



Πανεπιστήμιο Κύπρου
Τμήμα Χημείας

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΑΣΤΕΡ

**«Μελέτες Αλληλεπίδρασης Εξασθενούς Ουρανίου
(U(VI)) σε Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο (C–S–H)
Παρουσία EDTA»**

ΕΛΕΝΗ ΜΑΡΑΓΚΟΥ

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2021



Πανεπιστήμιο Κύπρου
Τμήμα Χημείας

ΕΛΕΝΗ ΜΑΡΑΓΚΟΥ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΑΣΤΕΡ

**«Μελέτες Αλληλεπίδρασης Εξασθενούς Ουρανίου
(U(VI)) σε Ένυδρο Πυριτικό Ασβέστιο (C-S-H)
Παρουσία EDTA»**

Εξεταστική Επιτροπή:

- 1) Λέκτορας Σωτήριος Χριστοδούλου (Πρόεδρος)
- 2) Καθηγητής Χάρης Ρ. Θεοχάρης (Μέλος)
- 3) Καθηγητής Ιωάννης Πασχαλίδης (Ερευνητικός Σύμβουλος)

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2021

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της διατριβής μου θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους τους ανθρώπους που είχα δίπλα μου, που με βοήθησαν και με στήριξαν, τόσο επιστημονικά όσο και σε προσωπικό επίπεδο, για την διεκπεραίωση της μελέτης αυτής.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρ. Ιωάννη Πασχαλίδη για την δυνατότητα που μου έδωσε να δουλέψω στο ερευνητικό του εργαστήριο Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας, του Πανεπιστημίου Κύπρου και να εμβαθύνω τις γνώσεις μου στον τομέα της έρευνας. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις πολύτιμες επιστημονικές συμβουλές και την καθοδήγηση που μου πρόσφερε. Ευχαριστώ επίσης θερμά τους καθηγητές του τμήματος Χημείας Καθηγητή Δρ. Θεοχάρη Ρ. Χάρη και τον Λέκτορα Δρ. Σωτήριο Χριστοδούλου για την αποδοχή της συμμετοχής τους ως αξιολογητές της μελέτης αυτής.

Θερμές ευχαριστίες οφείλω στην ομάδα μου της Ραδιοαναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας που κατά την διάρκεια αυτού του ταξιδιού ζήσαμε ωραίες στιγμές εντός και εκτός πανεπιστημίου. Επίσης, τους ευχαριστώ για τη βοήθεια και την συμπαράστασή τους.

Εκτός από την ερευνητική μου ομάδα, θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τους φίλους μου Υποψήφιους Διδάκτορες Γιώργο Λευκαρίτη και Κωνσταντίνο Κωνσταντίνου για τη βοήθεια και τη φιλία τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Πανεπιστήμιο Κύπρου.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στον Υποψήφιο Διδάκτορα Καράμ Ασάδ για τις πολύτιμες συμβουλές και τη συνεχή στήριξη, δύναμη και αγάπη που μου πρόσφερε η οποία ήταν καταλυτική για την επίτευξη των στόχων μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Eurad που μου έδωσε την ευκαιρία να ανταχθώ στο πρόγραμμα CORI στο οποίο βασίστηκαν τα πειράματα της Μεταπτυχιακής μου μελέτης.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου τόσο για την ηθική όσο και για την οικονομική στήριξη τους αλλά και για την συμπαράσταση και την αγάπη τους η οποία μου έδινε δύναμη για να συνεχίσω.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής αποτελεί η μελέτη της αλληλεπίδρασης εξασθενούς ουρανίου (U(VI)) με ένυδρο πυρηνικό ασβέστιο (C-S-H) παρουσία του οργανικού υποκαταστάτη EDTA. Μελέτες αυτού του είδους σχετίζονται με την κατανόηση της γεωχημικής συμπεριφοράς και διασποράς ραδιενεργών στοιχείων στο υπέδαφος και ειδικά με την αξιολόγηση της αποθήκευσης πυρηνικών αποβλήτων στο υπέδαφος και την εκτίμηση των επιπτώσεων της στο περιβάλλον.

Συγκεκριμένα στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας, έγιναν πειράματα ρόφησης/εκρόφησης ώστε να μελετηθεί η επίδραση του EDTA στην αλληλεπίδραση του U(VI) με C-S-H (προσδιορισμός K_d) και να γίνει κατανοητός ο ρόλος του EDTA στην δέσμευση του U(VI) από τσιμεντοειδή υλικά. Η επιλογή του συστήματος C-S-H/ραδιονουκλίδιο/οργανικός υποκαταστάτης έγινε μετά από ανασκόπηση της σχετικής δημοσιευμένης βιβλιογραφίας. Μετά από παρασκευή του C-S-H και C-S-H με ενσωματωμένο U(VI) (C-S-H-U(VI)), έλαβαν χώρα πειράματα (εκ)ρόφησης τύπου παρτίδας για τη μελέτη της επίδρασης του EDTA στο σύστημα δέσμευση U(VI)/C-S-H. Τα πειράματα διενεργήθηκαν κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, N_2 και 1% CO_2 και οι τσιμεντοειδείς μήτρες χαρακτηρίστηκαν φασματοσκοπικά (FTIR, XRD) και με TGA πριν και μετά από οποιαδήποτε αλληλεπίδραση. Με τις εν λόγω τεχνικές, μελετήθηκαν και οι τσιμεντοειδείς μήτρες οι οποίες ήρθαν σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA (0.0, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001M) για μελέτη της επίδρασης του οργανικού υποκαταστάτη στο στερεό.

Από τις μελέτες της επίδρασης του EDTA στη ρόφηση του U(VI) από το τσιμεντοειδές υπόστρωμα C-S-H προκύπτει ότι σε σχετικά υψηλή συγκέντρωση EDTA ($[EDTA] > 0.01M$), η αλληλεπίδραση του με το C-S-H οδηγεί σε αποδόμηση της στερεάς φάσης λόγω εκτεταμένης διαλυτοποίησης του $Ca(OH)_2$. Ενώ για σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις EDTA ($[EDTA] < 0.01M$), το οργανικό μόριο ενσωματώνεται στη στερεά φάση, πιθανότατα με τη μορφή συμπλόκων $Ca(II)$ -EDTA. Τα πειραματικά δεδομένα που λήφθηκαν, προσομοιώθηκαν με το μοντέλο ισόθερμου *Langmuir* και έδωσαν μέγιστη τιμή χωρητικότητας (q_{max}) ίση με 0.67 mol EDTA/kg CSH. Η προσθήκη EDTA στο σύστημα C-S-H + U(VI) προκαλεί γενικά τη μείωση της σχετικής ρόφησης του U(VI) και των τιμών K_d , διότι σχηματίζονται στο διάλυμα τα σύμπλοκα U(VI)-EDTA. Στις συνθήκες περιβάλλοντος, η σχετική ρόφηση και οι

αντίστοιχες τιμές K_d μειώνονται περαιτέρω, πιθανόν λόγω σχηματισμού ανθρακικών συμπλόκων U(VI), τα οποία ανταγωνίζονται τη ρόφηση του U(VI) στο C-S-H. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης δείχνουν ότι το EDTA μπορεί να επηρεάσει την κινητικότητα του U(VI) σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα και μεταβάλλοντας τις ιδιότητες της επιφάνειας του C-S-H κατά την προσρόφηση/ενσωμάτωση του στην τσιμεντοειδή φάση.

Στα πειράματα εκρόφησης παρουσία CO₂, το EDTA προκαλεί τη σταθεροποίηση του U(VI) στη φάση C-S-H, λόγω της ρόφησης/ενσωμάτωσης του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης του με το U(VI) στην επιφάνεια C-S-H. Το φαινόμενο είναι πιο έντονο όταν τα πειράματα διεξάγονται υπό ατμόσφαιρα N₂, επειδή σε συνθήκες περιβάλλοντος, ο σχηματισμός των σταθερών ειδών U(VI)-ανθρακικού οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις U(VI) στο διάλυμα. Σε συνθήκες 1% CO₂ και σχεδόν ανεξάρτητα από την συγκέντρωση του EDTA, οι τιμές K_d είναι σχετικά σταθερές και η συμπεριφορά αυτή θα μπορούσε να αποδοθεί στην πιθανή ενσωμάτωση του U(VI) στη στερεά φάση CaCO₃ που σχηματίζεται κάτω από τις δεδομένες συνθήκες.

ABSTRACT

The present Master thesis is focused on the study of the interaction of hexavalent uranium (U(VI)) with calcium silicate hydrate (C–S–H) in the presence of the organic ligand EDTA. This study can give a better understanding of the geochemical behavior of radionuclides and the way they distribute in the soil. As a result, a better evaluation can be made on the storage of radioactive waste in the subsoil and the consequences they can have on the environment.

More precisely, this study aims to reveal the impact of EDTA in the interaction of hexavalent uranium U(VI) with calcium silicate hydrate (C–S–H) (determination of K_d) by performing sorption/desorption experiments in order to understand the role of EDTA in the binding of U(VI) of cementitious materials. The system C–S–H/radionuclide/organic ligand was chosen after an extensive research in the literature on the aforementioned subject. First, C–S–H and C–S–H incorporated with U(VI) (C–S–H–U(VI)) were prepared, then (de)sorption in batch type experiments were performed in order to study the impact of EDTA on the binding system U(VI)/C–S–H. The experiments were carried out under ambient conditions, N_2 and 1% CO_2 and all cementitious matrices were spectroscopically characterized (FTIR, XRD) and with TGA before and after any formed interaction. The abovementioned spectroscopic techniques were also used to study the cementitious matrices which came in contact with different EDTA concentrations (0.0, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001M) aiming the study of impact of the organic ligand on the solid.

The impact of EDTA on U(VI) sorption from the cementitious C–S–H phase has been investigated. It was found that at a relatively high concentration of EDTA ($[EDTA] > 0.01M$), calcium is complexed and extensively extracted from the solid resulting in a quantitative dissolution of the $Ca(OH)_2$ phase and deterioration of C–S–H. At lower EDTA concentrations ($[EDTA] < 0.01M$), EDTA is sorbed into the solid phase, presumably as a Ca(II)-EDTA complex. The associated adsorption capacity ($q_{max} = 0.67mol/kg$) has been evaluated by fitting the corresponding data with *Langmuir* isotherm model. The addition of EDTA into the C–S–H + U(VI) system reduces the sorption of U(VI) and the K_d values due to the formation of U(VI)-EDTA complexes. Under ambient conditions a further decreased of K_d values is observed because of the formation of U(VI)-carbonato complexes related to CO_2 dissolution and hydrolysis.

In the desorption experiments with the presence of CO₂, it was found that EDTA stabilizes the U(VI) in the C–S–H phase, due to the sorption/incorporation of EDTA through its interaction with U(VI) on the C–S–H surface. The phenomenon is more intense when the experiments are carried out under N₂ atmosphere and ambient atmosphere. The formation of stable U(VI)-carbonate species leads to higher concentrations of U(VI) in the solution. As the EDTA concentration increases, the K_d values remain relatively constant at 1% CO₂ and this behavior can be attributed to the possible incorporation of U(VI) into the solid CaCO₃ phase that forms under the given conditions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	ii
ABSTRACT	iv
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	ix
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xiv
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	xv
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	3
2.1. Τα Πυρηνικά/Ραδιενεργά Απόβλητα και η Διαχείριση τους	3
2.2. Υδατική Χημεία Ουρανίου σε Επαφή με Τσιμεντοειδή Υποστρώμα τα	4
2.3. Τσιμεντοειδή υλικά και C–S–H	6
2.4. EDTA και Οργανικές Ενώσεις σε Πυρηνικά/Ραδιενεργά Απόβλητα	11
2.5. α-Φασματοσκοπικός Προσδιορισμός Ουρανίου	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ	14
3.1. Αλληλεπίδραση Εξασθενούς Ουρανίου (U(VI)) με Οξείδια και Ορυ κτά	14
3.2. Αλληλεπίδραση Εξασθενούς Ουρανίου (U(VI)) με Τσιμεντοειδή Υ ικά	14
3.2.1 Απουσία Οργανικών Υποκαταστατών	14

3.2.2 Παρουσία Οργανικών Υποκαταστατών	18
3.3. Πρωτοτυπία και Στόχος της Μεταπτυχιακής Διατριβής	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟΣ ΜΕΡΟΣ	25
4.1. Χημικά Αντιδραστήρια και Εργαστηριακά Σκεύη/Όργανα	24
4.2. Παρασκευή δειγμάτων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C-S-H)	27
4.3. Παρασκευή δειγμάτων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου συγκαταβύθιση με (C-S-H/U(VI))	27
4.4. Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις – Εκλεκτικό Ηλεκτρόδιο του Υάλου	28
4.5. Ραδιομετρικός Προσδιορισμός Ουρανίου στα Διαλύματα C – S – H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος, N ₂ και 1% CO ₂	28
4.6. Φλογοφωτομετρικός Προσδιορισμός Ασβεστίου στα πρότυπα διαλύματα CaO, Ca(OH) ₂ , C-S-H και C-S-H-U(VI)	31
4.7. Φλογοφωτομετρικός Προσδιορισμός Ασβεστίου στα διαλύματα των δειγμάτων C-S-H και C-S-H-U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και N ₂	32
4.8. Μετρήσεις XRD στα πρότυπα δείγματα C-S-H, C-S-H-U(VI), SiO ₂ και CaO	32
4.9. Μετρήσεις XRD στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO ₂	33
4.10. Μετρήσεις TGA στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO ₂	33
4.11. Μετρήσεις FTIR στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) καθώς και μετά από την επαφή τους με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO ₂	34

4.12. Πειράματα Ρόφησης κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N ₂ και 1% CO ₂	35
4.13. Πειράματα Εκρόφησης κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N ₂ και 1% CO ₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA	36
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	37
5.1. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H	37
5.1.1. Χαρακτηρισμός με FTIR	37
5.1.2. Χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση – TGA	37
5.1.3. Χαρακτηρισμός με XRD των στερεών δειγμάτων C–S–H, C–S–H–U(VI), SiO ₂ και CaO	38
5.2. Επίδραση του EDTA στη σταθερότητα του C–S–H	39
5.3. Πειράματα Ρόφησης - Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H σε Επαφή με Διαλύματα EDTA	42
5.3.1. Χαρακτηρισμός με TGA	42
5.3.2. Χαρακτηρισμός με XRD των στερεών δειγμάτων C–S–H και C–S–H–U(VI) που ήρθαν σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA	43
5.3.3. Χαρακτηρισμός με FTIR του στερεού δείγματος C–S–H που ήρθε σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA	44
5.4. Ρόφηση U(VI) και Προσδιορισμός K _d παρουσία EDTA	45
5.5. Πειράματα Εκρόφησης - Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H–U(VI) παρουσία EDTA	46
5.5.1. Χαρακτηρισμός με XRD	46
5.5.2. Χαρακτηρισμός με FTIR	47

5.6. Ρόφηση U(VI) και Προσδιορισμός K_d παρουσία EDTA	47
5.7. Πειράματα Ρόφησης και Εκρόφησης κάτω από συνθήκες 1% CO ₂	50
5.7.1. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H σε επαφή με διαλύματα EDTA	50
5.7.1.1. Χαρακτηρισμός με TGA	50
5.7.1.2. Χαρακτηρισμός με XRD	50
5.7.1.3. Χαρακτηρισμός με FTIR	51
5.7.1.4. Ρόφηση και Προσδιορισμός K_d παρουσίας EDTA	52
5.7.2. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H–U(VI) σε επαφή με οιαλυματα EDTA	53
5.7.2.1. Χαρακτηρισμός με TGA	53
5.7.2.2. Χαρακτηρισμός με XRD	54
5.7.2.3. Χαρακτηρισμός με FTIR	55
5.7.2.4. Ρόφηση και Προσδιορισμός K_d παρουσίας EDTA	55
5.8. Σύνοψη Αποτελεσμάτων και Σύγκριση με Βιβλιογραφικά Δεδομένα	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ	60
ΕΡΓΑΣΙΑ	
6.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	60
6.2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	75
Π1.1 Κατηγοριοποίηση των ραδιενεργών αποβλήτων	80
Π1.2 Κατηγοριοποίηση των τσιμεντοειδών υλικών	81
Π1.3 Διαδικασία έκπλυσης των ραδιονουκλιδίων	81
Π1.4 Καταστάσεις αποικοδόμηση του τσιμέντου	82

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

- Σχήμα 1:** Διάγραμμα Eh-pH των ειδών του ουρανίου στην απουσία τσιμεντοειδών υλικών 5
- Σχήμα 2:** Διάγραμμα της διαλυτότητας και κατανομής ειδών του ουρανίου στην παρουσία Ca, Si σε συνθήκες που επικρατούν σε τριμεντοειδή υποστρώματα 6
- Σχήμα 3:** (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της δομής των φάσεων C-S-H με βάση τον Tobermorite. Τα αρνητικά φορτία της σιλανόλης εξουδετερώθηκαν με άτομα Ca^{2+} . (Δεξιά) Σχηματική αναπαράσταση του Tobermorite 14\AA , τα σκούρα γκρι τετράεδρα αντιπροσωπεύουν το SiO_4 , πράσινες σφαίρες είναι τα Ca^{2+} , παραλείπονται τα μόρια νερού παραλείπονται 10
- Σχήμα 4:** Θάλαμοι α-φασματοσκοπίας στους οποίους εφαρμόζεται κενό και συνδέονται με τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος 13

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

- Σχήμα 5:** Κυρίαρχες φάσεις και κατανομή ειδών U(VI) στε εύρος pH, $10 < \text{pH} < 14$ (α) απουσία Ca και (β) παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Ca, που αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη συγκεντρωση Ca σε διαλύματα C-S-H απουσία αλκαλίων 15
- Σχήμα 6:** Σύμπλοκα (α) εσωτερικής σφαίρας και (β) εξωτερικής σφαίρας UO_2^{2+} με τις επιφανειακές ομάδες της σιλανόλης . κίτρινο – τετράδρο Si, κόκκινο - O, λευκό - H, μπλε - U 16

Σχήμα 7:	Σχηματική αναπαράσταση διάφορων θέσεων ρόφησης του UO_2^{2+} μεταξύ των επιπέδων του C-S-H. (α) η προβολή κάθετα στο επίπεδο bc, εμφανίζει τις θέσεις LBr2, LBr3 και defect και (β) η προβολή κάθετα στο επίπεδο ac, εμφανίζοντας τις θέσεις SiOO _{Ca} , ChBr3 και ChBr3m. Τα μόρια του νερού παραλείπονται	18
Σχήμα 8:	Ισόθερμη προσρόφησης γλυκονικού για φάσεις C-S-H με 3 αναλογίες Ca/Si (0.83, 1.0, 1.4), S/L = 20g/L	19
Σχήμα 9:	(α) Επιφανειακή κατανομή ιόντων και (β) συμπλοκοποίηση οργανικού μορίου μέσω γέφυρας ιόντων στην επιφάνεια C-S-H. κίτρινο - Si, κόκκινο - O, λευκό - H, μπλε - U	20
Σχήμα 10:	Αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια (interfacial area) των πολυμερών	21
Σχήμα 11:	Αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια (interfacial area) των πολυμερών	22
Σχήμα 12:	Τριμερές επιφανειακό σύμπλοκο	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4		
Σχήμα 13:	Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου	28
Σχήμα 14:	Εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων σε μεταλλικά πλακίδια	29
Σχήμα 15:	Διάταξη ηλεκτρόλυσης ραδιονουκλιδίων	29
Σχήμα 16:	Flame photometer, Model PFP7/C, Jenway	31

Σχήμα 17:	Θερμοσταθμικός αναλυτής Shimadzu TGA 50, Europa GmbH, Duisburg, Germany	34
------------------	---	----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Σχήμα 18:	Φάσμα FTIR του C-S-H σε συνθήκες περιβάλλοντος	37
Σχήμα 19:	Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης C-S-H	38
Σχήμα 20:	Σύγκριση των XRD των στερεών ενώσεων CSH, CSH/U, SiO ₂ , CaO	38
Σχήμα 21:	Περιθλασόγραμμα XRD της στερεάς φάσης C-S-H που ήρθε σε επαφή με το διάλυμα 0.1M EDTA και με το απιονισμένο νερό	39
Σχήμα 22:	Φάσμα FTIR της στερεάς φάσης C-S-H που ήρθε σε επαφή με το διάλυμα 0.1M EDTA και με το απιονισμένο νερό	40
Σχήμα 23:	Συγκέντρωση ασβεστίου (Ca-EDTA) στο διάλυμα ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης EDTA	41
Σχήμα 24:	Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεάς φάσης του C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες περιβάλλοντος	42
Σχήμα 25:	Περιθλασογράμματα XRD της στερεάς φάσης του C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή με το υδατικό διάλυμα διαφόρων συγκεντρώσεων EDTA (α), σε μεγέθυνση (β) στις συνθήκες περιβάλλοντος	43

Σχήμα 26:	Φάσμα FTIR της στερεής φάσης C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA για 30 μέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος	44
Σχήμα 27:	Δεδομένα προσρόφησης προσαρμοσμένα στην ισόθερμο <i>Langmuir</i> λαμβάνοντας υπόψη τη προσρόφηση του EDTA από το στερεό C-S-H κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και N ₂	45
Σχήμα 28:	Οι τιμές log ₁₀ K _d για τη ρόφηση του U(VI) από το C-S-H σε συνθήκες N ₂ και σε συνθήκες περιβάλλοντος	46
Σχήμα 29:	Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος με απουσία και παρουσία εξασθενές ουρανίου (C-S-H-U(VI)) (α) και με μεγέθυνση στο εύρος 2θ μεταξύ 35 και 50 μοίρες (β)	47
Σχήμα 30:	Φάσματα FTIR των στερεών C-S-H που καταβυθίζονται απουσία και παρουσία του εξασθενές ουρανίου (C-S-H/U)	48
Σχήμα 31:	Τιμές συντελεστών κατανομής K _d ως συνάρτηση της συγκέντρωσης EDTA σε διάλυμα κάτω από ατμόσφαιρα N ₂ (α). Σύγκριση τιμών K _d κάτω από συνθήκες N ₂ και περιβάλλοντος (β)	49
Σχήμα 32:	Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεής φάσης του C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες 1% CO ₂	50
Σχήμα 33:	Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H σε συνθήκες 1% CO ₂	51
Σχήμα 34:	Φάσμα FTIR του C-S-H σε συνθήκες 1% CO ₂ , το οποίο ήρθε σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA για 30 μέρες	52
Σχήμα 35:	Οι τιμές log ₁₀ K _d για τη ρόφηση του U(VI) από το C-S-H σε συνθήκες N ₂ , περιβάλλοντος και 1% CO ₂	53

Σχήμα 36:	Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεής φάσης του C-S-H-U(VI), η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες 1% CO ₂	54
Σχήμα 37:	Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H-U(VI) σε συνθήκες 1% CO ₂	54
Σχήμα 38:	Φάσμα FTIR του στερεού C-S-H-U(VI) σε συνθήκες 1% CO ₂ τα οποία έρχονται σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA	55
Σχήμα 39:	Οι τιμές log ₁₀ K _d για τη εκρόφιση του U(VI) από το C-S-H-U(VI) σε συνθήκες N ₂ , περιβάλλοντος και 1% CO ₂	56
Σχήμα 40:	Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του EDTA και του Ca(II) στην εκρόφιση (CSH/U(VI)) και ρόφιση (CSH+U(VI)) σε συνθήκες περιβάλλοντος και N ₂	57

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Σχήμα 41:	Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.0001M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα	76
Σχήμα 42:	Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.001M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα	77
Σχήμα 43:	Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.01M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα	78
Σχήμα 44:	Καμπύλη βαθμονόμησης για τις ενώσεις CaO, CSH, CSH-U, Ca(OH) ₂	78

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Σελ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Πίνακας 8.1:	Βαθμονόμηση ηλεκτροδίου του pH	75
Πίνακας 8.2:	Συστήματα C-S-H/EDTA/U(VI) σε διάφορες αναλογίες σε συνθήκες περιβάλλοντος	75
Πίνακας 8.3:	Συστήματα EDTA/U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA και U(VI) χωρίς την προσθήκη φάσης C-S-H	75
Πίνακας 8.4:	Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Ca	76
Πίνακας 8.5:	Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία A με [EDTA]= 0.0001M	77
Πίνακας 8.6:	Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία A με [EDTA]= 0.001M	77
Πίνακας 8.7:	Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία A με [EDTA]= 0.01M	78
Πίνακας 8.8:	Πειράματα διαλυτότητας των φάσεων CaO, CSH, CSH-U, Ca(OH) ₂	79
Πίνακας 8.9:	Συστήματα C-S-H-U(VI) /EDTA σε διάφορες αναλογίες σε συνθήκες περιβάλλοντος, N ₂ , 1% CO ₂	79
Πίνακας 8.10:	Συστήματα C-S-H/EDTA σε διάφορες αναλογίες κάτω από συνθήκες N ₂ , 1% CO ₂	79

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

A	Επιφάνεια υλικού
Cps	Counts per seconds
C-S-H	Calcium Silicate Hydrate
DFT	Density functional theory
DL	Detection Limit
Dps	Disintegrations per second
DU	Depleted Uranium
ED	Electron Deposition
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Weight Half Maximum
h	Hours
HCP	Hardened cement pastes
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma – Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry
LSC	Liquid Scintillation Counting
m	Πειραματικός μέσος όρος
MDA	Minimum Detectable Activity
MD	Molecular Dynamics
MS	Mass Spectrometry
PIPS	Passivated Implanted Planar Silicon
q_{max}	Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g)
SI	International System of Units
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SSB	Surface Barrier Type
TGA	Thermogravimetric analysis
UV-Vis	Ultra Violet – Visible
V	Όγκος
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΤΜΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

t_{95%}	Τιμή t-Student για επίπεδο σημαντικότητας 95% και καθορισμένου βαθμού ελευθερίας
s_k	Κοινή πειραματική τυπική απόκλιση
N	Αριθμός μετρήσεων που καταγράφηκε στο σύστημα
s	Πειραματική τυπική απόκλιση
α	Κλίση γραφικής παράστασης
t	Χρόνος μέτρησης
df	Βαθμοί ελευθερίας

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η παραγωγή ραδιενεργών αποβλήτων, τα οποία προέρχονται από πυρηνικά εργοστάσια και από άλλους ανθρωπογενείς παράγοντες, περιέχουν σχετικά υψηλά ποσοστά U(VI) και οργανικών υποκαταστατών (π.χ. EDTA). Η μεγαλύτερη ανησυχία των αρμοδίων εστιάζεται στην μακροχρόνια αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων και την πιθανή διαρροή με αποτέλεσμα την επακόλουθη ραδιενεργή ρύπανση του περιβάλλοντος και την απειλή της ανθρώπινης υγείας. Για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και τη διασφάλιση της προστασίας της δημόσιας υγείας είναι σημαντική η ουσιαστική κατανόηση των αλληλεπιδράσεων του U(VI) με τα τσιμεντοειδή υλικά παρουσία και απουσία οργανικών υποκαταστατών για τον έλεγχο και το περιορισμό της διασποράς από τους χώρους αποθήκευσης των πυρηνικών αποβλήτων. Τα βαρέα και ραδιενεργά μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται στο ψηλό (ραδιο)τοξικό δυναμικό, καθώς επίσης και στο γεγονός ότι οι ιδιότητες τους δεν μεταβάλλονται με φυσικοχημικές διεργασίες και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα (Ishikawa, 2002). Ο κύριος στόχος ενός συστήματος πολλαπλών παρεμποδίσεων στη διάθεση ραδιενεργών αποβλήτων είναι να αποτρέψει την διασπορά των ραδιονουκλιδίων στο περιβάλλον. Ένα από τα πρώτα στάδια στην αποθήκευση των ραδιενεργών αποβλήτων είναι ο εγκλωβισμός τους σε τσιμεντοειδή υλικά. Τα υλικά αυτά (ενέματα - grout ή σκυρόδεμα) είναι πορώδη και αποτελούνται από ένα στερεό πλέγμα που περιέχει δραστικές επιφάνειες. Οι πόροι αυτοί, περιέχουν στο εσωτερικό τους νερό και χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά αλκαλικές συνθήκες λόγω του NaOH και του KOH που δημιουργούνται από την ανάμιξη του νερού και των μεγάλων ποσοτήτων των αλκαλίων και αλκαλίων γαίων που περιέχονται στο τσιμέντο. Τα τσιμεντοειδή υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως ως μήτρα ενθυλάκωσης και δομικά υλικά για απόβλητα χαμηλού και μεσαίου επιπέδου ραδιοτοξικότητας (LLW/ILW) λόγω της μηχανικής τους αντοχής. Σε κάποιες περιπτώσεις αυτά τα υλικά αποδομούνται, οξειδώνονται και αποσαθρώνονται. Ο γενικός στόχος πολλών ερευνών είναι να επιβραδύνουν όσο το δυνατόν περισσότερο τη διασπορά των ραδιονουκλιδίων που απελευθερώνονται σταδιακά από αυτές τις διεργασίες αποδόμησης και τη διασφάλιση της μακροπρόθεσμης ασφάλειας της διάθεσης των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την πλήρη κατανόηση όλων των διεργασιών που συμβάλουν

και ρυθμίζουν τις αλληλεπιδράσεις των ραδιονουκλιδίων με τα υλικά της τσιμεντοειδούς μήτρας. Όμως, οι αναφορές που περιγράφουν τριμερή συστήματα είναι περιορισμένες και για καλύτερη κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ οργανικών μορίων, τσιμεντοειδών υλικών και ραδιονουκλιδίων απαιτούνται περαιτέρω μελέτες. Έτσι, στα πλαίσια αυτής της Μεταπτυχιακής Έρευνας πραγματοποιήθηκαν μελέτες ρόφησης εξασθενούς Ουρανίου (U(VI)) σε ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H) παρουσία EDTA σε σχετικά ψηλά pH (pH ~ 11).

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1. Τα Πυρηνικά/Ραδιενεργά Απόβλητα και η Διαχείριση τους

Η πυρηνική ενέργεια είναι η βασικότερη μορφή ενέργειας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναπλήρωση μεγάλου μέρους της ενέργειας που παράγεται από ορυκτά καύσιμα και χρησιμοποιείται σε βιομηχανική κλίμακα. Σήμερα, περίπου το 10% της ηλεκτρικής ενέργειας παγκόσμια παράγεται από πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το ουράνιο είναι το στοιχείο που χρησιμοποιείται σαν βασικό «καύσιμο» στα πυρηνικά εργοστάσια και στα πλαίσια του κύκλου του πυρηνικού υλικού, αρχής γενομένης από την εξόρυξη του παράγονται απόβλητα, τα οποία περιέχουν σχετικά ψηλά ποσοστά ουρανίου (Marty et al., 2015). Επίσης, παράγεται μεγάλο ποσοστό ραδιενεργών υγρών αποβλήτων, τα οποία λόγω της τοξικότητας του ουρανίου μπορούν να απειλήσουν σοβαρά την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον (Sutton al., 1999). Ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η αποτελεσματική διαχείριση και η εφαρμογή του σωστού τρόπου απόρριψης των ραδιενεργών αποβλήτων για την αποτροπή της ραδιενεργού ρύπανσης του περιβάλλοντος. Παράλληλα, είναι σημαντική η εφαρμογή της σωστής διαχείρισης για την ανάκτηση και τον καθαρισμό του ουρανίου ώστε στο μέλλον να μπορεί να καλύψει τη πιθανή μεγάλη ζήτηση ενέργειας (Cao et al., 2017; Wieland et al., 2012).

Για την απομάκρυνση του ουρανίου από βιομηχανικά και τα ραδιενεργά απόβλητα έχουν προταθεί πολλές διεργασίες, όπως για παράδειγμα η χημική καθίζηση, η ιωανταλλαγή, η εκχύλιση με διαλύτη και η προσρόφηση. Η τελευταία μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη, αποτελεσματική και παράλληλα οικονομική, και για αυτό χρησιμοποιείται ευρέως για την αφαίρεση, την ανάκτηση και την ανακύκλωση των μεταλλοϊόντων από τα υγρά απόβλητα (Cao et al., 2017). Όσον αφορά τα στερεά ραδιενεργά απόβλητα, εφαρμόζεται πρώτα η μέθοδος στερεοποίησης και τα προϊόντα αποθηκεύονται στο υπέδαφος. Σε πολλές διαδικασίες επεξεργασίας ραδιενεργών αποβλήτων εφαρμόζεται ευρέως η ενσωμάτωση/σταθεροποίηση του ραδιενεργού υλικού με τσιμέντο. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι η απλή διαδικασία, η οποία παράγει μικρές ποσότητες δευτερογενών ρύπων και παράγονται γενικά σταθερά προϊόντα σε υδατικό περιβάλλον (Sutton al., 1999).

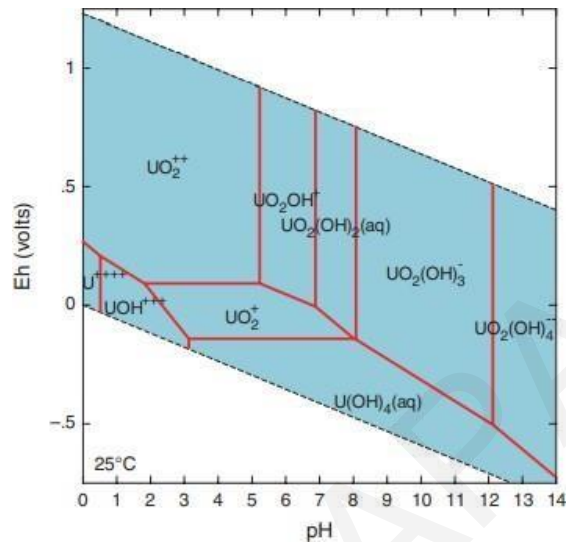
Επίσης, έχουν διεξαχθεί πειραματικές μελέτες σχετικά με τη συμπεριφορά της έκπλυσης του U(VI) από χώρους διάθεσης των αποβλήτων από την εξόρυξη του ουρανίου. Αυτά τα υλικά, έχουν χρησιμοποιηθεί σαν πρώτες ύλες για την παραγωγή υποστρωμάτων με σκοπό τη μελέτη της προσρόφησης/δέσμευσης του ουρανίου. Οι σχετικές μελέτες έδειξαν, ότι ο ρυθμός έκπλυσης των στερεοποιημένων αποβλήτων σχετίζεται στενά με τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τσιμεντοειδών υλικών. Συνήθως, χρησιμοποιούνται τα σκύρα από τις εξορύξεις του ουρανίου, που περιέχουν SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ κ.α., καθώς επίσης και άλλα υλικά όπως ιπτάμενη τέφρα (fly ash, blast furnace slag) κ.α. σαν πρόσθετα στο τσιμέντο για τη βελτίωση της σταθερότητας των ραδιενεργών αποβλήτων στο μητρικό υλικό καθώς και την βελτίωση του υλικού όσον αφορά την έκπλυση του ουρανίου (Androniuk & Kalinichev, 2020).

2.2. Υδατική Χημεία Ουρανίου σε Επαφή με Τσιμεντοειδή Υποστρώματα

Όλα τα υδατικά είδη του ουρανίου παρουσιάζουν ισχυρή προσρόφηση στο σκυρόδεμα, στην ενυδατωμένη πάστα τσιμέντου (HCP) και σε φάσεις C-S-H. Οι μηχανισμοί προσρόφησης δεν είναι απόλυτα κατανοητοί μέχρι στιγμής και απαιτούνται περισσότερες μελέτες. Όμως, γενικά το ουράνιο προσροφάται σχετικά γρήγορα και αναστρέψιμα και αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση γίνεται μέσω σχετικά ασθενών επιφανειακών διεργασιών και δεν περιλαμβάνει ενσωμάτωση στις δομές του ένυδρου τσιμέντου. Ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση του U(VI) είναι η συγκέντρωση του ασβεστίου, αφού το ασβέστιο ανταγωνίζεται το ουράνιο στις θέσεις προσρόφησης στο τσιμέντο και συνεπώς μειώνεται το K_d (λόγος κατανομής) με αύξηση της συγκέντρωσης του ασβεστίου μέσα στους πόρους (Ochs et al., 2016).

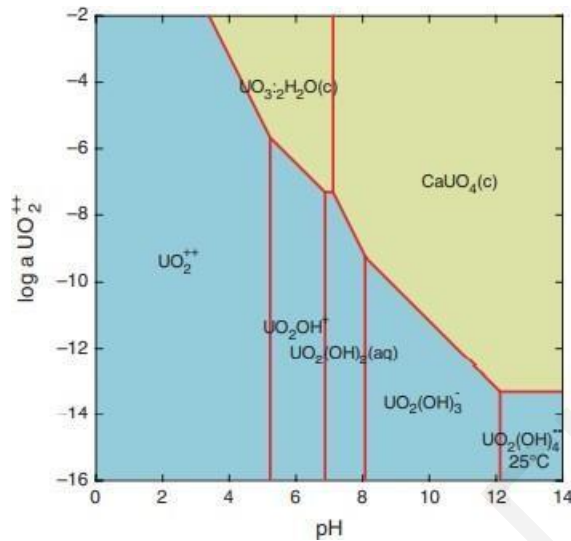
Σε οξειδωτικό (τσιμεντοειδές) περιβάλλον κυριαρχούν τα είδη UO₂(OH)₃⁻ και UO₂(OH)₄²⁻, U(VI) (Σχήμα 1) ενώ σε αναγωγικές συνθήκες το κυρίαρχο είδος είναι U(OH)₄ και η διαλυτότητα ελέγχεται από το στερεό UO₂. Οι έρευνες έδειξαν ότι η διαλυτότητα του U(VI) εξαρτάται από το pH (Tits et al., 2011). Το U(VI) υπάρχει στα υδατικά συστήματα σαν ουρανύλιο δημιουργώντας ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό με δύο οξυγόνα και έτσι σχηματίζεται το γραμμικό είδος UO₂²⁺ το οποίο είναι το πιο σταθερό είδος του U(VI) σε αυτές τις συνθήκες.

Με την αύξηση του pH, η διαλυτότητα των στερεών που περιέχουν U(VI) αυξάνεται λόγω της αυξημένης σταθεροποίησης του συμπλόκου $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ στο διάλυμα. Παρουσία όμως ιόντων Ca (**Σχήμα 2**) και υπό αλκαλικές συνθήκες, σχηματίζονται ενώσεις (ουρανικά άλατα) Ca(II)-U(VI), τα οποία είναι στερεές φάσεις και περιορίζουν την διαλυτότητα του U(VI) (Bermudez et al., 2010).



Σχήμα 1: Διάγραμμα Eh-pH των ειδών του ουρανίου στην απουσία τσιμεντοειδών υλικών (Ochs et al., 2016)

Δεδομένα διαλυτότητας και ειδιοταυτοποίησης για το ουρανικό ασβέστιο ($\text{CaUO}_4(\text{s})$) σχετικά με την αλληλεπίδραση του ουρανίου με τα τσιμεντοειδή υλικά συνοψίζονται στο **Σχήμα 2**. Οι σχετικές μελέτες έδειξαν, ότι η διαλυτότητα του U(VI) μειώνεται με αύξηση του pH λόγω του σχηματισμού του στερεού $\text{CaUO}_4(\text{s})$ το οποίο σταθεροποιείται περισσότερο σε σύγκριση με το σύμπλοκο $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ (Jiang et al., 2020). Το $\text{CaUO}_4(\text{s})$ είναι η μόνη σταθερή φάση που ελέγχει τη διαλυτότητα του ουρανίου στο νερό που βρίσκεται στους πόρους (porewater) του τσιμέντου και περιέχουν ασβέστιο και νάτριο ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$).



Σχήμα 2: Διάγραμμα της διαλυτότητας και κατανομής ειδών του ουρανίου στην παρουσία Ca, Si σε συνθήκες που επικρατούν σε τσιμεντοειδή υποστρώματα (Ochs et al., 2016)

2.3. Τσιμεντοειδή υλικά και C–S–H

Οι ανησυχίες όσον αφορά τα ραδιενεργά/πυρηνικά υλικά/απόβλητα εστιάζονται είτε στους άμεσους κινδύνους κατά τη μεταφορά των πυρηνικών αποβλήτων είτε στους μακροχρόνιους κινδύνους που σχετίζονται με διαρροή ραδιενέργειας στο εγγύς περιβάλλον του χώρου αποθήκευσής τους. Σχετικές έρευνες για την αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων σε τσιμεντοειδή υλικά έδειξαν ότι ο πιο πιθανός κίνδυνος περιβαλλοντικής ρύπανσης σχετίζεται με την έκπλυση του ουρανίου από τους χώρους διάθεσης (Hussein & Taha, 2012). Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος στα ραδιενεργά απόβλητα χαμηλού και μεσαίου επιπέδου είναι η παγίδευση τους σε τσιμεντοειδές υλικό διότι έχει μακροπρόθεσμη σταθερότητα και είναι μια χαμηλού κόστους, απλή διαδικασία. Επίσης, οι πρώτες ύλες του τσιμέντου είναι ευπρόσιτες και φθηνές (Hussein & Taha, 2012).

Το τσιμέντο είναι ένα μείγμα πολλών ανυδρών ορυκτών, πυριτικών ενώσεων του ασβεστίου που σχηματίζονται κατά την αντίδραση του ανθρακικού ασβεστίου με ορυκτά που περιέχουν SiO₂ (Tits et al., 2011). Η ενσωμάτωση των ραδιονουκλιδίων στο τσιμέντο είναι ένας σημαντικός μηχανισμός κατακράτησης των ακτινίδων μαζί με την προσρόφηση σε τσιμέντο. Το C–S–H είναι η κύρια φάση ελέγχου προσρόφησης για τις ακτινίδες σε διαφορετικές

οξειδωτικές καταστάσεις και σε διαφορετικά τσιμεντοειδή υλικά. Ο μηχανισμός ρόφησης και ο τρόπος κατακράτησης των ραδιονουκλιδίων επηρεάζονται από τις χημικές συνθήκες (pH, σύνθεση νερού του πόρου) που υπάρχουν σε μια αποθήκη. Ρόφηση είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα υδατικό είδος ακινητοποιείται προσωρινά ή μόνιμα από μια στερεή φάση (π.χ επιφανειακή συμπλοκοποίηση, ανταλλαγή ιόντων, καταβύθιση στην επιφάνεια και ενσωμάτωση) και η κατανόηση και περιγραφή των μηχανισμών ρόφησης των ακτινίδων είναι προϋπόθεση για μια αξιόπιστη πρόβλεψη της κινητικότητας τους στο χώρο διάθεσης τους και στο εγγύς περιβάλλον (Gaona et al., 2013).

Τα τσιμεντοειδή υλικά έχουν ετερογενή και πορώδη δομή, η οποία μεταβάλλεται όταν αλλάζουν οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Αυτό τα κάνει επιρρεπή στη φθορά, ειδικά όταν η θερμοκρασία και πίεση είναι σε υψηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να αποτελεί μεγάλη πρόκληση η μακροπρόθεσμη ακινητοποίηση του ουρανίου και γενικότερα των ραδιενεργών και πυρηνικών αποβλήτων. Έρευνες έδειξαν ότι, προσθήκη ορυκτών στο τσιμεντοειδές υλικό ενισχύει την ακινητοποίηση των ραδιενεργών αποβλήτων, βελτιώνοντας έτσι τις φυσικές ιδιότητες των τσιμεντοειδών υλικών δηλαδή, την αντοχή, την ευκαμψία, την συμπίεση και τη μείωση της διαπερατότητας του νερού και συνεπώς, την σημαντική μείωση της έκπλυσης του ουρανίου (Zhou et al., 2019). Τα υλικά αυτά προβλέπεται να χρησιμοποιούνται ευρέως στις αποθήκες ραδιενεργών αποβλήτων, για την στερεοποίηση των αποβλήτων αλλά και ως υλικό κατασκευής (Rihs et al., 2004). Το C-S-H είναι το βασικό συστατικό του HCP (Hardened Cement Paste) και είναι σημαντικό για τη διαδικασία ακινητοποίησης του ουρανίου. Οι φάσεις C-S-H ενδέχεται να ελέγχουν την απελευθέρωση πολλών ραδιονουκλιδίων λόγω της σχετικά μεγάλης σταθερότητας τους και της δυνατότητας τους για την ακινητοποίηση κατιόντων (Zhang & Wang, 2017). Τα διαλύματα σε ισορροπία με το C-S-H είναι υπεραλκαλικά pH >13.2 και με αυξημένες συγκεντρώσεις ιόντων καλίου και νατρίου. Επομένως, τα συστήματα C-S-H δεν βρίσκονται σε ισορροπία με το νερό και έτσι λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις διαλυτοποίησης και επανακαταβύθισης (Tits et al., 2011). Επίσης, οι φάσεις C-S-H παρουσιάζουν ιδανική προσροφητική συμπεριφορά, δηλαδή προσροφούν τόσο τα κατιόντα όσο και ανιόντα, όμως ο μηχανισμός δεν είναι πάντα γνωστός (Tits et al., 2011). Η σχετικά γρήγορη προσρόφηση του U(VI) υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός περιλαμβάνει μια διαδικασία προσρόφησης στην επιφάνεια αντί ενσωμάτωσης του στην δομή του τσιμεντοειδούς υλικού. Η προσρόφηση του ουρανίου είναι ισχυρή και εξαρτάται από το pH και τη σύνθεση του

C–S–H δηλαδή, την αναλογία Ca/Si (Rihs et al., 2004; Zhang & Wang, 2017). Το 2011 οι Tits et al. έδειξαν ότι το U(VI) δεν σχηματίζει μόνο σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας με την επιφανειακή σιλανόλη αλλά μπορεί να ενσωματωθεί στην διεπιφάνεια του C–S–H, έτσι οι τσιμεντοειδείς μήτρες είναι μια εξαιρετική παγίδα για το U(VI) (Tits et al., 2011).

Γενικά, η προσρόφηση των ακτινιδών γίνεται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις στις αρνητικές φορτισμένες ομάδες -OH των θέσεων σιλανόλης και σιλανοδιόλης. Συνεπώς, η συμπεριφορά προσρόφησης, εξαρτάται από το φορτίο και άρα από τις οξειδοαναγωγικές καταστάσεις των ιόντων των ακτινιδών. Οι ακτινίδες, ταξινομούνται σε σκληρά οξέα Lewis και έτσι παρουσιάζουν ισχυρή συγγένεια με τις σκληρές βάσεις που περιέχουν οξυγόνο όπως οι επιφανειακές υδροξυλομάδες μεταλλικών οξειδίων C–S–H. Τα οξυγόνα έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων τα οποία δρουν σαν δότες ηλεκτρονίων σε αντιδράσεις συντονισμού με αποτέλεσμα τη δημιουργία ιοντικού δεσμού και έτσι η ρόφηση αναμένεται να είναι ισχυρή.

Η βασική προϋπόθεση για μια αξιόπιστη πρόβλεψη της κινητικότητας των ακτινιδίων στα σημεία αποθήκευσης τους είναι η επαρκώς λεπτομερής κατανόηση της συμπεριφοράς ρόφησης τους. Η συμπεριφορά ρόφησης εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους:

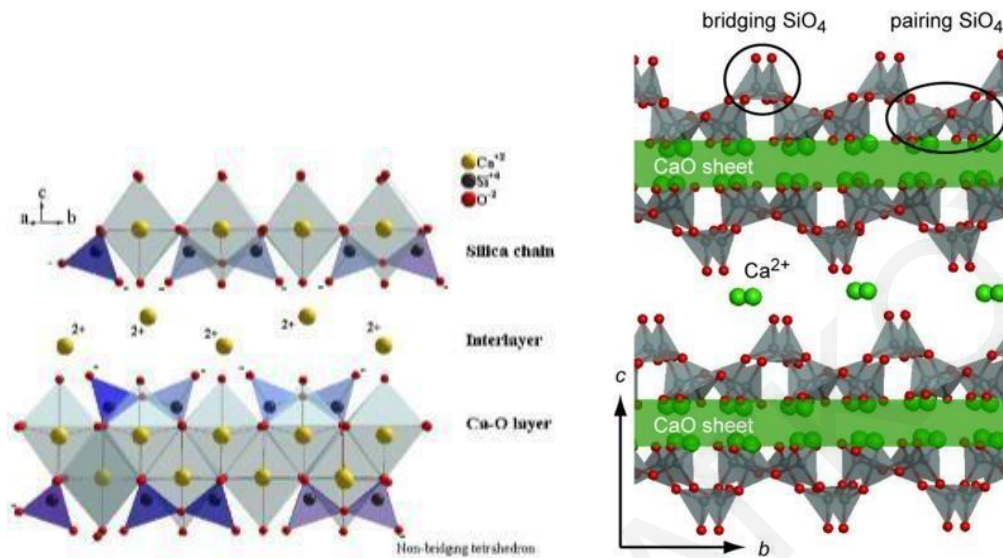
- Χρόνος αντίδρασης
- Συγκέντρωση ακτινιδίων
- pH
- Σύνθεση νερού των πόρων και οξειδοαναγωγικές συνθήκες

Αρκετοί μηχανισμοί μπορεί να είναι υπεύθυνοι για τη διαδικασία ενσωμάτωσης, όπως για παράδειγμα η ανακρυστάλλωση μέσω ωρίμανσης ή διάχυσης. Οι φάσεις C–S–H χαρακτηρίζονται από πολύ ψηλές δραστικές επιφάνειες και παρέχουν μεγάλο αριθμό θέσεων στην επιφάνειά τους το οποίο είναι προσβάσιμο στα κατιόντα των ακτινιδών για τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης ή κατιοανταλλαγής.

Όσον αφορά τις μελέτες της κινητικής προσρόφησης, αυτές αφορούν κυρίως το χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας μιας αντίδρασης προσρόφησης. Οι σύντομοι χρόνοι αντίδρασης είναι ένδειξη για τη διαδικασία ταχείας προσρόφησης όπως η ιονανταλλαγή ή η συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια (Jiang et al., 2020). Η αποδόμηση του C–S–H ακολουθεί ένα μοτίβο πολλών καταστάσεων που χαρακτηρίζονται από σταδιακή μείωση

του pH του νερού των πόρων και παράλληλα από την χαμηλότερη αναλογία Ca/Si των φάσεων C–S–H, με αποτέλεσμα της μείωση της πρόσληψης του U(VI) (Tits et al., 2011; Androniuk & Kalinochev, 2020). Το C–S–H εμφανίζει ζ-δυναμικό (zeta potential) το οποίο επηρεάζει την ισορροπία ρόφησης και σχετίζεται με την αναλογία Ca/Si. Εάν υπάρχει υψηλή γραμμομοριακή αναλογία Ca/Si τότε η επιφάνεια έχει θετικό φορτίο και τείνει να γίνονται διαδικασίες ρόφησης με τα ανιόντα. Ενώ, στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή με αποδόμηση του C–S–H έχει χαμηλή γραμμομοριακή αναλογία Ca/Si και η επιφάνεια του μετατρέπεται σε αρνητική (Nathwani & Philips, 1980). Έτσι, λόγω ηλεκτροστατικού φορτίου η ρόφηση κατιοντικών ειδών ευνοείται σε C–S–H με χαμηλό Ca/Si (Tits et al., 2011).

Κατά την ενυδάτωση του το άνυδρου τσιμέντο clinker γίνεται πιο σταθερό και ανθεκτικό. Έτσι, σχηματίζονται οι άμορφες φάσεις C–S–H με γραμμομοριακή αναλογία Ca/Si = 1.8 (ο λόγος αυτός μειώνεται με την αποδόμηση του τσιμέντου). Το C–S–H είναι σχεδόν άμορφο υλικό (περίθλαση ακτινών X) και για αυτόν τον λόγο, αναφέρεται συχνά ως ‘τσιμέντο gel’. Όπως φαίνεται και στο **Σχήμα 3**, η χαμηλή κρυσταλλικότητά του C–S–H υποδηλώνει δομική ομοιότητα με τον Tobermorite και τον Jennite (Tits et al., 2011). Η δομή των φάσεων C–S–H σχετίζεται με 14Å Tobermorite και η δομή αποτελείται από στρώματα (layers). Τα στρώματα ενώνονται μέσω του δεσμού Ca-O και όλα τα άτομα οξυγόνου ενώνονται με άτομα Si διατεταγμένα σε σχηματισμό ‘Dreirketten’ (τριπλές αλυσίδες). Το Si σχηματίζει τετραεδρική γεωμετρία όπου στις δύο του πλευρές ενώνεται με το οξυγόνο του Ca²⁺. Έχει ακόμα δύο άτομα οξυγόνου τα οποία δεν μοιράζεται και αυτά είναι εξουδετερωμένα με H⁺, σχηματίζοντας τις σιλανοδιόλες (=Si(OH)₂). Η αναλογία Ca/Si έχει εύρος 0.66-1.5. Οι πιο υψηλοί λόγοι Ca/Si προκύπτουν από την συσσώρευση ατόμων Ca²⁺ στα ενδιάμεσα στρώματα του C–S–H (Tits et al., 2011).



Σχήμα 3: (Αριστερά) Σχηματική αναπαράσταση της δομής των φάσεων C–S–H με βάση τον Tobermorite. Τα αρνητικά φορτία της σιλανόλης εξουδετερώθηκαν με άτομα Ca^{2+} (Tits et al., 2011). (Δεξιά) Σχηματική αναπαράσταση του Tobermorite 14Å, τα σκούρα γκρι τετράεδρα αντιπροσωπεύουν το SiO_4 , πράσινες σφαίρες είναι τα Ca^{2+} , παραλείπονται τα μόρια νερού παραλείπονται (Kremleva et al., 2020)

Με την αύξηση του pH οι ομάδες της σιλανοδιόλης στα ενδιάμεσα στρώματα και οι τελικές ομάδες σιλανόλης στα άκρα, δίστανται και σχηματίζουν πιθανές θέσεις προσρόφησης για το Ca^{2+} , ακτινίδες, λανθανίδες κλπ. Για την σύνδεση των ιόντων της ακτινίδα με τις ομάδες σιλανοδιόλης προβλέπονται τρεις τύποι μηχανισμών:

1. Δέσμευση με τις ομάδες της σιλανοδιόλης στα ενδιάμεσα στρώματα και στις επίπεδες επιφάνειες.
2. Προσρόφηση των ακτινίδων στις τελικές ομάδες σιλανόλης στην επιφάνεια των σωματιδίων των φάσεων C–S–H.
3. Ενσωμάτωση των ιόντων των ακτινίδων στις φάσεις C–S–H.

Για την λήψη των πληροφοριών που σχετίζονται με το περιβάλλον του U(VI) το οποίο προσροφάται στο τσιμέντο, έχει χρησιμοποιηθεί η φασματοσκοπία XAF (Jiang et al., 2020). Το U(VI) προσροφάται στις φάσεις του C–S–H σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα συντονισμού και εξαρτάται από την αναλογία Ca/Si. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν κάποιες ομοιότητες με αυτές του πυριτικού ουρανυλίου (Zhang et al., 2015).

Ο Tits και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη δέσμευση του U(VI) από φάσεις του C–S–H με διαφορετικές αναλογίες Ca/Si χρησιμοποιώντας φασματοσκοπία φωταύγειας και ταυτοποίησαν τρία είδη U(VI) (Tits et al., 2011; Tits et al., 2018):

- Επιφανειακό σύμπλοκο
- Ενδιάμεσα στο στρώμα C–S–H
- Επιφανειακό ίζημα τύπου Ca-ουρανικού

Η επίδραση της συγκέντρωσης του Ca στην προσρόφηση του U(VI) στις φάσεις του C–S–H δεν έχει ακόμη κατανοηθεί λεπτομερώς όπως επίσης ούτε η συμπεριφορά των An(VI) με το υδατικό διοξείδιο του πυριτίου σε τσιμεντοειδές περιβάλλον (Zhang et al., 2015).

2.4. EDTA και Οργανικές Ενώσεις σε Πυρηνικά/Ραδιενεργά Απόβλητα

Το EDTA είναι ένα χηλικό σύμπλοκο που περιέχει δυο ομάδες αμινών και τέσσερις ομάδες καρβοξυλικών οξέων. Επιπλέον, είναι ένα σημαντικό οργανικό μόριο χαμηλού μοριακού βάρους που εντοπίζεται σε ραδιενεργές ρυπασμένες περιοχές, επειδή είναι ισχυρός υποκαταστάτης. Ο σκοπός της χρήσης του είναι η απορρύπανση σε πυρηνικές εγκαταστάσεις και ο διαχωρισμό των ραδιονουκλιδίων καθώς επίσης και σε γεωργικές δραστηριότητες (Gaona et al. 2013). Το EDTA είναι ισχυρό συμπλοκοποιητικό του U(IV/VI) και η αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA οδηγεί στη συμπλοκοποίηση του U(IV) και του U(VI) και κατ' επέκταση στην αύξηση της διαλυτότητας τους. Η αλληλεπίδραση του U(VI) με οργανικούς υποκαταστάτες μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη χημική συμπεριφορά και διασπορά του στο περιβάλλον. Σε αντίθεση, στην όξινη περιοχή μειώνεται η διαλυτότητα του U(VI) με την αύξηση του EDTA λόγω της καθίζησης του στερεού συμπλόκου $UO_2-EDTA(s)$. Στους χώρους αποθήκευσης κυριαρχούν οι αλκαλικές συνθήκες και για αυτόν τον λόγο το EDTA πρέπει να απομακρυνθεί πριν αποθηκευτεί το ραδιενεργό απόβλητο στο χώρο αποθήκευσης. Επίσης, μπορεί να αντιδράσει ο ασβεστίτης και με το ακόρεστο διάλυμα EDTA–U(VI) με συνέπεια την αποδόμηση της επιφάνειας του ασβεστίτη και παράλληλα αύξηση του pH το οποίο θα προκαλέσει αλλαγές στην κατανομή ειδών του U(VI) (Cao et al., 2017; Rihs et al., 2004). Οι αλκαλικές και υπεραλκαλικές συνθήκες συσχετίζονται με την αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων και αναμένεται ο σχηματισμός U–OH–EDTA που επηρεάζει τη

διαλυτότητα και της οξειδοαναγωγική ισορροπία του ζεύγους U(IV) και U(VI) (Zhou et al., 2019).

Γενικά, η μελέτη αυτού του υποκαταστάτη παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον, επειδή είναι κοινό συστατικό στα υγρά πυρηνικά απόβλητα. Επίσης, ρυπαίνει τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα καθώς ευνοεί τη διασπορά ραδιονουκλιδίων, διότι σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα ραδιονουκλίδια αλλά και αλληλεπιδρά με τον ασβεστίτη στην επιφάνεια ορυκτών.

2.5. α -Φασματοσκοπικός Προσδιορισμός Ουρανίου

Οι πιο σημαντικοί μέθοδοι που αναφέρονται στην βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό της α -ραδιενέργειας και των ραδιονουκλιδίων της είναι οι εξής:

- Φασματοσκοπία επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), για τον προσδιορισμό των α -ραδιονουκλιδίων
- Φωτομετρία, για προσδιορισμό του ουρανίου
- Ραδιομετρία υγρού σπινθηρισμού (LSC), για άμεσο προσδιορισμό α -ραδιενέργειας
- Μέθοδος Krieger (με μετρητή σπινθηριστή ZnS), για προσδιορισμό α -ραδιενέργειας
- Φθορισμομετρία LASER, για προσδιορισμό και ειδοταυτοποίηση του ουρανίου
- α -φασματοσκοπία για άμεσο προσδιορισμό συγκέντρωσης α -ραδιενέργειας

Οι μέθοδοι αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν παράλληλα τόσο για σύγκριση αλλά όσο και για επαλήθευση των αποτελεσμάτων για τον καλύτερο ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό της συνολικής α -ραδιενέργειας εξαιτίας των πλεονεκτημάτων και των μειονεκτημάτων της κάθε μεθόδου ξεχωριστά (Kim et al, 2008).

Όσον αφορά την α -φασματοσκοπία που χρησιμοποιείται στην παρούσα έρευνα, είναι μία ευρέως εφαρμοζόμενη ραδιοαναλυτική τεχνική λόγω της υψηλής απόδοσης μέτρησης (counting efficiency) και του χαμηλού υποβάθρου (background), του μεγάλου εύρους διάφορων ραδιονουκλιδίων και των διαφορετικών τύπων δειγμάτων που μπορούν να αναλυθούν, καθώς επίσης και λόγω της αξιοπιστίας της μεθόδου για τον ισοτοπικό προσδιορισμό των ραδιονουκλιδίων (π.χ. ουράνιο). Η α -φασματοσκοπία βρίσκει εφαρμογή τόσο στον προσδιορισμό α -εκπομπών πολύ υψηλής ενεργότητας όπως τα πυρηνικά υλικά, όσο

και σε ανιχνεύσεις πολύ χαμηλών ενεργοτήτων που αφορούν τις περιβαλλοντικές μελέτες (Vajda et al., 2012; García-Toraño, 2006). Είναι μια αναλυτική μέθοδος η οποία μπορεί να προσδιορίσει τη συγκέντρωση του ουρανίου και τις ισοτοπικές αναλογίες στο δείγμα μετρώντας τη ραδιενέργεια του προσροφημένου ουρανίου στον αναλυτικό δίσκο χρησιμοποιώντας τη φασματομετρία α-σωματιδίων (Ryu et al., 2021). Το α-ραδιοϊσότοπο διασπάται και εκπέμπει α-σωματίδια με χαρακτηριστική ενέργεια, ξεχωριστή για το κάθε μητρικό ισότοπο και σε συγκεκριμένη ποσότητα, ανάλογα με την ειδική ενεργότητα που το χαρακτηρίζει. Συνεπώς, μετρώντας την ενέργεια της εκπεμπόμενης α-ακτινοβολίας, μπορεί να γίνει ταυτοποίηση και καταμέτρηση των α-σωματιδίων που εκπέμπει ένα δείγμα.

Κάποια από τα πλεονεκτήματα είναι η χρήση μικρών ποσοτήτων του δείγματος για ανάλυση, η υψηλή ακρίβεια, η υψηλή απόδοση καταμέτρησης (high counting efficiency), η υψηλή ευαισθησία και το χαμηλό κόστος (Ryu et al., 2021). Το κύριο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ο χρόνος ανάλυσης αν και έχουν γίνει προσπάθειες να μειωθεί αφού για την λήψη του φάσματος απαιτούνται μεγάλοι χρόνοι μέτρησης (περίπου 3 μέρες για ένα ικανοποιητικό φάσμα) αλλά δεν μπορεί να παρέχει ταχεία ανάλυση δειγμάτων εξαιτίας της χαμηλής απόδοσης της μεθόδου. Σε αυτή τη μέθοδο εφαρμόζεται περίπλοκη προκατεργασία του δείγματος (ιονανταλλαγή, εκχύλιση και ηλεκτροεναπόθεση). (Dacheux and Aupiais 1997; Paschalidis and Tsertos, 2004).

Ένα σύστημα α-φασματοσκοπίας αποτελείται από τους θαλάμους των ανιχνευτών και ένα σύστημα εφαρμογής κενού εντός των θαλάμων (**Σχήμα 4**), τροφοδοσία ρεύματος και συστήματα ενίσχυσης σήματος, και ηλεκτρονικός υπολογιστής με λογισμικό για ανάλυση των φασμάτων.



Σχήμα 4: Θάλαμοι α-φασματοσκοπίας στους οποίους εφαρμόζεται κενό και συνδέονται με τα ηλεκτρονικά μέρη του συστήματος

3. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

3.1. Αλληλεπίδραση Εξασθενούς Ουρανίου (U(VI)) με Οξείδια και Ορυκτά

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές μελέτες σχετικά με την προσρόφηση του ουρανίου σε επιφάνειες οξειδίων. Τα παραδείγματα αυτά αφορούν την προσρόφηση ουρανίου σε TiO_2 (Zhiyun et al., 2004), σε SiO_2 (Hongxia and Zuyi, 2002), σε Al_2O_3 (Zuyi et al., 2000), σε Fe_2O_3 (Zuyi et al., 2000) και $Fe(OH)_3$ (His and Langmuir, 1985). Η πρόβλεψη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων όπως η εκμετάλλευση μεταλλείων ουρανίου και η αποθήκευση ραδιενεργών αποβλήτων, απαιτεί την κατανόηση και την περιγραφή της διασποράς των ακτινιδίων στο περιβάλλον. Η προσρόφηση σε επιφάνειες πετρωμάτων είναι ένας σημαντικός μηχανισμός ο οποίος περιορίζει την κινητικότητα των ακτινιδίων στη γεώσφαιρα. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει εκτεταμένες μελέτες της προσρόφησης του U(VI) σε διάφορα ορυκτά για μοντελοποίηση της προσρόφησης του ουρανίου και των υπόλοιπων ακτινιδίων σε περιβαλλοντικά συστήματα.

3.2. Αλληλεπίδραση Εξασθενούς Ουρανίου (U(VI)) με Τσιμεντοειδή Υλικά

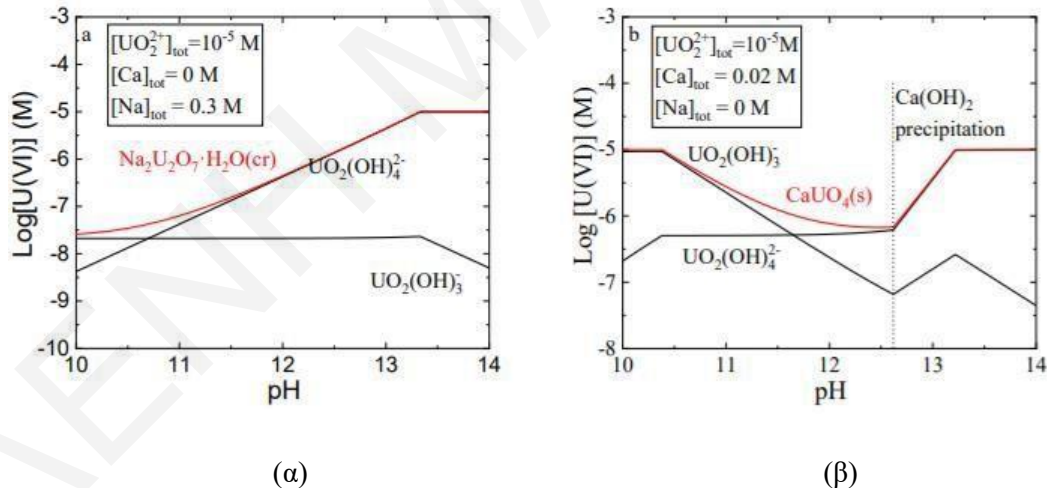
Τα τσιμεντοειδή υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως για τη στερεοποίηση ραδιενεργών αποβλήτων χαμηλού και μεσαίου επιπέδου (L/ILW) πριν από την αποθήκευση σε επιφανειακές ή βαθιές γεωλογικές αποθήκες. Συνεπώς η πλήρης κατανόηση των χημικών αλληλεπιδράσεων των ραδιονουκλιδίων που υπάρχουν στα απόβλητα με το μητρικό υλικό είναι θεμελιώδους σημασίας.

3.2.1. Απουσία Οργανικών Υποκαταστατών

Αρχικά, η κατακράτηση των ραδιονουκλιδίων από τα τσιμεντοειδή υλικά αποδίδονταν συνήθως μόνο στην προσρόφηση στις επιφάνειες των ορυκτών του τσιμέντου (Evans, 2008). Ωστόσο, λαμβάνουν χώρα και άλλες διεργασίες ακινητοποίησης, όπως είναι η ενσωμάτωση στη στερεά μήτρα. Η απελευθέρωση των ενσωματωμένων ραδιονουκλιδίων ελέγχεται από αργές διεργασίες όπως η ανακρυστάλλωση και η διαλυτοποίηση παρά με τις ταχείες αντιδράσεις όπως π.χ. η επιφανειακή εκρόφηση. Αρκετοί ερευνητές, όπως η ομάδα του Mandaliev (2011), έχουν μελετήσει πειραματικά για την ενσωμάτωση τρισθενών και

τετρασθενών ακτινιδίων και λανθανιδίων, η οποία λαμβάνει χώρα με αντικατάσταση του Ca^{2+} στα ενδιάμεσα στρώματα και στα στρώματα του Ca–O των φάσεων C–S–H.

Όμως, για τους ερευνητές ήταν μια πρόκληση εάν και τα μεγαλύτερα ιόντα όπως το UO_2^{2+} θα εμφάνιζαν παρόμοια συμπεριφορά ενσωμάτωσης. Έτσι, ο Tits et al., 2011 & 2014 πραγματοποίησαν μελέτες ρόφησης εξασθενών ακτινιδίων (UO_2^{2+}) σε παρτίδες των φάσεων του C–S–H και διαπίστωσαν ότι η ρόφηση ήταν γραμμική σε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων και εξαρτάτο σε μεγάλο βαθμό από το pH και τη σύνθεση C–S–H σε συνθήκες χωρίς αλκάλια. Οι λόγοι κατανομής στερεού-υγρού (R_d) κυμαίνονταν μεταξύ 10^6Lkg^{-1} σε $\text{pH} = 10.0$ και 10^2Lkg^{-1} σε $\text{pH} = 13.3$. Η χημική συμπεριφορά του U(VI) σε αλκαλικές συνθήκες μεταξύ pH 10 και 13.3 και απουσία ασβεστίου (**Σχήμα 5**) χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό των δύο κυρίαρχων προϊόντων υδρόλυσης: $\text{AnO}_2(\text{OH})_3^-$ και $\text{AnO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Σαν φάση που ελέγχει τη διαλυτότητα An(VI) σε ψηλές συγκεντρώσεις ιόντων Na προτάθηκε το $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{cr})$ (Altmaier et al., 2017) σε. Η διαλυτότητα των στερεών που περιέχουν An(VI) αυξάνονται με την αύξηση του pH λόγω της αυξανόμενης σταθεροποίησης του συμπλόκου $\text{An}_2(\text{OH})_4^{2-}$ στο διάλυμα.



Σχήμα 5: Κυρίαρχες φάσεις και κατανομή ειδών U(VI) στε εύρος pH, $10 < \text{pH} < 14$ (α) απουσία Ca και (β) παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Ca, που αντιπροσωπεύουν τη μέγιστη συγκεντρωση Ca σε διαλύματα C–S–H απουσία αλκαλίων (Tits & Wieland, 2018)

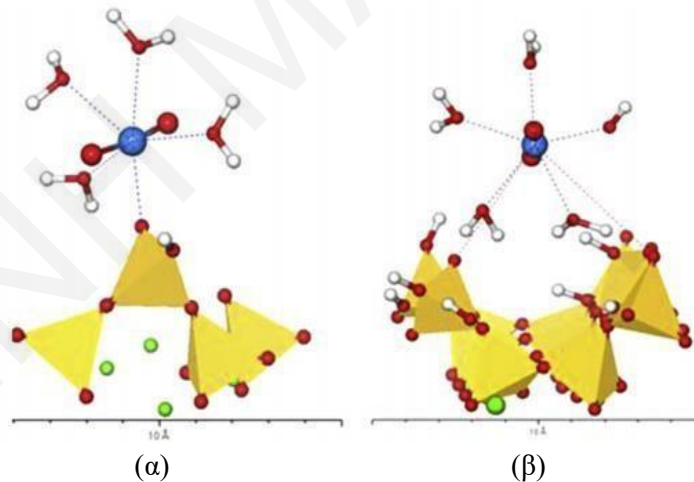
Ο Tits et al. (2015) μελέτησαν φασματοσκοπικά την αλληλεπίδραση του U(VI) με τσιμεντοειδή υλικά. Ο στόχος της μελέτης ήταν να προσδιορίσουν το είδος του UO_2^{2+} που ροφάται στις φάσεις C–S–H σε τσιμεντοειδή υλικά. Με τις ειδικές φασματοσκοπίες φθορισμού (non-selective luminescence spectroscopy και luminescence line-narrowing

spectroscopy) μελετήθηκε η δέσμευση του UO_2^{2+} από το C–S–H και το HCP (hardened cement paste). Αυτή η τεχνική επέτρεψε τη σαφή αναγνώριση τριών διαφορετικών ειδών U(VI) που έχουν προσροφηθεί στις φάσεις C–S–H και HCP:

1. Επιφανειακό σύμπλοκο
2. Ενσωματωμένο στα υποστρώματα
3. Επιφανειακό ίζημα

Απόδειξαν την ενσωμάτωση των ογκωδών κατιόντων UO_2^{2+} στη δομή C–S–H, υποδηλώνοντας ότι η επακόλουθη απελευθέρωση από τις φάσεις τσιμέντου διέπεται από διαδικασίες διάλυτοποίησης και ανακρυστάλλωσης των φάσεων C–S–H και όχι από ταχεία εκρόφιση από την επιφάνεια.

Η ομάδα του Androniuk (2017), έδειξε ότι το σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας του UO_2^{2+} είναι ο κυρίαρχος τύπος αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια. Στο **Σχήμα 6α**, φαίνονται δύο πιθανά επιφανειακά σύμπλοκα (εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας) του ουρανυλίου με τις επιφανειακές ομάδες του τετραεδρικού πυριτίου.



Σχήμα 6: Σύμπλοκα (α) εσωτερικής σφαίρας και (β) εξωτερικής σφαίρας UO_2^{2+} με τις επιφανειακές ομάδες της σιλανόλης. κίτρινο – τετράδρο Si, κόκκινο - O, λευκό - H, μπλε - U

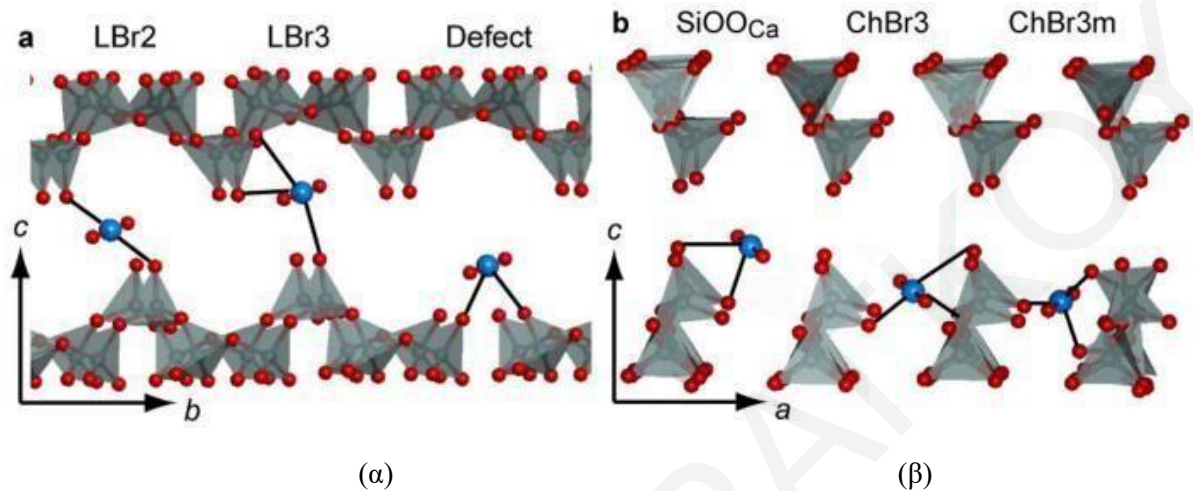
Οι Häußler et al. (2018) μελέτησαν τη ρόφιση ακτινίδων σε διάφορες φάσεις C–S–H με τους λόγους Ca/Si να κυμαίνονται μεταξύ 1.80 και 0.70 και προσομοιώνοντας την σύνθεση των φάσεων C–S–H με την αποδόμηση του τσιμέντου, από υψηλές προς χαμηλές αναλογίες Ca/Si. Τα πειράματα ρόφισης πραγματοποιήθηκαν για ακτινίδες με οξειδωτικές καταστάσεις

από + III έως + VI (π.χ U(VI)) και έδειξαν την υψηλή ικανότητα ρόφησης των φάσεων C–S–H για τις ακτινίδες. Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων ακτινών X (XPS) των φάσεων C–S–H, έδειξε μια αυξανόμενη μείωση του Ca στην επιφάνεια με την αύξηση της αναλογίας Ca/Si. επίσης τα δεδομένα από όλα τα πειράματα ρόφησης έδειξαν ποσοτική πρόσληψη (>98%) ανεξάρτητα από τις αναλογίες S/L στα τσιμεντοειδή εναιωρήματα. Επίσης, η μεταβολή του λόγου Ca/Si δεν έδειξε σημαντική επίδραση στα πειραματικά αποτελέσματα, ανεξάρτητα από το ραδιονουκλίδιο και την οξειδωτική του κατάσταση. Γενικά, όσον αφορά τη μακροπρόθεσμη αξιολόγηση ασφάλειας για χώρους αποθήκευσης ραδιενεργών αποβλήτων, αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι η αποδόμηση του τσιμέντου, η οποία προσομοιώνεται με τη διακύμανση του λόγου Ca/Si, δεν θα επηρεάσει την δέσμευση των ακτινίδων από το τσιμεντοειδές υλικό.

Οι Androniuk & Kalinichev (2020) μελέτησαν με θεωρητικούς υπολογισμούς την δέσμευση UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ και Na^+ σε επιφάνεια C–S–H. Οι προσομοιώσεις MD (molecular dynamics) του UO_2^{2+} χωρίς υποκαταστάτες στο C–S–H έχουν διεξαχθεί για κατανόηση της επίδρασης των υδροξυλίων στην επιφανειακή προσρόφηση. Οι μελέτη έδειξε, ότι τα κατιόντα UO_2^{2+} προσροφούνται στην επιφάνεια στις ίδιες θέσεις με τα κατιόντα Ca^{2+} , υποδεικνύοντας πιθανό ανταγωνισμό μεταξύ τους (Androniuk et al., 2017). Σε σύγκριση με το Ca^{2+} , το UO_2^{2+} δεσμεύεται πιο μακριά από την επιφάνεια και κατά προτίμηση με το αποπρωτονιωμένο οξυγόνο σχηματίζοντας σύμπλοκο εσωτερικής σφαίρας στις θέσεις χωρίς Ca^{2+} ή στις θέσεις όπου το Ca^{2+} αλληλεπιδρά ως σύμπλοκο εξωτερικής σφαίρας, καθώς η ενέργεια που απαιτείται είναι σχετικά υψηλή για την αντικατάσταση του κατιόντος Ca^{2+} που είναι δεσμευμένο απευθείας στη μήτρα. Επίσης, το σύμπλοκο $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ σχηματίζει σταθερό σύμπλοκο με τα Ca^{2+} στην επιφάνεια του τσιμεντοειδούς.

Kremleva et al. (2020), χρησιμοποίησαν τη μέθοδο DFT (density functional theory) για να περιγράψουν την προσρόφηση του UO_2^{2+} στα ενδιάμεσα στρώματα των φάσεων C–S–H με σκοπό την ταυτοποίηση των ειδών του U(VI) σε μοριακό επίπεδο και παράλληλα την κατανόηση του μηχανισμού ρόφησης του. Οι φάσεις C–S–H μοντελοποιήθηκαν με tobermorite 14\AA με διάφορες αναλογίες Ca/Si (0.67, 0.83, 1.00) και έδειξαν ότι το ουρανύλιο προσροφάται στο ενδιάμεσο στρώμα κυρίως με αριθμό συντονισμού 4. Προφανώς, το UO_2^{2+} μπορεί να αντικαταστήσει στο ενδιάμεσο στρώμα το Ca^{2+} και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη

δημιουργία γέφυρας στο σημείο ρόφησης (**Σχήμα 7α**) όπου το U συνδέει δύο ομάδες SiO γειτονικών φύλλων Tobermorite (LBr, layer bridging).



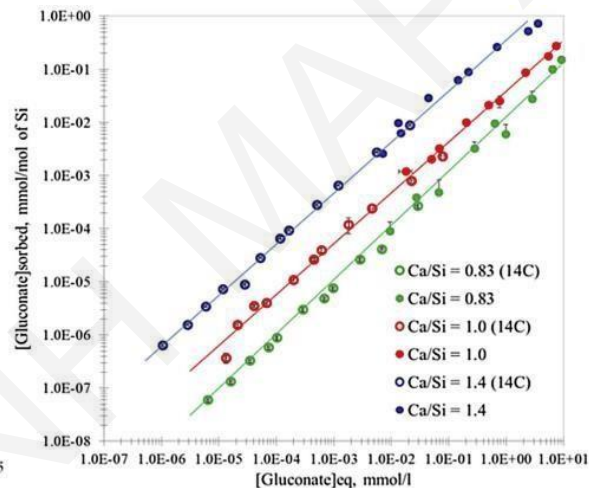
Σχήμα 7: Σχηματική αναπαράσταση διάφορων θέσεων ρόφησης του UO_2^{2+} μεταξύ των επιπέδων του C-S-H. **(α)** η προβολή κάθετα στο επίπεδο bc, εμφανίζει τις θέσεις LBr2, LBr3 και defect και **(β)** η προβολή κάθετα στο επίπεδο ac, εμφανίζοντας τις θέσεις SiOOCa , ChBr3 και ChBr3m. Τα μόρια του νερού παραλείπονται (Kremleva et al., 2020)

Το ουρανύλιο στο ενδιάμεσο επίπεδο μπορεί να σχηματίσει ακόμη μια επιπλέον επαφή με ένα O ενός επιπέδου tobermorite, LBr3. Για χαμηλές αναλογίες Ca/Si, όλες οι ομάδες σιλανόλης είναι πρωτονιωμένες, αλλά για υψηλότερες αναλογίες Ca/Si είναι απόπρωτονιωμένες. Οι φάσεις C-S-H μπορεί να έχουν σφάλματα και το πιο συνηθισμένο είναι η απουσία ενός τετράεδρου SiO_4 (Nonat, 2004). Έτσι, το ροφημένο UO_2^{2+} , που υποκαθιστά το τετράεδρο SiO_4 , μπορεί να γεφυρώσει δύο τετράεδρα SiO_4 δίπλα σε ελαττωματική αλυσίδα πυριτίου ("defect").

3.2.2. Παρουσία Οργανικών Υποκαταστατών

Η ομάδα του Androniuk (2017) μελέτησε επίσης και την επίδραση οργανικών υποκαταστατών στην προσρόφηση και την κινητικότητα των ραδιονουκλιδίων σε τσιμέντο. Η υπολογιστική/θεωρητική μελέτη περιελάβανε τη ρόφηση ουρανυλίου παρουσία γλυκονικού σε φάσεις C-S-H και HCP. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν για τη ρόφηση και την εκρόφηση του γλυκονικού σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις σε C-S-H ήταν τα εξής: η ρόφηση είναι μια γρήγορη διαδικασία και η εκρόφηση δεν είναι πλήρως αντιστρεπτή διεργασία.

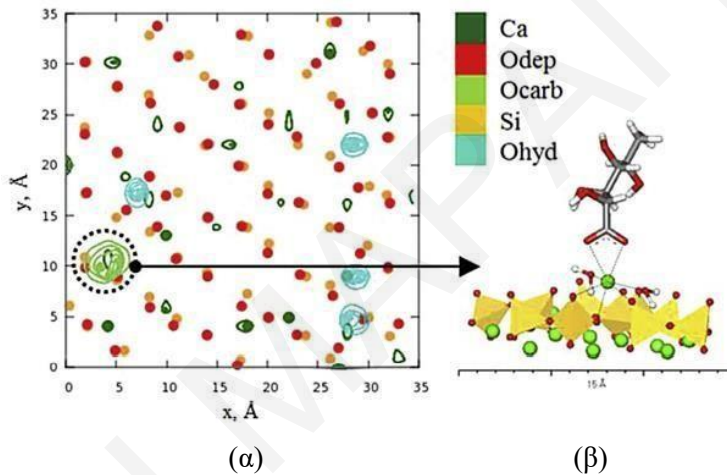
Η προσρόφηση του γλυκονικού επηρεάζεται από την αναλογία Ca/Si του C–S–H και για υψηλότερες αναλογίες Ca/Si, η ικανότητα προσρόφησης του C–S–H αυξάνεται και δείχνει παρόμοιες τάσεις με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία (Glaus et al., 2006; Nalet & Nonat, 2016). Το U(VI) μπορεί να σχηματίσει μονοδοντικά και διδοντικά σύμπλοκα με τα αποπρωτονιωμένα οξυγόνα που βρίσκονται στην επιφάνεια του τσιμεντοειδούς. Οι ίδιες θέσεις προσροφούν επίσης και το Ca^{2+} και αναμένεται να υπάρχει ανταγωνισμός σε αυτές τις θέσεις μεταξύ των κατιόντων. Η κινητική προσρόφησης του γλυκονικού στο C–S–H διερευνήθηκε σε διαφορετικές αναλογίες Ca/Si. Η γρήγορη κινητική υποδεικνύει ότι η προσρόφηση στην επιφάνεια ευνοείται έναντι της ενσωμάτωσης στη δομή. Στο **Σχήμα 8** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δύο πειραμάτων ρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με ^{14}C -επισημασμένο γλυκονικό (10^{-9} έως 10^{-5} mol/L) και με σταθερή συγκέντρωση γλυκονικού (10^{-5} έως 10^{-2} mol/L). Οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν την επίδραση της αναλογίας Ca/Si στην προσρόφηση γλυκονικού από τις φάσεις C–S–H.



Σχήμα 8: Ισόθερμη προσρόφησης γλυκονικού για φάσεις C–S–H με 3 αναλογίες Ca/Si (0.83, 1.0, 1.4), S/L = 20g/L

Η γραμμική ρόφηση (κλίση ≈ 1) και η σταδιακή αύξηση της ποσότητας γλυκονικού που προσροφάται στο C–S–H υποδεικνύει ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας και του προσροφητικού. Γενικά, με αύξηση της αναλογίας Ca/Si το καθαρό επιφανειακό φορτίο αλλάζει από αρνητικό σε θετικό (Viallis-Terrisse et al., 2001). Σε αλκαλικά διαλύματα το γλυκονικό υπάρχει με τη μορφή αρνητικά φορτισμένου ιόντος ($\text{pK}_a = 3.86$), οπότε η προσρόφηση του μορίου καθορίζεται κυρίως από ηλεκτροστατικές δυνάμεις.

Στο **Σχήμα 9α** φαίνεται η προσομοίωση της μοριακής δομής των επιπέδων προσρόφησης στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Όταν η συγκέντρωση του γλυκονικού είναι σχετικά χαμηλή στο διάλυμα, τα μόρια θα προσροφηθούν στην επιφάνεια του τσιμεντοειδούς υλικού (αποπρωτονιωμένη καρβοξυλομάδα). Η ανάλυση της διεπιφάνειας C–S–H/γλυκονικό έδειξε ότι το γλυκονικό μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με τα ιόντα Ca^{2+} που βρίσκονται στην επιφάνεια (cation bridging complexation). Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση με το γλυκονικό μπορεί επίσης να κατηγοριοποιηθεί ως συμπλοκοποίηση εσωτερικής σφαίρας όταν η καρβοξυλική ομάδα του γλυκονικού συνδέεται απευθείας στο προσροφημένο κατιόν (cation bridge, **Σχήμα 9β**) και εξωτερικής σφαίρας όταν υπάρχουν μόρια διαλύτη (H_2O ή OH^-) μεταξύ της καρβοξυλικής ομάδας και της επιφάνειας.

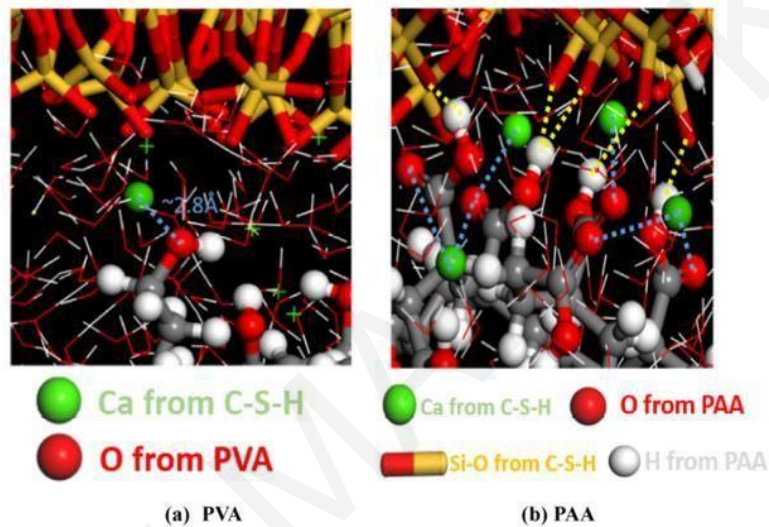


Σχήμα 9: (α) Επιφανειακή κατανομή ιόντων και (β) συμπλοκοποίηση οργανικού μορίου μέσω γέφυρας ιόντων στην επιφάνεια C-S-H. κίτρινο - Si, κόκκινο - O, λευκό - H, μπλε - U (Androniuk et al. 2017)

Ο Zhou et al. (2017), έδειξαν με υπολογισμούς προσομοίωσης (molecular dynamics simulation) ότι η χημική συγγένεια μεταξύ C–S–H και πολυμερών - poly(acrylic acid) (PAA), poly(vinyl alcohol) (PVA) και poly(ethylene glycol) (PEG) - επηρεάζεται από την πολικότητα των λειτουργικών ομάδων και την τάση διάχυσης και συσσωμάτωσης αυτών των πολυμερών. Στα τρία πολυμερή, συγκρίθηκαν οι διαφορές στην συγγένεια και τους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια C–S–H καθώς και η τάση συσσωμάτωσης στα διαλύματα των πόρων και η διάχυση τους. Το PAA είχε την υψηλότερη συγγένεια με την επιφάνεια C–S–H λόγω:

1. Αλληλεπίδρασης των ιόντων ασβεστίου που βρίσκονται στην επιφάνεια με τα άτομα οξυγόνου των καρβοξυλικών ομάδων
2. Σχηματισμού των δεσμών H μέσω υψηλής δραστηριότητας των ατόμων οξυγόνου (non bridging) από το πυριτικό τετράεδρο του C-S-H με τα άτομα υδρογόνου από τις καρβοξυλομάδες των πολυμερών

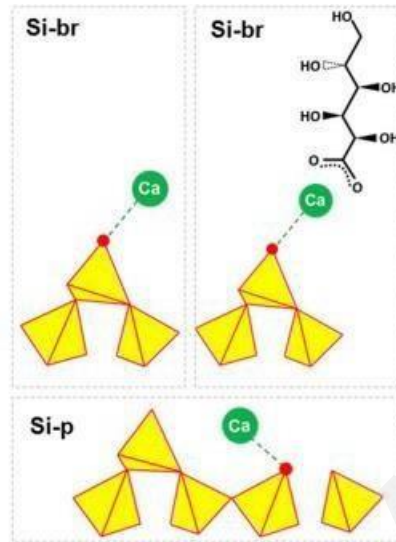
Όσον αφορά τα άλλα δύο πολυμερή την μικρότερη συγγένεια την είχε η PEG λόγω της αδρανούς ομάδας C-O-C και δεν βρέθηκε κάποια αλληλεπίδραση με το C-S-H (Σχήμα 10)



Σχήμα 10: Αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια (interfacial area) των πολυμερών (Zhou et al. 2017)

Οι Androniuk και Kalinichev (2020) μελέτησαν τους μοριακούς μηχανισμούς που ελέγχουν τη συμπεριφορά στο τριμερές σύστημα (C-S-H/ραδιονουκλίδιο/οργανικός υποκαταστάτης). Μολονότι ο σχηματισμός των συμπλοκών του ανθρακικού ουρανικού ασβεστίου είναι γνωστός για τα ανθρακικά συστήματα (Smith et al., 2015; Richter et al., 2016; Saleh et al., 2018), στην απουσία CO₂, μπορεί να προταθεί ο σχηματισμός υδροξο-συμπλοκών όπου τα κατιόντα συνδέονται με μια «γέφυρα» υδροξυλίου. Επιπλέον, το Na⁺ φαίνεται να είναι ένα δυνητικά ανταγωνιστικό κατιόν που εισάγεται στο σύστημα ως αντισταθμιστικό για το γλυκονικό και είναι ένα από τα σημαντικότερα κατιόντα που υπάρχουν στο νερό των πόρων του τσιμέντου. Το κατιόν ουρανυλίου όπως και το κατιόν του ασβεστίου μπορεί να συμπλοκοποιηθεί κυρίως με αποπρωτονιωμένες καρβοξυλικές ομάδες του οργανικού ιόντος (Σχήμα 11), αλλά σε εξαιρετικά αλκαλικά διαλύματα (pH > 13.9), οι υδροξυλομάδες

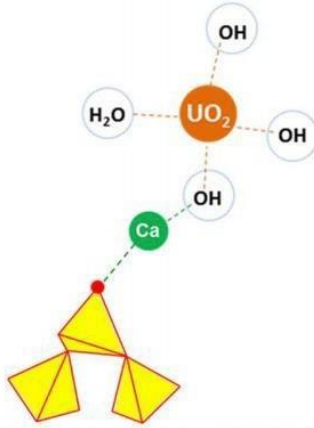
του γλυκονικού μπορούν να αποπρωτονιωθούν και να συμμετάσχουν επίσης, στην συμπλοκοποίηση του U(VI).



Σχήμα 11: Αλληλεπιδράσεις στην διεπιφάνεια (interfacial area) των πολυμερών (Androniuk & Kalinichev, 2020)

Αυτό σημαίνει ότι η συμπλοκοποίηση του Ca^{2+} με την επιφάνεια του C-S-H είναι ισχυρή και απαιτείται σχετικά υψηλή ενέργεια για να αντικατασταθεί το προσροφημένο κατιόν από άλλο ιόν ή μόριο. Όμως, στο σύμπλοκο εξωτερικής σφαίρας η δέσμευση του Ca^{2+} στην επιφάνεια C-S-H, είναι πολύ ασθενέστερη και ενδεχομένως να μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη πιθανότητα αντικατάστασης του με ένα ανταγωνιστικό κατιόν (π.χ. UO_2^{2+}). Οι δύο βασικοί μηχανισμοί ελέγχου της προσρόφησης του U(VI) στην επιφάνεια C-S-H φαίνεται να είναι η δέσμευση σε μη κατελιημμένες αποπρωτονιωμένες σιλανόλες και ο σχηματισμός τριμερούς επιφανειακού συμπλόκου με τα κατιόντα Ca^{2+} . Η μελέτη των πιθανών μοριακών αλληλεπιδράσεων στο τριμερές σύστημα C-S-H/U(VI)/γλυκονικό (**Σχήμα 12**) έδειξε ότι ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ των υδροξυλίων του ουρανυλίου και των κατιόντων Ca^{2+} στα ενδιάμεσα υδατικά στρώματα του C-S-H παίζει σημαντικό ρόλο στη συνολική διαδικασία ρόφησης. Η επίδραση των γλυκονικών ιόντων στη δέσμευση U(VI) από τις επιφάνειες C-S-H έχει βρεθεί να είναι έμμεση και ότι το γλυκονικό σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με Ca^{2+} , μειώνοντας την ισχύ της προσρόφησης του στις επιφανειακές θέσεις προσρόφησης. Ως αποτέλεσμα, θα ήταν ευκολότερο για τα σύμπλοκα Ca-ουρανυλίου να αντικαταστήσουν το Ca^{2+} , αυξάνοντας έτσι δυνητικά την ρόφηση του U(VI) από τις φάσεις C-S-H. Τέλος, το

Na^+ φάνηκε να είναι σημαντικός ανταγωνιστής για ορισμένες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια και μπορεί ενδεχομένως να επηρεάσει τις ισορροπίες στα ενδιάμεσα στρώματα.



Σχήμα 12: Τριμερές επιφανειακό σύμπλοκο (Androniuk & Kalinichev 2020)

3.3. Πρωτοτυπία και Στόχος της Μεταπτυχιακής Διατριβής

Από την ανασκόπηση των σχετικών μελετών που έχουν δημοσιευθεί μέχρι σήμερα η πρωτοτυπία της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής, εστιάζεται στα ακόλουθα σημεία:

- ✓ Στη μελέτη της επίδρασης του EDTA στη σταθερότητα του C–S–H και στη ροφητική ικανότητα του C–S–H για το EDTA
- ✓ Στον προσδιορισμό ισόθερμων προσρόφησης για το σύστημα C–S–H/EDTA και της μέγιστης χωρητικότητας q_{max} .
- ✓ Στη μελέτη της επίδρασης του EDTA στην ρόφηση/δέσμευση ουρανίου (U(VI)) από C–S–H.
- ✓ Στη διεξαγωγή των πειραμάτων κάτω από διαφορετικές ατμόσφαιρες (κανονική, N_2 και 1% CO_2) και προσδιορισμό των αντίστοιχων σταθερών διασποράς, K_d .
- ✓ Στη μελέτη του ρόλου της παρουσίας του CO_2 στη ρόφηση/δέσμευση ουρανίου (U(VI)) από C–S–H παρουσία EDTA.

Η συστηματική μελέτη της συμπεριφοράς του συστήματος θα βοηθήσει ώστε να γίνει πιο κατανοητός ο ρόλος του EDTA στη διαδικασία ρόφησης του U(VI). Στην παρούσα έρευνα

χρησιμοποιήθηκε σαν οργανικός υποκαταστάτης το EDTA, επειδή είναι μια ισχυρή συμπλοκοποιητική ένωση για το U(VI) απαντάται σε σχετικά ψηλές συγκεντρώσεις στα ραδιενεργά απόβλητα και μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη χημική συμπεριφορά και διασπορά του ουρανίου στο περιβάλλον.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στα χημικά αντιδραστήρια, στα όργανα και στις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας Μεταπτυχιακής Διατριβής. Σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκαν αντιδραστήρια αναλυτικής ποιότητας και απιονισμένο νερό (Milli Q) και το διάλυμα του ιχνηθέτη ^{232}U αγοράστηκε από το NPL (UK). Σε αυτή τη μελέτη επιλέχθηκε η φάση C–S–H ως στερεή φάση για τη μελέτη της ρόφησης του U(VI) παρουσία EDTA. Οι μελέτες ρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε υδατικό διάλυμα που περιείχε EDTA σε διάφορες συγκεντρώσεις (0.0M, 0.0001M, 0.001M, 0.01M, και 0.1 M) τα οποία προετοιμάστηκαν από την διαλυτοποίηση του disodium EDTA dihydrate ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) σε απιονισμένο νερό, σε ατμόσφαιρα N_2 (απουσία CO_2) και παρουσία CO_2 (ατμόσφαιρα περιβάλλοντος και 1% CO_2). Τέλος, με ανάλυση XRD και TGA και φασματοσκοπία FTIR μελετήθηκαν η αλληλεπίδραση του EDTA με το C–S–H και η επίδραση του οργανικού υποκαταστάτη αναφορικά με τη σταθερότητα της τσιμεντοειδούς μήτρας. Επίσης, περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές διαδικασίες που διεξήχθησαν για τον προσδιορισμό / μέτρηση α-ραδιενέργειας του ουρανίου στο σύστημα C–S–H/EDTA/U(VI). Ο συντελεστής κατανομής, K_d (L/kg), ορίζεται εδώ ως ο λόγος της ποσότητας του ραδιονουκλιδίου που ροφάται ανά μάζα ξηρού C–S–H (C_{ads}) προς την ποσότητα του ραδιονουκλιδίου που παραμένει στο διάλυμα (C_{aq}).

$$K_d = C_{\text{ads}} / C_{\text{aq}} \text{ (L / kg)} \quad (1)$$

4.1. Χημικά Αντιδραστήρια και Εργαστηριακά Σκεύη/Όργανα

ΧΗΜΙΚΑ / ΥΛΙΚΑ

- Πρότυπα ρυθμιστικά διαλύματα pH 2, 4, 7 και 10 (εταιρεία: Scharlau)
- Πρότυπο διάλυμα ουρανίου, ιχνηθέτης ^{232}U (standard solution ^{232}U , AEA Technology Nuclear Science)
- Υδροξείδιο του νατρίου, NaOH (MB: 40.0g/mol , εταιρεία: Sigma Aldrich)
- Νιτρικό οξύ, HNO_3 65-70% (MB: 63.01g/mol , d: 1.39 g cm^{-3} , εταιρεία: Scharlau)
- Θεικό αμμώνιο, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.99% (MB: 132.14 g/mol, εταιρεία: Merck)

- 8M Αμμωνία, NH_3 , 25-30% (MB: 17.03g/mol, εταιρεία: Merck)
- Πρότυπο διάλυμα Ca, 1000ppm
- Απιονισμένο νερό, H_2O
- Ακετόνη, CH_3COCH_3 (MB: 58.07g/mol, d: 0.79g cm^{-3} , εταιρεία: Merck)
- Διάλυμα αιθυλοδιαμινοτετραοξικού οξέος (EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 0.01M, 0.001M, 0.0001M)
- Ουράνιο (VI) (από το διάλυμα $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck)

ΟΡΓΑΝΑ / ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΑ ΣΚΕΥΗ

- Ζυγός ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων (εταιρεία: KERN)
- Πεχάμετρο με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο υάλου (εταιρεία: HANNA pH 211 Microprocessor pH Meter)
- Θερμαντική πλάκα με σύστημα ανάδευσης (εταιρεία: Fisher Scientific)
- Ποτήρια ζέσεως
- Μαγνητάκια (Teflon)
- Σπάτουλες
- Ποτήρια ζέσεως
- Ογκομετρικός σωλήνας (25, 50 και 100mL)
- Ογκομετρικές φιάλες των (25, 50 και 1000mL)
- Μικροπιπέτες (1000 μL , 500 μL , 100 μL)
- Δοχεία Πολυαιθυλενίου (PE) (50mL και 100mL)
- Φίλτρα μεμβράνης με πόρους
- Πλαστικές σύριγγες
- Δοχεία ηλεκτροεναπόθεσης
- Ανοξείδωτο μεταλλικό πλακίδιο
- Ανοξείδωτο μεταλλικό πλακίδιο με πρότυπη πηγή βαθμονόμησης των ισοτόπων ^{238}U , ^{234}U , ^{239}Pu και ^{241}Am (Mixed Alpha Source, activity: 0.00018 μCi , εταιρεία: Eckert & Ziegler Analytics)
- Σύστημα ηλεκτροεναπόθεσης και ηλεκτρόδια ηλεκτροεναπόθεσης

- α-φασματογράφος με ημιαγωγικό ανιχνευτή επιφανειακού φράγματος Si (μοντέλο: Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer Canberra)
- Φλογοφωτόμετρο (Model PFP7/C)
- XRD (περίθλασόμετρο Shimadzu XRD-6000 Series με πηγή ακτινοβολίας CuK ($\lambda=1.5406\text{\AA}$))
- FTIR ((FTIR-ATP 8900, IR Prestige-21 Shimadzu)
- TGA (Θερμοσταθμικός αναλυτής Shimadzu TGA 50)

4.2. Παρασκευή δειγμάτων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου (C–S–H)

Στην παρούσα μελέτη το C–S–H παρασκευάστηκε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία Maddalena et al. (2019) με σκοπό την επίτευξη της αναλογίας Ca/Si = 1.27. Η παρασκευή έγινε αναμιγνύοντας 12.02g Ludox (colloidal Silica) (50%, Aldrich) με 8.52g CaO (Aldrich) σε 35ml απιονισμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε κάτω από την ροή αζώτου και αποθηκεύτηκε για 1 μήνα σε ξηραντήρα κορεσμένο με νερό. Τέλος, το τσιμεντοειδές (C–S–H) κονιοποιήθηκε και τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως μαζί με ξηρή ακετόνη και αποθηκεύτηκε στον ξηραντήρα όλη νύχτα για να απομακρυνθεί η περίσσεια νερού και στην συνέχεια, η ακετόνη αποχύθηκε και το C–S–H τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 70°C κάτω από κενό για 24 ώρες. Το τσιμεντοειδές υλικό χαρακτηρίστηκε μέσω της φασματοσκοπίας FTIR (FTIR, FTIR-ATP 8900, IR Prestige-2, Shimadzu) και της περίθλασης X-Ray (Shimadzu XRD-6000 Series).

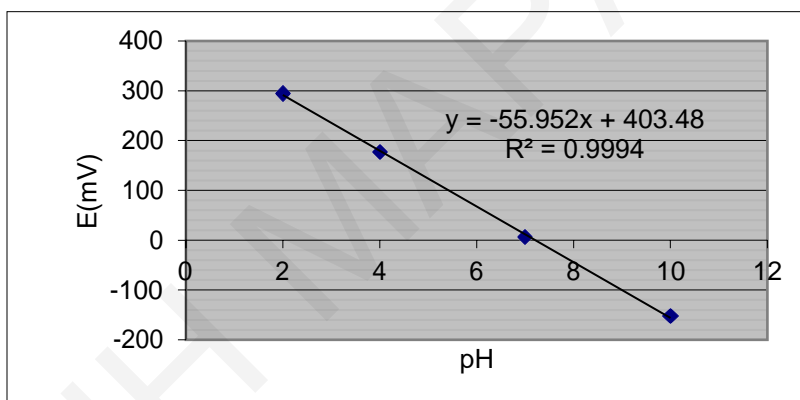
4.3. Παρασκευή δειγμάτων ένυδρου πυριτικού ασβεστίου συγκαταβύθιση με U(VI)(C–S–H–U(VI))

Στην παρούσα μελέτη για την σύνθεση του C–S–H με ενσωματωμένο U(VI) (C–S–H–U(VI)) παρασκευάστηκε αναμιγνύοντας 12.02g Ludox (50%, Aldrich) με 8.52g CaO (Aldrich) σε 35ml απιονισμένου νερού σε θερμοκρασία δωματίου σύμφωνα με τη βιβλιογραφική έρευνα Maddalena et al. (2019) και προσθήκη U(VI) (αναλογία U(VI)/Ca(II) = 1/10000). Η κατεργασία και ο χαρακτηρισμός του προϊόντος έγινε όπως ακριβώς περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.

4.4. Ποτενσιομετρικές Μετρήσεις – Εκλεκτικό Ηλεκτρόδιο του Υάλου

Το pH των διαλυμάτων μετρήσαν με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο του υάλου μετά από βαθμονόμηση. Η διαδικασία της βαθμονόμησης του πεχαμέτρου επαναλαμβανόταν κάθε φορά πριν από τη χρήση του για την λήψη πιο αξιόπιστων αποτελεσμάτων, αλλά και για την αναγκαία αντιστοίχιση των δυναμικών (mV) που λαμβάνονταν από το όργανο με τις τιμές pH. Στην παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή, για τη βαθμονόμηση του πεχαμέτρου χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα ρυθμιστικά HNO₃ & KOH με τιμές pH ίσες με 2, 4 & 7,10 αντίστοιχα και λήφθηκαν τα αντίστοιχα δυναμικά από την πεχαμετρική διάταξη (Πρωτογενή δεδομένα, Πίνακας Π-8.1).

Οι τιμές pH που αντιστοιχούσαν στα δυναμικά των πρότυπων αυτών διαλυμάτων, χρησιμοποιούνταν για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του πεχαμέτρου. Στο **Σχήμα 13**, φαίνεται μια χαρακτηριστική καμπύλη βαθμονόμησης του πεχαμέτρου:



Σχήμα 13: Καμπύλη βαθμονόμησης πεχαμέτρου

4.5.Ραδιομετρικός Προσδιορισμός Ουρανίου στα Διαλύματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος, N₂ και 1% CO₂

Η ηλεκτροεναπόθεση είναι η τεχνική η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στα ραδιοχημικά εργαστήρια διότι παρέχει βέλτιστα αποτελέσματα. Μέσω της εφαρμογής του ηλεκτρικού ρεύματος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (electrodeposition solution), τα ραδιονουκλίδια που βρίσκονται διαλυμένα σε αυτό, εναποθέτονται στα μεταλλικά πλακίδια (**Σχήμα 14**) (κυρίως ανοξείδωτα ατσάλινα- stainless steel) (Kiliari & Paschalidis, 2010) και στη συνέχεια αναλύονται.



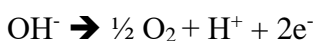
Σχήμα 14: Εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων σε μεταλλικά πλακίδια

Πιο συγκριμένα, τα ραδιονουκλίδια εναποτίθενται υπό την μορφή υδροξειδίων στην επιφάνεια των πλακιδίων.

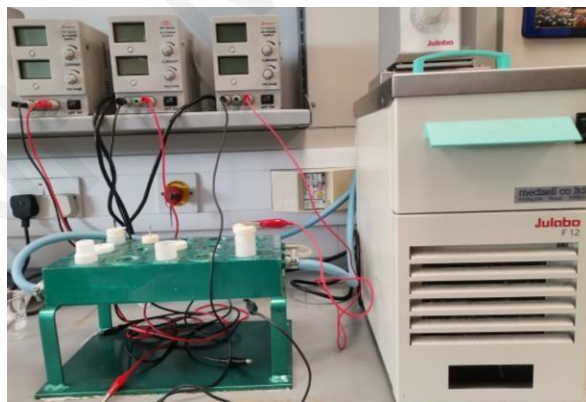
Η αντίδραση που γίνεται στην κάθοδο:



Η αντίδραση που γίνεται στην άνοδο:



Η οργανολογία της ηλεκτρόλυσης απαιτεί σε γενικές γραμμές ένα τροφοδοτικό ηλεκτρικού ρεύματος, ηλεκτρόδια, την ηλεκτρολυτική συσκευή και πλακίδια εναπόθεσης (**Σχήμα 15**).



Σχήμα 15: Διάταξη ηλεκτρόλυσης ραδιονουκλιδίων

Η ηλεκτρολυτική συσκευή αποτελείται από την κυψελίδα ηλεκτρόλυσης (electrodeposition cell), την μεταλλική άνοδο και τα πλακίδια εναπόθεσης ως καθόδους. Η απόδοση της διαδικασίας επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως το pH, ο χρόνος εναπόθεσης,

η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος (current), η θερμοκρασία, η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, το σχήμα και η σύσταση της ανόδου, το υλικό της καθόδου, ο καθαρισμός της επιφάνειας του πλακιδίου εναπόθεσης, το πάχος και η ομοιογένεια (homogeneity) της εναπόθεσης στο μεταλλικό πλακίδιο, οι παρεμποδίσεις, το είδος της ηλεκτρολυτικής συσκευής.

Η ρύθμιση του pH στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι πολύ σημαντική καθώς βρέθηκε ότι τα ραδιονουκλίδια εναποτίθενται κατά την ηλεκτρόλυση σε περιοχή τιμών pH μεταξύ 2.0 και 3.0. Συγκεκριμένα το ουράνιο εναποτίθεται στην περιοχή 1.5-2.5. Σε $\text{pH} < 2$ το ουράνιο ενδέχεται να επαναδιαλυτοποιηθεί στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ενώ σε $\text{pH} > 4$ το ουράνιο έχει την τάση δημιουργίας υδροξυλικών συμπλόκων τα οποία περιορίζουν την εναπόθεσή του. Η απόδοση της εναπόθεσης αυξάνεται κατά την αύξηση του χρόνου εναπόθεσης, ενώ η αύξηση της έντασης του ηλεκτρικού ρεύματος επηρεάζει αρνητικά την εναπόθεση διότι έχει επίπτωση στην σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.

Η σύσταση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι ένας επιπλέον παράγοντας που έχει μελετηθεί. Δεδομένου ότι το ηλεκτρολυτικό διάλυμα ουσιαστικά παίζει τον ρόλο του ρυθμιστικού διαλύματος για την εναπόθεση των ραδιονουκλιδίων περιέχοντας ανόργανο οξύ με το άλας του, πρέπει να έχει προστατευτικό ρόλο σε σχέση με τις πιθανές αλλαγές του pH κατά την διαδικασία της ηλεκτρόλυσης με ό,τι αυτές έχουν ως επακόλουθο για την εναπόθεση. Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι ελαφρώς όξινα διαλύματα με άλατα ανόργανων οξέων όπως το νιτρικό και το θειικό αμμώνιο υπό την παρουσία νιτρικού και θειικού οξέος αντίστοιχα. Επίσης η ομοιογένεια της εναπόθεσης του ουρανίου είναι πολύ σημαντική διότι συνδέεται άμεσα με το επόμενο βήμα που είναι η ανάλυση του φάσματος. Έχει βρεθεί ότι οι μικρότερες και πιο ομοιόμορφες μικρόσφαιρες του ουρανίου εναποτίθενται στις γυαλισμένες επιφάνειες των καθόδων σε αντίθεση με τραχιές αγυάλιστες επιφάνειες στις οποίες δημιουργούνται παχύτερες εναποθέσεις με ταυτόχρονη αύξηση των αυτό-απορροφήσεων. Το πάχος των εναποθέσεων είναι σημαντικό ζήτημα που επηρεάζει αρνητικά την απόδοση.

Στην παρούσα Μεταπτυχιακή μελέτη ο χρόνος της ηλεκτροεναπόθεσης ήταν 2 ώρες και χρησιμοποιήθηκε σαν υδατικό διάλυμα το άλας 0.12M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (15 mL). Η ποσότητα του κάθε δείγματος που χρησιμοποιήθηκε ήταν 500 ή 1000 μL ενώ πριν από την ηλεκτροεναπόθεση, το μίγμα του δείγματος ηλεκτρολύτη ανιχνεύθηκε με 50mBq

του ισότοπου U-232 (tracer, 50μL) για να ληφθούν υπόψη τυχόν απώλειες ουρανίου κατά τη διάρκεια της ηλεκτροεναπόθεσης. Λίγο πριν το τέλος κάθε ηλεκτροεναπόθεσης (5min) γίνεται η προσθήκη ~2mL 8M αμμωνίας ώστε να δεσμεύσει το U(IV) και να το μετατρέψει σε U(OH)₄ το οποίο αλληλεπιδρά ισχυρότερα με το μεταλλικό πλακίδιο. Οι μετρήσεις για την ενεργότητα της συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκαν τρεις φορές και λήφθηκε η μέση τιμή.

4.6. Φλογοφωτομετρικός Προσδιορισμός Ασβεστίου στα πρότυπα διαλύματα CaO, Ca(OH)₂, C-S-H και C-S-H-U(VI)

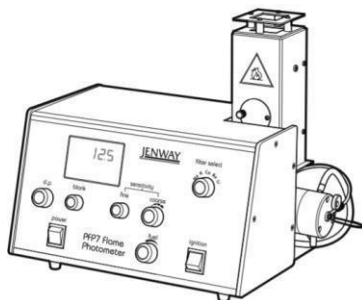
Με τη χρήση φλογοφωτόμετρου (Σχήμα 16) πραγματοποιείται ατομική απορρόφηση που ουσιαστικά είναι η απορρόφηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από διεγερμένα άτομα. Για να συμβεί ατομική απορρόφηση, πρέπει στα άτομα ενός στοιχείου να προσπέσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η ακτινοβολία εξερχόμενη από το νέφος των ατόμων έχει μικρότερη ένταση από την αρχική. Δηλαδή η ένταση της απορρόφησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων στο νέφος και ως εκ τούτου ανάλογη με τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα από το οποίο δημιουργήθηκε το ατομικό νέφος. Η απόσβεση της έντασης περιγράφεται από το νόμο των Beer-Lambert:

$$A = \log I_0/I \quad \text{Όπου:}$$

A: η ατομική απορρόφηση

I₀: η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

I: η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας



Σχήμα 16: Flame photometer, Model PFP7/C, Jenway

Ο σκοπός της φωτοφασματοσκοπίας με το μοντέλο Model PFP7/C (PFP7 flame photometer, Jenway, Staffordshire, UK), ήταν η μελέτη της διαλυτότητας των υδατικών διαλυμάτων CaO , Ca(OH)_2 , C-S-H και C-S-H-U(VI) (**Πρωτογενή δεδομένα, Πίνακας Π-8.8**) μετρώντας την συγκέντρωση του ασβεστίου. Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα από την καμπύλη βαθμονόμησης και την απορρόφηση του αγνώστου δείγματος υπολογίζεται η συγκέντρωση του αγνώστου δείγματος με τη μέθοδο ελάχιστων τετραγώνων.

4.7. Φλογοφωτομετρικός Προσδιορισμός Ασβεστίου στα διαλύματα των δειγμάτων C-S-H και C-S-H-U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και N_2

Σε αυτή την περίπτωση γίνεται η μελέτη της αλληλεπίδρασης του EDTA με το C-S-H μετρώντας τις συγκεντρώσεις των ιόντων του ασβεστίου που περιέχεται στα υδατικά διαλύματα. Παρασκευάστηκαν διάφορα πρότυπα διαλύματα Ca με τελικές συγκεντρώσεις 0, 20, 40, 60, 100 ppm από πρότυπο διάλυμα Ca με συγκέντρωση 1000ppm και διαλύματα EDTA (0.0001, 0.001, 0.01M) όπου με βάση τις καμπύλες βαθμονόμησης προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις του ασβεστίου σε κάθε δείγμα αντίστοιχα. Το ασβέστιο που προσδιορίστηκε από φλογοφωτόμετρο συμπλοκοποιήθηκε ποσοτικά με την ανάλογη ποσότητα EDTA που υπήρχε στο διάλυμα σε κάθε περίπτωση ξεχωριστά. (**Πρωτογενή δεδομένα, Πίνακα Π8.5 – Π8.7**).

4.8. Μετρήσεις XRD στα πρότυπα δείγματα C-S-H, C-S-H-U(VI), SiO_2 και CaO

Η Φασματοσκοπία Περίθλασης Ακτινών-X χρησιμοποιήθηκε για την ταυτοποίηση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων των δειγμάτων. Για την καταγραφή των φασμάτων XRD χρησιμοποιήθηκε το περιθλασόμετρο Shimadzu Series XRD-6000, Europa GmbH, Duisburg, Germany με πηγή ακτινοβολίας CuK ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) με τάση ακτινοβολίας 40kV και ένταση ρεύματος 30mA. Η μελέτη της δομής των στερεών έγινε στην περιοχή $10-80^\circ 2\theta$ και

με ταχύτητα σάρωσης $2^\circ/\text{min}$. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: τα δείγματα πριν τοποθετηθούν σε ειδικό δισκίο κατασκευασμένο από αλουμίνιο, κονιοποιήθηκαν σε μέγεθος κόκκων μικρότερο από 200mesh. Στο τέλος, πραγματοποιήθηκε η ανάλυσή των πρότυπων δειγμάτων με τη χρήση του περιθλασίμετρου ακτινών-X.

4.9.Μετρήσεις XRD στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO₂

Για τις μετρήσεις XRD στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA, ακολουθήθηκε η ίδια πειραματική πορεία χρησιμοποιώντας το ίδιο όργανο όπως στο υποκεφάλαιο 4.7. Για την ταυτοποίηση των δειγμάτων συγκρίθηκαν τα πρότυπα δείγματα και η βάση δεδομένων από την βιβλιογραφία.

4.10. Μετρήσεις TGA στα δείγματα C-S-H και C-S-H-U(VI) με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO₂

Η θερμοσταθμική ανάλυση είναι μια μέθοδος μέτρησης η οποία προσδιορίζει την μεταβολή του βάρους του δείγματος σε σχέση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Ο σκοπός αυτής της τεχνικής είναι να διαπιστωθεί σε ποια θερμοκρασία παραμένει σταθερή η ένωση και καθώς επίσης μπορεί να ταυτοποιήσει και να υπολογίσει το μοριακό τύπο της ένωσης. Σε αυτή την ανάλυση υπάρχουν τρεις καθοριστικοί παράγοντες ώστε να επιτευχθεί με ακρίβεια η μέτρηση, οι οποίοι είναι οι εξής: το βάρος του δείγματος, η θερμοκρασία και ο ρυθμός μεταβολής της θερμοκρασίας. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό:

- Χαρακτηριστικών των υλικών (π.χ. πολυμερή: σταθερότητα/ αποσύνθεση)
- Ποσοστού υγρασίας και διαλυτών εντός των δειγμάτων
- Καθαρότητα του δείγματος από ανόργανες προσμίξεις
- Εκτίμηση του μηχανισμού διάβρωσης στην οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών

Η διάταξη του TGA συμπεριλαμβάνει μία ζυγαριά υψηλής ακρίβειας με μία πλατφόρμα πάνω στην οποία τοποθετείται το δείγμα (Σχήμα 17). Το δείγμα μπαίνει σε έναν ηλεκτρικό φούρνο στον οποίο υπάρχει και ένα θερμοστοιχείο για την ακριβή μέτρηση της

θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία αυξάνεται σταδιακά και το βάρος του υλικού καταγράφεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. (Skoog et al., 1998)



Σχήμα 17: Θερμοσταθμικός αναλυτής Shimadzu TGA 50, Europa GmbH, Duisburg, Germany

Για την ανάλυση TGA χρησιμοποιήθηκε platinum pan το οποίο προ ζυγίζοταν και στη συνέχεια γινόταν η προσθήκη περίπου 10 mg από το κάθε δείγμα σε κάθε θερμοσταθμική ανάλυση. Το πείραμα διεξαγόταν σε θερμοκρασίες που κυμαίνονταν από 25 – 900°C και η απώλεια μάζας του δείγματος σε συγκεκριμένη θερμοκρασία υποδεικνύει την οργανική σύνθεση του δείγματος και το ποσοστό του νερού που υπάρχει. Αυτό βοηθά στο χαρακτηρισμό και στην ταυτοποίηση της στερεής ουσίας.

4.11. Μετρήσεις FTIR στα δείγματα C–S–H και C–S–H–U(VI) καθώς και μετά από την επαφή τους με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO₂

Για την ταυτοποίηση χαρακτηριστικών ομάδων οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια των υπό μελέτη στερεών δειγμάτων εφαρμόστηκε η φασματοσκοπία υπέρυθρου. Για τη λήψη των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο υπέρυθρης ακτινοβολίας (FTIR-ATR 8900, IR Prestige-21 Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany). Τα φάσματα FTIR συλλέχθηκαν με ρυθμό 1 σάρωση/sec και διακριτική ικανότητα 1cm⁻¹, στην περιοχή συχνοτήτων (4000-400)cm⁻¹. Η ευκρίνεια του φάσματος FTIR εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό

από την σύσταση της ουσίας που εξετάζουμε (απουσία υγρασίας, καθαριότητα κλπ.) και από τον τρόπο παρασκευής του δείγματος. Εφόσον, λοιπόν, οι υπό μελέτη ουσίες είναι στερεές, ακολουθήθηκε η μέθοδος της παρασκευής δισκίου KBr, το οποίο είναι διαπερατό στην υπέρυθη ακτινοβολία. Τα δισκία παρασκευάστηκαν με ανάμειξη περίπου $m = 100\text{mg}$ ξηρής σκόνη KBr με $m = 1\text{-}2\text{mg}$ δείγματος και στην συνέχεια ανακατεύτηκαν πολύ καλά με τη βοήθεια γουδιού. Το μίγμα συμπιέστηκε για 1-2 λεπτά υπό υψηλή πίεση (περίπου $p = 7\text{-}8\text{atm}$) ούτως ώστε να σχηματιστεί ένα λεπτό και διαφανές δισκίο. Επιπλέον, πριν από την κάθε μέτρηση, λαμβανόταν το υπόστρωμα (background) που χαρακτηριζόταν από απορροφήσεις του νερού, εξαιτίας της υγρασίας και του διοξειδίου του άνθρακα της ατμόσφαιρας.

4.12. Πειράματα Ρόφησης κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N_2 και 1% CO_2

Αλληλεπίδραση του EDTA με το C-S-H

Η αλληλεπίδραση και η ρόφηση του EDTA στο στερεό C-S-H καθώς και η επίδραση του EDTA στη ρόφηση του U(VI) από το C-S-H μελετήθηκε κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, διερευνήθηκε με τη μέθοδο των πειραμάτων τύπου παρτίδας. Παρασκευάστηκαν διαλύματα με 20mL υδατικό διάλυμα EDTA (0, 0.001, 0.01 και 0.1M) και 0.2g C-S-H (**Πρωτογενή δεδομένα, Πίνακα Π-8.2**). Μετά από 30 ημέρες χρόνου επαφής (contact time), διαχωρίστηκε η φάσης στερεού-υγρού, οι τσιμεντοειδείς μήτρες αναλύθηκαν με περίθλαση ακτινών X (XRD-6000 Series, Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany), Thermogravimetric ανάλυση (TGA-50, Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany) και FTIR (FTIR-ATR 8900, IR Prestige-21 Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany).

Η επίδραση του EDTA στη ρόφηση του U(VI) από το C-S-H

Οι μελέτες ρόφησης μελετήθηκαν με πειράματα τύπου batch στα οποία χρησιμοποιήθηκε 0.2g C-S-H σε 20mL υδατικού διαλύματος EDTA (0, 0.001 και 0.01M) και $5 \times 10^{-5}\text{M}$ συγκέντρωση του U(VI) σε $\text{pH} = 11$ (**Πίνακας Π-8.2 & Π-8.10**). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν κάτω από συνθήκες ατμόσφαιρας, N_2 και 1% CO_2 με σκοπό να διερευνηθεί η επίδραση του ανθρακικού στην ικανότητα ρόφησης του U(VI) στο σύστημα που μελετήθηκε. Μετά από 30 ημέρες, τα διαλύματα, διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρα μεμβράνης (μέγεθος πόρων: 450nm) και η συγκέντρωση ουρανίου στο διάλυμα

προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία άλφα (Alpha Analyst Integrated Alpha Spectrometer, Canberra) μετά από ηλεκτροεναπόθεση δίσκους ανοξειδωτού χάλυβα όπως περιγράφεται από τους Kiliari & Pashalidis (2010). Πριν από την ηλεκτροεναπόθεση στο διάλυμα προτέθηκε ιχνηθέτης U-232 (50mBq) για να εκτιμηθεί η απόδοση της εναπόθεσης του ουρανίου. Επιπλέον, μετά το διαχωρισμό των φάσεων στερεού-υγρού, οι στερεές φάσεις χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτινών X (XRD-6000 Series, Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany), φασματοσκοπία FTIR (FTIR-ATR 8900, IR Prestige-21 Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany) και με TGA ανάλυση (TGA-50, Shimadzu, Europa GmbH, Duisburg, Germany)

4.13. Πειράματα Εκρόφησης κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N₂ και 1% CO₂ σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA

Σε αυτή την περίπτωση μελετήθηκε η επίδραση του EDTA στη εκρόφηση του U(VI) από το στερεό C-S-H-U(VI) με τη μέθοδο των πειραμάτων τύπου παρτίδας και παρασκευάστηκαν 5 διαλύματα με 0.2g C-S-H-U(VI) σε υδατικό διάλυμα 20mL EDTA (0, 0.0001, 0.001, 0.01 M) με αναλογία 1/10000 του συστήματος U(VI)/Ca(II) και με pH 11 σε κανονικές συνθήκες, N₂ και 1% CO₂ (**Πρωτογενή δεδομένα, Πίνακα Π-8.9**). Μετά από 30 ημέρες χρόνου επαφής (contact time), τα διαλύματα, διηθήθηκαν χρησιμοποιώντας φίλτρα μεμβράνης (μέγεθος πόρων: 450nm) και η συγκέντρωση ουρανίου στο διάλυμα προσδιορίστηκε με φασματοσκοπία άλφα. Πριν από την ηλεκτροεναπόθεση το διάλυμα ανιχνεύθηκε με U-232 (50mBq) για να εκτιμηθεί η απόδοση του ουρανίου. Επιπλέον, μετά το διαχωρισμό των φάσεων στερεού-υγρού, οι στερεές φάσεις έχουν χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία FTIR, XRD και TGA.

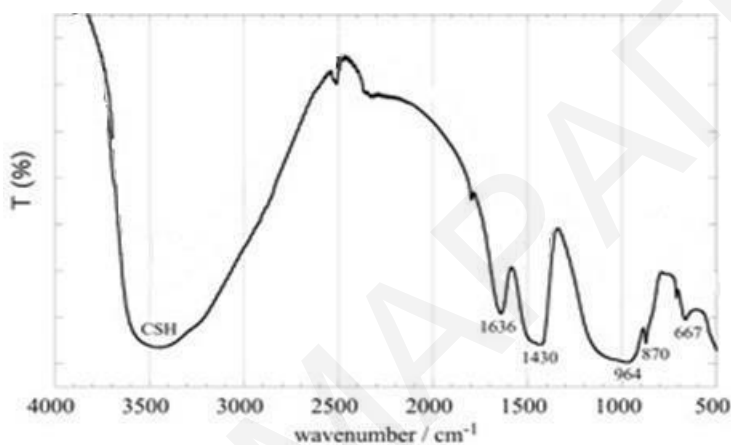
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται τα δεδομένα των πειραμάτων ρόφησης και εκρόφησης του U(VI) παρουσία του EDTA σε επαφή με C-S-H και C-S-H-U(VI) κάτω από κανονική ατμόσφαιρα και κάτω από ατμόσφαιρα N₂ και 1% CO₂.

5.1. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C-S-H

5.1.1. Χαρακτηρισμός με FTIR

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας FTIR πραγματοποιήθηκαν με σκοπό το χαρακτηρισμό των επιφανειακών χαρακτηριστικών ομάδων C-S-H.



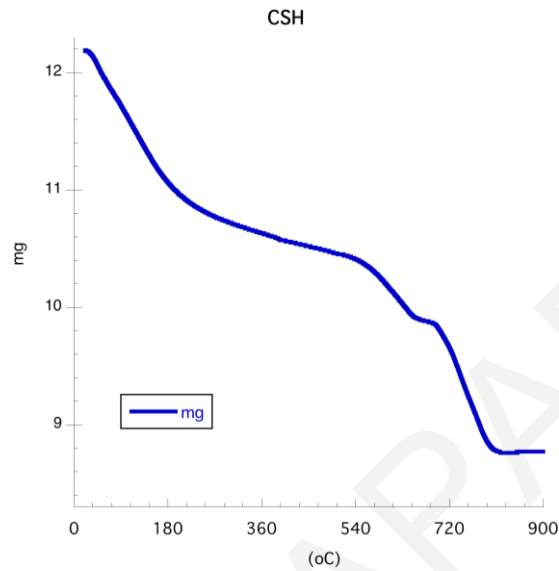
Σχήμα 18: Φάσμα FTIR του C-S-H σε συνθήκες περιβάλλοντος

Το C-S-H (Σχήμα 18) δείχνει μια ευρεία και έντονη κορυφή (O-H) στο 3450cm⁻¹. Η κορυφή στα 964 cm⁻¹ αποδίδεται στην αντισυμμετρική δόνηση stretching του Si-O-Si. Οι ζώνες απορρόφησης στα 1636 cm⁻¹ αποδίδονται στην δH₂O του νερού (coordinated). Η ζώνη απορρόφησης στα 1430 cm⁻¹ ανήκει στις δονήσεις κάμψης Ca-OH. Αυτές οι ζώνες ενσωματώνουν τη μοναδική τετραεδρική δομή πυρίτιου – οξυγόνου του C-S-H (Guan et al., 2013).

5.1.2. Χαρακτηρισμός με θερμοσταθμική ανάλυση –TGA

Οι θερμοσταθμικές καμπύλες των στερεών φάσεων C-S-H περιγράφουν την εναπομένουσα μάζα ως προς τη θερμοκρασία όπως φαίνεται στο Σχήμα 19. Οι πρώτες απώλειες μάζας ξεκινούν από τους ~20°C όπου το C-S-H έχει αρχική μάζα 12.19mg και ολοκληρώνονται στους 200°C. Οι απώλειες αυτές αποδίδονται στην εξάτμιση του νερού των πόρων και στην αφυδάτωση των φάσεων C-S-H και αντιστοιχούν σε ποσοστό 10% της αρχικής μάζας της

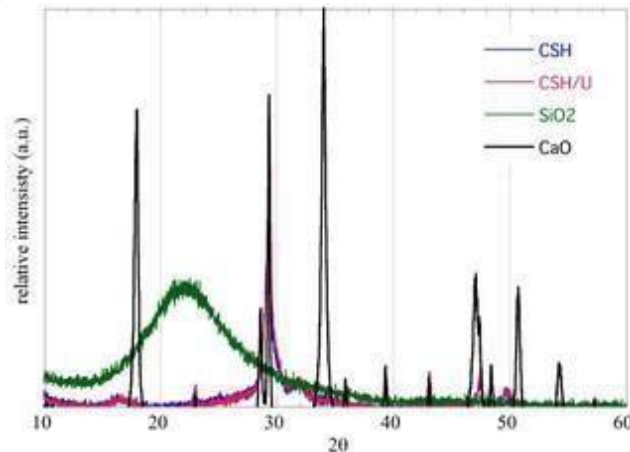
ένωσης. Οι επόμενες απώλειες από 200°C-207°C στους ~675°C και οφείλεται στο Βατερίτη (C-S-H carbonation) με απώλειες στην αρχική μάζα για τα C-S-H 18.9%. Στο τέλος οι συνολικές απώλειες ολοκληρώνονται στους 817.83°C για το C-S-H με απόδοση 28% και τελική μάζα 8.76mg (Marty et al., 2015).



Σχήμα 19: Θερμοσταθμική ανάλυση της ένωσης C-S-H

5.1.3. Χαρακτηρισμός με XRD των στερεών δειγμάτων C-S-H, C-S-H-U(VI), SiO₂ και CaO

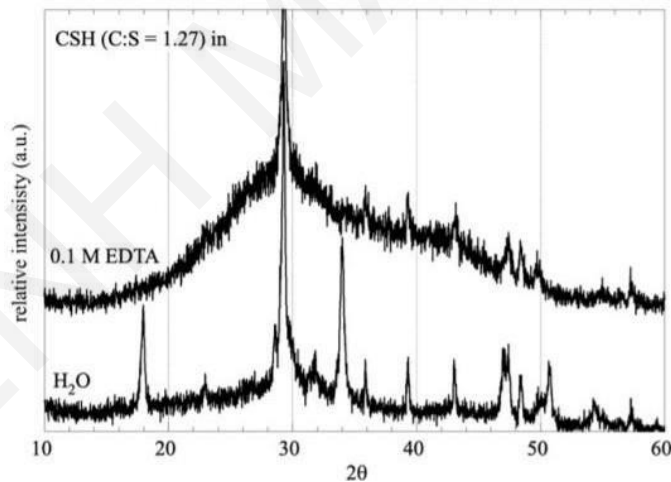
Χαρακτηρίστηκαν και συγκρίθηκαν με φασματοσκοπία XRD η δομή των παρακάτω στερεών δειγμάτων σε συνθήκες περιβάλλοντος (Σχήμα 20). Όπως παρατηρήθηκε, η κορυφή στην τιμή 2θ στις 30°, για τα στερεά δείγμα C-S-H και C-S-H-U(VI) συμπίπτει με την κορυφή του στερεού δείγματος CaO. Η τιμή αυτή αφορά το ασβεστίτη (CaCO₃).



Σχήμα 20: Σύγκριση των XRD των στερεών ενώσεων CSH, CSH/U, SiO₂, CaO

5.2. Επίδραση του EDTA στη σταθερότητα του C–S–H

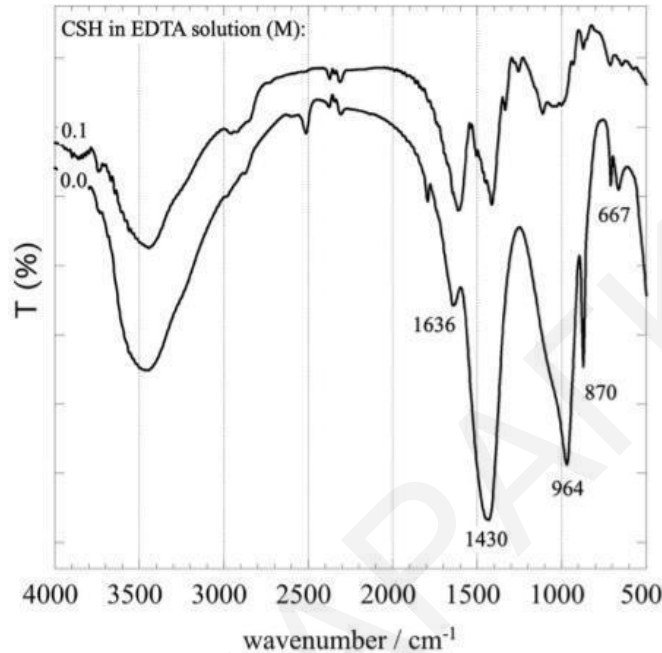
Στο **Σχήμα 21** παρουσιάζεται το περιθλασογράφημα ακτίνων X του C–S–H που ήρθε σε επαφή με το διάλυμα 0.1M EDTA και με απιονισμένο νερό. Το φάσμα του τσιμεντοειδούς που ήρθε σε επαφή με το απιονισμένο νερό είναι ένα χαρακτηριστικό περιθλασόγραμμα C–S–H, το οποίο έχει μια διατεταγμένη πολυεπίπεδη δομή παρόμοια με τον Τορμορίτης (ορυκτό ένυδρου πυριτικού ασβεστίου). Από την άλλη πλευρά, το δείγμα που ήρθε σε επαφή με το 0.1 M EDTA παρατηρείται ότι η σχετική ένταση των χαρακτηριστικών κορυφών C–S–H μειώνονται υποδηλώνοντας έτσι, την αποδόμηση της τσιμεντοειδούς φάσης. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να αποδοθεί στη συμπλοκοποίηση του χηλικού υποκαταστάτη EDTA με τα ιόντα ασβεστίου και την επακόλουθη διαλυτοποίηση της φάσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Crea et al. 2003). Ο χηλικός υποκαταστάτης ουσιαστικά συμπλοκοποιεί τα κατιόντα ασβεστίου και τα εκχylίζει από τη στερεά φάση με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη σταθερότητα C–S–H. Η υπόλοιπη στερεά φάση αποτελείται κυρίως από το άμορφο πυρίτιο όπως φαίνεται από την ευρεία κορυφή στις τιμές 2θ 30°.



Σχήμα 21: Περιθλασόγραμμα XRD της στερεάς φάσης C–S–H που ήρθε σε επαφή με το διάλυμα 0.1 M EDTA και με το απιονισμένο νερό

Το **Σχήμα 22**, συγκρίθηκαν τα φάσματα IR της στερεάς φάσης C–S–H τα οποία ήρθαν σε επαφή με το διάλυμα 0.1 M EDTA και με το απιονισμένο νερό. Η ευρεία κορυφή στα 3450cm^{-1} σχετίζεται με τη δόνηση τάσης του O–H, η ζώνη στα 1636cm^{-1} και στα δυο φάσματα αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του συντονισμένου νερού. Η ισχυρή κορυφή στα

1430cm^{-1} σχετίζεται με τον τρόπο κάμψης της δόνησης Ca-OH ενώ η κορυφή στα 964cm^{-1} θα μπορούσε να αποδοθεί στην αντισυμμετρική δόνηση τάσης του Si-O-Si και στη δόνηση τάσης του O-Si-O.



Σχήμα 22: Φάσμα FTIR της στερεής φάσης C-S-H που ήρθε σε επαφή με το διάλυμα 0.1M EDTA και με το απιονισμένο νερό

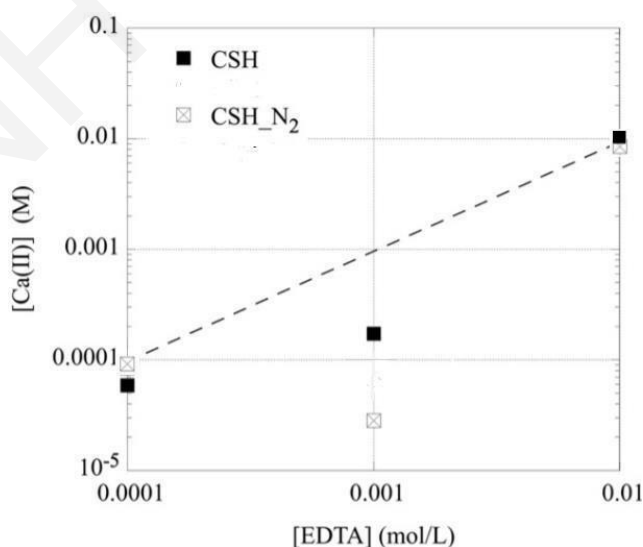
Σύμφωνα με τα φάσματα FTIR στο **Σχήμα 22**, η ισχυρή κορυφή στα 1430cm^{-1} , η οποία σχετίζεται με τον τρόπο κάμψης της δόνησης Ca-OH, σχεδόν εξαφανίζεται παρουσία 0.1M EDTA, υποδεικνύοντας την εκτεταμένη διαλυτοποίηση της φάσης $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Στη συνέχεια, τα πειράματα ρόφησης με C-S-H πραγματοποιήθηκαν σε διαλύματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις EDTA ($[\text{EDTA}] \leq 0.01 \text{ M}$). Σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις το EDTA αναμένεται να προσροφηθεί από το C-S-H μέσω της αλληλεπίδραση με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνειά του C-S-H (Nalet & Nolal 2016), τα οποία αντισταθμίζουν το αρνητικό επιφανειακό φορτίο της επιφάνειας.

Η ρόφηση/ενσωμάτωση μικρών οργανικών μορίων στη τσιμεντοειδή μήτρα C-S-H έχει μελετηθεί σε προηγούμενες μελέτες από τους Nalet & Nolal (2016) και Song et al. (2020). Στην παρούσα μελέτη ρόφηση του EDTA από το C-S-H, διερευνήθηκε μέσω του

προσδιορισμού της συγκέντρωσης του ασβεστίου στο διάλυμα ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα. Η συγκέντρωση του ασβεστίου αναμένεται να είναι ίση με τη συγκέντρωση του EDTA στο διάλυμα, λόγω της ισχυρής συγγένειας συμπλοκοποίησης του EDTA προς τα πολυσθενή μεταλλοϊόντα, όπως είναι και του Ca^{2+} ($\log_{10}K_f = 12.57$). Αυτή η ισχυρή ικανότητα συμπλοκοποίησης προϋποθέτει την ποσοτική συμπλοκοποίηση του EDTA με το Ca^{2+} και το σύμπλοκο Ca(II)-EDTA να επικρατεί στο διάλυμα.

Στο **Σχήμα 23** παρουσιάζεται η συγκέντρωση $\text{Ca(II)/Ca(II)-EDTA}$ ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης του EDTA. Η συγκέντρωση του EDTA (Ca(II)-EDTA) στο διάλυμα είναι χαμηλότερη από την αρχική συγκέντρωση και αυτό υποδηλώνει τη ρόφηση/ενσωμάτωση του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης του με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια C-S-H (Nalet & Nolat, 2016). Στη συγκέντρωση 0.001M EDTA η ρόφηση είναι πολύ έντονη κάτω από δεδομένες πειραματικές συνθήκες (0.2g CSH σε διάλυμα 20mL). Το πιο πιθανό είναι ότι η συμπλοκοποίηση του EDTA στην επιφάνεια εννοείται σε αυτές τις συνθήκες. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις EDTA, η ισορροπία αναμένεται να μετατοπιστεί προς το σχηματισμό των συμπλόκων Ca(II)-EDTA . Προκειμένου να αποδειχθεί η ρόφηση του EDTA/ Ca(II)-EDTA από τη φάση C-S-H, τα δείγματα των αντίστοιχων στερεών φάσεων έχουν χαρακτηριστεί με φασματοσκοπία FTIR, XRD και TGA.

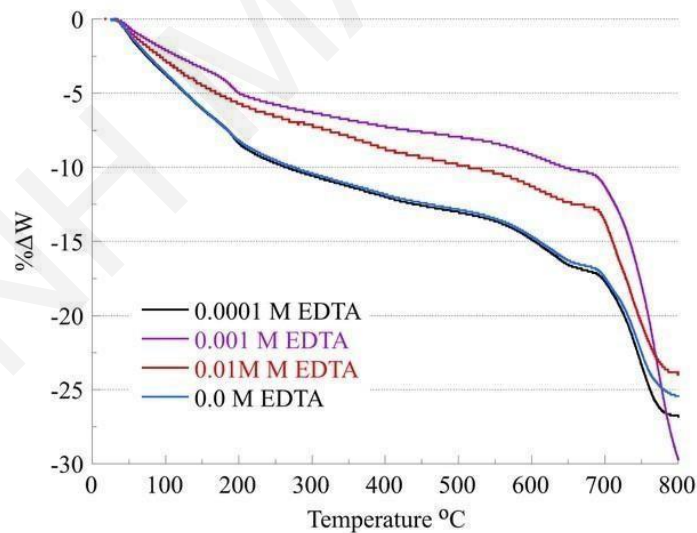


Σχήμα 23: Συγκέντρωση ασβεστίου (Ca-EDTA) στο διάλυμα ως συνάρτηση της αρχικής συγκέντρωσης EDTA

5.3. Πειράματα Ρόφησης - Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C-S-H σε Επαφή με Διαλύματα EDTA

5.3.1. Χαρακτηρισμός με TGA

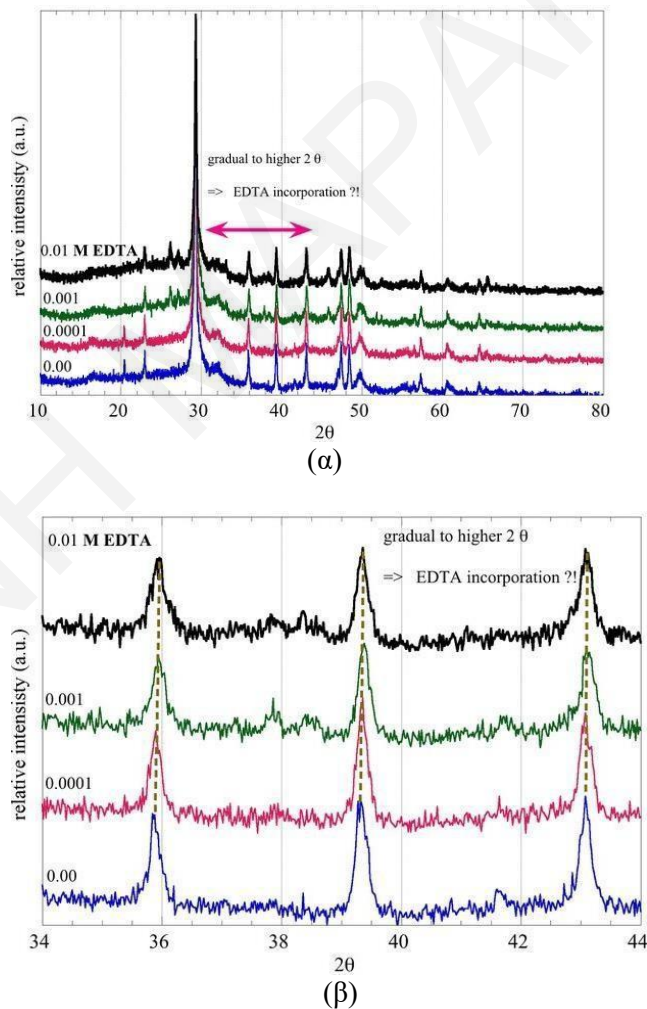
Σύμφωνα με το **Σχήμα 24** στις συνθήκες περιβάλλοντος, τα δείγματα τα οποία ήρθαν σε επαφή με 0.0M EDTA και 0.0001M EDTA παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια νερού (~13%) λόγω της εξάτμισης του ροφημένου νερού και της αφαίρεσης του υδροξυλίου (dehydroxylation) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Η χαμηλότερη απώλεια νερού παρατηρείται για τα δείγματα που ήρθαν σε επαφή με 0.001 και 0.01M EDTA, η απώλεια του νερού είναι 7% και 10% αντίστοιχα. Αυτό συμβαίνει διότι η ρόφηση/ενσωμάτωση μικρών οργανικών μορίων μειώνει την αποτελεσματικότητα της ενυδάτωσης του C-S-H (Nalet & Nolot, 2016). Από την άλλη πλευρά, το δείγμα που ήρθε σε επαφή με διάλυμα 0.0001 M EDTA δείχνει πολύ παρόμοια θερμοσταθμική συμπεριφορά με το καθαρό δείγμα C-S-H, υποδεικνύοντας την αμελητέα επίδραση του EDTA στη στερεή φάση C-S-H στην αντίστοιχη συγκέντρωση οργανικού υποκαταστάτη.



Σχήμα 24: Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεής φάσης του C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες περιβάλλοντος

5.3.2. Χαρακτηρισμός με XRD των στερεών δειγμάτων C–S–H και C–S–H–U(VI) που ήρθαν σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA

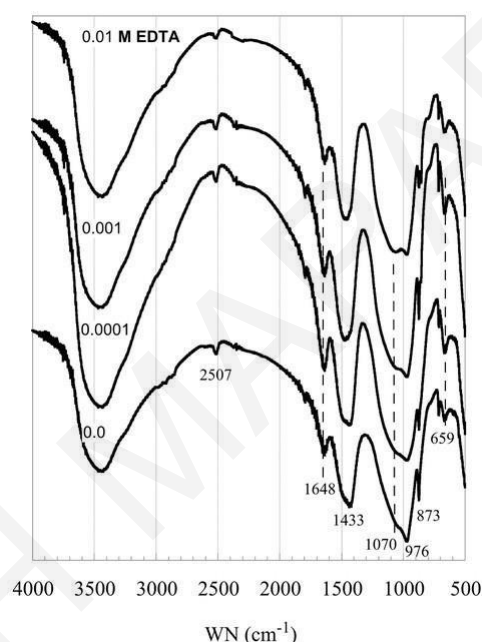
Τα περιθλασογράμματα του C–S–H που ήρθαν σε επαφή με τα υδατικά διαλύματα διαφόρων συγκεντρώσεων EDTA σε συνθήκες περιβάλλοντος, φαίνονται στο **Σχήμα 25**. Το περιθλασόγραμμα (**Σχήμα 25α**) δεν υποδεικνύει κάποια σημαντική αλλαγή του C–S–H μετά από 30 μέρες που ήρθε σε επαφή με το EDTA. Παρόλα αυτά, στο μεγεθυμένο περιθλασόγραμμα (**Σχήμα 25β**) φαίνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα, υπάρχει μια σταδιακή μικρή μετατόπιση των κορυφών στις υψηλότερες τιμές 2θ , η οποία μπορεί να αποδίδεται στην ενσωμάτωση του EDTA στις φάσεις του C–S–H (Garcia et al., 2016; Mosser-Ruck et al., 2005).



Σχήμα 25: Περιθλασογράμματα XRD της στερεάς φάσης του C–S–H, η οποία ήρθε σε επαφή με το υδατικό διάλυμα διαφόρων συγκεντρώσεων EDTA (**α**), σε μεγέθυνση (**β**) στις συνθήκες περιβάλλοντος

5.3.3. Χαρακτηρισμός με FTIR του στερεού δείγματος C-S-H που ήρθε σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA

Στο φάσμα FTIR (Σχήμα 26) της στερεής φάσης του C-S-H σε συνθήκες περιβάλλοντος, έχουν ληφθεί μετά από τον διαχωρισμό τους από τα υδατικά διαλύματα EDTA (0.0, 0.01, 0.001, 0.0001M). Σύμφωνα με το φάσμα στο Σχήμα 26, η ένταση στο εύρος 1070cm^{-1} , αναφέρεται στο EDTA και δείχνει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα αυξάνεται και η ένταση της κορυφής. Αυτό υποδεικνύει ότι το EDTA ροφάται/ενσωματώνεται μέσα στη στερεά φάση του C-S-H (Nalet & Nonat, 2016; Song et al., 2020).

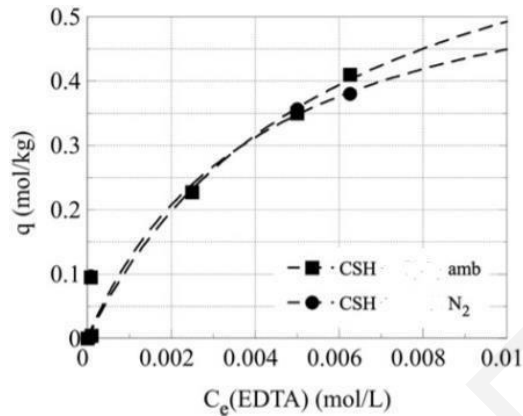


Σχήμα 26: Φάσμα FTIR της στερεής φάσης C-S-H, η οποία ήρθε σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA για 30 μέρες σε συνθήκες περιβάλλοντος

5.4. Ρόφηση U(VI) και Προσδιορισμός Κα παρουσία EDTA

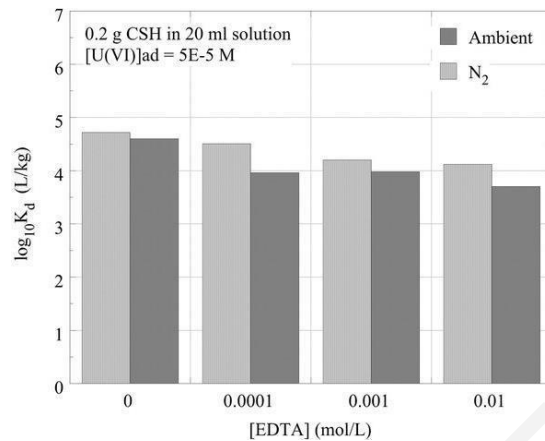
Η διάθλαση των ακτίνων X, τα FTIR φάσματα και τα θερμοσταθμικά γραφήματα TGA της στερεάς φάσης C-S-H, το οποίο έχει έρθει σε επαφή (30 μέρες) με διάφορες συγκεντρώσεις του EDTA, επιβεβαιώνουν τη προσρόφηση/ενσωμάτωση EDTA/Ca(II)-EDTA στο C-S-H. Προκειμένου να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφηση του C-S-H, έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα ρόφησης χρησιμοποιώντας τη στερεή φάση κάτω από ατμόσφαιρα N_2 και περιβάλλοντος. Τα πειραματικά δεδομένα έχουν προσαρμοστεί με την βοήθεια της ισόθερμης *Langmuir* και φαίνονται στο Σχήμα 27. Οι τιμές της ικανότητας προσρόφησης του C-S-H

για το EDTA κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και N_2 είναι $q_{\max} = 0.8$ και $q_{\max} = 0.65$ moles EDTA/kg στερεάς φάσης C-S-H, αντίστοιχα, υποδεικνύουν την τεράστια ικανότητα προσρόφησης του C-S-H στο EDTA.



Σχήμα 27: Δεδομένα προσρόφησης προσαρμοσμένα στην ισόθερμο *Langmuir* λαμβάνοντας υπόψη τηπροσρόφηση του EDTA από το στερεό C-S-H κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και N_2

Παράλληλα, έχει ερευνηθεί και η επίδραση του EDTA στη ρόφηση του U(VI) από το C-S-H διότι αρκετές μελέτες (Tits et al., 2011; Tits et al., 2015; Macé et al., 2013) έχουν δείξει ότι σε χαμηλή συγκέντρωση U(VI), η ακινητοποίηση του U(VI) από την τσιμεντοειδής μήτρα προκύπτει από την προσρόφηση στην επιφάνεια του C-S-H μέσω της μορφής $UO_2(OH)_4^{2-}$ αλλά παράλληλα και με την ενσωμάτωση του U(VI) στη φάση C-S-H. Έτσι, για την αξιολόγηση της επίδρασης του EDTA στη ρόφηση του U(VI) μέσω του C-S-H, προστέθηκαν $5 \times 10^{-5} M$ U(VI) στο C-S-H το οποίο βρισκόταν μέσα στο υδατικό διάλυμα EDTA (διαφόρων συγκεντρώσεων), σε pH 11 και μελετήθηκε σε ατμόσφαιρα περιβάλλοντος και N_2 . Μετά από 30 ημέρες (χρόνος επαφής) καθορίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές K_d (συντελεστής κατανομής ρόφησης) για το U(VI) σύμφωνα με την **Εξίσωση (1)** και παρουσιάζονται γραφικά στο **Σχήμα 28**. Όταν προστίθεται EDTA στο διάλυμα οι τιμές K_d ($\log_{10}K_d = 4.3 \pm 0.2$) μειώνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη σταθεροποίηση του U(VI) στην υδατική φάση, ουσιαστικά μέσω του σχηματισμού των συμπλόκων μεταξύ EDTA και U(VI).



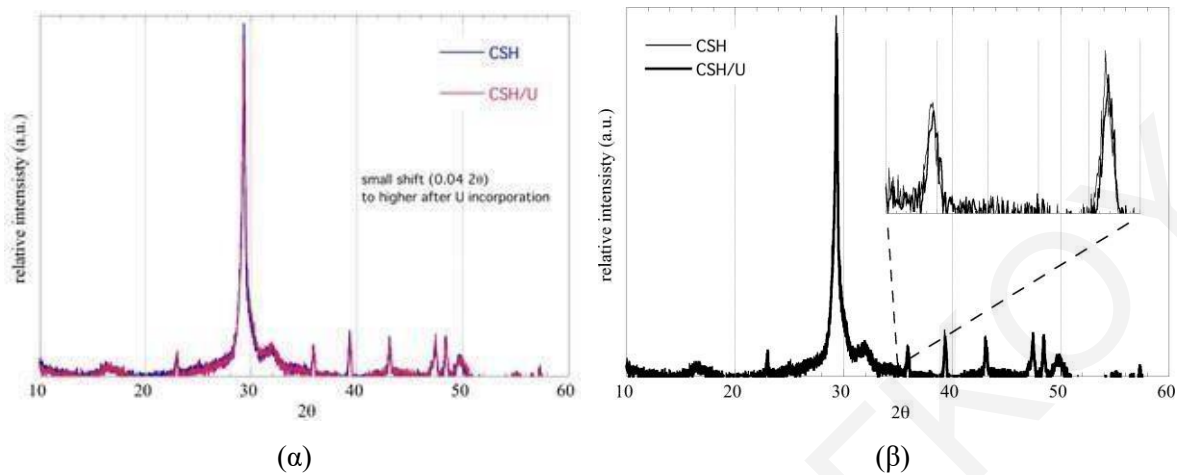
Σχήμα 28: Οι τιμές $\log_{10}K_d$ για τη ρόφηση του U(VI) από το C–S–H σε συνθήκες N₂ και σε συνθήκες περιβάλλοντος

Συγκρίνοντας τις τιμές K_d στο **Σχήμα 28** δείχνουν ότι οι τιμές K_d που αντιστοιχούν στις συνθήκες περιβάλλοντος είναι χαμηλότερες με την ελάχιστη τιμή να φτάνει $\log_{10}K_d = 3.9 \pm 0.2$ υποθέτοντας περαιτέρω στη σταθεροποίηση του U(VI) στο διάλυμα μέσω του σχηματισμού των συμπλόκων U(VI)-ανθρακικών που σχηματίζονται λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ανθρακικών ($\log_{10}[\text{CO}_3^{2-}] = 0.35$) κάτω από τις δεδομένες συνθήκες (Pashalidis et al., 1997).

5.5 Πειράματα Εκρόφησης - Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H–U(VI) παρουσία EDTA

5.5.1 Χαρακτηρισμός με XRD

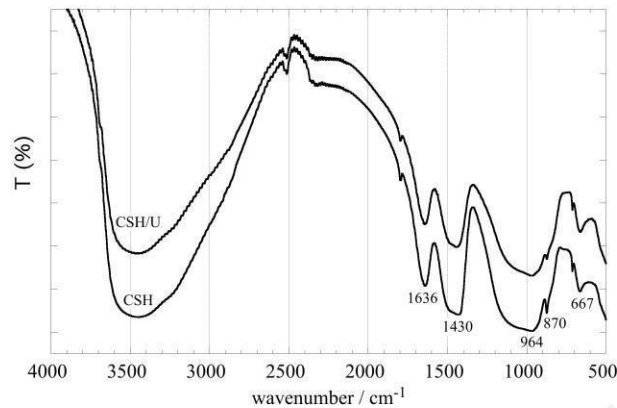
Τα περιθλασογραφήματα των δύο στερεών C–S–H και C–S–H–U(VI) κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος φαίνονται στο **Σχήμα 29** και είναι χαρακτηριστικά της περίθλαση του C–S–H με πολυεπίπεδη δομή παρόμοια με τον Τορμορίτη (Grangeon et al., 2013). Ωστόσο, μια προσεκτική παρατήρηση (**Σχήμα 29β**) της θέσης κορυφής στο εύρος 2θ μεταξύ 35 και 50 μοίρες, αποκαλύπτει μια μικρή μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες τιμές 2θ στο περίθλασογράφημα του δείγματος C–S–H–U(VI) και αυτό αποτελεί ένδειξη ότι το U(VI) έχει ενσωματωθεί στη φάση C–S–H (Matsumoto et al., 2017).



Σχήμα 29: Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος με απουσία και παρουσία εξασθενές ουρανίου (C-S-H-U(VI)) **(α)** και με μεγέθυνση στο εύρος 2θ μεταξύ 35 και 50 μοίρες **(β)**

5.5.2 Χαρακτηρισμός με FTIR

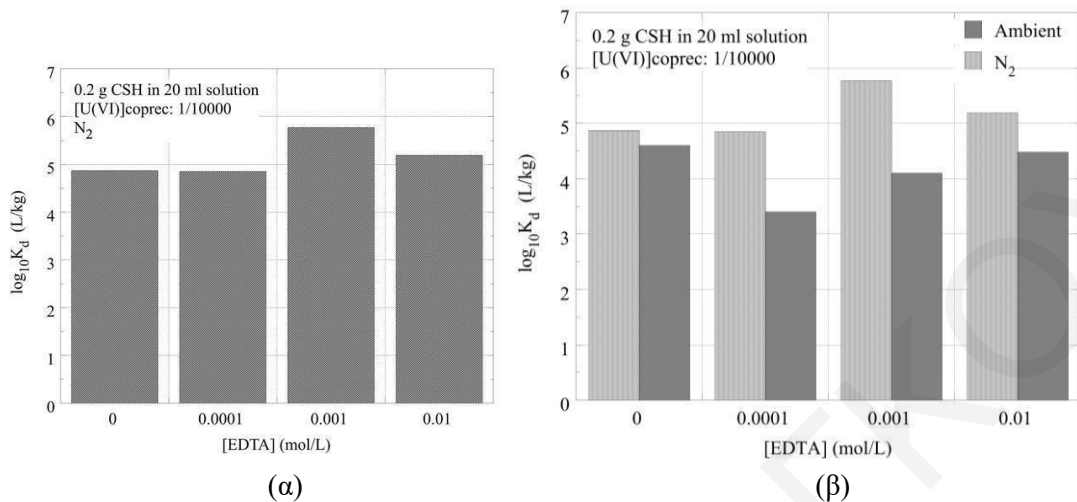
Τα φάσματα FTIR του στερεού C-S-H που καταβυθίζονται απουσία και παρουσία U(VI) φαίνονται στο **Σχήμα 30**. Στα δύο φάσματα εμφανίζεται, η ευρεία κορυφή στα 3450cm^{-1} που αποδίδεται στις δονήσεις τάσης του O-H και στα 1636cm^{-1} που αντιστοιχεί στη δόνηση κάμψης του νερού. Επιπλέον, η ισχυρή κορυφή στα 1430cm^{-1} σχετίζεται με τον τρόπο κάμψης της δόνησης Ca-OH και η κορυφή στα 964cm^{-1} συσχετίζεται με την αντισυμμετρική δόνηση της τάσης του Si-O-Si και δόνηση τάσης του O-Si-O (Grangeon et al., 2013). Τα φάσματα στο **Σχήμα 30** είναι σχεδόν πανομοιότυπα και υποδεικνύουν έτσι ότι τα δύο στερεά που σχηματίζονται υπό διαφορετικές συνθήκες είναι παρόμοια. Αυτό ήταν αναμενόμενο επειδή η ποσότητα U(VI) που προστέθηκε στο αρχικό διάλυμα ήταν σχετικά χαμηλή με αναλογία U(VI)/Ca (II) ίση με 1/10000.



Σχήμα 30: Φάσματα FTIR των στερεών C–S–H που καταβυθίζονται απουσία και παρουσία του εξασθενές ουρανίου (C–S–H/U)

5.6 Ρόφηση U(VI) και Προσδιορισμός K_d παρουσία EDTA

Η επίδραση του EDTA στην εκρόφηση του U(VI) από το C–S–H–U(VI) προσδιορίστηκε από τις τιμές K_d που αξιολογήθηκαν από τα πειραματικά δεδομένα και υποδεικνύουν ότι το U(VI) είναι περισσότερο χρόνο στη στερεή φάση λόγω της προσρόφησης/ενσωμάτωσης του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης με U(VI) στην επιφάνεια C–S–H. Από την άλλη πλευρά, υπό συνθήκες περιβάλλοντος, ο σχηματισμός σταθερών ειδών U(VI)-ανθρακικών οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις U(VI) στα διαλύματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα κάτω από ατμόσφαιρα N_2 . Το **Σχήμα 31** συνοψίζει τις τιμές συντελεστών κατανομής (K_d) ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα στις δυο διαφορετικές συνθήκες. Παραδόξως, στα συστήματα κάτω από ατμόσφαιρα N_2 οι τιμές K_d αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα και είναι γενικά υψηλότερες ($4.9 < [\log_{10}K_d] < 5.8$) από την αντίστοιχη τιμή K_d ($\log_{10}K_d = 4.9$) που προσδιορίζεται στο εναιώρημα χωρίς EDTA. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν από τα πειράματα ρόφησης, τα οποία έδειξαν το αντίθετο αποτέλεσμα, λόγω της σταθεροποίησης του U(VI) στο διάλυμα με τη μορφή των συμπλόκων U(VI)–EDTA.



Σχήμα 31: Τιμές συντελεστών κατανομής K_d ως συνάρτηση της συγκέντρωσης EDTA σε διάλυμα κάτω από ατμόσφαιρα N_2 (α). Σύγκριση τιμών K_d κάτω από συνθήκες N_2 και περιβάλλοντος (β)

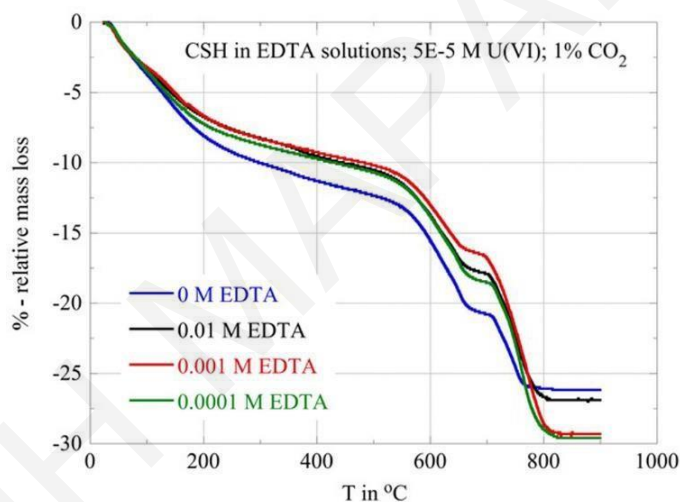
Είναι αξιοσημείωτο ότι η υψηλότερη τιμή K_d ($\log_{10}K_d = 5.8$) και η χαμηλότερη τιμή εκρόφησης U(VI) από τη φάση C–S–H παρατηρείται στην αρχική συγκέντρωση 0.001 M EDTA υπό τις υπάρχουσες πειραματικές συνθήκες (π.χ. 0.2g C–S–H–U(VI) σε διάλυμα 20 mL). Παρόμοιο αποτέλεσμα παρατηρήθηκε όταν η συγκέντρωση Ca(II) στο διάλυμα προσδιορίστηκε ως συνάρτηση της συγκέντρωσης EDTA σε παρόμοια συστήματα. Σε αυτή την περίπτωση, η καθυστέρηση της εκρόφησης των ιόντων Ca(II) από το EDTA αποδόθηκε σε ρόφηση/ενσωμάτωση του EDTA μέσω αλληλεπίδρασης με ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια C–S–H (Nalet & Nonat, 2016). Ομοίως, το EDTA θα μπορούσε να ροφηθεί/ενσωματωθεί στη φάση C–S–H μέσω αλληλεπίδρασης με τα κατιόντα U(VI) που υπάρχουν στην στερεή φάση. Αυτή η αλληλεπίδραση καθυστερεί την έκπλυση του U(VI) στη στερεή φάση με αποτέλεσμα να εμφανίζονται χαμηλότερα επίπεδα U(VI) στο διάλυμα σε σύγκριση με τα διαλύματα χωρίς EDTA. Αντίθετα, κάτω από ατμόσφαιρα περιβάλλοντος, οι τιμές K_d που λαμβάνονται ($3.4 < [\log_{10}K_d] < 4.5$) είναι γενικά χαμηλότερες από την τιμή K_d που προσδιορίζεται στο εναιώρημα χωρίς EDTA και σημαντικά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές K_d που λαμβάνονται κάτω από ατμόσφαιρα N_2 . Αυτό δείχνει ότι κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα είδη του U(VI) στο διάλυμα.

5.7 Πειράματα Ρόφησης και Εκρόφησης κάτω από συνθήκες 1% CO₂

5.7.1 Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C–S–H σε επαφή με διαλύματα EDTA

5.7.1.1 Χαρακτηρισμός με TGA

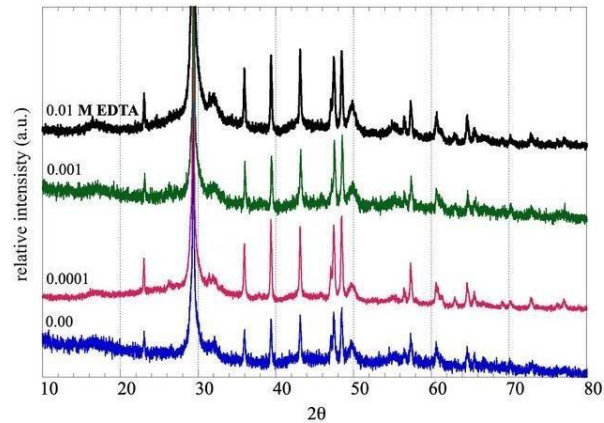
Σύμφωνα με το **Σχήμα 32** για τα πειράματα ρόφησης σε συνθήκες 1% CO₂, το δείγμα που ήρθε σε επαφή με το νερό, απουσίας EDTA, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απώλεια νερού (~12%) λόγω της εξάτμισης του ροφημένου νερού και της αφαίρεσης του υδροξυλίου του Ca(OH)₂. Για τα δείγματα που ήρθαν σε επαφή με 0.0001, 0.001 και 0.01M διαλύματος EDTA, η απώλεια του νερού είναι ~10%. Αυτό συμβαίνει λόγω της ρόφησης/ενσωμάτωσης μικρών οργανικών μορίων που μειώνουν την αποτελεσματικότητα της ενυδάτωσης του C–S–H (Nalet & Nolot, 2016), με αποτέλεσμα τη χαμηλότερη απώλεια νερού των δειγμάτων που ήρθαν σε επαφή με 0.0001, 0.001 και 0.01M EDTA.



Σχήμα 32: Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεής φάσης του C–S–H, η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες 1% CO₂

5.7.1.2 Χαρακτηρισμός με XRD

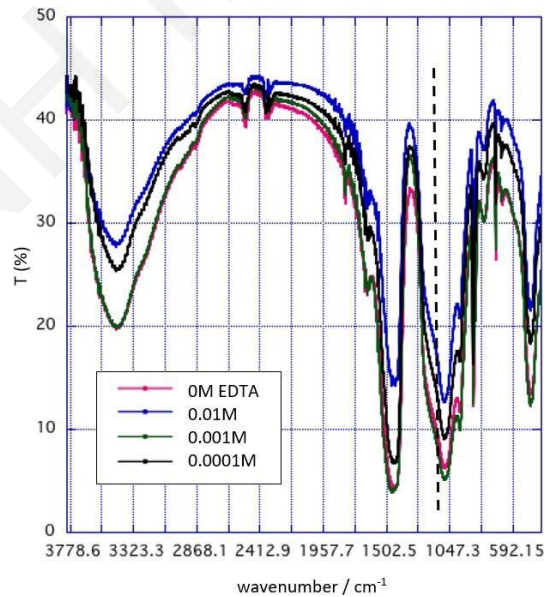
Στο **Σχήμα 33**, στις συνθήκες 1% CO₂ διακρίνεται και πάλι μια μικρή μετατόπιση με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στις υψηλότερες τιμές 2θ. Από τα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνεται και πάλι στην ενσωμάτωση του EDTA στις φάσεις C–S–H.



Σχήμα 33: Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H σε συνθήκες 1% CO₂

5.7.1.3 Χαρακτηρισμός με FTIR

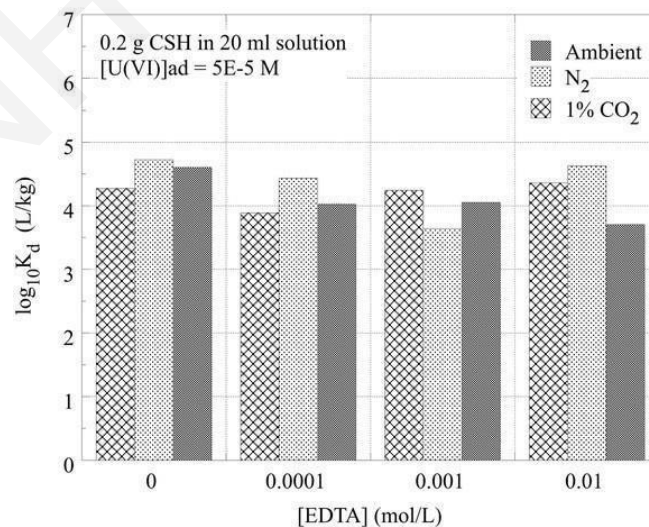
Από τα πειραματικά δεδομένα τα οποία λήφθηκαν για το χαρακτηρισμό της φάσης C-S-H σε συνθήκες 1% CO₂ (Σχήμα 34), προκύπτει ότι η κορυφή στα 1070cm⁻¹ δεν δείχνει κάποια έντονη διαφορά στην ένταση της κορυφής με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA. Από το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει ότι πιθανόν ένα πολύ μικρό ποσοστό του EDTA ενσωματώνεται στη μήτρα αλλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του οργανικού μορίου, τείνει να προκαλεί την απασβεστοποίηση της τσιμεντοειδούς μήτρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του CaCO₃. (Li et al., 2020).



Σχήμα 34: Φάσμα FTIR του C-S-H σε συνθήκες 1% CO₂, το οποίο ήρθε σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA για 30 μέρες

5.7.1.4 Ρόφηση και Προσδιορισμός Κα παρουσίας EDTA

Στη συνέχεια, μελετήθηκε περαιτέρω η επίδραση των ανθρακικών συμπλόκων για την σταθεροποίηση του U(VI) μέσα στο υδατικό διάλυμα EDTA σε διάφορες συγκεντρώσεις στη μήτρα του C–S–H. Προστέθηκαν 5×10^{-5} M U(VI) σε pH 11 κάτω από ατμόσφαιρα 1% CO₂ και μετά από 30 μέρες καθορίστηκαν οι αντίστοιχες τιμές K_d για το U(VI), σύμφωνα με την **Εξίσωση (1)** και παρουσιάζονται γραφικά στο **Σχήμα 35**. Συγκρίνοντας τις τιμές στο **Σχήμα 35**, οι τιμές K_d δείχνουν ότι γενικά οι τιμές που αντιστοιχούν στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO₂ είναι χαμηλότερες από τις συνθήκες αδρανής ατμόσφαιρας N₂. Υποθέτοντας και πάλι ότι το U(VI) σταθεροποιείται στο διάλυμα μέσω του σχηματισμού των συμπλόκων U(VI)– ανθρακικών. Συγκρίνοντας όμως τις τιμές K_d στις συνθήκες 1% CO₂ και περιβάλλοντος παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA οι τιμές K_d στις συνθήκες 1% CO₂ είναι σχετικά σταθερές ενώ όπως αναφέραμε στις κανονικές συνθήκες οι τιμές αυτές μειώνονται λόγω του ότι EDTA θα μπορούσε να ροφηθεί/ενσωματωθεί στη φάση C–S–H μέσω αλληλεπίδρασης με τα κατιόντα U(VI) που υπάρχουν στη στερεά φάση. Αυτή η αλληλεπίδραση σταθεροποιεί το U(VI) στη στερεά φάση με αποτέλεσμα χαμηλότερα επίπεδα U(VI) στο διάλυμα. Όσον αφορά τις συνθήκες 1% CO₂, πιθανότατα αυτό που συμβαίνει είναι ενσωμάτωση του U(VI) στη στερεά φάση CaCO₃ λόγω της ενανθράκωσης του C–S–H η οποία προκαλεί την απασβεστοποίηση της τσιμεντοειδούς μήτρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του CaCO₃ (Li et al., 2020).

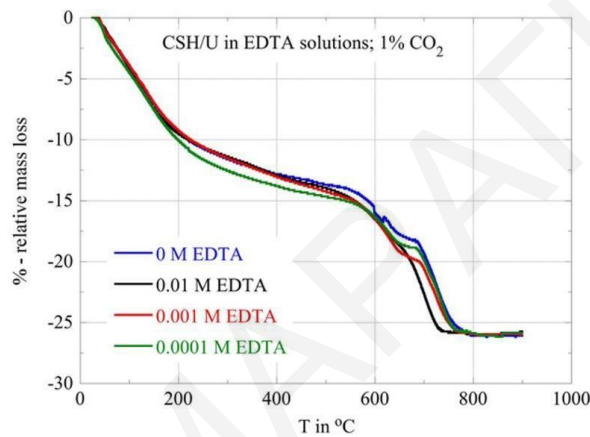


Σχήμα 35: Οι τιμές log₁₀K_d για τη ρόφηση του U(VI) από το C–S–H σε συνθήκες N₂, περιβάλλοντος και 1% CO₂

5.7.2. Χαρακτηρισμός Δειγμάτων C-S-H-U(VI) σε επαφή με διαλύματα EDTA

5.7.2.1. Χαρακτηρισμός με TGA

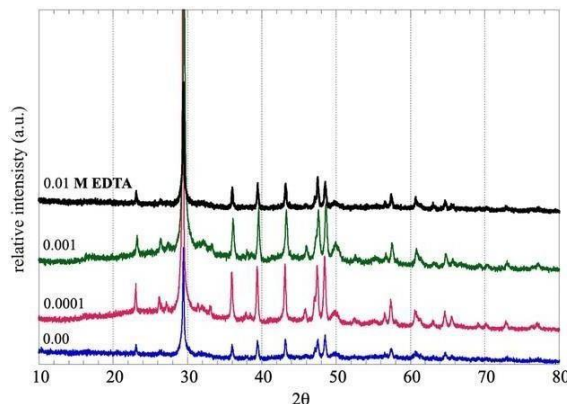
Σύμφωνα με το Σχήμα 36 για τα πειράματα εκρόφησης στις συνθήκες 1% CO₂, τα δείγματα τα οποία ήρθαν σε επαφή με τις διάφορες συγκεντρώσεις EDTA παρουσιάζουν παρόμοια απώλεια νερού (~14%) λόγω της εξάτμισης του ροφημένου νερού και της αφαίρεσης του υδροξυλίου του Ca(OH)₂. Με αυτά τα δεδομένα μπορούμε να υποθέσουμε ότι δημιουργούνται σύμπλοκα Ca(II)-EDTA με αποτέλεσμα να μην ροφάται/ενσωματώνεται το οργανικό μόριο στις φάσεις C-S-H και να μην μειώνει την αποτελεσματικότητα της ενυδάτωσης του C-S-H.



Σχήμα 36: Θερμοσταθμικό γράφημα της στερεής φάσης του C-S-H-U(VI), η οποία ήρθε σε επαφή για 30 μέρες με διάφορες συγκεντρώσεις υδατικού διαλύματος EDTA σε συνθήκες 1% CO₂

5.7.2.2. Χαρακτηρισμός με XRD

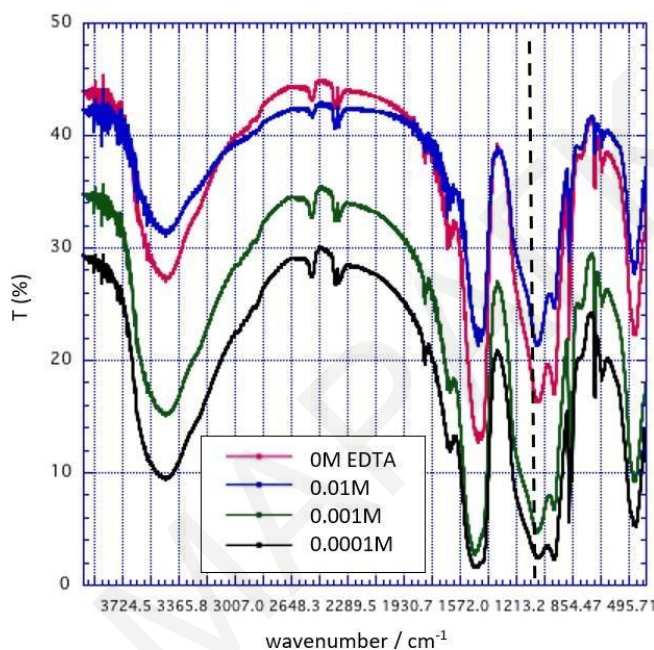
Στη περίπτωση κάτω από συνθήκες 1% CO₂ μπορούμε και πάλι να υποθέσουμε από το XRD (Σχήμα 37) την πιθανή ενσωμάτωση μικρού ποσοστού του EDTA στη φάση C-S-H-U(VI) διότι παρατηρείται μια μικρή μετατόπιση των κορυφών σε υψηλότερες τιμές 2θ μεταξύ 35 και 50°.



Σχήμα 37: Περιθλασογράμματα X-ray του στερεού C-S-H-U(VI) σε συνθήκες 1% CO₂

5.7.2.3. Χαρακτηρισμός με FTIR

Στο **Σχήμα 38** παρατηρούμε ότι υπάρχει πιθανόν μια μικρή κορυφή στα 1070cm^{-1} για την συγκέντρωση 0.0001 M EDTA στις συνθήκες 1% CO_2 ενώ τα υπόλοιπα φάσματα είναι πανομοιότυπα με το 0 M EDTA. Αυτό μας δείχνει ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA τείνει σε αυτές τις συνθήκες να σχηματίζει το σύμπλοκο Ca(II)-EDTA παρά να ενσωματώνεται στη μήτρα (Li et al., 2020).

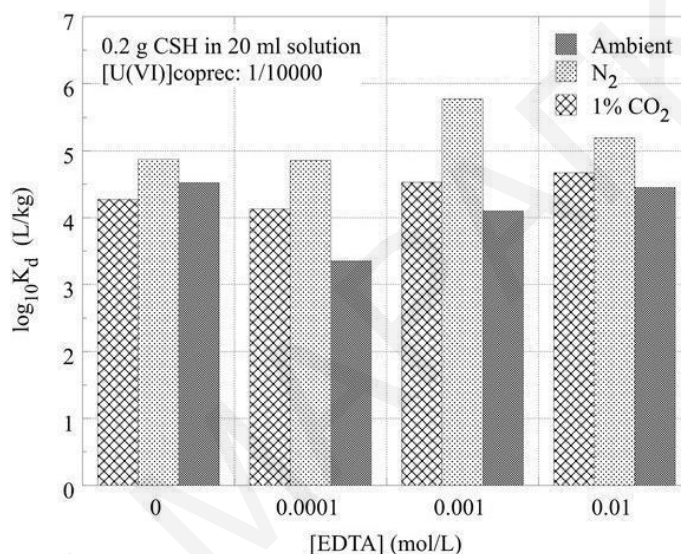


Σχήμα 38: Φάσμα FTIR του στερεού C-S-H-U(VI) σε συνθήκες 1% CO_2 τα οποία έρχονται σε επαφή με διάφορες συγκεντρώσεις EDTA

5.7.2.4. Ρόφηση και Προσδιορισμός K_d παρουσίας EDTA

Το **Σχήμα 39** συνοψίζει τις τιμές των συντελεστών K_d ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του EDTA στα διαλύματα κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος, N_2 και 1% CO_2 . Όπως αναφερθήκαμε και στο **Κεφάλαιο 5.6** κάτω από συνθήκες N_2 οι τιμές K_d αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA λόγω της σταθεροποίησης του U(VI) στο διάλυμα με τη μορφή των συμπλόκων U(VI)-EDTA. Όπως παρατηρήθηκε για την περίπτωση όπου τα πειράματα διεξάχθηκαν σε συνθήκες κάτω από 1% CO_2 (**Σχήμα 39**) η συμπεριφορά είναι παρόμοια (σταθερή) και συσχετίζεται με την ρόφηση του U(VI) από το C-S-H παρουσία διάφορων συγκεντρώσεων EDTA (**Κεφάλαιο 5.6**) διότι σχηματίζονται στο διάλυμα τα είδη U(VI)-ανθρακικού (Pashalidis et al., 1997). Πιθανότατα αυτό που συμβαίνει, όπως

αναφέρθηκε και στη βιβλιογραφία από τους Li et al. (2020), υπάρχει η τάση να δημιουργούνται σύμπλοκα μεταξύ των Ca(II) και του EDTA εξαιτίας της αποσβεστοποίησης του C-S-H που προκαλεί τον σχηματισμό του CaCO₃. Σαν αποτέλεσμα το U(VI) να ενσωματώνεται στο στερεό CaCO₃ και να μην βρίσκεται πλέον στο διάλυμα. Τα χαμηλότερα επίπεδα U(VI) στις συνθήκες περιβάλλοντος αποδόθηκαν στην σταθεροποίηση του U(VI), διότι το EDTA αλληλεπιδρά με το U(VI) στην τσιμεντοειδή μήτρα και καθυστερεί έτσι την εκρόφιση του U(VI).



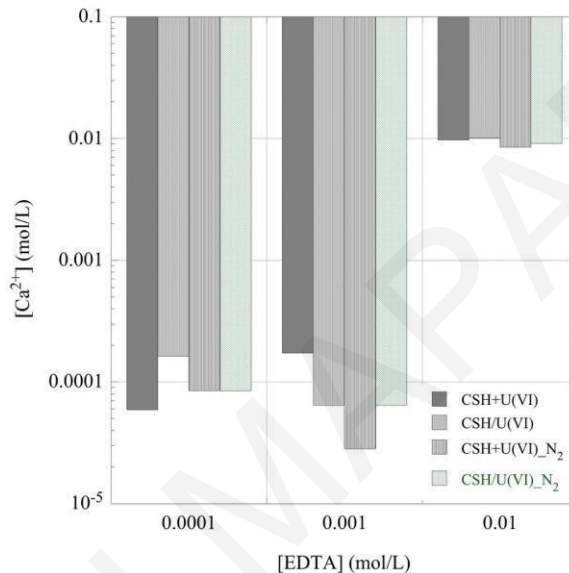
Σχήμα 39: Οι τιμές log₁₀K_d για τη εκρόφιση του U(VI) από το C-S-H-U(VI) σε συνθήκες N₂, περιβάλλοντος και 1% CO₂

5.8. Σύνοψη Αποτελεσμάτων και Σύγκριση με Βιβλιογραφικά Δεδομένα

Ο χαρακτηρισμός της τσιμεντοειδούς μήτρας πραγματοποιήθηκε κυρίως με τη βοήθεια του FTIR όπου επιβεβαιώθηκε η τετραεδρική δομή πυρίτιου – οξυγόνου του C-S-H όπως ανέφεραν Guan et al. (2013), ενώ μέσω του TGA βρέθηκε το ποσοστό του νερού μέσα στους πόρους του C-S-H που έρχεται σε συμφωνία με τους Marty et al. (2015).

Όπως επισημαίνεται και στην βιβλιογραφία από τους Nalet & Nolat (2016) και Song et al. (2020), το EDTA ροφάται/ενσωματώνεται μέσα στη στερεά φάση του C-S-H και για αυτό η ρόφιση/ενσωμάτωση μικρών οργανικών μορίων μειώνει την αποτελεσματικότητα της ενυδάτωσης C-S-H. Από τις παρούσες έρευνες για την έκπλυση των ιόντων ασβεστίου από το C-S-H βρέθηκε ότι, η συγκέντρωση του EDTA στο διάλυμα (Ca(II)-EDTA) είναι

χαμηλότερη από την αρχική συγκέντρωση και αυτό υποδηλώνει τη ρόφηση/ενσωμάτωση του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης του με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια C–S–H. Η ρόφηση του EDTA από το C–S–H μελετήθηκε μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα, αφού όπως αναφερθήκαμε προηγουμένως, υπάρχει ισχυρή συγγένεια συμπλοκοποίησης του EDTA προς τα Ca(II). Με αποτέλεσμα η συγκέντρωση του ασβεστίου να ισοδυναμεί με τη συγκέντρωση του EDTA η οποία οδηγεί σε ποσοτική συμπλοκοποίηση του Ca(II) σχηματίζοντας το σύμπλοκο EDTA–Ca(II) (Σχήμα 40).



Σχήμα 40: Η συσχέτιση των συγκεντρώσεων του EDTA και του Ca(II) στην εκρόφηση (CSH/U(VI)) και ρόφηση (CSH+U(VI)) σε συνθήκες περιβάλλοντος και N₂

Από τις μετρήσεις XRD στις συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO₂ φαίνεται στα αντίστοιχα περιθλασογράμματα ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα, υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των κορυφών στις υψηλότερες τιμές 2θ, η οποία μπορεί να αποδίδεται στην ενσωμάτωση του EDTA στις φάσεις του C–S–H όπως αναφέρθηκε από τις ερευνητικές ομάδες Garcia et al. (2016) και Mosser-Ruck et al. (2005).

Παράλληλα, με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FTIR σε συνθήκες περιβάλλοντος, έδειξε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA αυξάνεται και η ένταση της κορυφής στο εύρος 1070cm⁻¹ υποδεικνύοντας ότι το EDTA ροφάται/ενσωματώνεται μέσα στη στερεά φάση του C–S–H επαληθεύοντας τη βιβλιογραφία. Λιγότερο εμφανή αποτελέσματα παρατηρήθηκαν στις συνθήκες 1% CO₂ για την ενσωμάτωση του EDTA στην τσιμεντοειδή μήτρα αφού τείνει να σχηματίζει το σύμπλοκο Ca(II)–EDTA λόγω της αυξημένης

συγκέντρωσης του CO₂ όπως ανέφεραν στη βιβλιογραφία οι Li et al. (2020).

Οι Tits et al. (2011, 2015), Macé et al. (2013) ασχολήθηκαν εκτενώς με την αλληλεπίδραση του U(VI) και έχουν δείξει ότι σε χαμηλή συγκέντρωση U(VI), ακινητοποιείται από την τσιμεντοειδή μήτρα μέσω της προσρόφησης του στην επιφάνεια του C-S-H στη μορφή UO₂(OH)₄²⁻ αλλά επίσης και με την ενσωμάτωση του U(VI) στη φάση του C-S-H. Το ίδιο συμπέρασμα παρατηρήθηκε και σε αυτά τα πειράματα, δηλαδή, η αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα προκαλεί μείωση στις τιμές K_d και αυτό αποδίδεται ουσιαστικά στο σχηματισμό των συμπλόκων μεταξύ EDTA και U(VI). Συγκρίνοντας επίσης τις τιμές K_d που αντιστοιχούν στις συνθήκες περιβάλλοντος, είναι γενικά χαμηλότερη δείχνοντας ότι το U(VI) στο διάλυμα σταθεροποιείται μέσω του σχηματισμού U(VI)-ανθρακικών συμπλόκων που σχηματίζονται λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης των ανθρακικών κάτω από τις δεδομένες συνθήκες όπως αναφέρθηκε από τους Pashalidis et al. (1997).

Στα πειράματα εκρόφησης οι τιμές K_d έδειξαν ότι το U(VI) δεσμεύεται μάλλον στη στερεή φάση λόγω της ρόφησης/ενσωμάτωσης του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης με U(VI) στην επιφάνεια C-S-H. Οι συνθήκες περιβάλλοντος, οδηγούν στο σχηματισμό σταθερών ειδών U(VI)-ανθρακικών με αποτέλεσμα να υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση U(VI) στα διαλύματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα κάτω από ατμόσφαιρα N₂. Στα συστήματα κάτω ατμόσφαιρα N₂, οι τιμές K_d αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα και είναι υψηλότερες από την αντίστοιχη τιμή K_d που προσδιορίζεται στο εναιώρημα χωρίς EDTA. Αυτό συμβαίνει λόγω της ρόφησης/ενσωμάτωσης του EDTA μέσω της αλληλεπίδρασης με τα ιόντα Ca(II) με αποτέλεσμα να υπάρχει υψηλότερη συγκέντρωση U(VI) στο διάλυμα. Ενώ τα πειράματα ρόφησης, έδειξαν το αντίθετο αποτέλεσμα, λόγω της σταθεροποίησης του U(VI) στο διάλυμα με τη μορφή των συμπλόκων U(VI)-EDTA. Σε παρόμοια συστήματα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση Ca(II) στο διάλυμα ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του EDTA και έδειξε ότι η υψηλότερη τιμή K_d και η χαμηλότερη τιμή εκρόφησης τιμή K_d για το U(VI) από τη φάση C-S-H παρατηρείται στην αρχική συγκέντρωση 0.001M EDTA υπό τις υπάρχουσες πειραματικές συνθήκες. Η καθυστέρηση της εκρόφησης των ιόντων Ca(II) από το EDTA αποδόθηκε σε ρόφηση/ενσωμάτωση του EDTA μέσω αλληλεπίδρασης με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια C-S-H όπως ανέφεραν και οι Nalet & Nonat (2016).

Στις συνθήκες 1% CO₂ παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με τα πειράματα ρόφησης του U(VI) από το C-S-H παρουσία διάφορων συγκεντρώσεων EDTA και τα υψηλότερα επίπεδα του U(VI) είχαν αποδοθεί στο σχηματισμό των ειδών U(VI)-ανθρακικών, τα οποία σταθεροποιούν το U(VI) στο διάλυμα όπως ανέφεραν οι Pashalidis et al (1997).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

6.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα συμπεράσματα τα οποία εξάγονται από την παρούσα διατριβή Μάστερ.

Οι μετρήσεις TGA έδειξαν ότι τα δείγματα στις συνθήκες περιβάλλοντος τα οποία ήρθαν σε επαφή με 0.0M EDTA και 0.0001M EDTA παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια νερού λόγω της εξάτμισης του ροφημένου νερού και της αφαίρεσης του υδροξυλίου (dehydroxylation) του $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ενώ η χαμηλότερη απώλεια νερού παρατηρείται στα δείγματα που ήρθαν σε επαφή με 0.001 και 0.01M EDTA. Στις συνθήκες 1% CO_2 , τα δείγματα τα οποία ήρθαν σε επαφή με 0.0M EDTA παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη απώλεια νερού ενώ για τα δείγματα που ήρθαν σε επαφή με 0.0001, 0.001 και 0.01M EDTA, η απώλεια του νερού είναι μικρότερη. Από τις μετρήσεις XRD για το στερεό C–S–H σε συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO_2 φαίνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα, υπάρχει σταδιακή μικρή μετατόπιση των κορυφών στις υψηλότερες τιμές 2θ , υποδεικνύοντας την ενσωμάτωση του EDTA στις φάσεις του C–S–H. Από τις μετρήσεις FTIR σε συνθήκες περιβάλλοντος φαίνεται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα υπάρχει μια μικρή αύξηση στην ένταση της κορυφής. Ενώ σε συνθήκες 1% CO_2 δεν είναι τόσο εμφανής η ενσωμάτωση του οργανικού υποκαταστάτη εξαιτίας του σχηματισμού του συμπλόκου $\text{Ca}(\text{II})$ –EDTA λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του CO_2 . Η ρόφηση/ενσωμάτωση του EDTA προσδιορίστηκε με τη συγκέντρωση του ασβεστίου στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η συγκέντρωση του EDTA ($\text{Ca}(\text{II})$ –EDTA) στο διάλυμα είναι χαμηλότερη από την αρχική συγκέντρωση. Φαίνεται ότι η ρόφηση είναι πολύ πιο έντονη στη συγκέντρωση 0.001M EDTA και πιθανόν συμπλοκοποίηση του EDTA στην επιφάνεια να ευνοείται κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες.

Τα δεδομένα των πειραμάτων προσρόφησης προσομοιώθηκαν επιτυχώς με την ισόθερμο *Langmuir* και υπολογίστηκε η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης των στερεών για τα υπομελέτη συστήματα κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και N_2 είναι $q_{max} = 0.8$ και $q_{max} = 0.65$ moles EDTA/kg στερεάς φάσης C–S–H, αντίστοιχα, δείχνοντας την καλή ικανότητα προσρόφησης του C–S–H για EDTA.

Η επίδραση του EDTA στη ρόφηση του $[U(VI)]$ ($[U] = 5 \times 10^{-5} M$) από το C-S-H μελετήθηκε κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N_2 και 1% CO_2 . Με τη προσθήκη του EDTA στο διάλυμα οι τιμές K_d ($\log_{10} K_d = 4.3 \pm 0.2$) μειώνονται με αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA και έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση στην αποτελεσματικότητα ρόφησης του $U(VI)$, πιθανότατα λόγω της σταθεροποίησης του $U(VI)$ στην υδατική φάση σχηματίζοντας σύμπλοκα $U(VI)$ -EDTA στο διάλυμα. Οι τιμές K_d που αντιστοιχούν στις συνθήκες περιβάλλοντος είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές κάτω από ατμόσφαιρα 1% CO_2 δείχνοντας τη περαιτέρω σταθεροποίηση του $U(VI)$ στο διάλυμα μέσω σχηματισμού συμπλόκων $U(VI)$ -ανθρακικών. Επίσης, κάτω από ατμόσφαιρα 1% CO_2 οι τιμές K_d γενικά είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές κάτω από N_2 , λόγω του ότι το $U(VI)$ σταθεροποιείται στο διάλυμα αφού υπάρχει περαιτέρω σταθεροποίηση των ειδών $U(VI)$ μάλλον λόγω της ενανθράκωση (carbonation) του C-S-H η οποία προκαλεί την απασβεστοποίηση (decalcified) της τσιμεντοειδούς μήτρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του στερεού $CaCO_3$ και την ενσωμάτωση του $U(VI)$ σε αυτό. Συγκρίνοντας τις τιμές K_d στις συνθήκες 1% CO_2 και περιβάλλοντος παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA οι τιμές K_d σε συνθήκες 1% CO_2 δεν παρουσιάζουν σημαντικές μεταβολές λόγω του ότι δεν υπάρχει περαιτέρω σταθεροποίηση των ειδών $U(VI)$ αφού ενσωματώνεται ένα ποσοστό $U(VI)$ στο $CaCO_3$.

Τα πειράματα εκρόφησης διεξάχθηκαν κάτω από κανονική ατμόσφαιρα, N_2 και 1% CO_2 . Σύμφωνα με τις μετρήσεις TGA σε συνθήκες 1% CO_2 , όλα τα δείγματα τα οποία ήρθαν σε επαφή με τις διαφορετικές συγκεντρώσεις EDTA εμφανίζουν παρόμοια απώλεια νερού λόγω του ότι το EDTA δημιουργεί σύμπλοκα με το $Ca(II)$. Σύμφωνα με τις μετρήσεις XRD κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και 1% CO_2 στο εύρος 2θ μεταξύ 35 και 50 μοίρες, υπάρχει μια μικρή μετατόπιση των κορυφών και επιβεβαιώνει ότι το EDTA έχει ενσωματωθεί στη φάση C-S-H. Επιπλέον, από τα φάσματα FTIR φαίνεται ότι σε συνθήκες 1% CO_2 το EDTA πιθανόν να συμπλοκοποιείται με το $Ca(II)$ και μόνο ένα μικρό ποσοστό ενσωματώνεται στο C-S-H- $U(VI)$ διότι δεν υπάρχουν ιδιαίτερες μεταβολές του φάσματος στις διάφορες συγκεντρώσεις του EDTA.

Οι τιμές K_d που προσδιορίστηκαν για τα συστήματα (C-S-H- $U(VI)$) σχετικά με την επίδραση του EDTA στην εκρόφηση του $U(VI)$ υποδεικνύουν ότι το $U(VI)$ γενικά κατακρατείται πιο ισχυρά από τη στερεή φάση και ότι το EDTA ροφάται στο στερεό μέσω

της αλληλεπίδρασης του με το U(VI) στην επιφάνεια C–S–H. Υπό συνθήκες περιβάλλοντος, ο σχηματισμός σταθερών ειδών U(VI)–ανθρακικών οδηγεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις U(VI) στα διαλύματα σε σύγκριση με τα αντίστοιχα συστήματα κάτω από ατμόσφαιρα N₂. Στα συστήματα υπό ατμόσφαιρα N₂, οι τιμές K_d αυξάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του EDTA στο διάλυμα και είναι γενικά υψηλότερες ($4.9 < [\log_{10}K_d] < 5.8$) από την αντίστοιχη τιμή K_d ($\log_{10}K_d = 4.9$) που προσδιορίζεται στο εναιώρημα χωρίς EDTA. Η αργή εκρόφιση των ιόντων Ca(II) από το EDTA αποδόθηκε στην ρόφιση/ενσωμάτωση του EDTA λόγω της αλληλεπίδρασης με τα ιόντα ασβεστίου στην επιφάνεια C–S–H. Παράλληλα, το EDTA μπορεί να ροφηθεί/ενσωματωθεί στη φάση C–S–H μέσω αλληλεπίδρασης με τα κατιόντα U(VI) που υπάρχουν στην στερεή φάση και σαν αποτέλεσμα, αυτή η αλληλεπίδραση να καθυστερεί την έκπλυση του U(VI) από τη στερεή φάση και να υπάρχει χαμηλότερη συγκέντρωση του U(VI) στο διάλυμα σε σύγκριση με τα διαλύματα χωρίς EDTA. Συγκρίνοντας και με τις συνθήκες 1% CO₂ παρατηρήθηκε ότι δεν σταθεροποιεί τόσο το U(VI) στο διάλυμα όσο σε συνθήκες περιβάλλοντος αφού ενσωματώνεται στο στερεό CaCO₃.

6.2. ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ως μελλοντική εργασία για περαιτέρω έρευνα και διεξοδική περιγραφή των σύνθετων αυτών συστημάτων θα μπορούσε να μελετηθεί:

- Ταυτοποίηση προσροφημένων ειδών σε μοριακό επίπεδο μέσω της χρήσης solid-state NMR και φασματοσκοπικών μεθόδων (RAMAN, XPS, EXAFS).
- Πειράματα ρόφισης με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση U(VI).
- Η ρόφιση άλλων ραδιονουκλιδίων (π.χ. Th(IV)) καθώς και άλλου οργανικού υποκαταστάτη (π.χ. NTA, ISA).
- Μοντελοποίηση του τσιμέντου σε άλλα στάδια αποδόμησης για την πληρέστερη περιγραφή των μοριακών μηχανισμών που εμπλέκονται στην πρόσληψη U(VI) από τσιμεντοειδή υλικά.
- Η επίδραση του EDTA στη ρόφιση του U(VI) σε άλλα τσιμεντοειδή υλικά και φάσεις C–S–H με διαφορετικό λόγο Ca/Si.

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdelsalam, S.M., Kamal, N.M., Harpy, N.M., Hewedy, M.A., El-Aassy, I.E.-K., 2021. Bioleaching Studies of Uranium in a Rock Sample from Sinai Using Some Native Streptomyces and Aspergillus Species. *Current Microbiology* 78, 590–603. doi:10.1007/s00284-020-02301-y
- Agrawal, Y.K., 2006. Selective Supercritical Fluid Extraction of Uranium(VI) using N-Phenyl-(1,2-Methano-Fullerene C60)61-Formohydroxamic acid and Simultaneous On-line Determination by Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS). *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 14, 621–639. doi:10.1080/15363830600812365
- Ahmed, S.H., El Sheikh, E.M., Morsy, A.M.A., 2014. Potentiality of uranium biosorption from nitric acid solutions using shrimp shells. *Journal of Environmental Radioactivity* 134, 120–127. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.03.007
- Akhtar, K., Waheed Akhtar, M., Khalid, A.M., 2007. Removal and recovery of uranium from aqueous solutions by *Trichoderma harzianum*. *Water Research* 41, 1366–1378. doi:10.1016/j.watres.2006.12.009
- Al-Kharouf, S.J., Al-Hamarneh, I.F., Dababneh, M., 2008. Natural radioactivity, dose assessment and uranium uptake by agricultural crops at Khan Al-Zabeeb, Jordan. *Journal of Environmental Radioactivity* 99, 1192–1199. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.02.001
- Alqadami, A.A., Naushad, M., Alothman, Z.A., Ghfar, A.A., 2017. Novel Metal–Organic Framework (MOF) Based Composite Material for the Sequestration of U(VI) and Th(IV) Metal Ions from Aqueous Environment. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 36026–36037. doi:10.1021/acsami.7b10768
- Altmaier, M.; Yalçıntaş, E.; Gaona, X.; Neck, V.; Müller, R.; Schlieker, M.; Fanghänel, T., 2017. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 114, 2–13. doi: 10.1016/j.jct.2017.05.039
- Anirudhan, T.S., Bringle, C.D., Rijith, S., 2010. Removal of uranium(VI) from aqueous solutions and nuclear industry effluents using humic acid-immobilized zirconium-pillared clay. *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 267–276. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.12.001
- Androniuk, I., & Kalinichev, A.G., 2020. Molecular dynamics simulation of the interaction of uranium (VI) with the C–S–H phase of cement in the presence of gluconate. *Applied Geochemistry*, 113, 104496. doi:10.1016/j.apgeochem.2019.104496
- Androniuk I, Landesman C, Henocq P, Kalinichev A.G., 2017. Adsorption of gluconate and uranyl on C-S-H phases: Combination of wet chemistry experiments and molecular dynamics simulations for the binary systems. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 99:194–203. doi: 10.1016/j.pce.2017.05.005
- Araújo, R., Castro, A.C., Fiúza, A., 2015. The Use of Nanoparticles in Soil and Water Remediation Processes. *Materials Today: Proceedings* 2, 315–320. doi:10.1016/j.matpr.2015.04.055

- Arey, J.S., Seaman, J.C., Bertsch, P.M., 1999. Immobilization of Uranium in Contaminated Sediments by Hydroxyapatite Addition. *Environmental Science & Technology* 33, 337–342. doi:10.1021/es980425+
- Barton, C., Stewart, D., Morris, K., Bryant, D., 2004. Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a PRB. *Journal of Hazardous Materials* 116, 191–204. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.08.028
- Basso, M.C., Cerrella, E.G., Cukierman, A.L., 2002. Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, 3580–3585. doi:10.1021/ie020023h
- Bernhard, G., Geipel, G., Brendler, V., Nitsche, H., 1998. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *Journal of Alloys and Compounds* 271-273, 201–205. doi:10.1016/s0925-8388(98)00054-1
- Birke, V., Burmeier, H., 2018. Permeable Reactive Barriers in Europe. *Permeable Reactive Barrier* 275–308. doi:10.1201/9781351228886-13
- Bleise, A., Danesi, P.R., Burkart, W., 2003. Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): a general overview. *Journal of Environmental Radioactivity* 64, 93–112. doi:10.1016/s0265-931x(02)00041-3
- Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkham, M.B., Scheckel, K., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266, 141–166. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.018
- Brodie, E.L., DeSantis, T.Z., Joyner, D.C., Baek, S.M., Larsen, J.T., Andersen, G.L., Hazen, T.C., Richardson, P.M., Herman, D.J., Tokunaga, T.K., Wan, J.M., Firestone, M.K., 2006. Application of a High-Density Oligonucleotide Microarray Approach To Study Bacterial Population Dynamics during Uranium Reduction and Reoxidation. *Applied and Environmental Microbiology* 72, 6288–6298. doi:10.1128/aem.00246-06
- Bruemmer, G.W., Gerth, J., Herms, U., 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 149, 382–398. doi:10.1002/jpln.19861490404
- Burgos, W.D., Senko, J.M., Dempsey, B.A., Roden, E.E., Stone, J.J., Kemner, K.M., Kelly, S.D., 2007. Soil Humic Acid Decreases Biological Uranium(VI) Reduction by *Shewanella putrefaciens* CN32. *Environmental Engineering Science* 24, 755–761. doi:10.1089/ees.2006.0009
- Cazzola, P., Cena, A., Ghignone, S., Abete, M.C., Andruetto, S., 2004. Experimental system to displace radioisotopes from upper to deeper soil layers: chemical research. *Environmental Health* 3. doi:10.1186/1476-069x-3-5
- Child, D.P., Hotchkis, M.A.C., 2013. Plutonium and uranium contamination in soils from former nuclear weapon test sites in Australia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 294, 642–646. doi:10.1016/j.nimb.2012.05.018

- Chiu, K.-H., Yak, H.K., Wang, J.S., Wai, C.M., 2004. Supercritical fluid extraction of mixed wastes. *Green Chemistry* 6, 502. doi:10.1039/b404542d
- Choy, C.C., Korfiatis, G.P., Meng, X., 2006. Removal of depleted uranium from contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials* 136, 53–60. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.011
- Crane, R.A., Dickinson, M., Scott, T.B., 2015. Nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of plutonium and uranium contaminated solutions. *Chemical Engineering Journal* 262, 319–325. doi:10.1016/j.cej.2014.09.084
- Crane, R.A., Scott, T., 2014. The removal of uranium onto carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles. *Journal of Nanoparticle Research* 16. doi:10.1007/s11051-014-2813-4
- Crea F, De Stefano C, Gianguzza A, Piazzese D, Sammartano S., 2003. Speciation of poly-amino carboxylic compounds in seawater. *Chemical Speciation & Bioavailability* 15, 75–86. doi:10.3184/095422903782775190
- Donat, R., Aytas, S., 2005. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium(VI) on *Ulva* sp.-Na bentonite composite adsorbent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265, 107–114. doi:10.1007/s10967-005-0794-6
- Dushenkov, S., Vasudev, D., Kapulnik, Y., Gleba, D., Fleisher, D., Ting, K.C., Ensley, B., 1997. Removal of Uranium from Water Using Terrestrial Plants. *Environmental Science & Technology* 31, 3468–3474. doi:10.1021/es970220l
- England, E.C., 2006. Treatment of uranium-contaminated waters using organic-based permeable reactive barriers. *Federal Facilities Environmental Journal* 17, 19–35. doi:10.1002/ffej.20078
- Evans NDM 2008. Binding mechanisms of radionuclides to cement. *Cement and Concrete Research* 38, 543–553. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.004
- Fan, G., Cang, L., Qin, W., Zhou, C., Gomes, H.I., Zhou, D., 2013. Surfactants-enhanced electrokinetic transport of xanthan gum stabilized nanoPd/Fe for the remediation of PCBs contaminated soils. *Separation and Purification Technology* 114, 64–72. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.030
- Fang, G., Si, Y., Tian, C., Zhang, G., Zhou, D., 2012. Degradation of 2,4-D in soils by Fe₃O₄ nanoparticles combined with stimulating indigenous microbes. *Environmental Science and Pollution Research* 19, 784–793. doi:10.1007/s11356-011-0597-y
- Finneran, K.T., Anderson, R.T., Nevin, K.P., Lovley, D.R., 2002. Potential for Bioremediation of Uranium-Contaminated Aquifers with Microbial U(VI) Reduction. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 11, 339–357. doi:10.1080/20025891106781
- Fomina, M., Charnock, J.M., Hillier, S., Alvarez, R., Gadd, G.M., 2007. Fungal transformations of uranium oxides. *Environmental Microbiology* 9, 1696–1710. doi:10.1111/j.1462-2920.2007.01288.x

- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2012. Potential of activated carbon adsorption processes for the remediation of nuclear effluents: a recent literature. *Desalination and Water Treatment* 41, 72–78. doi:10.1080/19443994.2012.664680
- Fukuda, S., 2005. Chelating Agents Used for Plutonium and Uranium Removal in Radiation Emergency Medicine. *Current Medicinal Chemistry* 12, 2765–2770. doi:10.2174/092986705774463012
- Fuller, C.C., Bargar, J.R., Davis, J.A., Piana, M.J., 2002. Mechanisms of Uranium Interactions with Hydroxyapatite: Implications for Groundwater Remediation. *Environmental Science & Technology* 36, 158–165. doi:10.1021/es0108483
- Gavrilescu, M., 2006. Overview of in situ remediation technologies for sites and groundwater. *Environmental Engineering and Management Journal* 5, 79–114. doi:10.30638/eej.2006.009
- Gavrilescu, M., Pavel, L.V., Cretescu, I., 2009. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials* 163, 475–510. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.07.103
- Glaus MA, Laube A, Van Loon LR (2006) Solid–liquid distribution of selected concrete admixtures in hardened cement pastes. *Waste Management* 26:741–751. doi: 10.1016/j.wasman.2006.01.019
- Groudev, S.N., Georgiev, P.S., Spasova, I.I., Komnitsas, K., 2001. Bioremediation of a soil contaminated with radioactive elements. *Hydrometallurgy* 59, 311–318. doi:10.1016/s0304-386x(00)00187-0
- Häußler V, Amayri S, Beck A, et al., 2018. Uptake of actinides by calcium silicate hydrate (c-s-h) phases. *Applied Geochemistry* 98:426–434. doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.08.021
- Han, Y., Lee, J., Kim, C., Park, J., Lee, M., Yang, M., 2021. Uranium Rhizofiltration by *Lactuca sativa*, *Brassica campestris* L., *Raphanus sativus* L., *Oenanthe javanica* under Different Hydroponic Conditions. *Minerals* 11, 41. doi:10.3390/min11010041
- Hu, M.Z.-C., Norman, J.M., Faison, B.D., Reeves, M.E., 2000. Biosorption of uranium by *Pseudomonas aeruginosa* strain CSU: Characterization and comparison studies. *Biotechnology and Bioengineering* 51, 237–247. doi:10.1002/(sici)1097-0290(19960720)51:2<237::aid-bit14>3.0.co;2-j
- Hu, N., Zhang, H., Ding, D., Tan, Y., Li, G., 2019. Influence of Uranium Speciation on Plant Uptake. *Uranium in Plants and the Environment* 181–191. doi:10.1007/978-3-030-14961-1_9
- Igwe, J.C., Nnorom, I.C., Gbaruko, B.C., 2007. Kinetics of Radionuclides and Heavy Metals Behaviour in Soils: Implications for Plant Growth. *ChemInform* 38. doi:10.1002/chin.200705264
- Ikeda, A., Hennig, C., Tsushima, S., Takao, K., Ikeda, Y., Scheinost, A.C., Bernhard, G., 2007. Comparative Study of Uranyl(VI) and -(V) Carbonato Complexes in an Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry* 46, 4212–4219. doi:10.1021/ic070051y
- Ishikawa S-I, Suyama K, Arihara K, Itoh M., 2002. Selective recovery of uranium and thorium ions from dilute aqueous solutions by animal biopolymers. *Biological Trace Element Research* 86:227–236. doi: 10.1385/bter:86:3:227

- Kantar, C., Honeyman, B.D., 2006. Citric Acid Enhanced Remediation of Soils Contaminated with Uranium by Soil Flushing and Soil Washing. *Journal of Environmental Engineering* 132, 247–255. doi:10.1061/(asce)0733-9372(2006)132:2(247)
- Khan, F.I., Husain, T., Hejazi, R., 2004. An overview and analysis of site remediation technologies. *Journal of Environmental Management* 71, 95–122. doi:10.1016/j.jenvman.2004.02.003
- Kiliari T, Pashalidis I., 2010. Simplified alpha-spectroscopic analysis of uranium in natural waters after its separation by cation-exchange. *Radiation Measurements* 45, 966–968. doi: 10.1016/j.radmeas.2010.06.024
- Kim, C.K., Kong, J.Y., Chun, B.S., Park, J.-W., 2012. Radioactive removal by adsorption on Yesan clay and zeolite. *Environmental Earth Sciences* 68, 2393–2398. doi:10.1007/s12665-012-1923-5
- Kim, C.-K., Kim, C.-S., Sansone, U., Martin, P., 2008. Development and application of an on-line sequential injection system for the separation of Pu, 210PO and 210PB from environmental samples. *Applied Radiation and Isotopes* 66, 223–230. doi:10.1016/j.apradiso.2007.08.006
- Kim, K.-H., Kim, S.-O., Lee, C.-W., Lee, M.-H., Kim, K.-W., 2003. Electrokinetic Processing for the Removal of Radionuclides in Soils. *Separation Science and Technology* 38, 2137–2163. doi:10.1081/ss-120021617
- Kim, S.S., Han, G.S., Kim, G.N., Koo, D.S., Kim, I.G., Choi, J.W., 2016. Advanced remediation of uranium-contaminated soil. *Journal of Environmental Radioactivity* 164, 239–244. doi:10.1016/j.jenvrad.2016.08.005
- Kim, W.J., Lee, H.S., Kim, D.I., 2014. Cache-induced hybrid CoMP in wireless video streaming networks. 2014 IEEE International Conference on Advanced Networks and Telecommunications Systems (ANTS). doi:10.1109/ants.2014.7057238
- Konietzka, R., 2015. Gastrointestinal absorption of uranium compounds – A review. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 71, 125–133. doi:10.1016/j.yrtph.2014.08.012
- Kornilovich, B., Mishchuk, N., Abbruzzese, K., Pshinko, G., Klishchenko, R., 2005. Enhanced electrokinetic remediation of metals-contaminated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265, 114–123. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.02.042
- Kremleva A, Krüger S, Rösch N., 2020. Uranyl(vi) sorption in calcium silicate hydrate phases. a quantum chemical study of tobermorite models. *Applied Geochemistry* 113:104463. doi: 10.1016/j.apgeochem.2019.104463
- Kumar, P., Pal, A., Saxena, M.K., Ramakumar, K.L., 2007. Supercritical fluid extraction of thorium from tissue paper matrix employing organophosphorus reagents. *Radiochimica Acta* 95, 701–708. doi:10.1524/ract.2007.95.12.701

- Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S., 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal* 118, 83–98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015
- Ledin, M., Pedersen, K., Allard, B., 1997. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of Cs, Sr, Eu, Zn, Cd and Hg by *Pseudomonas putida*. *Water, Air, & Soil Pollution* 93, 367–381. doi:10.1007/bf02404767
- Lenhart, J.J., Cabaniss, S.E., MacCarthy, P., Honeyman, B.D., 2000. Uranium(VI) complexation with citric, humic and fulvic acids. *Radiochimica Acta* 88. doi:10.1524/ract.2000.88.6.345
- Leybros, A., Hung, L., Hertz, A., Hartmann, D., Grandjean, A., Boutin, O., 2017. Supercritical CO₂ extraction of uranium from natural ore using organophosphorus extractants. *Chemical Engineering Journal* 316, 196–203. doi:10.1016/j.cej.2017.01.101
- Li, J., Zhang, Y., 2012. Remediation technology for the uranium contaminated environment: a review. *Procedia Environmental Sciences* 13, 1609–1615. doi:10.1016/j.proenv.2012.01.153
- Li, Y., Liu, W., Xing, F., Wang, S., Tang, L., Lin, S., Dong, Z., 2020. Carbonation of the synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H) under different concentrations of CO₂: Chemical Phases Analysis and kinetics. *Journal of CO₂ Utilization*, 35, 303–313. doi:10.1016/j.jcou.2019.10.001
- Li, Q., Wang, D., Wu, Y., Li, W., Zhang, Y., Xing, J., Su, Z., 2010. One step recovery of succinic acid from fermentation broths by crystallization. *Separation and Purification Technology* 72, 294–300. doi:10.1016/j.seppur.2010.02.021
- Li, R., Dong, F., Yang, G., Zhang, W., Zong, M., Nie, X., Zhou, L., Babar, A., Liu, J., Ram, B., Fan, C., Zeng, Y., 2019. Characterization of Arsenic and Uranium Pollution Surrounding a Uranium Mine in Southwestern China and Phytoremediation Potential. *Polish Journal of Environmental Studies* 29, 173–185. doi:10.15244/pjoes/103446
- Lloyd, J.R., Renshaw, J.C., 2005. Bioremediation of radioactive waste: radionuclide-microbe interactions in laboratory and field-scale studies. *Current Opinion in Biotechnology* 16, 254–260. doi:10.1016/j.copbio.2005.04.012
- Lloyd, J.R., Renshaw, J.C., 2005. Microbial Transformations of Radionuclides: Fundamental Mechanisms and Biogeochemical Implications. *Metal Ions in Biological Systems* 205–240. doi:10.1201/9780849346071-8
- Lovley, D.R., Phillips, E.J., Gorby, Y.A., Landa, E.R., 1991. Microbial reduction of uranium. *Nature* 350, 413–416. doi:10.1038/350413a0
- Luo, J., Weber, F.-A., Cirpka, O.A., Wu, W.-M., Nyman, J.L., Carley, J., Jardine, P.M., Criddle, C.S., Kitanidis, P.K., 2007. Modeling in-situ uranium(VI) bioreduction by sulfate-reducing bacteria. *Journal of Contaminant Hydrology* 92, 129–148. doi:10.1016/j.jconhyd.2007.01.004

- Malekzadeh, F., Farazmand, A., Ghafourian, H., Shahamat, M., Levin, M., Colwell, R.R., 2002. World Journal of Microbiology and Biotechnology 18, 295–302. doi:10.1023/a:1015215718810
- Mallants, D., Diels, L., Bastiaens, L., Vos, J., Moors, H., Wang, L., Maes, N., Vandenhove, H., 2002. Removal of uranium and arsenic from groundwater using six different reactive materials: assessment of removal efficiency. Uranium in the Aquatic Environment 561–568. doi:10.1007/978-3-642-55668-5_66
- Mandaliev, P., Stumpf, T., Tits, J., Dähn, R., Walther, C., Wieland, E., 2011. Uptake of eu(iii) by 11Å tobermorite and xonotlite: A TRLFS and Exafs Study. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 2017–2029. doi:10.1016/j.gca.2010.10.028
- Mason, C.F., Lu, N., Turney, W.R., Williams, M., 2007. A Complete Remediation System for Uranium-Contaminated Soils: Application to a Uranium-Contaminated Site at Los Alamos National Laboratory. Remediation Journal 8, 113–126. doi:10.1002/rem.3440080310
- Meguro, Y., Iso, S., Yoshida, Z., Tomioka, O., Enokida, Y., Yamamoto, I., 2004. Decontamination of uranium oxides from solid wastes by supercritical CO₂ fluid leaching method using HNO₃–TBP complex as a reactant. The Journal of Supercritical Fluids 31, 141–147. doi:10.1016/j.supflu.2003.10.005
- Merdivan, M., Seyhan, S., Gok, C., 2006. Use of Benzoylthiourea Immobilized on Silica Gel for Separation and Preconcentration of Uranium(VI). Microchimica Acta 154, 109–114. doi:10.1007/s00604-005-0478-5
- Merdivan, M., Seyhan, S., Gok, C., 2006. Use of Benzoylthiourea Immobilized on Silica Gel for Separation and Preconcentration of Uranium(VI). Microchimica Acta 154, 109–114. doi:10.1007/s00604-005-0478-5
- Merroun, M.L., Raff, J., Rossberg André, Hennig, C., Reich, T., Selenska-Pobell, S., 2005. Complexation of Uranium by Cells and S-Layer Sheets of Bacillus sphaericus JG-A12. Applied and Environmental Microbiology 71, 5532–5543. doi:10.1128/aem.71.9.5532-5543.2005
- Mkandawire, M., Taubert, B., Dudel, E.G., 2005. Resource manipulation in uranium and arsenic attenuation by Lemna gibba L. (duckweed) in tailing water of a former uranium mine. Water, Air, and Soil Pollution 166, 83–101. doi:10.1007/s11270-005-8202-y
- Montana, M., Camacho, A., Serrano, I., Devesa, R., Matia, L., Vallés, I., 2013. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal. Journal of Environmental Radioactivity 125, 86–92. doi:10.1016/j.jenvrad.2013.01.010
- Mtimunye, P.J., Chirwa, E.M.N., 2014. Characterization of the biochemical-pathway of uranium (VI) reduction in facultative anaerobic bacteria. Chemosphere 113, 22–29. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.105

- Myasoedov, B.F., Kulyako, Y.M., Tananaev, I.G., Myasoedova, G.V., Yakshin, V.V., Tsivadze, A.Y., 2007. Methods of separation of actinide elements based on complex formation in extraction and sorption systems. *Journal of Alloys and Compounds* 444-445, 391–396. doi:10.1016/j.jallcom.2007.03.142
- Nalet, C., Nonat, A., 2016. Ionic complexation and adsorption of small organic molecules on calcium silicate hydrate: Relation with their retarding effect on the hydration of C3s. *Cement and Concrete Research* 89, 97–108. doi:10.1016/j.cemconres.2016.08.012
- Napier, B.A., Fellows, R.J., Krupka, K.M., 2007. Soil-to-Plant Concentration Ratios for Assessing Food Chain Pathways in Biosphere Models. doi:10.2172/926965
- Nedelkova, M., Merroun, M.L., Rossberg, A.Å., Hennig, C., Selenska-Pobell, S., 2007. Microbacterium isolates from the vicinity of a radioactive waste depository and their interactions with uranium. *FEMS Microbiology Ecology* 59, 694–705. doi:10.1111/j.1574-6941.2006.00261.x
- Neves, O., Abreu, M.M., Vicente, E.M., 2009. Uptake of Uranium by Lettuce (*Lactuca sativa* L.) in Natural Uranium Contaminated Soils in Order to Assess Chemical Risk for Consumers. *Water, Air, and Soil Pollution* 195, 73–84. doi:10.1007/s11270-008-9728-6
- Nirdosh, I., 1999. Leaching of uranium and ²²⁶Ra from low-level radioactive waste from port hope, ontario. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 77, 508–514. doi:10.1002/cjce.5450770311
- Ochs M, Mallants D, Wang L., 2016. Radionuclide and metal sorption on cement and concrete. Springer, Schlieren, Switzerland
- O'Day, P.A., Vlassopoulos, D., 2010. Mineral-Based Amendments for Remediation. *Elements* 6, 375–381. doi:10.2113/gselements.6.6.375
- Olexsey, R.A., Parker, R.A., 2006. Current and future in situ treatment techniques for the remediation of hazardous substances in soil, sediments, and groundwater. *NATO Science Series* 69, 211–219. doi:10.1007/978-1-4020-4728-2_14
- Osmanlioglu, A.E., 2006. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 137, 332–335. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.02.013
- Pabalan, R.T., Turner, D.R., 1997. Uranium(6+) sorption on montmorillonite: Experimental and surface complexation modeling study. *Aquatic Geochemistry* 2, 203–226. doi:10.1007/bf00119855
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Verma, R., Lali, A., Sudersanan, M., 2005. Uranium removal from aqueous solution by coir pith: equilibrium and kinetic studies. *Bioresource Technology* 96, 1241–1248. doi:10.1016/j.biortech.2004.10.016
- Pashalidis I, Czerwinski KR, Fanghänel T, Kim JL., 1997. Solid-liquid phase equilibria of Pu(VI) and U(VI) in aqueous carbonate systems. determination of stability constants. *ract* 76, 55–62. doi:10.1524/ract.1997.76.12.55

- Prakash, D., Gabani, P., Chandel, A.K., Ronen, Z., Singh, O.V., 2013. Bioremediation: a genuine technology to remediate radionuclides from the environment. *Microbial Biotechnology* 6, 349–360. doi:10.1111/1751-7915.12059
- Qaiser, S., Saleemi, A.R., Ahmad, M.M., 2007. Heavy metal uptake by Agro based waste materials. *Electronic Journal of Biotechnology* 10. doi:10.2225/vol10-issue3-fulltext-12
- Ryu J, Park J-young, Ko YG, et al., 2021. Reusable selective sensing-substrate for ultrasensitive and rapid detection of uranium radioisotopes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9:105983. doi: 10.1016/j.jece.2021.105983
- Sevostianova, E., Lindemann, W.C., Ulery, A.L., Remmenga, M.D., 2010. Plant Uptake of Depleted Uranium from Manure-Amended and Citrate Treated Soil. *International Journal of Phytoremediation* 12, 550–561. doi:10.1080/15226510903353153
- Shapiro, A.P., Probst, R.F., 1993. Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environmental Science & Technology* 27, 283–291. doi:10.1021/es00039a007
- Shen, Z., Chen, X., Jia, J., Qu, L., Wang, W., 2007. Comparison of electrokinetic soil remediation methods using one fixed anode and approaching anodes. *Environmental Pollution* 150, 193–199. doi:10.1016/j.envpol.2007.02.004
- Shimada, T., Ogumo, S., Sawada, K., Enokida, Y., Yamamoto, I., 2006. Selective Extraction of Uranium from a Mixture of Metal or Metal Oxides by a Tri-n-butylphosphate Complex with HNO₃ and H₂O in Supercritical CO₂. *Analytical Sciences* 22, 1387–1391. doi:10.2116/analsci.22.1387
- Shrestha, R., Fischer, R., Rahner, D., 2004. Behavior of cadmium, lead and zinc at the sediment–water interface by electrochemically initiated processes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 222, 261–271. doi:10.1016/s0927-7757(03)00231-0
- Skipperud, L., Salbu, B., 2015. Sequential extraction as a tool for mobility studies of radionuclides and metals in soils and sediments. *Radiochimica Acta* 103. doi:10.1515/ract-2014-2342
- Sljivic-Ivanovic, M.Z., Smičiklas, I.D., Dimović, S.D., Jović, M.D., Dojčinović, B.P., 2015. Study of Simultaneous Radionuclide Sorption by Mixture Design Methodology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54, 11212–11221. doi:10.1021/acs.iecr.5b03448
- Sljivic-Ivanovic, M., Milenkovic, A., Jovic, M., Dimovic, S., Mrakovic, A., Smiciklas, I., 2016. Ni(II) immobilization by bio-apatite materials: Appraisal of chemical, thermal and combined treatments. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 22, 117–126. doi:10.2298/ciceq150323024s
- Suthersan, S.S., Payne, F.C., 2004. *In Situ Remediation Engineering*. doi:10.1201/b12488
- Suzuki, Y., Suko, T., 2006. Geomicrobiological factors that control uranium mobility in the environment: Update on recent advances in the bioremediation of uranium-contaminated sites. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences* 101, 299–307. doi:10.2465/jmps.060322

- Tinker, P.B., Nye, P., 2000. Solute Movement in the Rhizosphere. doi:10.1093/oso/9780195124927.001.0001
- Tits J, Gaona X, Laube A, Wieland E., 2014. Influence of the redox state on the neptunium sorption under alkaline conditions: Batch sorption studies on titanium dioxide and calcium silicate hydrates. *Radiochimica Acta* 102:385–400. doi: 10.1515/ract-2013-2151
- Tits J, Geipel G, Macé N., 2011. Determination of uranium(vi) sorbed species in calcium silicate hydrate phases: A laser-induced luminescence spectroscopy and batch sorption study. *Journal of Colloid and Interface Science* 359:248–256. doi: 10.1016/j.jcis.2011.03.046
- Tits J, Walther C, Stumpf T., 2015. A luminescence line-narrowing spectroscopic study of the uranium(vi) interaction with cementitious materials and titanium dioxide. *Dalton Transactions* 44:966–976. doi: 10.1039/c4dt02172j
- Tits J, Wieland E., 2018. Sorption of hexavalent actinides. In: Actinide sorption by cementitious materials: Nuclear energy and safety research department (NES), Laboratory for Waste Management (LES). Paul Scherrer Institut, Villigen PSI, 64–74.
- Tsyplenkov, V.S., Laraia, M., Stritzke, D., 2000. IAEA Programme on the Identification and Remediation of Contaminated Nuclear Sites. *The Environmental Challenges of Nuclear Disarmament* 103–112. doi:10.1007/978-94-011-4104-8_11
- Viallis-Terrisse H, Nonat A, Petit J-C., 2001. Zeta-Potential study of calcium Silicate Hydrates interacting with Alkaline Cations. *Journal of Colloid and Interface Science* 244:58–65. doi: 10.1006/jcis.2001.7897
- Walker, J.S., 2005. Hanford. *Journal of Environmental Quality* 34, 399–399. doi:10.2134/jeq2005.0399
- Wall, J.D., Krumholz, L.R., 2006. Uranium Reduction. *Annual Review of Microbiology* 60, 149–166. doi:10.1146/annurev.micro.59.030804.121357
- Wan, J., Tokunaga, T.K., Brodie, E., Wang, Z., Zheng, Z., Herman, D., Hazen, T.C., Firestone, M.K., Sutton, S.R., 2005. Reoxidation of Bioreduced Uranium under Reducing Conditions. *Environmental Science & Technology* 39, 6162–6169. doi:10.1021/es048236g
- Xiao, J., Zhou, S., Chu, L., Liu, Y., Li, J., Zhang, J., Tian, L., 2020. Electrokinetic remediation of uranium(VI)-contaminated red soil using composite electrolyte of citric acid and ferric chloride. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 4478–4488. doi:10.1007/s11356-019-06990-2
- Xue, W., Huang, D., Zeng, G., Wan, J., Zhang, C., Xu, R., Cheng, M., Deng, R., 2018. Nanoscale zero-valent iron coated with rhamnolipid as an effective stabilizer for immobilization of Cd and Pb in river sediments. *Journal of Hazardous Materials* 341, 381–389. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.06.028
- Yong, R.N., Mulligan, C.N., 2003. Natural Attenuation of Contaminants in Soils. doi:10.1201/9780203508213

- Yong, R.N., Mulligan, C.N., 2019. Natural and Enhanced Attenuation of Contaminants in Soils. doi:10.1201/9781315159195
- Yu, Q., Kaewsarn, P., 1999. A model for pH dependent equilibrium of heavy metal biosorption. Korean Journal of Chemical Engineering 16, 753–757. doi:10.1007/bf02698347
- Zammit, C.M., Brugger, J., Southam, G., Reith, F., 2014. In situ recovery of uranium — the microbial influence. Hydrometallurgy 150, 236–244. doi:10.1016/j.hydromet.2014.06.003
- Zhang, Z., Gibson, P., Clark, S.B., Tian, G., Zanonato, P.L., Rao, L., 2007. Lactonization and protonation of gluconic acid: A thermodynamic and kinetic study by potentiometry, NMR and ESI-MS. Journal of Solution Chemistry 36, 1187–1200. doi:10.1007/s10953-007-9182-x
- Zhao, Y., Li, J., Zhao, L., Zhang, S., Huang, Y., Wu, X., Wang, X., 2014. Synthesis of amidoxime-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic microspheres for highly efficient sorption of U(VI). Chemical Engineering Journal 235, 275–283. doi:10.1016/j.cej.2013.09.034
- Zhao, Y., Zong, P., Li, Y., Li, K., Zhao, X., Wang, H., Liu, S., Sun, Y., He, C., 2015. Fabrication of oxidized multiwalled carbon nanotubes for the immobilization of U(VI) from aqueous solutions. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 305, 361–369. doi:10.1007/s10967-015-4015-7
- Zhou, P., Gu, B., 2005. Extraction of Oxidized and Reduced Forms of Uranium from Contaminated Soils: Effects of Carbonate Concentration and pH. Environmental Science & Technology 39, 4435–4440. doi:10.1021/es0483443
- Zhou Y, Hou D, Manzano H., 2017. Interfacial connection mechanisms in calciumsilicatehydrates/polymer nanocomposites: A molecular dynamics study. ACS Appl Mater Interfaces 9:41014–41025. doi: 10.1021/acsami.7b12795.s001

Ηλεκτρονικές διευθύνσεις από το διαδίκτυο

- [w1] Allen, A.J., 2004. Green chemistry: dense carbon dioxide and water as environmentally benign reaction media. URL <https://dspace.mit.edu/bitstream/handle/1721.1/28656/58966475-MIT.pdf?sequence=2> (accessed 1.24.21).
- [w2] Depleted Uranium: Technical Brief - US EPA. EPA United States Environmental Protection Agency. URL <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-06-011.pdf> (accessed 1.10.21).
- [w3] Guidelines for drinking-water Quality. <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y#page=365>. Accessed 15 Mar 2021

- [w4] Guidelines for drinking-water quality, 4th edition, incorporating the 1st addendum, 2017. World Health Organization. URL <https://www.who.int/publications-detail-redirect/9789241549950> (accessed 3.29.21).
- [w5] Oregon Hanford Cleanup Board. URL <https://www.oregon.gov/energy/safety-resiliency/Documents/2005%20HCB%20Publication%20-%20Capping%20Waste%20Sites.pdf> (accessed 1.17.21).
- [w6] Robinson, D.J., Kuhar, L., Breuer, P., 2016. (PDF) Opportunities, challenges and targets for hard-rock. Opportunities, challenges and targets for hard-rock in-situ recovery. URL https://www.researchgate.net/publication/323164689_Opportunities_challenges_and_targets_for_hard-rock_in-situ_recovery (accessed 20.1.21).

8. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 8.1: Βαθμονόμηση ηλεκτροδίου του pH

Ρυθμιστικό Διάλυμα (pH)	E(mV)
2	295
4	178
7	6
10	-152

Πίνακας 8.2: Συστήματα C-S-H/EDTA/U(VI) σε διάφορες αναλογίες σε συνθήκες περιβάλλοντος

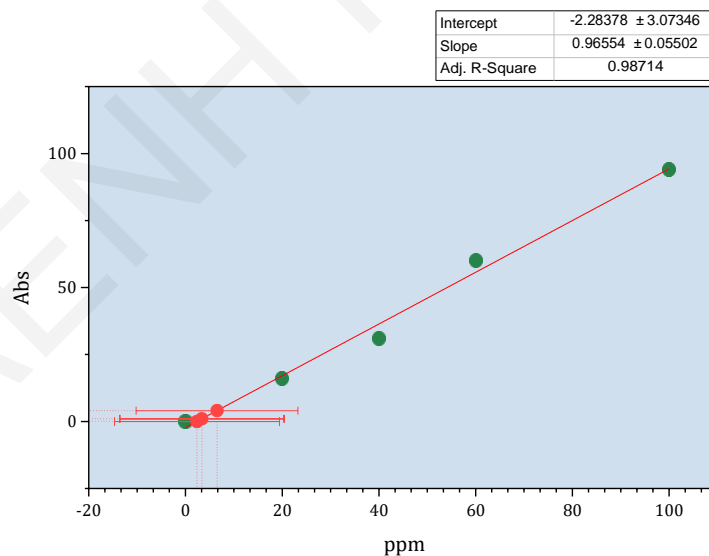
ΣΥΣΤΗΜΑ: C – S – H /EDTA/U(VI)					
	0.0M EDTA	0.1M EDTA	0.01M EDTA	0.001M EDTA	0.0001M EDTA
ID	1-0	1-1	1-2	1-3	1-4
[U(VI)]	0	0	0	0	0
ID	3-0bA	3-1bA	3-2bA	3-3bA	3-4bA
[U(VI)]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
ID	3-0A	3-1A	3-2A	3-3A	3-4A
[U(VI)]	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵

Πίνακας 8.3: Συστήματα EDTA/U(VI) σε διάφορες συγκεντρώσεις EDTA και U(VI) χωρίς την προσθήκη φάσης C-S-H

ΣΥΣΤΗΜΑ: EDTA/U(VI) without C – S – H					
	0.0M EDTA	0.1M EDTA	0.01M EDTA	0.001M EDTA	0.0001M EDTA
ID	0-0A	0-1A	0-2A	0-3A	0-4A
[U(VI)]	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵
ID	0-0bA	0-1bA	0-2bA	0-3bA	0-4bA
[U(VI)]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵

Πίνακας 8.4: Πρωτογενή δεδομένα καμπύλης βαθμονόμησης για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Ca

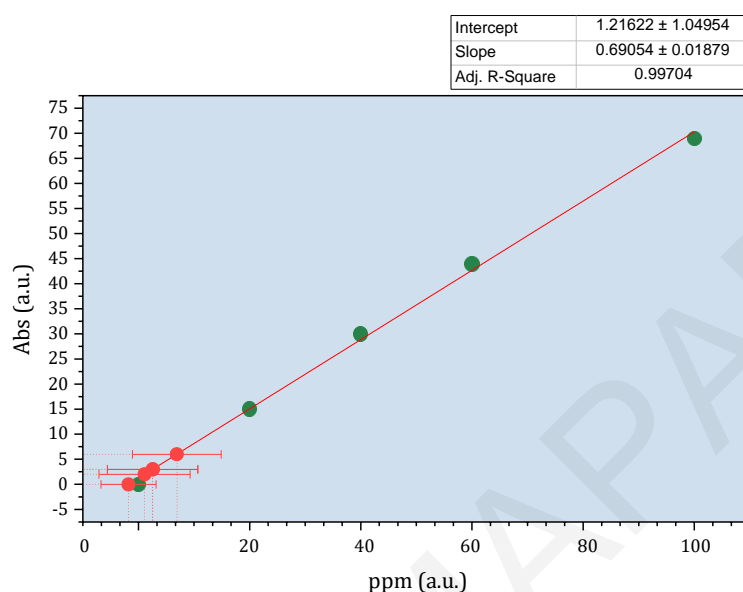
ID		Συγκέντρωση (ppm)	Απορροφήσεις
	H ₂ O		
A		100	100
B		60	60
Γ		40	40
Δ		20	20
	[EDTA]= 0.0001M		
A1		100	94
B1		60	54
Γ1		40	31
Δ1		20	16
	[EDTA]= 0.001M		
A2		100	69
B2		60	44
Γ2		40	30
Δ2		20	15
	[EDTA]= 0.01M		
A3		100	84
B3		60	50
Γ3		40	37
Δ3		20	24



Σχήμα 41: Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.0001M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα

Πίνακας 8.5: Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία Α με [EDTA]= 0.0001M

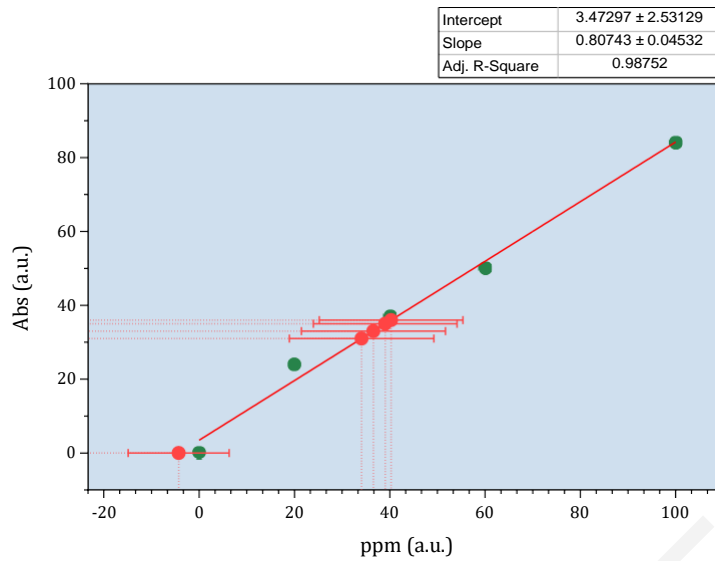
ID	[EDTA]	Απορροφήσεις	ppm = (g/L * 10 ⁻³) Ca	[Ca]/M
3-4A	0.0001	0	0.00236529	5.90142 x 10 ⁻⁵
3-4B	0.0001	4	0.00650805	0.000162376
3-4Γ	0.0001	1	0.00340098	8.48548 x 10 ⁻⁵
3-4Γ _{CSH/U}	0.0001	1	0.00340098	8.48548 x 10 ⁻⁵



Σχήμα 42: Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.001M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα

Πίνακας 8.6: Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία Α με [EDTA]= 0.001M

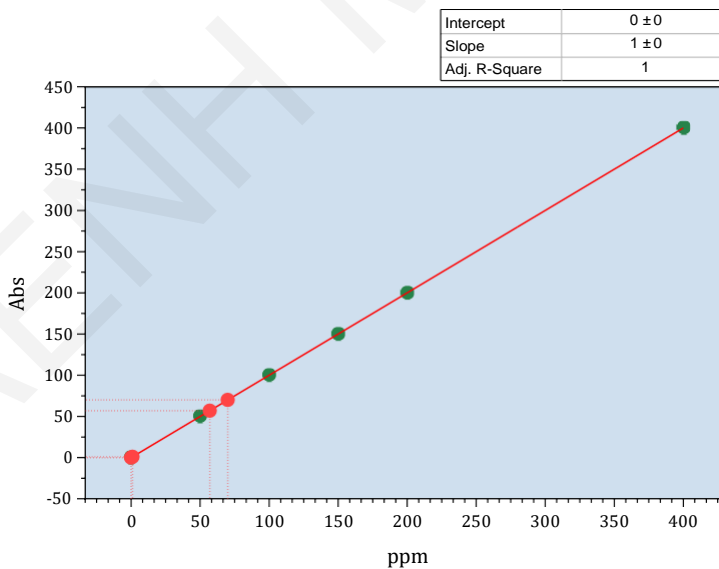
ID	[EDTA]	Απορροφήσεις	ppm = (g/L * 10 ⁻³) Ca	[Ca]/M
3-3A	0.001	6	0.00692759	0.000172844
3-3B	0.001	3	0.00258317	6.44503 x 10 ⁻⁵
3-3Γ	0.001	2	0.00113503	2.83191 x 10 ⁻⁵
3-3Γ _{CSH/U}	0.001	3	0.00258317	6.44503 x 10 ⁻⁵



Σχήμα 43: Καμπύλη βαθμονόμησης για το [EDTA]= 0.01M, τα κόκκινα σημεία είναι τα άγνωστα δείγματα

Πίνακας 8.7: Η συγκέντρωση του ασβεστίου στην πειραματική διαδικασία Α με [EDTA]=0.01M

ID	[EDTA]	Απορροφήσεις	ppm = (g/L * 10 ⁻³) Ca	[Ca]/M	Παρ. Αραιωσης = 10
3-2Α	0.01	35	0.03904603	0.000974202	0.009742023
3-2Β	0.01	36	0.04028452	0.001005103	0.010051028
3-2Γ	0.01	31	0.03409205	0.0008506	0.008506
3-2Γ _{CSH/U}	0.01	33	0.03656904	0.000912401	0.009124012



Σχήμα 44: Καμπύλη βαθμονόμησης για τις ενώσεις CaO, CSH, CSH-U, Ca(OH)₂

Πίνακας 8.8: Πειράματα διαλυτότητας των φάσεων CaO, CSH, CSH-U, Ca(OH)₂

Phase	Θεωρητικά ppm	Παρ. Αραιωσης =	Απορροφήσεις	ppm = (g/L * 10 ⁻³) Ca		[Ca]/M
CaO	1200	4	57	0.057	0.057 x 4 x 40 =	9.12
CSH	890	-	1	0.001	0.001 x 40 =	0.04
CSH-U	890	-	1	0.001	0.001 x 40 =	0.04
Ca(OH) ₂	1780	4	70	0.070	0.070 x 4 x 40 =	11.20

Πίνακας 8.9: Συστήματα C-S-H-U(VI)/EDTA σε διάφορες αναλογίες σε συνθήκες περιβάλλοντος, N₂, 1 % CO₂

<i>ΣΥΣΤΗΜΑ: C – S – H -U(VI) / EDTA</i>					
	0.0M EDTA	0.1M EDTA	0.01M EDTA	0.001M EDTA	0.0001M EDTA
ID	3-0B	3-1B	3-2B	3-3B	3-4B
CSH-U(VI)	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵

Πίνακας 8.10: Συστήματα C-S-H/EDTA σε διάφορες αναλογίες κάτω από συνθήκες N₂, 1% CO₂

<i>ΣΥΣΤΗΜΑ: C – S – H -U(VI) / EDTA</i>				
	0.0M EDTA	0.01M EDTA	0.001M EDTA	0.0001M EDTA
ID	3-0Γ	3-2Γ	3-3Γ	3-4Γ
CSH-U(VI)	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵	0.2g / 5x10 ⁻⁵

Π1.1 Κατηγοριοποίηση των ραδιενεργών αποβλήτων

Τα ραδιενεργά απόβλητα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τα επίπεδα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, το οποίο είναι το βασικό χαρακτηριστικό που καθορίζει και τη μέθοδο της διαχείρισής τους:

- Τα ραδιενεργά απόβλητα χαμηλού επιπέδου (π.χ. ιατρικά απόβλητα) καταλαμβάνουν το 90% από το συνολικό όγκο των αποβλήτων, αλλά αντιστοιχούν σε ένα μικρό ποσοστό (1%) της εκπεμπόμενης ραδιενέργειας, στο σύνολο των ραδιενεργών αποβλήτων. Τα απόβλητα αυτά μπορούν να διατεθούν με ενταφιασμό σε ειδικούς χώρους διάθεσης.
- Τα ραδιενεργά απόβλητα μεσαίου επιπέδου (χημικές λάσπες, εξαρτήματα αντιδραστήρων κ.λπ.) καταλαμβάνουν το 7% του όγκου και το 4% της εκπεμπόμενης ραδιενέργειας, στο σύνολο των ραδιενεργών αποβλήτων. Εκπέμπουν αρκετά υψηλή ποσότητα ραδιενέργειας ώστε να μην επιτρέπεται η εδαφική διάθεση (ενταφιασμός). Ο ωκεανός έχει χρησιμοποιηθεί μερικώς για τη διάθεση τέτοιων αποβλήτων.
- Τα ραδιενεργά απόβλητα υψηλού επιπέδου καταλαμβάνουν μόλις το 3% του όγκου, αλλά το 95% της εκπεμπόμενης ραδιενέργειας, στο σύνολο των ραδιενεργών αποβλήτων. Συχνά, υφίστανται τη διαδικασία της υαλοποίησης (ενσωμάτωση σε βοριοπυριτικό γυαλί γνωστό ως Pyrex), το οποίο σφραγίζεται μέσα στα μεταλλικά κουτιά ανοξειδωτού χάλυβα, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η πιθανότητα έκπλυσης ή εκχύλισής τους και διατίθενται για βαθύ ενταφιασμό σε ειδικούς χώρους εναπόθεσης.

Π1.2 Κατηγοριοποίηση των τσιμεντοειδών υλικών

Τα τσιμεντοειδή υλικά χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με τα συστατικά και την σύσταση που χρησιμοποιείται για να συντεθούν και συνεπώς τα συστατικά καθορίζουν τη δραστηριότητά του με το νερό και τις προσροφητικές του ιδιότητες. Διακρίνονται οι εξής κατηγορίες (Omnia et al., 2009; Dong et al., 2005):

- Ξηρό τσιμέντο (dry clinker): το οποίο χρησιμοποιείται σαν υδραυλικό συνδετικό (hydraulic binder) δηλαδή συνδέει άλλα υλικά μαζί μέσω αντίδρασης ενυδάτωσης με το νερό. Αυτή η διαδικασία σκλήρυνσης λαμβάνει χώρα αυθόρμητα σε θερμοκρασία δωματίου, τόσο κάτω από το νερό όσο και με έκθεση στην υγρασία.
- Σκυρόδεμα (concrete): είναι μείγμα ενυδατωμένου τσιμέντου, νερού και χονδροειδών και λεπτών αδρανών υλικών.
- Clinker: Το τσιμέντο clinker είναι ένα στερεό υλικό που παράγεται κατά την κατασκευή τσιμέντου Portland ως ενδιάμεσο προϊόν.
- Ασβεστοκονίαμα (mortar): είναι ένα μείγμα ενυδατωμένου τσιμέντου και λεπτών αδρανών υλικών.
- Portland (OPC): είναι το συνηθισμένο τσιμέντο και περιέχει λεπτό clinker και μικρής ποσότητας γύψου.
- Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο (C-S-H): είναι η ενυδατωμένη μορφή του portlandite (είναι ορυκτό, η φυσική μορφή υδροξειδίου του ασβεστίου) και σχηματίζει το άμορφο C-S-H.

Π1.3 Διαδικασία έκπλυσης των ραδιονουκλιδίων

Η συμπεριφορά έκπλυσης των ραδιονουκλιδίων σε στερεοποιημένα υλικά χωρίζεται σε 3 στάδια (Sutton et al., 1999):

- 1) Ταχεία διάλυση των ραδιονουκλιδίων σε στερεοποιημένες επιφάνειες του υλικού
- 2) Αργή διάχυση

Αργή χημική διαλυτοποίηση των ραδιονουκλιδίων, διαλυμένα σε προϊόντα ενυδάτωσης του τσιμέντου (κύριο στάδιο)

Π1.4 Καταστάσεις αποικοδόμηση του τσιμέντου

Όταν τα διαλύματα βρίσκονται σε ισορροπία με το ενυδατωμένο τσιμέντο τότε είναι υπεραλκαλικά με $\text{pH} \geq 13.2$ με αυξημένες συγκεντρώσεις καλίου και νατρίου. Το τσιμέντο δεν βρίσκεται σε ισορροπία με το νερό και διαλύεται με την πάροδο του χρόνου με το pH του νερού στους πόρους να είναι χαμηλό. Βρέθηκε ότι υπάρχουν τέσσερις καταστάσεις αποικοδόμησης του τσιμέντου:

Κατάσταση 1: $13.5 > \text{pH} > 12.5$: Τα διαλύματα στους πόρους του C – S – H περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις Na, K και παράγονται ισοδύναμες συγκεντρώσεις ιόντων υδροξυλίων. Η σύνθεση του πόρου κυριαρχείται από Na, K και OH. Η διαλυτότητα του portlandite είναι μικρή σε τέτοιες τιμές pH και άρα μόνο μικρές ποσότητες Ca απελευθερώνονται από τα στερεά και η αναλογία Ca/Si είναι υψηλή.

Κατάσταση 2: $\text{pH} = 12.5$: Δεν υπάρχουν αλκαλικά ιόντα και το pH του υγρού των πόρων ελέγχεται από την διαλυτότητα του portlandite. Η σύνθεση των πόρων είναι ουσιαστικά το διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Κατάσταση 3: $12.5 > \text{pH} > 10$: Οδηγεί το portlandite σε πλήρη διαλυτοποίηση. Το pH ρυθμίζεται από την διαλυτοποίηση των φάσεων του C–S–H και σταθεροποιείται σε $\text{pH}=10$ και παράλληλα η αναλογία Ca/Si μειώνονται.

Κατάσταση 4: $10 > \text{pH}$: Οι φάσεις του C – S – H και τα υπόλοιπα συστατικά διαλύονται πλήρως. Η σύνθεση των πόρων χαρακτηρίζεται από τα εναπομείναντα αδρανή ορυκτά (μόνο ασβεστίτη) και το εισερχόμενο νερό (Oschs et al., 2016).

FOCUS ON STUDENTS INVOLVED IN TASKS 3 & 4

eurad

eurad

European Joint Programme
on Radioactive Waste Management



Eleni MARAGKOU
MSc student at UCY

"Studies on the interaction
between U(VI) and CSH in
the presence of EDTA"

Task 4



This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme 2014-2018 under grant agreement N°847593

