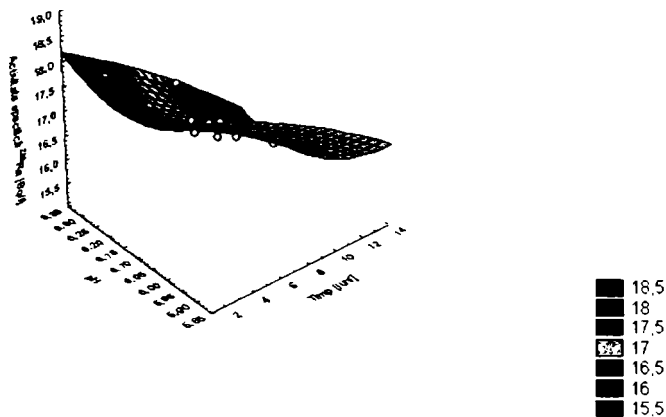


Fig. 3.21. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic II, coloana F )

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $31,5216 - 0,7649 \cdot x - 3,5348 \cdot y + 0,0789 \cdot x \cdot x - 0,1287 \cdot x \cdot y + 0,3988 \cdot y \cdot y$   
 $R^2 = 0,913$

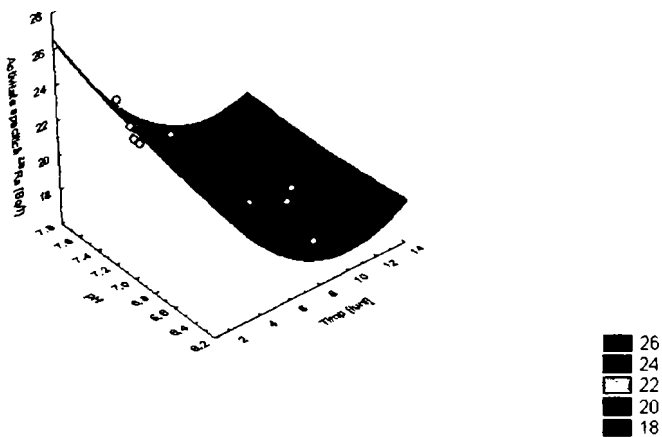


Fig. 3.22. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic II, coloana G )

Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH

$$\text{Activitate specifică } ^{226}\text{Ra} [\text{Bq/l}] = 224,0819 + 5,4749 \cdot x + 62,1635 \cdot y + 0,018 \cdot x^2 + 0,8616 \cdot x \cdot y - 3,8863 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,973$$

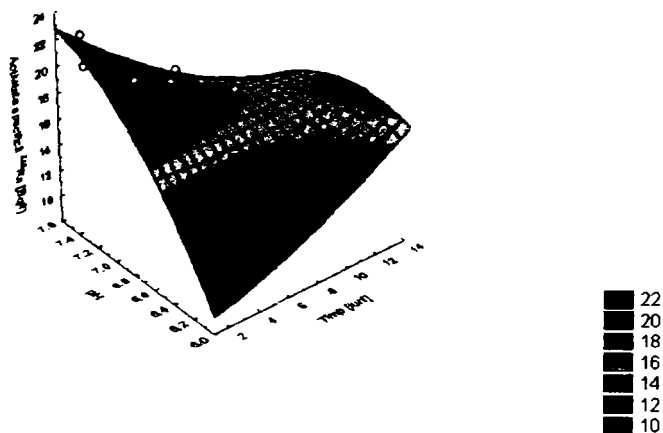


Fig. 3.23. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp – pH  
( model dinamic fizic II, coloana H )

Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH

$$\text{Activitate specifică } U_{\text{nat}} [\text{Bq/l}] = 237,6337 + 6,8113 \cdot x + 477,1366 \cdot y - 0,001 \cdot x^2 - 1,186 \cdot x \cdot y - 37,8089 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,898$$

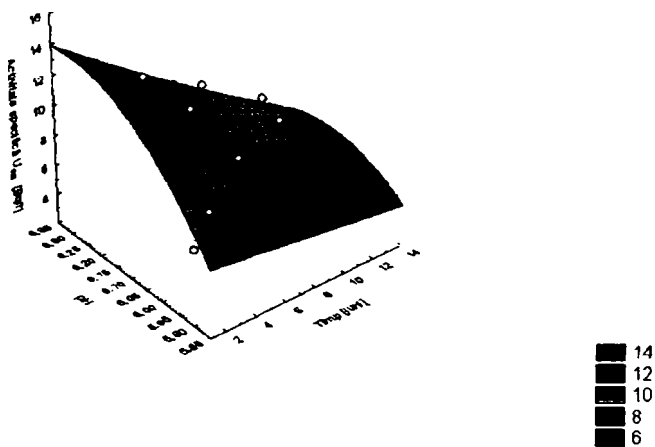


Fig. 3.24. Corelația activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  – timp – pH  
( model fizic dinamic II, coloana F )

**Activitate specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] =  $4,3573 - 3,1187 \cdot x + 7,477 \cdot y + 0,0444 \cdot x^2 + 0,2993 \cdot x \cdot y - 0,6742 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,892$

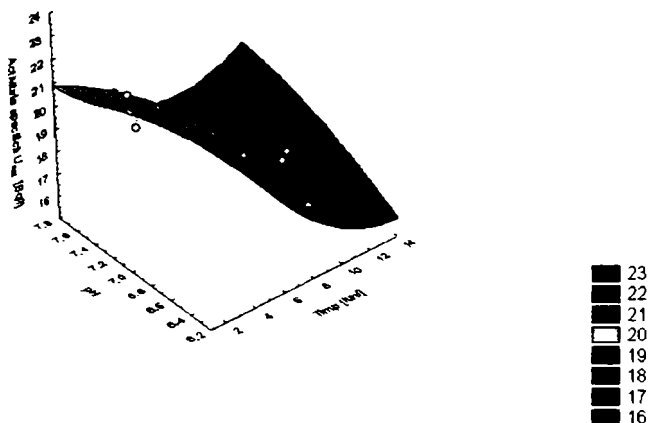


Fig. 3.25. Corelația activitate specifică  $U_{nat}$  - timp - pH  
 ( model fizic dinamic II, coloana G )

**Activitate specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{nat}$  [Bq/l] =  $74,7184 + 2,6312 \cdot x + 23,3245 \cdot y + 0,0016 \cdot x^2 - 0,4185 \cdot x \cdot y - 1,4286 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,843$

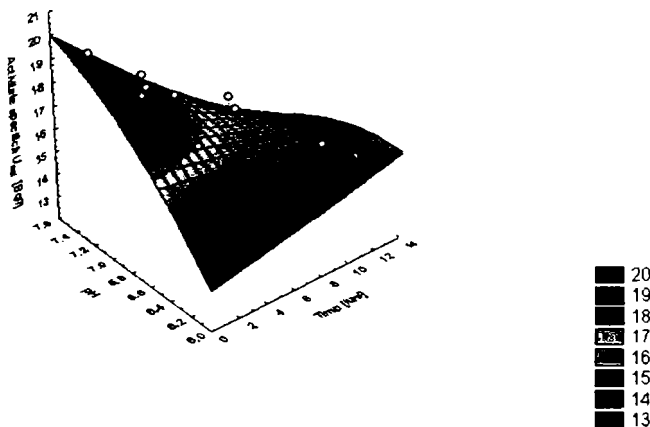


Fig. 3.26. Corelația activitate specifică  $U_{nat}$  - timp - pH  
 ( model fizic dinamic II, coloana H )

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $430,6266 + 9,0431 \cdot x + 214,913 \cdot y + 0,0596 \cdot x^2 - 1,3864 \cdot x \cdot y - 13,4831 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,832$

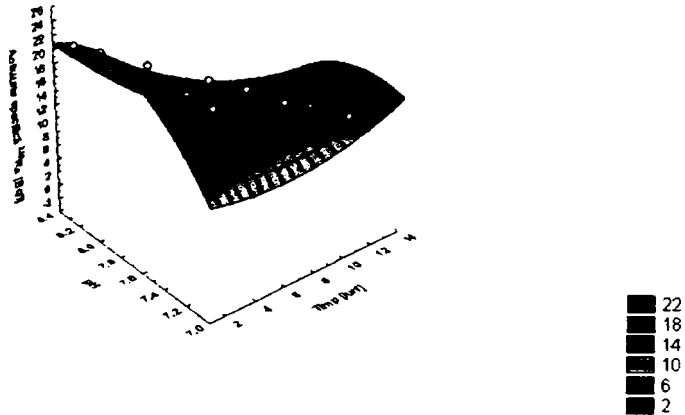


Fig. 3.27. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic I, coloana A )

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $55,731 - 35,0087 \cdot x + 31,3783 \cdot y + 0,69 \cdot x^2 + 2,9682 \cdot x \cdot y - 3,8277 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,921$

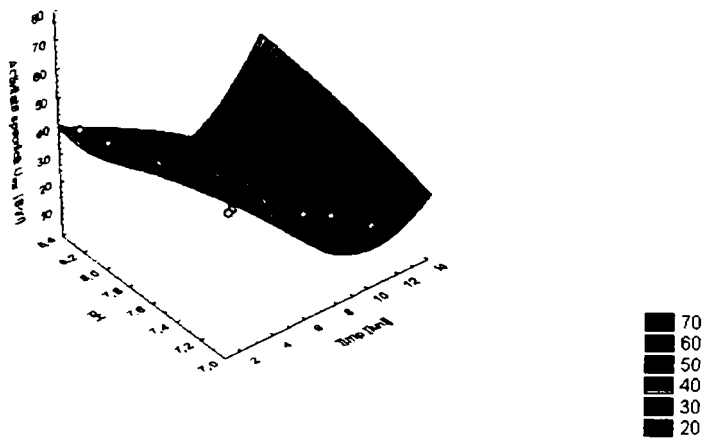


Fig. 3.28. Corelația activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  – timp - pH  
 ( model fizic dinamic I, coloana A )



**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

$$\text{Activitate specifică } ^{226}\text{Ra} [\text{Bq/l}] = 739,624 - 2,5045 \cdot x - 193,9395 \cdot y + 0,0105 \cdot x^2 + 0,2485 \cdot x \cdot y + 13,0907 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,987$$

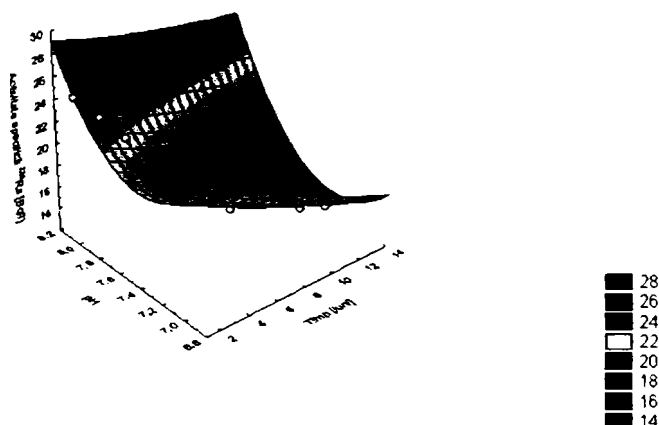


Fig. 3.29. Corelația activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  – timp - pH  
( model fizic dinamic II, coloana E )

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

$$\text{Activitate specifică } [Bq/l] = 271,7082 + 13,2113 \cdot x + 70,1636 \cdot y + 0,2534 \cdot x^2 - 2,6207 \cdot x \cdot y - 3,6162 \cdot y^2$$

$$R^2 = 0,879$$

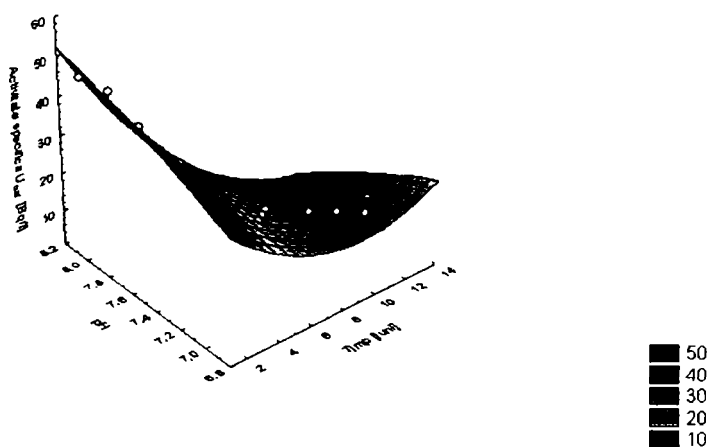


Fig. 3.30. Corelația activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  – timp - pH  
( model fizic dinamic II, coloana E )

Variațiile activităților specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  ca funcție de timp și pH, în calitate de variabile independente sunt bazate pe datele experimentale și sunt de asemenea reprezentate în grafice tridimensionale. Din aceste reprezentări s-au evidențiat o serie de concluzii referitoare la relevanța determinărilor. Astfel, putem

observa că la suprafața haldelor de steril, mediul ușor acid determină mobilizări mai mari ale  $^{226}\text{Ra}$  comparativ cu  $U_{\text{nat}}$ , cantitatea maximă de  $^{226}\text{Ra}$  care migrează în prima etapă este de 19,269 Bq/l în modelul dinamic I, coloana B care odată cu creșterea pH începe să scadă (fig.3.15). În apele puțin acide, dizolvarea  $^{226}\text{Ra}$  se produce predominant ca și cation hidratat de  $^{2+}\text{Ra}$  [14].  $^{226}\text{Ra}$  se acumulează în zonele mai apropiate de suprafața solului din această cauză valorile de  $^{226}\text{Ra}$  mai mari la suprafață decât în celelalte straturi pot explica observația de mai sus. La valori mai mari ale pH = 6, activitatea specifică urmează un trend descendent. Prezența acidului în apa distilată (fig.3.21) produce o corelație bună asupra migrării radionuclidului de  $^{226}\text{Ra}$ . În mediu ușor acid, model fizic dinamic II, coloana F (fig.3.24), cantitatea de  $U_{\text{nat}}$  care migrează este cu mult mai mică decât a  $^{226}\text{Ra}$ , confirmându-se astfel și rezultatele obținute în modelul matematic static. La acest pH, U (VI) există ca și cation divalent de uraniu  $\text{UO}_2^{2+}$ , care este foarte stabil.

Odată cu creșterea pH, valorile activităților de  $U_{\text{nat}}$  înregistrează creșteri pînă la 32,629 Bq/l model fizic dinamic II, coloana G [36], (fig. 3.25), după care urmează un trend descendent. La 60 cm adâncime (fig.3.19), pH înregistrează creșteri pînă la valori de 8, permițând o migrare semnificativă a  $U_{\text{nat}}$ . În ceea ce privește activitățile de  $^{226}\text{Ra}$ , (fig.3.16), maximul atins este de 21,368 Bq/l, ca apoi să urmeze un trend descendent pînă la valori de 13,253 Bq/l, iar  $U_{\text{nat}}$  de la 20,315 Bq/l (fig. 3.19) la 8,031 Bq/l, uraniul fiind mai solubil. Prezența acidului produce modificări asupra  $^{226}\text{Ra}$ , înregistrând creșteri ale activităților, încă din prima lună de la valori de 21,363 Bq/l (fig.3.23) la valori de 24,63 Bq/l (fig.3.22). Este posibil ca prezența acidului să determine o cantitate mai mare de  $^{226}\text{Ra}$  să migreze, încă din primele luni.

La adâncimi de 120 cm (fig. 3.17) au loc descreșteri ale activităților de  $^{226}\text{Ra}$  de la valori de 19,366 Bq/l la 17,101 Bq/l pentru apa distilată și pentru apa acidulată (fig. 3.23) de la 21,324 Bq/l la 16,083 Bq/l. Uraniul în prezența apei distilate (fig. 3.20) la pH 7,6 atinge cantitatea maximă antrenată la valoarea de 24,623 Bq/l, după care urmează un trend descendent, cantitățile minime mobilizate atingând valori de 15,032 Bq/l. Prezența apei acide (fig.3.26) nu produce o modificare însemnată în evoluția  $U_{\text{nat}}$  față de situația anterioară. La pH neutru spre bazic, U(VI) apare ca anion  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ .

În cazul modelului fizic dinamic I, coloana A (fig.3.27) cantitatea maximă de  $^{226}\text{Ra}$  care migrează încă din prima lună este de 22,343 Bq/l, ca apoi să urmeze descreșterea pînă la valori de 14,644 Bq/l, iar pentru modelul fizic dinamic II, coloana E (fig.3.29) graficul păstrează un trend descendent, ceea ce confirmă ideea că prezența acidului mobilizează în primele luni o cantitate mai mare de radionuclid. Activitățile de  $U_{\text{nat}}$  în schimb se dublează în ambele modele fizice dinamice I și II, coloanele A și E (fig. 3.28 și 3.30).

Dacă facem o paralelă a rezultatelor obținute din modelul fizic dinamic cu cele obținute în modelul fizic static este evident faptul că la suprafața haldei de steril, există un mediu ușor acid spre bazic. Acest lucru poate fi explicat prin faptul că minereurile din haldă sunt asociate cu metale sulfidice, cum ar fi pirita și mercasitul [130]. În timpul infiltrării precipitațiilor, aceste metale sulfidice sunt imediat oxidate producând condiții acide pentru haldele de steril care reprezintă un risc considerabil pentru mediu [118]. În staturile de 50-60cm și 100-120 cm mediul este bazic. Aceste date confirmă că apa acidă rezultată din procesele de oxidare ale piritei în straturile superioare ale haldei este neutralizată de varul rezidual aflat în straturile mai coborâte [141], fapt confirmat și prin evoluția pH observată în grafice. Halda în ansamblul ei conform modelului fizic dinamic I, col. A și II col. E prezintă

un domeniu de pH cuprins între 6,0 și 7,1, fiind o medie a tuturor situațiilor anterioare.

Curgerea și disponibilitatea apei sunt doi din cei mai importanți parametri care afectează chimia și biochimia deșeurilor precum și migrarea contaminanților prin deșeu [17]. Apa acționează ca un mecanism de transport pentru constituenții cationici și anionici influențând solubilitatea și migrarea sărurilor. Sărurile sunt dizolvate și se mișcă spre capilar ajungând la suprafață, unde ele precipită [43].

Viteza de migrare a sărurilor la suprafață este dependentă de umiditate, precum și de pH. În timpul perioadelor cu puțină apă sau chiar deloc, sărurile se usucă, migrarea descrește și sărurile pot deveni pulberi. Când plouă din nou, sărurile se mișcă în stratul de suprafață al haldei prin eroziune.  $^{226}\text{Ra}$  se acumulează în sărurile precipitate de la suprafață rezultând o concentrație ridicată a acestuia în primul strat, comparativ cu celelalte [58]. Compoziția chimică a apei de infiltrare suferă modificări importante în decursul timpului în funcție de mineralizarea haldei și de condițiile exterioare. Cu toate acestea nu se pot observa modificări în aspectul exterior al haldelor, procesele fizice și chimice conducând la modificări importante în diverse zone diferite una de alta. Rezultatele, de asemenea, indică o descreștere a pH-lui apelor de infiltrare cu adâncimea. Astfel, la adâncimi de 50 - 60cm scade de la 8,8 la 7,4 la adâncimea de 100-120cm [36]. Această retardare a pH indică prezența  $\text{H}^+$  în haldele de steril. Aceste procese includ dizolvarea mineralelor aluminosilicate primare existente în haldă [23].

Halda poate conține minerale asociate în cantități variate: zinc, aluminiu, crom, potasiu mangan, etc. În multe minereuri de uraniu sunt cantități apreciabile de sulfizi, care reprezintă o problemă importantă în evaluarea comportării ulterioare (după închidere) a haldei. Diverse mecanisme care apar în interiorul haldelor de steril sunt posibil să contribuie la observarea tendințelor stratificării fazei solide. Metalele și radionuclizii nu sunt uniform distribuiți în materia solidă din steril [22].

Din experimentele prezentate anterior s-a urmărit și evaluarea migrării elementelor concentrate pe suprafața deșeurilor solide cum ar fi: Zn, Mn, Ca, Fe, Al, Cr, Ni, K, și Na. Experimentele nu au urmărit evoluția în timp a acestor elemente, ci doar prezența lor în apele de infiltrare pentru a ajuta la explicarea fenomenelor care se produc în interiorul haldelor prin metodele descrise la punctul 3.1.3. Cantitățile de metale prezente în soluția de extracție pentru un volum V și un timp T prestabilit pentru modelul fizic static și dinamic sunt reprezentate în graficele din figurile 3.31 - 3.41.

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat diagramele din figurile 3.31.- 3.41. sunt redate în tabelele 5.2.24 - 5.2.34 din anexa A 5.2.

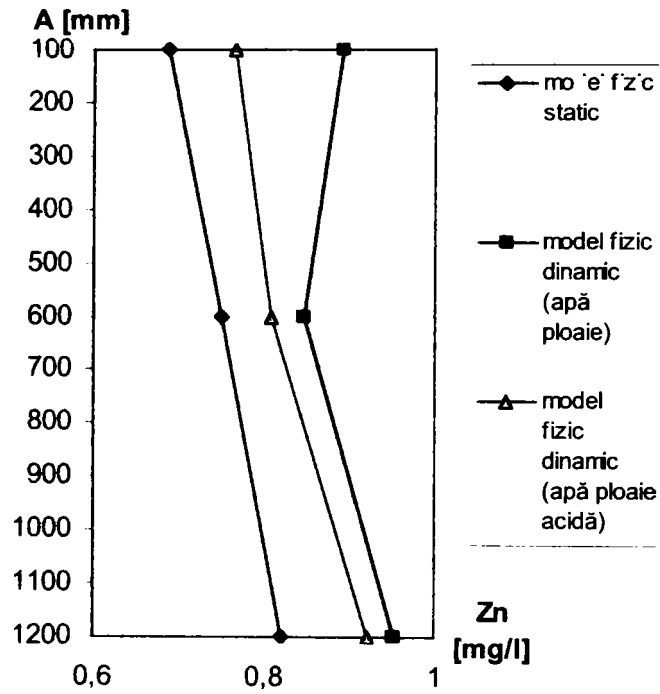


Fig. 3.31. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Zn în halda de steril

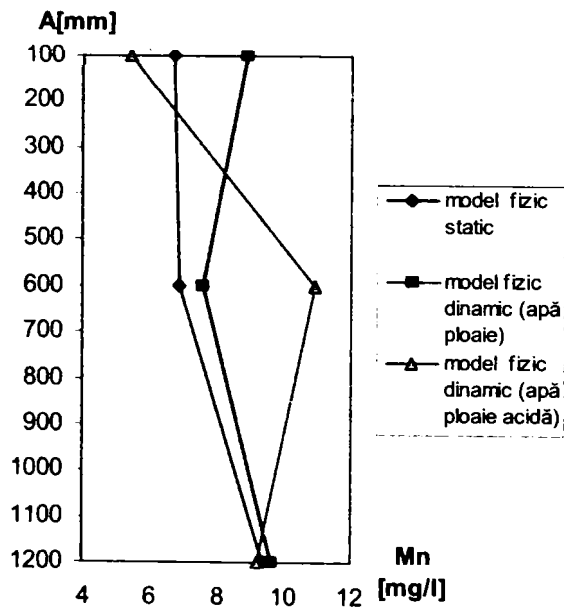


Fig.3.32. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Mn în halda de steril

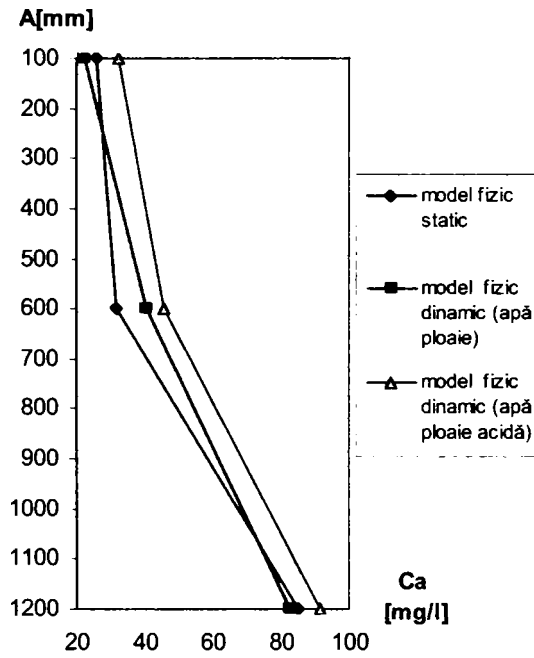


Fig.3.33. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Ca în halda de steril

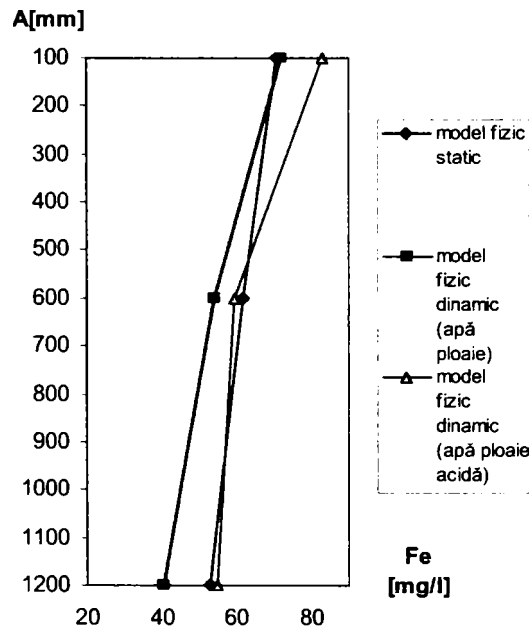


Fig. 3.34. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Fe în halda de steril

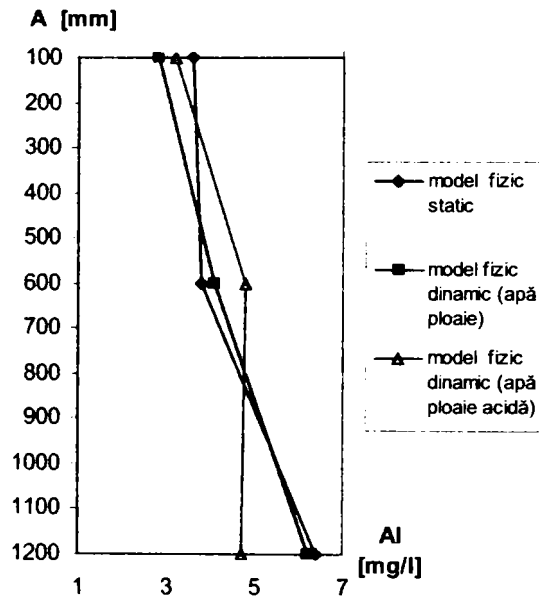


Fig. 3.35. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Al în halda de steril

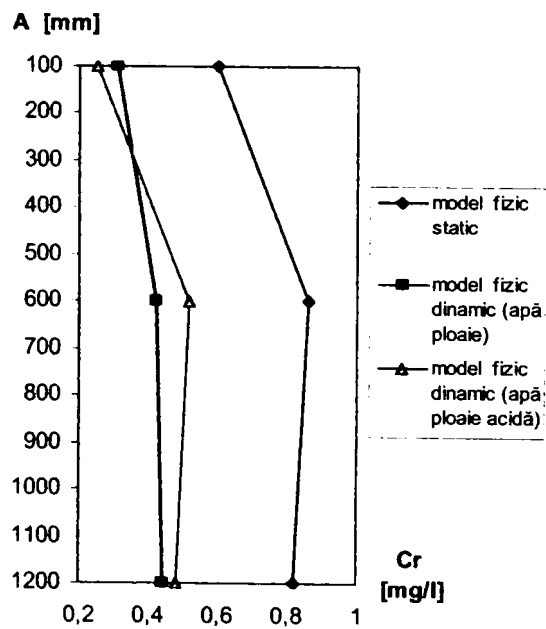


Fig. 3.36 Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Cr în halda de steril

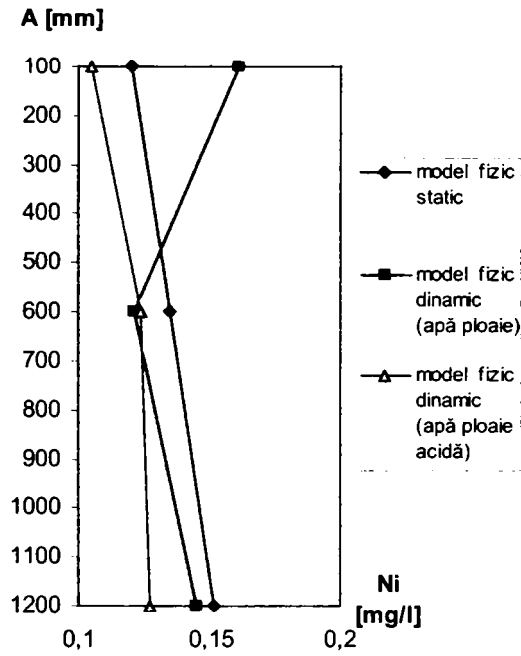


Fig. 3.37 Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Ni în halda de steril

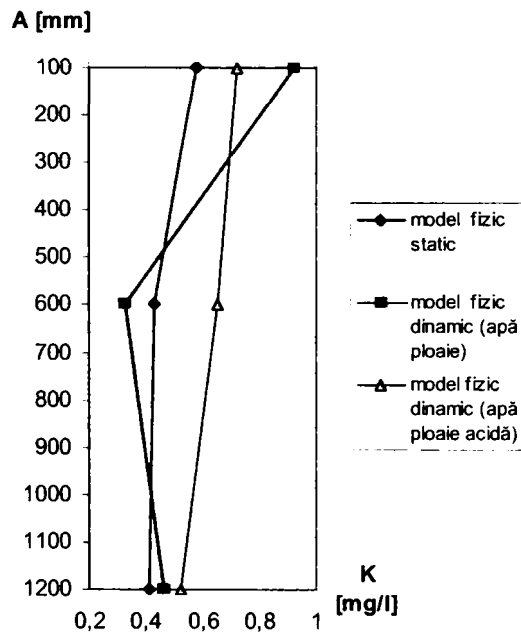


Fig. 3.38. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de K în halda de steril

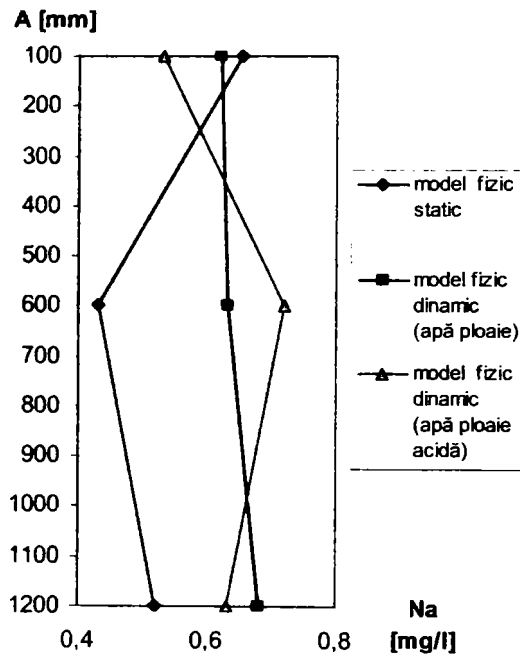


Fig. 3.39. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de Na în halda de steril

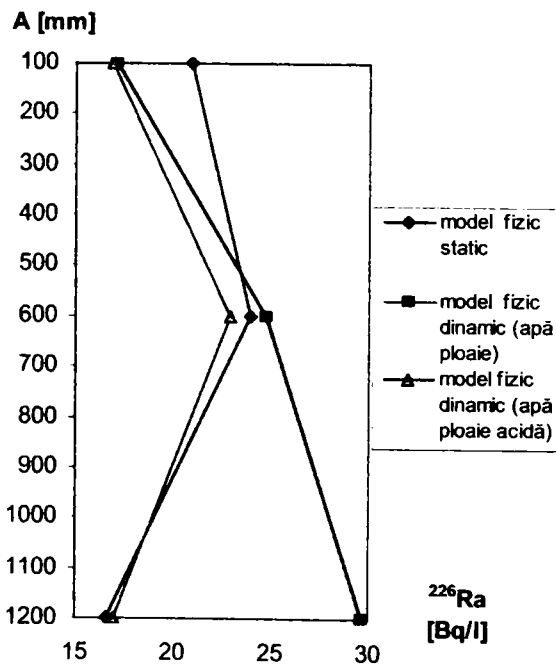


Fig. 3.40. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de  $^{226}\text{Ra}$  în halda de steril



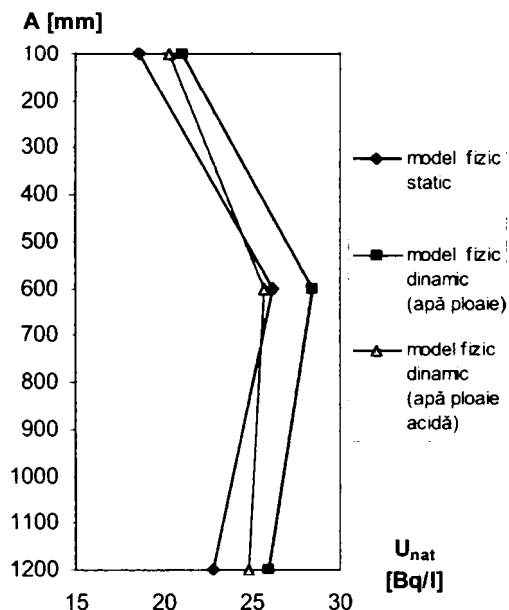
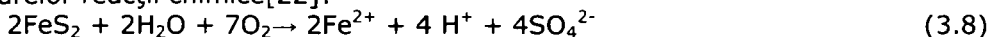


Fig. 3.41. Adâncimea de migrare raportată la concentrației de  $U_{nat}$  în halda de steril

Minereul de uraniu este compus în principal din materiale anorganice asociate cu pirita în abundență și cantități minore de carbon organic solid. Potențialul pentru oxidarea piritei și generarea acidului poate uneori persista pentru decenii în haldele abandonate. Minereul original conține 6% pirită și minerale conținând sulfatați de Fe [22].

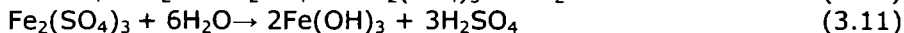
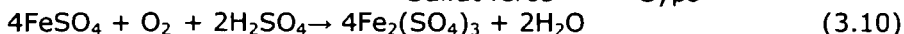
Un pH ușor acid și fier ridicat fig.(3.34), sugerează că oxidarea piritei are loc predominant într-o zonă relativ limitată foarte aproape de suprafața haldei de steril. Fe în faza soluțiilor variază de la valori foarte mari în straturile de mai sus cu ușoare scăderi. Oxidarea piritei și a altor sulfatați de Fe, produce condiții ușor acide în interiorul haldei de steril, datorită concentrațiilor semnificative de Fe, sulfat, metale grele și urme de radionuclizi. Formarea acidului și a sulfataților de Fe au loc conform următoarelor reacții chimice[22]:



Pirita



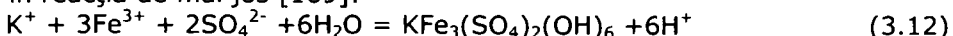
Sulfat feros                      Gyps



Hidroxid feric (geothit)

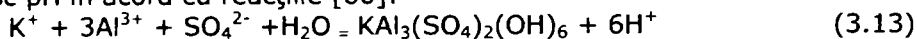
Oxidarea piritei devine controlată de limitarea penetrării oxigenului (50-60cm) în haldă. Fierul este o specie importantă datorită abilității elementelor la floclurare, adsorbție și coprecipitarea altor elemente. Prezența ionului de  $\text{Fe}^{3+}$  constituie un coprecipitant pentru U. Așa se explică eluția rapidă a uraniului după prima fază (fig.3.18).

Posibila sursă de K, fig.3.38 [60], include săruri de K derivate din dizolvarea jarositelor identificate la suprafața deșeurilor. Precipitarea jarositei potasice este arătată în reacția de mai jos [169]:



Aceasta sugerează că  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  sunt consumate și  $\text{H}^+$  este generat la un raport de 3:2:6. Precipitarea jarositei potasice generează 6 moli de  $\text{H}^+$ , contribuind la obținerea unei soluții acide. Ecuația 3.8 depinde de concentrația relativă a Fe produs din mineralele dizolvate în interiorul porilor apei din halde de steril.

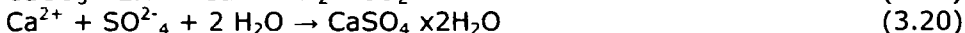
O sursă importantă de aciditate în deșeu este reprecipitarea Al (fig. 3.35) în fazele de hidroxid și hidroxid-sulfat, pentru că aceste faze consumă baze ( $\text{OH}^-$ ) și descresc pH în acord cu reacțiile [60]:



La un pH crescut, hidroxizii de Al și Fe consumă ionii hidroxil [58], rezultând o descreștere în pH.



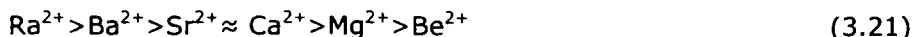
Zn, Mn, Cr, Ni, Na, și U (fig 3.31, 3.32, 3.36, 3.37, 3.39 și 3.40 ) arată concentrații mai ridicate în staturile de jos decât la suprafață. Pe de altă parte Ca, Ra (fig. 3.33 și 3.40 ) arată un model de distribuție diferit. Calcitul în acvifer reacționează cu apa de infiltrare [75]:



În consecință, disponibilitatea lor pentru migrare este destul de ridicată.

Ra nu este uniform distribuit în deșeu.  $^{226}\text{Ra}$  probabil există în deșeu în câteva forme  $\text{RaSO}_4$  în jurul particulelor de minereu solid, asociat cu jarosita,  $\text{KF}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ , cu  $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$  sau cu hidroxizi neutralizați  $\text{M}(\text{OH})_2$  [75]. Datele chiar insuficiente sunt valabile pentru a indica că  $^{226}\text{Ra}$  este substituit în jarosită, gips ca și cation sau poate exista ca și co-precipitat sau precipitat adsorbit pe compuși de sulfatați sau minerale. Aceste forme sunt importante pentru a stabili mobilitatea  $^{226}\text{Ra}$  prin deșeu. Hidroxizii metalici deja formați și în particular cei de Fe și Mn au aptitudinea de a fixa radionuclizii. Echilibrul de schimb cationic este datorat interacțiunii forțelor columbiene între cation și grupul fixat de schimbător. În prima fază, a fost spălat doar  $^{226}\text{Ra}$  care se găsea sub forma unor combinații de o oarecare solubilitate.

Solubilitatea  $^{226}\text{Ra}$  este influențată de efectul ionului comun, un proces prin care atomii de Ra adsorbiți pot fi înlocuiți de mai mulți ioni comuni în soluție. Proprietățile chimice ale  $^{226}\text{Ra}$  se manifestă similar cu ceilalți cationi ai metalelor alcalino-pământoase, care sunt complet predictibili în comportamentul lor, în existența caracterizată de stări de oxidare stabile și o tendință limitată către hidrolizare și formare de complecși [107]. Când interacțiunile ion-dipol cu moleculele de apă predomină, ionii cu cea mai mică rază ionică hidratată tind să deplaseze ionii mai mari. Afinitatea relativă a cationilor la adsorbție și schimb de cationi este următoarea [114]:



Cu toate că, în câteva situații coprecipitarea se poate produce cu alți solizi cum ar fi, carbonații, sulfatați sau oxizii ferici, în cazul  $^{226}\text{Ra}$ , comportamentul acestor elemente va fi în general, guvernat de procese de schimb ionic, din această cauză

fiind sensibile la schimbări în tăria ionică. Astfel, coprecipitarea cu Ca ar putea fi cel mai probabil mecanism. Prezența cationilor competitivi va avea un efect dramatic în special asupra adsorbției elementelor care se comportă predominant ca și cation [104]. Adsorbția de Ra descrește când e prezent Ca în apa de infiltrare în timp ce Ca se luptă pentru locurile de adsorbție. Ca are tendința să interacționeze cu apa de ploaie și să formeze crusta de  $\text{CaCO}_3$ .

În același timp, în stratul superior are loc are loc precipitarea hidroxizilor amorfii de Al, Fe, Mg,  $\text{U}_{\text{nat}}$ , precum și precipitarea sulfatilor solubili (Ba și Ra). Solubilitatea diverselor solide variază cu tăria ionică. Apar reacții de precipitare și hidroliză. Sorbția U pe oxizii de Fe și Mn pot fi procese majore de extracție a U din soluția eluată. U găsit în această fază nu se află în echilibru izotopic cu U dizolvat în același sistem, sugerând că viteza de transfer a metalului între două faze este mică. Dacă U (VI) este redus la U (IV) are loc precipitarea, și astfel scade mobilitatea U.

În condiții bazice, speciile anionice uranil hidroxil domină chimia U (VI) dizolvat [122].

Astfel, prezența ionilor de metal generează interacțiuni chimice.

Prin urmare, rezultatele experimentelor pe coloană sunt o aproximare rezonabilă a curgerii apei prin suprafața haldelor de steril.

**Datele experimentale referitoare la concentrația metalelor în apele de infiltrare sugerează că prezența acestora generează în haldele de steril pe lângă procesele fizice (precipitare, adsorbție și fenomene de întârziere) și reacții chimice. Conform celor observate mai sus se constată că în deșeurile uranifere piritice, oxidarea piritei și a altor metale sulfurice este una din problemele considerabile pentru mediu în evaluarea haldelor de steril abandonate sub condiții climaterice ploioase.** Oxidarea piritei ocupă un loc important în straturile de suprafață ale zonei deșeurilor nesaturate. Oxidarea produce la suprafața deșeurilor condiții acide care cauzează lixivierea metalelor grele și radionuclizilor. Cu infiltrarea, produșii de reacție migrează gradual în jos. Co-precipitarea și adsorbția metalelor grele și radionuclizilor de asemenea ocupă un loc important, în zona de neutralizare. Rezultatele obținute în modelul fizic dinamic confirmă comportarea eșantioanelor și în modelul fizic static. O evoluție ușor ascendentă într-un timp scurt, urmată de o scădere a concentrațiilor, dar nu suficient de mult pentru a se atinge o valoare constantă, astfel că s-a impus imaginarea unui alt model fizic dinamic pe o perioadă de 3 ani, descris în subcapitolul următor.

Cu toate acestea majoritatea concluziilor observate pot fi rezultatul nu numai al interacțiunilor chimice dar și proceselor de migrare. Trendurile de interpretare în profilele chimice bazate pe un echilibru geochimic pur și simplu, ar putea conduce la ipoteze diferite.

Haldele trebuie acoperite cu un strat de material argilos, și alte soluri. Trebuie considerată de asemenea și revegetarea întregii arii. Aceste acțiuni ar putea favoriza reducerea apei de infiltrare și penetrarea oxigenului. Ca o consecință, procesele de oxidare ale piritei ar putea fi reduse în straturile adânci ale haldei de steril.

### 3.3.3. Experimente pentru studiul efectului stratului izolator (argilă)

Procesele de adsorbție și desorbție joacă un rol foarte important în transportul, disponibilitatea biologică, distribuția și acumularea radionuclizilor în mediul geologic. Mecanismele de adsorbție pentru un element sau un complex încă

nu sunt perfect cunoscute. Interacțiunile deșeu-apă-mediu geologic sunt puternic influențate de modul de mișcare al apei prin formațiunea geologică. Intârzierea radionuclizilor este influențată de două tipuri de saturare a curgerii apei subterane: curgere omogenă sau curgerea produsă în fracturi [119]. De asemenea, mișcarea radionuclizilor este puternic influențată de calitatea apei din sistemul de curgere (prezența radionuclizilor, altor ioni). Astfel, adsorbția unui radionuclid într-o formațiune geologică particulară este predictibilă a fi mare, lipsa oportunității pentru deșeuri să interacționeze cu formațiunea geologică poate conduce la un transport predictibil al acestora. Aceste procese permit calculul coeficientului de distribuție  $K_d$  și factorului de desorbție, care au fost definiți în subcapitolul 2.3.3.

În aceste experimente formațiunea geologică pe care am ales-o pentru a pune în evidență fenomenele de adsorbție-desorbție în straturi izolatoare este argila, deoarece face parte integrantă din mediul geologic al zonei Ciudanovița. Din datele din literatură se cunoaște capacitatea de adsorbție ridicată a argilelor pentru radionuclizi. În acest scop s-a utilizat tot simularea fizică, folosindu-se două modele fizice:

- 1.model fizic static
- 2.model fizic dinamic

### 3.3.3.1. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim static

#### 3.3.3.1.1. Instalație experimentală și mod de lucru

##### A. Instalația experimentală

Studiul experimental al proceselor de adsorbție și desorbție pe argilă s-a realizat cu ajutorul instalației experimentale reprezentată în fig.3.42.

În vasul 1 s-a introdus o cantitate constantă (540g) din masa eșantioanelor de steril aduse la o granulație mică de particulă  $<0,5$  mm, care au activități specifice de radionuclizi  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  prezentate în tabelul 3.2. Peste proba de steril s-a adăugat un volum prestabilit de apă distilată (4 l). Pentru extracție, amestecul solid-lichid este agitat timp de 2 minute (2), urmând etapa de sedimentare (3). Procedura a fost repetată pe toată durata de contact stabilit (3 luni), după care cele două faze lichidă și solidă, au fost separate prin filtrare (4 și 5).

Faza lichidă contaminată din (5) este pusă în contact pe o durată de 3 luni cu o masă constantă (520g) de argilă (6), având granulația de particulă  $<0,5$  mm, într-un experiment, iar în al doilea experiment  $>5$ mm, pentru a pune în evidență migrarea radionuclizilor prin porii argilei. Au fost urmate etapele de agitare și sedimentare (7) a probelor. Etapa de filtrare a condus la obținerea fazei lichide (8) și solidă (9). Faza solidă reprezentând argila contaminată a fost de interes pentru a urmări capacitatea de adsorbție a radionuclizilor, fiind diluată cu un volum stabilit de apă distilată (4l). Pentru a urmări capacitatea argilei de adsorbție a celor doi radionuclizi durata de contact a fost de trei luni, timp în care au fost urmate etapele de agitare și sedimentare descrise mai sus (10). După separarea celor două faze prin filtrare, argila (12) a fost supusă măsurătorilor spectrometrice conform punctului 3.1.4, iar concentrația eluentului (11) a fost monitorizată funcție de timp, punându-se în evidență fenomenul de desorbție al  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din argilă.

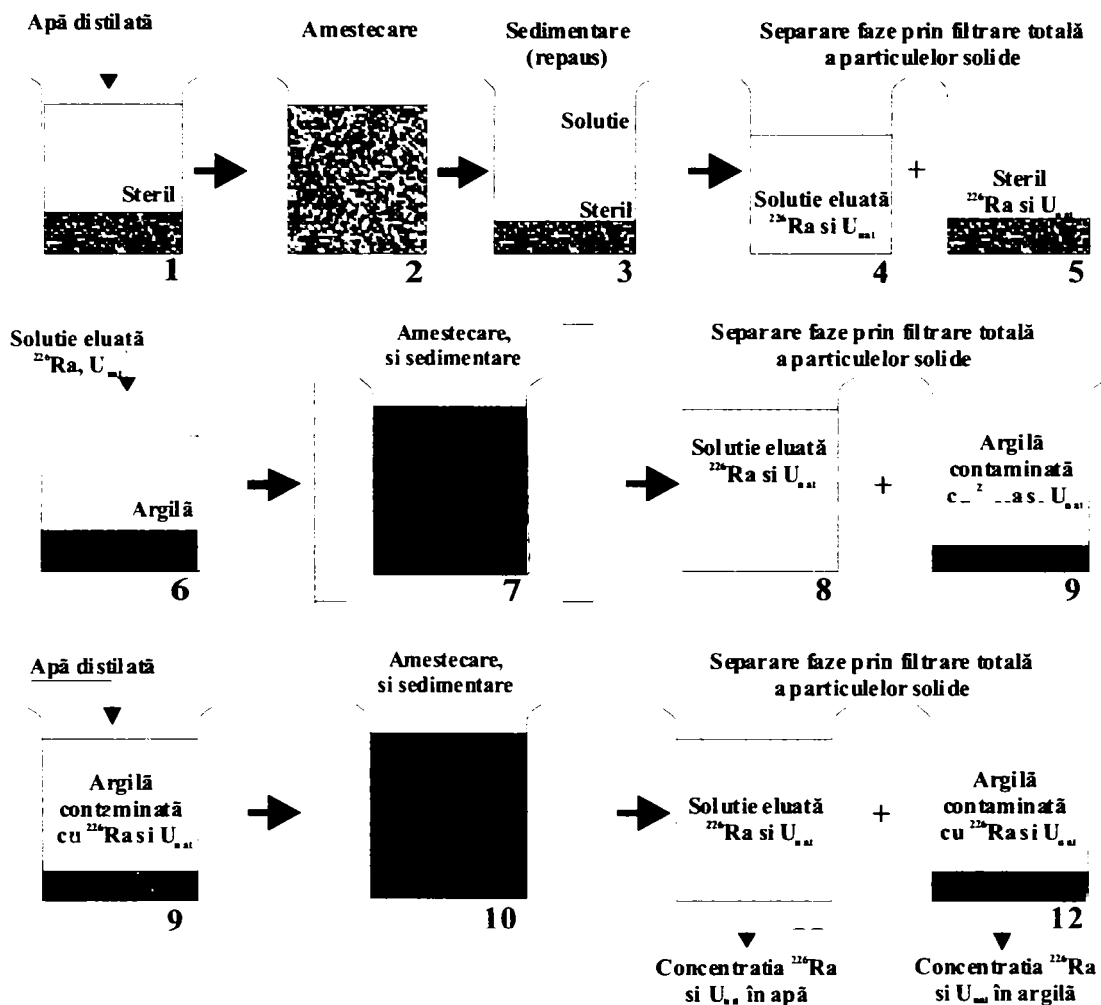


Fig. 3.42. Reprezentarea schematică a instalației pentru studiul adsorbției și desorbției în regim static

Legendă:

1. vas cu eșantion de steril
2. etapa de amestecare
3. etapa de sedimentare
4. vas cu soluție eluată  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$
5. vas cu eșantionul de steril după eluare
6. vas cu eșantion de argilă
7. etapa de amestecare și sedimentare
8. vas cu soluție eluată  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$
9. vas cu eșantion de argilă contaminată
10. etapa de amestecare și sedimentare
11. vas cu soluție eluată  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$
12. vas cu eșantion de argilă după desorbția  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$

## B. Condiții de lucru

Pe baza reprezentării din figura 3.42 s-au realizat 2 seturi de modele fizice experimentale în care s-au păstrat constante masa eșantionului de steril (540g), masa mediului geologic (argila) (520g), volumul de apă distilată folosit ca eluent (4l), timpul de eluție (3luni) și s-a modificat granulația argilei (< 0,5 mm și >5mm). Modelele fizice statice I studiază procesul de adsorbție al radionuclizilor pe argilă, iar modelele fizice statice II studiază procesul de desorbție al radionuclizilor din argilă. Modelele fizice statice sunt ușor de realizat pentru că echipamentul necesar, costul pentru realizarea lor și timpul de desfășurare al experimentelor sunt mici, iar metodologia este simplă.

Condițiile de lucru din instalația reprezentată în figura 3.42 sunt redată în tabelele 3.9 și 3.10:

Tabel 3.9

Condiții de lucru în modelul fizic static I (procesul de adsorbție):

I1	540	50-60	4	3	520	<0,5 mm
I2	540	50-60	4	3	520	>5 mm

Tabel 3.10.

Condiții de lucru în modelul fizic static II (procesul de desorbție):

II1	520	50-60	4	3 luni	<0,5 mm
II2	520	50-60	4	3 luni	>5mm

## 3.3.3.1.2. Rezultate și discuții

Valorile activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  obținute în urma proceselor de adsorbție și desorbție pe argila de granulație de particulă diferită în modelul static sunt prezentate în graficele din figurile 3.45 - 3.46.

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat reprezentările schematice din figurile 3.45- 3.46 sunt prezentate în tabelele 5.2.35 – 5.2.38 din anexa A 5.2.

Graficele din figurile 3.43 și 3.44 ne arată că adsorbția decurge relativ încet pentru  $U_{\text{nat}}$  indiferent de granulația argilei, fenomen care se datorează difuziei  $U_{\text{nat}}$  în micro-porii prezenți în suprafețele argilei. Unele studii au arătat că uraniul este destul de mobil în oxidarea apelor subterane prin formarea complexilor anionici carbonați, care sunt slab sorbiți pe minerale diferite [8]. În schimb, datele experimentale obținute demonstrează sorbția uraniului în condiții sigure pentru argilă.

În plus se poate observa că tranziția  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din ape în argilă și apoi iar în ape (fig. 3.45 și 3.46) (presupunând de data aceasta ape subterane) va fi determinată de tipul de argilă (datorat solubilității variabile a argilei și stărilor fizico-chimice variabile ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U$  în argilă) și de intervalul de timp în care apa intră în contact cu argila [81]. Se observă din experiment că pe suprafețele mai mari ale

argilei, uraniul este adsorbit mai puternic decât pe argila pulbere, datorită capacității ridicate de adsorbție a mineralelor argilei alterate pe suprafețele fracturate.

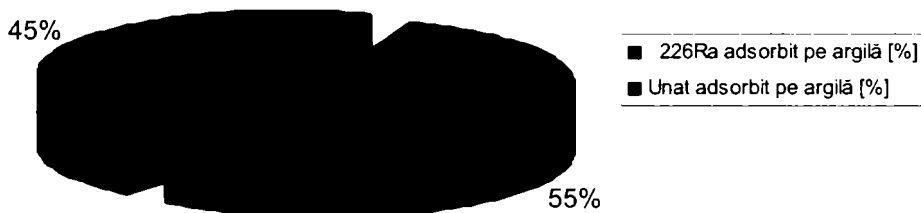


Fig. 3.43. Representarea schematică a activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de adsorbție pentru argila de granulație  $> 5\text{mm}$  (model fizic static I)



Fig. 3.44. Representarea schematică a activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de adsorbție pentru argila de granulație  $< 0,05\text{ mm}$  (model fizic static I)

În graficele din fig. 3.45 și 3.46 este reprezentat procentul de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  desorbit de pe argilă, în urma proceselor de desorbție în modelul fizic static. La sfârșitul experimentului cantitățile de  $^{226}\text{Ra}$  mobilizate din argilă sunt mici comparativ cu  $U_{\text{nat}}$ .  $^{226}\text{Ra}$  este aproape imobil raportat la cantitatea totală de Ra adsorbit pe argilă. Se poate presupune că mecanismele eliberării Ra din minerale fără dizolvarea mineralelor are loc prin [82]:

- migrarea radiului din pozițiile stabile ale mineralului, unde este format într-o poziție interstițială (excepție  $^{228}\text{Ra}$ ), în capilarele subțiri sau porii din mineral;
- migrarea se datorează energiei de recul al dezintegrării alfa sau datorită difuziei;
- echilibrul adsorbției este stabilit între radiul în capilarele apei în mineral și radiul pe perețele capilar.

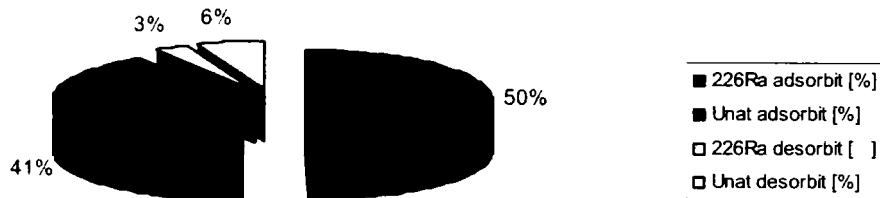


Fig. 3.45 Reprezentarea schematică a activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  în procesele de desorbție pentru argila de granulație  $> 5\text{mm}$  (model fizic static II)



Fig. 3.46. Reprezentarea schematică a activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  în procesele de desorbție pentru argila de granulație  $< 0,5\text{mm}$  (model fizic static II)

Ionul divalent de uraniu  $\text{UO}_2^{2+}$ , este foarte stabil și tinde să formeze compuși cum ar fi  $\text{Na}_2\text{UO}_2$  [70]. Acest ion este comparabil în mărime cu ionii de K care sunt ușor adsorbiți pe argile și alte minerale. Un probabil schimb chimic poate avea drept cauză precipitarea uraniului natural din apă în argilă.  $\text{UO}_2^{2+}$  poate fi adsorbit pe argilele minerale ca și cation de schimb, dar poate de asemenea forma complecși cu anioni cum ar fi carbonatul  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  și astfel prin procese de desorbție



părăsește argila [54]. Activitatea specifică a argilelor este proporțională cu activitatea particulelor în apa din coloană.

Valorile coeficienților de desorbție în modelul fizic static II, calculate cu formula 2.14 din subcapitolul 2.3.3. sunt prezentate în tabelul 3.11.

Valorile obținute pentru factorul de desorbție pe argilă demonstrează că deși argila poate încetini rata de scurgere, aproape nici un component al elementului subteran nu este impermeabil. Dacă are destul timp, apa subterană va trece prin argilă; mai departe contaminanții se pot difuza prin argilă chiar și când conținutul de apă este foarte mică.

Tabel.3.11

Valorile coeficienților de desorbție în modelul fizic static II

Argilă <0,05	1,172	0,107
Argilă >5	0,152	0,123

### 3.3.3.2. Studiul experimental al migrării radionuclizilor în regim dinamic

#### 3.3.3.2.1. Instalație experimentală și mod de lucru

##### A. Instalația experimentală

Pentru a simula migrarea elementelor radioactive  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  din halda de steril în mediul geologic de către apa de infiltrare s-a imaginat un model fizic dinamic.

În figura 3.47 este reprezentată schema instalației pentru realizarea modelului fizic dinamic.

Instalația experimentală este formată 2 coloane de sticlă suprapuse, (3 și 6), având lungimea de 800 mm și diametrul de 30mm. Coloana (3) este prevăzută la partea superioară cu un robinet de reglare a debitului (2), iar coloana (6) este prevăzută la partea inferioară cu un robinet de reglare a debitului (9), care să permită curgerea apei cu o anumită viteză. Ambele coloane au în interior, în partea inferioară un strat de vată de sticlă (5 și 8), folosit ca suport.

##### B. Mod de lucru

Un eșantion constant (520g) din același lot de probe de steril recoltat de la adâncimea de 60cm și utilizat în instalația pentru realizarea modelului fizic static (vezi subcapitolul 3.3.1.1.), a fost introdus în coloana de sticlă (3). În coloana de sticlă (6) se introduce o masă constantă de material geologic (520g) (argila). În continuare, apa de infiltrare din vasul (1) care este apa distilată strabate sterilul și apoi mediul geologic (argilă) de granulație diferită (în primul experiment (model fizic dinamic III), argila cu granulația de particulă <0,5 mm, iar în al doilea experiment (model fizic dinamic IV) >5mm).

Debitul eluentului a fost determinat din variația volumului și a duratei în care s-a studiat extracția radionuclizilor și migrarea lor în apă, fiind controlată cu un cronometru. Eluentul a fost colectat sub formă de fracțiuni colectate, viteza de curgere a acestuia fiind de 0,5 ml/h. Astfel, în prima lună de la începerea experimentului au fost recoltate volume diferite de probe (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100ml). Din compararea rezultatelor obținute în acest model fizic dinamic cu rezultatele obținute în modelele fizice statice și dinamice din capitolul 3.3.1 și 3.3.2., se pot face estimări referitoare la capacitatea de reținere a celor doi

radionuclizi de către argilă. Fiind vorba de activități foarte mici ale deșeurilor radioactive experimentul a fost urmărit pe o durată de trei ani. Volumul de eluent care a fost supus procedurii de determinare a activității specifice a radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  (vezi punctele 3.1.1 și 3.1.2) pe parcursul timpului a fost de la 250ml. S-a realizat astfel, studiul extracției  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  din steril, în regim dinamic.

La final de experiment s-a determinat prin spectrometrie gamma (vezi punctul 3.1.4) activitatea specifică a radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  în argilă, urmărindu-se astfel, capacitatea de adsorbție a argilei. Pentru a obține valori  $K_d$  semnificative, reprezentative pentru condițiile în situ, este imperativ a opera în condiții strâns apropiate de cele ale situației naturale.

Un alt parametru măsurat a fost pH-ul soluțiilor eluate (vezi punctul 3.1.3).

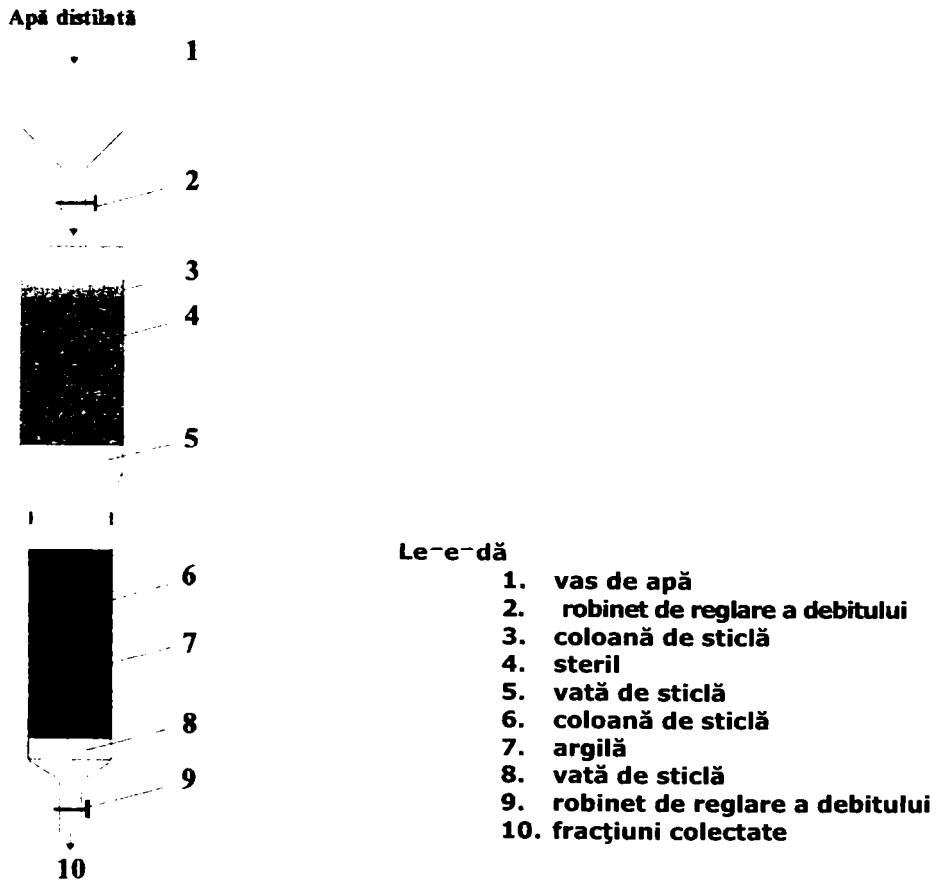


Fig. 3.47. Reprezentarea schematică a instalației pentru studiul extracției și adsorbției în regim dinamic

Condițiile de lucru în modelele fizice dinamice III și IV sunt redată în tabelele 3.12 și 3.13.

Tabel 3.12

Condițiile de lucru în modelul fizic dinamic III

Granulație steril(mm)	< 0,5
Înălțimea coloanei de steril (mm)	703
Diametru coloanei (mm)	30
Masa de steril (g)	520
Adâncimea de recoltare (cm)	50-60
Viteză curgere eluent (ml/h)	0,5
Granulație argilă(mm)	< 0,5
Înălțimea coloanei de argilă (mm)	703
Diametru coloanei (mm)	30
Masa de argilă (g)	600
Timp de eluție până la determinări (ani)	3
Volum eluat(ml)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100,250

Tabel 3.13

Condițiile de lucru în modelul fizic dinamic IV

Granulație steril(mm)	< 0,5
Înălțimea coloanei de steril (mm)	703
Diametru coloanei (mm)	30
Masa de steril (g)	520
Adâncimea de recoltare (cm)	50-60
Viteză curgere eluent (ml/h)	0,5
Granulație argilă(mm)	>5
Înălțimea coloanei de argilă (mm)	703
Diametru coloanei (mm)	30
Masa de argilă (g)	600
Timp de eluție până la determinări (ani)	3
Volum eluat(ml)	10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100,250

### 3.3.3.2.2. Rezultate și discuții

Valorile concentrațiilor de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  obținute în volume diferite, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100ml, eluate în cadrul modelului dinamic, pentru granulații diferite ale argilei (< 0,5mm și >5mm) sunt reprezentate grafic în figurile 3.48 -3.51 cu ajutorul programului STATISTICA 6.0., unde: x=volum[ml], y=pH și z=activitate specifică de a radionuclidului[Bq/l].

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat reprezentările schematice din figurile 3.48- 3.51 sunt date în tabelele 5.2.39 - 5.2.41 din anexa A 5.2.

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Volum [ml] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $2,2051+0,017*x-0,8075*y+4,418E-5*x*x-0,0029*x*y+0,0739*y*y$   
 $R^2=0,931$

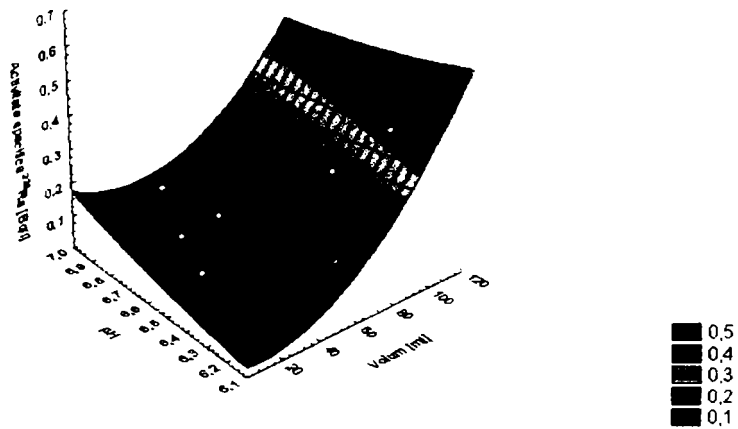


Fig.3.48. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  – pH -Volum în modelul fizic dinamic III

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Volum [ml] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $8,6876+0,013*x+2,8523*y+9,1185E-6*x*x-0,0018*x*y-0,2266*y*y$   
 $R^2=0,927$

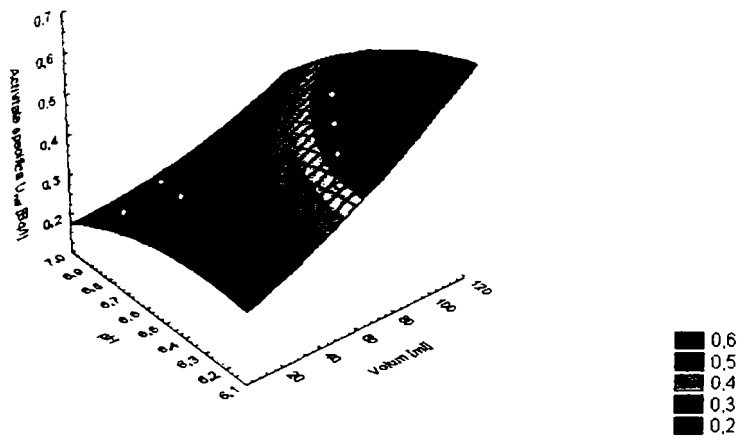


Fig.3.49. Distribuția activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  – pH -Volum în modelul fizic dinamic III

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Volum [ml] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $97,6478 - 0,013 \cdot x + 29,2087 \cdot y + 5,4127 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,0018 \cdot x \cdot y - 2,1617 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,832$

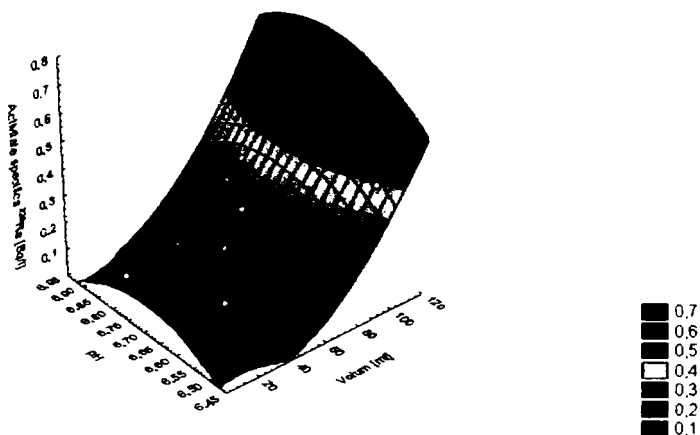


Fig.3.50. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  – pH -Volum în modelul fizic dinamic IV

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Volum [ml] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $182,7734 - 0,0257 \cdot x + 54,5534 \cdot y + 8,0221 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 + 0,0034 \cdot x \cdot y - 4,0665 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,875$

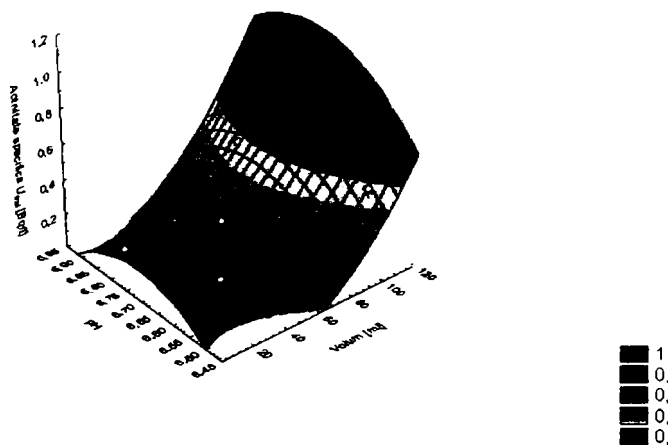


Fig.3.51. Distribuția activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  – pH -Volum în modelul fizic dinamic IV

În modelul fizic dinamic III, valorile activităților specifice a celor doi radionuclizi cresc ușor cu volumul de eluent, cantitățile eluate fiind cuprinse în intervalul 0,092-0,389Bq/l  $^{226}\text{Ra}$  și 0,256-0,488 Bq/l  $U_{\text{nat}}$ , valori relativ mici (fig.3.48, 3.49). Același fenomen de creștere a concentrației cu volumul are loc și în modelul dinamic IV (fig.3.50, 3.51) 0,096-0,42 Bq/l  $^{226}\text{Ra}$  și 0,147-0,473 Bq/l  $U_{\text{nat}}$ , doar că valorile pentru U sunt ușor mai mici decât în modelul dinamic III, ceea ce înseamnă că U este adsorbit mai bine pe argila de granulație mare. Comparativ cu

$^{226}\text{Ra}$ , U se adsorbe mai greu pe argilă. Unul din factorii care influențează migrarea este granulația mediului geologic. O granulație mică de argilă, va conduce la concentrații mai mici de radionuclid în apa de eluție, are loc o adsorbție mai puternică pe argilă, pe când o granulație mai mare va conduce la concentrații mai mari de radionuclid în apa de eluție.

Un echilibru dinamic se dezvoltă între radionuclizii din soluție și cei din stare solidă adsorbiți pe argilă.  $^{226}\text{Ra}$  care este mai puțin solubil în apă are un potențial mare de adsorbție, deci va avea o migrație mică, adsorbția indicând pentru argilă un proces de îmbinare la suprafață (adsorbția pe argilă).

pH nu prezintă modificări mari, menținându-se în domeniul 6,2 - 6,9. Aceste valori obținute pentru volume mici de eșantioane și timp foarte scurt raportate la valorile obținute în modelele discutate anterior sunt mult mai mici, de unde rezultă că din apa de extracție o cantitate considerabilă de radionuclizi este reținută pe argilă, chiar din primele momente de contact. Schimbul ionic între argilă și apa de eluție se datorează structurii argilelor care se poate descrie ca o combinație de două straturi elementare: stratul tetraedric ("silicic") format dintr-un ansamblu de tetraedre, având în colțuri atomi de oxigen sau hidrogen și în centru un atom de siliciu și stratul octaedric ("aluminic") format dintr-un ansamblu de octaedre având în vârfuri atomi de oxigen sau hidrogen, iar în centru un atom de aluminiu, fier sau magneziu [77]. Cationii centrali din straturile tetraedrice sau octaedrice pot fi substituiți de cationi având valență mai mică (ex.  $\text{Ra}^{2+}$ ). În consecință apare un deficit de sarcină pozitivă, care este compensat prin fixarea cationilor de suprafața mineralului, sau chiar prin încorporarea lor în interstițiile acestuia. Acești cationi care fac parte integrantă din structura argilei, pot fi schimbați mai ușor sau mai greu cu alți cationi din soluția apoasă. Accesibilitatea acestor suprafețe de schimb este legată de dimensiunile spațiilor interstițiale, ceea ce explică cantități diferite de cationi schimbate de diferite argile [107].

În continuare experimentul a condus la recoltarea unui volum constant de 250ml pe o perioadă de 3 ani. Valorile concentrațiilor de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  sunt reprezentate în graficele din figurile 3.52-3.55, unde  $x=\text{timp}[\text{luni}]$ ,  $y=\text{pH}$  și  $z=\text{activitate specifică de a radionuclidului}[\text{Bq/l}]$ .

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat reprezentările schematice din figurile 3.52- 3.55 sunt date în tabelele 5.2.43 – 5.2.46 din anexa A 5.2.

Utilizând programul STATISTICA 6.0, s-au realizat reprezentările din capitolul 3.3.3, cu ajutorul cărora s-au determinat modelele matematice care sunt ecuații de aproximare a suprafețelor prin regresie multiplă neliniară, selectând modelul de aproximare *Quadrat Surface*, coeficientul de încredere setat la introducerea variabilelor fiind de 95%. Corelațiile urmărite sunt:

- activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$  (apă de ploaie) - pH - timp;
- activitatea specifică a  $U_{\text{nat}}$  (apă de ploaie) - pH - timp.

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $59,608 + 1,1187 \cdot x + 13,1265 \cdot y + 0,0381 \cdot x^2 - 0,4151 \cdot x \cdot y - 0,1859 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,839$

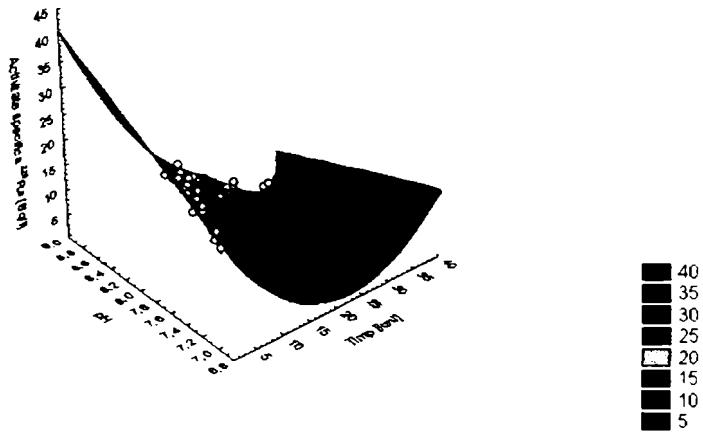


Fig.3.52. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  - pH -Timp în modelul fizic dinamic III

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**  
 Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $438,5554 + 7,442 \cdot x - 114,9805 \cdot y + 0,0076 \cdot x^2 - 1,0921 \cdot x \cdot y + 8,3008 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,917$

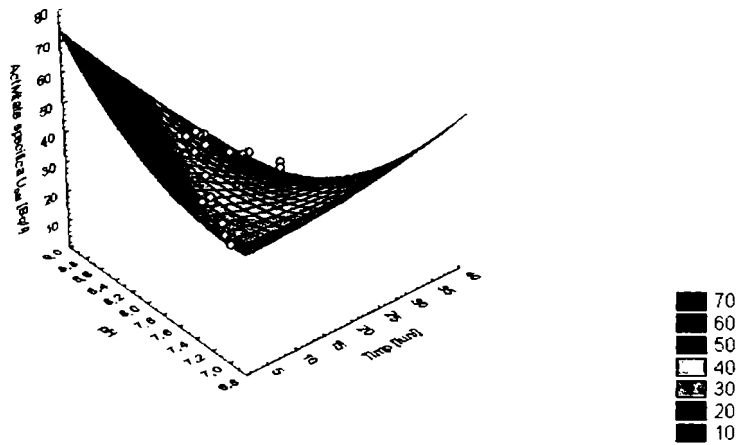


Fig.3.53. Distribuția activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  - pH -Timp în modelul fizic dinamic III

**Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

Activitate specifică  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] =  $283,7307 + 10,5333 \cdot x - 99,9811 \cdot y + 0,1229 \cdot x^2 - 2,1865 \cdot x \cdot y + 9,6551 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,937$

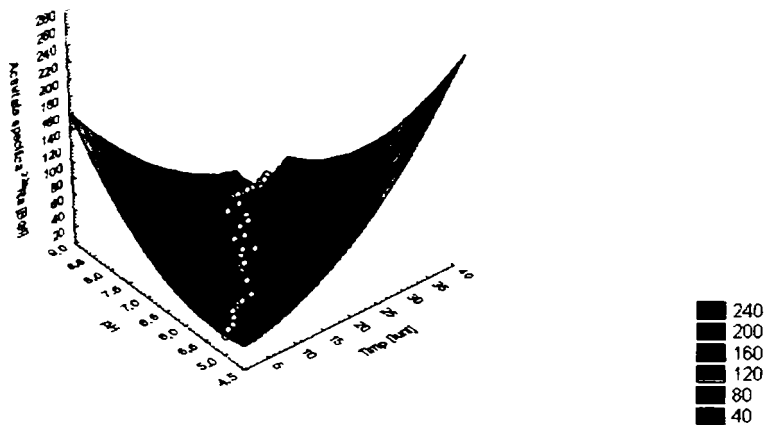


Fig.3.54. Distribuția activității specifice a  $^{226}\text{Ra}$  – pH -Timp în modelul fizic dinamic IV

**Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] - Timp [luni] - pH**

Activitate specifică  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] =  $113,8207 - 7,4001 \cdot x + 58,0852 \cdot y - 0,0857 \cdot x^2 + 1,2852 \cdot x \cdot y - 5,3954 \cdot y^2$   
 $R^2 = 0,862$

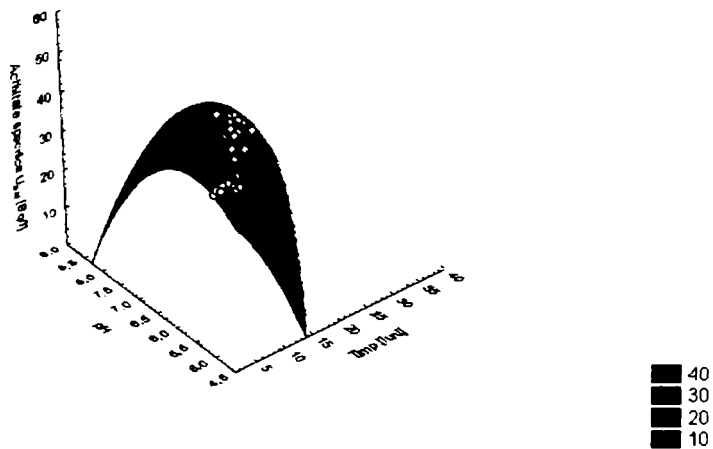


Fig.3.55. Distribuția activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  – pH - în modelul fizic dinamic IV

În ambele modele fizice dinamice III și IV (fig.3.52 și 3.54), valorile activităților specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  înregistrează ușoare creșteri în primele luni până la valori de 25,342 Bq/l (model fizic dinamic III) și 20,369Bq/l (model fizic dinamic IV) după care urmează un curs exponențial descendent, ajungând după trei ani la valori



mici de 5,678 Bq/l, respectiv 4,471 Bq/l. Pentru uraniu au loc scăderi ale activităților specifice de la valori de 48,932 Bq/l la 11,983 Bq/l model dinamic III (fig.3.53) și de la valori de 44,932 Bq/l la valori de 10,123 Bq/l model dinamic IV (fig.3.55). Mecanismele chimice dezvoltate în transportul radionuclizilor în apele subterane sunt o funcție de forma chimică a deșeurilor și de calitatea apelor de infiltrare [114]. Modelele fizice dinamice și statice imaginate mai sus demonstrează că aceste mecanisme depind și de tipul și mineralogia formațiunilor geologice prin care are loc transportul.

Din datele experimentale obținute și prezentate în tabelele 5.2.43 – 5.2.46 se poate observa că valorile pentru  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  sunt mult mai mici în experimentul care folosește mediul geologic, cei doi radionuclizi fiind adsorbiți pe suprafața argilei. Adsorbția contaminanților dizolvați este dependentă de pH. La  $\text{pH} > 7,0$  începe adsorbția U, deci el nu va pleca cu apa ci o parte se va depune pe argilă. În plus, putem afirma că descreșterea activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  nu se produce numai datorită fenomenelor de adsorbție pe argilă, acestea având loc în proporție mai mică conform modelelor fizice statice, ci și datorită reacțiilor chimice între speciile aflate în haldă. Descreșterea activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  este explicabilă prin solubilizarea inițială a  $U_{\text{nat}}$  la cifra de oxidare VI. În condiții de oxidare observate în halde, uraniul este în starea VI. Această valență mare produce complecși mai solubili care sunt în general mai mobili. Mediile reduse ar putea precipita U (IV), (se știe că uraniul nu este solubil în combinațiile de la valența IV), ceea ce rezultă din faptul că valorile încep să rămână constante (11,932, 10,123Bq/l).

Factorii care afectează capacitatea de adsorbție a U pe argilă este pH: Capacitatea de adsorbție crește cu creșterea pH (scade aciditatea). O creștere a activității specifice a  $U_{\text{nat}}$  crește capacitatea de adsorbție. Gradul de hidroliză determinat de pH-ul sistemului a fost considerat influențat de distribuția dintre fazele solid și lichid. O creștere a capacității de adsorbție cu creșterea pH arată o hidrolizare progresivă, iar maximum adsorbției corespunzând la un domeniu de pH unde speciile neutre ar putea exista.

În cazul modelului fizic dinamic, procentele de radionuclizi adsorbiți pe argilă sunt prezentate în graficele din figurile 3.56-3.57.

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat reprezentările schematice din figurile 3.56- 3.57 sunt date în tabelele 5.2.47 – 5.2.48 din anexa A 5.2.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  sunt cu 4 respectiv cu 2 ordine de mărime mai mari în argilele contaminate comparative cu cele necontaminate, demonstrând încă odată capacitatea de adsorbție a argilei pentru cei doi radionuclizi.  $^{226}\text{Ra}$  s-a îmbogățit în particulele mici, iar  $U_{\text{nat}}$  în particulele mai mari. Măsurătorile activităților specifice ale radionuclizilor în particule de dimensiuni diferite au fost făcute pentru a furniza informații pertinente cu privire la selectarea strategiilor de remediere la situl studiat.

Din valorile experimentale se observă că atât  $^{226}\text{Ra}$  cât și  $U_{\text{nat}}$  din argile de dimensiuni diferite sunt conduse diferite. Uraniul a fost adsorbit pe argilă în proporție de 31%, comparativ cu  $^{226}\text{Ra}$  unde proporția este de 69%, pentru argila de granulație mică, iar pentru argila de granulație mare procentul de uraniu adsorbit pe argilă este 36%, iar pentru  $^{226}\text{Ra}$  de 64%. Procentul de  $^{226}\text{Ra}$  condus crește în funcție de scăderea granulației (de la particule de mărime 5 mm la cele mai mici de 0,5mm), în cazul modelului dinamic cu 5 procente, iar pentru modelul static (fig. 3.43 și 3.44) cu 10 procente. Efectul a fost explicat ca fiind datorat suprafețelor de argilă de dimensiuni diferite și unui schimb în zonele de adsorbție ale suprafeței, fără a pune la îndoială reprezentarea argumentelor referitoare de ce conducerea  $^{226}\text{Ra}$  din rocă sunt intensificate de procesele de eroziune. Argilele având structuri

cristaline au dimensiunea spațiilor interstițiale  $d = 7-14 \text{ \AA}$  care este superioară razei ionice a  $\text{Ra}^{2+}$  ( $1,37 \text{ \AA}$ ), explicând astfel capacitatea de adsorbție a  $^{226}\text{Ra}$  pe argilă. În plus argilele sunt purtătoare pe vârfurile exterioare ale unor sarcini negative care oferă posibilități de legătură pentru cationi. Ra având rază ionică mică va substitui particolele mai mari, mai ușor decât pe cele mai mici.



Fig. 3.56. Procentele de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{Unat}$  adsorbite pe argilă în modelul fizic dinamic III argila ( $<0,5\text{mm}$ )



Fig. 3.57. Procentele de  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{Unat}$  adsorbite pe argila - în modelul fizic dinamic IV (argila  $>5\text{mm}$ )

Valorile coeficienților  $K_d$  în modelul fizic dinamic calculate cu ajutorul formulei 2.14, din subcapitolul 2.3.3., pentru cei doi radionuclizi în argilele de granulație  $<0,5\text{mm}$  și  $>5\text{mm}$  sunt redată în graficele din figurile 3.58 -3.61.

**Obs.** Datele pe baza cărora s-au determinat reprezentările schematice din figurile 3.58 - 3.61 sunt date în tabelul 5.2.49 din anexa A 5.2.

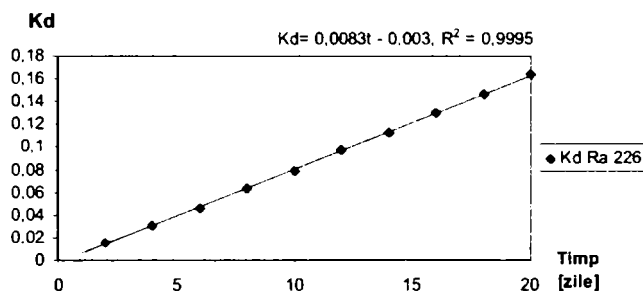


Fig. 3.58 - Variația coeficientului  $K_d$  pentru  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp în modelul fizic dinamic III (argilă <0,5mm)

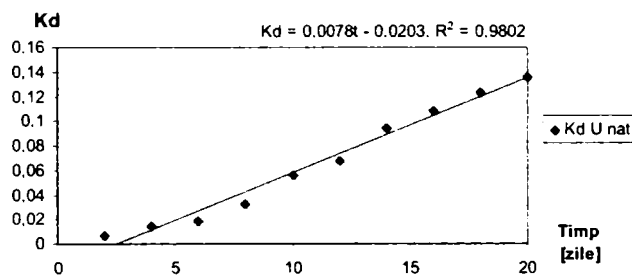


Fig. 3.59. - Variația coeficientului  $K_d$  pentru  $U_{\text{nat}}$  funcție de timp în modelul fizic dinamic III (argilă <0,5mm)

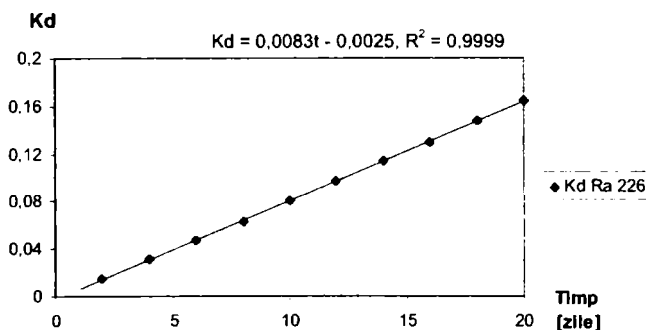


Fig. 3.60. - Variația coeficientului  $K_d$  pentru  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp în modelul fizic dinamic IV (argilă > 5mm)

Ionii de radiu din apa de infiltrare sunt în echilibru reversibil cu cationii adsorbiți și legătura lor se exprimă prin constanta de distribuție  $K_d$ . Cantitatea de ioni de radiu care intră în aceste două forme (în soluție și adsorbiți reversibil) este mereu realimentată. Se admite că locurile unde se face adsorbția cationilor de radiu sunt acoperite inițial de depozite de sulfatați. După ce de pe locurile respective dispar sulfatații mai solubili, ionii de radiu sunt încă blocați de către sulfatul de bariu greu solubil. Sulfatul de bariu poate conține până la jumătate din radiul disponibil [122]. Se poate lega dispariția sulfataților mai solubili de o creștere puternică a coeficientului

de distribuție  $K_d$ . Acesta deoarece ionii de radiu nu mai sunt împiedicați de către cationii alcalino-pământoși de a se lega de locurile de adsorbție.

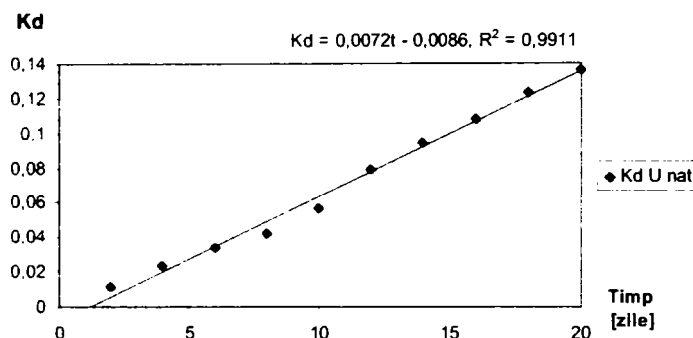


Fig. 3.61. - Variația coeficientului  $K_d$  pentru  $U_{nat}$  funcție de timp - în modelul fizic dinamic IV (argilă > 5mm)

Este evident că valorile  $K_d$  cresc linear cu raportul lichid/solid, rapoartele fiind exprimate per cantitate de argilă. Ecuațiile de regresie sunt:

$$K_d = 0,0083t - 0,003, R^2 = 0,9802$$

$$K_d = 0,0078t - 0,0203, R^2 = 0,9995$$

$$K_d = 0,0083t - 0,0025, R^2 = 0,9999$$

$$K_d = 0,0072t - 0,0086, R^2 = 0,9911$$

$K_d$  este un potențial parametru care are un impact foarte mare asupra migrării constituenților în partea superioară a haldei. Valorile  $K_d$  cresc în ordinea  $U_{nat} < {}^{226}\text{Ra}$ . Se observă că valorile  $K_d$  cresc invariabil odată cu descreșterea concentrațiilor de  ${}^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$ . Acest fenomen poate fi explicat prin capacitatea argilei de a reține radionuclizii. Apare o relație inversă între raportul  $K_d$  și concentrație. Valorile  $K_d$  obținute ne arată o solubilizare mică a  ${}^{226}\text{Ra}$ , deci o încetinire în migrarea acestuia, pe când uraniu este mai mobil. Valorile  $K_d$  sunt corelate cu capacitatea de schimb cationic.  $\text{Ra}^{2+}$  există ca și cation în domeniul de pH 5-8, iar  $\text{U(VI)}$  la un pH mai mare ca 7 există ca și anion. Din această cauză, capacitatea de schimb cationic a  ${}^{226}\text{Ra}$  e mai mare decât a U.

Dispersia hidrodinamică permite extinderea graduală a unui front contaminant spre canalele cu curgere laminară; în timpul procesului, concentrația de vârf a contaminantului descrește din cauza diluării. Apa subterană este alimentată de ploaie și de infiltrări de la apele de suprafață în centru, porțiuni ascendente ale masei de pământ. Direcția scurgerii apei subterane este dată de gradul hidraulic. Apa subterană se mișcă din regiunile cu capacitate hidraulică mare, spre apele cu capacitate hidraulică mică.

#### Testarea de adecvănță a modelelor

Modelele matematice pentru aceste corelații obținute în modelul fizic dinamic pentru 3 ani sunt:

$$\text{Activitatea specifică a } {}^{226}\text{Ra} [\text{Bq/l}] = 59.608 + 1.1187x + 13.1265y + 0.0381x^2 - 0.4151xy - 0.1859y^2$$

$$\text{Activitatea specifică a } U_{nat} [\text{Bq/l}] = 438.5554 + 7.442x - 114.9805y + 0.0076x^2 - 1.0921xy + 8.3008y^2$$

unde:

x = timp ;

y = pH.

Pentru această situație valorile activităților specifice obținute experimental sunt: 24,218 Bq/l  $^{226}\text{Ra}$  și 46,321 Bq/l  $U_{\text{nat}}$  la pH = 7,2 și t=6. Pentru aceleași valori ale pH și timpului, din calculul modelului se obține pentru  $^{226}\text{Ra}$  activitatea specifică de 24,436 Bq/l, eroarea relativă este 0,9 %, iar pentru  $U_{\text{nat}}$  activitatea specifică de 46,857 Bq/l, eroarea relativă este 1,1 %. Cele două valori ale activităților specifice obținute experimental și din model sunt apropiate, rezultă că modelul folosit este bun.

### Concluzii

Aceste studii sunt esențiale pentru validarea modelelor de transport existente și pentru a ajuta în dezvoltarea unor modele mai avansate. O inerentă problemă care apare în zonele de migrare studiate este limitarea informației care poate fi obținută prin caracterizarea curgerii. Ca o consecință a acestora, rezultatele studiului zonelor de migrare sunt deschise la un număr de interpretări și modelarea acestor experimente este adeseori redusă la puțin mai mult decât o curbă de fitare sau ajustare a parametrilor. Este avantajoasă conducerea experimentelor în condiții care pot fi mult mai mult îndeaproape controlate decât este posibil în condițiile studiate.

Din cauza varietății hidrologice și factorilor climaterici existenți în zonă, fiecare haldă trebuie tratată individual. Caracterizarea fizică a haldei în privința permeabilității poate fi semnificativă în fiecare situație. Creșterea permeabilității verticale cauzează creșterea, prelingerea și înaintarea contaminantului. Proprietățile geochemice ale haldei de steril, precum și prezența argilei în haldă are importanță privind permeabilitatea și sorbția. O masă mare de apă în haldă duce la un timp mai lung de retenție pentru procesele de eroziune și eluție. Interacția apei de suprafață cu halda, de asemenea implică factori geochemici ca urmare, rezultând o extracție și o adsorbție pe argilă,, urmată de o desorbție.

Modelele fizice dinamice și statice prezentate mai sus demonstrează că mecanismele chimice care au loc în transportul radionuclizilor în apele subterane sunt o funcție de forma chimică a deșeurilor, de calitatea apelor de infiltrare și de mineralogia formațiunilor geologice prin care are loc transportul.

Modelele fizice statice sunt ușor de realizat pentru că echipamentul necesar, costul pentru realizarea lor sunt mici, iar metodologia este simplă. Modelele fizice dinamice permit urmărirea evoluției contaminanților pe perioade îndelungate. Cu ajutorul acestor modele au fost stabilite relațiile de interdependență dintre activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - timp, activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - volum, activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - adâncime, activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - pH, activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - caracteristicile apei de infiltrare, activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  - mediul geologic (argila).

Din această cauză, experimentele de migrare din laborator, petrecute în condiții controlate, oferă o alternativă viabilă la studiul câmpurilor și pot fi utilizate ca și pași din ce în ce mai complecși între adsorbție și studiul zonelor de migrare. **Astfel, chiar dacă nu este complet impermeabilă, argila poate încetini migrarea  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din halda de steril în mediu, demonstrând că poate fi utilizată ca strat izolator.**

## 3.4. CONDIȚII DE UTILIZARE A ARGILEI CA STRAT IZOLATOR

Problema selecției formațiilor de argilă ca formații gazdă este foarte dificilă deoarece un număr mare de criterii a fost luat în considerare și câteodată

comparate unul cu celălalt. Formațiunile potrivite trebuie să fie așezate în zone cu stabilitate tectonică regulată și seismicitate mică din punct de vedere topografic.

Principalele caracteristici ale unui strat de argilă propus pentru examinare sunt compoziția mineralogică, permeabilitatea apei, plasticitatea și coeficienții de transfer de căldură (coeficienții calorici). Compoziția mineralogică este de o mare importanță deoarece determină capacitatea de adsorbție și stabilitatea termică. Capacitatea de adsorbție exprimă din punct de vedere numeric capacitatea stratului argilos de a prelua specii chimice dizolvate [48].

Distribuția particulelor minerale este foarte importantă datorită relației sale directe cu permeabilitatea apei și reacției cinetice a ionilor.

Permeabilitatea apei este de cea mai mare importanță deoarece este singurul constituent mobil care poate transporta radionuclizii către biosferă. Valorile coeficientului de permeabilitate sunt cele care conduc la o extrem de mică mișcare a apei în formație.

Plasticitatea formației este al treilea cel mai important criteriu care trebuie să fie luat în considerare când se ține cont de acceptabilitatea stratului de argilă în calitate de loc de depozitare. Dacă plasticitatea este prea mare substratul va curge ușor, iar spațiul de depozitare ar putea deveni problematic; la adâncimi semnificative unele straturi de argilă sunt caracterizate de mari presiuni de fluidizare. În celălalt caz, plasticitatea prea mică, duce la fisuri în formație. Din cauza dificultății în stabilirea adevăraților parametri de consolidare și plasticitate, este mai bine să se efectueze experimente geochimice în sit [81].

Ultima, dar nu mai puțin importantă este interacțiunea dintre o sursă de căldură și formațiunea argiloasă, care are nevoie de o investigație foarte atentă. Într-adevăr, când căldura este răspândită în mediul argilos, nu este doar necesar determinarea coeficientului de transfer, ci și densitatea mineralogică indusă de căldură.

Pe lângă substanțele minerale, trebuie acordată atenție și comportamentului mineralelor organice care de obicei însoțesc mineralele argiloase. În principal, influența aerului și radiației gamma asupra stabilității substanțelor organice, necesită o investigație chimică, pentru a stabili influența acidificării asupra cantității mineralelor organice de lut. Aceste reacții determină gradul cerut de egalitatea care trebuie impusă elementelor structurale subterane, în timpul perioadei de exploatare [82].

### 3.5. EVALUAREA RISCULUI PENTRU O HALDĂ DE DEȘEU RADIOACTIV

Un obiectiv major al tezei este dezvoltarea capacității de predicție a impactului pe termen lung a deșeurilor uranifere miniere. Predicția consecințelor unor astfel de evenimente, furnizează o imagine mai completă asupra riscului asociat cu aria deșeurilor. Astfel de estimări, ale riscului pot fi utile în comparație cu opțiunile variate pentru managementul sau închiderea ariilor deșeurilor uranifere.

Metodologia adoptată din punct de vedere al ideii de risc poate fi definită cantitativ ca un set de trei expresii: posibilitatea scenariilor, a probabilităților lor, și a consecințelor lor. În prezenta lucrare, un „scenariu” este luat în considerare pentru comportamentul ariei haldelor de steril pentru o perioadă de 200 de ani. „Consecințele” acestor scenarii au impact pe termen lung asupra oamenilor și mediului apărute din deșeuri.

Expresiile alternative de risc descrise în detaliu mai jos sunt aplicate la analiza deșeurilor uranifere miniere. Scopul evaluării riscului de mediu ecotoxicologic

este luat în considerare pentru a stabili toxicitatea contaminanților și acțiunile lor dăunătoare asupra mediului înconjurător.

Pentru alcătuirea profilului de risc ecotoxicologic al radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  prezenți în haldele de steril din zona Ciudanovița prin analiza comparativă și comunicarea riscurilor ecotoxicologice a acelor substanțe, s-a aplicat **conceptul de apreciere multidimensională** (Ranke și Jastorff, 2000) [156, 157]. Pe baza informațiilor independente una de alta, se realizează o evaluare a transferului în mediu a radionuclizilor din halda de steril, bioacumularea în plante și toxicitatea pentru organismele relevante.

Informațiile numite se concretizează în cinci indicatori:

1. Transferul, T;
2. Aranjarea spațio-temporală, S;
3. Bioacumularea, B;
4. Acțiunea biologică, A;
5. Incertitudinea, I.

Structura acestui concept de evaluare permite doar stabilirea riscului pe care îl prezintă haldele de steril, prin compararea echivocă a doi radionuclizi prezenți în steril, dacă unul dintre ei are valorile de indicator mai scăzute pentru primii patru și dacă indicatorul **incertitudine** este pentru ambii radionuclizi rezonabil de mare.

### 3.5.1. Analiza comparativă a substanțelor radioactive $^{226}\text{Ra}$ și $\text{U}_{\text{nat}}$

Pentru fiecare indicator, substanțele se evaluează pe o scară de la 1 (potențial de risc foarte redus) la 4 (potențial de pericol foarte ridicat) și rezultatul se reprezintă într-o diagramă plasă, care în final oferă o informare generală asupra potențialului de risc.

Tabel 3.14

Expresii verbale pentru valorile indicatorului pentru cei 5 indicatori de risc ecotoxicologic

VALOARE	EXPRESIE
1	Scăzut
2	Mediu scăzut
3	Mediu ridicat
4	Ridicat

Au fost alese expresiile mediu ridicat și ridicat, și nu foarte ridicat deoarece în cazul haldelor de steril nu se poate vorbi de activități mari ale deșeurilor din haldele de steril.

### 3.5.2. Evaluarea indicatorilor

#### Obținerea datelor necesare

Datele necesare pentru evaluarea riscului în cazul haldelor de steril au fost obținute în lucrarea de față prin următoarele căi:

1. Prin experiențe de laborator au fost stabilite date privind mecanismele geochimice posibile ipoteze care pot controla comportamentul radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  în haldele de steril, mecanisme guvernate de un dispozitiv de procese de transfer. Examinarea tendinței de migrare a radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  din

haldele de steril în apele de infiltrație în timp, a fost folosită la examinarea indicatorului aranjare spațio-temporală. A fost examinată scala de timp a migrării radionuclizilor din faza solidă în faza lichidă. În afară de aceasta au fost urmărite fenomenele de migrare ale metalelor grele prezente în halda de steril pentru a pune în evidență comportamentul celor doi radionuclizi în procesele de migrare. Aceasta a constituit un instrument important pentru aprecierea indicatorilor de transfer și de răspândire în spațiu și timp, astfel că prin determinările de laborator pentru aceste cazuri concrete se poate pleca de la o valoare sigură.

2. Prin cercetări asupra haldei se pot obține informații importante privind transferul (apa de infiltrație, preluarea de către mediul geologic, în acest caz argila) și răspândirea (punctele de măsurare ale apelor de suprafață și de sol în zona considerată). Au fost stabilite relațiile de interdependență dintre componentele determinate: concentrație  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  – timp, volum, adâncime, pH, compoziția apei de infiltrație, granulația argilei (fig. 3.15-3.30, 3.48- 3.51).
3. Pentru a obține date comparabile asupra  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  privind evaluarea indicatorilor bioacumulare și acțiune biologică s-a folosit banca de date existentă în literatură cu privire la zona studiată [165].
4. S-a determinat coeficientul de distribuție care a fost considerat cea mai bună aproximare pentru estimarea gradului de adsorbție a radionuclizilor în material geologic (fig. 3.58 – 3.61).
5. Cu ajutorul metodelor de prelucrare statistică a datelor experimentale a fost verificată veridicitatea datelor obținute experimental.

### 3.5.2.1. TRANSFERUL T

Indicatorul de transfer T poate fi definit ca proporțional cu cantitatea transferată sau eliberată  $T/A$  sau cu logaritmul său zecimal  $T \log_{10} A$ , unde A este cantitatea eliberată calculată [156].

Indiferent de metoda de cuantificare, cantitatea de substanță eliberată din sistemele tehnologice în mediu este un indicator al riscului. În contextul profilurilor de risc ecotoxicologic, este privit aici ca cel mai important indicator de risc întrucât este cel mai independent comparativ cu ceilalți patru indicatori.

Pe baza valorilor activităților specifice ale radionuclizilor luați în studiu:  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ , obținute în urma măsurărilor efectuate în diverse probe de apă în zona haldelor de steril studiate, coroborate cu datele existente în literatură, pentru haldele din zona Ciudanovița, s-a stabilit domeniul de variație al celor doi radionuclizi: 0,056-0,098 Bq/l pentru  $^{226}\text{Ra}$  și 0,177-12,92 Bq/l pentru  $U_{\text{nat}}$ . Prin combinarea celor două s-a obținut un domeniu care apoi a fost divizat în 4 intervale armonice, rezultând 5 puncte de marcă aproximative, utilizate la evaluare: 0,056; 3,272; 6,488; 9,704; 12,92 Bq/l. Barele din figura 3.75 arată valorile indicatorului de transfer care reprezintă cel mai bine ratele de transfer necesare controlului translocării  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din haldele de steril neprotejate, în condiții reprezentative pentru populația din zonă.



	TRANSFER T				
	0.056	3.272	6.488	9.704	12.92
	1	2	3	4	
$^{226}\text{Ra}$					
$U_{\text{nat}}$					

Fig. 3.62. Valori indicatoare ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  pentru evaluarea ratei de transfer în apele de suprafață din zonă

Barele arată scala valorilor indicatoare, unde 1 reprezintă transferul cel mai scăzut, iar 4 transferul cel mai ridicat. Transferul pentru  $^{226}\text{Ra}$  ar putea fi dimensionat la scăzut, ceea ce înseamnă o incertitudine de 1 unitate (scăzut). Transferul de  $U_{\text{nat}}$  poate fi dimensionat de la scăzut la mediu ridicat, ceea ce înseamnă o incertitudine de 3 unități (mediu ridicat).

### 3.5.2.2. ARANJAREA SPAȚIO-TEMPORALĂ, S

Domeniul spațio-temporal al radionuclizilor studiați a fost evaluat cu ajutorul modelelor fizice statice și dinamice prezentate în capitolul 3.3, prin care s-au luat în considerare diversele procese care afectează starea substanțelor cum ar fi: extracția și adsorbția-desorbția. Modelele matematice statice și dinamice obținute aici utilizează informație detaliată și estimări ale incertitudinii la

- calculul ratelor de transfer bazate pe proprietăți geochimice și chimice ale haldelor de steril individuale;
- simularea dinamicii radiului și uraniului în timp;
- determinarea parametrilor și proceselor asociate cu incertitudinile modelului.

Au fost studiate următoarele fenomene ce caracterizează migrarea radionuclizilor :

- advecția, pusă în evidență prin mișcarea radionuclizilor la o viteză medie de curgere a apei de infiltrare;
- difuzia, determinată de mișcarea radionuclizilor în faza lichidă, ca urmare a difuziei moleculare;
- retenția în fazele solide și lichide.

S-a observat că aceste fenomene diferă la cei doi radionuclizi, depinzând de condițiile de pH, volumul apei de infiltrare, viteză de contact, de timpul necesar eluției, de adâncimea haldelor de steril. Mai mult, fenomenele sunt până la un punct reversibile, ducând la întârzierea migrării radionuclizilor.

Estimările raportului de transfer al radiului și uraniului între apă și mediul geologic (fig.3.58-3.61) au fost dezvoltate ca o funcție de proprietățile geochimice ale haldei studiate și măsurătorile empirice ale raporturilor concentrației de radiu și uraniu în apele de infiltrație.

Pentru evaluarea comparativă a indicatorului aranjare spațio-temporală S este importantă doar considerarea evoluției proceselor de migrare în timp ale celor

doi radionuclizi, atât în apele de infiltrație cât și în mediul geologic. Pe baza rezultatelor obținute în capitolul 3.3.3 s-au putut estima corelațiile între activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  -  $U_{\text{nat}}$  - timp, în argila de granulație diferită și apa de infiltrație pe o durată de trei ani.

În cele mai multe cazuri activitatea specifică în mediul geologic este invers proporțională cu activitatea specifică în apă, dar există diferențe, cele mai multe datorate dimensiunii mediului geologic utilizat sau datorită raportului de transfer ridicat utilizat de la suprafață la adâncimea situației mediului geologic.

Valorile activităților specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  mobilizate în timp în sistemul de ape sunt extrem de mici, fiind vorba de activități joase ale deșeurilor radioactive. Capacitatea de solubilizare a  $^{226}\text{Ra}$  în apele de extracție este mult mai mică decât a  $U_{\text{nat}}$ . Argila joacă un rol important în atenuarea distribuției în mediu în special a  $^{226}\text{Ra}$  și într-un grad mai mic a  $U_{\text{nat}}$ .

La estimarea aproximativă a domeniilor spațio-temporale am utilizat valorile coeficienților de distribuție, care ne ajută să stabilim capacitatea de solubilizare în timp a celor două elemente. Pentru construirea scalei de valori, valorile  $K_d$  au fost transformate în log naturali. Transformarea este justificată deoarece valorile  $K_d$  din sol sunt distribuite logaritmic permițând astfel stabilirea domeniului de variație al coeficienților de distribuție care este cuprins între -2,73 și 1,162. Cele 5 puncte de marcare aproximative, utilizate la evaluare sunt: -2,73, -1,75, 0,973, 0,189 și 1,162. Figura 3.76 prezintă scala aproximativă care a rezultat, alături de logaritmul natural al coeficienților de distribuție.

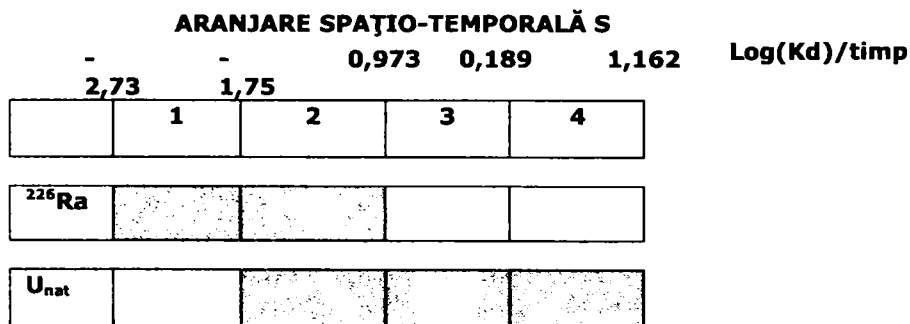


Fig.3.63. Valorile indicatoare obținute din evaluarea domeniului spațio-temporal. Histogramele redau domeniul valorilor indicatoare, unde 1 este cel mai mic și 4 cel mai mare domeniu spațiotemporal

Valorile indicatoare din fig.3.63 exprimă un domeniu spațio-temporal mic sau mediu mic pentru  $^{226}\text{Ra}$  (4) cu o incertitudine mediu scăzută (2) și un domeniu spațio-temporal de la mediu mic până la mare pentru  $U_{\text{nat}}$  cu o incertitudine mediu ridicată (3).

### 3.5.2.3. BIOACUMULAREA B

Un pas următor spre analiza globală a efectelor substanțelor eliberate asupra organismelor din mediu și a interrelațiilor lor este observarea cantității de substanță eliberată precum și cantitatea care ajunge în plante și în organismele vii. Datorită faptului că materia vie funcționează ca un factor de control al proceselor chimice din scoarța terestră, în funcție de compoziția lor chimică, radionuclizii ajunși în natură din activitățile umane intră în circuite biogeochimice (în cazul organismelor

vegetale și animale cu viață relativ scurtă și metabolism intens) sau sunt stocați pentru diverse perioade de timp (trunchiuri de copaci, oase mari de animale rezistente la descompunere) [96].

În același mod în care dependențele cunoscute de observațiile de laborator și proprietățile mediului sunt exprimate în modele de comportament pentru evaluarea distribuției spațio-temporale S, se poate construi un model pentru evaluarea indicatorului de bioacumulare B:

$$B = M_{\text{bio}} / M_{\text{mediu}} \quad (3.22)$$

unde:

B = bioacumulare;

$M_{\text{bio}}$  = cantitatea totală de substanță chimică prezentă în organisme (g);

$M_{\text{mediu}}$  = cantitatea totală de substanță chimică eliberată în mediu (g).

Acestă metodă de cuantificare a bioacumulării cuprinde absorbția din mediul în care trăiește organismul ( $M_{\text{med}}$ ) și absorbția din hrană ( $M_{\text{bio}}$ ) și este în acest sens în corelație cu una dintre definițiile comune ale bioacumulării, dar nu este în corelație cu altele care calculează doar absorbția din mediul înconjurător dintre procesele de bioacumulare.

Cel mai simplu model rezonabil pentru aproximarea din ecuația 3.22 presupune următoarele ipoteze:

(a) mediul este alcătuit din apă;

(b) substanța nu este transformată în mediu, deci nu se iau în calcul produși de reacție;

(c) se consideră absorbția și eliminarea din organism.

Dacă aceste ipoteze sunt reale, raportul B propus ca indicator de bioacumulare este proporțional cu coeficientul de proporționalitate K, care reprezintă raportul dintre cantitatea totală de substanță chimică în organismele vii și mediu (apa). Prin experimentele de modelare am arătat că migrarea radionuclizilor este determinată de factori interni (proprietățile radionuclizilor și ale combinațiilor chimice) și factori externi (concentrație, temperatură, grad de ionizare a apei, capacitatea de schimb a solului). Radionuclizii pătrund în organismele vii prin suprafețele biologice cu care vin în contact direct sau odată cu hrana. Cele mai importante căi de pătrundere sunt: absorbția din aer sau apă, prin suprafețe biologice (suprafața rădăcinii, tulpinii, frunzelor, florilor și fructelor macrofile, tegument la unele organisme animale, branhiile la pești și insecte, plămâni la reptile, păsări și mamifere) și ingestia de hrană și apă contaminate (organisme animale). Plantele pot extrage prin rădăcini diverse cantități de radionuclizi solubili în apa liberă din sol, mai ales pe cei de care aceștia au nevoie în procesul de creștere. Reținerea radionuclizilor prin rădăcini variază considerabil în funcție de forma chimică, tipul de sol, condiții climatice și specia de plantă. În solurile acide transferul radionuclizilor se face mai rapid decât în solurile alcaline datorită capacității de schimb ionic mai ridicată. Suprafața haldelor fiind un mediu ușor acid, transferul radionuclizilor în plantă se face mai rapid. Pentru plante factorii de concentrare variază de la câteva sutimi pentru radionuclizii solubili în sol, la neglijabil în cazul elementelor transuraniene. Consumarea de către organismele animale a unor particule mici de sol, simultan cu iarba, contribuie substanțial la contaminarea cu radionuclizi, cu cca. 20% în cazul ovinelor și cca. 4 % pentru bovine [62].

Din 19 exemple din 8 referințe bibliografice, așa cum observăm în tabelul 3.15, în iarbă, fân și ierburi concentrația de  $^{226}\text{Ra}$  a prezentat valori mai mici decât ale mediului lor de viață (sol natural, mine de uraniu și deșeuri miniere).

Tabel. 3.15

Valori ale factorului de concentrare din diverse locații

Specia de plante	Factor de concentrare	Locul de colectare al probei	Referințe bibliografice
iarbă	0,135	Siturile minelor de uraniu	67
iarbă	0,133	Siturile minelor de uraniu	67
secară	0,710	Sol unifrom contaminat	40
trifoi	0,480	Sol unifrom contaminat	112
Ierburi amestecate	0,030	Halde de steril	112
pășune	0,018	Halde de steril	111
fân	0,082	Halde de steril	11
ierburi	0,008	Halde de steril	96
Amestec de ierburi	0,035	Sol natural	108
Amestec de ierburi	0,230	Mine de uraniu	96
Amestec de ierburi	0,280	Deșeuri miniere	67

Datele variază în limite largi, minimul și maximum din tabelul 3.15 sunt pentru factorul de concentrare 0,008 respectiv 0,71. Contaminarea suprafeței solului cu  $^{226}\text{Ra}$  pare să penetreze plantele doar în jur de 10% ca și contaminarea omogenă care înconjoară sistemul radicular [108]. Radiul disponibil este absorbit și transferat în componentele timpurii ale plantelor în timp ce partea crescută mai târziu suportată cam de același sistem radicular primește mai puțin radium.

Pentru zona studiată am luat în discuție următoarele categorii de vegetație, care cresc în zona haldelor de steril studiate: iarbă, măcăcine (*Cratogeomys pentagyna*) și podbal (*Tussilago farfara*). În vegetația care crește spontan pe suprafața orizontală a haldelor s-a constatat un proces ridicat de concentrare a  $U_{\text{nat}}$  față de conținuturile din rocile care se găsesc pe haldă. Media valorilor găsite în literatură pentru această zonă este prezentată în tabelul 3.16 [165]:

Tabel 3.16 [165]

Conținuturile unor elemente din vegetația spontană de pe haldă

	$U_{\text{nat}}$ [ppm]	$^{226}\text{Ra}$ [Bq/g]
Iarbă	108	0,034
Măcăcine <i>Cratogeomys pentagyna</i>	20	0,053
Podbal <i>Tussilago farfara</i>	150	0,06

Un proces de concentrare a în special a  $U_{\text{nat}}$  s-a constatat în vegetația recoltată atât la baza haldelor cât și la o depărtare de 100m de haldă.

Tabel 3.17 [165]

Conținuturile unor elemente din vegetația spontană de la baza haldei și la o depărtare de

	100m $U_{nat}$ [ppm]	$^{226}Ra$ [Bq/g]
Iarbă	1,2	0,385
Mărăcine Cratoegus pentagyna	0,9	0,542
Podbal Tussilago farfara	1,6	0,461

Din tabele se constată că fiecare tip de vegetație are capacități diferite de asimilare și concentrare. Bioconcentrarea depinde în mare măsură de tipul de organism. Aceste valori au fost raportate la valorile de fond ale celor doi radionuclizi în vegetația din aceea zonă. (tabel 3.18 ) [165]:

Tabel. 3.18

Valorile de fond pentru $^{226}Ra$ și $U_{nat}$	
Element	Vegetație
$U$ ppm=g/t	2
$Ra$ Bq/g	0,008

Domeniul în care evoluează factorii de concentrare este cuprins între 0,008 și 2.

BIOACUMULARE B					
	0,008	0,506	1,004	1,502	2
	1	2	3	4	
$^{226}Ra$					
$U_{nat}$					

Fig.3.64 .Valori indicatoare obținute prin evaluarea bioacumulării. Histogramele prezintă domeniul valorilor indicatoare, unde 1 semnifică valoarea scăzută, iar 4 valoarea ridicată de acumulare.

Indicatorul de bioacumulare este scăzut sau mediu scăzut pentru  $^{226}Ra$  cu o incertitudine mediu scăzută (2), iar pentru  $U_{nat}$  indicatorul este mediu scăzut sau mediu ridicat cu o incertitudine mediu scăzută (2).

### 3.5.2.4. ACTIVITATEA BIOLOGICĂ A

Rolul indicatorului activitatea biologică A este de a estima relația dintre substanțele acumulate în organisme și efectele lor [157].

Datorită proprietăților fizico-chimice ale radionuclizilor, aceștia pot fi metabolizați cu ușurință de organismele vii și apoi fixați în organe sau sisteme de organe o perioadă de timp, mai mare sau mai mică, până sunt eliminați. În timpul cât radionuclizii se află în organismele vii și emit radiații nucleare, aceștia determină apariția unor efecte nocive în structurile fine ale materiei vii.

Radionuclizii ingerați sau inhalați de către organismele animale sunt metabolizați în funcție de proprietățile lor fizico-chimice, apoi sunt fixați în diverse țesuturi sau sunt eliminați. Organismele animale-consumatori primari (bovine și ovine) sunt considerate a fi cele mai importante organisme în transferul radionuclizilor către om. Radionuclizii reușiți de organismul uman, inclusiv de către om, din plantele consumate, duc la transferul a cel mult 10% din radioactivitatea prezentă (radionuclizi solubili) în părțile comestibile ale plantei. Căile de pătrundere a radionuclizilor în organismul uman sunt [96]:

- respiratorie, prin inhalarea de aerosoli încărcăți radioactiv din atmosferă;
- digestivă, prin ingestia de apă și alimente contaminate.

Se consideră că radionuclizii odată pătrunși în organism, se comportă astfel [108]:

- metabolizare relativ asemănătoare cu cea a unor elemente cu proprietăți chimice apropiate:  $^{226}\text{Ra}$  cu Ca;
- metabolizare redusă, nespecifică, cu posibilități de eliminare rapidă din organismele vii,  $U_{\text{nat}}$ .

În funcție de modul cum sunt metabolizați, cei doi radionuclizi sunt împărțiți astfel: transferabili (radionuclizi solubili în mediul biologic) și care difuzează în organism ( $^{226}\text{Ra}$ ). Uraniu constituie un caz particular. În mediu biologic, uraniul ajunge rapid în ion uraniul ( $\text{UO}^{2+}_2$ ) care se comportă ca și Ca, dacă nu precipită la nivelul tubilor renali. Astfel, în funcție de forma chimică de pătrundere în organismul uman, organul critic pentru  $U_{\text{nat}}$  poate fi sistemul osos sau rinichiul [108].

#### ACTIVITATE BIOLOGICĂ A

100

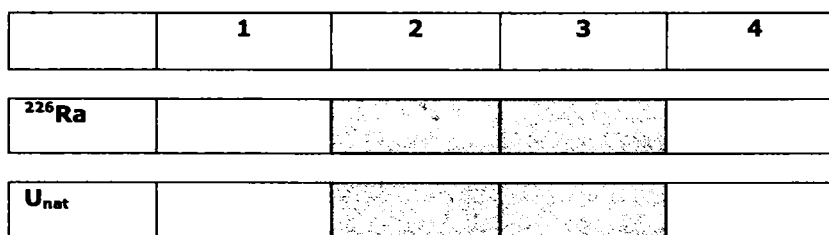


Fig.3.65. Valorile indicatoare rezultate din evaluarea activității biologice. Histogramele redau domeniul valorilor indicatoare, unde 1 reprezintă cea mai redusă și 4 cea mai intensă activitate

Conform de Normele Republicane de Radioprotecție [166]  $^{226}\text{Ra}$  se situează în grupa 1 de toxicitate, iar  $U_{\text{nat}}$  în grupa 4.  $U_{\text{nat}}$  este clasificat atât ca agent radiologic cât și chimico-toxic, fiind o substanță radioactivă pentru care toxicitatea chimică este factorul în evaluarea riscului. În timp ce uraniul nu produce efecte acute la concentrații la fel de mici ca și concentrațiile cu efect acut ale  $^{226}\text{Ra}$ , toxicitatea sa cronică este mare.

Timpul de înjumătățire biologic al  $U_{\text{nat}}$  este de 100 de zile pe întregul organism, iar pentru  $^{226}\text{Ra}$  este de 43,8 ani [166]. Diferențele între cei doi radionuclizi rezultă în concentrațiile cu efect extern de ansamblu rezultate din diferențele de bioacumulare și din activitatea biologică.

De exemplu, concentrațiile mici de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  au un efect foarte mic sau chiar deloc asupra plantelor, dar ele prezintă un risc mare pentru animale și pentru om, chiar în cantități mici.

Dacă ne raportăm la un nivel de excludere egal cu 100 se obține pentru indicatorul de activitate biologică atât pentru  $^{226}\text{Ra}$  cât și pentru  $U_{\text{nat}}$  o dimensionare între mediu scăzut și mediu ridicat cu o incertitudine mediu scăzută (2).

## 3.5.2.5. Incertitudini

Incertitudinile celor 4 evaluări anterioare ale indicatorilor sunt reunite în tabelul 3.19, alături de incertitudinea întregii evaluări pentru cei doi radionuclizi, prezentată în figura 3.66.

Tabel 3.19

Incertitudinile colectate ale evaluării transferului T, domeniului spațio-temporal S, bioacumulării B, activității biologice A și incertitudinea rezultată I.

$^{226}\text{Ra}$	1	2	2	2	2
$U_{\text{nat}}$	4	3	2	2	3

## INCERTITUDINE I

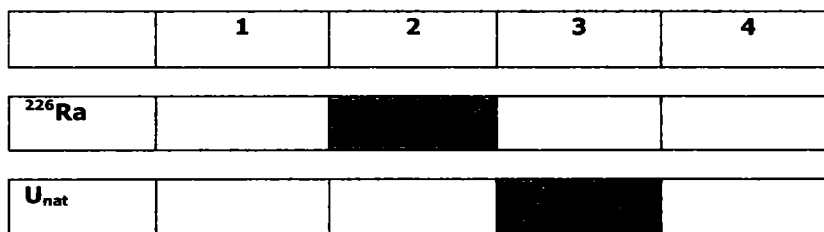


Fig. 3.66. Valori indicatoare rezultate din evaluarea incertitudinii aferente evaluării de ansamblu. Histogramele redau domeniul valorilor indicatoare, unde 1 reprezintă cea mai mică și 4 cea mai mare activitate.

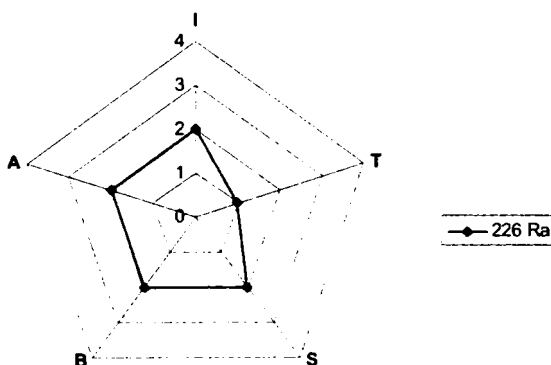
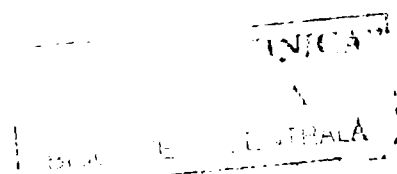
3.5.2.6. Alcătuirea profilelor ecotoxicologice a  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  pe baza celor 5 indicatori

Fig. 3.67 Reprezentarea dimensională a valorilor indicatorilor pentru studiul de caz a  $^{226}\text{Ra}$  (T - transfer, S -aranjare spațio-temporală, B-bioacumulare, A-activitate biologică, I -incertitudine)



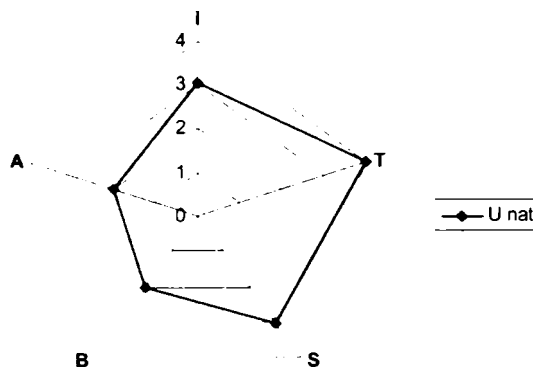


Fig.3.68 Reprezentarea dimensională a valorilor indicatorilor pentru studiul de caz a  $U_{nat}$  (T - transfer, S -aranjare spațio-temporală, B-bioacumulare, A-activitate biologică, I -incertitudine)

Figurile 3.67 3.67 oferă o centralizare a valorilor indicatoare obținute în subcapitolele 3.5.2.1 - 3.5.2.5. **Conform rezultatelor modelelor statice și dinamice, doar un procent mic din  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$  va ajunge în mediul înconjurător. Profilul de risc ecotoxicologic al celor doi radionuclizi este comparabil, doar în ceea ce privește efectul biologic ridicat. De exemplu, concentrațiile mici de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$  au un efect foarte mic sau chiar deloc asupra plantelor, dar ele prezintă un risc mare pentru animale și pentru om, chiar în cantități mici.**

**Domeniul spațio-temporal mic și bioacumularea scăzută pentru  $^{226}\text{Ra}$  face ca acesta să prezinte un grad de risc mai mic ca uraniu. În același timp, cantități mari de halde lăsate neprotejate și reflectate prin indicatorul de transfer mare face ca  $U_{nat}$  să prezinte un risc mai mare. Acesta ar fi echivalent cu afirmația că nu este în mod necesar mai rău să contaminezi o zonă mare într-un grad scăzut decât să contaminezi o zonă mică într-un grad mare, dacă cantitatea totală de substanță este egală în ambele cazuri.**

### 3.5.2.7. Dinamica pe termen lung a $^{226}\text{Ra}$ și $U_{nat}$

Modelarea matematică reprezintă o cale de estimare a consecințelor chiar și peste milioane de ani sau mai mult a radionuclizilor proveniți din deșeurile mineritului uranifer care pătrund în apele subterane. În cazul nostru, pentru modelarea migrării  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$  din haldele de steril în mediul înconjurător, am ținut seama de concentrațiile celor doi radionuclizi în sistemul de ape subterane, de scenariul de transport (difuzie în apa de infiltrare, adsorbție și desorbție pe argile), de granulația argilelor. Pentru dinamica pe termen lung a celor doi radionuclizi, procesele studiate prin experimente de laborator au fost incorporate într-un model predicativ, cu ajutorul unui software WEKA din literatură.

Dependența concentrațiilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$  de timp, obținute cu ajutorul modelelor fizice dinamice studiate în subcapitolul 3.3.3., au permis determinarea modelelor matematice de predicție a comportamentului  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{nat}$  în halda de steril pe o perioadă de 200 de ani. Am luat în calcul acest interval de timp



raportându-ne la speranța medie de viață și la faptul că putem considera un parcurs de aproape 3 generații care se succed.

Figurile 3.69 - 3.76 prezintă rezultatele unei soluții numerice, funcție de timp calculate cu ajutorul unui software specializat (Weka - o colecție de algoritmi, care conține unelte pentru preprocesarea datelor, clasificarea, regresia, sinteza, reguli de asociere și vizualizare), a ecuațiilor modelului de evoluție a  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ , începând cu concentrațiile de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  prezente în momentul actual. Graficele ilustrează numeric ceea ce se va întâmpla cu un eșantion de dimensiune redusă (ex. 600g), lăsat izolat în mediu și spălat de către apa de ploaie în mod omogen în masa sa. Pentru a obține reprezentativitatea la scară industrială a rezultatelor extracțiilor efectuate pe eșantioane de dimensiuni mici se pune întrebarea dacă se poate caracteriza un depozit de milioane de tone de steril prin prelevarea unor eșantioane de probe din mai multe puncte de pe suprafața acestuia. Răspunsurile posibile pot să fie următoarele:

- Rezultatele necesare pentru previziunea eliberării radionuclizilor din halde pot fi produse doar dacă se ține cont de faptul că în același eșantion  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  pot exista sub mai multe forme fizico-chimice, pentru care caracteristicile de extracție cu apa sunt diferite.
- $K_d$  este variabil, sarcina chimică solubilizată în apă joacă un rol fundamental în echilibrul dintre partea solubilă și partea adsorbită reversibil și disponibilă pentru migrare. Această sarcină chimică este determinată mai ales de cantitățile diferitelor săruri solubilizate. Din acest motiv s-au utilizat tipurile de scenariu de extracție: cu apa de ploaie sau apa de ploaie puțin acidă.

În figurile 3.69, 3.71, 3.73, 3.75 este reprezentată evoluția pe o durată de trei ani, a concentrațiilor de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în condiții de laborator și descrise în subcapitolul 3.3.3.

Graficele 3.70, 3.72, 3.74, 3.76. reprezintă simularea comportării concentrațiilor de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  pe o perioadă de 200 de ani în condiții reale. Punctul roșu de pe grafice reprezintă finalul experimentului desfășurat în laborator pe o durată de trei ani.. Celelalte valori reprezintă predicțiile concentrațiilor celor doi radionuclizi pe restul duratei până la 200 de ani.

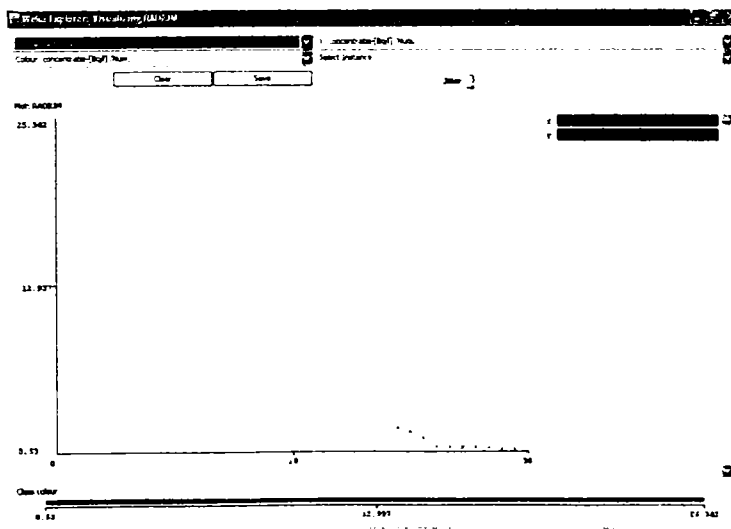


Fig. 3.69 Variația concentrației de  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul în modelul dinamic III, experimental

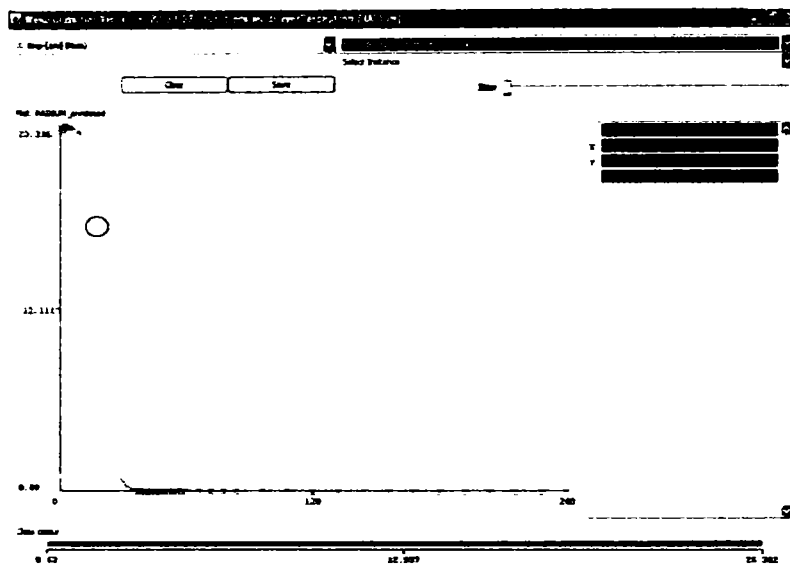


Fig. 3.70 Predicția variația concentrației de  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul pentru modelul dinamicIII, modelare

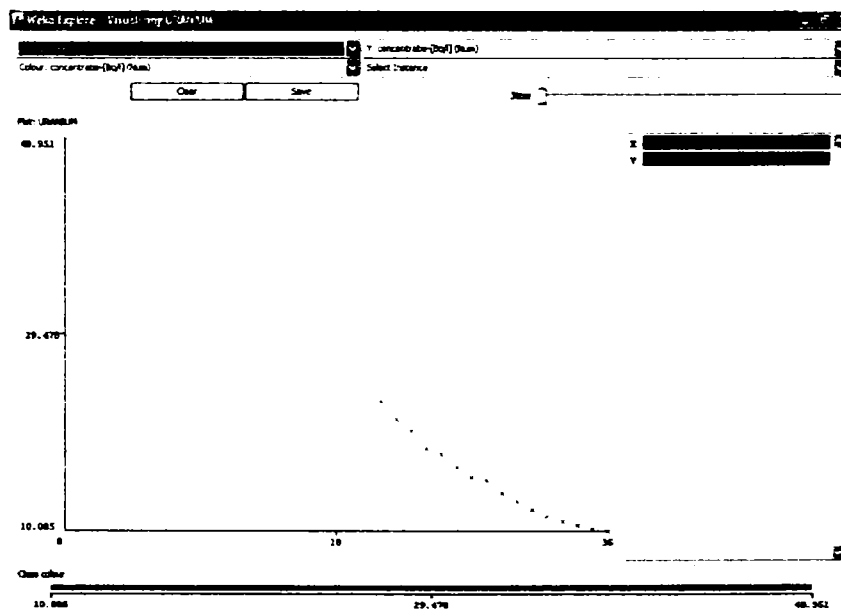


Fig. 3.71. Variația concentrației de  $U_{\text{nat}}$  cu timpul în modelul dinamic III, experimental

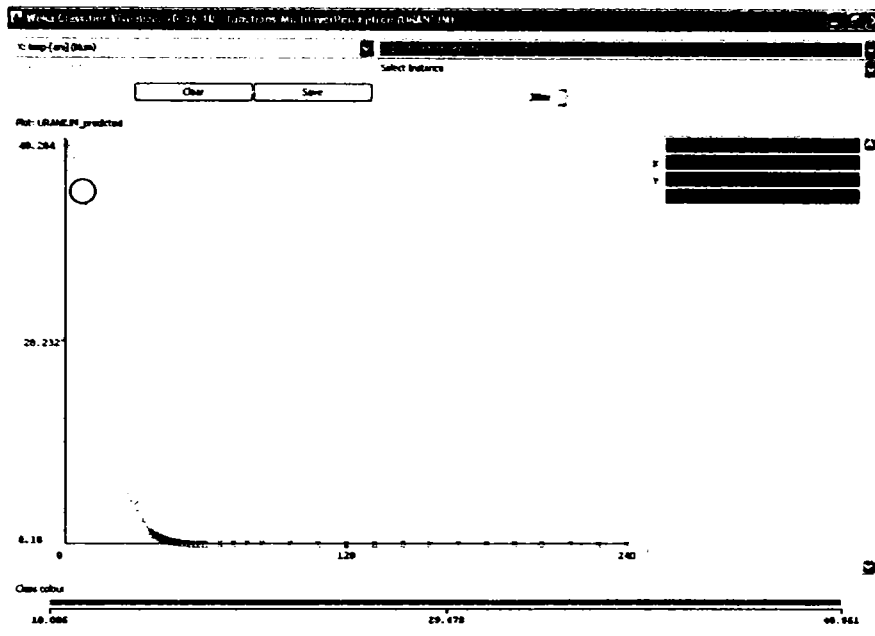


Fig 3.72. Predicția variația concentrației de  $U_{nat}$  cu timpul pentru modelul dinamic III, modelare

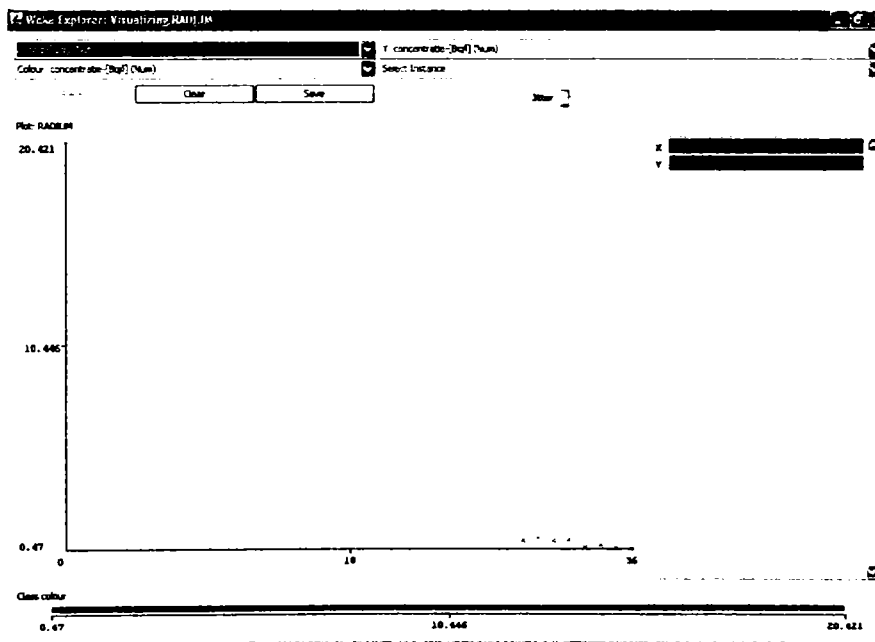


Fig. 3.73 Variația concentrației de  $^{226}Ra$  cu timpul în modelul dinamic IV, experimental

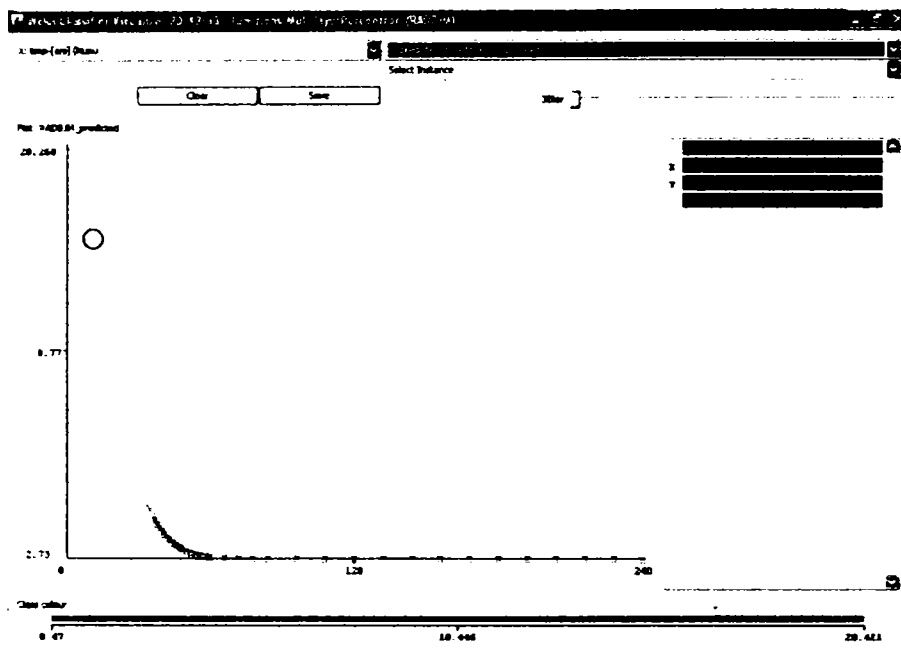


Fig. 3.74. Predicția variației concentrației de  $^{226}\text{Ra}$  cu timpul în modelul dinamic IV, modelare

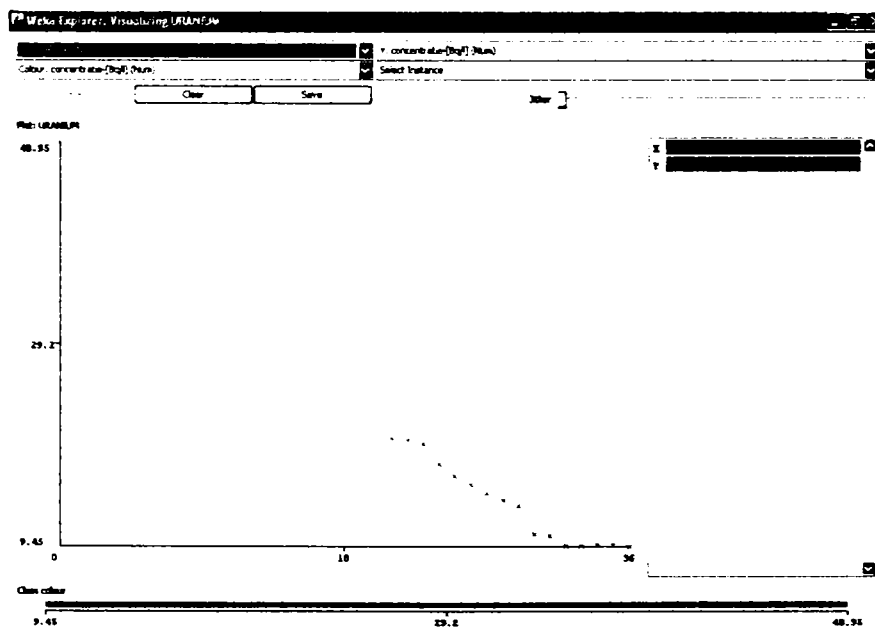


Fig. 3.75. Variația concentrației de  $U_{\text{nat}}$  cu timpul în modelul dinamic IV, experimental

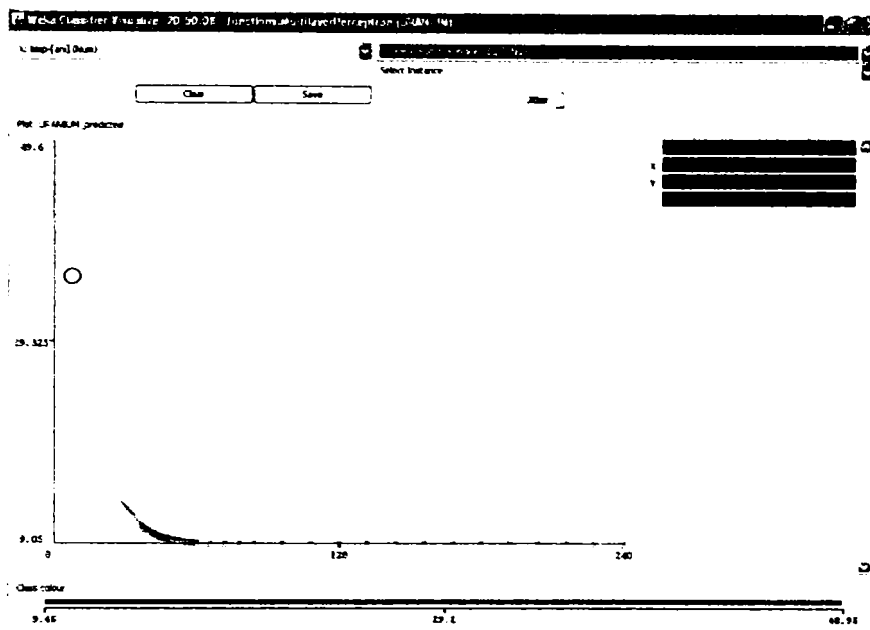


Fig. 3.76 Predicția variației concentrației de  $U_{nat}$  cu timpul în modelul dinamic IV, modelare

Softul specializat WEKA permite calculul coeficienților de corelație în mod automat. Pentru toate cele 4 cazuri, coeficienții de corelație sunt  $R=0,9976$  (fig.3.70),  $R=0,9926$  (fig.3.72),  $R=0,9883$  (fig.3.74),  $R=0,9956$  (fig. 3.76). Concordanța datelor experimentale obținute pe trei ani cu rezultatele obținute prin calcule de modelare este bună, coeficientul de corelație fiind aproape de unitate. În consecință, valorile sunt reproductibile și pot ajuta la evaluarea riscului haldelor de steril asupra mediului înconjurător.

Calculul arată că migrarea radionuclizilor este un proces lent și că cei doi radionuclizii vor continua migrarea din haldă în cantități mici, dar măsurabile. Se observă o scădere exponențială, care apoi este urmată de un regim staționar.  $^{226}\text{Ra}$  care este mai puțin solubil în apă are un potențial mare de sorbție, deci se va adsorbi mai bine pe argila. Scăderea în timp a concentrației de  $^{226}\text{Ra}$  de la o concentrație de 20,268 Bq/l, până la un regim staționar, pentru argila mare (fig. 3.74), iar pentru argila de granulație mică (fig. 3.70) de la o valoare de 23,336 Bq/l atingând un regim staționar la valori de 0,895 Bq/l și care se menține constantă timp de aproximativ 100 de ani explică încă odată capacitatea de adsorbție a  $^{226}\text{Ra}$  pe argile. Uraniul care la un pH mai mare ca 7 devine foarte solubil în apă, are un potențial mic de sorbție în argilă și va migra mai rapid, atingând un regim staționar la valori semnificative de 8,18 Bq/l și 9,08 Bq/l, care se mențin pe perioade lungi de timp (fig. 3.72, 3.76).

Modelele predictive demonstrează că timpul necesar ca o haldă de steril să atingă starea de regim staționar este de câteva sute de ani. Valorile concentrațiilor în viitor vor descrește cu timpul tinzând către zero.

Pentru că modelele pot fi numai o aproximare a condițiilor reale de mediu, predicțiile sunt asociate cu incertitudinea. Siguranța încrederii în concluziile referitoare la incertitudinea în predicții în modelul de bază poate fi estimată și dacă este necesar poate fi redusă.

## 4. CONCLUZII

Natura vieții îndelungate a unor tipuri de deșeuri presupune necesitatea asigurării protecției depozitului de deșeuri pentru perioade de sute de mii de ani în viitor. Volume mari de deșeuri radioactive de activitate joasă, au rezultat în urma activităților de cercetare și exploatare uraniferă, depozitate în halde de minereu și steril. Chiar dacă pe termen scurt, pericolul acestora pentru sănătatea mediului și a omului pare a fi mic, o serie de studii efectuate în acest sens încep să dea de gândit. Unele elemente pot prezenta o capacitate mare de migrare raportată la valorile observate în cazul rocii steril. Interacțiunile hidrogeochimice care controlează migrarea deșeurilor uranifere lixiviate din halda de steril în mediu, sunt deosebit de complexe și cu multe zone neelucidate. Din cauza varietății hidrologice și factorilor climaterici existenți într-o anumită zonă, fiecare haldă trebuie tratată individual.

Tema lucrării se înscrie în această direcție, aducându-și contribuții la evaluarea riscului unui depozit de suprafață relativ la efectele contaminanților asupra mediului cu ajutorul unor modele matematice statistice, la optimizarea și îmbunătățirea performanțelor metodologiilor de investigare a principalilor radionuclizi implicați în procesele de dispersie din interiorul haldelor de steril precum și efectul utilizării argilei ca strat izolator.

### 4.1. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În consecință, teza de doctorat revendică următoarele contribuții majore la modelarea și simularea fenomenului de disponibilitate la migrarea în mediu a elementelor radioactive din deșeurile depozitate în halde de steril:

- Studiu reprezentativ asupra bazinului de halde uranifere din perimetrul minier Ciudanovița, din punctul de vedere al gradului de poluare ca rezultat al unei activități de exploatare de peste 40 de ani;
- Pe baza cercetărilor experimentale s-a realizat un studiu obiectiv ce **caracterizează proprietățile hidrogeochimice care controlează migrarea radionuclizilor extrași (lixiviați) din halda de steril în mediu, incluzând procesele de adsorbție-desorbție și neglijând alte procese fizice ca precipitarea, schimbul ionic sau alte interacțiuni geochimice în sistem. În acest scop s-au efectuat:**
  - studiul cineticii extracției  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  din halda de steril analizată în apa pură sau apa acidulată pentru simularea ploilor acide;
  - studii în experimente de extracție statică în vase de agitare (sistem static);
  - studii în regim dinamic, efluentul curgând peste stratul fix de particulă de rocă (sistem dinamic).

Aceste studii au fost urmărite durate de timp diferite: de la 1 zi până la 3 ani;

- S-au stabilit modelele matematice experimentale pe baza relațiilor de dependență: activitate specifică a  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  – timp, activitate specifică a  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  – volum, activitate specifică a  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  – adâncime, activitate specifică a  $^{226}\text{Ra}$  și  $\text{U}_{\text{nat}}$  – pH, necesare pentru stabilirea

- proprietăților hidrogeochimice ale haldelor de steril care controlează procesele de difuzie, adsorbție – desorbție. Aceste procese influențează concentrația și extinderea contaminanților în sit pentru perioade scurte de timp;
- S-au obținut modele matematice statistice prelucrate cu programul STATISTICA 6.0, care sunt ecuații de aproximare a suprafețelor prin regresie multiplă neliniară, selectând modelul de aproximare *Quadrat Surface*, coeficientul de încredere setat la introducerea variabilelor fiind de 95%. Testarea de adecvare a modelelor matematice a condus la o medie a valorilor erorilor relative de 0,9 % ceea ce permite o apreciere a faptului că valorile sunt reproductibile rezultând o serie de concluzii, referitoare la fenomenele de disponibilitate la migrarea în mediu a elementelor radioactive din haldele de steril;
  - S-a evaluat prin analiză spectrală de adsorbție atomică conținutul în cationi metalici (Na, K, Ca, Al, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni) care au contribuit la explicarea fenomenelor produse în interiorul haldei de steril. **Datele experimentale referitoare la concentrația metalelor în apele de infiltrare sugerează că prezența acestora generează în haldele de steril pe lângă procesele fizice (precipitare, adsorbție și fenomene de întârziere) și reacții chimice. Conform celor observate mai sus se constată că în deșeurile uranifere piritice, oxidarea piritei și a altor metale sulfurice este una din problemele considerabile pentru mediu în evaluarea haldelor de steril abandonate sub condiții climatice ploioase.;**
  - A fost studiată și evaluată distribuția și acumularea  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în mediul geologic (argila);
  - Au fost calculați coeficientul de distribuție și factorul de desorbție care au fost considerați cea mai bună aproximare pentru estimarea gradului de adsorbție și desorbție a radionuclizilor în material geologic (argila). **Astfel, chiar dacă nu este complet impermeabilă, argila poate încetini migrarea  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  din halda de steril în mediu, demonstrând că poate fi utilizată ca strat izolator;**
  - S-a alcătuit profilul de risc ecotoxicologic al radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  prin analiza comparativă a riscurilor ecotoxicologice a acestor substanțe, cu ajutorul **conceptului de apreciere multidimensională**. În acest sens au fost urmăriți cinci indicatori: Transferul, T, Aranjarea spațio-temporală, S, Bioacumularea, B, Acțiunea biologică, A și Incertitudinea, I. **Conform rezultatelor modelelor statice și dinamice, doar un procent mic din  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  va ajunge în mediul înconjurător. Profilul de risc ecotoxicologic al celor doi radionuclizi este comparabil, doar în ceea ce privește efectul biologic ridicat. De exemplu, concentrațiile mici de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  au un efect foarte mic sau chiar deloc asupra plantelor, dar ele prezintă un risc mare pentru animale și pentru om, chiar în cantități mici. Domeniul spațio-temporal mic și bioacumularea scăzută pentru  $^{226}\text{Ra}$  face ca acesta să prezinte un grad de risc mai mic ca uraniu. În același timp, cantități mari de halde lăsate neprotejate și reflectate prin indicatorul de transfer mare face ca  $U_{\text{nat}}$  să prezinte un risc mai mare. Acesta ar fi echivalent cu afirmația că nu este în mod necesar mai rău să contaminezi o zonă mare într-un grad scăzut decât să contaminezi o zonă mică într-un grad mare, dacă cantitatea totală de substanță este egală în ambele cazuri;**

- A fost stabilită dinamică pe termen lung a radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  cu ajutorul modelelor matematice de predicție a comportamentului radionuclizilor în halda de steril pe o perioadă de 200 de ani. Valorile modelului predictiv au fost comparate cu cele experimentale. Pentru toate modelele predictive, coeficienții de corelație sunt  $R=0,9976$  (fig.3.70),  $R=0,9926$  (fig.3.72),  $R=0,9883$  (fig.3.74),  $R=0,9956$  (fig. 3.76). Valoarea lui  $R$  se apropie de 1, ca urmare corelația aleasă este bună, deci valorile sunt reproductibile și pot ajuta la evaluarea riscului haldelor de steril asupra mediului înconjurător. **Calcululele arată că migrarea radionuclizilor este un proces lent și că cei doi radionuclizii vor continua migrarea din haldă în cantități mici, dar măsurabile. Se observă o scădere exponențială, urmată de un regim staționar. Activitățile specifice mai mici de  $^{226}\text{Ra}$  comparativ cu ale  $U_{\text{nat}}$  din starea de regim staționar pe perioade de 100 de ani, arată un potențial de adsorbție pe argile mai pronunțat a  $^{226}\text{Ra}$ . Modelele predictive demonstrează că timpul necesar ca o haldă de steril să atingă starea de regim staționar este de câțiva zeci de ani. Valorile activităților specifice în viitor vor descrește cu timpul tinzând către zero;**
- Rezultatele experimentale obținute au fost valorificate prin comunicare și /sau publicate în reviste sau volumele unor simpozioane naționale și congrese naționale și internaționale reprezentative;

## 4.2.CONCLUZII GENERALE

Ca urmare a studiului efectuat se pot formula următoarele concluzii majore:

- ↳ Tema abordată este oportună, de interes general în oferta de stabilire a riscului unei halde de steril;
- ↳ Datele experimentale comunicate confirmă justetea premizelor, obiectivelor și strategiilor de procesare propuse și realizate,
- ↳ Simularea dispersiei elementelor radioactive a fost realizată prin modele fizice dinamice și statice. Modelele fizice statice sunt relativ simple pentru că echipamentul necesar, costul pentru realizarea lor sunt mici, iar metodologia este simplă. Modelele fizice dinamice permit urmărirea evoluției contaminanților pe perioade îndelungate. Prin urmare, rezultatele experimentelor pe coloană sunt o aproximare rezonabilă a curgerii apei prin suprafața haldelor de steril. Condițiile în care aceste experimente de migrare sunt realizate ar putea fi simulate în condițiile actuale care pot apărea în geosfera din jurul unei halde. Uneori, fără ca variația factorilor ce guvernează migrarea radionuclizilor să fie și să poată fi controlate, studiile zonelor de migrare nu pot fi foarte bine alese, adeseori producând rezultate care sunt dificil, dar nu imposibil de interpretat;
- ↳ Au fost investigate proprietățile geochimice ale haldelor de steril. Cu toate că nu se pot observa modificări în aspectul exterior al haldei, procesele fizice și chimice conduc la modificări importante în interiorul lor. Interacția diferitelor minerale din roca de steril cu apa de infiltrare conduc la fenomene de extracție, adsorbție și desorbție. Rezultatul acestor procese este modificarea permeabilității și porozității, modificarea gradului de dizolvare în apă a radionuclizilor care părăsesc zona haldei prin infiltrare sau spălare



- superficială. Concentrațiile de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  sunt dependente de modificarea pH, volumului de apă de infiltrare, timpului de contact, adâncime;
- ↓ A fost evaluat calitativ conținutul în cationi metalici (Na, K, Ca, Al, Zn, Mn, Fe, Cr, Ni), a căror prezență s-a dovedit a fi importantă în apariția diverselor procese chimice care au loc. Minereurile din haldă sunt asociate cu metale sulfidice, cum ar fi pirita și mercasitul. În timpul eroziunii, aceste metale sulfidice sunt imediat oxidate producând condiții acide pentru haldele de steril care reprezintă o îngrijorare considerabilă pentru mediu, deoarece condiții acide cauzează lixivierea metalelor grele și radionuclizilor. Cu infiltrarea, produșii de reacție migrează gradual în jos. Haldele trebuie acoperite cu un strat de material argilos, și alte soluri. Revegetarea întregii arii de asemenea trebuie reconsiderată. Aceste acțiuni ar putea favoriza reducerea apei de infiltrare și penetrarea oxigenului. Ca o consecință, procesele de oxidare ale piritei ar putea fi reduse în straturile adânci ale haldei de steril;
  - ↓ S-a realizat un studiu privind procesele de adsorbție și desorbție pe medii geologice (argila). S-a observat că tranziția  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  prin procese de adsorbție și desorbție este determinată de tipul de argilă (datorat solubilității variabile a argilei și stărilor fizico-chimice variabile ale  $^{226}\text{Ra}$  și U în argilă) și de intervalul de timp în care apa intră în contact cu argila. Măsurătorile concentrațiilor de radionuclizi în particule de dimensiuni diferite au fost făcute pentru a furniza informații pertinente cu privire la selectarea strategiilor de remediere pentru situl studiat. Din valorile experimentale se observă că pe argile de dimensiuni diferite, atât  $^{226}\text{Ra}$  cât și  $U_{\text{nat}}$  sunt adsorbiți diferit. Uraniul a fost adsorbit pe argilă în proporție de 35%, comparativ cu radium unde proporția este de 64%. Procentul de  $^{226}\text{Ra}$  adsorbit pe argilă crește de la 64% pentru particule de mărime 5 mm la 69% pentru cele mai mici de 0,5mm, în cazul modelului fizic dinamic, iar pentru modelul fizic static crește de la 55% la 65%. Efectul a fost explicat ca fiind datorat suprafețelor de argilă de dimensiuni diferite și unui schimb în zonele de adsorbție ale suprafeței. Argilele având structuri cristaline au dimensiunea spațiilor interstițiale  $d = 7-14 \text{ \AA}$  care este superioară razei ionice a  $\text{Ra}^{2+}$  ( $1,37 \text{ \AA}$ ), explicând astfel capacitatea de adsorbție a  $^{226}\text{Ra}$  pe argilă. În plus argilele sunt purtătoare pe muchiile exterioare ale unor sarcini negative care oferă posibilități de legătură pentru cationi. Ra având rază ionică mică va substitui particulele mai mari, mai ușor decât pe cele mai mici.
  - ↓ Prin analizarea valorilor coeficientului de distribuție  $K_d$  se observă o creștere invariabilă a acestora odată cu descreșterea activităților specifice de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$ , fenomen care justifică capacitatea argilei de a reține radionuclizii. Apare o relație inversă între raportul  $K_d$  și concentrație. Valorile  $K_d$  obținute ne arată o solubilizare mică a  $^{226}\text{Ra}$ , deci o încetinire în migrarea acestuia, pe când uraniu este mai mobil. Valorile  $K_d$  sunt corelate cu capacitatea de schimb cationic.  $\text{Ra}^{2+}$  există ca și cation în domeniul de pH 5-8, iar U(VI) la un pH mai mare ca 7 există ca și anion. Din această cauză, capacitatea de schimb cationic a  $^{226}\text{Ra}$  este mai mare decât a U. Valorile obținute pentru factorul de desorbție pe argilă demonstrează că deși argila poate încetini viteza de infiltrare, aproape nici un component al elementului subteran nu este impermeabil. Dacă are destul timp, apa subterană va trece prin argilă; mai departe contaminanții se pot difuza prin argilă. Toate aceste

experimente au întărit argumentele pentru alegerea argilei ca și strat izolator pentru haldele de steril;

- ↓ Alcătuirea profilelor de risc ecotoxicologic a radionuclizilor  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  prezenți în haldele de steril din zona Ciudanovița prin analiza comparativă și comunicarea riscurilor ecotoxicologice acestor substanțe, prin aplicarea modelului de apreciere multidimensională a condus la concluzia obținută din rezultatele modelelor matematice statice și dinamice, că doar un procent mic din  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  va ajunge în mediul înconjurător. Profilul de risc ecotoxicologic al celor doi radionuclizi este comparabil, doar în ceea ce privește efectul biologic ridicat. De exemplu, concentrațiile mici de  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  au un efect foarte mic sau chiar deloc asupra plantelor, dar ele prezintă un risc mare pentru animale și pentru om, chiar în cantități mici. Domeniul spațio-temporal mic și bioacumularea scăzută pentru  $^{226}\text{Ra}$  face ca acesta să prezinte un grad de risc mai mic ca uraniu. În același timp, cantități mari de halde lăsate neprotejate și reflectate prin indicatorul de transfer mare face ca  $U_{\text{nat}}$  să prezinte un risc mai mare;
- ↓ Pentru dinamica pe termen lung a celor doi radionuclizi, proceselor studiate prin experimente de laborator au fost incorporate într-un model predictiv., cu ajutorul unui software specializat WEKA. Dependența activităților specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  de timp, obținute cu ajutorul modelelor dinamice au permis determinarea modelelor matematice de predicție a comportamentului  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în halda de steril pe o perioadă de 200 de ani. Pentru toate cele 4 cazuri, coeficienții de corelație sunt  $R = 0,9976$  (fig.3.70),  $R = 0,9926$  (fig.3.72),  $R = 0,9883$  (fig.3.74),  $R = 0,9956$  (fig. 3.76). Concordanța datelor experimentale obținute pe trei ani cu rezultatele obținute prin calcule de modelare este bună, coeficientul de corelație fiind aproape de unitate. În consecință, valorile sunt reproductibile și pot ajuta la evaluarea riscului haldelor de steril asupra mediului înconjurător. Calculele arată că migrarea radionuclizilor este un proces lent și că cei doi radionuclizii vor continua migrarea din haldă în cantități mici, dar măsurabile. Se observă o scădere exponențială, urmată de un regim staționar. Activitățile specifice mai mici de  $^{226}\text{Ra}$  comparativ cu ale  $U_{\text{nat}}$  din starea de regim staționar pe perioade de 100 de ani, arată un potențial de adsorbție pe argile mai pronunțat a  $^{226}\text{Ra}$ . Modelele predictive demonstrează că timpul necesar ca o halda de steril să atingă starea de regim staționar este de câțiva zeci de ani. Valorile activităților specifice în viitor vor descrește cu timpul tinzând către zero;
- ↓ Fenomenul de disponibilitate este extrem de complex și necesită în continuare studii extensive interdisciplinare pentru descifrarea tuturor factorilor care-l caracterizează. Influența mineritului uranifer asupra mediului și a conservării straturilor de diversitate biologică fac din subiectul abordat în această teză un potențial promotor al unor viitoare studii de cercetare științifică.

A.5.1

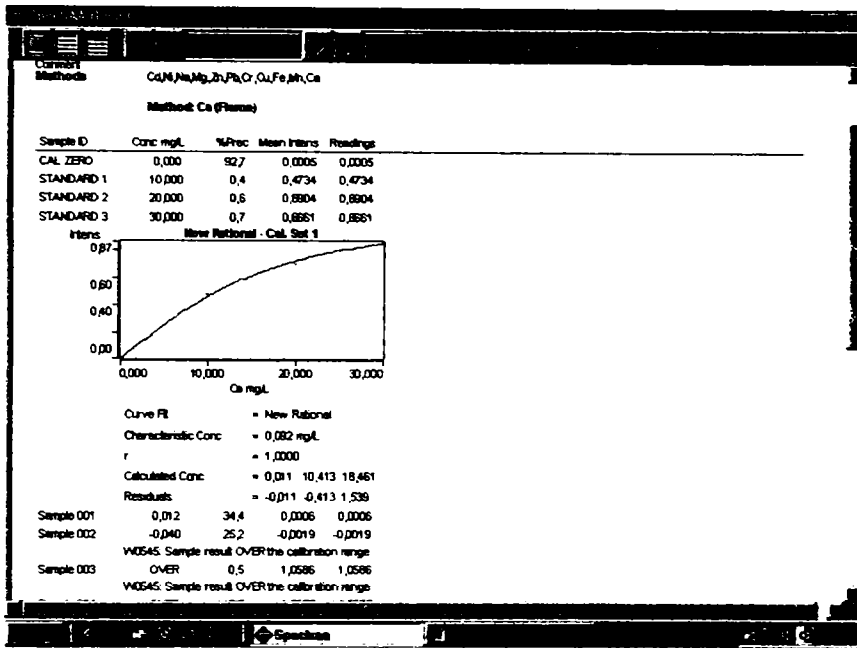


Fig. 5.1.1 Dreapta de etalonare la determinarea Ca

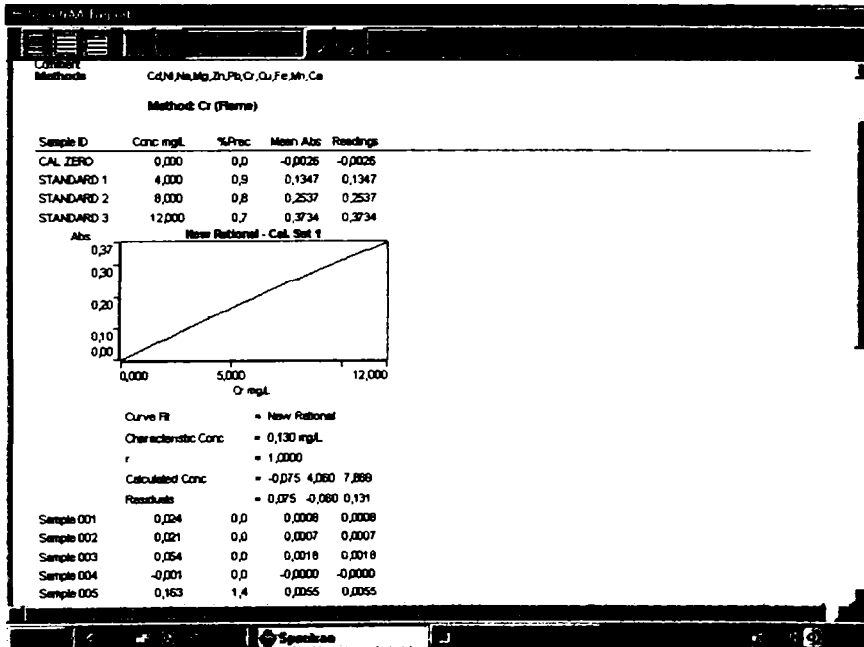


Fig. 5.1.2 Dreapta de etalonare la determinarea Cr

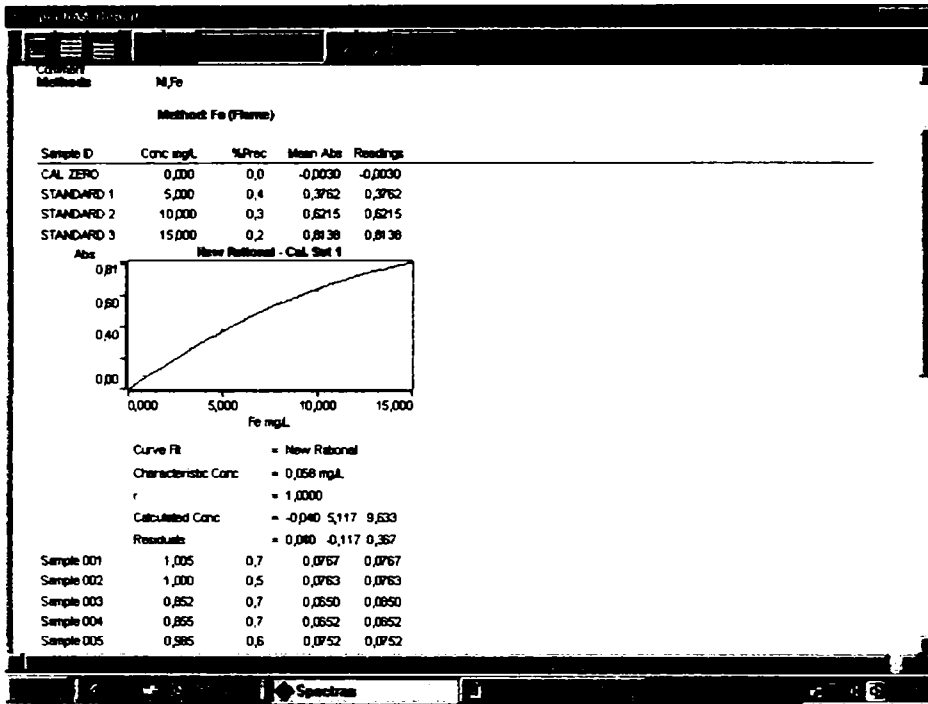


Fig. 5.1.3 Dreapta de etalonare la determinarea Fe

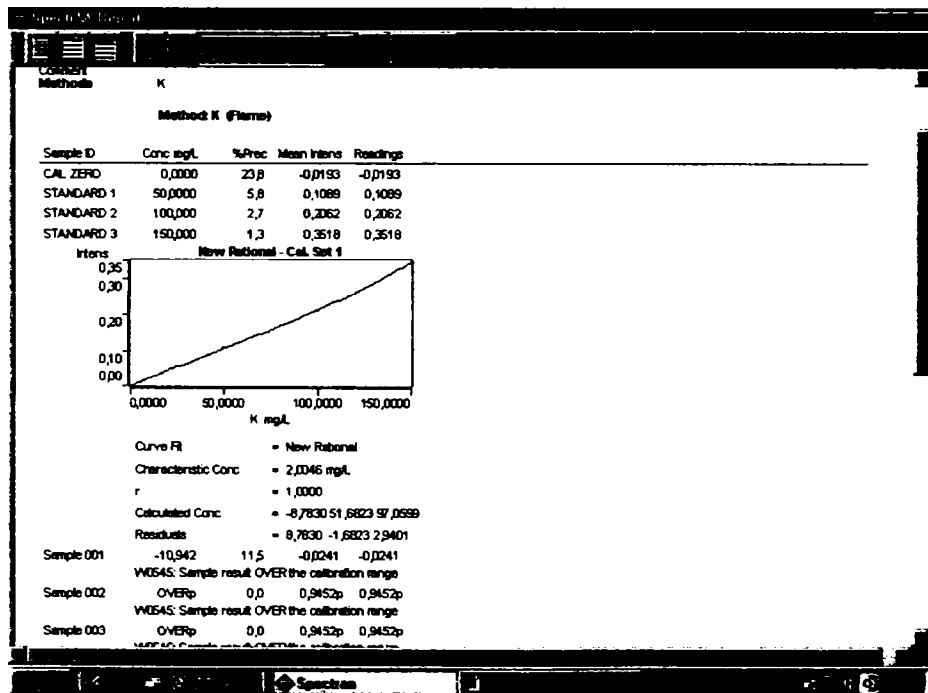


Fig. 5.1.4 Dreapta de etalonare la determinarea K

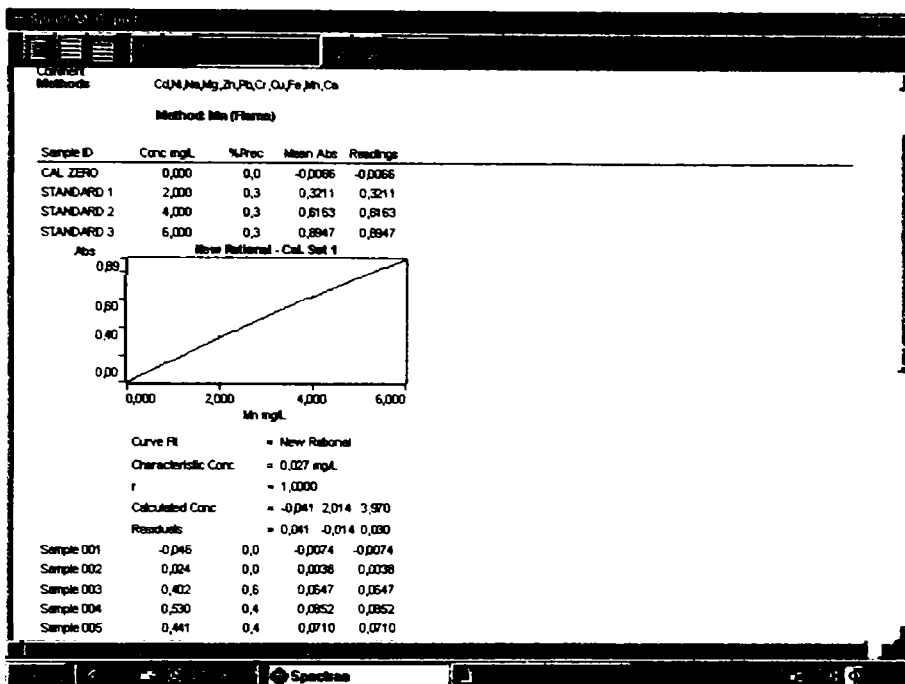


Fig. 5.1.5 Dreapta de etalonare la determinarea Mn

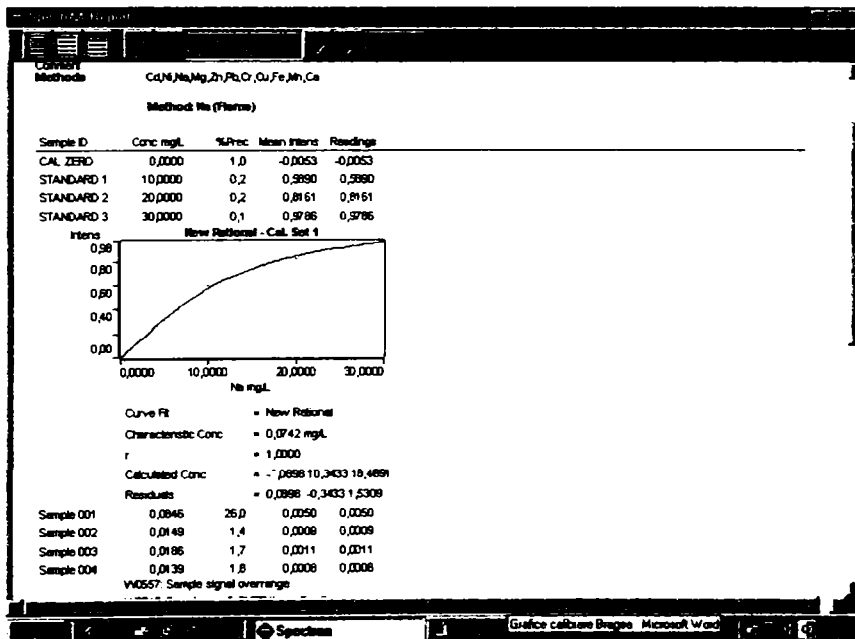


Fig. 5.1.6 Dreapta de etalonare la determinarea Na

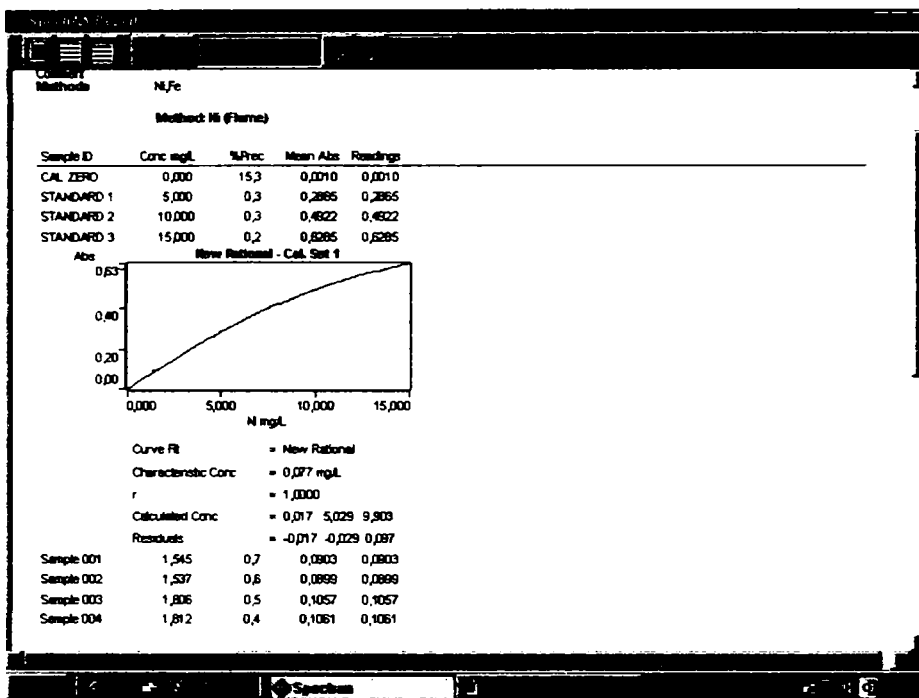


Fig. 5.1.7 Dreapta de etalonare la determinarea Ni

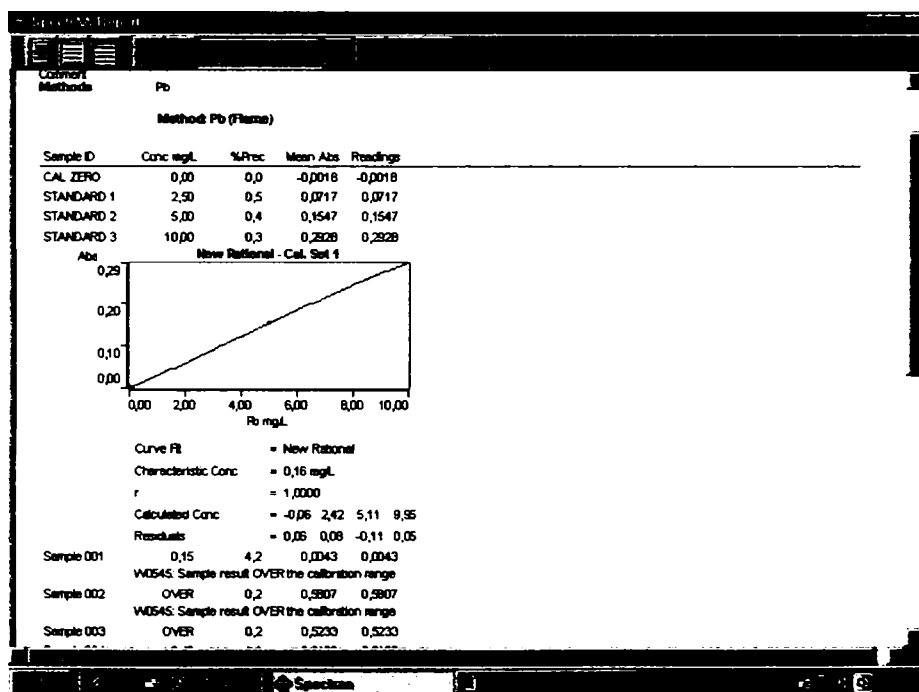


Fig. 5.1.8 Dreapta de etalonare la determinarea Pb

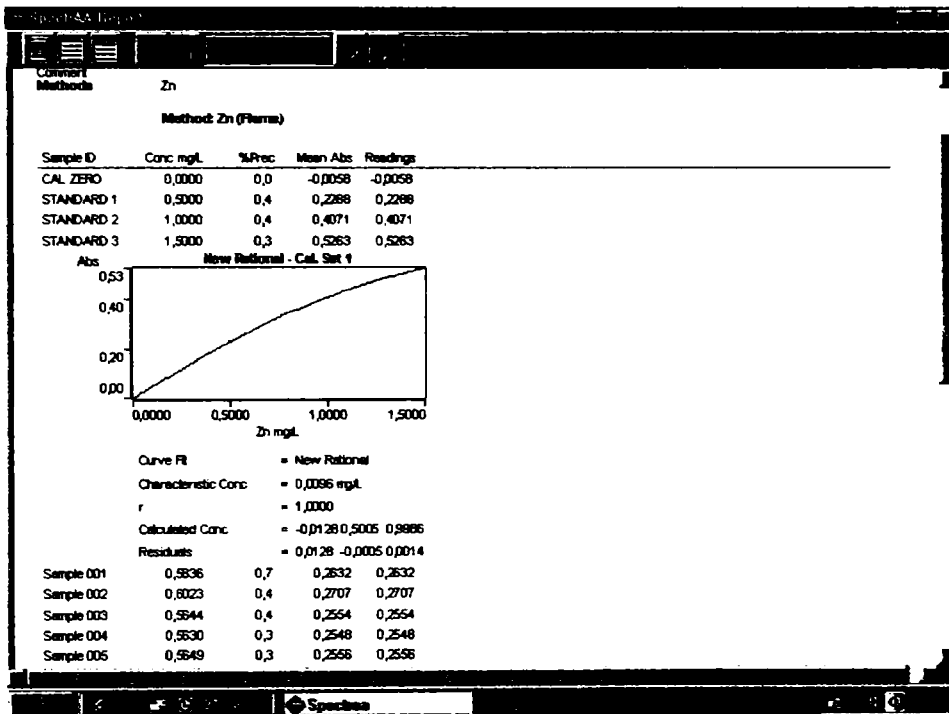


Fig. 5.1.9 Dreapta de etalonare la determinarea Zn

Tabel 5.2.1.  
Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] la adâncimea de 0 cm (model fizic static A)

	1	2	3	4
1	0,83	0,81	0,84	0,85
7	3,06	3,23	3,25	3,32
30	17,15	17,22	17,29	17,45
90	19,86	19,93	20,23	20,93

Tabel 5.2.2.  
Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] la adâncimea de 60 cm (model fizic static B)

	1	2	3	4
1	0,93	0,93	0,99	0,95
7	8,72	8,93	9,36	11,35
30	20,78	20,77	20,89	20,93
90	23,58	23,79	23,87	24,93

Tabel 5.2.3.  
Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  [Bq/l] la adâncimea de 120 cm (model fizic static C)

	1	2	3	4
1	0,94	0,96	0,98	0,99
7	2,93	2,94	2,95	2,97
30	12,32	12,41	12,61	12,89
90	16,45	16,28	16,64	16,62

Tabel 5.2.4.  
Activitățile specifice ale  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] la adâncimea de 0 cm (model fizic static A)

	1	2	3	4
1	0,65	0,63	0,69	0,72
7	0,93	0,96	0,98	1,86
30	7,42	7,97	7,98	8,21
90	18,35	18,57	18,63	18,48

Tabel 5.2.5.  
Activitățile specifice ale  $U_{\text{nat}}$  [Bq/l] la adâncimea de 60 cm (model fizic static B)

	1	2	3	4
1	0,758	0,799	0,902	0,962
7	2,358	2,367	2,459	2,460
30	10,24	10,23	10,39	10,48
90	25,58	25,67	25,93	26,23



Tabel 5.2.6.  
Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  [Bq/l] la adâncimea de 120 cm (model fizic static C)

Timp [zile] / Volum [ l ]	1	2	3	4
1	0,84	0,84	0,92	0,93
7	3,25	3,45	3,69	4,68
30	2,12	3,08	3,52	3,57
90	22,54	22,63	22,73	22,82

Tabel 5.2.7.  
Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana B)

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
4,52	1	5,2
6,86	2	5,4
18,32	3	5,6
18,64	4	5,6
19,25	5	6,0
19,26	6	6,3
18,67	7	6,4
16,32	8	6,2
16,45	9	6,3
14,32	10	6,2
14,67	11	6,1
13,21	12	6,0

Tabel 5.2.8.  
Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana B)

Activitatea specifică $U_{nat}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
6,57	1	5,2
10,82	2	5,4
12,35	3	5,6
10,61	4	5,6
10,28	5	6,0
8,64	6	6,3
8,25	7	6,4
8,63	8	6,2
8,74	9	6,3
8,38	10	6,2
7,63	11	6,1
6,28	12	6,0

Tabel 5.2.9.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana C )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
18,62	1	7,0
19,35	2	7,2
21,36	3	7,4
19,32	4	7,3
19,24	5	8,0
18,30	6	7,9
18,30	7	7,6
17,27	8	7,5
14,32	9	7,5
14,44	10	7,3
13,82	11	7,3
13,25	12	7,2

Tabel 5.2.10.

Activitățile specifice ale  $U_{\text{nat}}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana C )

Activitatea specifică $U_{\text{nat}}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
20,31	1	7,0
20,33	2	7,2
18,36	3	7,4
18,22	4	7,3
18,12	5	8,0
17,32	6	7,9
10,32	7	7,6
10,64	8	7,5
8,54	9	7,5
8,32	10	7,3
8,22	11	7,3
8,03	12	7,2

Tabel 5.2.11.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana D )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
19,36	1	6,5
19,32	2	6,6
19,01	3	6,6
18,37	4	6,7
18,67	5	7,0

18,62	6	7,3
18,52	7	7,6
17,86	8	7,4
17,96	9	7,3
17,34	10	7,2
17,24	11	7,1
17,10	12	7,1

Tabel 5.2.12.

Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana D )

Activitatea specifică $U_{nat}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
20,01	1	6,5
24,62	2	6,6
23,35	3	6,6
20,81	4	6,7
18,32	5	7,0
17,67	6	7,3
17,87	7	7,6
17,02	8	7,4
16,05	9	7,3
15,94	10	7,2
15,91	11	7,1
15,03	12	7,1

Tabel 5.2.13.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana F )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
22,64	1	5,0
22,3	2	5,0
22,02	3	5,3
20,21	4	5,4
20,31	5	5,2
19,31	6	5,6
18,62	7	5,8
16,32	8	6,0
15,34	9	6,2
15,21	10	6,0
14,02	11	5,9
13,95	12	5,8

Tabel 5.2.14.

Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana F )

Activitatea specifică $U_{nat}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
18,36	1	5,0
18,42	2	5,0
17,65	3	5,3
17,32	4	5,4
17,33	5	5,2
17,28	6	5,6
17,02	7	5,8
16,96	8	6,0
16,05	9	6,2
16,23	10	6,0
16,04	11	5,9
15,93	12	5,8

Tabel 5.2.15.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana G )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
24,69	1	6,4
24,62	2	6,5
22,01	3	6,7
21,08	4	6,8
20,82	5	6,9
20,81	6	7,0
18,32	7	7,3
17,94	8	7,3
17,32	9	7,4
17,62	10	7,6
17,66	11	7,4
17,38	12	7,3

Tabel 5.2.16.

Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana G )

Activitatea specifică $U_{nat}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
32,62	1	6,4
28,64	2	6,5
20,61	3	6,7
19,31	4	6,8

19,32	5	6,9
18,99	6	7,0
18,62	7	7,3
18,32	8	7,3
17,32	9	7,4
17,84	10	7,6
17,65	11	7,4
17,28	12	7,3

Tabel 5.2.18.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model dinamic fizic II, coloana H )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
21,32	1	6,2
22,33	2	6,3
20,34	3	6,2
18,64	4	6,3
18,34	5	6,7
18,32	6	6,7
18,37	7	6,8
17,34	8	6,9
17,35	9	7,0
16,47	10	7,2
16,32	11	7,1
16,08	12	7,0

Tabel 5.2.19.

Activitățile specifice ale  $U_{\text{nat}}$  funcție de timp și pH  
( model dinamic fizic II, coloana H )

Activitatea specifică $U_{\text{nat}}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
18,64	1	6,2
19,01	2	6,3
18,03	3	6,2
17,89	4	6,3
17,62	5	6,7
17,02	6	6,7
16,34	7	6,8
15,26	8	6,9
16,28	9	7,0
15,93	10	7,2
15,82	11	7,1
15,55	12	7,0

Tabel 5.2.20.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana A )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
22,34	1	7,2
21,55	2	7,3
21,82	3	7,2
18,79	4	7,4
17,02	5	7,5
16,23	6	7,6
16,26	7	7,8
16,08	8	7,6
15,32	9	7,4
14,82	10	7,3
14,63	11	7,1
14,64	12	7,2

Tabel 5.2.21.

Activitățile specifice ale  $U_{\text{nat}}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic I, coloana A )

Activitatea specifică a $U_{\text{nat}}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
44,55	1	7,2
40,34	2	7,3
39,67	3	7,2
37,76	4	7,4
25,39	5	7,5
20,84	6	7,6
19,05	7	7,8
18,07	8	7,6
17,36	9	7,4
17,22	10	7,3
17,34	11	7,1
17,19	12	7,2

Tabel 5.2.22.

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana E )

Activitatea specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
25,32	1	6,9
23,64	2	6,8
21,93	3	6,9
18,94	4	7,0
18,84	5	7,1

18,72	6	7,2
17,29	7	7,3
16,54	8	7,4
16,32	9	7,2
15,96	10	7,1
16,24	11	7,0
15,43	12	7,1

Tabel 5.2.23.

Activitățile specifice ale  $U_{nat}$  funcție de timp și pH  
( model fizic dinamic II, coloana E )

Activitatea specifică $U_{nat}$ [Bq/l]	Timp [luni]	pH
48,64	1	6,9
45,34	2	6,8
36,85	3	6,9
29,53	4	7,0
23,62	5	7,1
21,02	6	7,2
18,34	7	7,3
15,22	8	7,4
15,94	9	7,2
16,26	10	7,1
16,18	11	7,0
16,05	12	7,1

Tabel 5.2.24

Concentrația Zn în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Zn [mg/l] static	Zn [mg/l] dinamic Apă	Zn [mg/l] dinamic Apă acidă
100	0,68	0,89	0,76
600	0,75	0,84	0,81
1200	0,82	0,95	0,92

Tabel 5.2.25

Concentrația Mn în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Mn [mg/l] static	Mn [mg/l] dinamic Apă	Mn [mg/l] dinamic Apă acidă
100	6,75	8,98	5,45
600	6,97	7,62	10,99
1200	9,46	9,67	9,20

Tabel 5.2.26

Concentrația Ca în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Ca [mg/l] static	Ca [mg/l] dinamic Apă	Ca [mg/l] dinamic Apă acidă
100	31,82	40,55	45,66
600	25,63	22,37	32,47
1200	84,98	82,36	91,22

Tabel 5.2.27

Concentrația Fe în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Fe [mg/l] static	Fe [mg/l] dinamic Apă	Fe [mg/l] dinamic Apă acidă
100	70,82	71,97	82,99
600	61,73	53,87	59,60
1200	52,84	40,16	54,68

Tabel 5.2.28

Concentrația Al în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Al [mg/l] static	Al [mg/l] dinamic Apă	Al [mg/l] dinamic Apă acidă
100	3,62	2,87	3,26
600	3,83	4,17	4,86
1200	6,46	6,25	4,76

Tabel 5.2.29

Concentrația Cr în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Cr [mg/l] static	Cr [mg/l] dinamic Apă	Cr [mg/l] dinamic Apă acidă
100	0,66	0,31	0,25
600	0,86	0,42	0,52
1200	0,82	0,44	0,48

Tabel 5.2.30

Concentrația Ni în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Ni [mg/l] static	Ni [mg/l] dinamic Apă	Ni [mg/l] dinamic Apă acidă
100	0,12	0,16	0,10
600	0,13	0,12	0,12
1200	0,15	0,14	0,12

Tabel 5.2.31

Concentrația Na în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Na [mg/l] static	Na [mg/l] dinamic Apă	Na [mg/l] dinamic Apă acidă
100	0,65	0,62	0,53



600	0,43	0,63	0,78
1200	0,52	0,68	0,63

Tabel 5.2.32

Concentrația K în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	K [mg/l] static	K [mg/l] dinamic Apă	K [mg/l] dinamic Apă acidă
100	0,58	0,92	0,72
600	0,43	0,32	0,65
1200	0,41	0,46	0,52

Tabel 5.2.33

Concentrația Ra în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	Ra [mg/l] static	Ra [mg/l] dinamic Apă	Ra [mg/l] dinamic Apă acidă
100	20,93	17,03	16,87
600	23,93	24,68	22,89
1200	16,62	29,62	16,97

Tabel 5.2.34

Concentrația U în diferite medii și adâncimi

Adâncime [mm]	U [mg/l] static	U [mg/l] dinamic Apă	U [mg/l] dinamic Apă acidă
100	18,64	21,021	20,32
600	26,23	28,43	25,69
1200	22,82	25,93	24,82

Tabel 5.2.35

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de sorbție pentru argila de granulație > 5mm (model fizic static I)

	Activitate specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg uscat]	Activitate specifică $U_{\text{nat}}$ [Bq/kg uscat]	Granulometrie argilă [mm]
Argilă necontaminată	32,92	34,59	> 5
Argilă contaminată	374,93	309,68	

Tabel 5.2.36

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de sorbție pentru argila de granulație <0,5 mm (model fizic static I)

	Activitate specifică $^{226}\text{Ra}$ adsorbit pe argilă [Bq/kg uscat]	Activitate specifică $U_{\text{nat}}$ adsorbit pe argilă [Bq/kg uscat]	Granulometrie argilă [mm]
Argilă necontaminată	36,82	42,72	<0,5
Argilă contaminată	493,11	289,67	

Tabel 5.2.37

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de desorbție pentru argila de granulație > 5mm (model fizic static I)

Argilă (adsorbție)	374,96	309,68	> 5
Argilă (desorbție)	361,72	267,67	

Tabel 5.2.38

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de sorbție pentru argila de granulație <0,5 mm (model fizic static I)

Argilă (adsorbție)	493,11	289,67	<0,5
Argilă (desorbție)	471,89	257,89	

Tabel 5.2.39

Activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$ , funcție de volum și pH în modelul fizic dinamic III

--	--	--

0,09	10	6,8
0,08	20	6,5
0,08	30	6,7
0,12	40	6,9
0,09	50	6,7
0,13	60	6,2
0,15	70	6,3
0,27	80	6,4
0,24	90	6,5
0,38	100	6,3

Tabel 5.2.40

Activitatea specifică a  $U_{\text{nat}}$ , funcție de volum și pH în modelul fizic dinamic III

--	--	--

0,25	10	6,8
0,28	20	6,5
0,28	30	6,7
0,23	40	6,9
0,26	50	6,7
0,42	60	6,2
0,44	70	6,3
0,46	80	6,4
0,48	90	6,5
0,48	100	6,3

Tabel 5.2.41

Activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$ , funcție de volum și pH în modelul fizic dinamic IV

<b>Activitatea specifică <math>^{226}\text{Ra}</math> [Bq/l]</b>	<b>V [ml]</b>	<b>pH</b>
0,09	10	6,8
0,09	20	6,7
0,10	30	6,6
0,12	40	6,8
0,16	50	6,7
0,28	60	6,7
0,28	70	6,8
0,34	80	6,8
0,39	90	6,9

Tabel 5.2.42

Activitatea specifică a  $U_{\text{nat}}$ , funcție de volum și pH în modelul fizic dynamic IV

<b>Activitatea specifică <math>U_{\text{nat}}</math> [Bq/l]</b>	<b>V [ml]</b>	<b>pH</b>
0,14	10	6,8
0,15	20	6,7
0,13	30	6,6
0,18	40	6,8
0,25	50	6,7
0,26	60	6,7
0,45	70	6,8
0,47	80	6,8
0,48	90	6,9
0,47	100	6,5

Tabel 5.2.43

Activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$ , funcție de timp și pH în modelul fizic dinamic III

<b>Activitatea specifică <math>^{226}\text{Ra}</math> [Bq/l]</b>	<b>Timp [luni]</b>	<b>pH</b>
20,64	1	5,0
23,45	2	5,1
24,49	3	5,1
25,34	4	5,2
24,35	5	5,3
22,32	6	5,5
23,45	7	5,5
20,42	8	5,5
20,04	9	5,6
20,36	10	5,6
19,23	11	5,9
18,40	12	6,0
16,45	13	6,3
15,23	14	6,4

12,68	15	6,5
12,45	16	6,7
11,98	17	6,8
10,89	18	7,1
10,23	19	6,7
9,45	20	7,2
8,97	21	7,4
8,62	22	7,9
8,59	23	7,5
8,58	24	7,7
8,76	25	8,0
8,62	26	8,3
8,28	27	8,3
8,18	28	8,3
7,83	29	8,3
7,80	30	8,4
6,79	31	8,2
6,63	32	8,4
6,62	33	8,4
5,67	34	8,5

Tabel 5.2.44

Activitatea specifică a  $U_{nat}$ , funcție de timp și pH în modelul fizic dinamic III

<b>Activitatea specifică <math>U_{nat}</math> [Bq/l]</b>	<b>Timp [luni]</b>	<b>pH</b>
48,93	1	5,0
44,87	2	5,1
39,65	3	5,1
38,32	4	5,2
37,87	5	5,3
37,83	6	5,4
36,23	7	5,5
34,74	8	5,5
32,23	9	5,6
32,78	10	5,6
31,95	11	5,9
31,46	12	6,0
30,83	13	6,3
30,63	14	6,4
30,63	15	6,5
30,12	16	6,7
29,67	17	6,8
29,65	18	7,1
28,96	19	6,7

28,87	20	7,2
28,63	21	7,4
28,35	22	7,9
25,72	23	7,5
23,83	24	7,7
23,56	25	8,0
22,35	26	8,3
22,05	27	8,3
21,99	28	8,3
19,84	29	8,3
18,20	30	8,4
16,34	31	8,2
14,8	32	8,4
12,12	33	8,4
11,98	34	8,5

Tabel 5.2.45

Activitatea specifică a  $^{226}\text{Ra}$ , funcție de timp și pH în modelul fizic dinamic IV

<b>Activitatea specifică <math>^{226}\text{Ra}</math> [Bq/l]</b>	<b>Timp [luni]</b>	<b>pH</b>
20,42	1	6,9
20,04	2	7,0
20,36	3	7,1
18,83	4	7,2
18,63	5	7,5
18,53	6	7,5
18,42	7	7,6
17,65	8	7,8
16,64	9	7,9
15,37	10	7,8
15,68	11	8,2
13,23	12	8,4
12,95	13	8,2
11,24	14	8,4
10,23	15	8,4
9,64	16	8,3
9,65	17	8,5
8,45	18	8,6
8,67	19	8,7
7,76	20	8,7
7,67	21	8,7
7,62	22	8,7
6,89	23	8,5
6,87	24	8,5

6,98	25	8,5
6,86	26	8,6
6,62	27	8,6
6,53	28	8,6
6,67	29	8,7
6,49	30	8,7
6,47	31	8,5
6,57	32	8,5
5,58	33	8,5
4,47	34	8,6

Tabel 5.2.46

Activitatea specifică a  $U_{nat}$ , funcție de timp și pH în modelul fizic dinamic IV

<b>Activitatea specifică <math>U_{nat}</math> [Bq/l]</b>	<b>Timp [luni]</b>	<b>pH</b>
47,93	1	6,9
40,34	2	7,0
39,48	3	7,1
39,23	4	7,2
39,15	5	7,5
38,73	6	7,5
38,35	7	7,6
38,04	8	7,8
37,83	9	7,9
37,68	10	7,8
37,70	11	8,2
37,02	12	8,4
36,95	13	8,2
36,88	14	8,4
36,50	15	8,4
35,87	16	8,3
35,63	17	8,5
30,89	18	8,6
29,72	19	8,7
26,83	20	8,7
27,41	21	8,7
26,74	22	8,7
23,83	23	8,5
19,44	24	8,5
17,45	25	8,5
16,32	26	8,6
16,45	27	8,6
15,67	28	8,6
14,01	29	8,7

13,42	30	8,7
12,67	31	8,5
11,53	32	8,5
10,52	33	8,5
10,12	34	8,6

Tabel 5.2.47

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de adsorbție pentru argila de granulație < 0,5 mm

(model fizic dinamic III)

	Activitate specifică $^{226}\text{Ra}$ adsorbit pe argilă [Bq/kg uscat]	Activitate specifică $U_{\text{nat}}$ adsorbit pe argilă [Bq/kg uscat]	Granulometrie argilă [mm]
Argilă necontaminată	32,93	34,59	< 0,5
Argilă contaminată	863,43	493,11	

Tabel 5.2.48

Activitățile specifice ale  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  în procesele de adsorbție pentru argila de granulație > 5mm

(model fizic dinamic IV)

	Activitate specifică $^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg uscat]	Activitate specifică $U_{\text{nat}}$ [Bq/kg uscat]	Granulometrie argilă [mm]
Argilă necontaminată	36,85	42,7	> 5mm
Argilă contaminată	657,44	372,12	

Tabel 5.2.49

Valorile coeficientului  $K_d$  pentru  $^{226}\text{Ra}$  și  $U_{\text{nat}}$  funcție de timp în modelele fizice dinamice III și IV

$K_d U_{\text{nat}}$ model fizic dinamic VI	$K_d$ pt. $U_{\text{nat}}$ model fizic dinamic V	$K_d$ pt. $^{226}\text{Ra}$ , model fizic dinamic VI	$K_d$ pt. $^{226}\text{Ra}$ , model fizic dinamic V	Timp [zile]
0,011	0,00	0,01	0,01	2
0,023	0,01	0,03	0,03	4
0,034	0,01	0,04	0,04	6
0,041	0,09	0,08	0,06	8
0,056	0,05	0,08	0,07	10
0,079	0,06	0,09	0,09	12
0,094	0,09	0,11	0,11	14
0,108	0,17	0,13	0,13	16
0,123	0,12	0,18	0,14	18
0,136	0,13	0,16	0,16	20

# BIBLIOGRAFIE

1. Aarkrog, A., Dahlgard, H., Duniec, S., Guegueniat, P. & Holm, E. – The application of seaweeds as bioindicators for radioactive pollution in the channel and Southern North Sea, In Radionuclides> A tool for Oceanography (Edited by Guary, J. C., Guegueniat, P.& Penetreath, R.J.) p.294, Elsevier Applied Science, New York, 1998.
2. Agachi Șerban – Automatizarea proceselor chimice. Editura Casa Cărții de Știință Cluj Napoca, 36-48, 1994
3. Agachi Șerban – Model based control of chemical processes. Presa Universitară Clujeană, 28-49, 2004.
4. Amaral, E.C.S., Azevedo, H.L.P. & Mendoça, A.H. – Preoperational environmental survey at the uranium mine and mill site, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. Sci.Tot.Environ., 42, 257-66, 1985.
5. Amaral, E.C.S., Godoy, J. M.O., Rochedo, E.R.R, Vasconcellos, L.M.H. & Pires do Rio, M.A. – The environmental impact of the uranium industry: Is the waste rock a significant contributor Rad. Prot. Dosimetry, 22(3), 165-71, 1988.
6. Ancău M, Nisotr L. – Tehnici numerice de optimizare în proiectarea asistată pe calculator, Ed. Tehnică, București, 1996.
7. Assinder, D.J., Yamamoto, M., Kim, C.K., Seki, R., Takaku, Y., Yamauchi, Y., Komura, K., Ueno, K. & Bourne, G.S. – Neptunium in intertidal coastal and estuarine sediments in the Irish Sea. J. Environ. Radioactivity, 14, 135-45, 1991.
8. Assinder, D.J., Yamamoto, M., Kim, C.K., Seki, R., Takaku, Y., Yamauchi, Y., Komura, K. & Ueno, K. Radioisotopes of thirteenth elements in intertidal coastal and estuarine sediments in the Irish Sea. J. Radioanalyt. Nucle. Chem., 170, 333 - 46, 1993.
9. Aston, S.R., Assinder, D.J.& Kelly, M. Plutonium in intertidal coastal and estuarine sediments in the northern Irish Sea. Estuarine, Coastal Shelf Sci., 20, 761-71, 2003.
10. Azevedo, H.L.P., Amaral, E.C.S. & Godoy, J.M. – Evaluation of the <sup>226</sup>Ra transport by river sediments surrounding the Brazilian uranium mining and milling facilities. Environ. Poll., 51, 259-68, 1998.
11. Behrens, H. – Influence of microbial activity on migration of radioiodine in geomedea. In The Effects of Natural Organic Compounds and Microorganism on Radionuclide Transport. Proc. NEA workshop, OECD Nuclear Energy Agency, Paris. Radioactive Waste Management Committee of the OECD Nuclear Energy Agency, pp.5-18, 1996.
12. Belzile, N., Lecomte, P. & Tessier, - Modelling the transport of radioactive contaminants in water A. Environ. Sci. Technol., 23, p.1015, 1989.
13. Benes, P. - Migration of radium in the terrestrial hydrosphere. In The Behaviour of Radium in Waterways and Aquifers. International Atomic Energy Agency, Technical Document, no. 3401, Vienna, pp. 119-173, 1984.
14. Bercellos, C., Amaral, E. & Rochedo, E. – Radionuclide transport by Poços de Caldas Plateau rivers, Brazil. Environ. Technol., 11, 533-40, 1990.
15. BIOMOV5 – BIOSpheric MOdel Validation Study. – Scenario A5, Dynamics within Lake Ecosystems, National Institute of Radiation Protection, Technical Report 12, Stockholm, Sweden, 1991.
16. BIOMOV5 – Progress Report No. 1, N.I.R.P. Stockholm, Sweden, January 1986.



17. Bird, G. A., Stephenson, M. & Cornett, R.J. – The surface water submodel for assessing Canada's nuclear fuel waste management concept. *Waste Management*, 13, 153-70, 1992.
18. Bird, G. A., Stephenson, M. & Cornett, R.J. Size - Distribution of iron and manganese species in freshwaters. *Geochim.Cosmochim.Acta* 47,731 .1993.
19. BNFL - Annual report on radioactive discharges and monitoring of the environment. BNFL, Risley, Wrrington (eight reports), 1985-1992.
20. Bolistrrieri, L.S., Box, E. S. – Assesing the influence of Radticng Pyrite and carbonate Minerals on the geochemistry, *Environmental Sci. Technolo.*33,3347, 1999.
21. Boinland, R.L. Traina, S.J., Bigham – Chemical Composition of Ochreous POrecipitates form Ohio Mine Drainage, *J. Environ. Qual.* 20, 452, 1991The Solid-Liquid Distribution of Natural Radioactive Elements in Uranium Mining Waste Dumps, the National Meeting on "Safety of Radioactive Sources and Materials", September 1999, Mamaia, Romania.
22. Boinland, R.L. Traina, S.J., Bigham – Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acide sulfate waters, *Geochimc. Cosmochimc. Acta* 60, 211, 1996.
23. Bradad, B. E., M.E. Dodson and R.J. Serne –Assessment of leachate movement from uranium mill tailings pit at Sweetwater mine in Wzoming. *Water resources research* 20, no.11: 1743-1752.
24. Bradad, B. E., M.E. Dodson and R.J. Serne – Geochemical interactiouns between constituents in acidic groundwater and alluvium in aquifer near Globe, Arizona. *Applied Geochemestrz*9, 353-369 2003.
25. **Bragea Mihaela**, L. Toro -"The Natural Radioactive Elements Distribution Liquid-Solid into the Uranium Mining Waste" - 6-th International Symposium Interdisciplinary Regional Research – Hungary-Romania-Yugoslavia - ISIRR 2002- Novi Sad, FR Yugoslavia, 3-4 october 2002, CD, pg.128-136.
26. **Bragea Mihaela**, L. Toro -"The Natural Radioactive Elements Distribution Liquid-Solid into the Uranium Mining Waste" - 6-th International Symposium Interdisciplinary Regional Research – Hungary-Romania-Yugoslavia - ISIRR 2002- Novi Sad, FR Yugoslavia, 3-4 october 2002, CD, pg.128-136.
27. **Bragea Mihaela**, L.Toro -The mobility of radioactive elements in an uranium exploitation zone, European IRPA Congress 2002 –Towards harmonization of radiation Protection in Europe, Florence, Italy, 8-11 October 2002, CD, pg. 118-124.
28. **Bragea Mihaela** – Simulation of lixiviation of the Radioactive Elements in Waste Resulted from Uranium Mining, "Man and Environment", Academic Days of Timis County, the 7-th edition, May 24-25, 2001, Timișoara, Romania, pg.264-269.
29. **Bragea Mihaela** - The study of interactions for radioactive contaminants with groundwater, soils and food in southwestern Romania, Academic Days of Timis County, the 9-th edition, May 24-25, 2003, Timisoara, Romania, pg.45-51.
30. **Bragea Mihaela** - Geochemical processes to mobilization of radionuclides from radioactive waste, 5<sup>th</sup> International Yugoslav Conference (YUNSC-2004), Belgrade, Serbia and Montenegro, September 27-30, 2004, CD pg. 45-53.
31. **Bragea Mihaela** – Theoretical study regarding the sources of natural radioactive elements of Ra, U, Th and their distribution according to the biotic and abiotic environment – *Annals of West University of Timisoara, Romania*, Vol.10 (2) 2001.
32. **Bragea Mihaela** - The effect of liquid-to-solid ratios used in laboratory sorption measurements, Symposium "Man and Environment", Edition an III-a, 8 November 2004, Timișoara, Romania, CD pg. 38-44.

33. **Bragea Mihaela** – Contribution of sorption to the behavior of natural radionuclides in the environment, The 6<sup>th</sup> DKMT Meeting on Environmental Medicine and Health, October 2004, Timisoara, Romania, CD pg. 65-72.
34. **Bragea Mihaela** - A risk assessment approach for evaluating the environmental significance the transport of radioactive contaminants from disposal site to aquatic system, 8<sup>th</sup> International Symposium Interdisciplinary Regional research Hungary-Romania-Serbia and Montenegro, Szeged, Hungary, 19-21 April 2005, CD, pg.30-36.
35. **Bragea Mihaela** – Contribution of Sorption to the Behavior of Natural Radionuclides in the Environment, Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine, 2005, vol. 11(2), 130-135.
36. **Bragea Mihaela** - Natural radioactivity of ground water in an uranium exploitation zone, Symposium „Man and Environment” the IV-th edition, 26 May 2005, Timisoara, Romania, CD pg. 52-60.
37. **Bragea Mihaela**, L Toro – Internal irradiation of citizens due to natural radionuclides from drink water, National Conference (with international participation) on „Low doses of radiation, concepts, effects and risks for health”, 1-3 June 2005, Timisoara, Journal of Hygiene and Public Health, Vol.55, (2/3), 101-107,2005.
38. **Bragea Mihaela** - Evaluating the distribution of the radioactive isotopes <sup>226</sup>Ra and <sup>238</sup>U in the ground water, National Conference on „Radioprotection on Romania- „Legislative and practice demands” 12-15 September 2006 Cluj - Napoca, Romania, CD pg.64-76.
39. **Bragea Mihaela** -The distribution of the <sup>226</sup> Ra and <sup>238</sup>U in the ground water from neighborhood of wasted dump, Second European IRPA Congress on Radiation Protection, 15-19 may 2006 Paris, France, CD pg. 88-98.
40. Brunskill, G.J. & Wilkinson, P., - Mass balance of uranium series nuclides in streams and Lake 239 of the Experimental Lakes Area, Ontario, Canada, Verh.Internat.Verein.Limnol., 22, 2469, 1995.
41. Burnett, W., Elzerman, A., - International Symposium on Technologically Enhanced Natural Radiation, Rio de Janeiro, Brazil, 12-17 September 1999.
42. Camplin, W. Radioactivity in surface and coastal waters of the British Isles, 1991. Aquatic Environment Monitoring Report, No. 34, MAFF, Lowestof, 1993.
43. Campos, M.J., Penna Franca, E., Lobão, N., Trindade, H. & Sachett, I. - Migration of radium from the thorium ore of Morro do Ferro, Poços de Caldas, Brazil. J. Environ. Radioactivity, 3, 145-61, 1996.
44. Carpenter, R., Beasley, T.M., Zahnle, D. & Somayajulu, B.L.K. Cycling of fallout and natural radionuclides in Washington continental slope sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 51, 1897-921, 1987.
45. Carpenter, R., Peterson, M.L., Bennett, J. T. & Somayajulu, B.L.K. Mixing and cycling of uranium, thorium and <sup>210</sup>Pb in Puget Sound sediments. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 1949-63, 1994.
46. CEA NRPB. Methodology for Evaluating the Radiological Consequences of Radioactive Effluents Released in Normal Operations. Join report of the National Radiological Protection Board and the Commisariat l’Energie Atomique. CEC Luxembourg. Doc. V 3865/79 En, Fr, 1989.
47. Choppin, M.W., - Humic and radionuclide migration. Radiochim. Acta., 44/45, 23-8, 1988.
48. Choppin, M.W., – Factors controlling the stability of submicron colloids in natural waters. Clloids Surf.A 73,255.1993
49. Come, B. & Chapman, N.A. – Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal. Graham and Trotman, Oxford, UK, 1987.

50. Commission of the European Communities. Official Journal of EC, Series L, No. 159, 1996.
51. Commission of the European Communities: Managing Radioactive Waste in the European Community CEC DG XII, Brussels, 1992.
52. Coughtrey, P.J. & Thorne, M.C. – Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol. 1.A.A. Balkema. Rotterdam, 1983a.
53. Coughtrey, P.J. & Thorne, M.C. – Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol. 2.A.A. Balkema. Rotterdam, 1983a.
54. Coughtrey, P.J. & Thorne, M.C. – Radionuclide Distribution and Transport in Terrestrial and Aquatic Ecosystems. Vol. 3.A.A. Balkema. Rotterdam, 1983.
55. Coughtrey, P.J., Jackson, D., Jones, C.H., Thorne, M.C. – Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems. ANS Epsom UK. Vol. 1, p.275, 1985.
56. Crepin, J. & Johnson, R.L. - Soil Sampling for Environmental Assessment, in: Soil Sampling and Methods of Analysis, ed. Carter, M.R., Lewis Publishers, London, 1993.
57. Cuttell, J.C., Ivanovich, M., Tellam, J.H. & Lloyd, J.W. – Uranium series isotopes in the groundwater of the Permo-Triassic sandstone aquifer, Lower-Mersey Basin, UK. Applied Geochem., 3, 225-71, 1998.
58. Davé, N. K., Lim, T.P. & Vivuureka, A.J. - Chemical and radioisotope stratification in an abandoned uranium tailing pile. In Radiation Hazards in Mining – Control, Measurement and Medical Aspects, ed. M. Gomez. Kingsport Press Inc., Kingsport, pp. 180-8, 1982.
59. De Jesus, A.S.M. - Technological enhancement. In The Behaviour of Radium in Waterways and Aquifers. International Atomic Energy Agency, Technical Document, no.301, Vienna, pp.87-114, 1994.
60. Dearlove, J.P.L, Green, D.C. & Ivanovich, M. – Partition coefficients (Rd) for the U series radionuclides in ion-exchange sites and amorphous Fe phase in illite and granite samples. In Proc. Water Rock Interaction, ed. D.L. Miles. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, pp.191-5, 1999.
61. Dearlove, J.P.L, Green, D.C. & Ivanovich, M. – Uranium transport and partitioning of U, Th and Ra isotopes between solid and aqueous phases in the Krunkelbach mine, Federal Republic of Germany. Sci. Basis Nucl. Waste.Manag., XII, 927-32, 1989.
62. Desmet, G.M., Van Loon, L.R. & Howard, B.J. – Chemical speciation and bioavailability of elements in the environment and their relevance to radioecology. Sci.Total Environ., 100, 105-24, 1991.
63. Fawaris, B.H. & Johanson, - Modelling the physico - chemical speciation of radium in the eastern Irish sea.K.J., Sci.Total Environ, 170, p.221, 1995.
64. Fernandes, H. M., Prado, V.C.S., Veiga, L.H.S., Freitas, P., Amaral, E.C.S. & Bidone, E.C. - Risk management in environmental pollution: A case study of the uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. In Proceedings of the Latin American Section of the American Nuclear Society Symposium on Nuclear Energy and the Environment, Rio de Janeiro, 1993.
65. Fernandes, H. M., Veiga, L.H.S., Franklin, M.R., Veiga, L.H.S., Prado, V.C.S. & Taddei, J.F. – Environmental impact assessment of uranium mining and milling facilities: A study case at the Poços de Caldas uranium mining and milling site, Brazil. J. Geoch. Explor. 1994.
66. Francis, A.J., - In Environmental Migration of Long lived Radionuclides, IAEA, Vienna, pp. 415-429, 1982.

67. Freedman, B. – Environmental Ecology. The impacts of Pollution and other Stresses on Ecosystem Structure and Function, Academic Press, San Diego, Ca, pp.424, 1995.
68. Fressel, M.J., Koster, H.W. – Radium in Soil, in: The Environmental Behaviour of Radium, Vol.1, Technical Reports Series no. 310 IAEA, p.323, Vienna, 2000.
69. Frissel, M.J. & Koster, H. W – In The environmental Behaviour of Radium. International Atomic Energy Agency, Technical Document, no. 310, Vienna, pp. 323-34, 1990.
70. Garder, K & Skulberg, O. – Sorbtion phenomena of radionuclides to clay particles in river water. *Int.J. Air.Wat.Poll.*, 8, 229-41, 1984.
71. General principles for exemptions from the basic safety standards for radiation protection. Working document from an advisory group meeting, IAEA, Vienna, 21-25 October 1985.
72. GHY - German Hydrological Yearbook of the Rhine Basin. Part III. Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein Westfalen, Düsseldorf (in German), ISSN 0170-9976, 1990.
73. Godoy, J.M. & Schuttlekopf, H. – Considerations about <sup>226</sup>Ra gross alpha counting determination. *J. Radioanal. Nucl.Chem.*, 3(2), 329-35, 1997.
74. Guecklauf, J.R., Fell, T.P. & Adams, N. – Doses from intakes of radionuclides by adults and young people. National Radiological Protection Board, NRPB-R162, 1995.
75. Guthrie, V.A. & Kleeman, J.D. – Changing uranium distributions during weathering of granite. *Chem.Geol.*, 54, 113-26, 1986.
76. Hamby, D.M. & Tynybecov, A.K – Uranium, Thorium and potassium in soils along the shore of lake Issyk-Kyol in the Kyrghyz Republik. *Environ.Monit.Assess.*, 73, 101-108, 2002.
77. Hart, B.T. – Uptake of trace metals by sediments and suspended particulate: a review. *Hydrobiologia*, 91, 299-313, 1992.
78. Heinrich, G. A computer code to simulate three dimensional dispersion of radionuclides in stratified water bodies. *J. Environ.Radioact.*, 18, 229, 1993.
79. Hess, C.T., Michek, J., Horton, T.R., Pritchard, H.M. & Coniglio, W.A. – The occurrence of radioactivity in public water supplies in the United States. *Health Phys.*, 38 (5), 553-86, 1995.
80. Hesslein, R.H. – Whole lake metal radiotracer movement in fertilized lake basins. *Can.J.Fish.Aquat.Sci.*, 44 (suppl.1), 74-82, 1997.
81. Higgs, J.J.W. – Clay as a barrier to radionuclide migration. *Progr.Nucl.Ener.*, 19, 173-207, 1987.
82. Hooker, P.G. – A study of long term (103-104y) elemental migration in saturated clays and sediments Part III. Rep. Fluid Processes Res. Group Brit. Geol. Surv. FLP/85-9. BGS, Keyworth, UK, 1995.
83. Horyna, J. & Randa, Z., Dispersal of radionuclides in the water: Models, data sets and regional descriptions *J.Radioanal.Nucl.Chem.Lett.*, 127, p.107, 1998.
84. Hübel, K., Laschka, D. & Hermann, H. – Accumulation of radionuclides in sediments in the aquatic environment of nuclear power plants. In *Radioecology and Radiation Protection*, ed. K. Auraand. Erich Schmidt Verlag GmbH, Berlin, pp. 157-61, 1982.
85. Hugh, J.M. – Proceedings of the International Conference Natural Radiation and NORM, IBC London 1999, 30 September - 1 October 1999.
86. Hunt, G.J. Radioactivity in surface and coastal waters of the British Isles. 1084-1989. MAFF, Lowestoft (six reports). 1985-1989.
87. Hunt, G.J – A Generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Threecolloidal Component Approach. *Environ.Sci Technol.* 32,2887.1997.

88. IAEA – Current practices for the management and confinement of uranium mill tailings. International Atomic Energy Agency, Technical Document, no. 335, Vienna, 139pp, 1992.
89. IAEA – Environmental Impact Assessment for Uranium Mine, Mill and in situ Leach Projects, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1997.
90. IAEA – Generic models and parameters for assessing the environmental transfer of radionuclides from routine releases. Exposures of critical groups. Safety Series no. 57. Vienna, Austria, 1982.
91. IAEA – Radioactive waste management, IAEA Source Book, Vienna, 1992.
92. IAEA – Safety Indicators in Different Time Frames for the Safety Assessment of Underground Radioactive Waste Repositories, IAEA-TECDOC-767, Vienna, 1994.
93. IAEA – Sediment  $K_d$ s and Concentration Factors for Radionuclides in the Marine Environment. International Atomic Energy Agency, Vienna, Technical Reports Series, No. 247, 1985.
94. IAEA – The Principles of Radioactive Waste Management, Safety Series, No. 111-F, IAEA, Vienna, 1995.
95. Ian H. Witten & Eibe Frank (2005) - "Data Mining: Practical machine learning tools and techniques", 2nd Edition, Morgan Kaufmann, San Francisco, 2005.
96. Ibrahim, Sh.A. & Whicker, F.W. – Comparative uptake of U and Th by native plants at a U production site. Health Phys., 54 (4), 413-419, 2001.
97. ICRP – International Commission on Radiological Protection. 1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection, ICRP Publication 60. Pergamon Press, Oxford, pp. 201, 1991.
98. ICRP – International Commission on Radiological Protection. Protection from Potential Exposure: A conceptual Framework, Publication 64, Pergamon Press, Oxford and New York, 1993.
99. ICRP - Radiation Protection Principles for the Disposal of Solid Radioactive Waste, Publication 46, Pergamon Press, Oxford and New York, 2004.
100. ICRP – Radiological Protection Policy for the Disposal of Radioactive Waste, Publication 77, Pergamon Press, Oxford and New York, 1997.
101. Ilyin, L.A. & Gubanov, V.A. – Severe Radiation Accidents: Consequences and Countermeasures, Izdat, Moscow, 2001.
102. International Basic Safety Standards for Protection Against Ionizing Radiation and for the Safety and Radiation Sources, Safety Series N115, IAEA, Vienna, 1996.
103. International Nuclear Safety Advisory Group, Potential Exposure in Nuclear Safety, INSAG Series No. IAEA, Vienna, 1995.
104. Ivanovich, M., Longworth, G., Wilkins, M.A., Hasler, S.E. & Lloyd, M.J. – Measurement of effective Kd factors for the long-lived uranium and thorium isotopes in sample of London Clay (Bradwell) and mudrock (Fulbeck). Nirex (UK) report NSS-R117. Nirex, London, 2002.
105. Jaworowski, J. – Sources and the Global Cycle of Radium, in: The Environmental Behavior of Radium, Vol. 1, Technical Reports Series No. 310, IAEA, Vienna, p.129, 1990.
106. Jelen, K., Schiene, R., Fischer, K., Baraniak, L., Nitsche, H. – Investigations on the hydrothermal degradation of wood in flooded mines. In Report FZR-123, 1995, Institute of Radiochemistry, Annual Report, p. 69, 1995.
107. Johnson, B.B. – Effect of pH, temperature and concentration on the adsorption of cadmium on goethite. Environ.Sci.Technol., 24, 112-18, 1990.
108. Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. – Trace Elements in Soil and Plants. CRC Press, Boca Traton, FL, pp.413, 2001.

109. Kale, S.P. & Rachu, K. – Efficacy of different soil sterilization methods. *Chemosphere*, 11, 1243-7, 1982.
110. Kershaw, P.J. & Young, A. Scavenging of  $^{238}\text{U}$  in the eastern Irish Sea. *J. Environ. Radioactivity*, 6, 1-23, 2003.
111. Kirchamann, R., Darcheville, M., Koch, G. – Accumulation of  $^{226}\text{Ra}$  from Phosphate Fertilizers in Cultivated Soils and Transfer to Crops, in: *Natural radiation environment III, Vol.2, Proceedings, Houston, Texas, p.1667, April 23-28, 1998.*
112. Korohonen, R. & Savolainen, I. – Assessment of biospheric behavior of releases from nuclear waste repositories. IAEA and CEC seminar on the environmental transfer to man of radionuclide released from nuclear installations. Brussels, Belgium, 17-21 October 1983.
113. Kraus, W., Kendall, G., - Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium Achievements and Challenges: Advancing Radiation Protection into the 21<sup>st</sup> Century, Southport, UK, p.53-56, 69-72, London, 1999.
114. Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K. & Dowd, J.F. – Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwater: Application to the in-situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Res.*, 18, 1663-75, 1982.
115. Kryshev, I.I., Ryabov, I.N. – Modelling of radionuclide transport due to atmospheric releases used in the various stages of waste dump. *J. Environ. Radioactivity*, 50, 221-233, 2000.
116. Kryshev, I.I., Ryazantsev, E.P. – Ecological Safety of the Nuclear Power Complex of Russia, Izdat, Moscow, 2000.
117. Kryshev, I.I., Sazykina, T.G. – Mathematical modeling of radionuclide migration in aquatic ecosystems. *Energoatomizdat, Moscow, 2001.*
118. Kryshev, I.I., Sazykina, T.G. – Radiation Protection Dosimetry, 75, 187-191, 1998.
119. Landa, E.R. – Leaching of radionuclides from uranium ore and mill tailings. *Uranium*, 1, 53-64, 1982.
120. Landstroem, O. & tullborg, E.L. – The influence of fracture mineral groundwater interaction on the mobility of the U, Th, REE and other trace elements in different redox environments. In *Proc. Water Rock Interaction*, ed. D.L.Miles. Balkema, Rotterdam, the Netherlands, pp.413-16, 1989.
121. Laul J.C., Smith, M.R. & Hubbard, N. –Behaviour of natural uranium, thorium and radium isotopes in the Wolfcamp brine aquifers, Palo Duro Basin, Texas, *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.*, VIII, 475-82, 1985.
122. Laul, J.C. & Smith, M.R. – Disequilibrium study of natural radionuclides of uranium and thorium series in cores and briney groundwaters from the Palo Duro Basin, Texas, *Rad.Waste Manag.Nucl.Fuel Cycle*, 11, 169-225, 2000.
123. Laul, J.C., Smith, M.R. & Hubbard, N. –  $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$  ratio as an indicator of redox state and U, Th a Ra behaviour in briney aquifers. *Sci. Basis Nucl. Waste Manag.*, IX, 673-80, 1996.
124. Lawson, G & Smith, G.M. – BIOS: A model to predict radionuclide transfer and doses to man following releases from geological repositories. Chilton, NRPB-R169, (London HMSO), 1994.
125. Le Riche, H.H. & Weir, A. H. – A method of studying trace elements in soil fractions. *J.Soil.Sci.*, 14, 229-39, 1963.
126. Lieser, K.H. & Steinkopff, Th. – Sorption equilibrium of radionuclides of trace elements in multicomponent system. *Radiochimica Acta*, 46, 55-61, 1999.
127. Linsalata, P., Morse, R., Ford, H., Eisenbud, M., Penna Franca, E., De Castro, M.B., Lobão, N., Sachet, I. & Carlos, M. Th, U, Ra and rare earth element

- distributions in farm animal tissues from an elevated natural radiation background environment. *J. Environ. Radioactivity*, 14, 233 – 57, 1991.
128. Livens, F.R. – Chemical reactions of metals with humic material. *Environ.Pollut.*, 70, 183-208, 1991.
129. Longmire, P.A. & Thomson, B.M. – Evidence for Denitrification at a Uranium-Mill Tailings Site, Maybell, CO, Proc.of Water and Rock Conference, Park City, UT, 6p., 1992.
130. Malanca, A., Gaidolfi, L., Pessina, V., Dallara, - Transfer of radionuclides natural and semi/natural environments. *G, J.Environ.Radioact.*, 30, p.55, 1995.
131. Mamas, C.J.V., Earwaker, L.G., Sokhi, R.S., Randle, K., Beresford Hartwell, P.R. & West, J.R. - An estimation of sedimentation rates along the Ribble Estuary, Lancashire, UK, based on radio cesium profiles preserved in intertidal sediments. *Environ. Int.*, 21, 151- 65. 1995.
132. Martin, J.M. & Thomas, A.J., - Origins, concentrations and distributions of artificial radionuclides discharged by the Rhone River to the Mediterranean Sea. *J. Environ. Radioactivity*, 11, 105-39, 1990.
133. Martin, M.H. & Coughtrey, P.J. – Biological Monitoring of Heavy Metal Pollution, Applied Science Publ., London, 475pp, 1982.
134. Maul, P.R.&O'Hara, J.P. – Background radioactivity in environmental materials. *J. Environ. Radioactivity*, 9, 265- 80. 1989.
135. McKinley, I.G. – Applying natural analogues in predictive performance assessment: 1. Principles and requirements. 2. Example and discussions. In *Risk Analysis in Nuclear Waste Management*, ed. A. Saltelli, D.A. Stanners & M.D'Allesandro. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, pp. 359-96, 1989.
136. McKinley, I.G. & Alexander, W.R. – Constraints on the applicability of in-situ distribution coefficients values. *J. Environ. Radioactivity*, 15, 19-34, 1992.
137. Moffett, D. & Tellier, M. – Uptake of radioisotopes by vegetation growing on uranium tailings. *Canad.J.Soil.Sci.*, 57, 417-424, 1977.
138. Molinari, J. & Snodgrass, W.J. – The chemistry and radiochemistry of radium and other elements of the uranium and thorium natural decay series. In *The Environmental Behaviour of Radium*. International Atomic Energy Agency, no. 310, Vienna, pp. 11-56, 1990.
139. Molinari, J., Snodgrass, W.J., - The Chemistry and Radiochemistry of Radium and the Other Elements of the Uranium and Thorium Natural Decay Series in: *The Environmental Behaviour of Radium*. Vol.1, Technical Reports Series No. 310, IAEA, Vienna, p.11, 1990.
140. Monte, L., Fratarcangeli, S., Pompei, F., Quaggia, S., Andrasi, G. – A predictive model for the behaviour of dissolved radioactive substances in stratified lakes. *J. Environ. Radioactivity*, 13, 297-308, 1991.
141. Morton, L.S., Evans, C.V. & Estes, G.O. – Natural uranium and thorium distributions in podzolized soils and native blueberry. *J.Environ. Qual.*, 31, 155-162, 2002.
142. Mundschenk, H. - Occurrence and behaviour of radionuclides in the Moselle River - Part II: Distribution of radionuclides between aqueous phase and suspended matter. *J. Environ. Radioactivity*. 30 (3), 215- 232, 1995b.
143. Nuclear Energy Agency (NEA) – Radionuclide Sorption from Safety Evaluation Perspective, Proc. NEA Workshop, Interlaken, Switzerland, OECD/OCDE, Paris, 1991.
144. Nyffeler, U.P., Santschi, P.H. & Li, Y.H. – The relevance of scavenging kinetics to modeling of sediment-water interactions in natural waters. *Limnol.Oceanogr.*, 31, 277-92, 1986.

145. OECD – Environmental Activities in Uranium Mining and Milling. A Joint Report by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency, 1999.
146. OECD Nuclear Energy Agency – Regulating the Long Term Safety of Radioactive Waste Disposal, Proc. NEA Int. Workshop Cordoba, 1997.
147. Oughton, D.H. & Salbu, B. – Nordic Radioecology: the Transfer of Radionuclides Through Nordic Ecosystems to Man, ed. Dahlgard, H., Elsevier, Oxford, pp.165-184, 1994.
148. Pabalan, R.T., Turner, D.R., Bertetti, F.P., Prikryl, J.D. – Uranium (VI) sorption onto selected mineral surface: key geochemical parameters, in: Adsorption of Metals by Geomedia, E.A. Jenne (Ed.), Academic Press, San Diego, 1998.
149. Perju Delia – Automatizarea proceselor tehnologice în industria chimică, IPTV Timișoara, 1981.
150. Perju Delia – Automatizarea utilajului tehnologic în industria chimică, IPTV Timișoara 1983.
151. Perju Delia – Automatizări și optimizări din industria chimică, IPTV Timișoara, 1983.
152. Perju Delia, Geantă M., Șuta M., Rusnac Carmen – Automatizarea proceselor chimice, Ed. Politehnica Timișoara, 1998.
153. Perju Delia, Șuta M., Rusnac Carmen – Echipamente de automatizare pneumatică de joasă presiune, Ed. Politehnica, Timișoara, 2003.
154. Perju Delia, T.Todincă – Automatizarea proceselor chimice –Ed. Politehnica Timișoara, 1995.
155. Perju Delia, Todincă T., Șuta M., Rusnac Carmen – Echipamente de automatizare de joasă presiune –aplicații, Ed. Politehnica, Timișoara, 2001.
156. Ranke J, Jastorff – A simple fate model for the evaluation of antifouling biocides. In: Abstracts of the 9<sup>th</sup> Annual meeting of SETAC Europe 25-29 May 1999 in Leipzig, Germany
157. Ranke J, Jastorff – Multidimensional risk analysis of antifouling biocides. Environmental Science and Pollution research 7(2), 105-114. 2000.
158. Sadowski, G.R., De Mello – Secondary minerals and acid mine-water chemistry. Environmental Geochemistry of sulfide Mine Wastes, 247-270. Waterloo. Ontario: Mineralogical Society of Canada., 2002.
159. Santschi, P.H. & Honeyman, B.D. – Radionuclides in aquatic environments. Radiat. Phys. Chem., 34, 213-40, 1989.
160. Scheringer, F., Öhlinger, R., Kandeler, E. & Margesin, R. (eds) – Methods in Soil Biology, Springer Verlag, Berlin, 426pp, 1996.
161. Seki, R., Endo, K. & Ikeda, N. – Determination of radioiodine species in rain water collected at Tsukuba near Tokyo. J. Environ. Radioactivity, 6, 213-17, 1998.
162. Smith, D.M. – Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium Achievements and Challenges: Advancing Radiation Protection into the 21<sup>st</sup> Century, 14-18 June 1999, Southport, UK, p. 65-68, London 1999.
163. UNSCEAR Report, - Sources and Effects and Risks of Ionizing Radiation. United Nations, New York, 1988.
164. UNSCEAR Report, - Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations, New York, 1993.
165. \*\*\*Proiect de tehnic de închidere a minei Ciudanovița. - Institutul de Proiectări și Cercetări pentru Metale Rare și Radioactive
166. \*\*\*Norme Republicane de Radioprotecție
167. \*\*\*SR ISO 6332-1996 - Determinarea conținutului de Fe



168. \*\*\*SR 8662/2-1996 - Determinarea conținutului de Mn
169. \*\*\*STAS 10447-3/1996 - Determinarea conținutului de  $^{226}\text{Ra}$
170. \*\*\*SR ISO 9174/1998 - Determinarea conținutului de Cr
171. \*\*\*STAS 8228-2001 - Determinarea conținutului de Zn, Ni, Pb
172. \*\*\*SR ISO 7980-1987-A99-2002 - Determinarea conținutului de Na, K, Ca
173. \*\*\*SRENISO 12020-2004 - Determinarea conținutului de Al
174. \*\*\*SR ISO 10523 -1997 - Determinarea pH-lui.
175. \*\*\*Caiet metodologic de Igiena Radiațiilor, Ministerul Sănătății, Institutul de Sănătate Publică București, 1981.