

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala Doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE UTILIZATE PENTRU MONITORIZAREA SUBSTANȚELOR TOXICE ȘI MANAGEMENTUL DEȘEURILOR INDUSTRIALE

Doctorand,
Ing. Florin SLOATĂ

Conducător științific,
Prof. dr. habil. ing. Antoaneta ENE
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Seria I 4: Inginerie Industrială Nr. 93

GALAȚI
2023

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala Doctorală de Inginerie Mecanică și Industrială



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

TEHNICI ANALITICE PERFORMANTE UTILIZATE PENTRU MONITORIZAREA SUBSTANȚELOR TOXICE ȘI MANAGEMENTUL DEȘEURILOR INDUSTRIALE

Doctorand,
ing. Florin SLOATĂ

Președinte: Prof. univ. dr. ing. fiz. Luminița MORARU
Director Școală Doctorală de Inginerie Mecanică și
Industrială - Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Conducător științific: Prof. dr. habil. ing. Antoaneta ENE
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Referenți științifici: Prof. univ. dr. Octavian G. DULIU
Universitatea din București

Conf. univ. dr. Claudia STIHI
Universitatea "Valahia" din Târgoviște

Prof. univ. dr. Mirela PRAISLER
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați

Seria I 4: Inginerie Industrială Nr. 93

GALAȚI
2023

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

- Domeniul **ȘTIINȚE INGINEREȘTI**
Seria I 1: **Biotehnologii**
Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
Seria I 3: **Inginerie electrică**
Seria I 4: **Inginerie industrială**
Seria I 5: **Ingineria materialelor**
Seria I 6: **Inginerie mecanică**
Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**
- Domeniul **ȘTIINȚE SOCIALE**
Seria E 1: **Economie**
Seria E 2: **Management**
Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**
- Domeniul **ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE**
Seria U 1: **Filologie- Engleză**
Seria U 2: **Filologie- Română**
Seria U 3: **Istorie**
Seria U 4: **Filologie - Franceză**
- Domeniul **MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII**
Seria C: **Chimie**
- Domeniul **ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE**
Seria M: **Medicină**

MULȚUMIRI

„*Nihil sine Deo*” este motto-ul pe care l-am citit pentru prima dată atunci când am vizitat Castelul Peleş, fiind curios să aflu mai multe lucruri despre istoria Monarhiei Românești. Citind acest mesaj, transmis de către emblematicul Monarh Întemeietor al României Moderne - Carol I, mi-am dat seama că statutul social pe care îl poate avea orice om pe această lume nu este suficient pentru a-l face pe acesta să-și atingă un scop. Mă închin Divinității pentru că mi-a oferit: darul vieții, familia care m-a crescut, sănătatea, priceperea, familia pe care am întemeiat-o, oamenii buni, dar și pentru cele ce vor urma.

Sunt profund recunoscător coordonatorului meu științific, Doamnei *Prof. univ. dr. habil. Antoaneta ENE*, pentru sprijinul total acordat în întocmirea articolelor științifice publicate și în realizarea acestei teze de doctorat. Doamna Profesor a contribuit semnificativ la formarea mea profesională și personală, oferindu-mi un model etic demn de urmat, desprins din experiența profesională vastă a domniei sale.

Sunt recunoscător membrilor din comisia de îndrumare, Domnului *Prof. univ. dr. ing. Puiu-Lucian GEORGESCU*, Doamnei *Prof. univ. dr. ing. fiz. Luminița MORARU*, respectiv Doamnei *Prof. univ. dr. Mirela PRAISLER*, pentru suținerea și indicațiile oferite în conceperea acestei lucrări.

Adresez mulțumiri deosebite Doamnelor *Prof. dr. Marina Vladimirovna FRONTASYEVA* de la JINR din Dubna, Moscova, Federația Rusă și *Dr. Ana PANTELICĂ inclusiv colectivului de cercetători* de la IFIN-HH din Măgurele, Ilfov, România, respectiv Domnilor *Dr. Thomas SPANOS* de la IHU Kavala, Grecia și *Dr. Oleg BOGDEVICH* de la IGS din Chișinău, Republica Moldova, care mi-au arătat amabilitate și m-au sprijin în aplicarea unor tehnici de analiză performante pentru caracterizarea probelor de deșeuri industriale periculoase și a solurilor contaminate.

Doresc să mulțumesc Centrului de Cercetare INPOLDE din cadrul „Universității Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Științe și Mediu, respectiv a proiectelor prezidate de către Doamna *Prof. univ. dr. habil. Antoaneta ENE* (*PROIECT PROGRAM OPERAȚIONAL COMUN BAZINUL MĂRII NEGRE 2014-2020, COD BSB27; PROIECT PROGRAM OPERAȚIONAL COMUN BAZINUL MĂRII NEGRE 2014-2020, COD BSB165; PROIECTELE DE CERCETARE JINR-România nr. 71 și 68 din 2020, nr. 64 și 63/2019, nr. 80 și 81/2017; GRANT DE CERCETARE JINR-România nr. 32/2020, nr. 26/2019; GRANT DE CERCETARE INTERVENT nr. 9187/2023*), pentru obținerea rezultatelor prezentate în această teză de doctorat.

Se cuvine să aduc calde mulțumiri Domnilor Directori *biol. Sandu BĂLAN*, *ing. Melchisedec COVACI* și *ing. Vladimir Dumitru DRAGOMAN* de la firma SetCar S.A. din Brăila, România și Domnului Vicepreședinte *ing. Răzvan POPESCU* de la firma Directa Plus Spa din Lomazzo, Italia, pentru acordarea sprijinului moral și material, fără de care subiectul acestei lucrări nu putea fi pus în aplicare.

Îi mulțumesc foarte mult dragei mele soții pentru înțelegerea și susținerea morală pe care mi le acordă necondiționat.

Nu în ultimul rând, mă adresez cu mulțumiri membrilor familiei, prietenilor, colegilor de la Școala Doctorală și tuturor celor care m-au încurajat și au participat, în mod direct sau indirect, cu o vorbă bună, cu un sfat sau cu un gând pozitiv la finalizarea acestui scop al meu.

Galați, 2023

Vă mulțumesc!
Al dumneavoastră,
Florin SLOATĂ

CUPRINS

	Pagina din teza	Pagina din rezumat
INTRODUCERE.....	1	1
I. STUDIU DOCUMENTAR.....	9	5
1.1. Impactul poluării industriale.....	9	5
1.2. Aspecte privind gestionarea deșeurilor industriale periculoase la nivel european și național.....	13	7
1.3. Descrierea tehnicilor analitice de înaltă performanță utilizate pentru caracterizarea deșeurilor industriale periculoase și a solurilor contaminate.....	18	8
II. MATERIALE ȘI METODE.....	41	16
2.1. Prelevarea și prepararea probelor supuse analizelor experimentale.....	41	16
2.2. Aplicarea metodelor spectrometrice performante pentru caracterizarea probelor (ED-XRF, AAS, ICP-MS, PIXE, PIGE, INAA și GRS).....	54	24
III. REZULTATE EXPERIMENTALE PROPRII PRIVIND CARACTERIZAREA DEȘEURILOR PERICULOASE INDUSTRIALE ȘI A SOLURILOR.....	74	29
3.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma dezafectării unor instalații din industria chimică.....	74	29
3.1.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma dezafectării unei instalații industriale de electroliză.....	74	29
3.1.2. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma dezafectării unei instalații industriale de distilare.....	83	31
3.2. Caracterizarea deșeurilor industriale periculoase rezultate în urma activității de producție a unor operatori economici din România.....	91	35
3.2.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase rezultate din industria producătoare de echipamente electrice și electronice.....	91	35
3.2.2. Caracterizarea deșeurilor periculoase rezultate din industria constructoare de nave maritime.....	97	38
3.3. Gestionarea deșeurilor radioactive conținând materiale nucleare.....	101	39
3.4. Determinarea concentrațiilor familiilor de bifenili policlorurați din fluidele dielectrice ale echipamentelor electrice de înaltă tensiune.....	112	42
3.5. Determinarea conținutului de metale grele din solurile situate în jurul fostului combinat de fibre artificiale din județul Brăila.....	117	45
3.6. Determinarea concentrațiilor de metale grele și elemente urmă din solurile situate în jurul combinatului metalurgic din Galați.....	126	52
3.7. Caracterizarea radiologică a solurilor situate în jurul combinatului metalurgic din Galați.....	145	55
IV. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE.....	152	59
ANEXE.....	156	63
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	180	66
DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII.....	209	80

INTRODUCERE

Mediului înconjurător al planetei noastre, denumit pe scurt și mediul fizic, este reprezentat de totalitatea factorilor fizici cum sunt: energia solară, atmosfera, hidrosfera și geosfera. În lipsa acestui mediu fizic viața nu ar putea exista. Față de mediul fizic, mediul biologic este reprezentat de resursele fizice, circumstanțele și întâmplările care favorizează existența unui organism sau a mai multor organisme inclusiv relațiile dintre acestea, este evident că în acest grup se încadrează și specia umană. În acest sens, noțiunea de mediu este tradusă și înțeleasă ca fiind relația dintre mediile fizice și biologice aflate într-un spațiu definit (componenta spațială) raportată la unitatea de timp (componenta temporală), aceste două componente ajută la reproducerea și dezvoltarea normală a unei specii sau a unui grup de specii. Orice formă de modificare produsă de om asupra mediului care provoacă efecte negative și ireversibile ce pun în pericol propria supraviețuire sau supraviețuirea celorlalte specii, poate fi definită ca fiind o problemă de mediu [Wali ș.a., 2010].

Știința mediului reprezintă studiul științific al interacțiunilor și proceselor dinamice ce apar între factorii fizici și biologici ai naturii, ținând seama de impactul acestora asupra sistemelor sociale și economice. Se poate spune că știința mediului este un domeniu de studiu multidisciplinar care abordează una din cele mai vechi și inevitabile întrebări a lumii contemporane: care este relația noastră cu mediul [Botkin, 1992]?

Gestionarea bună și durabilă a mediului se poate face doar aplicând științele care stau la baza științei mediului, acestea fiind: matematica, statistica, fizica, chimia, biologia, geologia, climatologia, hidrologia, ingineria, economia, sociologia ș.a. [Wali ș.a., 2010], [Iojă, 2013].

Una dintre amenințările majore la adresa integrității mediului înconjurător o reprezintă generarea în cantități mari a deșeurilor industriale periculoase [Akpan și Olukanni, 2020]. Această creștere a generării deșeurilor periculoase poate fi atribuită creșterii numărului de locuitori la nivel global. Crescând populația se intensifică și activitățile industriale, și astfel se generează o cantitate mai mare de deșeuri periculoase [Olukanni și Oresanya, 2018].

Conform raportărilor efectuate de către Programul Națiunilor Unite pentru Mediu (UNEP) sunt generate, la nivel mondial, anual aproximativ 400 milioane tone de deșeuri cu conținut de substanțe periculoase, adică aproximativ 60 kg per capita [UNEP], [The World Counts].

Clasificarea deșeurilor industriale periculoase este foarte dificil de aplicat din cauza faptului că acestea nu au o compoziție chimică simplă. Deșeurile periculoase se pot trata/recicla în proporție destul de bună, doar că acest proces este încă foarte lent din cauza normelor cu privire la manevrarea, transportul și gestionarea acestora cu scopul diminuării riscurilor asupra sănătății speciilor biologice și a factorilor de mediu [Hennebert, 2022].

Datorită apariției tehnicilor analitice de înaltă performanță cum sunt: Fluorescența de Raze X cu Dispersie după Energie (ED-XRF), Spectrometria de Absorbție Atomică (AAS), Spectrometria de Masă Cuplată cu Plasmă Inductiv (ICP-MS), Tehnici de Analiză în Fascicul de Ioni Accelerați (IBA) – Emisia de Radiații X (PIXE) și Gama (PIGE) Induse de Particule Încărcate, Analiza prin Activare cu Neutroni (INAA), Spectrometria de Radiații Gama (GRS) și Analiza prin Cromatografie Gazoasă (GC), se pot obține date suficiente despre caracterizarea deșeurilor industriale periculoase inclusiv pentru buna gestionare a acestora.

Motivația alegerii temei abordate a fost întărită de situația și problemelor ce au apărut în ultimele decenii cu privire la poluarea factorilor de mediu, gestionarea deșeurilor industriale cu conținut de substanțe periculoase și riscul la care este supusă existența tuturor organismelor vii. Este necesar de înțeles că omenirea trebuie să se gândească și să pună în practică idei, politici și tehnologii care să stopeze gestionarea deficitară a tuturor deșeurilor generate în orice domeniu industrial. Se consideră faptul că pe teritoriul României există foarte puține studii care

aduc dovezi solide despre impactul negativ pe care îl are aplicarea neconformă a managementului deșeurilor industriale periculoase moștenite din timpul perioadei comuniste sau chiar a celor generate în ziua de astăzi.

Teza de doctorat, intitulată: „**Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale**”, are ca obiectiv general determinarea cantităților de substanțe chimice toxice (metale grele, compuși organici clorurați și elemente radioactive) în probe de deșeuri provenite din diverse industrii grele, respectiv în probe de soluri aflate în jurul unor facilități industriale care și-au încetat activitatea sau care sunt active și în prezent, și estimarea riscului pentru sănătatea populației.

Subiectul de cercetare dezbătut în această lucrare, prin rezultatele obținute și puse în comparație cu normativele europene transpuse și în cele naționale privind deșeuri industriale periculoase și protecția factorilor de mediu, ar putea influența schimbarea modului de gândire pentru aplicarea corectă a managementului deșeurilor, protecția mediului și a sănătății organismelor vii.

Cel mai important aspect original al acestei lucrări este reprezentat de aplicarea analizei multielementale variate pentru caracterizarea probelor industriale de deșeuri periculoase și a solurilor contaminate, utilizând tehnici analitice atomice și nucleare de înaltă performanță și sensibilitate, optimizate și adaptate pentru investigarea elementelor chimice toxice la nivel de urmă.

Aspectul unic întâlnit în componența acestei teze de doctorat este reprezentat de rezultatele proiectului managementului total al deșeurilor radioactive ce au în componența materiale nucleare pertinente pentru proliferarea armelor nucleare. Acest proiect a fost aplicat în cadrul companiei SetCar S.A. din Brăila, România, perioada de implementare a fost de 2 ani și a vizat transferul tuturor deșeurilor radioactive de interes nuclear către un operator autorizat în domeniul nuclear, respectând normele internaționale și naționale cu privire la protecția radiologică, depozitarea temporară, aplicarea protecției fizice, aplicarea controlului de garanții, efectuarea în siguranță a transportului (transferului), scoaterea de sub regimul de autorizare temporară ș.a.

Rezultatele experimentale obținute în urma cercetărilor au fost prezentate sub formă de comunicate (37) în cadrul conferințelor naționale și internaționale menționate la secțiunea *Diseminarea rezultatelor cercetării*. De asemenea, rezultatele au fost publicate în extenso în reviste științifice, dintr-un total de 8 articole, 2 articole fiind publicate în reviste indexate ISI. Întreg programul de cercetare desfășurat în cadrul Școlii Doctorale a fost sprijinit de un număr de 10 proiecte internaționale și 1 proiect național (INTERVENT), autorul făcând parte din echipa de cercetători în calitate de membru sau de voluntar.

Prezenta teză de doctorat scrisă sub titlul „**Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale**” a fost construită alături de atenta coordonare a comisiei de îndrumare științifică formată din următorii membri: Doamna Prof. univ. dr. habil. Antoaneta ENE (coordonator științific), Domnul Prof. univ. dr. ing. Puiu-Lucian GEORGESCU, Doamna Prof. univ. dr. ing. fiz. Luminița MORARU, respectiv Doamna Prof. univ. dr. Mirela PRAISLER. Conținutul tezei este structurat în 4 capitole, desfășurate pe un număr de 233 pagini, sunt cuprinse un număr de 32 tabele, 91 figuri și 15 anexe.

În **Capitolul I** sunt prezentate aspecte referitoare la impactul poluării industriale la nivel mondial, fiind exemplificate anumite situri contaminate cu substanțe periculoase și așezări umane care sunt expuse la emisii industriale nocive pentru sănătatea lor, dar și măsuri pe care marile puteri economice ale lumii le iau pentru diminuarea poluării. În același timp sunt expuse cazuri de poluare industrială excesivă a ecosistemelor la nivel național cum sunt: contaminarea bazinului hidrografic al râului Olt și poluarea solului din jurul zonelor active ale

industrii extractive sau a industriei metalurgice. Tot în acest capitol se pot remarca aspecte referitoare la implementarea unor cadre legislative, la nivelul Uniunii Europene, cu scopul de a reglementa transferul de deșeuri periculoase între statele membre, modul de depozitare finală al deșeurilor industriale, strategia de reciclare a acestora ș.a..

În **Capitolul II** sunt descrise tehnicile analitice de înaltă performanță utilizate pentru caracterizarea elementară fizică și radiologică a matricilor de deșeuri industriale periculoase și a probelor de sol situate în jurul unităților industriale inactive sau active din regiunea Brăila-Galați. Tehnicile analitice utilizate în această cercetare sunt: Fluorescența de Raze X cu Dispersie după Energie (ED-XRF), Spectrometria de Absorbție Atomică (AAS), Spectrometria de Masă Cuplată cu Plasmă Inductiv (ICP-MS), Tehnici de Analiză în Fascicul de Ioni Accelerati (IBA) – Emisia de Radiații X (PIXE) și Gama (PIGE) Induse de Particule Încărcate, Analiza prin Activare cu Neutroni (INAA), Spectrometria Radiațiilor Gama (GRS), inclusiv aplicată in-situ, și Analiza prin Cromatografie Gazoasă (GC).

Capitolul III constă în prezentarea rezultatelor obținute în urma aplicării programului experimental. Aceste rezultate se referă la determinarea conținutului de PCB, elemente majore, metale grele, elemente urmă, radionuclizi naturali și artificiali din probe de deșeuri industriale periculoase și probe de soluri industriale. În urma rezultatelor obținute au fost întocmite evaluări de risc ecologic și radiologic aferente stării de sănătate a populației care locuiește în apropierea unităților industriale active și inactive din Galați și Brăila. De asemenea, sunt prezentate aspecte privind adoptarea celor mai bune practici referitoare la gestionarea totală a materialelor de interes nuclear și a deșeurilor radioactive reprezentate de materiale solide contaminate cu ^{238}U și ^{232}Th .

În **Capitolul IV** sunt prezentate concluziile generale întocmite pe baza analizelor, a rezultatelor experimentale obținute și a efectuării analizelor de risc ecologic și radiologic. Se pot observa contribuțiile originale pe care autorul le-a adus în această teză de doctorat și intențiile acestuia cu privire la cercetările viitoare.

Contribuții originale

Teza de doctorat „**Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale**” s-a orientat spre adaptarea și optimizarea unor tehnici analitice de înaltă performanță (ED-XRF, AAS, ICP-MS, PIXE, PIGE, INAA, GRS și GC) pentru caracterizarea compozițională și evaluarea radiologică a deșeurilor industriale periculoase și a solurilor industriale. Principalele contribuții originale sunt:

- optimizarea aplicării metodei ED-XRF pentru micșorarea valorilor erorilor de analiză prin îmbunătățirea raportului pic-fond din spectrele energetice. Această optimizare a fost pusă în practică prin creșterea timpului de iradiere al probelor de deșeuri industriale periculoase;
- caracterizarea compoziției de microelemente a deșeurilor industriale cu conținut de substanțe periculoase provenite din dezafectarea unor instalații industriale sau rezultate în urma activităților industriale a unor operatori economici de pe teritoriul României pentru stabilirea celor mai bune criterii de gestionare a acestor deșeuri. Caracterizarea deșeurilor industriale periculoase s-a efectuat cu ajutorul tehnicilor analitice ED-XRF, PIXE și PIGE;
- adoptarea celor mai bune practici referitoare la gestionarea totală a materialelor de interes nuclear și a deșeurilor radioactive reprezentate de materiale solide contaminate cu ^{238}U și ^{232}Th . Respectarea normelor naționale și internaționale din domeniul nuclear, aplicarea metodelor analitice de spectrometrie gama pentru identificarea ^{238}U și ^{232}Th din probele necunoscute și utilizarea echipamentelor radiometrice pentru determinarea debitului radiație gama la care a fost supus personalul operator în timpul inventarierii fizice a materialelor nucleare, au stat la baza realizării operațiunii de gestionare totală a tuturor materialelor nucleare și radioactive. Prin obținerea acestor rezultate experimentale s-a adus o contribuție

la actualizarea bazelor de date, naționale și internaționale, cu privire la deținătorii sau foștii deținători de materiale de interes nuclear și deșeuri radioactive;

- stabilirea gradului de contaminare cu PCB al uleiurilor din echipamentele electrice industriale de înaltă tensiune pentru realizarea unei paralele între concentrațiile obținute în această cercetare și rezultatele obținute în alte contribuții științifice din străinătate, respectiv pentru stabilirea parametrilor tehnologici de funcționare a instalației, proprietate a SetCar S.A. Brăila, pentru deshidratarea, declorurarea și reutilizarea acestor uleiuri. Determinarea conținutului de PCB din uleiurile de transformatoare industriale a contribuit la actualizarea inventarului privind cantitățile de deșeuri periculoase cu conținut de PCB aflate pe teritoriul României;

- determinarea compoziției elementale a solurilor și efectuarea evaluării de risc ecologic și toxicologic aferent stării de sănătate a populației care exploatează din punct de vedere agricol solurile poluate cu metale grele situate în jurul fostului combinat chimic din județul Brăila. Această evaluare de risc ecotoxicologic a fost realizată pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării metodelor analitice complementare ED-XRF, AAS, ICP-MS și PIGE pentru analiza probelor de soluri industriale și a unui set de indici de poluare/contaminare a solurilor;

- determinarea schemei compoziționale a solurilor și efectuarea evaluării de risc ecologic și toxicologic aferent stării de sănătate a populației care locuiește în proximitatea combinatului metalurgic de la Galați folosind datele experimentale rezultate în urma aplicării tehnicilor analitice instrumentale și nedistructive INAA și ED-XRF pentru analiza probelor de soluri industriale și indici simpli de poluare și ecotoxicologici;

- evaluarea mobilității și a riscului de migrație în adâncimea solului a unui număr mare (42) de elemente chimice (metale, pământuri rare, actinide, elemente litogene, elemente urmă) detectate în aria industrială a combinatului metalurgic Galați;

- evaluarea riscului radiologic, aferent sănătății populației care locuiește în apropierea combinatului metalurgic de la Galați, pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării tehnicii analitice de spectrometrie gama de înaltă rezoluție și de fond scăzut asupra probelor de soluri industriale. Rezultatele acestui studiu va contribui la actualizarea bazelor de date naționale privind conținutul de radionuclizi naturali și artificiali în solurile industriale și a bazelor de date internaționale privind radioactivitatea solurilor din jurul întreprinderilor siderurgice.

I. STUDIU DOCUMENTAR

1.1. Impactul poluării industriale

Datorită apariției Revoluției Industriale în Regatul Unit al Marii Britanii [Mohajan, 2019], oamenii au reușit să avanseze mai rapid spre secolul XXI. În acele timpuri industriile erau reprezentate de mici fabrici care generau în special poluanți de natură gazoasă (particule fine în suspensie, fum), numărul acestora era limitat și funcționau doar un anumit număr de ore pe zi, iar nivelul poluării nu era crescut semnificativ [Elsharkawy, 2020]. Atunci când aceste fabrici au devenit unități industriale de producție la scară largă, problema poluării industriale a început să devină una foarte importantă [Kabir ș.a., 2020], [Elsharkawy, 2020].

Tehnologia s-a dezvoltat rapid, știința a avansat și astfel a apărut epoca producției. În același timp s-a dezvoltat încă un fenomen numit poluare industrială [Elsharkawy, 2020], [Shah ș.a., 2021] care induce o degradare semnificativă a factorilor de mediu [Kabir ș.a., 2020]. Această degradare a mediului este răspunsul iresponsabil al activităților antropice [Kabir ș.a., 2020], cu toate acestea omenirea a început să acorde o atenție sporită cu privire la poluarea mediului și să implementeze anumite măsuri în ultimii ani, însă mai rămân multe probleme de rezolvat [Xiong ș.a., 2021]. Din punct de vedere economic sectorul de producție industrială reprezintă pilonul de dezvoltare al unei națiuni, însă din punct de vedere ecologic reprezintă aproximativ jumătate din poluarea produsă la nivel mondial [Shah ș.a., 2021].

După [Mahmood și Saeed, 2023] poluarea industrială este una dintre cele mai periculoase tipuri de poluare cunoscute deoarece are efecte secundare toxice asupra organismelor vii. Nu există nicio îndoială că poluanții industriali, în special cei chimici, au o stabilitate fizico-chimică puternică și nu se descompun în mod natural, iar din acest motiv efectele lor rămân pe perioade foarte lungi. Chiar dacă organismele vii posedă capacitatea de a se autoregenera, acestea nu pot rezista în cazul expunerii la doze mari de poluanți chimici. Cantitatea de poluant chimic necesară pentru a ucide 50% dintre membrii unei anumite specii se numește doza letală 50, simbolizată prin LD 50 [Zubcov și Ene, 2021].

Poluarea industrială și degradarea factorilor de mediu reprezintă una dintre cele mai serioase probleme pe care marile state puternic industrializate încearcă să o gestioneze corect. Totuși diminuarea poluării și generării deșeurilor la scară industrială reprezintă un subiect de dezbatere evitat de marii producători deoarece acesta implică costuri mari și afectează producția dacă ar fi pus în aplicare [Khan și Tarique, 2015].

Gao ș.a., 2019 evidențiază potențialul de adsorbție a aditivilor adăugați în cărbunele utilizat prin combustie în procese metalurgice cu scopul de a preveni și reduce emisiile de particule fine purtătoare de metale grele cum sunt: arsen, cadmiu, crom, cupru, nichel, plumb, titan, zinc ș.a.. Acestea pot fi înglobate în particule fine precum PM_{2,5} și PM₁₀ și pot pătrunde în corpul uman prin inhalare. Cercetătorii acestui studiu au observat că aditivul a reacționat cu metalele grele, inclusiv cu unele metale alcaline (sodiu și potasiu).

Marlow ș.a., 2022 au îmbinat previziunile despre riscul de inundații cu datele istorice despre fostele fabrici de producție din 6 orașe din SUA. Au identificate peste 6000 de situri industriale contaminate cu substanțe periculoase. Aceste substanțe periculoase se pot infiltra în sol contaminând apele subterane sau pot fi transportate de către apele de la inundații spre zonele populate. Calamitatea ar putea pune în pericol sănătatea a peste 560 000 de locuitori și integritatea a peste 229 000 unități de locuințe. Pe baza rezultatelor obținute autorii acestui studiu atrag atenția asupra potențialelor calamități ce pot apărea în viitorul apropiat și solicită o acțiune de prevenire a unui dezastru umanitar și de mediu.

[Rahman ș.a., 2021](#) au utilizat datele anuale ale Indicatorului de Dezvoltare Mondială, publicate de Banca Mondială, în perioada anilor 1960-2019, pentru a face legătura dintre poluarea industrială și starea de sănătate a populației. Studiul a fost aplicat asupra datelor provenite din cele mai industrializate douăzeci de state ale lumii. Autorii acestui studiu teoretic au demonstrat faptul că poluarea industrială crește semnificativ rata mortalității. Adoptarea unei dezvoltări durabile socio-economice și de mediu scade rata mortalității.

[Sidor ș.a., 2021](#) au identificat o anomalie a creșterii și a vitalității molizilor și a brazilor argintii, cauzată de poluarea atmosferei din localitatea Tarnița, România, în perioada anilor 1978 și 1990. Poluarea atmosferică a fost indusă de exploatările miniere și de activitatea de procesare primară a minereurilor neferoase cu conținut de sulfuri complexe ale mai multor metale grele. Revigorarea arborilor studiați a apărut după anul 1990 când a avut loc o încetinire bruscă a activităților miniere din zonă. Acest fenomen de revigorare s-a intensificat după sistarea activităților industriale începând cu anul 1998.

[Bravo ș.a., 2009](#) au evaluat poluarea cu mercur în sedimentele lacului de acumulare Babeni, de pe râul Olt, România. A fost aleasă această locație deoarece se află în aval de o instalație de electroliză care folosește electrod de mercur elementar. Concentrația de mercur în sedimentele prelevate de la o adâncime de 50 cm a fost 45 ppm. Concentrația de mercur a variat între 1,3–2,4 ppm în sedimentele prelevate de la suprafață.

[Iordache ș.a., 2022](#) au efectuat un studiu pentru determinarea concentrațiilor de mercur și a altor metale grele din sedimentele râului Olt, România. Poluarea cu mercur a fost cauzată de deversarea în râu a unor efluenți contaminați proveniți din activitatea industrială de obținere a produselor clorosodice prin procedee electrochimice. Concentrațiile de mercur au variat între 0 și 1,11 ppm.

Utilizând tehnicile analitice INAA și ED-XRF [Ene ș.a., 2011a](#) au caracterizat anumite probe de sol prelevate din imediata apropiere a combinatului metalurgic din Galați, România. În urma caracterizării probelor de sol industrial au fost identificate 44 de elemente chimice. Rezultatele cercetării arată că valorile mari ale concentrațiilor de nichel, crom și arsen depășesc semnificativ limita normală specificată în normativul românesc. În unele probe de sol analizate concentrațiile de mercur depășesc nivelurile de alertă și pragul de intervenție din normativ. Concentrațiile de cadmiu și seleniu depășesc nivelul de alertă. Valorile concentrațiilor a 23 de elemente determinate reprezentate de metale grele, metale alcaline, elemente majore și pământuri rare, sunt aproximativ similare cu valorile medii în solurile de suprafață din Europa și/sau din întreaga lume.

[Pantelică ș.a., 2013](#) au utilizat metoda analitică INAA pentru determinarea concentrațiilor a 42 de elemente în probe de sol de suprafață colectate din șapte situri industriale din România și un sit de control într-o zonă relativ nepoluată. Conform rezultatelor obținute s-a observat că cel mai mare grad de poluare al solului cu stibiu și cadmiu se găsește la Copșa Mică, unde există o activitate industrială metalurgică neferoasă. Un grad de contaminare apreciabil al solului cu arsen, cadmiu și stibiu a fost identificat la Baia Mare unde există o activitate de exploatare neferoasă și metalurgică. Din cauza activității unei centrale termice pe cărbune și a unei fabrici de ciment, respectiv a materialelor de construcții, solurile din Deva sunt contaminate apreciabil cu arsen, cadmiu și nichel. Industria chimică ușoară din Oradea a fost cauza poluării considerabile a solului cu stibiu. Solurile agricole și industriale din Afumați și Măgurele au fost poluate apreciabil cu zinc și cadmiu. Solul considerat a fi nepoluat a fost prelevat din localitatea Fundata [[Ene, 2015a](#)].

[Stihi ș.a., 2017](#) au efectuat o cercetare referitoare la poluarea aerului cu metale grele la nivel național, analizând 330 de probe de mușchi cu ajutorul tehnicilor analitice INAA și AAS (metoda în cuptor de grafit). Rezultatele acestei cercetări indică prezența unor metale grele în concentrații foarte mari cum sunt: zincul, cuprul, cadmiul și plumbul. Această poluare excesivă

cu metale grele se găsește în zona de nord și de nord-vest a țării, fiind cauzată de activitățile miniere și metalurgice din zonă.

1.2. Aspecte privind gestionarea deșeurilor industriale periculoase la nivel european și național

Industrializarea accelerată a națiunilor în timpul secolului XXI a condus la o ascensiune a generării cantităților de deșeuri industriale ce au un impact negativ asupra factorilor de mediu și stării de sănătate a oamenilor. O dată cu dezvoltarea și implementarea tehnologiilor industriale la nivel mondial economia, nivelul de trai și furnizarea tuturor serviciilor s-au îmbunătățit, însă sectorul industrial a generat o cantitate foarte mare de deșeuri periculoase [Ogunwumi și Salami, 2023].

Creșterea constantă a generării deșeurilor industriale periculoase la nivel european duce la adoptarea de măsuri cu privire la protejarea factorilor de mediu, respectiv a resurselor naturale. În Europa se produc anual aproximativ trei miliarde de tone de deșeuri. În acest context, Uniunea Europeană promovează mai multe strategii de management al deșeurilor industriale cu scopul reducerii impactului negativ asupra factorilor de mediu [Pini ș.a., 2018].

După [Fazzo ș.a., 2023] la nivel european 38% din zonele contaminate sunt reprezentate de depozitele finale pentru deșeurile menajere și deșeurile industriale periculoase. Gestionarea defectuoasă a deșeurilor industriale periculoase împreună cu depozitarea neconformă și ilegală a acestora în depozite neautorizate, duc la eliberarea în mediu a unor substanțe potențial periculoase, afectând starea de sănătate a populației ce trăiește în zona limitrofă a acestor depozite.

Fazzo ș.a., 2017 susțin că termenul de deșeu periculos este adoptat în mod diferit în multe țări, fiind definit în general de deșeurile nemenajere ce conțin substanțe chimice periculoase. [Ekvall, 2008] definește deșeurile periculoase ca fiind acele deșeuri produse în urma unui proces industrial (activități miniere, procese de incinerare și de reciclare a deșeurilor, prestări de servicii medicale și publice ș.a. [Ogunwumi și Salami, 2023]), în orice formă fizică (solid, semisolid, șlam, lichid, semilichid ș.a. [Ogunwumi și Salami, 2023]), ce au un caracter: infecțios, toxic, coroziv, exploziv sau radioactiv [Ogunwumi și Salami, 2023], [Pinzon Zurita ș.a., 2022], care induc un efect negativ direct asupra ecosistemelor și a ființelor umane și care necesită aplicarea unui control obligatoriu în ceea ce privește utilizarea și gestionarea lor.

După [Latorre ș.a., 2021] la nivel European există diferite cadre legislative despre gestionarea deșeurilor periculoase care trebuie respectate de către toate statele membre ale blocului comunitar. Statele membre sunt nevoite să respecte obiectivele de valorificare ce sunt stabilite în legislația europeană privind deșeurile periculoase, având opțiuni de ales: adoptarea instalațiilor adecvate de reciclare a materialelor în țara de proveniență a deșeurilor periculoase ori exportul acestui deșeu.

Din analiza lui Latorre ș.a., 2021 reiese că statele europene care sunt în topul celor mai mari generatori de deșeuri periculoase (Germania – 21812 Mtone, Bulgaria – 12206 Mtone, Franța – 10783 Mtone și Estonia – 10410 Mtone) nu sunt în topul statelor exportatoare de astfel de deșeuri pentru a fi valorificate (Norvegia – 887 Mtone, Olanda – 574 Mtone și Belgia – 524 Mtone), statele care exporta cele mai mari cantități de deșeuri periculoase exprimate în procente din cantitatea totală generată sunt: Liechtenstein - 66,76%, Norvegia - 64,87% și Islanda - 33,85%.

Grzegorz ș.a., 2022 relatează că managementul deșeurilor periculoase reprezintă și în ziua de astăzi o problemă la nivelul Uniunii Europene și că este esențial să se perfecționeze mecanismele de administrare a evidențelor și de recunoaștere.

1.3. Descrierea tehnicilor analitice de înaltă performanță utilizate pentru caracterizarea deșeurilor industriale periculoase și a solurilor contaminate

Tehnica de analiză cu fluorescență de raze X (XRF)

Radiațiile X iau naștere în momentul în care electronii sunt decelerați instantaneu, aceste radiații poartă numele de radiații X de frânare sau bremsstrahlung. Radiațiile X caracteristice iau naștere în momentul în care electronii se comută de pe un strat electronic superior către unul inferior ocupând astfel locul vacant lăsat de electronul dislocat de pe acel strat [Clapera, 2006], [Barbooti, 2015], [Schramm, 2015]. Cele două fenomene de producere a radiației X sunt reprezentate în figurile 1.4 și 1.5.

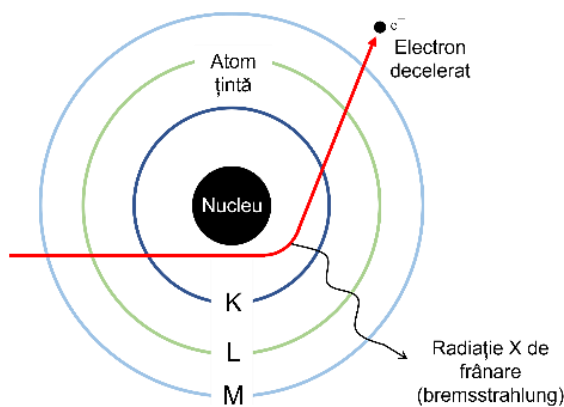


Figura 1.4. Fenomenul de producere al radiației X de frânare (bremsstrahlung) (sursă: adaptare după [Roque, 2018])

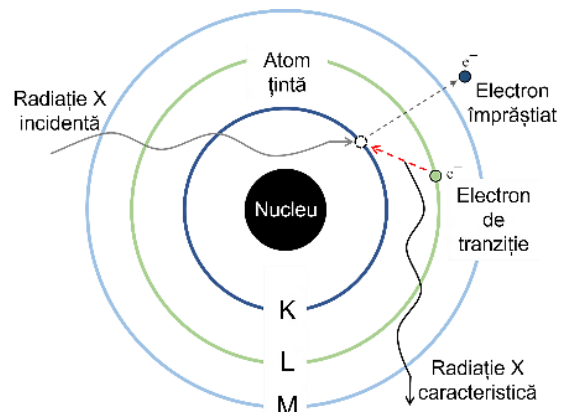


Figura 1.5. Fenomenul de producere al radiației X caracteristice (sursă: adaptare după [Ene și Pantelică, 2011a])

Generarea razelor X se face cu ajutorul unui aparat numit tub de raze X sau tuburi fluorescente, ilustrat în figura 1.6 [Xing ș.a., 2022], [Lee Drake și Shannon, 2022]. Acest tub vidat are în componență o sursă de electroni formată din doi electrozi metalici. Se aplică și se menține asupra celor doi electrozi (anod și catod) o tensiune mare, de regula 50 kV, astfel se produce un flux de electroni care se deplasează rapid de la catod la anod (elementul țintă). Prin lovirea rapidă a anodului de către electronii accelerați și decelerarea acestora, se produc raze X radiate în toate sensurile. Pentru a obține un fascicul ghidat la ieșirea din tubul fluorescent se utilizează anumite ferestre.

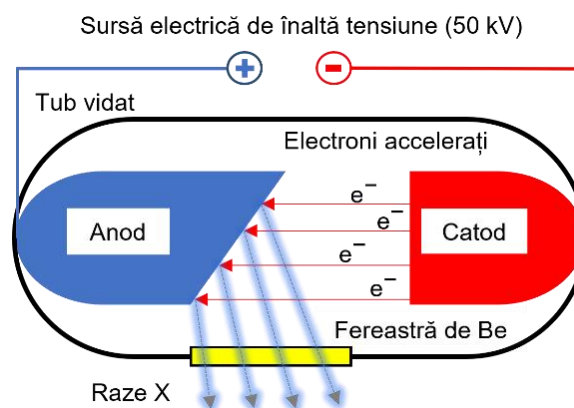


Figura 1.6. Tub generator de raze X (sursă: adaptare după [Beckhoff ș.a., 2006], [Roque, 2018])

Analizoarele ED-XRF pot fi configurate să lucreze în două moduri. Prima modalitate se referă la iradierea directă a probei țintă utilizând sau un filtru pentru ecranarea fotonilor de energie scăzută. A doua modalitate se referă la utilizarea unei ținte secundare, iradiată direct de sursa de raze X, și care la rândul ei iradiază proba de interes cu scopul de a intensifica excitația acesteia. Radiația X caracteristică emisă de către proba țintă cade pe un detector. Semnalul dat de către detector este procesat de către un preamplificator, un amplificator și un convertor analog-digital, iar la final analizorul multicanal atribuie pentru fiecare impuls o valoare energetică. Funcția dintre impuls și valoare energetică este transpusă în spectru energetic cu ajutorul unui program asistat de un calculator [Clapera, 2006]. Schema de principiu al unui spectrometru ED-XRF, care folosește iradierea directă a probei țintă, este reprezentată în figura 1.7.

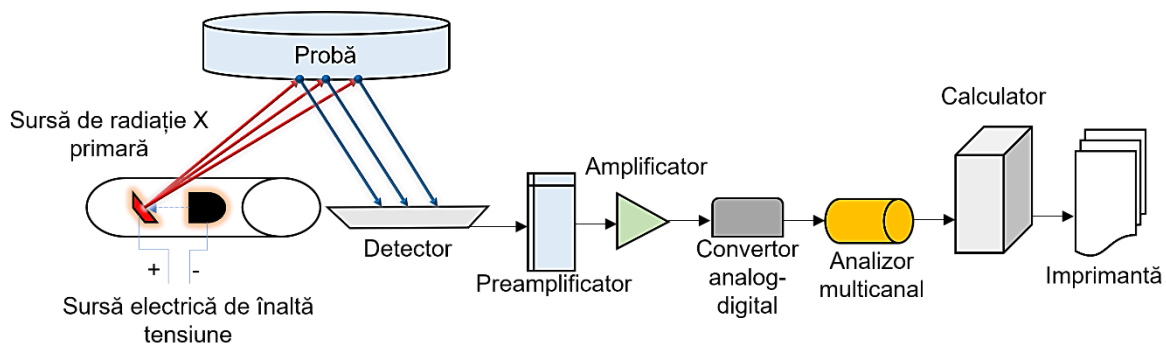
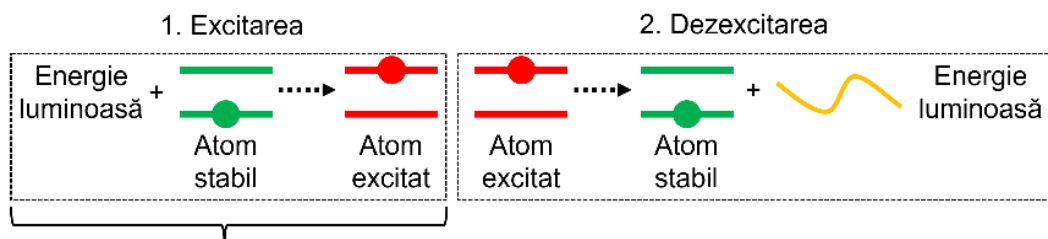


Figura 1.7. Schema de principiu a unui spectrometru cu fluorescență de raze X cu dispersie de energie – ED-XRF (sursă: adaptare după [Ene și Pantelică, 2011a])

Tehnica analitică de absorbție atomică (AAS)

Orice element chimic are în componență un nucleu și un număr specific de electroni care orbitează în jurul nucleului. Un element chimic se află în starea sa fundamentală atunci când are o configurație electronică specifică și stabilă. Același element chimic trece în stare excitată în momentul în care i se aplică o energie exterioară, iar unul sau mai mulți electroni absorb această energie și trec pe un alt strat electronic superior. Datorită faptului că elementul chimic aflat în stare excitată este instabil, acesta va reveni prompt la starea sa fundamentală, electronii vor reveni pe orbitele inițiale și vor elibera energie sub formă de lumină. Acest fenomen este reprezentat în figura 1.8 [The Perkin Elmer Corporation, 1996].



Fenomenul de absorbție atomică

Figura 1.8. Fenomenul excitare și dezexcitare atomică (sursă: prelucrare după [Beaty și Kerber, 1993])

Tehnica analitică de absorbție atomică presupune transformarea probei în stare de vapori și măsurarea absorbției atomilor vaporizați la o lungime de undă bine stabilită. Cele mai utilizate echipamente de vaporizare a probei sunt arzătoarele și cuptoarele electrice. Metoda

de absorbție atomică în flacără este rapidă, fidelă, nu necesită folosirea unui echipament sofisticat și poate ajuta la determinarea a șaiszeci și patru de elemente chimice [Walsh ș.a., 1982], [Farrukh, 2012]. Această tehnică măsoară concentrația elementelor chimice pe baza intensității de lumină detectată emisă în urma dezexcitării unui număr de elemente de același tip. Se poate menționa faptul că această tehnică analitică are sensibilitate ridicată și că poate măsura concentrații de ordinul 1×10^{-9} grame/litru [Barbooti, 2015], [Levinson, 2002].

Spectrofotometrul de absorbție atomică conține următoarele componente: sursă de lumină (lampă cu catod gol), separator optic, echipament de vaporizare prevăzut cu arzător sau cuptor, echipament de sortare a luminii după lungimea de undă (monocromator), detector reprezentat de un fotomultiplicator, un procesator de semnal și un cititor de date. Schema de principiu al unui spectrofotometru de absorbție atomică este reprezentată în figura 1.9 [Barbooti, 2015].

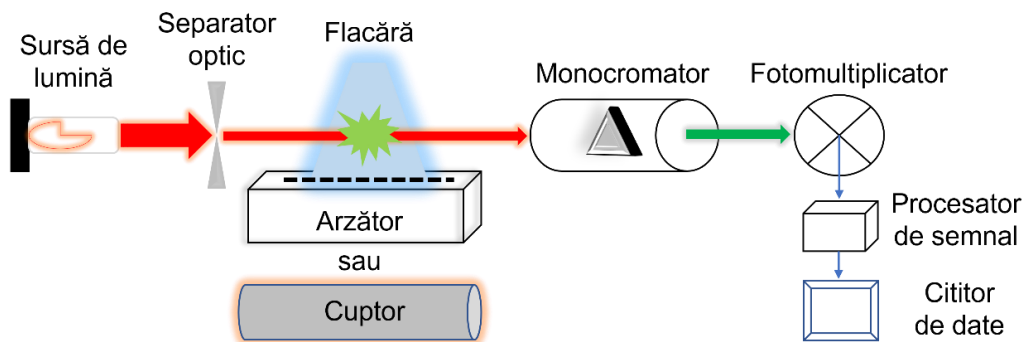


Figura 1.9. Schema generală a spectrofotometrului de absorbție atomică (sursă: prelucrare după [Beaty și Kerber, 1993], [Bogdevich ș.a., 2021])

Tehnica analitică de spectrometrie de masă cuplată cu plasmă inductiv (ICP-MS)

Probele destinate analizei prin ICP-MS pot fi de natură lichidă sau solidă, acestea pot fi introduse în incinta de pulverizare schimbând modul de introducere. Probele lichide se introduc în incinta de pulverizare, sub formă de soluție, cu ajutorul unei pompe peristaltice, iar cele solide sunt introduse după bombardarea lor cu un fascicul laser și crearea de particule foarte fine. Proba de analizat se introduce într-o incintă de preamestecare cu argon, apoi este pulverizată prin torță și ionizată în curentul plasmă care poate ajunge la o temperatură de zece mii de grade Kelvin [Ammann, 2007], [Wilschefski și Baxter, 2019], [Spanos ș.a., 2021].

În curentul de plasmă proba este dizolvată, vaporizată, atomizată și ionizată. Fasciculul de ioni obținut este separat cu ajutorul unui spectrometru de masă și analizat cu un detector de ioni, iar la final rezultă un spectru de mase [Spanos ș.a., 2021], [Ene, 2021]. Modul de aplicare a tehnicii analitice ICP-MS este schematizat în figura 1.10.

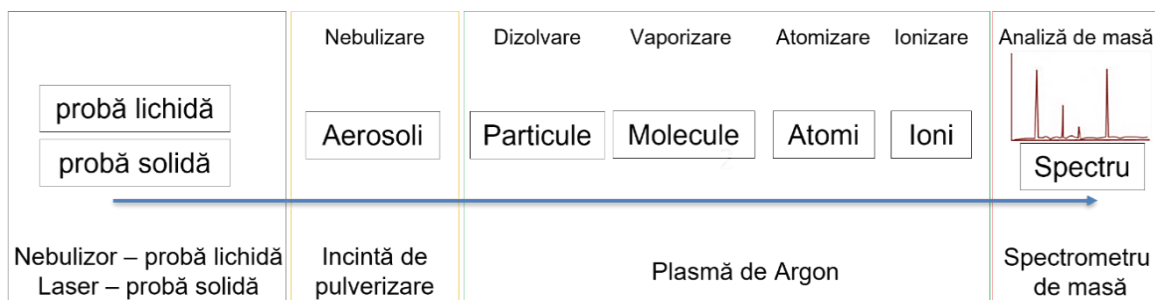


Figura 1.10. Aplicarea schematică a tehnicii analitice ICP-MS (sursă: prelucrare după [Spanos ș.a., 2021])

ICP-MS este alcătuit din șase componente principale: incinta de pulverizare a probei, torța generatoare de plasmă de argon, conurile de separare a fasciculului de ioni (interfața), lentilele optice, magnetul cu patru poli (cvadrupol) și detectorul (multiplicatorul de electroni) [Wilschefschi și Baxter, 2019]. Schema de principiu a ICP-MS este reprezentată în figura 1.11.

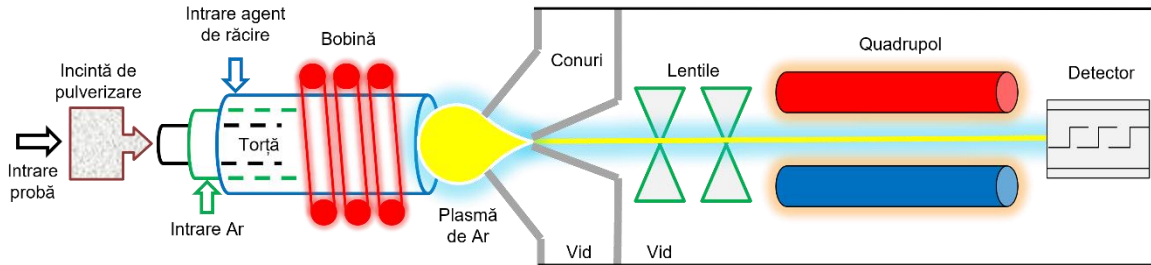


Figura 1.11. Reprezentarea schematică a ICP-MS (sursă: prelucrare după [Spanos ș.a., 2021])

Tehnici de analiză în fascicul de ioni accelerați (IBA) – emisia de radiații X (PIXE) și gama (PIGE) induse de particule încărcate

Tehnica PIXE are la bază spectrometria razelor X, aceste raze sunt produse în momentul în care o particulă grea încărcată electric sau un proton interacționează cu un atom. În urma interacției sunt îndepărtați electroni din învelișul electronic al atomului țintă, iar locurile vacante sunt ocupate de electroni din staturile superioare. Această tranziție se face cu emiterie de raze X specifice fiecărui element chimic în parte [IAEA, 2000], [Ghermandi, 2006], [Ishii, 2019]. În figura 1.12 sunt reprezentate principalele fenomenele care apar în urma interacției dintre o particulă grea încărcată electric și un atom țintă.

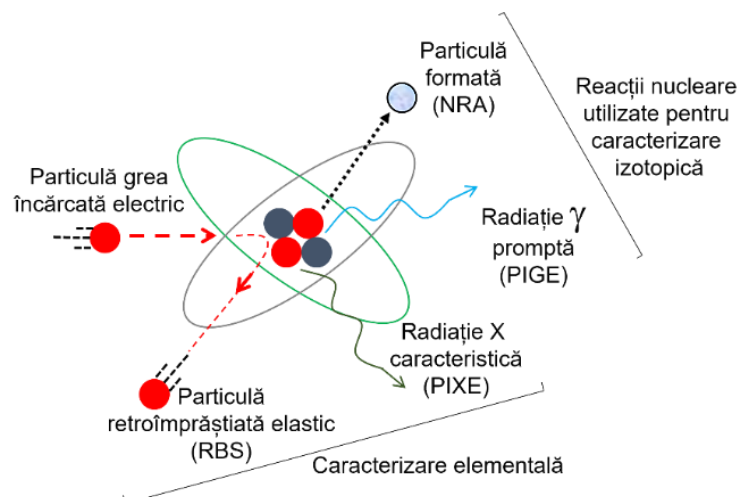
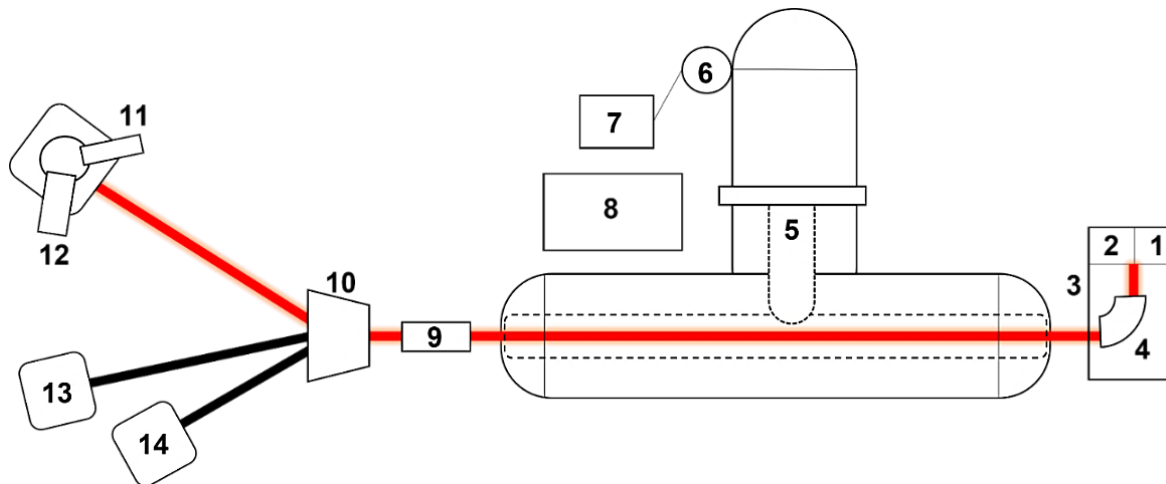


Figura 1.12. Principalele fenomenele care apar în urma interacției dintre o particulă grea încărcată electric și un atom țintă (sursă: prelucrare după [Ene și Pantelică, 2011a], [Ene ș.a., 2019a])

Tehnica PIGE este o metodă de analiză nucleară care se aplică cu scopul determinării elementelor chimice cu numărul atomic Z scăzut, cuprins în intervalul [3; 16] și care sunt conținute în diferite materiale solide. Cu această metodă analitică se măsoară radiația gama promptă ce i-a naștere în urma interacției dintre fasciculul de particule grele accelerate (cum sunt nucleele de: hidrogen, deuteriu, tritiu și heliu) și nucleele din proba țintă. Tehnica PIGE permite efectuarea de analize elementare și izotopice conținute într-o matrice solidă și deține

un potențial redutabil de atingere a adâncimii de penetrare de până la 500 de micrometri în interiorul probei, asemănător și altor tehnici IBA [Ene, 2006], [Ene ș.a., 2019a], [Zucchiatti și Corvisiero, 2013], [Dimitriou ș.a., 2016], [Chhillar, 2016], [Pham, 2019], [Chiari, 2023].

Cele mai utilizate acceleratoare pentru punerea în practică a tehnicilor analitice IBA, sunt acceleratoarele electrostatice tandem de tip Van de Graaff și Pelletron. Acceleratoarele electrostatice sunt poziționate în interiorul unui vas presurizat, presiunea fiind exercitată de un gaz izolator. Se consideră faptul că cel mai bun gaz izolator este hexafluorura de sulf, însă alte acceleratoare utilizează o combinație gazoasă formată din azot și dioxid de carbon [IAEA, 2000]. Schema generală a unui accelerator Tandem de 3 MV este reprezentat în figura 1.13..



- 1., 2. surse de ioni negativi;
3. canal de schimb de sarcină cu sodiu pentru nuclee de heliu;
4. magnet de deviere a fasciculului (90°);
5. accelerator Tandem (3 MV);
6. carcasa oscilatorului cu bobina;
7. sursa de tensiune de mare putere;
8. subansamblu de recuperare a gazului izolator (SF₆);
9. magnet cvadrupol electrostatic;
10. magnet de deviere a fasciculului (30°);
11. microsondă nucleară;
12. incintă de reacție Ion Beam Analysis;
13. incintă de implantare ionică;
14. incintă de măsurare a secțiunii transversale.

Figura 1.13. Schema generală a acceleratorului de particule Tandem 3 MV, instalat la IFIN-HH, Măgurele, Ilfov (sursă: prelucrare după [Burducea ș.a., 2017], [https://dfna.nipne.ro/3MV_Tandemtron_EN.php])

Analiza instrumentală prin activare cu neutroni (INAA)

Aspectele fizice care stau la baza tehnicii de activare cu neutroni sunt caracteristicile nucleului atomului țintă, radioactivitatea și interacțiunea neutronilor cu materia. Toate evenimentele ce se petrec în momentul în care un neutron interacționează cu un nucleu și se formează o reacție de tip (neutron, gama) sunt reprezentate în figura 1.14. [IAEA, 1990].

Atunci când un nucleu este lovit inelastic de către un neutron, nucleul trece din starea sa fundamentală într-o stare ridicată de excitație. Această stare ridicată de excitație a nucleului este cauzată de energia de legătură mare dintre neutron și nucleu; în medie 8 MeV este valoarea energiei nucleului excitat, iar valoarea viabilității acestuia este cuprinsă între 10⁻¹⁶ și

10^{-14} secunde. Această viabilitate a nucleului excitat este destul de lungă astfel încât să nu dea semne despre fenomenul de activare al acestuia și destul de scurtă astfel încât nucleul să poată suferi o tranziție rapidă spre starea sa fundamentală. De cele mai multe ori un nucleu radioactiv se dezexcită continuu prin emiterie de radiație gama caracteristică promptă și de dezintegrare. Principiul tehnicii de activare cu neutroni este definit prin identificarea și determinarea radiației gama caracteristice pentru cuantificarea elementelor chimice aflate în proba iradiată. Din totalul elementelor chimice cunoscute, aproximativ 70% dintre ele pot fi analizate cu ajutorul metodei NAA [IAEA, 1990], [Frontasyeva ș.a., 2016].

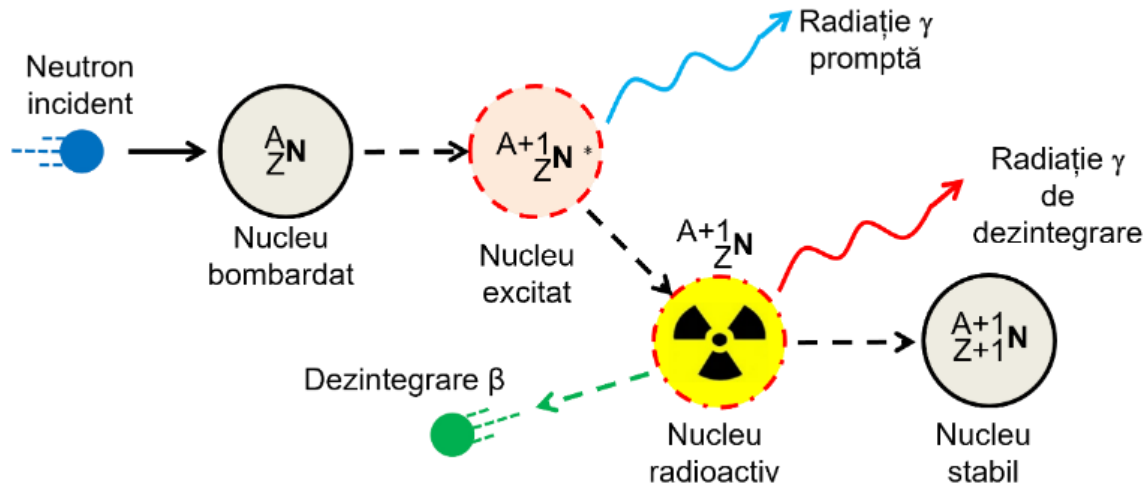


Figura 1.14. Reprezentarea schematică a evenimentelor induse de o reacție de tip (n, γ) (sursă: adaptare după [IAEA, 1990])

Sunt cunoscute trei feluri de surse de neutroni: reactoarele de fisiune, acceleratoarele de particule și generatorii de neutroni radioizotopici, însă reactoarele de fisiune oferă cele mai mari fluxuri de neutroni, cele mai puternice iradiieri cea mai mare sensibilitate de detecție pentru tehnica INAA. Energia maximă a neutronilor proveniți din fisiunea nucleelor de uraniu este de 15 MeV, iar energia medie este de aproximativ 2 MeV. Neutronii rapizi care sunt atenuați prin ciocniri elastice cu nuclee ale atomilor moderatorii, devin neutroni termici și realizează o distribuție vastă de energie care are la bază trei componente principale, așa cum se poate observa în figura 1.15 [IAEA, 1990], [Frontasyeva, 2011].

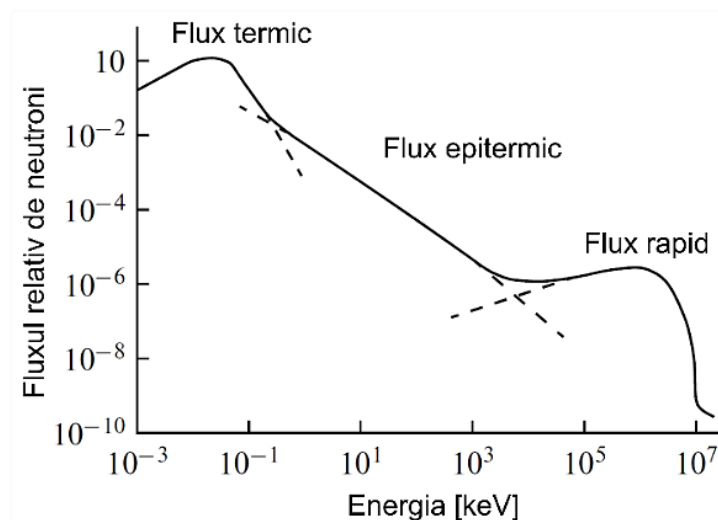


Figura 1.15. Diagrama spectrului energetic al neutronilor produși și moderați în reactorul nuclear (sursă: prelucrare după [Frontasyeva, 2011])

Spectrul energetic al neutronilor produși și moderați în reactorul nuclear se divide în trei componente principale:

1. fluxul de neutroni rapizi, unde neutronii rezultați din fisiune au o energie cuprinsă între 0 și 15 MeV;
2. fluxul de neutroni epitermici sau de rezonanță, care provin din moderarea fluxului de neutroni rapizi, având o valoare energetică cuprinsă între 1 eV și 1 MeV;
3. fluxul de neutroni termici, aceștia se află în echilibru termic cu nucleele elementelor moderatoare și au o energie estimată la 0,052 eV [Frontasyeva, 2011], [Ene, 1997].

Spectrometria radiațiilor gama (GRS)

Fenomenul de radioactivitate apare atunci când un nucleu instabil se dezintegrează sau eliberează radiație sub formă de energie și materie în vederea tranziției către starea sa fundamentală. Există trei tipuri principale de radiații care sunt emise în urma fenomenului de dezintegrare a unui nucleu instabil: α , β și γ . Este cert faptul că fenomenul de radioactivitate apare în mod natural sau antropoc, o parte din radionuclizi se găsesc în componentele mediului înconjurător (aer, apă, sol) și că interacțiunea radionuclizilor cu speciile biologice este inevitabilă [Zubcov și Ene, 2021], [Akinduro, 2022].

Ansamblul pentru detectarea radiațiilor gama, reprezentat în figura 1.16 este alcătuit din: detector, amplificator de impulsuri, convertor analog-digital, analizor spectral, respectiv afișajul pentru spectrul de energii și al ferestrelor energetice [Ene, 1997], [IAEA, 2003], [Al-Bayati, 2017].

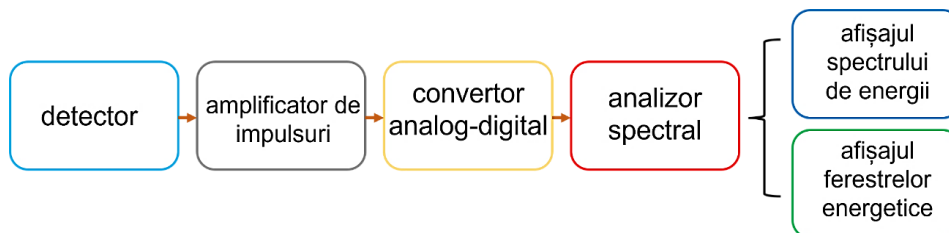


Figura 1.16. Ansamblul pentru detectarea radiațiilor gama – schema bloc (sursă: prelucrare după [IAEA, 2003])

Impulsul electric trece prin amplificator, analizor multicanal, iar în final este procesat de un computer care generează un spectru de energii pentru radiațiile gama identificate. Având în vedere că fiecare radiație gama este emisă în mod specific de către un nuclid și că energia acestor radiații este transpusă într-un spectru de energii, se pot face determinări exacte asupra concentrației nuclidului identificat. În figura 1.17 se identifică schema de principiu a unui spectrometru de raza gama [IAEA, 2003].

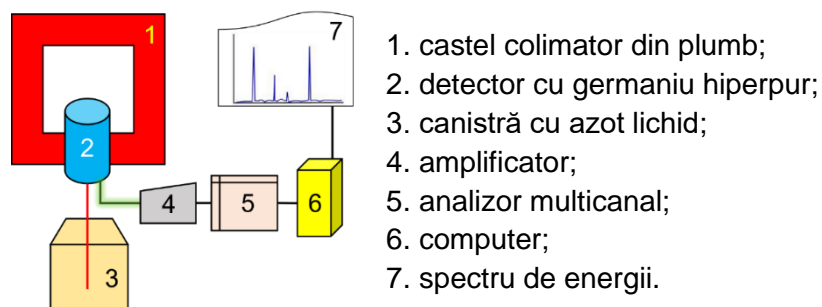


Figura 1.17. Reprezentarea schematică a spectrometrului de radiații gama (sursă: prelucrare după [IAEA, 2003], [Al-Ghamdi ș.a., 2022])

Analiza prin cromatografie gazoasă (GC)

Cromatografia gazoasă este acea metodă de divizare a unui amestec omogen, în special de natură organică, cu scopul de a determina din punct de vedere calitativ și cantitativ fracții volatile care au punctul de fierbere ce ajung la 350⁰ C sau chiar 400⁰ C. Aplicare metodei cromatografice gazoase începe prin injectarea în coloana cromatografică a eșantionului dizolvat cu un solvent. Frația lichidă injectată se numește fază staționară, iar prin aceeași coloană este introdusă și faza mobilă. Faza mobilă este reprezentată de un debit de gaze purtătoare cum sunt: azot, heliu, argon ș.a. Este necesar ca debitul de gaz purtător să fie constant pe toată durata procesului de analiză. Faza staționară aflată în coloana cromatografică este încălzită la o temperatură potrivită pentru volatilizarea componentelor acesteia. Faza mobilă dizolvă și transportă componentele volatilizate până la finalul coloanei unde se găsește un detector. În urma interacțiunilor dintre moleculele excitate și pilele detectorului se crează anumite semnale electrice care sunt trimise către amplificatorul de semnal. Procesarea semnalului este efectuată de către un computer, iar în urma acestei procesări rezultă o cromatogramă. Fiecare pic care apare pe cromatograma evidențiază prezența componentelor analizate, iar aria de sub pic reprezintă concentrația acestora. Perioada de timp în care proba injectată și dizolvată cu gazul purtător străbate întreaga lungime a coloanei cromatografice până ajunge la detector se numește timp de retenție [Barbooti, 2015], [Shimadzu Corporation, 2020], [Teonata ș.a., 2021], [Sugiharto ș.a., 2022]. În figura 1.18 sunt reprezentate schematic componentele principale ale unui cromatograf.

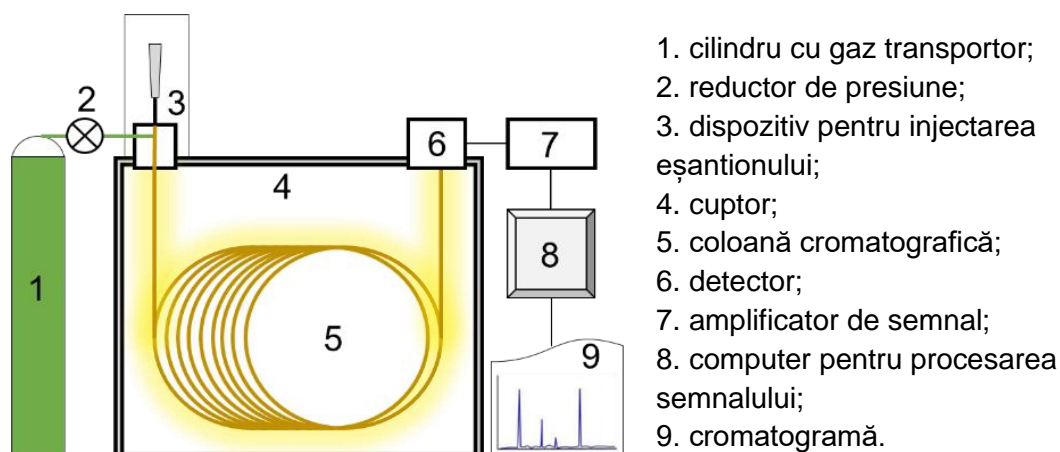


Figura 1.18. Reprezentarea schematică a componentelor principale ale unui cromatograf (sursă: prelucrare după [Mukadam ș.a., 2021])

În cromatografia de gaze în care se folosește o coloană capilară pentru îmbunătățirea separării când se utilizează volume mici de eșantion, este nevoie să se utilizeze un detector de mare precizie. Acest detector este utilizat pentru detectarea compușilor cu afinitate ridicată la electroni și are o sensibilitate ridicată pentru determinarea compușilor electronegativi așa cum sunt halogenii. Acest detector este alcătuit dintr-o cameră de ionizare unde fluxul format din faza mobilă și faza stabilă este bombardat în mod continuu cu radiație beta provenită de la o microsursă radioactivă cu energie mică (⁶⁰Ni). Din acest motiv rezultă molecule excitate care se dezintegrază, iar electronii eliberați sunt absorbiți de pilele instalate în camera de ionizare. Absorbția electronilor de pilele camerei de ionizare este tradusă într-un semnal electric. Din cauza faptului că gazul purtător poate interfera în fenomenul de ionizare cu particule beta, din acest motiv se preferă folosirea unei combinații de gaz metan și argon [Barbooti, 2015], [Sugiharto ș.a., 2022].

II. MATERIALE ȘI METODE**2.1. Prelevarea și prepararea probelor supuse analizelor experimentale**

Pentru susținerea programului experimental dezvoltat în cadrul prezentei teze de doctorat, au fost utilizate mijloace tehnice și economice puse la dispoziție de către firma SetCar S.A. din Brăila. Totalitatea probelor de deșeuri chimice periculoase au fost prelevate din interiorul facilităților autorizate pentru depozitarea temporară a acestor deșeuri. Toate facilitățile de depozitare sunt situate la punctul de lucru numărul doi, denumit platformă chimică, din cadrul firmei SetCar S.A. Brăila (Figura 2.1).



Figura 2.1. Facilitățile SetCar S.A. Brăila destinate depozitării temporare a deșeurilor chimice periculoase – vedere de ansamblu (sursă: galerie foto SetCar S.A. Brăila)

Anumite cadre efectuate în timpul prelevării probelor de deșeuri chimice periculoase solide sunt reprezentate în figura 2.2 (a) și (b).



(a)



(b)

Figura 2.2. Prelevarea probelor de deșeuri periculoase solide

Probele de deșeuri periculoase reprezentate de uleiuri dielectrice cu conținut de bifenili policlorurați, utilizate la echipamentele electrice industriale de înaltă tensiune (transformatoare și condensatoare), au fost prelevate din interiorul facilității de depozitare dedicată pentru acest tip de deșeu. Aceste probe au fost supuse analizei gaz cromatografice. Activitatea de prelevare a probelor este ilustrată în figura 2.3 (a), (b) și (c) [Sloată ș.a., 2017a], [Sloată și Ene, 2018a], [Sloată și Ene, 2020a].



(a)



(b)



(c)

Figura 2.3. Prelevarea probelor de ulei ce conține bifenili policlorurați (sursă: adaptare după [Sloată ș.a., 2017a], [Sloată și Ene, 2018a], [Sloată și Ene, 2020a])

Deșeurile radioactive necunoscute au fost identificate în urma efectuării unui inventar fizic al substanțelor de laborator cu termenul de valabilitate expirat. Pe platforma chimică SetCar S.A. există o facilitate dedicată pentru depozitarea temporară a acestor substanțe de laborator.

În urma finalizării inventarului fizic al tuturor substanțelor de laborator expirate au fost identificate mai multe flacoane ce conțineau materiale radioactive. Acestea au fost reambalate, cântărite și etichetate provizoriu (Figura 2.4 (a), (b) și (c)).

După realizarea acestor operații, flacoanele necunoscute au fost supuse analizei pentru stabilirea tipului de radionuclid, activitatea și masa acestuia [Sloată și Ene, 2021a, b].

Pe lângă flacoanele ce conțineau materiale radioactive necunoscute au fost inventariate și anumite deșeuri radioactive. Aceste deșeuri radioactive sunt reprezentate de obiecte solide contaminate cu radionuclizi și au rezultat în urma proceselor de sortare și reambalare a substanțelor radioactive (Figura 2.5 (a), (b) și (c)).

Întreaga cantitate de deșeuri radioactive a fost formată din următoarele materiale contaminate: sticlă, hârtie, plastic, metal feros și neferos, material antișoc folosit la protejarea flacoanelor din sticlă împotriva fisurării și spargerii, echipamente de lucru folosit de către personalul SetCar S.A. (mănuși, combinezoane, măști pentru protecția respiratorie, ciupici pentru protecția încălțămintei ș.a.).

Aceste deșeuri au fost ambalate în saci de polipropilenă, apoi au fost introduse în butoaie metalice și de plastic. În cele din urmă au fost caracterizate din punct de vedere radionuclidic utilizând tehnica GRS in situ [Sloată și Ene, 2021a, b].

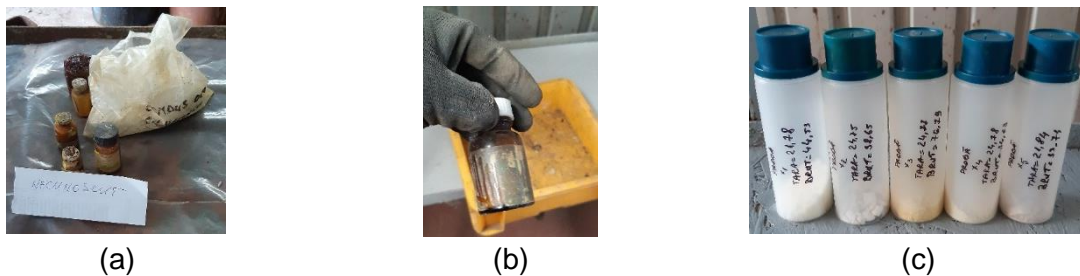


Figura 2.4. Flacoane ce conțin substanțe radioactive necunoscute (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021b])



Figura 2.5. Modul de ambalare al deșeurilor solide radioactive necunoscute (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021b])

Zece probe de sol au fost prelevate din jurul fostului combinat fibre artificiale, celuloză și hârtie, Brăila, România, conform hărții detaliate din figura 2.6. Așa cum se observa în figura 2.6, au fost prelevate din partea de nord a combinatului un număr de trei probe (B1, B2, B3), din partea de vest un număr de patru probe (B4, B5, B6, B7), iar din partea de sud au fost prelevate un număr de trei probe (B8, B9, B10). Probele de sol au fost analizate spectrometric utilizând tehnicile ED-XRF, AAS, ICP-MS și IBA (PIXE-PIGE) [Sloată și Ene, 2020b], [Ene și Sloată, 2021], [Ene ș.a, 2022b], [Sloată ș.a., 2022a, d].

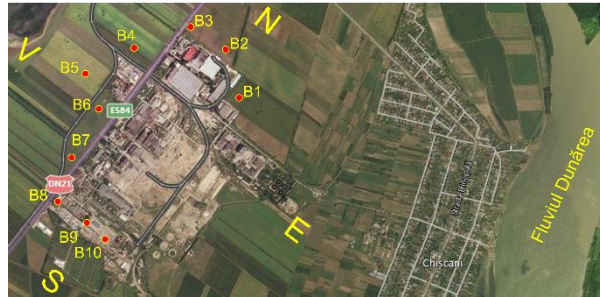


Figura 2.6. Harta de prelevare a probelor de sol din jurul fostului combinat de fibre artificiale, celuloză și hârtie din Brăila (sursă: prelucrare după [Ene și Sloată, 2021], [Ene ș.a., 2022b], [Sloată ș.a., 2022a, d])

Zece probe de sol, colectate din jurul combinatului metalurgic Liberty Galați, România, au fost prelevate de la diferite adâncimi: 0-5 cm, 5-20 cm și 20-30 cm. Probele G1.1, G1.2 și G1.3 au fost prelevate din comuna Vădeni, județului Brăila, iar celelalte probe (GC, G2.1, G2.2, G2.3, G3.1, G3.2 și G4.1) au fost prelevate din localități aparținând comunelor Șendreni, Smârdan și Vânători, județul Galați, respectiv din municipiul Galați. Harta de prelevare a probelor de sol din jurul combinatului metalurgic de la Galați se găsește în figura 2.7.

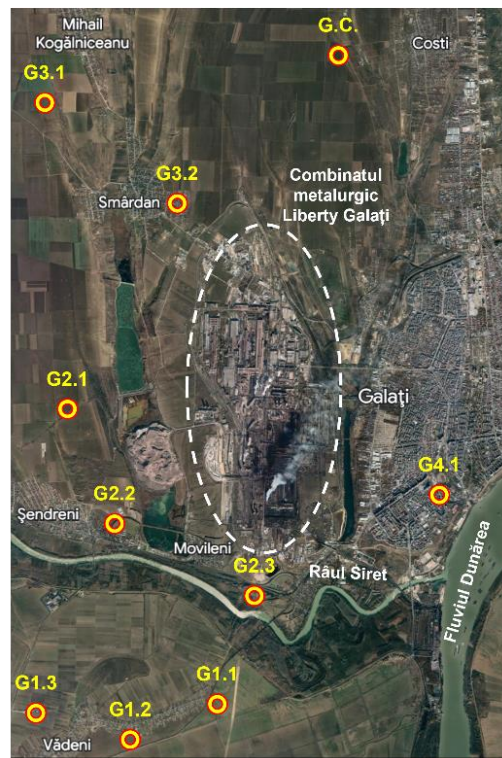


Figura 2.7. Harta de prelevare a probelor de sol din jurul combinatului metalurgic de la Galați (sursă: prelucrare după [Ene ș.a., 2018b, c], [Ene ș.a., 2020b], [Ene ș.a., 2022a], [https://distanta.com/])

Cele zece probe de sol au fost analizate pentru elemente majore, minore și urmă, incluzând elemente de interes industrial – metale grele, actinide și pământuri rare, utilizând tehnicile analitice ED-XRF și INAA [Ene ș.a., 2017a, b], [Ene ș.a., 2018b, c], [Moraru ș.a., 2019], [Ene ș.a., 2020b], [Ene ș.a., 2021b], [Ene ș.a., 2022a].

Alte opt probe de sol au fost colectate într-o altă campanie de prelevare, în imediata apropiere a combinatului metalurgic Liberty Galați, conform hărții din figura 2.8, pentru evaluarea radiologică și a riscului pentru sănătate a izotopilor radioactivi. În tabelul 2.2 sunt prezentate coordonatele geografice a zonelor de prelevare a probelor de sol industrial conform figurii 2.8.



Figura 2.8. Harta de prelevare a celor opt probe de sol din imediata apropiere a combinatului metalurgic Liberty Galați (sursă: prelucrare după [Ene ș.a., 2018a], [Ene ș.a., 2023a, b], [Sloată și Ene, 2018e])

Probele au fost prelevate de la suprafața solului (0 – 5 cm) și au fost analizate din punct de vedere radiologic prin intermediul tehnicii GRS [Ene ș.a., 2018a], [Ene ș.a., 2023a, b], [Sloată și Ene, 2018e].

Din figura 2.8 se observă faptul că proba R1 a fost prelevată din zona căii de acces către halda de zgură, iar proba R2 a fost prelevată din zona de nord a haldei de zgură. Probele R3 și R4 au fost colectate din zona de nord a combinatului Liberty (Atlas), respectiv poarta nord a combinatului. Probele de sol R5 și R6 au fost prelevate din zona de sud-est a combinatului (Tirighina), respectiv poarta sud a acestuia. Proba R7 a fost prelevată din zona de sud-vest a combinatului (Movileni), iar proba R8 din zona de sud a haldei de zgură.

Eșantioanele solide provenite din deșeurile industriale periculoase, inclusiv deșeurile radioactive, au fost preparate în incinta laboratorului mobil SetCar S.A.. Eșantioanele de ulei cu conținut de bifenili policlorurați au fost preparate în interiorul laboratorului principal pentru determinări fizico-chimice situate pe platforma chimică SetCar S.A.

Eșantioanele provenite din prelevarea solurilor industriale din județul Brăila și Galați au fost preparate în laboratorul mobil SetCar S.A. și în centrul de cercetare INPOLDE din cadrul

Universității Dunărea de Jos din Galați, așa cum a fost menționat în acordul de colaborare INPOLDE-SetCar, încheiat în data de 17.03.2017. Trebuie menționat faptul că unele probe de deșuri industriale și soluri din jurul combinatelor referențiate anterior, au fost preparate în incinta laboratoarelor din cadrul JINR (Dubna, Federația Rusă), IGS (Chișinău, Republica Moldova), IHU (Kavala, Grecia) și IFIN-HH (România), în funcție de specificul tehnicilor analitice utilizate.

Probele de deșeu solid cu conținut de mercur metallic și săruri de mercur care a provenit din dezafectarea unei instalații de electroliză pentru obținerea de produse clorosodice a fost preparate în trei moduri:

1. preparare simplă prin prelevarea și ambalarea probei brute, așa cum se poate observa în figura 2.9.

2. prepararea probelor prin uscare natură timp de treizeci de zile, aplicarea pe o folie de polipropilenă a unui strat de subțire deșeu de aproximativ 0,5 cm și menținerea lui sub nișă pe toată perioada de uscare. După uscare a fost aplicată măcinarea și sitarea probelor până la o granulație de 0,01 mm, iar în final probele au fost încapsulate în recipiente cu folie Mylar dedicați analizei de fluorescență cu raze X, conform figurii 2.10 (a) și (b).

3. prepararea probelor prin presare, după ce inițial au fost uscate, mojarate și sitate conform punctului 2. Probele au fost introduse într-o matriță pentru obținerea pastilelor dorite. Matrița a fost introdusă într-o presă hidraulică automatizată cu sarcina de cinci tone forță, depresurizarea matriței s-a efectuat cu ajutorul unei prese hidraulice manuale.



Figura 2.9. Modul de ambalare al probelor brute de deșeu cu conținut de mercur și săruri de mercur

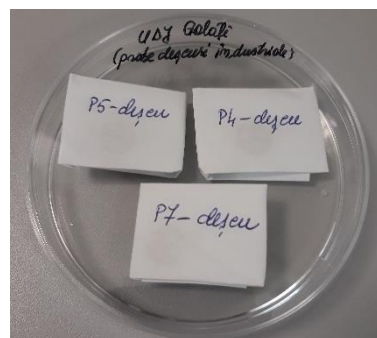


(a) (b)
Figura 2.10. Prepararea și încapsularea probelor de deșeu solid cu conținut de mercur și săruri de mercur

Pastilele obținute (10 x 1 mm) au fost ambalate provizoriu în plicuri de hârtie, iar în timpul analizei au fost poziționate pe un suport specific analizei IBA, așa cum se poate observa în figura 2.11 (a), (b) și (c). Toate aceste operații pentru pregătirea probelor sunt ilustrate în figura 2.12 (a), (b), (c), (d), (e), (f) și (g) [Ene ș.a., 2020c].



(a)



(b)



(c)

Figura 2.11. Probe preparate pentru analiza IBA: (a) și (b) probe ambalate provizoriu în plicuri de hârtie, (c) poziționarea probelor pe suport

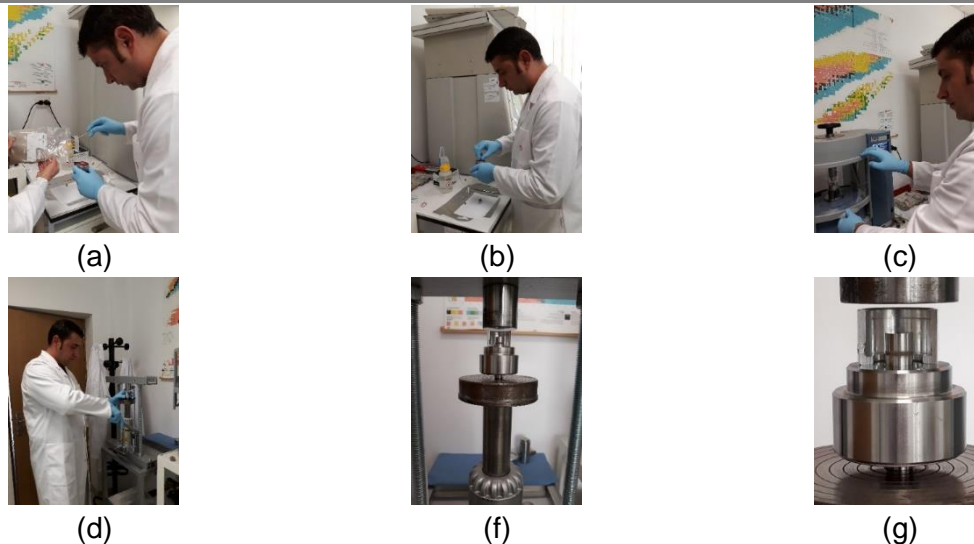


Figura 2.12. Operații efectuate pentru obținerea probelor pastilate: (a) și (b) introducerea probei în matrița, (c) presurizarea matriței, (d) depresurizarea matriței, (f) și (g) proba pastilată (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2019a, b, c])

Probele de deșeuri periculoase rezultate din procese de galvanizare (Figura 2.13) și de decapare a pieselor metalice (Figura 2.14), au fost uscate în etuvă la temperatura de 105°C timp de 24 de ore, mojarate și cernute până la granulație de 0,01 mm, apoi adăugate în capsule acoperite cu o folie Mylar. Această operație de preparare a fost efectuată pentru punerea în aplicare a analizei ED-XRF. Pentru punerea în aplicare a analizei IBA a fost utilizată procedura de preparare identică pentru deșeurile cu conținut de mercur (punctul 3) [Sloată și Ene, 2018c], [Ene ș.a., 2021b].

Cele zece probe de nisip puternic contaminat cu arsen, reprezentate în figura 2.15, au fost uscate într-un mediu controlat timp de șapte zile în care temperatura a fost de 23°C , iar umiditate de 40%. După uscare probele au fost măcinate și sitate obținându-se o granulație de 0,01 mm. În final au fost formate zece capsule acoperite cu folie Mylar pentru efectuarea analizei ED-XRF. Aplicarea analizei IBA s-a efectuat prepararea probelor de nisip similară cu probele anterioare [Ene și Sloată, 2020].

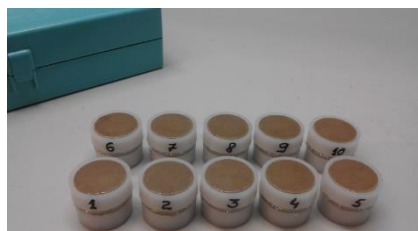


Figura 2.13 Prepararea și încapsularea probelor de deșeu solid rezultat din procese de galvanizare a pieselor metalice (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2018c, d])



Figura 2.14. Prepararea și încapsularea probelor de deșeu solid rezultat din procese de decapare a pieselor metalice (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2021b])

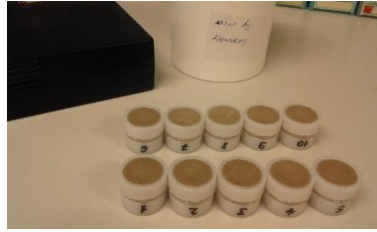


Figura 2.15. Prepararea și încapsularea probelor de deșeu de nisip contaminat cu arsenic (sursă: adaptare după [Ene și Sloată, 2020])

Probele de sol au fost separate de corpurile străine (pietre, rădăcini, frunze, tulpini ș.a.), au fost măcinate, trecute printr-o sită cu ochiuri de 0,125 mm și au fost uscat în etuvă la 50 °C timp de 48 de ore. În cele din urmă, probele au fost depozitate în pungi de polietilenă fără umiditate și lumină și împărțite în subprobe pentru investigații ulterioare în laboratoarele partenere INPOLDE [Sloată ș.a., 2022a, d].

Pentru aplicarea tehnicii analitice ED-XRF probele de sol au fost ambalate în zece capsule specifice acoperite cu folie Mylar. Această operație de preparare a probelor este reprezentată în figura 2.16 (a) și (b).



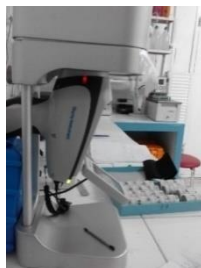
(a)



(b)

Figura 2.16. Prepararea și încapsularea probelor de sol prelevate din jurul fostului combinat chimic din județul Brăila, în vederea efectuării analizei ED-XRF

Cele zece probe de sol prelevate, din jurul combinatului metalurgic Liberty de la Galați, de la diferite adâncimi: 0 cm, 5 cm și 30 cm, au fost uscate la 105° C timp de 24 de ore. După uscare, probele au fost mojarate și cernute până la o granulație de 0,01 mm. Pentru aplicarea analizei spectrometrice cu raze X, probele preparate au fost adăugate în capsule specifice acoperite cu o folie Mylar, conform figurii 2.17 (a) și (b).



(a)



(b)

Figura 2.17. Prepararea și încapsularea probelor de sol prelevate din jurul combinatului metalurgic Liberty Galați, în vederea efectuării analizei ED-XRF (sursă: [Ene ș.a., 2017a, b], [Ene ș.a., 2018b, c])

Prepararea probelor de sol, supuse analizei INAA, a fost efectuată la Laboratorul Frank pentru Fizica Neutronilor (JINR), Dubna, Federația Rusă. Probele cu masa de 100 sau 200

mg au fost ambalate în folie de aluminiu, apoi au fost plasate în pungi mici de polipropilenă. Aceste pachete formate sunt introduse în recipiente de aluminiu și teflon pentru asigurarea protecției împotriva temperaturii din interiorul reactorului. Această procedură este utilizată în cazul iradierilor pe termen scurt sau lung. Recipientul din teflon utilizat pentru ambalarea probelor și mecanismul de manipulare al acestuia sunt prezentate în figura 2.18 [Kogo ș.a., 2009], [Frontasyeva, 2011], [Badawy ș.a., 2015].



Figura 2.18. Recipientul din teflon utilizat pentru ambalarea probelor și mecanismul de manipulare al acestuia (sursă: adaptare după [Pavlov ș.a., 2016])

Probele prelevate, din jurul combinatului de la Galați, cu scopul de a fi caracterizate din punct de vedere radionuclidic au fost ambalate în pungi de polipropilenă și precesate în cadrul laboratorului INPOLDE. Aceste probe au fost separate de corpuri străine, uscate la o temperatură de 110⁰ C timp de 48 de ore, mojarate și sitate până la atingerea granulației de 0,01 mm. Probele de sol sitate au fost ambalate în pungi de polipropilenă, apoi ambalate în recipiente de tip sarpagan din polietilena (D = 7,2 cm și h = 2,5 cm). Recipientii de tip sarpagan au fost etanșați cu bandă adezivă și sunt reprezentați în figura 2.19. Probele de sol au fost păstrate în sarpagane timp de 30 de zile pentru a se stabili echilibrul radioactiv dintre ²²⁶Ra și descendentul său gazos radioactiv ²²²Rn (timp de înjumătățire = 3,8 zile) [Ene ș.a., 2018a], [Ene ș.a., 2020a], [Ene ș.a., 2023a, b].



Figura 2.19. Ambalarea în recipiente de tip sarpagan a probelor de sol prelevate din jurul combinatului metalurgic Liberty Galați, în vederea efectuării analizei GRS

În timpul preparării probelor de deșeuri solide industriale ce conțin elemente chimice periculoase și a probelor reprezentate de materiale radioactive necunoscute au fost folosite mijloace de protecție a integrității corporale și a sănătății împotriva agenților chimici și radiochimici. Anumite cadre surprinse în timpul preparării probelor menționate anterior sunt reprezentate în figura 2.20 (a), (b) și (c), respectiv în figura 2.21 (a), (b) și (c).



(a)



(b)



(c)

Figura 2.20. Modul de echipare al personalului operator cu mijloace de protecție împotriva agenților chimici

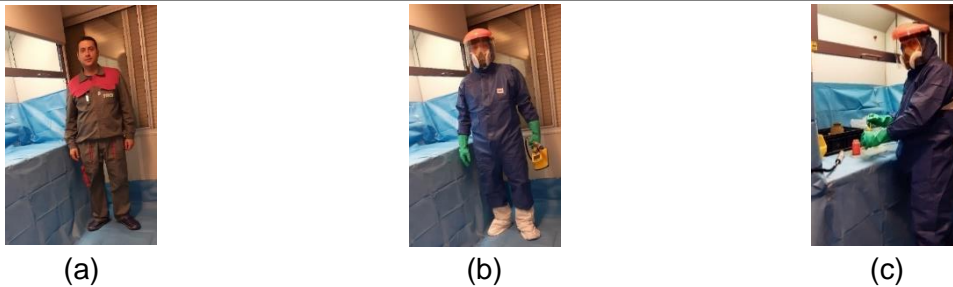


Figura 2.21. Modul de echipare al personalului operator cu mijloace de protecție împotriva agenților radiochimici (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021a, b])

2.2. Aplicarea metodelor spectrometrice performante pentru caracterizarea probelor (ED-XRF, AAS, ICP-MS, PIXE, PIGE, INAA și GRS)

Aplicarea metodei spectrometrice ED-XRF

Tehnica spectrometrică de fluorescență de raze X cu dispersie energetică (ED-XRF) a fost aplicată cu ajutorul a două spectrometre portabile. Primul spectrometru, Oxford Instruments de tip X-MET 5000, a fost utilizat pentru caracterizarea deșeurilor solide cu conținut de mercur și săruri de mercur în formă brută. Spectrometrul X-MET 5000 este reprezentat în figura 2.22. Al doilea spectrometru, Genius 5000 XRF, produs de către firma Skyray Instruments Inc. (Figura 2.23), a fost utilizat pentru iradierea probelor de deșeurii industriale periculoase și a solurilor industriale. Aceste probe au fost iradiate timp de 60 și 120 de secunde.



Figura 2.22. Spectrometrul ED-XRF, X-MET 5000, Oxford Instruments (sursă: adaptare după [Ene și Sloată, 2017], [Sloată și Ene, 2017a, b])



Figura 2.23. Spectrometrul ED-XRF, Genius 5000, Sky Instruments

Aplicarea metodei spectrometrice AAS

Metoda spectrometrică de absorbție atomică (AAS) a fost aplicată pentru determinarea concentrațiilor de elemente toxice în probe de sol prelevate din jurul combinatului de la Brăila. Determinarea concentrațiilor de elemente toxice a fost efectuată pe baza curbelor de calibrare realizate, măsurând mai multe probe etalon preparate anterior analizelor.

Concentrațiile elementelor toxice, din proba de sol mineralizată, au fost determinate prin interpolare din curba de calibrare [Ene, 2015a]. Au fost utilizate două spectrometre de absorbție atomică, unul se află în laboratorul centrului de cercetare INPOLDE, Galați, România (Figura 2.24), iar celălalt în laboratorul Institutului de Geologie și Seismologie (IGS), Chișinău, Republica Moldova (Figura 2.25).



Figura 2.24. Spectrometrul AAS ContrAA 700 Analytik Jena din laboratorul INPOLDE, Galați, România



Figura 2.25. Spectrometrul AAS AAnalyst800 din laboratorul IGS, Chișinău, Republica Moldova (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2019c])

Aplicarea metodei spectrometrice ICP-MS

Tehnica spectrometrică ICP-MS a fost pusă în aplicare pentru determinarea unor elemente care nu sunt detectate prin tehnica AAS. Au fost analizate aceleași probe de sol prelevate din jurul combinatului din județul Brăila, fiind realizate curbe de calibrare utilizând cinci soluții etalon de interes la care s-au adăugat suplimentar anumite soluții martor. În figura 2.26. este reprezentat spectrometrul ICP-MS din dotarea laboratorului IHU, Kavala, Grecia.



Figura 2.26. Spectrometrul ICP-MS Agilent 7700X din laboratorul IHU, Kavala, Grecia (sursă: adaptare după [Spanos ș.a., 2021], [Ene ș.a., 2019c])

Aplicarea metodelor spectrometrice PIXE și PIGE

Tehnicile analitice IBA (PIXE, PIGE) au fost puse în practică folosind acceleratorul de particule Tandem cu tensiunea de lucru de trei milioane de volți, din cadrul IFIN-HH, Măgurele, Ilfov, România, iar componentele principale ale acestuia sunt reprezentate în figura 2.27 (a), (b), (c) și (d) [Ene ș.a., 2019a, b, c].



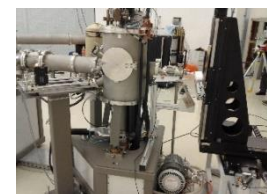
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 2.27. Componentele principale ale acceleratoarei Tandem 3 MV: (a) sursă de particule, (b) accelerator Tandetron, (c) liniile electromagnetice pentru transportul particulelor și (d) incinta de reacție IBA (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2019a, b, c], [Ene ș.a., 2020c])

Aplicarea metodei spectrometrice INAA

Metoda instrumentală analitică de activare cu neutroni (INAA) a fost pusă în aplicare utilizând canalele de iradiere cu neutroni ale reactorului nuclear de cercetare IBR-2, din cadrul laboratorului Frank pentru fizica neutronilor, JINR, Dubna, Federația Rusă (Figura 2.28).

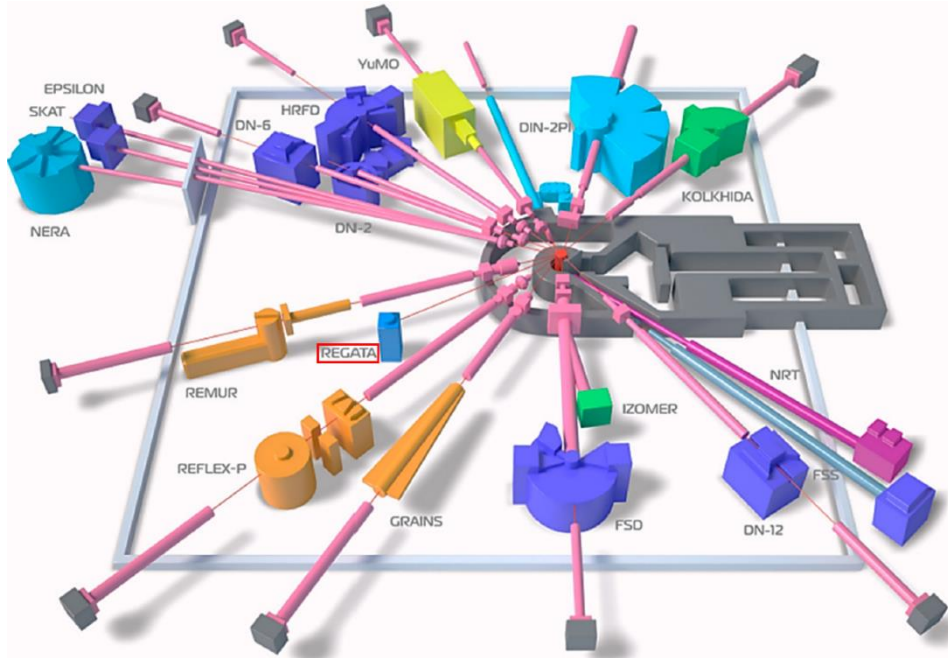


Figura 2.28. Structura complexă a reactorului nuclear de cercetare IBR-2 și al configurației pentru iradierea cu neutroni a probelor de mediu și biologice – REGATA, Dubna, Federația Rusă (sursă: adaptare după [Frontasyeva, 2005], [Shvetsov, 2017], [Ene ș.a., 2017c], [Ene ș.a., 2018b, c], [Ene ș.a., 2019c])

Aplicarea metodei spectrometrice GRS

Tehnica spectrometriei gama de înaltă rezoluție cu fond scăzut a fost pusă în practică la laboratorul GamaSpec din cadrul IFIN-HH, Măgurele, Ilfov, România. Scopul aplicării acestei tehnici spectrometrice a fost acela de a determina concentrația de radionuclizi naturali și artificiali din probele de soluri industriale. În alcătuirea ansamblului tehnologic al spectrometrului gama, reprezentat în figura 2.29 (a), (b), (c) și (d), se găsește un detector cu semiconductori confecționat din germaniu de înaltă puritate pentru detectarea radiațiilor gama.

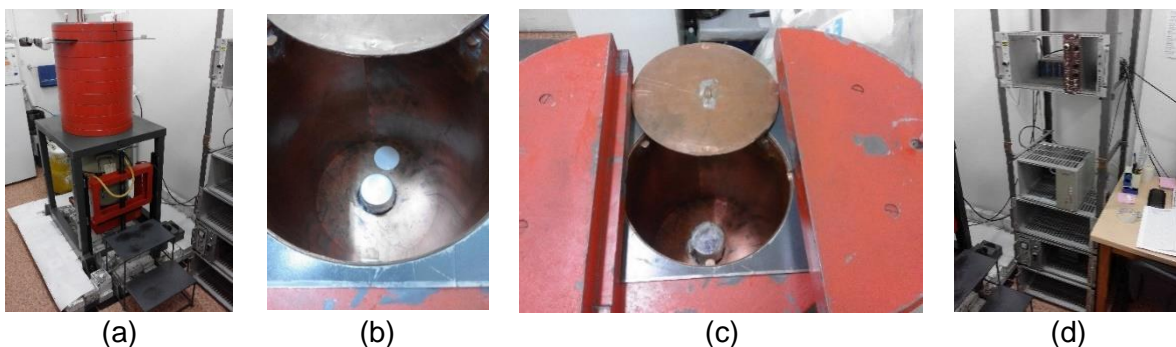


Figura 2.29. Ansamblul tehnologic al spectrometrului gama din cadrul laboratorului GamaSpec, IFIN-HH, Măgurele, Ilfov, România: (a) castelul de plumb, (b) poziționarea detectorului de radiații gama în interiorul castelului de plumb, (c) poziționarea probei de măsurat pe suprafața detectorului și (d) aparatura electronică necesară achiziției de date (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2018a], [Ene ș.a., 2019c], [Ene ș.a., 2020a])

Complementar spectrometriei de radiații gama de fond scăzut a fost aplicată tehnica spectrometriei de radiații gama in-situ. Aceasta metodă spectrometrică a fost aplicată pentru caracterizarea radionuclidică a probelor de materiale și deșeuri radioactive identificate în incinta platformei chimice SetCar S.A. Brăila.

Spectrometrul portabil aparține Institutul de Cercetări Nucleare din Mioveni, Argeș, România (RATEN ICN) și este prezentat în figura 2.30. (a) și (b).



(a)



(b)

Figura 2.30. Spectrometrul gama portabil Canberra Inspector 1000 – proprietate RATEN ICN Pitești: (a) spectrometrul Canberra Inspector 1000 și (b) sonda IPROL - 1 (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021a, b])

Aplicarea metodelor radiometrice

Pe tot parcursul aplicării procedurilor de inventariere a materialelor și deșeurilor radioactive a fost măsurat debitul dozei gama. Acest fond de radiații a fost măsurat pentru a asigura protecția radiologică a personalului implicat în activitatea de inventariere. Un alt motiv pentru care a fost măsurat fondul de radiații gama a fost acela de a stabili un program de lucru adecvat cu sursele radioactive. Măsurătorile fondului de radiații gama au fost efectuate utilizând aparatul radiometric CoMo 170 fabricat de compania Nuvia Instruments GmbH, Germania, reprezentat în figura 2.31.



Figura 2.31. Aparatul radiometric CoMo 170 Nuvia Instruments – proprietate SetCar S.A. Brăila

Măsurătorile privind contaminarea suspectă au fost efectuate cu ajutorul contaminometrului CoMo 170 – Nuvia Instruments, reprezentat în figura 2.32.



Figura 2.32. Contaminometrul CoMo 170 Nuvia Instruments – proprietate SetCar S.A. Brăila (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021a, b])

Aplicarea metodei cromatografice GC-EDC

Tehnica cromatografică gazoasă a fost pusă în aplicare folosind un aparat GC-ECD marca Agilent, modelul 7890A, proprietate SetCar S.A. Brăila (figura 2.33). Cromatograful Agilent 7890A are în componență un detector cu captură de electroni, în care se găsește o micro sursă radioactivă artificială de ^{63}Ni cu activitatea nucleară de 15 mCi [Sloată ș.a., 2017a], [Sloată și Ene, 2019b], [Sloată ș.a, 2022b, c].



Figura 2.33. Gaz Cromatograful Agilent 7890A – SetCar S.A. Brăila

III. REZULTATE EXPERIMENTALE PROPRII PRIVIND CARACTERIZAREA DEȘEURILOR PERICULOASE INDUSTRIALE ȘI A SĂLURILOR

3.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma defecției unor instalații din industria chimică

3.1.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma defecției unei instalații industriale de electroliză

Pe plan național a fost executată de către firma SetCar S.A. din Brăila o lucrare de defecție a unei instalații de electroliză care utilizează mercur elementar pe post de catod. Această instalație de electroliză s-a aflat în interiorul fostului combinat chimic din județul Dolj, România. În urma lucrării de defecție a instalației de electroliză a fost necesară și decontaminarea zonei în care s-a aflat aceasta deoarece solul a fost puternic contaminat cu mercur [Sloată și Ene, 2017a], [Sloată ș.a., 2023a].

Sunt reprezentate în figura 3.1 (a) și (b) câteva imagini din timpul lucrărilor de defecție a instalației de electroliză și de decontaminarea a zonei de lucru.



(a)



(b)

Figura 3.1. Imagini din timpul lucrărilor de defecție a instalației de electroliză și de decontaminare a zonei de lucru: (a) instalația de electroliză scoasă din uz și (b) decontaminarea zonei de lucru (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2017a, b])

După încheierea lucrărilor de defecție și decontaminare au rezultat aproximativ o sută de tone de deșeu periculos cu un conținut ridicat de mercur. Pentru stabilirea rapidă a gradului de contaminare a deșeurilor contaminat cu mercur elementar au fost prelevate un număr de zece probe care au fost ambalate în stare brută în folie Mylar și supuse analizei ED-XRF. Rezultatele analizei preliminare aplicată asupra celor zece probe neprocesate de deșeu cu conținut de mercur sunt prezentate în tabelul 3.1.

După aplicarea analizei ED-XRF menționată anterior, cele zece probe de deșeu au fost preparate și supuse din nou analizei ED-XRF. Probele au fost iradiate timp de 60 și 120 secunde. În figura 3.2 este prezentat spectrul de energii obținut în urma iradierii timp de 60 s a probei HG1.

Tabelul 3.1. Concentrațiile de mercur obținute în urma analizei, prin aplicarea metodei ED-XRF, a probelor brute de deșeu cu conținut de mercur (sursă: prelucrare după [Sloată și Ene, 2017a, b])

Nr. probă	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c [ppm]	11154	11163	12627	12271	10624	10784	12078	12309	11384	12150

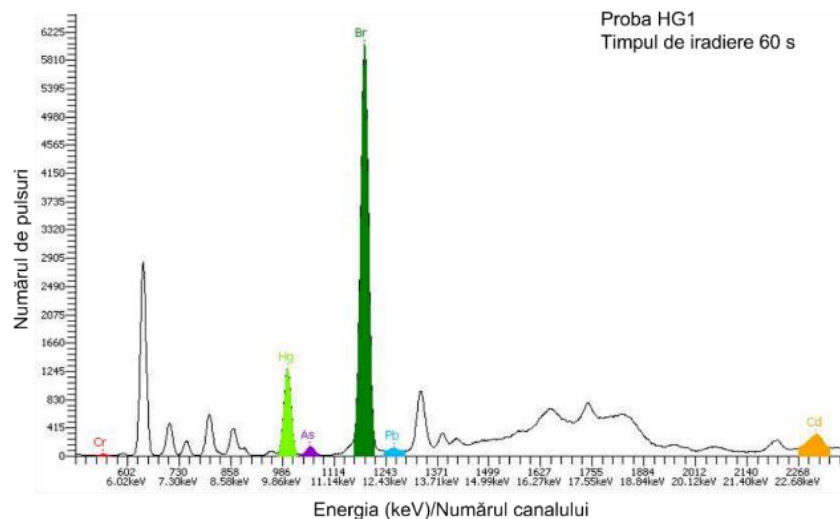


Figura 3.2. Spectrul de energii obținut în urma iradierii timp de 60 s a probei HG1

Valorile concentrațiilor elementelor chimice de interes determinate au variat astfel: Cea mai mare valoare a concentrației de **crom** (296,81 ppm) a fost identificată în proba 10 (120 s), iar cea mai mică valoare a concentrației (93,94 ppm) în proba 4 (120 s). A fost calculată valoarea medie a tuturor concentrațiilor de crom din cele 10 de probe analizate la timpi diferiți, iar aceasta este de 123,01 ppm;

Cuprul a înregistrat cea mai mare valoare a concentrației (3736,73 ppm) în proba 8 (60 s), iar cea mai mică valoare a concentrației (542,55 ppm) în proba 4 (120 s). Valoarea medie calculată pentru toate concentrațiile de cupru obținute din analiza celor zece probe la timpi diferiți este de 2323,33 ppm;

Mercurul a înregistrat cea mai mică valoare a concentrației (543,70 ppm) în proba 7 (120 s), cea mai mare valoare a concentrației (1760,96 ppm) în proba 3 (60 s), iar valoarea medie calculată pentru toate concentrațiile de mercur obținute din analiza celor zece probe la timpi diferiți este de 1171,97 ppm;

Este de remarcat faptul că valoarea medie a concentrației mercurului determinată din probele de deșeu brute este de 10 ori mai mare decât concentrația medie de mercur determinată din probele de deșeu preparate. Acest lucru poate fi cauzat de faptul că probele de deșeu cu conținut de mercur (brute și preparate) diferă mult ca granulație și omogenitate. Analiza probelor în stare brută in-situ, este rapidă și avantajoasă pentru investigații de tip "screening", în timp ce analizele de laborator a probelor prelucrate au o mai mare precizie, efectele de matrice fiind minimizate.

Comparând rezultatele obținute prin iradierea timp de 60 de secunde și 120 de secunde a celor 10 probe de deșeu cu conținut de mercur a rezultat optimizarea erorilor de analiză aferente concentrațiilor elementelor identificate, prin utilizarea unui timp de iradiere mai lung. Gradele de optimizare a erorilor pentru toate concentrațiile elementelor chimice analizate (Cr, Cu și Hg) au variat astfel: Cr - între 1,33 și 1,51%, Cu - între 0,13 și 1,44%, iar Hg - între 1,37 și 3,7% [Sloată ș.a., 2023a].

Tehnica analitică ED-XRF aplicată pentru identificarea elementelor chimice menționate anterior, a fost completată cu tehnicile analitice în fascicul de ioni accelerați (IBA) PIXE și PIGE pentru identificarea și a altor elemente de interes. Elementul F ($9656 \pm 337,96$ ppm) a fost identificat în urma aplicării analizei PIGE, iar elementul P ($11680 \pm 151,84$ ppm) a fost identificat în urma aplicării analizei PIXE [Sloată ș.a., 2023a, b].

Concentrațiile medii calculate pentru opt elemente determinate prin metoda analitică ED-XRF și concentrațiile a trei elemente determinate prin metodele IBA (PIXE-PIGE), au fost

comparate cu normativul național privind parametrii de acceptare a deșeurilor periculoase pentru eliminare pe depozite finale de suprafață dedicate. În același timp totalitatea elementelor selectate a fost comparată și alte elemente identificate în cercetări din literatura de specialitate. În tabelul 3.2 este reprezentată sistematic comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în probele de deșeu cu conținut de mercur din această cercetare și concentrațiilor elementelor din normativul românesc, respectiv din alte cercetări similare.

Tabelul 3.2. Comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în probele de deșeu cu conținut de mercur din această cercetare și valorile concentrațiilor elementelor din normativul românesc, respectiv alte cercetări similare

Element chimic	Cod deșeu	Parametru [Ordinul 95, 2005]		Deșeu HG [Bloom ș.a., 2003]	Deșeu HG [Zagury ș.a., 2009]
	HG	*LS2	**LS10	HG ₁	HG ₂
	c [ppm]	s. u. [ppm]	s. u. [ppm]	c [ppm]	c [ppm]
F	9656	200	500	-	-
Cr	123,01	25	70	-	-
Cu	2323,33	50	100	-	-
Hg	1171,97	0,5	2	73300	11500

*LS2 - L/S = 2 l/kg

**LS10 - L/S = 10 l/kg

Din comparația sistematizată (tabelul 3.4) se poate observa faptul că valoarea concentrațiilor elementelor din această cercetare a depășit sau nu valoarea concentrațiilor elementelor referențiate după cum urmează:

Concentrația **fluorului** este de aproximativ 50 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de aproape 20 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS10;

Concentrația de **crom** este de 5 ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de aproape 2 ori mai mare față de valoarea parametrului LS10;

Valoarea medie a concentrației de **cupru** este de 46 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS2, respectiv de 23 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS10;

Mercurul, concentrația acestui element chimic de mare interes este de 2340 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de 580 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS10.

Concentrația mercurului este de 60 de ori mai mică față de concentrația identificată în lucrarea lui Bloom ș.a., 2003 (73300 ppm) și de aproape 10 ori mai mică față de concentrația identificată în lucrarea lui Zagury ș.a., 2009 (11500 ppm).

3.1.2. Caracterizarea deșeurilor periculoase generate în urma dezafectării unei instalații industriale de distilare

În România a fost executată o lucrare de dezmembrare a unor coloane de distilare industrială, în urma căreia au rezultat cantități importante de deșeuri periculoase cu conținut de arsen, specificate în tabelul 3.3.

Lucrarea de dezmembrare a fost însoțită de o lucrare de decontaminare pe o suprafață totală de 800 m² din interiorul combinatului.

Această lucrare a fost executată de către firma SetCar S.A. Brăila în perimetrul combinatului chimic din județul Mureș, România.

Anumite cadre din timpul executării lucrărilor se pot observa în figura 3.3 (a), (b), (c), (d), (e), (f) și (g) [Sloată și Ene, 2018b], [Ene și Sloată, 2020].

Tabelul 3.3. Cantități de deșeuri cu conținut de arsen generate în urma lucrărilor de dezmembrare a instalației de distilare și de decontaminare a zonei de lucru
(sursă: prelucrare după [Sloată și Ene, 2018b], [Ene și Sloată, 2020])

Denumirea deșeurii periculos	Cantitatea [kg]
deșeuri metalice și nemetalice contaminate cu substanțe periculoase	81000
deșeuri cu conținut de arsen	59000
deșeuri de materiale refractare cu conținut de arsen	29000
deșeu de material izolant	9000
deșeuri lichide	10000



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)

Figura 3.3. Cadre din timpul lucrărilor executate pe platforma combinatului chimic din județul Mureș, România: (a) și (b) dezmembrarea coloanelor industriale de distilare, (c), (d) și (e) preluarea deșeurilor solide cu conținut de arsen, (f) și (g) asigurarea transportului deșeurilor în condiții optime (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2018b])

După prelevarea și prepararea probelor de nisip contaminat au fost aplicate tehnicile analitice ED-XRF, PIXE și PIGE pentru determinarea concentrațiilor de elemente toxice [Sloată ș.a., 2023b]. Folosind tehnica ED-XRF probele au fost iradiate timp de 60, respectiv 120 de secunde, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.4 (a) și (b). În figura 3.4 este prezentat spectrul de energii obținut în urma iradierii timp de 60 s a probei AS1.

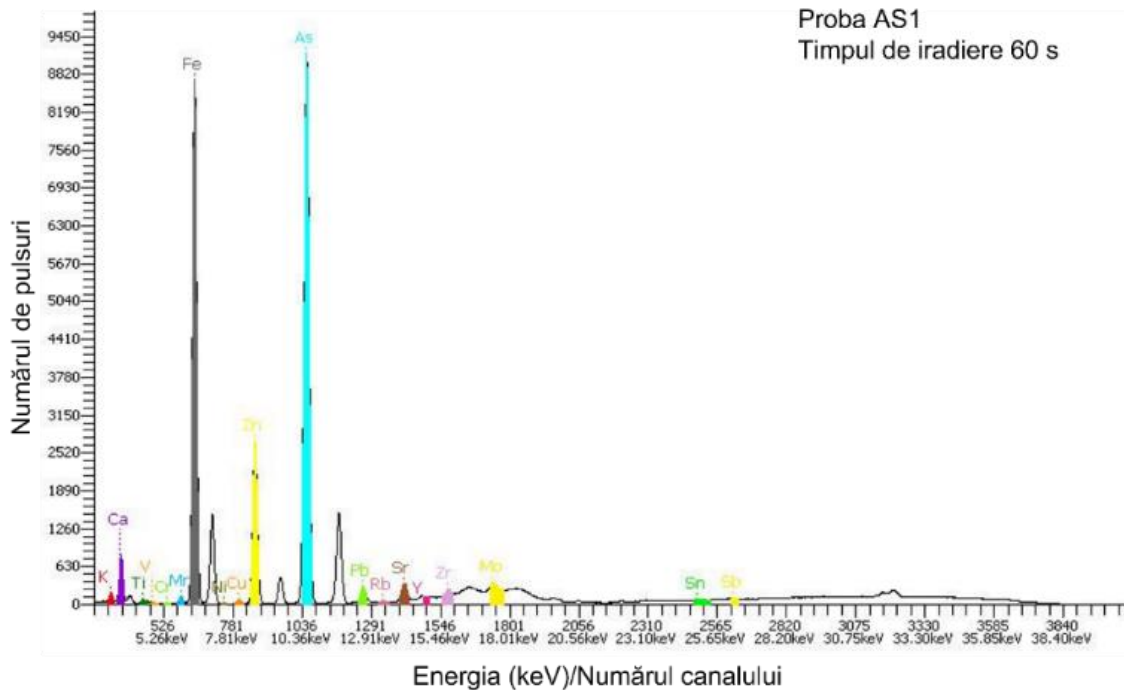


Figura 3.4. Spectrul de energii obținut în urma iradierii timp de 60 s a probei AS1 (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2018b], [Ene și Sloată, 2020])

Tabelul 3.4. Determinarea elementelor chimice de interes din probele de deșeu cu conținut de arsen (Cod deșeu - AS) prin aplicarea metodei analitice ED-XRF: (a) determinarea concentrațiilor de Cd, Cr, Cu, Ni și Zn, (b) determinarea concentrațiilor de As, Mo, Sb și Pb (sursă: prelucrare după [Ene și Sloată, 2020], [Sloată și Ene, 2018b])

Timp de iradiere [s]	Nr. probă	Element chimic									
		Cd		Cr		Cu		Ni		Zn	
		c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]
60	1	42,23	1,12	239,20	12,55	447,29	11,02	107,87	5,66	12300,37	54,98
	2	55,65	1,41	252,41	13,23	541,62	12,46	82,62	4,59	14887,57	61,33
	3	44,54	1,16	228,18	11,76	360,03	9,44	140,09	6,79	11967,36	52,60
	4	42,53	1,14	359,13	17,00	528,74	12,29	150,97	7,52	13097,49	57,48
	5	46,70	1,18	167,89	9,32	425,29	10,41	79,49	4,26	11278,73	51,19
	6	14,33	0,42	240,54	12,47	405,52	10,30	128,61	6,47	11969,83	53,66
	7	37,61	1,02	222,84	11,81	379,60	9,94	106,98	5,58	11566,16	52,85
	8	25,82	0,74	299,23	14,76	480,05	11,48	120,67	6,21	13096,00	56,72
	9	6,75	0,21	207,15	11,34	360,05	9,79	141	7,08	10550,43	51,21
	10	31,24	0,86	657,68	24,61	410,31	10,33	133,97	6,66	11818,07	53,10
120	1	33,72	0,66	255,53	9,40	481,61	8,21	99,81	3,79	12225,88	39,11
	2	33,86	0,68	298,98	10,77	469,53	8,27	122,73	4,60	14914,71	44,23
	3	43,54	0,81	198,86	7,61	372,11	6,90	95,46	3,56	11787,92	37,47
	4	45,59	0,87	329,76	11,26	446,91	7,84	167,15	5,72	12605,86	39,63
	5	12,91	0,27	187,62	7,26	419,94	7,39	69,14	2,70	10643,64	35,54
	6	22,97	0,47	212,64	8,10	363,52	6,89	109,12	4,03	12909,35	39,69
	7	41,00	0,78	217,69	8,34	403,89	7,40	108,27	4,05	11276,69	37,49
	8	11,45	0,25	236,89	8,94	498,63	8,42	113,79	4,25	13090,90	40,69
	9	38,40	0,76	229,78	8,62	365,18	6,94	101,42	3,81	10625,00	36,14
	10	17,45	0,37	601,41	16,73	382,58	7,13	145,96	5,13	12699,61	39,60

(b) determinarea concentrațiilor de As, Mo, Sb și Pb

Timp de iradiere [s]	Nr. probă	Element chimic							
		As		Mo		Sb		Pb	
		c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]
60	1	13108,48	34,50	10,32	0,27	107,36	11,40	912,07	11,50
	2	13056,10	34,89	9,83	0,29	0,76	0,23	867,56	11,37
	3	12446,26	32,61	10,29	0,27	21,31	4,05	875,19	10,93
	4	12901,17	34,67	7,59	0,25	197,58	16,12	871,82	11,40
	5	11373,48	31,25	10,16	0,27	2,44	0,68	738,21	10,09
	6	13456,71	34,60	10,39	0,27	0	0	824,50	10,83
	7	11300,19	31,76	7,05	0,24	141,28	13,16	785,19	10,60
	8	13723,55	35,30	10,34	0,27	137,43	13,07	860,97	11,18
	9	11574,93	32,62	9,89	0,28	130,32	12,78	775,95	0
	10	12599,09	33,34	10	0,28	254,96	17,95	794,90	10,60
120	1	12727,98	24,26	9,04	0,19	145,00	9,61	937,96	8,32
	2	12810,64	24,90	9,96	0,21	103,78	8,17	868,87	8,20
	3	12392,48	23,36	10	0,20	93,19	7,33	803,86	7,53
	4	12549,78	24,03	10,50	0,19	43,51	4,77	819,31	7,77
	5	11563,08	22,53	10,33	0,19	26,29	3,35	767,34	7,35
	6	13049,71	24,26	10,83	0,19	204,70	11,42	806,89	7,63
	7	11630,38	23,15	5,48	0,15	50,96	5,26	806,14	7,71
	8	13799,55	25,40	10,43	0,19	94,38	7,61	843,74	7,94
	9	11789,14	23,15	10,23	0,20	103,91	7,92	779,25	7,54
	10	12529,47	23,91	10,16	0,20	141,55	9,42	868,26	7,96

Cu ajutorul tehnicii analitice PIGE au fost determinate următoarele elemente chimice: Na (41740 ± 7050 ppm) și Al (2820 ± 33600 ppm). Aplicând tehnica analitică PIXE a fost posibilă determinarea următoarelor elemente chimice: Si ($128760 \pm 643,8$ ppm), Ti ($3760 \pm 105,28$ ppm) și Fe ($94880 \pm 474,4$ ppm)

După punerea în practică a iradierii celor zece probe de deșeu contaminat cu arsen, timp de 60 și 120 secunde, a fost obținută optimizarea erorilor pentru concentrațiile elementelor chimice identificate în deșeu cu conținut de arsen: Ni, Zn și As. Gradele de optimizare a erorilor pentru elementele menționate anterior, au variat după cum urmează: Ni - între 1,3 și 1,48%, Zn - între 1,36 și 1,46%, respectiv As - între 1,37 și 1,43%.

Nouă elemente chimice și concentrațiile lor medii determinate prin metoda analitică ED-XRF au fost comparate valorile concentrațiilor specificate în normativul românesc și în altă cercetare. Normativul românesc se referă la parametrii de acceptare pentru depozitarea finală a deșeurilor periculoase pe depozite de suprafață dedicate. Comparația sistematizată realizată între valorile concentrațiilor elementelor determinate în această cercetare, valorile concentrațiilor specificate în normativul românesc și valorile concentrațiilor determinate în altă cercetare este prezentată în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în probele de deșeu cu conținut de arsen din această cercetare și valorile concentrațiilor elementelor din normativul românesc, respectiv altă cercetare

Element chimic	Cod Deșeu	Parametru [Ordinul 95, 2005]		Deșeu AS [Zhang s.a., 2023]
	AS	*LS2	**LS10	AS _i
	c [ppm]	s. u. [ppm]	s. u. [ppm]	c [ppm]
Cr	282,17	25	70	-
Ni	116,26	20	40	-
Cu	427,12	50	100	1376
Zn	12265,58	90	200	2043
As	12519,11	6	25	17407
Mo	9,64	20	30	-
Cd	32,41	3	5	570
Sb	100,04	2	5	-
Pb	830,40	25	50	-

*LS2 - L/S = 2 l/kg

**LS10 - L/S = 10 l/kg

Comparația sistematizată din tabelul 3.5. demonstrează faptul că marea majoritate a elementelor determinate în această cercetare au valori ale concentrației care depășesc valorile comparative după cum urmează:

Cromul este de 11 ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2 și de 4 ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS10;

Nichelul are o concentrație de aproape 6 ori mai mare decât valoarea parametrului LS2 și de aproape 3 ori mai mare decât valoarea parametrului LS10;

Valoarea concentrației de **cupru** este de aproximativ 9 ori mai mare decât valoarea parametrului LS2, de 4 ori mai mare decât valoarea parametrului LS10, dar este de 3 ori mai mică decât valoarea obținută în proba AS1;

Zincul înregistrează o valoare a concentrației de 136 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de 61 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS10. Față de valoarea obținută în AS1 este de 6 ori mai mare;

Arsenul, concentrația acestui element de interes este mult superioară valorii parametrului LS2 (de 2086 de ori mai mare), și de 500 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS10. Față de valoarea identificată în proba AS1 are o concentrație cu aproximativ 40% mai mică;

Molibdenul are o concentrație cu 50% mai mică față de valoarea parametrului LS2;

Cadmiul este de aproximativ 11 ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2 și de aproximativ 7 ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS10. În schimb concentrația cadmiului din proba AS1 este de aproximativ 18 ori mai mare decât a cadmiului din proba AS;

Stibiul are o concentrație de 50 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de 20 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS10;

Plumbul este de 33 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2 și de aproximativ 17 ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS10.

3.2. Caracterizarea deșeurilor industriale periculoase rezultate în urma activității de producție a unor operatori economici din România

3.2.1. Caracterizarea deșeurilor periculoase rezultate din industria producătoare de echipamente electrice și electronice

Procesul de galvanizare se bazează pe metode chimice și electrochimice și este utilizat cu scopul de a obține proprietăți noi, în principal anticorozive, ale suprafețelor metalice și nemetalice [Wang ș.a., 2023].

În România sunt aplicate procese industriale de galvanizare de către o firmă privată din județul Timiș. Domeniul de activitate al acestei firme este reprezentat de producerea echipamentelor electrice și electronice. Gestionarea deșeurilor rezultate din procese de galvanizare este asigurată de către firma SetCar S.A. din Brăila [Sloată și Ene, 2018c, d].

Probele din deșeurile de galvanizare au fost prelevate din interiorul facilităților de depozitare temporară a deșeurilor periculoase, amplasate pe platforma chimică SetCar S.A..

După prelevarea și prepararea probelor acestea au fost analizate cu ajutorul tehnicilor analitice ED-XRF și PIGE. Iradierea probelor cu spectrometrul ED-XRF s-a desfășurat în două etape în care acestea au fost analizate timp de 60 și 120 de secunde, iar rezultatele se găsesc în tabelul 3.6 (a) și (b). Spectrul de energii rezultat în urma iradierii probei GV1 timp de 60 s este prezentat în figura 3.5.

Prin metoda analitică nucleară PIGE au fost determinate următoarele elemente chimice și concentrațiile lor: Al (710 ± 91 ppm) și Si ($350 \pm 12,8$ ppm) [Sloată ș.a., 2023b].

Tabelul 3.6. Determinarea elementelor chimice de interes din probele de deșeu de galvanizare (Cod deșeu - GV) prin aplicarea metodei analitice ED-XRF: (a) determinarea concentrațiilor de Cr, Ni, Cu, Zn și Pb, (b) determinarea concentrațiilor de Mo, Fe, Sb, As
(sursă: prelucrare după [Sloată și Ene, 2018c, d])

(a) determinarea concentrațiilor de Cr, Ni, Cu, Zn și Pb

Timp de iradiere [s]	Nr. probă	Element chimic									
		Cr		Ni		Cu		Zn		Pb	
		c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]
60	1	3260,49	70,25	71807,32	174,20	1147,86	21,01	1219,79	18,92	102,49	3,57
	2	3068,52	67	62593,60	160,21	1087,65	20,10	1345,45	19,63	92,25	3,26
	3	3189,07	68,72	63496,60	162,13	1015,31	19,46	1371,34	19,93	109,59	3,69
	4	3169,62	68,15	69803,18	169,14	1038,73	19,61	1194,18	18,42	76,49	2,81
	5	3123,92	67,91	59601,76	156,97	1035,63	19,66	1265,78	19,08	106,22	3,61
	6	3174,43	68,88	57799,38	155,45	1001,57	19,42	1319,44	19,62	114,52	3,81
	7	2983,50	65,91	57409,30	153,24	973,17	18,91	1326,12	19,46	108,82	3,65
	8	3099,75	66,93	53880,13	147,71	929,84	18,35	1380,25	19,78	86,59	3,12
	9	3239,49	68,32	53199,70	146,35	891,65	17,89	974,2	16,35	111,56	3,68
	10	3300,23	70,38	67328,17	167,91	1110,04	20,54	1517,31	21,15	97,75	3,44
120	1	3273	49,48	70310,85	121,16	1100,75	14,44	1215,12	13,27	104,42	2,54
	2	3017,03	46,92	62897,85	113,49	1104,21	14,32	1336,27	13,82	101,76	2,47
	3	3186,88	48,69	68233,49	119,13	1138,55	14,67	1353,71	14,03	106,77	2,57
	4	3248,04	48,93	62582,71	113,52	1040,13	13,91	1291,06	13,61	101,95	2,48
	5	3054,02	46,82	57187,40	107,30	976,45	13,29	1219,51	13,05	109,06	2,56
	6	3189,60	48,65	58761,75	110,43	1055,01	14,07	1337,17	13,92	110,08	2,62
	7	3169,87	48,38	60138,11	111,46	1061,15	14,08	1324,63	13,82	98,25	2,42
	8	3165,71	47,82	53504,50	103,98	951,59	13,13	1477,49	14,48	104,95	2,50
	9	3227,24	48,12	53187,24	103,28	937,49	12,97	1038,78	11,95	112,97	2,62
	10	3317,15	49,70	67337,88	118,25	1084,95	14,29	1520,37	14,91	101,12	2,48

(b) determinarea concentrațiilor de Mo, Fe, Sb, As

Timp de iradiere [s]	Nr. probă	Element chimic							
		Mo		Fe		Sb		As	
		c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]	c [ppm]	±e [ppm]
60	1	6,03	0,24	414309,27	622,11	0	0	110,36	2,82
	2	8,09	0,28	418677,87	616,03	65,15	9,52	107,80	2,74
	3	7,85	0,28	427289,47	625,34	50,44	8,20	170,64	3,76
	4	7,61	0,27	401206,16	602,83	0	0	86,42	2,44
	5	7,95	0,28	425748,17	623,71	24,33	5,11	108,83	2,77
	6	5,16	0,22	433522,89	632,97	56,02	8,78	112,06	2,83
	7	9,98	0,31	427564,86	621,74	0	0	128,59	3,07
	8	9,10	0,29	452875,60	636,75	24,48	5,08	166,32	3,65
	9	6,95	0,26	459377,04	639,45	0	0	99,22	2,60
	10	7,20	0,27	430762,89	631,49	118,16	13,52	91,74	2,54
120	1	7,43	0,19	410169,59	435,09	0	0	101,58	1,90
	2	6,16	0,17	412671,13	432,18	0	0	112,99	1,99
	3	6,87	0,18	418092,80	438,42	0	0	175,95	2,72
	4	7,66	0,19	422513,41	438,52	56,82	6,22	104,70	1,91
	5	6,73	0,18	425470,07	435,14	32,02	4,29	110,25	1,94
	6	6,77	0,18	429380,26	443,82	16,54	2,75	102,41	1,90
	7	4,88	0,15	426420,76	441,27	0	0	117,04	2,04
	8	6,02	0,17	446105,89	446,43	0	0	167,88	2,60
	9	7,30	0,18	456994,54	450,13	30,41	4,13	94,42	1,79
	10	7,79	0,19	426611,58	442,54	14,35	2,47	93,42	1,81

Ca urmare a iradierii celor zece probe de deșeu de galvanizare, timp de 60 și 120 secunde, a fost obținută optimizarea erorilor specifice concentrațiilor elementelor studiate. Modul în care au oscilat gradele de optimizare pentru toate elementele studiate este următorul: Cr - între 1,4 și 1,45%, Ni - între 0,01 și 1,46%, Cu - între 1,39 și 1,49%, Zn - între 1,4 și 1,46%, Mo - între 1,01 și 1,6%, Pb - între 1,36 și 1,51%, Sb - între 0 și 1,57%, As - între 1,36 și 1,55%, Fe - între 0,70 și 7,04%.

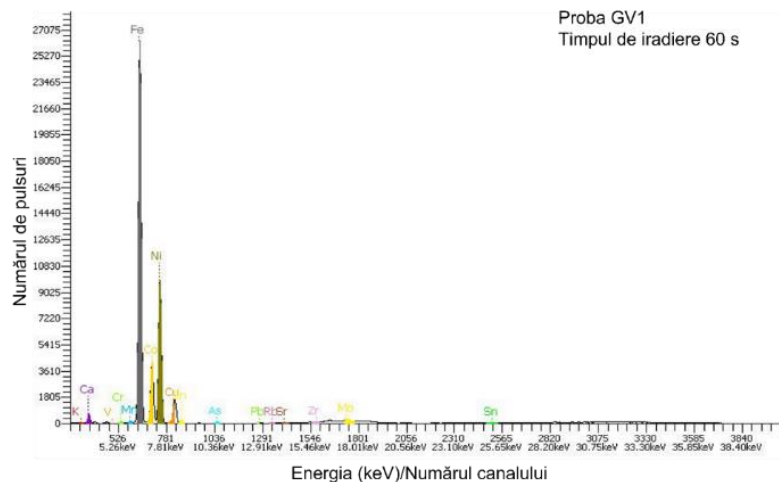


Figura 3.5. Spectrul de energii rezultat în urma iradierii probei GV1 timp de 60 s (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2018c, d])

Valorile medii ale concentrațiilor aferente celor nouă elemente chimice determinate prin metoda ED-XRF, au fost puse în paralel cu valorile concentrațiilor elementelor specificate în normativul românesc și în alte cercetări similare. Normativul face referire la condițiile de acceptare a deșeurilor periculoase la depozite de suprafață speciale. Paralela realizată privind valorile este redată în tabelul 3.7, iar din aceasta se pot face următoarele observații:

Cromul are o concentrație de 126 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS2, de 45 de ori mai mare față de valoarea parametrului LS10, de aproximativ 12 ori mai mare decât valoarea obținută în proba GV1, de 8 ori mai mare față de valoarea obținută în proba GV2, de 96 de ori mai mare față de valoarea obținută în proba GV3, de aproape 92 de ori mai mare față de valoarea obținută în proba GV4 și de aproximativ 79 de ori mai mare decât valoarea obținută în proba GV5;

Nichelul este de peste 3000 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2, de peste 1500 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS10 și de peste 2000 de ori mai concentrat decât valoarea identificată în proba GV2. Acest element are o concentrație de 40 de ori mai mare față de valoarea identificată în proba GV1 și de peste 8 ori mai mare decât valoarea identificată în proba GV3, respectiv valoarea identificată în proba GV4. Față de valoarea identificată în proba GV5 este de peste 9 ori mai mare;

Valoarea medie a concentrației de **cupru** este de 20 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS2 și de 10 ori mai mare decât valoarea parametrului LS10. Aceasta este de 12 ori mai mare decât concentrația identificată în proba GV2. În schimb valorile concentrațiilor de cupru identificate în probele de deșeu GV3, GV4 și GV5 sunt de peste 7 ori mai mari decât valoarea cuprului identificată în proba de deșeu GV;

Zincul are o concentrație mai mare de aproximativ 15 ori mai mare decât valoarea parametrului LS2 și o concentrație mai mare de peste 6 ori față de valoarea parametrului LS10, respectiv valoarea concentrației din proba GV1. Acest element are o concentrație foarte mare față de concentrațiile de zinc din probele de deșeu GV2, GV3, GV4 și GV5;

Arsenul este de aproape 20 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2 și de aproape 5 ori decât valoarea parametrului LS10. Față de valoarea obținută din proba GV3 este de 16 ori mai concentrat, iar față de valorile obținute din probele GV4 și GV5 este aproape 19 ori, respectiv de aproape 16 ori mai concentrat;

Molibdenul nu înregistrează valori ale concentrației mai mari decât valorile parametrilor specificate în normativ;

Stibiul are o valoare a concentrației de 12 ori mai mare față de valoarea parametrului LS2 și de 5 ori mai mare față de valoarea parametrului LS10;

Valoarea concentrației de **fier** este net superioară valorilor identificate în probele GV1 și GV2. Această valoare este de câteva mii de ori mai mare decât valorile referențiate;

Concentrația de **siliciu** este de peste 6 ori mai mare decât valoarea identificată în proba GV1.

Tabelul 3.7. Comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în probele de deșeu de galvanizare din această cercetare și valorile concentrațiilor elementelor din normativul românesc, respectiv alte cercetări

Element chimic	Cod deșeu	Parametru		Deșeu GV		Deșeu GV		
	GV	[Ordinul 95, 2005]	[Ordinul 95, 2005]	[Stojković ș.a., 2023]	[Stojković ș.a., 2023]	[Wang ș.a., 2023]	[Wang ș.a., 2023]	[Wang ș.a., 2023]
		*LS2	**LS10	***GV1	****GV2	GV3	GV4	GV5
	c [ppm]	s.u. [ppm]	s.u. [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]
Cr	3172,88	25	70	266	380,4	32,9	34,53	40,21
Ni	61553,05	20	40	1518	29,4	7050	7250	6550
Cu	1034,09	50	100	-	85	8009	7609	8201
Zn	1301,40	90	200	203	64	50,36	60,23	52,49
As	118,13	6	25	-	-	7,3	6,3	7,6
Mo	7,18	20	30	-	-	-	-	-
Sb	24,44	2	5	-	-	-	-	-
Pb	102,88	25	50	18	-	86,5	76,8	92,5
Fe	3260	-	-	87,9	55,8	-	-	-
Si	350	-	-	55,5	-	-	-	-

*LS2 - L/S = 2 l/kg

**LS10 - L/S = 10 l/kg

***GV1 - deșeu galvanizare alcalin

****GV2 - deșeu galvanizare acid

3.2.2. Caracterizarea deșeurilor periculoase rezultate din industria constructoare de nave maritime

Firma SetCar S.A. din Brăila se ocupă de gestionarea deșeurilor solid generat în urma proceselor de decapare pe care le desfășoară un operator economic din municipiul Tulcea, România, care are ca domeniu de activitate construcția navelor maritime.

Cele zece probe de deșeu de decapare au fost prelevate din interiorul facilităților de depozitare temporară a deșeurilor periculoase proprietate SetCar S.A. Brăila. În urma etapelor de prelevare și preparare a probelor, acestea au fost analizate folosind metodele nucleare multielementale nedistructive IBA (PIXE-PIGE). Spectrul de energii obținut în urma aplicării metodei PIXE este reprezentat în figura 3.6.

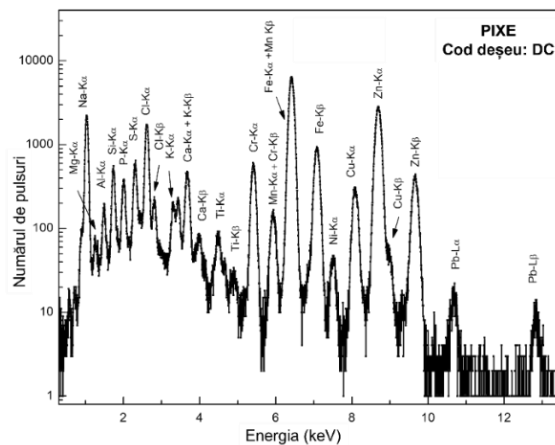


Figura 3.6. Spectrul energetic obținut în urma analizei deșeurilor de decapare prin metoda PIXE (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2019a])

Utilizând metoda analitică PIGE a fost determinat un număr de două elemente chimice și concentrațiile lor după cum urmează: Na (43240 ± 1683 ppm) și Al (3000 ± 313 ppm). Cu ajutorul metodei PIXE au fost determinate patru elemente chimice și concentrațiile lor după cum urmează: Ti ($1090 \pm 54,83$ ppm), Fe ($161800 \pm 550,12$ ppm), Zn ($208000 \pm 1019,20$ ppm) și Cr ($9890 \pm 123,63$ ppm).

Așa cum s-a procedat în cazul deșeurilor studiate anterior și în acest caz s-au selectat cinci elemente chimice și concentrațiile lor în vederea comparării acestora cu normativul românesc și cu alte concentrații de elemente chimice determinate în alte cercetări similare. Această comparație este prezentată în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8. Comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în probele de deșeu de decapare din această cercetare și valorile concentrațiilor elementelor din normativul românesc, respectiv alte cercetări similare

Element chimic	Cod deșeu DC	Parametru [Ordinul 95, 2005]		Deșeu DC [Aciu s.a., 2021]	Deșeu DC [Xu s.a., 2022]					
		*LS2	**LS10	DC1	DC2	DC3	DC4	DC5	DC6	DC7
		s.u. [ppm]	s.u. [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]	c [ppm]
Na	43240	-	-	945	-	-	-	-	-	-
Al	3000	-	-	333	-	-	-	-	-	-
Cr	9890	25	70	-	0,002	0,005	0,012	0,001	0,006	0,001
Zn	208000	90	200	16,51	174,3	54,9	3,6	167,3	23,6	34,5
Fe	161800	-	-	10	-	-	-	-	-	-

*LS2 - L/S = 2 l/kg

**LS10 - L/S = 10 l/kg

Din comparația sistematizată prezentată în tabelul 3.8 se pot remarca următoarele aspecte:

Sodiul are o valoare de 45 de ori mai mare decât valoarea parametrului DC1;

Alumiul este de 9 ori mai concentrat decât valoarea obținută din proba DC1;

Valoarea concentrației de **chrom** este de aproximativ 400 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS2 și de 141 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS10. În comparație cu valorile obținute din probele DC2-7 este de ordinul sutelor de mii și chiar milioanele de ori mai mare;

Zincul este cel mai concentrat element determinat în acesta cercetare și are o valoare de ordinul miilor chiar sutelor de mii de ori mai mare decât toate celelalte valori referențiate în alte lucrări [Aciu ș.a., 2021], [Xu ș.a., 2022];

Cadmiul este de peste 500 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS2 și de peste 300 de ori mai concentrat decât valoarea parametrului LS10;

Plumbul are o valoare de aproape 350 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS2 și de aproape 175 de ori mai mare decât valoarea parametrului LS10. Față de celelalte valori referențiate din alte cercetări [Aciu ș.a., 2021], [Xu ș.a., 2022], este de ordinul sutelor de mii sau milioanele de ori mai mare;

Manganul este de 1,4 ori mai puțin concentrat decât valoarea obținută din proba DC1, dar este de ordinul miilor și chiar al zecilor de mii de ori mai concentrat decât valorile obținute din probele DC2-7;

Siliciul are o valoare de 38,3 ori mai mare decât valoarea identificată în proba DC1;

Fierul este de peste 16000 de ori mai concentrat decât valoarea identificată în proba DC1.

3.3. Gestionarea deșeurilor radioactive conținând materiale nucleare

Apariția materialele nucleare cu conținut de uraniu natural și toriu în interiorul facilităților de depozitare temporară a deșeurilor periculoase proprietate SetCar S.A. Brăila sunt rezultatul

gestionării substanțelor chimice de laborator expirate timp de mai bine de două decenii. Materialele nucleare au fost identificate în interiorul facilităților de depozitare temporară în urma desfășurării unui inventar fizic al tuturor substanțelor chimice de laborator expirate aflate pe stoc. Inventarul acestor deșeuri periculoase a fost pus în practică cu scopul de a stabili modalitatea de eliminare finală a acestora funcție de natura lor chimică [Sloată și Ene, 2021a, b].

Rezultatele inventarului sunt prezentate în tabelul 3.9. În figura 3.7 (a), (b), (c) și (d) sunt reprezentate o parte din flacoanele ce conțin săruri de uraniu și de toriu, respectiv flacoane ce conțin substanțe radioactive neidentificate.

Tabelul 3.9. Rezultatele obținute în urma efectuării inventarului fizic al tuturor substanțelor chimice de laborator expirate aflate pe stoc

Categoria de substanțe inventariată	Cantitatea [kg]
Solvenți organici	9030
Alte substanțe organice	13700
Acizi	5620
Baze	7833
Mercur metalic	7
Săruri anorganice valorificabile	1010
Alte săruri organice și anorganice cunoscute	16900
Substanțe neidentificate	17000
Săruri de uraniu și de toriu	80
Substanțe radioactive necunoscute	20
Total	71200



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3.7. Identificarea flacoanelor ce conțin materiale nucleare și substanțe radioactive neidentificate: (a) și (b) flacoane ce conțin acetat de uraniu, (c) și (d) flacoane ce conțin azotat de toriu (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021a, b])

Toate aceste substanțe radioactive ce conțin materiale de interes nuclear (^{238}U și ^{232}Th) au un regim de gestionare special și este necesar să fie declarate autorității naționale de reglementare în domeniul nuclear (CNCAN). Personalul operator și responsabil cu gestionarea acestor substanțe a fost instruit și calificat în domeniul surselor deschise de radiații ionizante.

Aceste deșeuri radioactive au fost sortate, cântărite, reambalate și specificate în inventarul fizic provizoriu [Sloată și Ene, 2021a]. Sunt reprezentate în anexa 1 cadre din timpul operațiunilor de reambalare și cântărire a tuturor substanțelor radioactive cu conținut de materiale nucleare, respectiv a deșeurilor radioactive.

După punerea în aplicare a tuturor operațiilor descrise anteriorul a fost întocmit inventarul fizic provizoriu. Inventarul fizic al materialelor nucleare este conceput respectând următoarele specificații: codul unic de garanții nucleare/lotul, numărul de obiecte din lot, tipul sursei deschise, producătorul, formula chimică, forma materialului nuclear, starea de agregare, culoarea, tipul ambalajului, cantitatea de material nuclear și cantitatea de element de interes nuclear.

Inventarierea fizică a deșeurilor radioactive (materiale solide contaminate cu ^{238}U , ^{232}Th și descendenții acestora) se concepe respectând următoarele aspecte: tipul ambalajului în care se găsește deșeurul, indicativul și țara ambalajului, tipul de deșeu radioactiv, masa netă a deșeurului, masa brută a coletului, respectiv tipul, masa și activitatea radionuclidului conținut în deșeurul radioactiv.

Pentru a se definitiva inventarul fizic al tuturor deșeurilor radioactive a fost necesară aplicarea spectrometriei gama in-situ pentru identificarea radionuclizilor din interiorul substanțelor reambalate, inclusiv pentru identificarea radionuclizilor care au contaminat materialele solide.

Întreaga cantitate de materiale nucleare și deșeurii radioactive au fost depozitate temporar într-un depozit special amenajat și agreat de către CNCAN. Depozitarea temporară s-a efectuat respectând cerințele de bază a legislației privind aplicarea controlului de garanții în domeniul nuclear și a protecției fizice.

Câteva din cerințele de bază se referă la următoarele aspecte: specificarea personalului operator expus la radiații ionizante care are acces în depozitul de materiale nucleare, depozitarea materialelor în fișete de tablă asigurate cu lacăt și sigiliu, afișarea inventarului fizic în interiorul depozitului, dotarea depozitului cu ventilator pentru evacuarea radonului și toronului, dotarea depozitului cu senzori de mișcare și camere de luat vederi, asigurarea ușii de acces cu lacăt, sigiliu și sistem de alarmare în caz de deschidere neautorizată. Sunt reprezentate în anexa 2 imagini despre modul de depozitarea materialelor nucleare, inclusiv al deșeurilor radioactive și aspectul depozitului temporar.

Operațiunea de depozitare temporară a materialelor radioactive a fost precedată de operațiunea de transport a acestora către o instituție abilitată în domeniul nuclear și recunoscută de CNCAN. Toate serviciile de preluare, transport ADR clasa 7, depozitare finală a materialelor nucleare și procesare a deșeurilor radioactive au fost asigurate de către Institutul de Cercetări Nucleare ce aparține RATEN din Pitești, Argeș, România.

Serviciile enumerate mai sus au fost puse în practică doar obținând de la CNCAN autorizații de transfer/transport. Prin transfer se înțelege plasarea sub control de garanții a tuturor materialelor nucleare și a deșeurilor radioactive de la SetCar S.A. Brăila la RATEN ICN Pitești și implicit schimbarea deținătorului acestor materiale radioactive.

Se menționează faptul că transportul/transferul materialelor nucleare și al deșeurilor radioactive a fost însoțit de către personalul SetCar S.A. responsabil cu această activitate. În anexa 3 se regăsesc imagini din timpul efectuării operațiunii menționate anterior.

Spectrometria de radiații gama a fost aplicată pentru caracterizarea radiologică a douăzeci și unu de flacoane ce conțin substanțe radioactive și șapte recipiente ce conțin materiale solide contaminate cu ^{238}U , ^{232}Th și descendenții acestora.

Prezența elementului ^{238}U a fost identificată în nouă flacoane analizate. Concentrația și activitate acestui element are pentru fiecare flacon următoarele valori: în flaconul 1 are o concentrație de 49,1 g și o activitate de 610,5 kBq; conținutul din flaconul 2 este de 9,3 g, iar activitatea de 116 kBq; flaconul 3 are o concentrație de 11,4 g și o activitate de 142,3 kBq; concentrația de 2,4 g și activitatea de 29,6 kBq se găsește în flaconul 4; o concentrație de sub 1 gram și o activitate de doar 9 kBq de găsește în flaconul 5; în flaconul 6 a fost identificată o concentrație de 20 g și o activitate de 233 kBq; 55 de grame și activitatea de 701 kBq a fost

identificată în flaconul 7; în flaconul 8 are o concentrație de 31 g și o activitate de 464 kBq; ultimul flacon (9) conține 0,25 g și o activitate de 3,34 kBq.

Concentrația elementului ^{232}Th a fost identificată în douăsprezece flacoane. Acest element a înregistrat următoarele valori ale concentrației și activității după cum urmează: în primul flacon are o concentrație de 368,8 g și o activitate de 1497,6 kBq; concentrația de 290,5 g și activitatea de 1179,7 kBq a fost identificată în al doilea flacon; al treilea flacon conține 384,5 g cu o activitate de 1561,3 kBq; în flaconul 4 există o concentrație de 507,5 g cu o activitate de 2060,9 kBq; o concentrație de 490,3 g și o activitate de 1991,2 au fost determinate din flaconul 5; în flaconul 6 au fost determinate valori ale concentrației și activității de 430,1 g, respectiv 1746,8 kBq; flaconul 7 conține 91,5 g cu o activitate de 371,7 kBq; valoarea concentrației din flaconul 8 este de 4,8 g și valoarea activității este de 19,5 kBq; flaconul 9 conține 15,2 g cu o activitate de 61,6 kBq; în flaconul 10 de găsește o concentrație de 9,1 g și o activitate de 36,8 kBq; cele mai mici valori ale concentrațiilor (0,18 și 0,16), respectiv ale activităților (656 și 727) au fost obținute din flacoanele 11 și 12.

Toate aceste determinări ale concentrațiilor de ^{238}U și ^{232}Th au stabilit clasificarea materialelor nucleare în inventarul fizic final. Clasificarea a fost precedată de atribuirea unui cod unic de garanții nucleare „BRSETCAR”.

Referitor la cele șapte containere, se poate spune că utilizarea analizei spectrometrice de raze gama a identificat prezența uraniului natural și al toriului după cum urmează: în containerul B₁ a fost identificată o concentrație de 13,7 g cu o activitate de 170,5 kBq; valori ale concentrațiilor de toriu (2,7; 4,1; 59,1; 10 și 1,2 g), respectiv valori ale activității (11,2; 16,8; 239,8; 40,8 5 kBq) au fost înregistrate analizând containerele B₂, B₃, B₄, B₅ și B₆; în containerul B₇ a fost identificată prezența elementului ^{238}U cu un conținut de 3,7 g și o activitate de 45,7 kBq, inclusiv prezența elementului ^{232}Th având concentrația de 1,59 g și activitatea de 6470 kBq.

Proiectul de gestionare totală a materialelor nucleare și a deșeurilor radioactive, identificate și procesate în cadrul firmei SetCar S.A., nu s-a încheiat după transferul acestora către RATEN ICN. Acest proiect a luat sfârșit după ce depozitul temporar pentru materialele radioactive deținute a fost declarat ca fiind un depozit obișnuit și scos de sub sarcini din domeniul nuclear.

Certificatul eliberat de CNCAN prin care s-a declarat scoaterea de sub sarcini din domeniul nuclear a depozitului a fost obținut în urma efectuării unei expertize radiologice. Această expertiză radiologică a demonstrat faptul că în interiorul și în imediata apropiere a depozitului nu s-au înregistrat contaminări cu ^{238}U și ^{232}Th .

Declararea materialelor nucleare este strict necesară pentru a respecta normele internaționale privind controlul de garanții în domeniul nuclear. Pe lângă faptul că substanțele gestionate sunt materiale interes nuclear, acestea sunt substanțe chimice cu toxicitate ridicată și conțin radionuclizi de viață lungă, în speță ^{238}U și ^{232}Th .

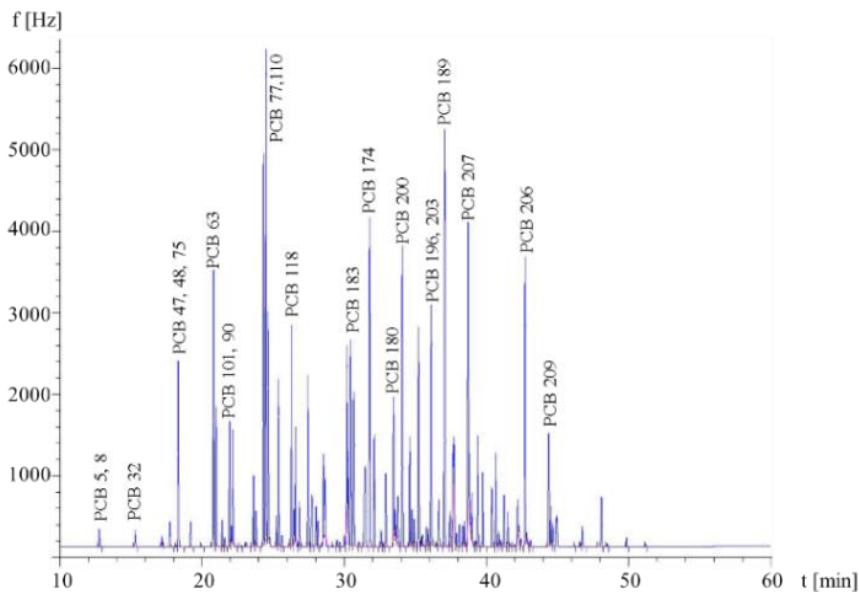
3.4. Determinarea concentrațiilor familiilor de bifenili policlorurați din fluidele dielectrice ale echipamentelor electrice de înaltă tensiune

Răspândirea PCB-urilor în mediu reprezintă o problemă serioasă din cauza proprietăților lor persistente și toxice. Efectele toxice sunt cauzate de proprietatea hidrofobă a PCB-urilor, ceea ce le face să se bioacumuleze în țesuturile adipoase ale animalelor și ale oamenilor. În anul 1999, legea privind limitarea concentrațiilor de PCB în uleiul de transformatoare și condensatoare a fost modificată de la 50 la 2 mg/l pentru deșeurile lichide [Saeedi ș.a., 2017], [Sloată ș.a., 2022b].

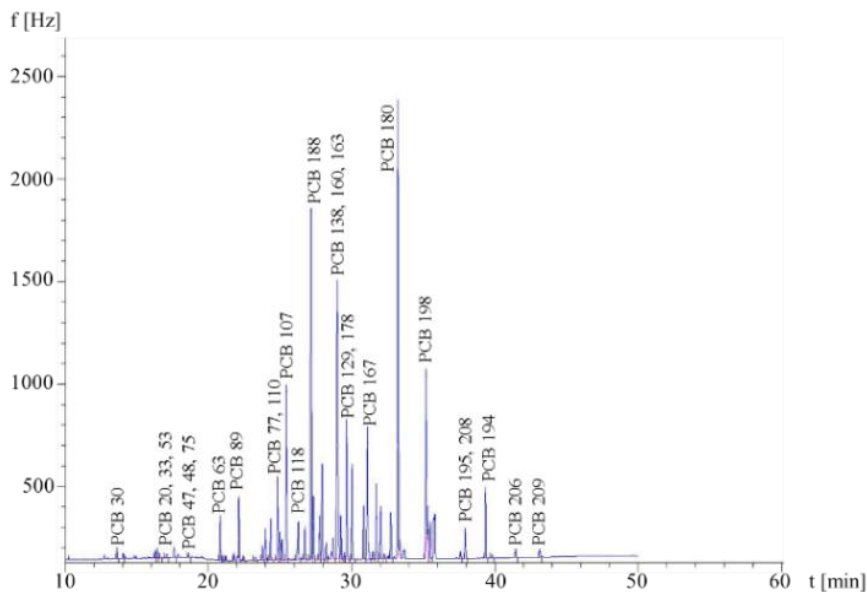
Faza incipientă a programului experimental a însemnat recoltarea probelor de ulei industrial contaminat cu PCB din interiorul transformatoarelor electrice de înaltă tensiune originare din România și Indonezia. După analiza probelor din punct de vedere calitativ și cantitativ utilizând metoda cromatografică de gaze, au înregistrate valori ridicate pentru conținutul tuturor familiilor de PCB identificate [Sloată și Ene, 2019b], [Sloată ș.a., 2022b].

Tabelul 3.10 (a) și (b) prezintă cei mai importanți izomeri de PCB și concentrația lor identificați ca urmare a analizei probelor de ulei industrial din transformatoarele electrice provenite din România și Indonezia.

În figura 3.8 sunt reprezentate cromatogramele obținute în urma analizei probelor de ulei industrial.



(a)



(b)

Figura 3.8. Cromatogramele obținute în urma analizei probelor de ulei industrial contaminat cu PCB: (a) cromatograma obținută în urma analizei probei de ulei din România și (b) cromatograma obținută în urma analizei probei de ulei din Indonezia (sursă: adaptare după [Sloată ș.a., 2022b, c])

Tabelul 3.10. Identificarea izomerilor de PCB din uleiurile industriale și determinarea concentrațiilor acestora: (a) concentrațiile izomerilor de PCB determinate din proba de ulei prelevată din România și (b) concentrațiile izomerilor de PCB determinate din proba de ulei prelevată din Indonezia (sursă: prelucrare după [Sloată ș.a., 2022b, c])

a) concentrațiile izomerilor de PCB determinate din proba de ulei prelevată din România

Timpul de retenție [s]	Numele alotropului de PCB	Concentrația [ppm]	Timpul de retenție [s]	Numele alotropului de PCB	Concentrația [ppm]
12,802	PCB 5, 8	656,38	28,04	PCB 141	654,20
15,306	PCB 32	639,83	28,16	PCB 179	1255,01
17,191	PCB 22, 51	2464,31	28,555	PCB 130	345,06
17,766	PCB 52, 69	584,01	28,66	PCB 176	775,35
18,188	PCB 49	5983,86	29,225	PCB 138, 160, 163	13018,71
18,348	PCB 47, 48, 75	86,70	29,516	PCB 158	3015,76
19,229	PCB 37, 42, 59	622,96	29,698	PCB 129, 178	6277,02
19,995	PCB 96	7998,24	30,019	PCB 187	2627,10
20,818	PCB 63	58,71	30,192	PCB 183	196,33
21,01	PCB 70, 74	115,70	30,689	PCB 167	139,41
21,43	PCB 91	734,64	31,081	PCB 128	4939,68
21,617	PCB 66, 95	2086,25	31,488	PCB 185	168,25
21,959	PCB 101, 90	166,31	31,805	PCB 174	83,15
22,083	PCB 56, 60	1168,64	32,125	PCB 177	249,36
22,193	PCB 89	204,38	32,603	PCB 201, 157, 173	1508,70
22,762	PCB 99	11149,26	32,769	PCB 172	14323,54
23,119	PCB 83	2965,65	32,938	PCB 197	461,02
23,634	PCB 97	286,76	33,486	PCB 180	222,26
23,813	PCB 87, 115	539,64	33,786	PCB 200	675,93
24,344	PCB 136	61,83	35,245	PCB 170, 190	126,28
24,509	PCB 77, 110	42,41	35,413	PCB 198	16330,93
24,654	PCB 82, 151	106,00	35,49	PCB 199	7302,49
25,251	PCB 135	851,93	35,927	PCB 196, 203	2003,34
25,383	PCB 107	122,10	37,676	PCB 189	1233,04
25,63	PCB 123, 149	2151,66	37,894	PCB 195, 208	3584,58
26,49	PCB 118	698,69	38,722	PCB 207	175,06
26,597	PCB 114, 143	240,97	39,407	PCB 194	301,48
26,851	PCB 146	556,06	39,751	PCB 205	453,20
27,466	PCB 105	116,99	41,513	PCB 206	1023,09
27,738	PCB 127, 168	362,05			

(b) concentrațiile izomerilor de PCB determinate din proba de ulei prelevată din Indonezia

Timpul de retenție [s]	Numele alotropului de PCB	Concentrația [ppm]	Timpul de retenție [s]	Numele alotropului de PCB	Concentrația [ppm]
13,637	PCB 30	206,54	27,771	PCB 105	261,80
14,089	PCB 18	206,54	27,946	PCB 127, 168	289,39
16,289	PCB 25	206,54	28,235	PCB 179	317,06
16,43	PCB 31	206,54	28,712	PCB 176	317,06
16,582	PCB 28	206,54	28,995	PCB 138, 160, 163	289,39
17,113	PCB 20, 33, 53	234,13	29,27	PCB 137	289,39
17,633	PCB 45	234,13	29,506	PCB 158	289,39
18,623	PCB 47, 48, 75	234,13	29,667	PCB 129, 178	317,06
20,832	PCB 63	234,13	30,042	PCB 183	317,06
21,001	PCB 70, 74	234,13	30,857	PCB 128	289,39
21,247	PCB 66, 95	261,80	31,108	PCB 167	289,39
21,797	PCB 56, 60	234,13	31,492	PCB 185	317,06
22,145	PCB 89	261,80	31,737	PCB 174	317,06
22,477	PCB 79, 113	261,80	32,046	PCB 177	317,06
23,294	PCB 83	234,13	32,315	PCB 156, 171	317,06
23,797	PCB 97	261,80	32,735	PCB 172	317,06
23,993	PCB 87, 115	261,80	33,247	PCB 180	317,06
24,371	PCB 136	289,39	35,207	PCB 198	344,66
24,846	PCB 77, 110	261,80	35,319	PCB 170, 190	317,06
24,989	PCB 82, 151	289,39	35,51	PCB 199	344,66
25,159	PCB 135	289,39	37,627	PCB 189	317,06
25,461	PCB 107	261,80	37,943	PCB 195, 208	400,00
26,279	PCB 118	261,80	39,35	PCB 194	344,66
26,759	PCB 114, 143	289,39	39,814	PCB 205	344,66
27,185	PCB 188	317,06	41,467	PCB 206	372,25
27,36	PCB 132, 153	289,39			

În tabelul 3.11 este prezentată o comparație a parametrilor statistici calculați (valoarea minimă și maximă a concentrației de PCB, respectiv media concentrațiilor totale de PCB) pentru șase probe de ulei industrial diferite. Câte o probă din cele șase provine din România (U1), Indonezia (U2) (cercetarea actuală) și Republica Moldova (U3), iar trei probe provin din Turcia (U4, U5 și U6).

Tabelul 3.11. Compararea parametrilor statistici calculați pentru concentrațiile de PCB în uleiuri (sursă: prelucrare după [Sloată ș.a., 2022b])

Parametrii statistici calculați	Conținutul total de PCB determinat din probele de ulei de transformator [ppm]					
	Proba din România	Proba din Indonezia	Proba din Republica Moldova [1]	Probele din Turcia [2]		
	U1	U2	U3	U4	U5	U6
Minim	42,41	206,54	1,986	-	-	-
Maxim	16330,93	400	2,682	-	-	-
Media	2157,5	248	2,247	150	0,06	1,37

[1] - [Bogdevich și Cadocinovic, 2005]

[2] - [Pelitli ș.a., 2015]

Așa cum se poate observa în tabelul 3.11 concentrația minimă de PCB din proba U1 este de aproximativ 5 ori mai mică decât concentrația obținută de PCB din proba U2, dar de 21 de ori mai mare decât concentrația de PCB din proba U3. Concentrația minimă de PCB din proba U2 este de 104 ori mai mare decât concentrația de PCB din proba U3. Concentrația maximă de PCB din proba U1 este de 41 de ori mai mare decât concentrația de PCB din proba U2 și de peste 6000 de ori mai mare decât concentrația de PCB din proba U3, iar concentrația maximă de PCB din proba U2 este de aproximativ 150 de ori mai mare față de concentrația maximă de PCB din proba U3.

Ultimul parametru statistic calculat și luat în considerare este concentrația medie a izomerilor de PCB din probele de ulei analizate ori referențiate. Valoarea medie a concentrațiilor de PCB indentificate în proba U1 este de aproximativ 9 ori mai mare decât valoarea medie a concentrațiilor de PCB indentificate în proba lui U2 și de 960 de ori mai mare decât valoarea medie a concentrațiilor de PCB indentificate în proba U3. Față de valorile medii ale concentrațiilor de PCB indentificate în probele U4, U5, U6, este foarte mare și extrem de mare.

Concentrația medie a izomerilor de PCB obținută din proba U2 este de 110 ori mai mare decât concentrația medie a izomerilor de PCB obținută din U3. Aceeași valoare medie este de aproximativ 2 ori mai mare decât valoarea concentrației medii a izomerilor de PCB obținută din U4 și extrem de mare față de valorile concentrațiilor medii a izomerilor de PCB obținute din probele U5, respectiv U6.

3.5. Determinarea conținutului de metale grele din solurile situate în jurul fostului combinat de fibre artificiale din județul Brăila

În județul Brăila, la doar 10 km de municipiul cu același nume, România, a fost construit un combinat chimic pentru producerea de fibre artificiale, precum și derivați de celuloză (hârtie, carton ș.a.). Procesele tehnologice de producere a fibrelor artificiale s-au bazat pe metode chimice și electrochimice pentru obținerea materialului finit [Ene și Sloată, 2021].

Din aceste procese putem enumera: obținerea de sulfură de carbon (CS₂), sulfură de sodiu (Na₂S), acid sulfuric (H₂SO₄), obținerea clorului gazos (Cl₂) și hidroxid de sodiu (NaOH) prin metode electrochimice utilizând un catod de mercur (Hg) și catalizatori formați din metale grele (Cd, Ni, Zn), celofibre ș.a. [Ene și Sloată, 2021], [Sloată ș.a., 2022a, d].

Au fost prelevate 10 probe de sol din jurul fostului combinat chimic din județul Brăila, iar în cadrul laboratorului au fost preparate cu scopul de a fi supuse analizelor ED-XRF, AAS și ICP-MS. Această cercetare a fost pusă în aplicare pentru a determina conținutul metalelor grele din sol și pentru a efectua o evaluare cu privire la riscul ecologic al acestora în solurile industriale.

Tehnica pXRF poate detecta rapid elementele care au un nivel foarte scăzut de concentrații (ppm), fiind un instrument complementar tehnicilor distructive costisitoare și consumatoare de timp AAS și ICP-MS [Ene ș.a., 2011a], [Ene ș.a., 2019b], [Ene și Sloată, 2020], [Sloată ș.a., 2022a].

În urma analizelor efectuate cu ajutorul celor trei tehnici analitice (XRF, AAS, ICP-MS), au fost determinate 23 de elemente chimice și concentrațiile lor. Principalele elemente chimice (metale grele și oligoelemente) determinate cu ajutorul celor trei metode de analiză (XRF, AAS, ICP-MS) sunt reprezentate în tabelul 3.12 (a), (b) și (c). Tabelul 3.12 (c) prezintă valorile concentrației altor elemente chimice majore determinate doar prin metoda ED-XRF, după iradierea timp de 120 secunde. Spectrul de energii rezultat în urma analizei probei B1 este ilustrat în figura 3.9.

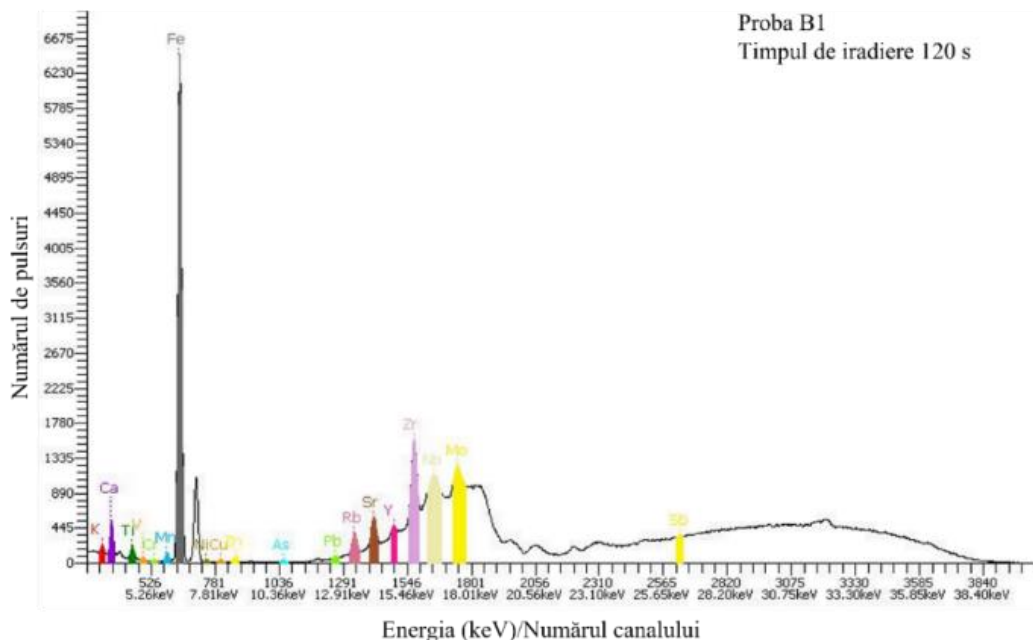


Figura 3.9. Spectrul energetic rezultat în urma analizei probei B1 prin ED-XRF

Valorile concentrațiilor elementelor determinate prin cele trei metode au fost puse în paralel cu valorile specificate în normativul românesc privind poluarea solurilor cu metale grele și cu valorile medii ale concentrațiilor acestora determinate în solul de suprafață al continentului european și în scoarța continentală superioară [Wedepohl, 1995], [Ordinul 756, 1997], [Salminen, 2005]. Compararea dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în această cercetare și valorile referențiate în normativul românesc și în alte cercetări se regăsește în tabelul 3.13.

Tabelul 3.12. Determinarea elementelor chimice din solurile prelevate din jurul fostului combinat din județul Brăila: (a) determinarea concentrațiilor de B, As, Sn, Mn, V, Sb și Mo, (b) determinarea concentrațiilor de Co, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb și Cr și (c) determinarea concentrațiilor de K, Ca, Ti, Fe, Rb, Zr, Sr, Nb
(sursă: prelucrare după [Sloată ș.a., 2022a], [Ene ș.a., 2022b])
(a) determinarea concentrațiilor de B, As, Sn, Mn, V, Sb și Mo

Cod probă	Elementul chimic, concentrația și eroarea [ppm]						
	B	As	Sn	Mn	V	Sb	Mo
B1	28,22±1,94	3,51±0,24	0	726,49±15,76	44,68±0,69	2,82±0,08	10,55±0,14
B2	18,22±1,27	3,10±0,22	0	772,66±16,28	51,54±0,78	3,66±0,12	10,52±0,14
B3	7,92±0,54	2,68±0,18	2,87±0,14	782,40±16,49	30,01±0,48	4,33±0,03	10,33±0,14
B4	17,44±1,28	2,61±0,19	0	676,92±14,99	39,75±0,61	0,2±<0,000	10,71±0,14
B5	4,04±0,27	1,96±0,13	6,08±0,28	781,21±16,58	67,48±1,00	1,91±0,04	10,61±0,14
B6	0,61±0,04	2,52±0,17	0	748,60±16,17	41,10±0,64	0,2±<0,000	10,45±0,14
B7	<0,15±<0,000	1,56±0,11	9,98±0,42	763,82±16,20	57,46±0,86	1,51±0,03	10,38±0,14
B8	<0,15±<0,000	1,25±0,08	0	638,50±14,44	28,26±0,44	0,2±<0,000	10,77±0,14
B9	<0,15±<0,000	1,04±0,07	0,69±0,03	729,24±15,91	39,58±0,62	0,66±0,01	10,47±0,14
B10	<0,15±<0,000	0,94±0,06	0,93±0,05	718,65±15,71	31,56±0,50	3,58±0,12	10,56±0,14

(b) determinarea concentrațiilor de Co, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb și Cr

Cod probă	Elementul chimic, concentrația și eroarea [ppm]						
	Co	Zn	Cu	Ni	Cd	Pb	Cr
B1	7,27±0,36	59,39±17,82	11,66±2,33	32,65±5,72	1,05±0,26	26,08±7,35	62,18±2,76
B2	6,84±0,34	89,83±17,97	15,86±3,17	32,82±5,74	1,74±0,36	33,69±9,50	62,39±2,75
B3	8,11±0,41	56,69±11,34	1,89±0,38	29,88±5,23	1,30±0,27	28,03±7,90	61,47±2,76
B4	7,42±0,37	102,43±20,49	14,69±2,94	30,85±5,4	1,55±0,33	39,05±11,01	61,85±2,74
B5	5,87±0,29	110,17±22,03	10,73±2,15	33,79±5,91	1,75±0,37	44,38±12,52	64,37±2,82
B6	6,62±0,33	124,87±24,97	13,17±2,63	38,74±6,78	1,76±0,37	210,70±59,42	61,75±2,78
B7	6,98±0,35	89,50±17,90	11,96±2,39	43,84±7,67	1,24±0,26	46,43±10,27	63,39±2,77
B8	6,61±0,33	97,61±19,52	11,1±2,22	45,52±7,97	1,75±0,37	53,50±11,83	67,62±2,81
B9	6,19±0,31	63,04±12,61	9,61±1,92	34,12±5,97	1,46±0,31	41,83±9,25	66,19±2,84
B10	6,38±0,32	83,51±16,70	12,87±2,57	35,20±6,16	0,48±0,10	46,19±10,22	59,19±2,73

(c) determinarea concentrațiilor de K, Ca, Ti, Fe, Rb, Zr, Sr, Nb și Y

Cod probă	Elementul chimic, concentrația și eroarea [ppm]								
	K	Ca	Ti	Fe	Y	Zr	Nb	Rb	Sr
B1	19855,08±643,12	30717,99±449,04	4575,06±104,30	28777,19±86,82	3,64±0,07	366,57±1,77	20,06±0,24	84,99±1,19	110,17±1,38
B2	20827,64±651,00	26827,10±410,01	4368,11±103,83	28920,59±86,61	3,88±0,07	362,41±1,75	32,23±0,37	80,40±1,15	114,90±1,41
B3	19780,63±643,76	36051,03±495,40	4530,37±104,51	29036,48±87,29	4,07±0,08	363,74±1,76	10,90±0,13	81,53±1,17	123,85±1,47
B4	19846,81±637,90	23320,96±382,47	4625,74±103,51	29782,66±87,16	3,75±0,07	369,26±1,77	7,91±0,10	89,14±1,21	115,23±1,40
B5	18568,19±634,28	47888,16±520,60	4158,30±105,35	2871,65±87,47	5,55±0,10	341,57±1,70	10,61±0,13	74,31±1,13	146,44±1,61
B6	19526,56±644,47	47142,10±518,59	4363,96±105,07	29237,80±87,98	5,50±0,10	316,53±1,60	12,75±0,16	72,75±1,11	149,33±1,63
B7	20079,61±644,05	28919,71±431,11	4343,14±104,03	28905,04±86,75	3,94±0,07	345,75±1,69	9,48±0,12	84,55±1,19	118,85±1,43
B8	19312,67±630,05	21719,38±374,10	4570,54±103,13	29898,98±87,00	3,84±0,07	366,17±1,75	18,82±0,22	85,51±1,18	112,72±1,38
B9	20469,58±654,59	41227,39±506,59	4390,77±105,02	28210,12±86,84	4,24±0,08	350,79±1,73	12,71±0,16	80,47±1,17	124,44±1,48
B10	20091,43±647,87	41366,44±504,83	4444,03±104,60	28171,15±86,46	4,27±0,08	331,95±1,65	17,25±0,21	80,00±1,16	121,43±1,46

În urma comparației realizate se pot face următoarele observații:

Arsenul a înregistrat în probele B1, B2, B3, B4 și B6 valori ușor mai ridicate față de valoarea medie din crusta superioară continentală (C);

Concentrația **calciului** din probele B1 și B3 sunt ușor ridicate față de medie din crusta superioară continentală (C), iar concentrația din probele B5, B6, B9 și B10 sunt cu aproximativ 30% mai mari față de valoarea medie din solurile de suprafață ale continentului european (E);

Valoarea obținută pentru **cadmiu** în probele B1-B9 sunt mai mari decât limita normală din legislație (N) și mult mai mari față de valoarea medie din solurile de suprafață ale continentului european (E), respectiv valoarea medie din crusta superioară continentală;

Pentru **cobalt** s-au obținut valori sub limitele legale și sub valorile specificate în lucrările [Salminen, 2005], [Wedepohl, 1995];

Cromul a înregistrat valori de două ori mai mari față de valoarea normală (N) și de aproximativ două ori mai mari față de valorile specificate în lucrările [Salminen, 2005], [Wedepohl, 1995];

Cuprul doar în probele B2 și B4 are o concentrație ușor crescută față de valoarea medie din crusta superioară continentală;

Fierul și potasiul - valorile concentrațiilor acestor elemente se clasează sub valorile specificate în lucrările [Salminen, 2005], [Wedepohl, 1995];

Manganul în toate cele zece probe de sol analizate a înregistrat valori ale concentrațiilor mai mari decât valoarea medie din crusta superioară continentală;

Molibdenul este puțin mai concentrat decât valoarea limitei de acțiune (S2) și de 10 ori mai concentrat decât valorile specificate în lucrările [Salminen, 2005], [Wedepohl, 1995];

Niobiul are o concentrație, în probele B2, B4 și B7 cu 2% mai mare decât valoarea medie din crusta superioară continentală (C), iar în probele B1, B3, B5, B6, B8, B9 și B10 are o concentrație cu 10, respectiv cu 100 de procente mai mare decât valoarea medie din crusta superioară continentală (C);

Concentrațiile **nichelului** din cele zece probe depășesc considerabil valoarea normală (N) și valoarea medie din crusta superioară continentală (C), iar în probele B6-B8 a înregistrat concentrații mai mari față de valoarea medie din solurile de suprafață ale continentului european (E);

Plumbul are în proba B6 o concentrație de două ori mai mare față de valoarea limitei de acțiune (S2), în toate probele valorile depășesc chiar și de două ori valoarea normală (N). În proba B8 are o concentrație de 3 ori mai mare față de valoarea specificată în lucrarea [Wedepohl, 1995], iar în toate celelalte probe valorile sunt aproape duble față de valoarea specificată în lucrarea [Wedepohl, 1995]. În probele B3, B4-B10 concentrațiile sunt mai mari decât valoarea specificată în lucrarea [Salminen, 2005];

Rubidiul doar în proba B4 are o concentrație ușor crescută față de valoarea specificată în lucrarea [Salminen, 2005];

Stibiul nu a înregistrat valori peste limitele legale, în schimb a înregistrat valori ale concentrațiilor în probele B1, B2, B3, B5, B7 și B10 mai mari chiar și de 4 ori față de valoarea specificată în lucrarea [Salminen, 2005], iar față de valoarea specificată în lucrarea [Wedepohl, 1995] a înregistrat valori chiar și de 10 ori mai mari;

Stronțul în probele B5 și B6 are valori ale concentrațiilor puțin mai mari față de valoarea medie din solurile de suprafață ale continentului nostru (E);

Titanul a înregistrat în toate probele analizate valori cu 30% mai ridicate decât valoarea medie din crusta superioară continentală (C);

Vanadiul în probele B2, B5 și B7 are o concentrație mai mare cu 20% față de valoarea normală (N) și valoarea medie din crusta superioară continentală (C);

Zincul în toate probele are o concentrație mai mare decât valoarea specificată în lucrarea [Wedepohl, 1995], în probele B3, B4 și B5 concentrațiile sunt de peste două ori mai mari decât valoarea specificată în lucrarea [Wedepohl, 1995] și tot acestea depășesc limita normală (N). Sunt depășite valorile specificate în lucrarea [Salminen, 2005] în toate probele, mai puțin în probele B1 și B3.

Valorile concentrațiilor de **zirconiu** obținute din toate cele 10 probe depășesc semnificativ valorile specificate în lucrările [Salminen, 2005], [Wedepohl, 1995].

Tabelul 3.13. Comparația dintre valorile concentrațiilor elementelor determinate în această cercetare și valorile specificate în normativul românesc și în alte cercetări

(sursă: prelucrare după [Sloată ș.a., 2022a])

Element chimic	Date din această cercetare [ppm]			Normativul românesc pentru soluri [ppm] [1]			Date din literatura de specialitate [ppm]	
	Min.	Max.	Med.	N	S1	S2	E [2]	C [3]
As	0,94	3,1	2,12	5	15	25	11,6	2,0
Ca [g/kg]	21,71	47,88	34,51	-	-	-	35,4	29,45
Cd	0,48	1,76	1,41	1	3	5	0,28	0,10
Co	5,87	8,11	6,83	15	30	50	10,4	11,6
Cr	59,19	67,62	63,04	30	100	300	94,8	35
Cu	1,89	15,86	11,35	20	100	200	17,3	14
Fe [g/kg]	2,87	29,89	26,3	-	-	-	38,0	30,89
K [g/kg]	18,56	20,82	19,83	-	-	-	20,2	28,65
Mn	638,5	782,4	733,85	900	1500	2500	810	527
Mo	10,33	10,77	10,54	2	5	10	0,94	1,4
Nb	7,91	32,23	15,27	-	-	-	10,6	26
Ni	29,88	45,52	35,74	20	75	150	37,3	18,6
Pb	26,08	210,7	56,99	20	50	100	32,6	17
Rb	72,75	89,14	81,37	-	-	-	86,8	110
Sb	0,2	4,33	1,91	5	12,5	20	1,04	0,31
Sn	0	9,98	2,06	20	35	50	4,48	2,5
Sr	110,17	149,33	123,74	-	-	-	130	316
Ti [g/kg]	4,15	4,62	4,43	-	-	-	6,09	3,117
V	28,26	67,48	43,14	50	100	200	68,1	53
Y	3,64	5,55	4,27	-	-	-	22,7	20,7
Zn	56,69	124,87	87,7	100	300	600	68,1	52
Zr	316,53	369,26	351,47	-	-	-	251	237

N - Valoare normală

S1 - Limita de alertă

S2 - Limita de acțiune

E - Media din solurile de suprafață ale continentului european

C - Media din crusta superioară continentală

[1] - [Ordinul 756, 1997]

[2] - [Salminen, 2005]

[3] - [Wedepohl, 1995]

Pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării tehnicilor analitice ED-XRF, AAS, respectiv ICP-MS și a abordării evaluării riscului toxicologic, valorile indicelui de geoacumulare, indicelui de poluare și indicilor factorului de îmbogățire au fost calculate și prezentate în tabelul 3.14 (a), (b) și (c).

Tabelul 3.14. Evaluarea factorilor de risc toxicologic: (a) valorile indicelui de geoacumulare a elementelor toxice în solurile industriale, (b) valorile indicelui de poluare cu elemente toxice a solurilor industriale și (c) valorile indicelui de îmbogățire cu elemente toxice a solurilor industriale (sursă: prelucrare după [Sloată ș.a., 2022a])

(a) valorile indicelui de geoacumulare a metalelor grele în solurile industriale

Cod Probă	Valoare I _{geo}										
	Zn	As	Ni	V	Cr	Mn	Cd	Mo	Sb	Pb	Cu
B1	-0,78	1,01	-0,78	-1,19	-1,19	-0,74	1,81	-0,36	0,91	-0,91	-1,15
B2	-0,19	0,83	-0,77	-0,99	-1,19	-0,65	2,54	-0,36	1,29	-0,54	-0,71
B3	-0,85	0,62	-0,90	-1,77	-1,21	-0,63	2,11	-0,39	-1,79	-0,80	-0,45
B4	0,00	0,58	-0,86	-1,36	-1,20	-0,84	2,37	-0,33	-2,91	-0,32	-0,82
B5	0,11	0,17	-0,73	-0,60	-1,14	-0,64	2,54	-0,35	0,35	-0,14	-1,27
B6	0,29	0,53	-0,53	-1,31	-1,20	-0,70	2,55	-0,37	-2,91	2,11	-0,98
B7	-0,19	-0,16	-0,35	-0,83	-1,17	-0,67	2,05	-0,38	0,01	-0,07	-1,12
B8	-0,07	-0,48	-0,30	-1,85	-1,07	-0,93	2,55	-0,33	-2,91	0,13	-1,23
B9	-0,70	-0,74	-0,71	-1,37	-1,10	-0,74	2,28	-0,37	-1,17	-0,23	1,89
B10	-0,29	-0,90	-0,67	-1,69	-1,26	-0,76	0,68	-0,35	1,26	-0,08	-1,01

Legendă		
Clasa	Valoare I _{geo}	Calitatea solului
0	I ≤ 0	nepoluat
1	0 < I < 1	nepoluat până la moderat poluat
2	1 < I < 2	moderat poluat
3	2 < I < 3	moderat până la foarte poluat
4	3 < I < 4	foarte poluat
5	4 < I < 5	foarte până la extrem de poluat
6	5 < I < 6	extrem de poluat

(b) valorile indicelui de poluare cu metalele grele a solurilor industriale

Cod Probă	Valoare PI										
	Zn	As	Ni	V	Cr	Mn	Cd	Mo	Sb	Pb	Cu
B1	0,87	3,03	0,88	0,66	0,66	0,90	3,70	1,17	2,83	0,80	0,67
B2	1,32	2,67	0,88	0,76	0,66	0,95	6,14	1,17	3,66	1,03	0,92
B3	0,83	2,31	0,80	0,44	0,65	0,97	4,56	1,15	0,43	0,86	1,10
B4	1,50	2,25	0,83	0,58	0,65	0,84	5,47	1,19	0,20	1,20	0,85
B5	1,62	1,69	0,91	0,99	0,68	0,96	6,14	1,18	1,91	1,36	0,62
B6	1,83	2,17	1,04	0,60	0,65	0,92	6,19	1,16	0,20	6,46	0,76
B7	1,31	1,34	1,18	0,84	0,67	0,94	4,38	1,15	1,51	1,42	0,69
B8	1,43	1,08	1,22	0,42	0,71	0,79	6,17	1,20	0,20	1,64	0,64
B9	0,93	0,90	0,91	0,58	0,70	0,90	5,13	1,16	0,67	1,28	5,56
B10	1,23	0,81	0,94	0,46	0,62	0,89	1,70	1,17	3,58	1,42	0,74

Legendă		
Clasa	Valoare PI	Gradul de poluare al solului
1	PI < 1	absent
2	1 < PI < 2	scăzut
3	2 < PI < 3	moderat
4	3 < PI < 5	intens
5	PI > 5	foarte intens

(c) valorile indicelui de îmbogățire cu metalele grele a solurilor industriale

Cod Probă	Valoare EF										
	Zn	As	Ni	V	Cr	Mn	Cd	Mo	Sb	Pb	Cu
B1	0,97	3,38	0,98	0,73	0,73	1,00	4,12	1,31	3,15	0,89	0,75
B2	1,38	2,80	0,92	0,79	0,69	1,00	6,43	1,23	3,84	1,08	0,96
B3	0,86	2,39	0,83	0,46	0,67	1,00	4,72	1,19	0,45	0,89	1,14
B4	1,80	2,69	0,99	0,70	0,78	1,00	6,55	1,42	0,24	1,43	1,02
B5	1,68	1,75	0,94	1,03	0,70	1,00	6,37	1,22	1,98	1,41	0,64
B6	1,98	2,35	1,12	0,65	0,70	1,00	6,70	1,26	0,22	6,99	0,82
B7	1,39	1,42	1,25	0,89	0,71	1,00	4,65	1,22	1,60	1,51	0,73
B8	1,82	1,37	1,55	0,53	0,90	1,00	7,83	1,52	0,25	2,08	0,81
B9	1,03	1,00	1,02	0,65	0,78	1,00	5,70	1,29	0,74	1,43	6,17
B10	1,38	0,91	1,06	0,52	0,70	1,00	1,91	1,32	4,04	1,60	0,84

Legendă	
Valoare EF	Gradul de îmbogățire în sol
< 2	deficit până la minimă îmbogățire
2-5	moderat îmbogățit
5-20	semnificativ îmbogățit
20-40	foarte îmbogățit
> 40	extrem de îmbogățit

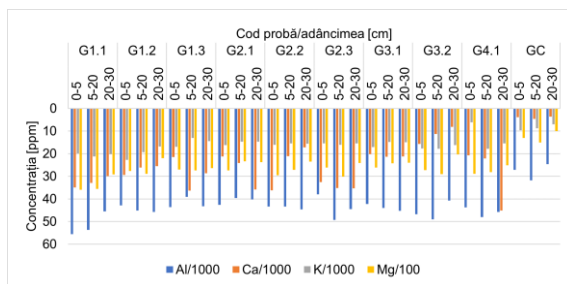
3.6. Determinarea concentrațiilor de metale grele și elemente urmă din solurile situate în jurul combinatului metalurgic din Galați

Scopul acestei cercetări este acela de a măsura nivelul de poluare a solului cu elemente chimice toxice din jurul combinatului metalurgic din Galați, România și de a compara rezultatele obținute în această lucrare cu rezultatele altor contribuții științifice similare. Activitatea acestui combinat metalurgic a început în anul 1965 continuând și în ziua de astăzi. Se poate spune că a rămas cel mai important complex metalurgic din România și din SE Europei, însă activitatea acestuia reprezintă și o mare sursă de poluare a factorilor de mediu (aer, sol, apă) [Popescu ș.a., 1996], [Ene ș.a., 2009a], [Ene ș.a., 2010a].

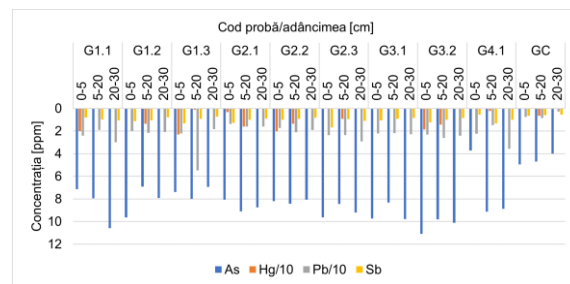
Analiza instrumentală prin activare cu neutronilor (INAA), folosind neutroni rapizi, termici sau epitermici, se aplică cu succes pentru determinarea elementelor urmă, a metalelor grele, actinidelor, lantanidelor în probe metalurgice, farmaceutice, biologice, de mediu ș.a.. Unul dintre avantajele metodei INAA este reprezentat de faptul că utilizează intensitatea mare a fasciculelor de neutroni rezultate din moderarea neutronilor de fisiune și de secțiunile transversale mari de neutroni moderați pentru identificarea unui număr mare de elemente chimice [Ene și Frontasyeva, 2013].

Cu ajutorul tehnici INAA se poate determina concentrația a 40 de elemente chimice simultan cu limite de detecție mai mici de 1 ppm, fără aplicarea proceselor laborioase de digestie acidă ș.a. [Abdo ș.a., 2017], [Ene ș.a., 2019b, c]. Tehnica analitică ED-XRF a fost folosită în complementaritate cu metoda INAA pentru a completa baza de date din această cercetare cu valori ale concentrațiilor elementelor ce nu au putut fi determinate prin metoda nucleară.

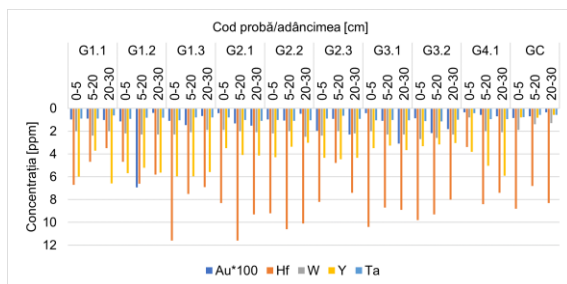
Prin intermediul celor două metode de analiză a fost identificat un număr de 43 de elemente chimice majore, minore și urmă din solurile prelevate din jurul combinatului metalurgic din Galați. Distribuția valorilor concentrațiilor elementelor identificate în funcție de adâncimea de prelevare a probelor de sol este prezentată în figura 3.10 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), (i) și (j).



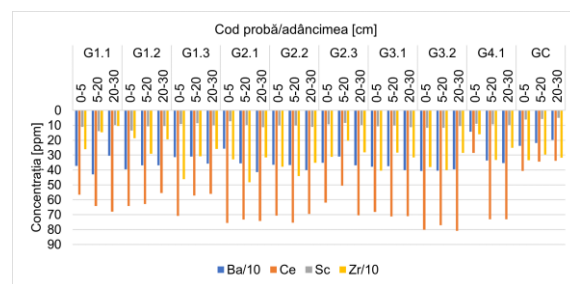
(a) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Al, Ca, K și Mg



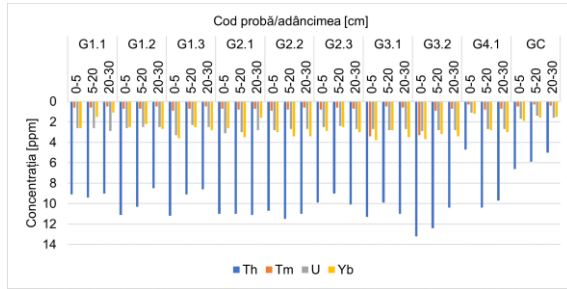
(b) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: As, Hg, Pb și Sb



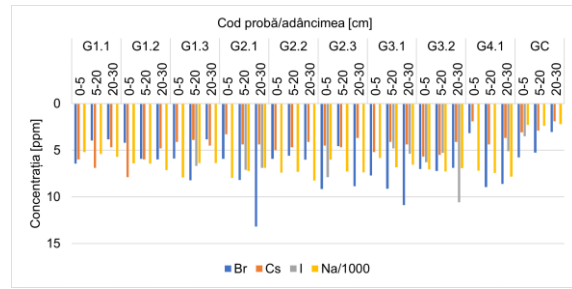
(c) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Au, Hf, W, Y și Ta



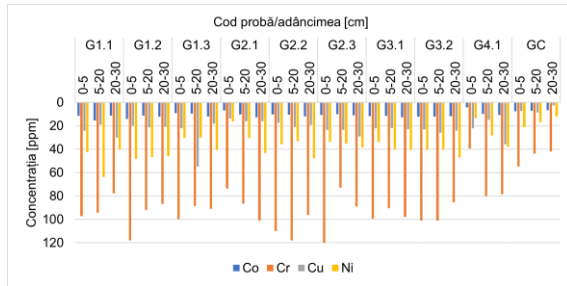
(d) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Ba, Ce, Sc și Zr



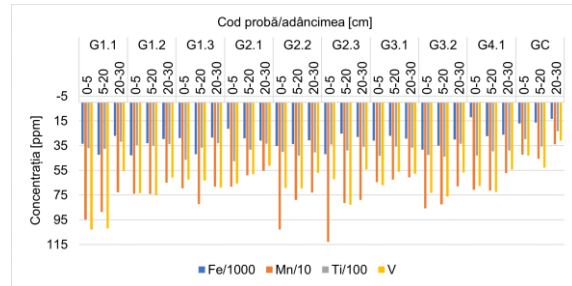
(e) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Th, Tm, U și Yb



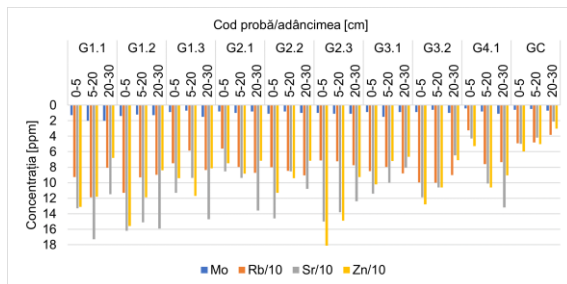
(f) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Br, Cs, I și Na



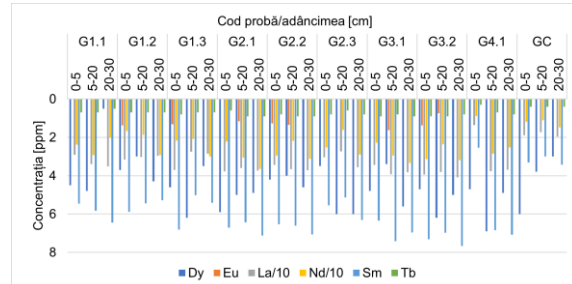
(g) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Co, Cr, Cu și Ni



(h) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Fe, Mn, Ti și V



(i) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Mo, Rb, Sr și Zn



(j) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Dy, Eu, La, Nd, Sm și Tb

Figura 3.10. Distribuția valorilor concentrațiilor elementelor identificate în funcție de adâncimea de prelevare a probelor de sol: (a) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Al, Ca, K și Mg, (b) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: As, Hg, Pb și Sb, (c) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Au, Hf, W, Y și Ta, (d) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Ba, Ce, Sc și Zr, (e) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Th, Tm, U și Yb, (f) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Br, Cs, I și Na, (g) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Co, Cr, Cu și Ni, (h) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Fe, Mn, Ti și V, (i) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Mo, Rb, Sr și Zn și (j) distribuția valorilor concentrațiilor elementelor: Dy, Eu, La, Nd, Sm și Tb.

Pe baza rezultatelor obținute în urma efectuării analizelor pentru determinarea concentrațiilor de metale grele din probele de sol industriale și a abordării evaluării riscurilor, au fost calculate valorile indicelui de migrare pe adâncimea solului. Valorile indicilor de migrare a elementelor identificate în probele de sol sunt prezentate în tabelul 3.15 (a) și (b).

Tabelul 3.15. Evaluarea factorilor de risc toxicologic: (a) valorile indicelui de migrare a elementelor: As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, V, W, Zn și Zr și (b) valorile indicelui de migrare a elementelor: Al, Ca, Ce, Dy, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Na, Nd, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, Y și Yb
(a) valorile indicelui de migrare a elementelor: As, Au, Ba, Br, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, I, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, V, W, Zn și Zr

Cod Probă	Valoare DMI																					
	As	Au	Ba	Br	Co	Cr	Cs	Cu	Hg	I	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sc	Sr	V	W	Zn	Zr
G1.1	19,95	18,54	17,70	15,91	18,41	17,47	17,56	19,14	5,04	0	17,28	20,09	18,37	19,14	18,00	19,38	18,06	17,99	16,21	18,44	15,95	14,42
G1.2	17,32	18,44	18,03	19,80	17,59	16,96	16,23	18,55	20,03	0	17,85	17,95	18,12	18,55	17,30	16,90	17,18	18,22	17,65	18,53	15,83	18,75
G1.3	18,15	17,09	18,84	17,22	19,40	17,89	18,68	18,45	5,86	20,00	18,36	20,48	19,50	18,45	18,67	15,72	18,66	19,36	18,72	17,54	17,95	15,77
G2.1	18,71	22,74	20,29	21,58	20,76	19,63	19,55	19,01	17,50	24,93	17,43	18,46	22,07	19,01	20,14	16,76	20,12	20,25	17,30	18,75	18,25	18,43
G2.2	18,29	16,06	18,70	18,38	18,95	17,88	17,54	18,84	11,02	0	16,80	17,76	19,50	18,84	18,85	17,62	18,63	16,73	17,60	18,81	16,50	18,14
G2.3	18,09	18,71	18,46	17,83	18,41	16,77	17,64	19,17	20,03	5,00	16,68	18,75	18,88	19,17	18,66	16,26	18,45	17,55	18,04	17,88	14,41	17,65
G3.1	18,27	25,31	18,54	19,75	18,65	18,23	17,52	18,45	24,00	25,29	18,07	18,64	19,16	18,45	18,44	17,43	18,49	16,94	17,63	18,94	16,41	17,09
G3.2	17,89	21,09	18,23	18,30	18,11	17,70	17,09	18,55	11,54	20,52	17,43	18,60	18,95	18,55	17,95	16,78	17,92	16,08	17,42	17,70	16,03	17,34
G4.1	21,52	21,07	21,67	21,84	21,79	20,97	20,85	20,33	20,14	30,00	17,56	22,17	22,22	20,33	21,37	20,55	18,68	22,45	17,56	21,84	20,46	20,17
G.C.	17,49	15,06	17,57	16,03	17,76	17,14	16,52	15,38	20,03	5,00	17,56	18,89	16,09	15,38	17,40	17,72	17,38	15,26	17,35	16,63	15,77	18,06

(b) valorile indicelui de migrare a elementelor: Al, Ca, Ce, Dy, Eu, Fe, Hf, K, La, Mg, Na, Nd, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, Tm, U, Y și Yb

Cod Probă	Valoare DMI																				
	Al	Ca	Ce	Dy	Eu	Fe	Hf	K	La	Mg	Na	Nd	Sm	Ta	Tb	Th	Ti	Tm	U	Y	Yb
G1.1	17,55	15,01	19,10	13,62	0,00	17,76	15,60	18,44	19,14	17,54	18,73	17,87	19,01	17,02	17,11	18,31	17,77	17,65	18,77	18,52	14,62
G1.2	18,61	17,70	17,76	18,86	5,00	16,73	19,27	17,07	18,07	17,51	18,77	20,66	17,86	17,86	18,33	17,27	18,23	17,11	18,16	18,25	18,58
G1.3	18,24	19,59	17,26	17,62	5,00	18,52	15,96	17,53	17,08	18,25	17,34	19,65	17,21	17,18	17,73	17,16	16,82	15,95	16,98	18,09	17,08
G2.1	18,07	20,47	18,24	17,50	20,00	19,83	18,92	17,89	18,25	17,66	17,71	20,36	18,55	19,64	20,00	18,37	16,82	18,41	17,92	19,04	17,01
G2.2	18,45	15,02	18,31	18,67	12,70	17,77	18,76	18,19	18,67	17,40	18,76	18,41	18,65	18,48	18,85	18,48	18,40	16,74	18,17	16,82	18,88
G2.3	19,05	18,68	18,78	20,48	0,00	16,32	17,60	18,36	18,93	18,14	19,20	18,73	18,83	18,36	18,18	18,36	18,60	17,62	18,62	18,35	18,39
G3.1	18,62	18,57	18,52	18,84	20,00	18,05	17,61	17,73	18,80	17,95	18,85	19,91	18,76	18,36	18,27	18,15	17,55	10,00	18,35	18,51	17,82
G3.2	17,85	15,62	18,35	18,71	10,24	17,35	17,53	18,00	18,46	17,32	18,29	18,27	18,50	17,88	17,88	17,39	17,45	11,33	18,18	17,95	17,91
G4.1	18,55	21,61	21,73	18,70	0,00	21,25	21,20	21,59	21,87	17,79	18,69	21,91	21,99	21,41	21,94	21,07	17,88	21,39	21,62	20,12	21,71
G.C.	18,08	18,32	17,52	15,31	0,00	17,39	17,95	17,11	18,45	17,51	18,19	19,23	18,44	16,94	18,33	17,20	17,61	17,08	17,98	17,19	17,30

Legendă		
Clasa	Valoare DMI	Gradul de migrare
0	<5	foarte mic
1	5-10	moderat
2	10-20	mare
3	>20	foarte mare

3.7. Caracterizarea radiologică a solurilor situate în jurul combinatului metalurgic din Galați

Această cercetare are ca prim obiectiv determinarea în premieră a concentrațiilor de activitate a principalilor radionuclizi naturali și artificiali din solul situat în jurul combinatului metalurgic din Galați, România. Al doilea obiectiv este evaluarea riscului radiologic pentru sănătatea populației din regiune și calcularea dozelor de expunere a publicului la radiații ionizante emise de radionuclizii din sol.

A fost aplicată tehnica spectrometriei gama de înaltă rezoluție cu fond scăzut pentru determinarea concentrațiilor de activitate și mase a radionuclizilor din solurile industriale prelevate din jurul combinatului, iar rezultatele se găsesc tabelul 3.16 (a), (b) și (c). Parametrii statistici calculați pentru concentrațiile principalilor radionuclizi sunt reprezentați în tabelul 3.17. Spectrele de radiații gama corespunzătoare probei de sol R6 (figura 3.11) și fondului natural din laborator (figura 3.12) indică prezența picurilor rezultate din activitatea radionuclizilor naturali și radionuclidului artificial ^{137}Cs [Ene ș.a., 2023a].

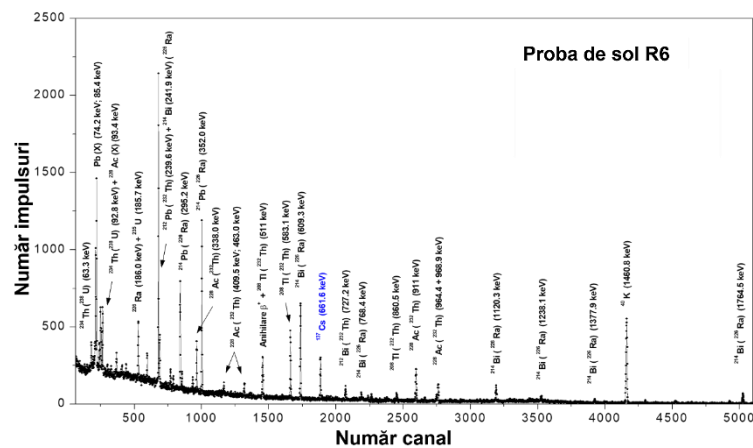


Figura 3.11. Spectrul radiatțiilor gama obținut în urma analizei probei de sol R6 (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2023a])

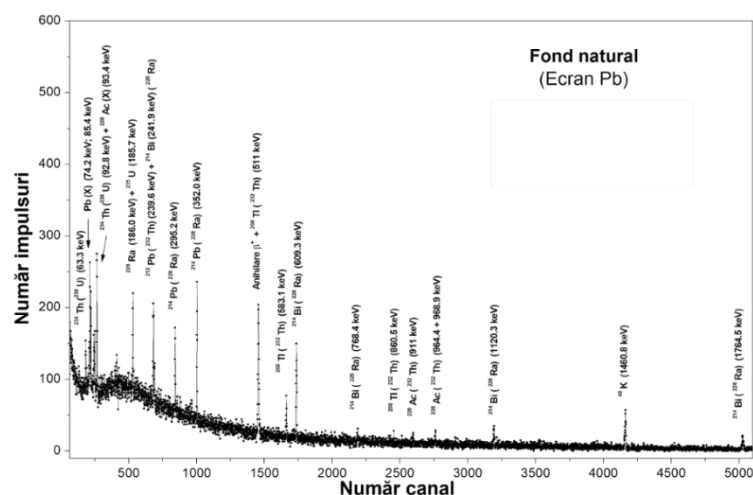


Figura 3.12. Spectrul radiatțiilor gama obținut în urma măsurării fondului natural din laborator și al ecranului de plumb (sursă: adaptare după [Ene ș.a., 2023a])

Tabelul 3.16. Concentrația de activitate a radionuclizilor identificați în solurile prelevate din jurul combinatului metalurgic din Galați: (a) determinarea concentrației de activitate a izotopilor radioactivi: ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{238}U , ^{235}U , ^{210}Pb și ^{232}Th , (b) determinarea concentrației de activitate a izotopilor radioactivi: ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{40}K , ^{137}Cs , ^{241}Am și ^{60}Co și (c) determinarea concentrației masice a izotopilor radioactivi: ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K (sursă: prelucrare după [Ene ș.a., 2023a, b])

(a) determinarea concentrației de activitate a izotopilor radioactivi: ^{226}Ra , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{238}U , ^{235}U , ^{210}Pb și ^{232}Th

Cod probă	Timpul de măsurare [h]	Izotop radioactiv													
		^{226}Ra		^{214}Pb		^{214}Bi		^{238}U		^{235}U		^{210}Pb		^{232}Th	
		c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]
R1	5,28	46,3	2,5	45,1	2,7	47,5	4,2	47	18	1,4	0,6	43	32	41,6	1,4
R2	17	32,0	1,4	32,9	2,0	31,1	1,9	36	11	0,7	0,2	59	20	35,0	1,9
R3	5,5	36,2	1,8	36,8	2,5	35,5	2,7	43	14	0,5	0,4	43	37	33,2	1,6
R4	7,08	36,1	2,1	37,7	2,9	34,5	3,2	42	25	0,9	0,5	49	39	35,5	1,7
R5	14,6	35,4	1,6	36,1	2,0	34,7	2,6	28	7	1,0	0,5	57	22	36,6	1,4
R6	20,5	40,1	1,6	39,8	2,2	40,4	2,2	32	7	0,7	0,3	37	31	36,7	1,4
R7	13,5	32,1	1,5	32,3	1,9	31,9	2,4	41	13	0,9	0,4	53	38	31,7	1,4
R8	7	28,9	1,7	30,9	2,1	27,0	2,8	37	10	1,3	0,6	37	32	33,6	1,6

(b) determinarea concentrației de activitate a izotopilor radioactivi: ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{40}K , ^{137}Cs , ^{241}Am și ^{60}Co

Cod probă	Timpul de măsurare [h]	Izotop radioactiv													
		^{228}Ac		^{212}Pb		^{208}Tl		^{40}K		^{137}Cs		^{241}Am		^{60}Co	
		c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]	c [Bq/kg]	±e [Bq/kg]
R1	5,28	42,1	3,3	42,1	2,8	40,8	3,6	563	36	7,3	0,9	<4,7	-	<1,3	-
R2	17	37,0	1,6	34,1	2,7	43,0	2,8	519	31	11,6	1,0	<2,2	-	<0,6	-
R3	5,5	35,5	2,7	32,4	2,6	31,8	2,9	435	28	13,5	1,0	<4,4	-	<1,2	-
R4	7,08	36,4	2,1	35,2	3,7	34,8	2,9	494	30	4,6	0,7	<3,8	-	<1,1	-
R5	14,6	37,0	1,9	37,1	2,4	35,5	2,7	490	29	7,9	0,6	<2,8	-	<0,8	-
R6	20,5	36,6	1,6	36,8	2,7	36,6	2,7	485	27	10,8	0,7	<2,4	-	<0,6	-
R7	13,5	31,6	2,0	32,7	2,1	30,6	3,0	508	30	1,2	0,3	<2,7	-	<0,7	-
R8	7	33,2	2,2	33,4	2,6	34,2	3,3	542	37	0,9	0,4	<3,4	-	<1,1	-

(c) determinarea concentrației masice a izotopilor radioactivi: ^{238}U , ^{232}Th și ^{40}K

Cod probă	Timpul de măsurare [h]	Izotop radioactiv					
		^{238}U		^{232}Th		^{40}K	
		c [ppm]	e± [ppm]	c [ppm]	e± [ppm]	c [g/kg]	e± [g/kg]
R1	5,28	3,8	1,5	10,2	0,5	17,8	1,1
R2	17	3,1	0,8	8,6	0,3	16,4	1,0
R3	5,5	3,4	1,1	8,2	0,4	13,7	0,9
R4	7,08	3,4	2,0	8,7	0,4	15,6	0,9
R5	14,6	2,6	1,2	9,0	0,3	15,5	0,9
R6	20,5	2,6	0,6	9,0	0,3	15,3	0,9
R7	13,5	3,3	1,1	7,8	0,3	16,0	0,9
R8	7	3,0	0,8	8,3	0,4	17,1	1,2

Tabelul 3.17. Parametrii statistici calculați pentru concentrațiile principalilor radionuclizi determinați în solurile analizate (sursă: prelucrare după [Ene ș.a., 2023a])

Parametru	^{226}Ra [Bq/kg]	^{238}U [Bq/kg]	^{232}Th [Bq/kg]	^{40}K [Bq/kg]	^{137}Cs [Bq/kg]	^{238}U [ppm]	^{232}Th [ppm]	^{40}K [g/kg]
Min.	28,9	28	31,7	435	0,9	2,2	7,8	13,7
Max.	46,3	47	41,6	563	13,5	3,8	10,2	17,8
Med.	35,9	38,1	35,5	504,5	7,23	3,09	8,73	15,93
D.S.	5,4	6,2	3	38,9	4,70	0,5	0,72	1,24
C.V. (%)	15,1	16,3	8,5	7,7	65,1	16,2	8,3	7,8

Med. - media; D.S. - deviația standard; C.V. = coeficientul de variație.

În tabelul 3.18 (a) și (b) sunt reprezentați indicii de risc radiologic și parametrii statistici calculați pe baza rezultatelor obținute în urma analizei solurilor industriale.

Tabelul 3.18. Rezultatele obținute în urma efectuării calculului indicilor de risc radiologic (a) și a parametrilor statistici (b) (sursă: prelucrare după [Ene ș.a., 2023a])

(a) indicii de risc radiologic

Cod probă	DR _{NAT} [nG/h]	DR _{TER} [nG/h]	DR _{TOT} [nG/h]	R _{aeq} [Bq/kg]	I _G	H _{ex}	AED [mSv/y]	ELCR [×10 ⁻⁴]	AGD [mSv/y]
R1	69,99	70,9	102,95	149,1	1,10	0,40	0,087	3,0	0,494
R2	57,57	59,01	91,04	122	0,91	0,33	0,072	2,5	0,408
R3	54,92	56,59	88,65	117,2	0,86	0,32	0,069	2,4	0,387
R4	58,72	59,29	91,36	124,9	0,93	0,34	0,073	2,5	0,415
R5	58,86	59,85	91,87	125,4	0,93	0,34	0,073	2,6	0,416
R6	60,85	62,19	94,22	129,8	0,96	0,35	0,076	2,7	0,429
R7	55,16	55,31	87,34	116,5	0,87	0,31	0,068	2,4	0,391
R8	56,25	56,36	88,36	118,7	0,89	0,32	0,069	2,4	0,400

(b) parametrii statistici

Min.	54,92	55,31	87,34	116,5	0,86	0,31	0,068	2,4	0,387
Max.	69,99	70,90	102,95	149,1	1,10	0,40	0,087	3	0,494
Med.	59,04	59,94	91,97	125,5	0,93	0,34	0,074	2,6	0,418
D.S.	4,86	4,96	4,96	10,6	0,08	0,03	0,006	0,2	0,034
C.V. (%)	8,2	8,3	5,4	8,4	8,1	8,4	8,3	8,3	8,1

Med. - media; D.S. - deviația standard; C.V. = coeficientul de variație.

Pe baza valorilor concentrațiilor de activitate și a metodologiei aplicate, s-a calculat debitul de doză absorbită în aer liber la distanța de un metru deasupra nivelului solului (tabelul 3.18). Această doză este cauzată de radiația gama emisă în aer de radionuclizii naturali ²²⁶Ra, ²³²Th și ⁴⁰K (DR_{NAT}) și de toți radionuclizii identificați în sol chiar dacă radionuclizii artificiali au avut o contribuție scăzută la acest debit al dozei gama. În același timp au fost calculate dozele gama totale absorbite în aer (DR_{TOT}) ce provin din radiația terestră și din radiația cosmică.

Valorile pentru dozele absorbite (tabelul 3.18), calculate după raportul valoare medie/interval, pentru parametrul D_{TER} (59,94/(55,31–70,90)) și pentru parametrul D_{TOT} (91,97/(87,34–102,95)), depășesc ușor valorile raportate pentru România (59/(20–125) și 92/(52–163)) [UNSCEAR, 2010].

Pentru evaluarea riscului radiologic rezultat din radioactivitatea elementelor determinată în solurile industriale, au fost calculați următorii indici de risc radiologic: activitatea echivalentă a radiului (R_{aeq}), indicele gama reprezentativ (I_G), indicele de pericol la expunerea externă (H_{ex}), doza anuală efectivă (AED), indicele de risc de cancer excesiv pe parcursul vieții (ELCR) și doza anuală pentru gonade (AGD) (tabelul 3.18).

Efectuând o paralelă între rezultatele obținute în această cercetare și valorile recomandate (R_{aeq} = 370 Bq/kg, I_G < 1, H_{ex} < 1, AED = 0,070 mSv/y, ELCR = 2,9 × 10⁻⁴, AGD = 0,300 mSv/y) [Zakaly ș.a., 2021], se remarcă faptul că valorile obținute sunt mai mari pentru indicele AED în probele de sol R1, R2, R4, R5 și R6. Pentru indicii I_G și ELCR s-au obținut valori mai mari în proba R1, iar pentru indicele AGD în toate probele de sol analizate. Drept urmare, radiațiile gamma emise de probele de sol din jurul complexului metalurgic din Galați ar putea reprezenta un pericol pentru sănătatea locuitorilor din zonă.

IV. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE

Concluzii generale

Teza de doctorat, intitulată: „**Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale**”, a fost concepută să evidențieze un mod prin care se poate face o caracterizare fizico-chimică a deșeurilor industriale periculoase indiferent că sunt de natura anorganică, organică sau radiologică. Se consideră faptul că în conținutul prezentei teze de doctorat se întâlnesc aspecte privind determinarea conținutului de substanțe chimice și radiologice toxice din probele de soluri industriale aflate în imediata apropiere a unor facilități industriale active sau inactive din regiunea Brăila-Galați, din sud-estul României.

Rezultatele experimentale obținute în urma analizelor aplicate și expuse în această teză, pot contribui la schimbarea modului de interpretare privind gestiunea deșeurilor industriale periculoase și impactul pe care acestea îl are asupra factorilor de mediu, a ecosistemelor și implicit a sănătății umane.

Marile economii ale lumii se confruntă cu probleme foarte grave referitoare la controlul emisiilor industriale de poluați gazeși în atmosferă, generarea volumelor mari de deșeuri industriale solide și lichide, poluarea apei și solului cu elemente chimice toxice, starea de sănătate a populației ș.a.. În același timp guvernele marilor puteri economice mondiale adoptă planuri și măsuri pentru diminuarea impactului poluanților industriali asupra factorilor de mediu.

La nivelul Uniunii Europene s-au implementat legi care reglementează transferul de deșeuri periculoase între statele membre, modul de depozitare finală al deșeurilor industriale, strategia de reciclare a acestora ș.a.. Din literatura de specialitate se înțelege faptul că statele europene care generează anual cele mai mari cantități de deșeuri periculoase nu se numără printre statele care exportă cele mai mari cantități de astfel de deșeuri. Probabil acest fenomen nu are loc deoarece se fac eforturi considerabile pentru dezvoltarea unor tehnologii aplicabile în operațiuni de tratarea/reciclare a deșeurilor industriale periculoase. Conform statisticilor România a generat în ultimii 7 ani o cantitate totală de deșeuri periculoase mai mică de un milion de tone în fiecare an și se clasează în topul micilor generatori de deșeuri periculoase din UE.

Datorită contribuției pe care au avut-o oamenii de știință, de-a lungul istoriei, în zilele noastre putem utiliza tehnici analitice de înaltă performanță pentru a determina conținutul de substanțe toxice din probe de diferite matrici. Aceste tehnici au demonstrat că pot fi aplicate fără un consum mare de resurse materiale și de timp.

Tehnica analitică nedistructivă ED-XRF a fost aplicată cu succes pentru determinarea elementelor chimice toxice din matrici de deșeuri industriale cum sunt deșeurile cu conținut ridicat de mercur și arsen provenite din defaectarea unor instalații industriale și a deșeurilor rezultate în urma proceselor industriale de galvanizare și decapare a suprafețelor metalice. Trebuie menționat faptul că această tehnică a fost aplicată și pentru determinarea conținutului de metale grele din solurile industriale alături de alte tehnici distructive precum AAS, ICP-MS și INAA.

Tehnicile de analiză nedistructivă în fascicul de ioni accelerați (IBA) – emisia de radiații X (PIXE) și gama (PIGE) induse de particule grele încărcate au contribuit substanțial la determinarea conținutului de elemente toxice, cu numărul atomic Z mai mic de 20 sau mai mare, din probele de deșeuri industriale periculoase. Prin intermediul acestor tehnici au fost determinate concentrațiile elementelor precum fluorul, clorul, sulful, fosforul și sodiul și astfel

s-a putut realiza o legătură între conținutul de elemente chimice dintr-o probă de deșeu periculos și modul de obținere a acestuia în urma procesului industrial din care au rezultat.

Metoda spectrometriei gama aplicată in-situ a fost foarte benefică deoarece s-a putut determina conținutul de radionuclizi de viață lungă cum sunt ^{238}U și ^{232}Th , masa și activitatea nucleară a acestora, din probele de deșeuri radioactive necunoscute clasificate ulterior ca fiind materiale de interes nuclear. Metodele radiometrice au făcut posibilă diferențierea dintre materialele solide contaminate cu ^{238}U și ^{232}Th și cele necontaminate, respectiv la determinarea debitului radiației gama la care a fost supus personalul operator în timpul inventarierii fizice a materialelor nucleare. "Programul nuclear" care s-a desfășurat în cadrul firmei SetCar S.A. din Brăila reprezintă un exemplu complet de aplicare a bunelor practici pentru gestionarea materialelor nucleare și a deșeurilor radioactive cu conținut de radionuclizi de viață lungă.

Tehnica analitică de cromatografie gazoasă a fost aplicată pentru determinarea concentrațiilor a 209 de tipuri de PCB conținute în uleiurile de transformatoare industriale din 4 țări diferite. Rezultatele obținute în urma aplicării acestei metode a făcut posibilă compararea gradelor de contaminare a uleiurilor cu PBC și s-a observat că uleiul conținut în transformatorul provenit din România a fost cel mai contaminat cu PCB.

Utilizare metodei spectrometrice de raze gama de înaltă rezoluție și de fond scăzut a demonstrat că există concentrații semnificative de radionuclizi naturali și artificiali în solurile prelevate din jurul combinatului metalurgic de la Galați, iar pe baza rezultatelor obținute a fost efectuată o evaluare de risc radiologic aferent sănătății populației care locuiește în apropierea acestui combinat.

Caracterizarea solurilor prelevate din jurul fostului combinat chimic din județul Brăila a fost efectuată cu ajutorul metodelor de analiză ED-XRF, AAS și ICP-MS. În urma analizelor efectuate și a rezultatelor obținute a fost efectuată o evaluare de risc toxicologic din care a rezultat că solurile din jurul acestui fost combinat sunt poluate cu metale grele și că reprezintă o amenințare reală asupra stării de sănătate a populației din zonă, mai ales din cauza faptului că aceste soluri sunt exploatate agricol.

Tehnica instrumentală de analiză prin activare cu neutroni (INAA) a fost capabilă să determine simultan un număr de 40 de elemente chimice din probele de sol prelevate din jurul combinatului metalurgic de la Galați. În acest caz metoda analitică ED-XRF a fost utilizată pentru a determina conținutul de metale grele din sol pe care metoda analitică INAA nu le poate identifica deoarece izotopii acelor elemente chimice nu se activează în câmp de neutroni. Rezultatele analizelor au identificat concentrații foarte mari de mercur, crom, zinc ș.a. în probele de soluri industriale analizate. Aceste rezultate au fost folosite la calculul unor indici de poluare pe baza cărora se poate efectua o evaluare de risc toxicologic. Evaluarea de risc toxicologic a evidențiat faptul că solurile industriale prelevate din jurul combinatului metalurgic sunt foarte poluate cu metale grele și reprezintă un factor major de degradare a stării de sănătate a populației care locuiește în acea zonă. Această poluare a solurilor persistă sau se poate extinde din cauza activității combinatului metalurgic.

Este foarte important de observat faptul că există depozite geologice pentru depozitarea finală în siguranță a deșeurilor periculoase și instalații care sunt potrivite pentru procesarea acestor deșeuri. Unele instalații industriale sunt menite să trateze deșeurile periculoase cu scopul de a recupera unele elemente chimice cum este mercurul metalic, nichelul, cromul, zincul ș.a.. Alte instalații industriale sunt capabile să trateze uleiurile contaminate cu PCB din transformatoarele industriale pentru a declorura și recicla uleiul. Există instalații industriale special concepute pentru decontaminarea părților componente metalice și nemetalice ale echipamentelor electrice de înaltă tensiune contaminate cu PCB cu scopul de a le recupera și revalorifica din punct de vedere economic.

Contribuții originale

Teza de doctorat „**Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale**” s-a orientat spre adaptarea și optimizarea unor tehnici analitice de înaltă performanță (ED-XRF, AAS, ICP-MS, PIXE, PIGE, INAA, GRS și GC) pentru caracterizarea compozițională și evaluarea radiologică a deșeurilor industriale periculoase și a solurilor industriale. Principalele contribuții originale sunt:

- optimizarea aplicării metodei ED-XRF pentru micșorarea valorilor erorilor de analiză prin îmbunătățirea raportului pic-fond din spectrele energetice. Această optimizare a fost pusă în practică prin creșterea timpului de iradiere al probelor de deșeuri industriale periculoase;

- caracterizarea compoziției de microelemente a deșeurilor industriale cu conținut de substanțe periculoase provenite din dezafectarea unor instalații industriale sau rezultate în urma activităților industriale a unor operatori economici de pe teritoriul României pentru stabilirea celor mai bune criterii de gestionare a acestor deșeuri. Caracterizarea deșeurilor industriale periculoase s-a efectuat cu ajutorul tehnicilor analitice ED-XRF, PIXE și PIGE;

- adoptarea celor mai bune practici referitoare la gestionarea totală a materialelor de interes nuclear și a deșeurilor radioactive reprezentate de materiale solide contaminate cu ^{238}U și ^{232}Th . Respectarea normelor naționale și internaționale din domeniul nuclear, aplicarea metodelor analitice de spectrometrie gama pentru identificarea ^{238}U și ^{232}Th din probele necunoscute și utilizarea echipamentelor radiometrice pentru determinarea debitului radiație gama la care a fost supus personalul operator în timpul inventarierii fizice a materialelor nucleare, au stat la baza realizării operațiunii de gestionare totală a tuturor materialelor nucleare și radioactive. Prin obținerea acestor rezultate experimentale s-a adus o contribuție la actualizarea bazelor de date, naționale și internaționale, cu privire la deținătorii sau foștii deținători de materiale de interes nuclear și deșeuri radioactive;

- stabilirea gradului de contaminare cu PCB al uleiurilor din echipamentele electrice industriale de înaltă tensiune pentru realizarea unei paralele între concentrațiile obținute în această cercetare și rezultatele obținute în alte contribuții științifice din străinătate, respectiv pentru stabilirea parametrilor tehnologici de funcționare a instalației, proprietate a SetCar S.A. Brăila, pentru deshidratarea, declorurarea și reutilizarea acestor uleiuri. Determinarea conținutului de PCB din uleiurile de transformatoare industriale a contribuit la actualizarea inventarului privind cantitățile de deșeuri periculoase cu conținut de PCB aflate pe teritoriul României;

- determinarea compoziției elementare a solurilor și efectuarea evaluării de risc ecologic și toxicologic aferent stării de sănătate a populației care exploatează din punct de vedere agricol solurile poluate cu metale grele situate în jurul fostului combinat chimic din județul Brăila. Această evaluare de risc ecotoxicologic a fost realizată pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării metodelor analitice complementare ED-XRF, AAS, ICP-MS și PIGE pentru analiza probelor de soluri industriale și a unui set de indici de poluare/contaminare a solurilor;

- determinarea schemei compoziționale a solurilor și efectuarea evaluării de risc ecologic și toxicologic aferent stării de sănătate a populației care locuiește în proximitatea combinatului metalurgic din Galați folosind datele experimentale rezultate în urma aplicării tehnicilor analitice instrumentale și nedistructive INAA și ED-XRF pentru analiza probelor de soluri industriale și indici simpli de poluare și ecotoxicologici;

- evaluarea mobilității și a riscului de migrație în adâncimea solului a unui număr mare (42) de elemente chimice (metale, pământuri rare, actinide, elemente litogene, elemente urmă) detectate în aria industrială a combinatului metalurgic Galați;

- evaluarea riscului radiologic, aferent sănătății populației care locuiește în apropierea combinatului metalurgic din Galați, pe baza rezultatelor obținute în urma aplicării tehnicii

analitice de spectrometrie gama de înaltă rezoluție și de fond scăzut asupra probelor de soluri industriale. Rezultatele acestui studiu va contribui la actualizarea bazelor de date naționale privind conținutul de radionuclizi naturali și artificiali în solurile industriale și a bazelor de date internaționale privind radioactivitatea solurilor din jurul întreprinderilor siderurgice.

Perspective

Se formulează cele mai importante perspective în domeniul științific după cum urmează:

- ✓ extinderea programului experimental susținut de utilizarea tehnicilor performante pentru caracterizarea și a altor deșeuri industriale cu conținut de substanțe periculoase cu scopul de a realiza o trasabilitate optimă privind gestionarea totală a acestor deșeuri;
- ✓ caracterizarea solurilor aflate în jurul facilităților industriale active sau inactive din municipiul și județul Brăila pentru efectuarea evaluării de risc toxicologic și radiologic aferente stării de sănătate a populației care locuiește în proximitatea acestor obiective industriale;
- ✓ optimizarea instalațiilor industriale capabile să proceseze deșeuri periculoase aflate deja în proprietatea firmei SetCar S.A. Brăila pentru îmbunătățirea eficienței de tratare/decontaminare a acestora;
- ✓ dezvoltarea instalațiilor industriale experimentale deja existente, proprietate SetCar S.A. Brăila, respectiv a noilor tehnologii concepute pentru tratarea unor deșeuri periculoase așa cum sunt: mercurul metalic, apele reziduale contaminate cu produse petroliere, solurile contaminate cu produse petroliere ș.a.;
- ✓ publicarea în mediul științific a datelor experimentale rezultate în urma aplicării metodelor de optimizare și dezvoltare a instalațiilor SetCar S.A. proiectate cu scopul de a trata deșeuri industriale și a extinderii programului experimental privind caracterizarea deșeurilor industriale cu conținut de substanțe periculoase.

ANEXE

Anexa 1. Cadre din timpul operațiunilor de reambalare și cântărire a tuturor substanțelor radioactive cu conținut de materiale nucleare, respectiv a deșeurilor radioactive: (a), (b) și (c) reambalarea substanțelor radioactive cu conținut de materiale nucleare de către personal operator echipat corespunzător, (d) etichetarea provizorie a flacoanelor ce conțin perclorat de uraniu și azotat de toriu, (e) și (f) flacoane cu conținut de materiale nucleare identificate și pregătite pentru cântărire, (g) cântărirea unui flacon cu conținut de material nuclear, (h) etichetarea provizorie a flacoanelor ce conțin substanțe radioactive neidentificate, (i), (j), (k) și (l) cântărirea materialelor solide contaminate cu ^{238}U , ^{232}Th și descendenții acestora (sticlă, metal, plastic și echipament de protecție uzat), (m) etichetarea specifică a unui recipient ce conține materiale solide contaminate, (n), (o) și (p) cântărirea recipientilor ce conțin materiale solide contaminate (sursă: adaptare după [Sloată și Ene, 2021a, b])



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)



(k)



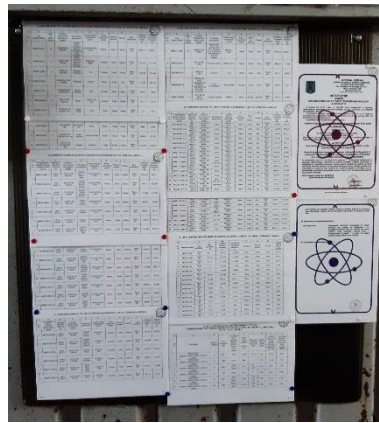
(l)

Tehnici analitice performante utilizate pentru monitorizarea substanțelor toxice și managementul deșeurilor industriale

Anexa 2. Reprezentarea modului de depozitare a materialelor nucleare, inclusiv a deșeurilor radioactive și aspectul depozitului temporar: (a) amplasarea panoului de avertizare asupra pericolelor și nominalizare personalului care are acces în depozit, (b) amplasarea inventarului fizic și a autorizației de deținere în interiorul depozitului, (c) amplasarea ventilatorului pentru evacuarea gazelor radioactive (radon și toron), (d) dispunerea flacoanelor cu materialele nucleare ce conțin ^{232}Th în interiorul fișetului, (e) dispunerea flacoanelor cu materialele nucleare ce conțin ^{238}U în interiorul fișetului, (f), (g) și (h) modelul de fișet utilizat pentru depozitarea materialelor nucleare și modul de sigilare și (i) reprezentarea aspectului interior al depozitului intermediar și modul de depozitare a deșeurilor radioactive în interiorul acestuia



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)

Anexa 3. Imagini din timpul efectuării transportului/transferului materialelor nucleare și deșeurilor radioactive: (a), (b) și (c) ambalarea flacoanelor ce conțin materiale nucleare pentru evitarea distrugerii lor în timpul transportului, (d) măsurarea debitului dozei gama, la contact cu autovehiculul, înainte de efectuare transportului/transferului, (e) și (f) etichetarea butoaielor metalice ce conțin deșeuri radioactive și încărcarea lor în autovehicul de transport, (g) și (h) modul de pancartare a autovehiculelor de transport conform normelor ADR clasa 7



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- Abdo, S. Y., Dului, O. G., Zinicovscaia, I., Sherif, M. M., Frontasyeva, M. V., *Epithermal neutron activation analysis of major and trace elements in Red Sea scleractinian corals*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 314 (2) (2017) 1-8.
<https://doi.org/10.1007/s10967-017-5511-8>
- Aciu, C., Manea, D. L., Iluțiu-Varvara, D. A., *Study regarding the micro filler effect of sludge resulting from steel pickling*, Metals 11 (2) (2021) 361.
<https://doi.org/10.3390/met11020361>
- Akinduro, E. O., *Determination of naturally occurring radionuclides concentration in environmental samples in West Kirby area using gamma-ray spectroscopy*, Modern Applied Science 16 (4) (2022) 40-51.
<https://doi.org/10.5539/mas.v16n4p40>
- Akpan, V. E., Olukanni, D. O., *Hazardous Waste Management: An African Overview*, Recycling 5 (3) (2020) 15.
<https://doi.org/10.3390/recycling5030015>
- Al-Bayati, T. S., *Determination of the concentrations for radioactive elements around Al-Tuwaitha center using gamma-ray spectroscopy and CR-39 detectors*, PhD thesis, University of Baghdad, 2017, Baghdad.
<https://www.researchgate.net/publication/328725347>
- Al-Ghamdi, H., El-Nahal, M. A., Saleh, I. H., Elsafi, M., Sayyed, M. I., Almuqrin, A. H., *Determination of ²³⁸U and ⁴⁰K radionuclide concentrations in some granite rocks by gamma spectroscopy and energy dispersive x-ray analysis*, Materials 15 (15) (2022) 5130.
<https://doi.org/10.3390/ma15155130>
- Ammann, A. A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool*, Journal of Mass Spectrometry 42 (2007) 419–427.
<https://doi.org/10.1002/jms.1206>
- Badawy, W. M., Ali, K., El-Samman, H. M., Frontasyeva, M. V., Gundorina, S. F., Dului, O. G., *Instrumental neutron activation analysis of soil and sediment samples from Siwa Oasis, Egypt*, Physics of Particles and Nuclei Letters 12 (4) (2015) 637–644.
<https://doi.org/10.1134/S154747711504007X>
- Barbooti, M. M., *Environmental applications of instrumental chemical analysis*, Apple Academic Press, 2015, Boca Raton, ISBN-13: 978-1-4822-6264-3.
<https://vdoc.pub/documents/environmental-applications-of-instrumental-chemical-analysis-4kkbjbq6i320>
- Beckhoff, B., Kanngießner, B., Langhoff, N., Wedell, R., Wolff, H., *Handbook of practical X-ray fluorescence analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006, Berlin, ISBN-10 3-540-28603-9.
<https://download.e-bookshelf.de/download/0000/0110/31/L-G-0000011031-0002344132.pdf>
- Beaty, R. D., Kerber, J. D., *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, Perkin-Elmer Corporation, 1993, S.U.A..
https://www.iitk.ac.in/che/PG_research_lab/pdf/resources/AAS-GTA-reading-material.pdf

- Bloom, N. S., Preus, E., Katon, J., Hiltner, M., *Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils*, *Analytica Chimica Acta* 479 (2) (2003) 233-248.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01550-7](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01550-7)
- Bogdevich, O. P., Cadocinicov, O. P., *Determination of PCBs in different matrices from Chisinau Power Plant 2*, *Buletinul Institutului de Geofizică și Geologie al ASM* 1 (2005) 74–82.
https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Determination%20of%20PCBs%2074_82%20.pdf
- Bogdevich, O., Culighin, E., Ene, A. (Ed.), *High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment, Chapter 3. Atomic absorption spectroscopy for metal analysis*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca, 2021, 21-37 ISBN: 978-606-17-1848-1.
- Botkin, D. B., *Discordant harmonies: A new ecology for the 21st century*, Oxford University Press, 1992, New York, ISBN 9780195074697.
<https://www.abebooks.co.uk/book-search/isbn/9780195074697/>
- Bravo, A.G., Loizeau, J.-L., Ancey, L., Ungureanu, V. G., Dominik, J., *Historical record of mercury contamination in sediments from the Babeni Reservoir in the Olt River, Romania*, *Environmental Science and Pollution Research* 16 (2009) 66-75.
<https://doi.org/10.1007/s11356-008-0057-5>
- Burducea, I., Ghiță, D. G., Sava, T. B., Straticiu, M., *Tandem accelerators in Romania: multi-tools for science, education and technology*, *AIP Conference Proceedings* 1852 (2017) 060001.
<https://doi.org/10.1063/1.4984865>
- Chhillar, S., *Development and applications of particle induced gamma-ray emission methods for low Z elements*, PhD thesis, Bhabha atomic research centre, 2016, Mumbai, CHEM01200904013.
<http://www.hbni.ac.in/phdthesis/chem/CHEM01200904013.pdf>
- Chiari, M., *External beam IBA measurements for cultural heritage*, *Applied Sciences* 13 (5) (2023) 3366.
<https://doi.org/10.3390/app13053366>
- Clapera, R. S., *Energy dispersive X-ray fluorescence: measuring elements in solid and liquid matrices*, *Outgoing Erasmus Students*, Karel de Grote - Hogeschool, 2006, Antwerpen.
<https://dugi-doc.udg.edu/bitstream/handle/10256/7563/1EDXRF-project.pdf>
- Dimitriou, P., Becker, H. -W., Bogdanovic-Radovic, I., Chiari, M., Goncharov, A., Jesus, A. P., Kakuee, O., Kiss, A. Z., Lagoyannis, A., Raisanen, J., Strivay, D., Zucchiatti, A., *Development of a reference database for particle-induced gamma-ray emission spectroscopy*, *Nuclear instruments and methods in physics research section B: beam interactions with materials and atoms* 371 (2016) 33-36.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2015.09.052>
- Ekvall, T., *Waste prevention: Environmental effects and policy instruments*, *Prezentat la nordic workshop – waste resource management and climate actions*, Fredrikstad, Norway (2008).
https://www.researchgate.net/publication/228963392_Waste_prevention_Environmental_effects_and_policy_instruments
- Elsharkawy, E. E., *Industrial Pollution*, *ARC Journal of Forensic Science* 5 (1) (2020) 21-23.
<http://doi.org/10.20431/2456-0049.0501004>

- Ene, A., *Studiul structurii de microelemente a minereurilor de fier, aglomeratelor și produselor siderurgice corelate prin metode atomice și nucleare*, Teză de Doctorat, Universitatea din București (1997).
- Ene, A., *Tehnici radiometrice de analiză și control*, Editura Fundației Universitare Dunărea de Jos din Galați, (2006) ISBN (10) 973-627-308-3 și ISBN (13) 978-973-627-308-7
- Ene, A., *Applications of high sensitivity analytical techniques in industry and pollution management for trace chemical composition characterization of complex samples*, Habilitation thesis, Dunărea de Jos University of Galati (2015a).
https://www.ugal.ro/files/doctorat/abilitari/rezumat_teza_abilitare_Antoaneta_ENE_E_N-RO_site_15.pdf
- Ene, A. (Ed.), *High-performance analytical techniques for the monitoring of toxicants in environment, Chapter 8. Nuclear spectrometry in environment analysis*, Editura Casa Cărții de Știință, Cluj Napoca, 2021, 85-90 ISBN: 978-606-17-1848-1.
- Ene, A., Pantelică, A., *Tehnici analitice atomice și nucleare utilizate în monitorizarea mediului*, Galati University Press, (2011a), Galați, ISBN 978-606-8348-17-9.
https://www.researchgate.net/publication/251881103_Atomic_and_Nuclear_Analytical_Techniques_Used_in_Environmental_Monitoring
- Ene, A., **Sloată, F.**, *Mercury in highly contaminated soils from a derelict chlor-alkali plant*, 5th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Budva, (2017), Book of abstract, 89.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene, A., **Sloată, F.**, *XRF analysis of arsenic and selected metals in contaminated sand from the dismantling of industrial distillation plants*, Journal of Science and Arts 20 (4) (2020) 1011-1018.
DOI: [10.46939/J.Sci.Arts-20.4-c02](https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-20.4-c02)
- Ene, A., **Sloată, F.**, *Assessment of major, trace and toxic elements concentrations and related risk in soils near a former chemical plant*, TIM 20-21 Physics Conference, November 11th - 13th, Timișoara, (2021).
https://www.researchgate.net/publication/357254774_ASSESSMENT_OF_MAJOR_TRACE_AND_TOXIC_ELEMENTS_CONCENTRATIONS_AND_RELATED_RISK_IN_SOILS_NEAR_A_FORMER_CHEMICAL_PLANT#fullTextFileContent
- Ene A., Popescu I. V., Ghisa V., *Study of transfer efficiencies of minor elements during steelmaking by neutron activation technique*, Romanian Reports in Physics 61 (1) (2009a) 165–171.
https://rrp.nipne.ro/2009_61_1/art14Ene.pdf
- Ene A., Boșneagă A., Georgescu L., *Determination of heavy metals in soils using XRF technique*, Romanian Journal of Physics 55 (7–8) (2010a) 815–820.
https://rjp.nipne.ro/2010_55_7-8/0815_0820.pdf
- Ene, A., Pantelică, A., Freitas, M. C., Boșneagă, A., *EDXRF and INAA analysis of soils in the vicinity of a metallurgical plant*, Romanian Journal of Physics 56 (7-8) (2011a) 993-1000.
https://rjp.nipne.ro/2011_56_7-8/0993_1000.pdf
- Ene, A., Frontasyeva, M.V., Stih, C., Pantelică, A., **Sloată, F.**, *Determination of major and trace elements in soils around industrial facilities in Romania using nuclear and related techniques*, 25th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei, «Fundamental Interactions & Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics», Dubna, (2017a), Book of abstract, 14.
<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-25/program.html>

- Ene, A., **Sloată, F.**, Frontasyeva M., Moraru L., Pavlov S., *Major and trace elements in soils around iron and steel industry facilities*, 5th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Budva, (2017b), Book of abstract, 88.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene, A., **Sloată, F.**, Pantelică A., *Natural and artificial radioactivity of soils around iron and steel industry measured by low-background high resolution gamma-ray spectrometry*, 6th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Orhid, (2018a), Book of abstract, 195.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene, A., **Sloată, F.**, Frontasyeva M., Moraru D.I., *Levels of heavy metals, trace elements and natural radioisotopes in soils around iron and steel industry determined by combined atomic and nuclear techniques*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 6th edition, Galați, (2018b), Book of abstract, 53.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2018>
- Ene, A., **Sloată, F.**, Frontasyeva M., Moraru D. I., Pavlov S., *Quantification of heavy metals and trace elements in soils around metallurgical industry by combined atomic and nuclear techniques*, 6th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Orhid, (2018c), Book of abstract, 349.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene, A., Pantelică, A., Arbanas, (Moraru) S. S., Pintilie, V., **Sloată, F.**, Căpriță, F. C., Straticiu, M., Mirea, D., Șerban, A., Stih, C., Frontasyeva, M. V., Bogdevich, O., Culighin, E., *Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 42 (2) (2019a) 117-125.
<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2019.2.01>
- Ene, A., Pantelică, A., Arbanas, (Moraru) S. S., Pintilie, V., **Sloată, F.**, Căpriță, F. C., Straticiu, M., Mirea, D., Șerban, A., Stih, C., Frontasyeva, M. V., Bogdevich, O., Culighin, E., *Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019b), Book of abstract, 216.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Ene, A., Bogdevich, O., Zubcov, E., Denga, Y., Spanos, T., Pantelică, A., Frontasyeva, M., Stih, C., Teodorof, L., Burada, A., Despina, C., Moraru, D. I., Culighin, E., Sion, A., Bașliu, V., Cioromila, A., Moraru, S. S., **Sloată, F.**, *Nuclear and Atomic Techniques Used for the Quantification and Mapping of Heavy Metals and Trace Elements in Soils*, MONITOX International Symposium Deltas and Wetlands, Tulcea, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Section 1 - Monitoring of Toxicants in Rivers -Deltas -Seas Ecosystems in the Black Sea Basin, 15-17 septembrie, Tulcea, (2019c), Book of abstract, 24.
<https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract Book MONITOX Symposium Deltas and Wetlands TULCEA 15 17 September 2019.pdf>
- Ene, A., Pantelică, A., Frontasyeva, M. V., **Sloată, F.**, *Low-background high resolution gamma-ray spectrometry applied for assessment of natural and artificial radioactivity of industrial soils in danube river region (SE Romania) and health risk*, Monitox

- International Conference "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health", Galați, (2020a), Book of abstract, 16.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf
- Ene, A., Moraru, S. S., **Sloată, F.**, Aflori, M., Bașliu, V., Cantaragiu, A., *Assessment of mineralogical composition of cultivated soils impact by iron and steel industry using combined advanced techniques*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 8th edition, Galați, (2020b), Book of abstract, 74.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-20201>
- Ene, A., **Sloată, F.**, Pantelică A., Bodgevich O., Culighin E., Moraru D. I., Szabo G., Bașliu V., *Quantification of heavy metals and trace elements in industrial materials and wastes by combined analytical techniques*, Monitox International Conference "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health" Galati, (2020c), Book of abstract, 17.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf
- Ene, A., Pantelică, A., **Sloată, F.**, *Multielemental characterization of industrial wastes and soils by ion beam analysis techniques*, 28th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-28), Xi'an, (2021a), Book of abstract, 75.
<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-28/ISINN28%20Abstract%20Book.pdf>
- Ene, A., Frontasyeva, M. V., **Sloată, F.**, Stih, C., *Distribution and migration of trace elements in industrial soils studied by neutron activation analysis and X-ray fluorescence analysis*, 28th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-28), Xi'an, (2021b), Book of abstract, 74.
<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-28/ISINN28%20Abstract%20Book.pdf>
- Ene, A., Frontasyeva, M. V., **Sloată, F.**, *Combined XRF and NAA study of depth migration, ecological and health risk of trace elements in soils adjacent to metallurgical industry*, International Conference on Radiation Applications (RAP 2022), Aristotle University's Research Dissemination Center (KEDEA) Thessaloniki, (2022a), Book of abstract, 133.
https://www.rap-conference.org/22/RAP_2022_Book_of_Abstracts.pdf
- Ene, A., Pantelică, A., **Sloată, F.**, *Nuclear and atomic analytical techniques applied for the composition characterization of industrial wastes and soils*, International Conference on Radiation Applications (RAP 2022), Aristotle University's Research Dissemination Center (KEDEA) Thessaloniki, (2022b), Book of abstract, 134.
https://www.rap-conference.org/22/RAP_2022_Book_of_Abstracts.pdf
- Ene, A., Pantelică, A., **Sloată, F.**, Zakaly, H. M. H., Tekin, H. O., *Gamma spectrometry analysis of natural and man-made radioactivity and assessment of radiological risk in soils around steel industry*, Romanian Journal of Physics 68 (7-8) (2023a) 803.
https://rjp.nipne.ro/2023_68_7-8/RomJPhys.68.803.pdf
- Ene, A., **Sloată, F.**, Pantelică A., *Natural radionuclides in industrial soils in Galati (SE Romania): distribution, contribution to absorbed dose, radiological and cancer risk*, International Scientific Symposium, Current Trends in Natural Sciences, May 18-20, 22, Pitești, (2023b), Book of abstract, 28.
https://www.natsci.upit.ro/media/2448/ctns_book-of-abstracts_2023.pdf

- Farrukh, M. A., *Atomic Absorption Spectroscopy*, InTech, 2012, Rijeka, ISBN 978-953-307-817-5.
https://www.researchgate.net/publication/220000434_Atomic_Absorption_Spectroscopy#fullTextFileContent
- Fazzo, L., Minichilli, F., Santoro, M., Ceccarini, A., Della Seta, M., Bianchi, F., Comba, P., Martuzzi, M., *Hazardous waste and health impact: a systematic review of the scientific literature*, *Environmental Health*, 16 (2017) 107.
<https://doi.org/10.1186/s12940-017-0311-8>
- Fazzo, L., Manno, V., Iavarone, I., Minelli, G., De Santis, M., Beccaloni, E., Scaini, F., Miotto, E., Airoma, D., Comba, P., *The health impact of hazardous waste landfills and illegal dumps contaminated sites: An epidemiological study at ecological level in Italian Region*, *Frontiers in Public Health* 11 (2023) 996960.
<https://doi.org/10.3389/fpubh.2023.996960>
- Frontasyeva, M. V., *Scientific Reviews: Radioanalytical Investigations at the IBR-2 Reactor in Dubna*, *Neutron News* 16 (3) (2005) 24-27.
<https://doi.org/10.1080/10448630500454387>
- Frontasyeva, M. V., *Neutron Activation Analysis in the Life Sciences*, *Physics of Particles and Nuclei* 42 (2011) 332–378.
<https://doi.org/10.1134/S1063779611020043>
- Frontasyeva, M. V., Pavlov, S. S., Shvetsov, V. N., *NAA for applied investigations at FLNP JINR: present and future*, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286 (2010) 519 – 524.
<https://doi.org/10.1007/s10967-010-0814-z>
- Frontasyeva, M. V., Steinnes, E., Harmens, H., *Biomonitoring of Air Pollution Using Mosses and Lichens: Passive and Active Approach – State of the Art and Perspectives - Chapter 1. Monitoring Long-Term and Large-Scale Deposition of Air Pollutants based on Moss Analysis*, Urošević M. A., Vuković G., Tomašević M. (Eds.), Nova Science Publishers, New-York, 2016 ISBN: 978-1-53610-051-8
- Gao, Z. -F., Long, H. -M., Dai, B., Gao, X. -P., *Investigation of reducing particulate matter (PM) and heavy metals pollutions by adding a novel additive from metallurgical dust (MD) during coal combustion*, *Journal of Hazardous Materials* 373 (2019) 335–346.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.057>
- Ghermandi, G., *Proton-Induced X-Ray Emission in Environmental Analysis*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (2006).
<https://doi.org/10.1002/9780470027318.a0857>
- Grzegorz, P., Emilian, M., Adrian, C., Oana, I., *Hazardous Waste Advanced Management in a Selected Region of Poland*, *Processes* 10 (10) (2022) 2032.
<https://doi.org/10.3390/pr10102032>
- Hennebert, P., *Risk management of hazardous solid wastes by hazardous property including mercury containing wastes*, *Detritus* 20 (2022) 78-89;
<http://dx.doi.org/10.31025/2611-4135/2022.15212>
- IAEA, *Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data*, 2003, Viena, IAEA-TECDOC-1363. ISSN 1011–4289
https://www-pub.iaea.org/mtcd/publications/pdf/te_1363_web.pdf
- IAEA, *Instrumentation for PIXE and RBS*, 2000, Viena, IAEA-TECDOC-1190. ISSN 1011–4289
https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_1190_prn.pdf

- IAEA, *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*, 1990, Viena, IAEA-TECDOC-564.
https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/te_564_web.pdf
- Ioja, C. I., *Metode de cercetare și evaluare a stării de mediu*, Editura Etnologică, 2013, București, ISBN 978-973-8920-53-8.
<https://docplayer.net/48533132-Metode-de-cercetare-si-evaluare-a-starii-mediului.html>
- Iordache, A. M., Nechita, C., Zgavarogea, R., Voica, C., Varlam, M., Ionete, R. E., *Accumulation and ecotoxicological risk assessment of heavy metals in surface sediments of the Olt River, Romania*, Scientific Reports 12 (2022) 880.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-04865-0>
- Ishii, K., *PIXE and Its Applications to Elemental Analysis*, Quantum Beam Science 3 (2) (2019) 12.
<https://doi.org/10.3390/qubs3020012>
- Kabir, M., Habiba, U. E., Iqbal, M. Z., Shafiq, M., Farooqi, Z. R., *Industrial pollution and its impacts on ecosystem: A Review*, Bioscience Research 17 (2) (2020) 1364-1372.
<https://www.researchgate.net/publication/342318131>
- Khan, M., Tarique, M., *Industrial Pollution in Indian Industries: A Post Reform Scenario*, Journal of Energy Research and Environmental Technology 2 (2) (2015) 182-187.
<https://www.researchgate.net/publication/330483317>
- Kogo, B. E., Gajere, E. N., Ogunmola, J. K., Ogbale, J. O., *Neutron Activation Analysis of Soil Samples from Different Parts of Abuja Metropolis*, Middle-East Journal of Scientific Research 4 (4) (2009) 254-262. ISSN 1990-9233
<https://www.researchgate.net/publication/237798530>
- Latorre, M. P., Martinez-Nunez, M., Callao, C., *Modelling and analysing the relationship between innovation and the European Regulations on hazardous waste shipments*, International Environmental Agreements: Politics, Law and Economics 21 (2021) 575–594.
<https://doi.org/10.1007/s10784-021-09536-5>
- Lee Drake, B., Shannon, Jr. R. F., *Advances in Portable X-ray Fluorescence Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, 2022.
DOI: [10.1039/9781839162695-00011](https://doi.org/10.1039/9781839162695-00011)
- Levinson, R., *More Modern Chemical Techniques*, Royal Society of Chemistry, 2002, London, ISBN-10 : 0854049290.
- Mahmood, F. D., Saeed, I. O., *The Effects of Industrial Pollution on the Environment*, Global Journal of Research in Agriculture & Life Sciences 3 (1) (2023) 1-4.
<https://www.researchgate.net/publication/368239091>
- Marlow, T., Elliott, J. R., Frickel, S., *Future flooding increases unequal exposure risks to relic industrial pollution*, Environmental Research Letters 17 (7) (2022) 074021.
<https://doi.org/10.1088/1748-9326/ac78f7>
- Mohajan, H. K., *The First Industrial Revolution: Creation of a New Global Human Era*, Journal of Social Sciences and Humanities 5 (4) (2019) 377-387.
<https://www.researchgate.net/publication/336675822>
- Moraru, S. S., Sloată, F., Gosav, S., Moraru, D. I., Ene, A., *Relation between land use, industrial activity and metal accumulation in plants*, 32nd Task Force Meeting (TFM-2019), Târgoviște, (2019) Book of abstract, 82.
https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Book_of_Abstract_TFM_2019_final.pdf

- Mukadam, M., Shaikh, F. S., Ahmed, S. A. K., Mandlekar, B. F., *Gas chromatography of Volatile oil*, International Journal of Pharmaceutical Research and Applications 6 (5) (2021) 399-406.
<https://www.researchgate.net/publication/355696183>
- Ogunwumi, O. T., Salami L., *Perspective Chapter: Industrial Waste Landfills*, Solid Waste Management - Recent Advances (2023).
DOI: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.108787>
- Olukanni, D. O., Oresanya, O. O., *Progression in Waste Management Processes in Lagos State, Nigeria*, International Journal of Engineering Research in Africa_35 (2018) 11-23.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JERA.35.11>
- Ordin nr. 95 din 12 februarie 2005 privind stabilirea criteriilor de acceptare și procedurilor preliminare de acceptare a deșeurilor la depozitare și lista națională de deșeuri acceptate în fiecare clasă de depozit de deșeuri.
http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/05/2012-05-17_ordin_95_2005.pdf (accesat în data de 16.01.2023)
- Ordin nr. 756 din 3 noiembrie 1997 pentru aprobarea reglementării privind evaluarea poluării mediului.
<http://mmediu.ro/app/webroot/uploads/files/OM-184-1997-bilant-de-mediu-si-OM-756-1997-evaluarea-poluarii-mediului.pdf> (accesat în data de 16.01.2023)
- Pantelică, A., Freitas, M. C., Ene, A., Steinnes, E., *Soil pollution with trace elements at selected sites in Romania studied by instrumental neutron activation analysis*, Radiochimica Acta 101 (1) (2013) 45-50.
<https://doi.org/10.1524/ract.2013.1989>
- Pavlov, S. S., Dmitriev, A. Y., Frontasyeva, M. V., *Automation of reactor neutron activation analysis*, Communication of the Joint Institute for Nuclear Research, Dubna (2013) D18-2013-87
[http://www1.iinr.ru/Preprints/2013/087\(D18-2013-87\)_e.pdf](http://www1.iinr.ru/Preprints/2013/087(D18-2013-87)_e.pdf)
- Pavlov, S. S., Dmitriev, A. Y., Frontasyeva, M. V., *Automation system for neutron activation analysis at the reactor IBR-2, Frank Laboratory of Neutron Physics, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 309 (2016) 27–38.
<https://doi.org/10.1007/s10967-016-4864-8>
- Pelittli, V., Doğan, Ö., Köroğlu, H. J., *Transformer Oils Potential for PCBs Contamination*, International Journal of Metallurgical & Materials Engineering 1 (2015) 114.
<http://dx.doi.org/10.15344/2455-2372/2015/114>
- Pham, M., *Gamma ray production cross sections of proton bombardment of fluorine for light element analysis and depth profiling*, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2019, Cambridge.
<https://hdl.handle.net/1721.1/122908>
- Pini, M., Neri, P., Ferrari, A. M., *Environmental performance of waste management in an Italian region: how LCI modelling framework could influence the results*, Procedia CIRP 69 (2018) 956-961.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2017.11.139>
- Pinzon Zurita, V. C., Soto, G. F. F., dos Santos, D. V., *Diagnosis of hazardous waste management at the Technical University of Ambato*, Enfermería Investiga 7 (2) (2022) 40–48.
<https://doi.org/10.31243/ei.uta.v7i2.1612.2022>

- Popescu, I., Badica, T., Olariu, A., Besliu, C., Ene, A., Ivanescu, A., *Multielemental analysis of metallurgical samples by thermal neutron activation*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 213 (5) (1996) 369 - 376.
<https://doi.org/10.1007/BF02162935>
- Rahman, M. M., Alam, K., Velayutham, E., *Is industrial pollution detrimental to public health? Evidence from the world's most industrialised countries*, BMC Public Health 21 (2021) 1175.
<https://doi.org/10.1186/s12889-021-11217-6>
- Roque, R., *X-ray imaging using 100 μm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO₂ mixtures*, Thesis for: Masters in Engineering Physics, 2018, Coimbra.
DOI: [10.13140/RG.2.2.16794.49600](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16794.49600)
- Saeedi, R., Khakzad, S., Koolivand, A., Dobaradaran, S., Khaloo, S. S., Jorfi, S., Abtahi, M., *Transformer oils as a potential source of environmental exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs): an assessment in three central provinces of Iran*, Environmental Science and Pollution Research 24 (2017) 19098–19103.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9576-2>
- Salminen, R. (Ed.), Demetriades A., Reeder S., *Geochemical Atlas of Europe, Part I - Background Information, Methodology and Maps*, Geological Survey of Finland, Espoo (2005).
<http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas>
- Schramm, R., *X-Ray Fluorescence Analysis: Practical and Easy 2nd edition*, FLUXANA, 2015, Bedburg-Hau, ISBN 978-3-00-041476-3.
https://fluxana.com/images/docs/DE/Reading_Sample_XRF_Practical_and_Easy_2nd_Edition.pdf
- Shah, S. N., Manzoor, S., Asim, M., *Impact of industrial pollution on our society*, Pakistan Journal of Science 73 (1) (2021) 222-229.
<https://www.researchgate.net/publication/351009635>
- Shimadzu Corporation, *Basics & Fundamentals: Gas Chromatography*, 2020, C10G-E082.
<https://www.shimadzu.eu.com/sites/shimadzu.seq/files/SEG/c10ge082-GC-Basics-and-Fundamentals.pdf>
- Shvetsov, V. N., *Neutron Sources at the Frank Laboratory of Neutron Physics of the Joint Institute for Nuclear Research*, Quantum Beam Science 1 (1) (2017) 6.
<https://doi.org/10.3390/qubs1010006>
- Sidor, C. G., Vlad, R., Popa, I., Semeniuc, A., Apostol, E., Badea, O., *Impact of Industrial Pollution on Radial Growth of Conifers in a Former Mining Area in the Eastern Carpathians (Northern Romania)*, Forests 12 (5) (2021) 640.
<https://doi.org/10.3390/f12050640>
- Sugiharto, Y., Natania, E., Febriyanti, S. A., Krisbianto, O., *Comparison of gas chromatography detectors and its application in food analysis*, Journal of Food and Agricultural Product 2 (1) (2022) 23-36.
<https://doi.org/10.32585/jfap.v2i1.2250>
- Sloată, F.**, Ene, A., *XRF analysis of mercury in highly contaminated soils from a former chlor-alkali plant in Romania*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 40 (2) (2017a) 171-174.
https://www.researchgate.net/publication/349992009_XRF_analysis_of_mercury_in_highly_contaminated_soils_from_a_former_chlor-alkali_plant_in_Romania
- Sloată, F.**, Ene, A., *XRF analysis of mercury in highly contaminated soils from a former chlor-alkali plant in Romania*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School

- of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 5th edition, Galați (2017b), Book of abstract, 24.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2017/abstracts-2017>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Determination of PCB content in industrial waste water by the GC method*, UGAL International Conference Multidisciplinary HUB for the Higher Education Internationalization by Means of Innovative Interaction with the Labour Market and Society, Galați, (2018a), Book of abstract, 52.
<http://fdi.ugal.ro/index.php/ro/info-for-authors/table-of-authors>
- Sloată, F.**, Ene, A., *XRF analysis of arsenic in highly contaminated sand from the dismantling of industrial distillation plants in Romania*, UGAL International Conference Multidisciplinary HUB for the Higher Education Internationalization by Means of Innovative Interaction with the Labour Market and Society, Galați, (2018b), Book of abstract, 51.
<http://fdi.ugal.ro/index.php/ro/info-for-authors/table-of-authors>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Optimization of X-ray fluorescence technique for the analysis of heavy metals contained in wastes from the electrical and electronic equipment industry*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II., Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 41 (1) (2018c) 111-117.
<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2018.1.15>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Optimization of X-ray fluorescence technique for the analysis of heavy metals contained in wastes from the electrical and electronic equipment industry*, ``Dunarea de Jos``University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social and Humanities Sciences, 6th Edition, Galați, (2018d), Book of abstract, 60.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2018>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Study of concentrations of metals, metalloids and radioisotopes in soils adjacent to the steel industry*, ``Dunarea de Jos``University of Galati, The Student Scientific Communication Session, Faculty of Sciences and Environment - 2018 Edition, Galați, (2018e).
- Sloată, F.**, Ene, A., *Determination of heavy metal content in sludge from heavy industry using x-ray spectrometry*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019a), Book of abstract, 65.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Levels of PCB in oils from industrial high voltage electrical equipment determined by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD)*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019b), Book of abstract, 215.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Sloată, F.**, Ene, A., *Metodă spectrometrică pentru determinarea metalelor grele din nămoluri provenite de la industria constructoare de autoturisme*, Fizica medicală: Simbioză între Fizică, Medicină și Mediu (FSM-UDJG), Galați, (2019c).
https://www.ugal.ro/files/stiri%20si%20evenimente/program_conferinta_Fizica_medicala_2019.pdf
- Sloată, F.**, Ene, A., *Determination of PCBs concentrations in waste oils from industrial high voltage electrical equipment by gas chromatographic method*, Monitox International

- Conference "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health", Galați, (2020a), Book of abstract, 37.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf
- Sloată, F.,** Ene, A., *Determination of trace elements in soils located around a former chemical plant using XRF atomic technique*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 8th edition, Galați, (2020b), Book of abstract, 226.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-20201>
- Sloată, F.,** Ene, A., *Management of nuclear materials containing natural Uranium and Thorium salts*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 44 (1) (2021a) 11-19.
<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2021.1.02>
- Sloată, F.,** Ene, A., *Management of nuclear materials containing natural Uranium and Thorium salts*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 9th edition, Galați, (2021b), Book of abstract, 234.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2020-2/abstracts-2023>
- Sloată, F.,** Ene, A., Stroia, D. C., *High efficiency analytical method for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) concentration in industrial electrical equipment*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 5th edition, Galați, (2017a), Book of abstract, 129.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2017/abstracts-2017>
- Sloată, F.,** Ene, A., Cartaș, V., Nechita, P., *A peculiar method on the quantitative analyses in gamma spectroscopy applied on the biological sludge from pulp and paper WWTP*, The 9th International Symposium on Advanced Technologies in Pulp, Paper, Corrugated Board and Environmental Engineering, Brăila (2017b), Book of abstract, 19.
<http://ceprohart.ro/simpozion3.php>
- Sloată, F.,** Ene, A., Bogdevici, O., Spanos, T., *Characterization of soils around a former chemical plant in Braila, SE Romania, using high performance atomic techniques (EDXRF, AAS, ICP-MS)*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 45 (1) (2022a) 23-32.
<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022>
- Sloată, F.,** Ene, A., Bogdevici, O., *Application of the gas-chromatographic analysis method for the characterization of oils in high capacity industrial electrical equipment*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 45 (1) (2022b) 33-38.
<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022>
- Sloată, F.,** Ene, A., Bogdevici, O., *Application of the gas-chromatographic analysis method for the characterization of oils in high capacity industrial electrical equipment*, „Dunarea de Jos” University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 10th edition, Galați (2022c) 210.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2022>
- Sloată, F.,** Ene, A., Bogdevici, O., Spanos, T., *Characterization of soils around a former chemical plant in Braila, SE Romania, using high performance atomic techniques*

- (EDXRF, AAS, ICP-MS), ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 10th edition, Galați (2022d), Book of abstract, 211.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2022>
- Sloată, F.**, Ene, A., Pantelică, A., *Optimization of Atomic and Nuclear Analytical Methods Used for the Non-Destructive Determination of Mercury and other Chemical Elements in Soils from the Decommissioning of a Chlor-Alkali Plant*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 11th edition, Galați, (2023a), Book of abstract, 258.
https://cssd-udjg.ugal.ro/images/2023/06/Book_of_abstract_2023.pdf
- Sloată, F.**, Ene, A., Pantelică, A., *Application of Ion Beam Analysis (IBA) techniques for the elemental characterization of hazardous industrial wastes*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 11th edition, Galați, (2023b), Book of abstract, 259.
https://cssd-udjg.ugal.ro/images/2023/06/Book_of_abstract_2023.pdf
- Spanos, T., Chatzichristou, C., Ene, A. (Eds.), *Methodological guide on high-performance analytical techniques for the monitoring of toxic chemicals in environment - Chapter 1. inductively coupled plasma - mass spectrometry (ICP-MS)*, Press Organotiki OE, 2021, Kavala, 4-20 ISBN: 978-618-85036-1-8.
<https://www.researchgate.net/publication/355340302>
- Stihi, C., Popescu, I. V., Frontasyeva, M., Radulescu, C., Ene, A., Culicov, O., Zinicovscaia, I., Dulama, I. D, Cucu-Man, S., Todoran, R., Gheboianu, A. I., Bucurica, A., Bancuta, I., Dima, G., *Characterization of Heavy Metal Air Pollution in Romania Using Moss Biomonitoring, Neutron Activation Analysis, and Atomic Absorption Spectrometry*, Analytical Letters 50 (17) (2017) 2851-2858.
<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2016.1275661>
- Stojković, A. S., Krstić, N, S., Đorđević, D. M., Milivojević, M., Krstić, I. M., *Comparative physicochemical analysis of galvanic sludge wastes*, Journal of Environmental Science and Health, 58 (5) (2023) 459-468.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2023.2196207>
- Teonata, N., Wijaya, V. A., Vitaloka, V. S., Attamimi, M. T., Kartikawati, M., *An introduction to different types of gas chromatography*, Sains dan Terapan Kimia 15 (1) (2021) 8-17.
<http://dx.doi.org/10.20527/jstk.v15i1.8621>
- The Perkin Elmer Corporation, *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*, 1996, USA.
http://www1.lasalle.edu/~prushan/Instrumental%20Analysis_files/AA-Perkin%20Elmer%20guide%20to%20all!.pdf
- The World Counts.
<https://www.theworldcounts.com/challenges/waste/hazardous-waste-statistics>
(accesat pe 17 Ianuarie 2023).
- UN Environment Programme: UNEP.
<https://web.unep.org/> (accesat în data de 17.01.2023).
- United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR), *Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation 2010*, 2011, New York, ISBN 978-92-1-642010-9.
https://www.unscear.org/docs/publications/2010/UNSCEAR_2010_Report.pdf

- Wali, M. K., Evrendilek, F., Fennessy, M. S., *The environment: science, issues and solutions*, CRC Press, 2010, Boca Raton, ISBN 9780849373879.
<https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781420007336/environment-mohan-wali-siobhan-fennessy-fatih-evrendilek>
- Walsh, A., Riviere, J. C., West, T. S., Fell, A. F., *Atomic absorption and atomicfluorescence methods of analysis: their merits and limitations*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 305 (1491) (1982) 485-498.
<http://www.jstor.org/stable/37111>
- Wang, T., Sun, Q., Yan, J., Zhang, J., Sheng, J., *The characteristics and resource utilization of chromium-containing electroplating sludge*, Environmental Science and Pollution Research 30 (2023) 78750–78762.
<https://doi.org/10.1007/s11356-023-27900-7>
- Wedepohl, H. K., *The composition of the continental crust*, Geochimica et Cosmochimica Acta 59 (7) (1995) 1217-1232.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)
- Wilschefski, S. C., Baxter, M. R., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects*, The Clinical biochemist. Reviews / Australian Association of Clinical Biochemists 40 (3) (2019) 115-133.
DOI: [10.33176/AACB-19-00024](https://doi.org/10.33176/AACB-19-00024)
- Xing, Y., Zhang, H., Yang, Z., Song, W., Long, W., Zhu, R., Chang, R., Zhang, L., *Evaluation of 20 Elements in Soils and Sediments by ED-XRF of Monochromatic Excitation*, Metals 12 (2022) 1798.
<https://doi.org/10.3390/met12111798>
- Xiong, C., Xue, Y., Wu, L., *Research on the effect of industrial pollution treatment on organizational stability*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science 632 (2021) 052107.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/632/5/052107>
- Xu, Y., Zhang, Y., Shu, Y., Song, H., Shu, X., Ma, Y., Hao, L., Zhang, X., Ren, X., Wang, Z., Zhang, X., *Composition and Leaching Toxicity of Hydrochloric Acid Pickling Sludge Generated from the Hot-Dip Galvanized Steel Industry*, ACS Omega, 7 (16) (2022) 13826-13840.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00121>
- Zagury, G. J., Neculita, C. M., Bastien, C., Deschenes, L., *Mercury fractionation, bioavailability, and ecotoxicity in highly contaminated soils from chlor-alkali plants*, Environmental Toxicology and Chemistry 25 (4) (2009) 1138-1147.
<https://doi.org/10.1897/05-302R.1>
- Zakaly, H. M. H., Uosif, M. A. M., Issa, S. A. M., Tekin, H. O., Madkour, H., Tammam, M., El-Taher, A., Alharshan, G. A., Mostafa, M. Y. A., *An extended assessment of natural radioactivity in the sediments of the mid-region of the Egyptian Red Sea coast*, Marine Pollution Bulletin 171 (2021) 112658.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112658>
- Zhang, J., Liu, Z., Tian, B., Li, J., Luo, J., Wang, X., Ai, S., Wang, X., *Assessment of soil heavy metal pollution in provinces of China based on different soil types: From normalization to soil quality criteria and ecological risk assessment*, Journal of Hazardous Materials 441 (2023) 129891.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129891>

Zubcov, E., Ene, A. (Eds.), *Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring: problematics, laboratory techniques and health risk investigation*, Ed. Î.S. Firma Editorial-Poligrafică „Tipografia Centrală”, 2021, Chișinău, ISBN 978-9975-157-99-5.

[https://blacksea-cbc.net/images/e-library/BSB27_MONITOX -
_Ecotoxicological methodological guide for environmental monitoring EN.pdf](https://blacksea-cbc.net/images/e-library/BSB27_MONITOX_-_Ecotoxicological_methodological_guide_for_environmental_monitoring_EN.pdf)

Zucchiatti, A., Corvisiero, P., *PIGE: a useful technique for the study of innovative energy related materials. Technical note on the measurement of gamma-ray production cross sections*, Energy Procedia 41 (2013) 110 – 118.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.09.010>

https://dfna.nipne.ro/3MV_Tandetron_EN.php (accesat în data de 02.04.2023)

<https://distanta.com/> (accesat în data de 02.04.2023)

[https://earth.google.com/web/search/SETCAR+
_+Neutralization+Plant,+Br%c4%83ila/@4
5.18590563,27.89625934,13.88616455a,578.87106664d,35y,38.30073207h,0t,0r/data=Ci
giJgokCUMR2jldwDxAEasUqFhBtDxAGedwiZOznSvAlfaa_iHq1SvA](https://earth.google.com/web/search/SETCAR+_+Neutralization+Plant,+Br%c4%83ila/@45.18590563,27.89625934,13.88616455a,578.87106664d,35y,38.30073207h,0t,0r/data=Ci giJgokCUMR2jldwDxAEasUqFhBtDxAGedwiZOznSvAlfaa_iHq1SvA) (accesat în data de 11.06.2023)

<https://setcar.ro/wp-content/uploads/2022/01/2020-rom-final.pdf> (accesat în data de 16.01.2023)

DISEMINAREA REZULTATELOR CERCETĂRII**Articole științifice publicate în reviste indexate ISI**

Ene A., Pantelică A., **Sloată F.**, Zakaly H. M. H., Tekin H. O., *Gamma spectrometry analysis of natural and man-made radioactivity and assessment of radiological risk in soils around steel industry*, Romanian Journal of Physics 68 (7-8) (2023) 803.

https://rjp.nipne.ro/2023_68_7-8/RomJPhys.68.803.pdf

Ene A., **Sloată F.**, *XRF analysis of arsenic and selected metals in contaminated sand from the dismantling of industrial distillation plants*, Journal of Science and Arts 20 (4) (2020) 1011-1018.

DOI: [10.46939/J.Sci.Arts-20.4-c02](https://doi.org/10.46939/J.Sci.Arts-20.4-c02)

Articole științifice publicate în reviste indexate BDI

Sloată F., Ene A., Bogdevici O., Spanos T., *Characterization of soils around a former chemical plant in Braila, SE Romania, using high performance atomic techniques (EDXRF, AAS, ICP-MS)*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 45 (1) (2022) 23-32.

<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022>

Sloată F., Ene A., Bogdevici O., *Application of the gas-chromatographic analysis method for the characterization of oils in high capacity industrial electrical equipment*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 45 (1) (2022) 33-38.

<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2022>

Sloată F., Ene A., *Management of nuclear materials containing natural Uranium and Thorium salts*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 44 (1) (2021) 11-19.

<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2021.1.02>

Ene A., Pantelică A., Arbanas (Moraru) S. S., Pintilie V., **Sloată F.**, Căpriță F. C., Straticiu M., Mirea D., Șerban A., Stihi C., Frontasyeva M. V., Bogdevich O., Culighin E., *Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 42 (2) (2019) 117-125.

<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2019.2.01>

Sloată F., Ene A., *Optimization of X-ray fluorescence technique for the analysis of heavy metals contained in wastes from the electrical and electronic equipment industry*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II., Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics 41 (1) (2018) 111-117.

<https://doi.org/10.35219/ann-ugal-math-phys-mec.2018.1.15>

Sloată F., Ene A., *XRF analysis of mercury in highly contaminated soils from a former chlor-alkali plant in Romania*, Annals Dunarea de Jos Univ. Galati, Fasc. II. Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 40 (2) (2017) 171-174.

https://www.researchgate.net/publication/349992009_XRF_analysis_of_mercury_in_highly_contaminated_soils_from_a_former_chlor-alkali_plant_in_Romania

Lucrări susținute la conferințe internaționale

- Sloată F.**, Ene A., Pantelică A., *Optimization of Atomic and Nuclear Analytical Methods Used for the Non-Destructive Determination of Mercury and other Chemical Elements in Soils from the Decommissioning of a Chlor-Alkali Plant*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 11th edition, Galați, (2023), Book of abstract, 258.
https://cssd-udjg.ugal.ro/images/2023/06/Book_of_abstract_2023.pdf
- Sloată F.**, Ene A., Pantelică A., *Application of Ion Beam Analysis (IBA) techniques for the elemental characterization of hazardous industrial wastes*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 11th edition, Galați, (2023), Book of abstract, 259.
https://cssd-udjg.ugal.ro/images/2023/06/Book_of_abstract_2023.pdf
- Ene A., **Sloată F.**, Pantelică A., *Natural radionuclides in industrial soils in Galati (SE Romania): distribution, contribution to absorbed dose, radiological and cancer risk*, International Scientific Symposium, Current Trends in Natural Sciences, May 18-20, 22, Pitești, (2023), Book of abstract, 28.
https://www.natsci.upit.ro/media/2448/ctns_book-of-abstracts_2023.pdf
- Sloată F.**, Ene A., Bogdevici O., Spanos T., *Characterization of soils around a former chemical plant in Braila, SE Romania, using high performance atomic techniques (EDXRF, AAS, ICP-MS)*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 10th edition, Galați, (2022), Book of abstract, 211.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2022>
- Sloată F.**, Ene A., Bogdevici O., *Application of the gas-chromatographic analysis method for the characterization of oils in high capacity industrial electrical equipment*, „Dunarea de Jos” University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 10th edition, Galați, (2022), Book of abstract, 210.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2022>
- Ene A., Frontasyeva M. V., **Sloată F.**, *Combined XRF and NAA study of depth migration, ecological and health risk of trace elements in soils adjacent to metallurgical industry*, International Conference on Radiation Applications (RAP 2022), Aristotle University’s Research Dissemination Center (KEDEA) Thessaloniki, (2022), Book of abstract, 133.
https://www.rap-conference.org/22/RAP_2022_Book_of_Abstracts.pdf
- Ene A., Pantelică A., **Sloată F.**, *Nuclear and atomic analytical techniques applied for the composition characterization of industrial wastes and soils*, International Conference on Radiation Applications (RAP 2022), Aristotle University’s Research Dissemination Center (KEDEA) Thessaloniki, (2022), Book of abstract, 134.
https://www.rap-conference.org/22/RAP_2022_Book_of_Abstracts.pdf
- Sloată F.**, Ene A., *Management of nuclear materials containing natural Uranium and Thorium salts*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 9th edition, Galați, (2021), Book of abstract, 234.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2020-2/abstracts-2023>
- Ene A., Frontasyeva M. V., **Sloată F.**, C. Stih, *Distribution and migration of trace elements in industrial soils studied by neutron activation analysis and X-ray fluorescence analysis*, 28th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-28), Xi’an, (2021) 74.

<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-28/ISINN28%20Abstract%20Book.pdf>

Ene A., **Sloată F.**, *Assessment of major, trace and toxic elements concentrations and related risk in soils near a former chemical plant*, TIM 20-21 Physics Conference, November 11th - 13th, Timișoara, (2021).

https://www.researchgate.net/publication/357254774_ASSESSMENT_OF_MAJOR_TRACE_AND_TOXIC_ELEMENTS_CONCENTRATIONS_AND_RELATED_RISK_IN_SOILS_NEAR_A_FORMER_CHEMICAL_PLANT#fullTextFileContent

Ene A., Pantelică A., **Sloată F.**, *Multielemental characterization of industrial wastes and soils by ion beam analysis techniques*, 28th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei (ISINN-28), Xi'an, (2021), Book of abstract, 75.

<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-28/ISINN28%20Abstract%20Book.pdf>

Sloată F., Ene A., *Determination of trace elements in soils located around a former chemical plant using XRF atomic technique*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 8th edition, Galați, (2020), Book of abstract, 226.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-20201>

Sloată F., Ene A., *Determination of PCBs concentrations in waste oils from industrial high voltage electrical equipment by gas chromatographic method*, Monitox International Conference "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health", Galați, (2020), Book of abstract, 37.

https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf

Ene A., Moraru S. S., **Sloată F.**, *Review of assessment methodology used for soil and sediments pollution by heavy metals based on single a multiple complex indexes*, Monitox International Conference "Environmental Toxicants in Fresh Water and Marine Ecosystem in the Black Sea Basin" Kavala, (2020), Book of abstract, 41.

https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Toxicants_in_Freshwater_and_Marine_Ecosystems_in_the_Black_Sea_Basin_Kavala_Sept_2020.pdf

Ene A., Pantelică A., Frontasyeva M. V., **Sloată F.**, *Low-background high resolution gamma-ray spectrometry applied for assessment of natural and artificial radioactivity of industrial soils in danube river region (SE Romania) and health risk*, Monitox International Conference "Environmental Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health", Galați, (2020), Book of abstract, 16.

https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf

Ene A., Moraru S. S., **Sloată F.**, Aflori M., Bașliu V., Cantaragiu A., *Assessment of mineralogical composition of cultivated soils impact by iron and steel industry using combined advanced techniques*, "Dunarea de Jos" University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 8th edition, Galați, (2020), Book of abstract, 74.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-20201>

Ene A., **Sloată F.**, Pantelică A., Bodgevich O., Culighin E., Moraru D. I., Szabo G., Bașliu V., *Quantification of heavy metals and trace elements in industrial materials and wastes by combined analytical techniques*, Monitox International Conference "Environmental

- Challenges in the Black Sea Basin: Impact on Human Health` Galati, (2020), Book of abstract, 17.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_International_Conference_Environmental_Challenges_in_the_Black_Sea_Basin_Impact_on_Human_Health_Galati_Sept_2020.pdf
- Sloată F.**, Ene A., *Determination of heavy metal content in sludge from heavy industry using x-ray spectrometry*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019), Book of abstract, 65.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Sloată F.**, Ene A., *Levels of PCB in oils from industrial high voltage electrical equipment determined by gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD)*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019), Book of abstract, 215.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Ene A., Pantelică A., Arbanas (Moraru) S. S., Pintilie V., **Sloată F.**, Căpriță F. C., Straticiu M., Mirea D., Șerban A., Stihi C., Frontasyeva M. V., Bogdevich O., Culighin E., *Development of analysis methodology using Proton Induced X-ray Emission (PIXE) as a complementary technique to determine trace elements in environmental matrices*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 7th edition, Galați, (2019), Book of abstract, 216.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2019/abstracts-2019>
- Ene A., Bogdevich O., Zubcov E., Denga Y., Spanos T., Pantelică A., Frontasyeva M., Stihi C., Teodorof L., Burada A., Despina C., Moraru D. I., Culighin E., Sion A., Bașliu V., Cioromila A., Moraru S. S., **Sloată F.**, *Nuclear and Atomic Techniques Used for the Quantification and Mapping of Heavy Metals and Trace Elements in Soils*, MONITOX International Symposium Deltas and Wetlands, Tulcea, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Section 1 - Monitoring of Toxicants in Rivers -Deltas -Seas Ecosystems in the Black Sea Basin, 15-17 septembrie, Tulcea, (2019), Book of abstract, 24.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_MONITOX_Symposium_Deltas_and_Wetlands_TULCEA_15_17_September_2019.pdf
- Ene A., Cîrciumaru A., Bîrsan I. G., Zubcov E., Bogdevich O., Spanos T., Pintilie V., **Sloată F.**, Pascu E., Pătrașcu N. D., Vodarici L., Stăvărache M., *Radioactivity Levels in Selected Areas of the Black Sea Basin in Romania, Republic of Moldova and Greece*, , MONITOX International Symposium Deltas and Wetlands, Tulcea, Joint Operational Programme Black Sea Basin 2014-2020, code BSB165, Section 1 - Monitoring of Toxicants in Rivers -Deltas -Seas Ecosystems in the Black Sea Basin, 15-17 septembrie, Tulcea, (2019), Book of abstract, 26.
https://www.monitox.ugal.ro/publications/Abstract_Book_MONITOX_Symposium_Deltas_and_Wetlands_TULCEA_15_17_September_2019.pdf
- Moraru S. S., **Sloată F.**, Gosav S., Moraru D. I., Ene A., *Relation between land use, industrial activity and metal accumulation in plants*, 32nd Task Force Meeting (TFM-2019), Târgoviște, (2019), Book of abstract, 82.
https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Book_of_Abstract_TFM_2019_final.pdf
- Sloată F.**, Ene A., *Optimization of X-ray fluorescence technique for the analysis of heavy metals contained in wastes from the electrical and electronic equipment industry*,

- ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social and Humanities Sciences, 6th Edition, Galați, (2018), Book of abstract, 60.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2018>
- Sloată F.**, Ene A., *XRF analysis of arsenic in highly contaminated sand from the dismantling of industrial distillation plants in Romania*, UGAL International Conference Multidisciplinary HUB for the Higher Education Internationalization by Means of Innovative Interaction with the Labour Market and Society, Galați, (2018), Book of abstract, 51.
<http://fdi.ugal.ro/index.php/ro/info-for-authors/table-of-authors>
- Sloată F.**, Ene A., *Determination of PCB content in industrial waste water by the GC method*, UGAL International Conference Multidisciplinary HUB for the Higher Education Internationalization by Means of Innovative Interaction with the Labour Market and Society, Galați, (2018), Book of abstract, 52.
<http://fdi.ugal.ro/index.php/ro/info-for-authors/table-of-authors>
- Ene A., **Sloată F.**, Frontasyeva M., Moraru D.I., *Levels of heavy metals, trace elements and natural radioisotopes in soils around iron and steel industry determined by combined atomic and nuclear techniques*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 6th edition, Galați, (2018), Book of abstract, 53.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts-2018>
- Ene A., **Sloată F.**, Pantelică A., *Natural and artificial radioactivity of soils around iron and steel industry measured by low-background high resolution gamma-ray spectrometry*, 6th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Orhid, (2018), Book of abstract, 195.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene A., **Sloată F.**, Frontasyeva M., Moraru D. I., Pavlov S., *Quantification of heavy metals and trace elements in soils around metallurgical industry by combined atomic and nuclear techniques*, 6th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Orhid, (2018), Book of abstract, 349.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Sloată F.**, Ene A., *XRF analysis of mercury in highly contaminated soils from a former chlor-alkali plant in Romania*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 5th edition, Galați (2017), Book of abstract, 24.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2017/abstracts-2017>
- Sloată F.**, Ene A., Stroia D. C., *High efficiency analytical method for the determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) concentration in industrial electrical equipment*, ``Dunarea de Jos`` University of Galati, Doctoral School of Engineering, Doctoral School of Social, and Humanities Sciences, 5th edition, Galați, (2017), Book of abstract, 129.
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/2017/abstracts-2017>
- Ene A., **Sloată F.**, *Mercury in highly contaminated soils from a derelict chlor-alkali plant*, 5th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Budva, (2017), Book of abstract, 89.
<http://www.rad-conference.org/books.php>
- Ene A., **Sloată F.**, Frontasyeva M., Moraru L., Pavlov S., *Major and trace elements in soils around iron and steel industry facilities*, 5th International Conference on Radiation and Application in Various Field of Research, Budva, (2017), Book of abstract, 88.
<http://www.rad-conference.org/books.php>

Ene A., Frontasyeva M.V., Stih C., Pantelică A., **Sloată F.**, *Determination of major and trace elements in soils around industrial facilities in Romania using nuclear and related techniques*, 25th International Seminar on Interaction of Neutrons with Nuclei, «Fundamental Interactions & Neutrons, Nuclear Structure, Ultracold Neutrons, Related Topics», Dubna, (2017), Book of abstract, 14.
<http://isinn.jinr.ru/past-isinns/isinn-25/program.html>

Lucrări susținute la conferințe naționale

Sloată F., Ene A., *Metodă spectrometrică pentru determinarea metalelor grele din nămoluri provenite de la industria constructoare de autoturisme*, Fizica medicală: Simbioză între Fizică, Medicină și Mediu (FSM-UDJG), Galați, (2019).
https://www.ugal.ro/files/stiri%20si%20evenimente/program_conferinta_Fizica_medical_a_2019.pdf

Sloată F., Ene A., *Study of concentrations of metals, metalloids and radioisotopes in soils adjacent to the steel industry*, ``Dunarea de Jos``University of Galati, The Student Scientific Communication Session, Faculty of Sciences and Environment - 2018 Edition, Galați, (2018).

Sloată F., Ene A., Cartaș V., Nechita P., *A peculiar method on the quantitative analyses in gamma spectroscopy applied on the biological sludge from pulp and paper WWTP*, The 9th International Symposium on Advanced Technologies in Pulp, Paper, Corrugated Board and Environmental Engineering, Brăila (2017), Book of abstract, 19.
<http://ceprohart.ro/simpozion3.php>

Contribuții în cadrul proiectelor de cercetare naționale și internaționale

1. PROJECT JOINT OPERATIONAL PROGRAMME BLACK SEA BASIN 2014-2020, CODE BSB27, Title: Black Sea Basin interdisciplinary cooperation network for sustainable joint monitoring of environmental toxicants migration, improved evaluation of ecological state and human health impact of harmful substances, and public exposure prevention (MONITOX), Project Manager Ene Antoaneta).

2. PROJECT JOINT OPERATIONAL PROGRAMME BLACK SEA BASIN 2014-2020, CODE BSB165, Title: Creating a system of innovative transboundary monitoring of the transformations of the Black Sea river ecosystems under the impact of hydropower development and climate change (HydroEcoNex), Project coordinator Ene Antoaneta (Dunarea de Jos University of Galati).

3. RESEARCH PROJECT 2017 JINR-Romania no. 80, Investigation of advanced functional materials using atomic and nuclear analytical techniques and imaging microscopy, Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Investigations of Neutron Nuclear Interactions and Properties of the Neutron, Protocol No. 4613-4-17/19, Director Romania: Ene Antoaneta.

4. RESEARCH PROJECT 2019 JINR-Romania no. 63, Assessment of industrial impact on agroecosystems and human health risk in Romania using nuclear and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Ene Antoaneta (Project Director, UDJ Galati), Stih Claudia (Project Responsible, Valahia University of Targoviste).

5. RESEARCH PROJECT 2017 JINR-Romania no. 81, Applied research on air and soil pollution with toxic elements using nuclear and related analytical techniques, Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Investigations of Neutron Nuclear Interactions and Properties of the Neutron,

Protocols Nos. 4619-4-17/19,4613-4-17/19,4610-4-17/19, Leaders from Romania: Stihî Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Co-director, UDJ Galati), Dan-Gabriel Ghita (Co-director, IFIN-HH Magurele).

6. RESEARCH PROJECT 2019 JINR-Romania no. 64, Assessment of air and soil quality using biomonitoring, neutron activation analysis and related analytical techniques, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Stihî Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Project Responsible, UDJ Galati).

7. RESEARCH GRANT JINR-Romania no. 26/2019, Development of laboratory infrastructure for applications of nuclear and related techniques on the characterization of agricultural soils and transfer of potentially toxic elements in plants, Theme no. 03-4-1128-2017/2019, Director Romania: Ene Antoaneta. Plenipotentiary Representative of Romanian Government at Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Russia.

8. RESEARCH PROJECT 2020 JINR-Romania no. 71, Neutron activation analysis and related analytical techniques for the assessment of sediment quality in the Danube River and its deltaic areas, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Ene Antoaneta (Project Director, UDJ Galati), Stihî Claudia (Project Responsible, Valahia University of Targoviste).

9. RESEARCH PROJECT 2020 JINR-Romania no. 68, Air pollution assessment by neutron activation analysis and related atomic methods using biological indicators, JINR Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Investigations in the Field of Nuclear Physics with Neutrons, Leaders from Romania: Stihî Claudia (Project Director, Valahia University of Targoviste), Ene Antoaneta (Project Responsible, UDJ Galati).

10. RESEARCH GRANT JINR-Romania no. 32/2020, Development of laboratory infrastructure for applications of nuclear and related techniques for the assessment of soil and sediment quality (metals, radionuclides, microplastics) in Danube and Black Sea region, Theme no. 03-4-1128-2017/2022, Director Romania: Ene Antoaneta. Plenipotentiary Representative of Romanian Government at Joint Institute for Nuclear Research (JINR), Dubna, Russia.

11. GRANT DE CERCETARE INTERVENT nr. 9187/2023, Cercetări privind aplicațiile interdisciplinare ale tehnicilor avansate de analiză și control în studii de mediu, sănătate și știința materialelor (UDJ) Galați, România. Ene Antoaneta (Director de Proiect, UDJ Galati).