

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Radioaktív hulladékok végleges elhelyezéséhez
kapcsolódó hulladékcsomagok, mérnöki gátak és a
geológiai környezet szerkezetének vizsgálata**

Papp Vanda

Témavezető: Dr. Kéri Mónika egyetemi adjunktus

Vállalati konzulens: Dr. Janovics Róbert



DEBRECENI EGYETEM
Kémiai Tudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2025.

Az értekezésben előforduló rövidítések jegyzéke

ASTM	Amerikai Anyagvizsgálati Társaság
BAF	Bodai Aleurolit Formáció
BVI	Kötött víztartalom
CFL	Kumulatív kioldott frakció
CPMG	Carr–Purcell–Meiboom–Gill impulzus szekvencia
CSH	Kalcium-szilikát-hidrát gél
EDTA	Etilén-diamin-tetraecetsav
FFC NMR	Fast Field Cycling NMR
FFI	Mobilis víztartalom
HF-NMR	Nagy terű mágneses magrezonancia spektroszkópia
ICP- MS	Induktív csatolású plazma tömegspektrometria
ILW	Közepes aktivitású hulladék
IR	Inversion recovery szekvencia
LF-NMR	Kis terű mágneses magrezonancia spektroszkópia
LLW	Kis aktivitású hulladék
NRHT	Nemzeti Radioaktív hulladék-tároló
MIP	Higany porozimetria
RHK	Radioaktív Hulladékokat Kezelő Kft.
SEM	Pásztázó elektronmikroszkóp

I. Bevezetés és célkitűzés

A többszörös gátrendszer elvének alkalmazása a radioaktív hulladéktárolókban kulcsfontosságú, mivel egyetlen védőgát nem tudja biztosítani a radionuklidok teljes körű elszigetelését a szükséges tárolási időn keresztül. Különböző mérnöki gátak és a megfelelően megválasztott természetes környezet együttes kombinációjával egy több szinten működő, biztonságos védelmi rendszer hozható létre. A radionuklidok tárolóból történő esetleges migrációjának szempontjából nélkülözhetetlen a többszörös gátrendszer minden egyes szintjének részletes és átfogó jellemzése. A mérnöki gátrendszer tipikus összetevői közé tartoznak a szilárdított hulladékformák, a konténerek, hordók, valamint különböző pufferek vagy töltő anyagok. A mérnöki gátrendszer egyik legkritikusabb eleme maga a szilárdított hulladékcsomag, mivel a szilárd mátrix (köőanyag) jelenti a radionuklidok migrációjának elsődleges akadályát. A cementálás a legelterjedtebb szilárdítási technikák közé tartozik; azonban számos esetben szükség van a cementmátrix tulajdonságainak javítására, például adalékok alkalmazásával. Ezen anyagok alkalmazhatóságának megítéléséhez elengedhetetlen a szilárd mátrix, valamint a hulladékkal való kölcsönhatásának részletes és átfogó vizsgálata.

Disszertációmban egy többszörös gátrendszer különböző szintjeinek szerkezetét és vizes közegű viselkedését vizsgáltuk anyagtudományi szempontból, a hosszú távú stabilitásuk előrejelzése érdekében. Kiemelt figyelmet fordítottunk a cementált hulladékcsomagok egyes komponenseinek szerkezetmódosító hatására. Az vizsgált minták sokfélesége és összetettsége multidiszciplináris megközelítést, valamint különböző módszerek együttes alkalmazását tette szükségessé. Többek között számos kistérerősségű NMR technikát használtunk azzal a céllal, hogy bemutassuk milyen új információkkal szolgálhatnak a radioaktív hulladékkezelés jellemzése során.

PhD kutatómunkám három fő témakörre osztható:

- I) a radioaktív hulladékok végleges elhelyezéséhez kapcsolódó kötőanyagok jellemzése
- II) a valós hulladéktárolási körülmények hatásának vizsgálata
- III) a hulladéktároló többszörös gátrendszerének vizsgálata.

Az I) témakör célja a hulladék kondicionálására alkalmas kötőanyag, a Portland cement mikro- és mezoszerkezetének jellemzése, valamint az NMR relaxometria alkalmazhatóságának és érzékenységének bemutatása volt más technikákkal való összehasonlítás révén. Emellett a metakaolin és a kőszénpernye, mint puccolán adalékanyagok, cement szerkezetére és minőségére gyakorolt hatását is vizsgáltuk azzal a motivációval, hogy megtaláljuk az alkalmazás szempontjából legígéretesebb adalékot és adagolási arányt.

A II) témakör célja a valós hulladékkezelési/tárolási körülmények tanulmányozása volt. Ez egyrészt a folyékony radioaktív hulladékok (bepárlási maradék) szilárdítására valóban alkalmazott cementálási receptúra alapján készített modell hulladékcsomagok vizsgálatát jelentette a következő szempontok szerint: pórusszerkezet, permeabilitás, porozitás és kioldhatósági tulajdonságok. Másrészt célunk volt a modell hulladékcsomagok hosszú távú viselkedését valós elhelyezési körülmények között (NRHT-ban) is vizsgálni.

A III) témakör kapcsán a radioaktív hulladék-tárolók hosszú távú biztonságáért felelős többszörös gátrendszer két szintjének vizes közegű viselkedésének vizsgálatát tűztük ki célul: a) a Na- és Ca-bentonit, mint mesterséges gátak duzzadási tulajdonságainak leírása; és b) a Boda Aleurolit Formáció, Magyarországon a nagy aktivitású hulladékok elhelyezésére alkalmas befogadó kőzet, $T_{2-cutoff}$ értékének meghatározása, mely a kőzet effektív porozitást jellemzi.

Továbbá célunk volt az, hogy átfogóan leírjuk a víz diffúzióját a tároló egyes szintjein (hulladékcsomag, bentonit, geológiai környezet) belül, a talajvíz mobilitásának előrejelzése céljából.

II. Módszerek

- **Mintakészítés:** A tiszta Portland cement mintákhoz a cementet (CEM I 42,5 N, Duna-Dráva Cement Kft.) ioncserélt vízzel kevertünk össze 0,4-0,6 víz-cement (v/c) tényező mellett. A homogenizálást követően a cement pasztát hengeres PVC formákba öntöttük ($h \sim 2$ cm, $d = 0,6$ cm) és 28 napon át $298 \pm 0,1$ K-en, 100% páratartalom mellett érleltük. A puccolán adalékok hatásának vizsgálatára két mintasorozatot készítettünk, ahol a cementet 0, 10, 20 and 30 m/m% arányban helyettesítettük metakaolinnal (KM60, Keramost Plc), valamint köszénpernyével (Microsit®10, NEWCHEM GmbH). Ezen minták esetén a víz-cement (v/c) tényező 0,5 volt és az érlelési folyamatuk a cementéhez hasonlóan történt. A modell cementált hulladékcsomagokban lévő komplexképzők hatásának vizsgálatához a Paksi Atomerőmű kis és közepes aktivitású hulladékok cementálására vonatkozó receptúrája alapján mintákat készítettünk az RHK Kft. engedélyével. Ennek megfelelően 80 m/m% Portland cementet és 20 m/m% metakaolint kevertünk össze egy modelloldattal $v/c = 0,5$ arányban, amely a következőket tartalmazta: H_3BO_3 , NaOH, KOH és HNO_3 . A radioaktív izotópokat inaktív formájukkal helyettesítettük (^{135}Cs , ^{59}Ni , ^{129}I , ^{36}Cl) vagy kémiaiilag hasonló vegyületekkel szimuláltuk: a technéciumot (^{99}Tc) rénniummal, míg az ameríciumot (^{241}Am) neodímiummal modelleztük. A komplexképzőket különböző koncentrációban adagoltuk az oldathoz (0-20 g/l), melyek tömegaránya minden esetben a következő volt: 1:1:1- citromsav, oxálsav, Na_2 -EDTA. A hulladéktárolási körülmények hosszú távú hatásának vizsgálatára szolgáló mintákat ugyanígy készítettük el. A Ca- és Na-bentonitot előkezelés nélkül, a kapott formában használtuk fel. A Bodai Aleurolit Formáció (BAF) két furatmintájából vízhűtéses koronafúróval hengereket ($d \sim 7$ mm) fűrtünk ki. A BAF pórúsvízének megfelelő összetételű modelloldatot készítettünk.

I. A radioaktív hulladékok végleges elhelyezéséhez kapcsolódó kötőanyagok jellemzése

- **A Portland cement szerkezeti jellemzése:** A cement minták pórusos szerkezetét kisterű 1D NMR relaxometriás mérésekkel jellemeztük, melyek információt nyújtanak a vízzel telített pórusok méretéről és mennyiségéről a pórusokba zárt víz megváltozott T_2 relaxációja révén. A különböző mintákat légszáraz, szárított és vízzel telített állapotban egy 10 mm széles üveg NMR csőbe helyezve egy 20 MHz NMR készülékkel (Minispec mq20, Bruker) 298 K-en jellemeztük CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) impulzus szekvencia alkalmazása mellett. A megszilárdult Portland cement mintákban található pórusok méretét és alakját NMR krioporozimetriásan is jellemeztük, melyhez a mintát ciklohexánnal telítettük és az olvadt folyadék proton jel intenzitásának változását követtük 276 – 280 K hőmérséklet-tartományban egy Bruker Avance II 360 MHz NMR készülékkel. Együttműködések keretén belül nitrogén porozimetriás (Prof. Dr. László Krisztina, BME) és higany porozimetriás (Dr. Cedric Gommès és Dr. Léonard Alexandre, University of Liege) méréseket is végeztünk a cement mintákon. A nitrogén adszorpciós izotermákat egy NOVA 2000 (Quantachrome) készülékkel vettük fel 77 K-en. A MIP mérések pedig egy Quantachrome Poremaster 60 készüléken lettek kivitelezve 0.009 MPa – 400 MPa nyomás tartományban.
- **Puccolánok hatásának vizsgálata:** A Portland cement és a puccolán tartalmú kompozitok érési folyamatát in situ kisterű NMR relaxometriás (CPMG, 298 K, Minispec mq20) és FFC- NMR mérésekkel (IR, 298 K, SMARtracer, Stelar SRL) követtük. A megszilárdult cement kompozitok pórusszerkezetét szárazon SEM és nitrogén porozimetriás mérésekkel, míg vízzel telített állapotban különböző folyadék fázisú NMR módszerekkel jellemeztük. a nitrogén porozimetriás mérések a fentebb leírtak szerint történtek, míg a SEM felvételeket (Thermo Fisher Scientific-Scios 2) egy kollaboráció keretén belül Dr. Csík Attila (HUN-REN Atomki) készítette. Ezentúl 2D T_1 - T_2 korrelációs méréseket és H_2O - D_2O cserediffúziós méréseket

is végeztünk a 20 MHz NMR készülék segítségével (Minispec mq20, 298 K), melyek a pórusos szerkezet permeabilitásáról szolgáltatnak információt.

II. A valós hulladéktárolási körülmények hatásának vizsgálata

- **Komplexxépző ágensek hatásának vizsgálata:** A modellezett cementált hulladékcsomagok komplexképző tartalmának hatását vizsgáltuk a hulladékcsomag kioldhatósági tulajdonságaira, valamint a szilárd mátrix pórusos szerkezetére. A Cs, Ni és Re hulladékcsomagból való kioldhatóságát szabvány szerinti gyorsított kioldódás vizsgálatokkal (ASTM C 1308-08) jellemeztük 298 K-en, majd a kioldott fázisok modellion tartalmát ICP MS (Agilent 7500 ICP-MS, Isotopech Kft) mérésekkel határoztuk meg. A kioldott fázisok szerves szén tartalmát 1D és 2D nagyterű NMR mérésekkel (^1H , ^{13}C , DOSY, COSY, HSQC) azonosítottuk. A modell hulladékcsomagok szerkezetét és permeabilitását a fent említett technikákkal karakterizáltuk (SEM, NMR relaxometria, 2D T_1 - T_2 korreláció, H_2O - D_2O cserediffúzió).

- **A hulladéktárolási körülmények hosszú távú hatása:** Az 5 g/l és 20 g/l komplexképző tartalmú modell hulladékcsomagokat a **Nemzeti Radioaktív hulladék-tárolóban**, három különböző ponton (száraz, álló vizes, átfolyó vizes terület) helyeztük el, majd 10 hónapon keresztül követtük a minták szerkezeti degradációját NMR relaxometrián.

III. A hulladéktároló többszörös gátrendszerének vizsgálata

- **Na- és Ca-bentonit vizes közegű viselkedése- mérnöki gát:** A Na- és Ca- bentonit réteges szerkezetének leírásához és azt kitöltő víztípusok azonosításához különböző víztartalmú mintákat készítettünk, melyeket kisterű NMR relaxometriás módon vizsgáltunk. A két bentonit minta vizes közegben történő duzzadási folyamatát in situ NMR relaxometrián követtük repetitív CPMG mérésekkel 298 K-en. A vízzel telített mintában a víz diffúzióját PGSE NMR módszerrel 298 K-en egy Bruker Avance II 500 NMR spektrométer segítségével követtük

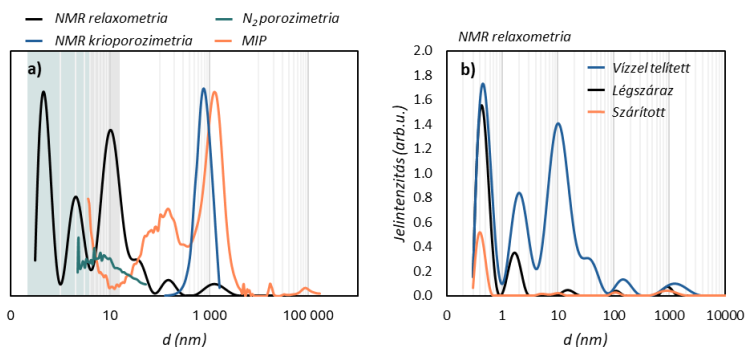
- **A Bodai Aleurolit Formáció vizsgálata- geológiai környezet:** A két BAF furatmintát a pórusvizet imitáló modell oldattal telített, valamint

kiszáritott állapotban jellemeztük NMR relaxometriásan, hogy meghatározhatjuk az úgynevezett $T_{2cutt-off}$ értéket, mely a közet kötött víztartalmát jellemzi. A furatminták porozitását vízkalibráció segítségével határoztuk meg, míg a víz közeten belüli diffúzióját H_2O-D_2O cserediffúziós technikával követtük egy minta esetén.

III. Új tudományos eredmények

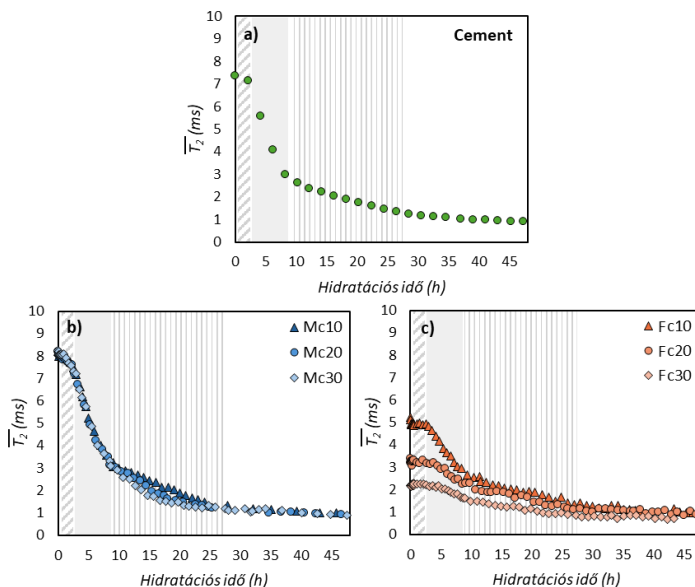
I. NMR-módszerek és hagyományos szerkezetvizsgáló technikák újszerű kombinációjával leírtuk a Portland cement pórusszerkezetét és részletesen jellemeztük, hogy mi módon befolyásolja két különböző puccolán adalék (metakaolin és kőszénpernye) a cementkompozitok pórusszerkezetét és vízzel való kölcsönhatását.

I.1. Különböző szerkezetvizsgáló módszerek (lásd 1a. ábra) és a Powers-féle empirikus modell összehasonlításán keresztül bemutattuk, hogy az NMR relaxometria jól alkalmazható technika a fő cement hidrát fázis (a CSH gél) mikro- és mezopórusos szerkezetének átfogó jellemzésére, a különböző pórusok T_2 relaxációs idők szerinti elkülönítésére és mennyiségi meghatározására, valamint kellően érzékeny módszer a cement száradás okozta változásainak vizsgálatára (lásd 1b. ábra).



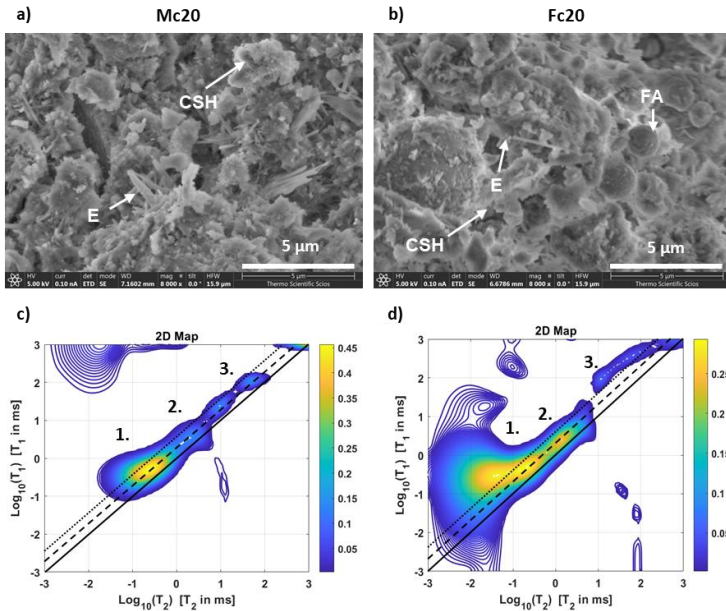
1.ábra: a) A Portland cement pórusméret eloszlásának összehasonlítása különböző módszerekkel. A különböző színekkel jelölt intervallumok a cementben található különböző pórustípusokat jelzik: intra CSH réteg pórusok (zöld), inter CSH gél pórusok (szürke) és kapillaris pórusok (nincs szín). **b)** A Portland cement pórusméret eloszlása különböző víztelítettség mellett.

I.2. A puccolán tartalmú cement kompozitok korai hidratációja során a víz T_2 relaxációs idejének változása rámutatott arra, hogy a metakaolin és a kőszénpernye, mint puccolán adalékanyagok hasonlóan növelték a CSH gél és az alumínium tartalmú hidrát fázisok mennyiségét, azonban ezt a cement hidratációs folyamatának más- más szakaszaiban tették meg (**2. ábra**). Míg a metakaolin főként a cement hidratációjának deklarációs szakaszában (10-24 h, lásd **2b. ábra**) gyorsította a fő hidratációs termék kiválását, addig a kőszénpernye a folyamat minden szakaszát lassította (**2c. ábra**). Ezek az eltérések a tiszta cementtől az adalékanyag koncentrációjának növelésével egyre láthatóbbá váltak.



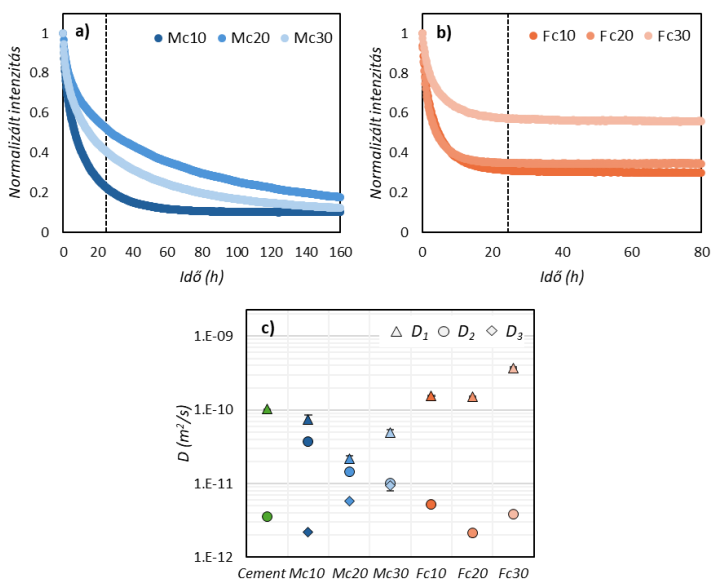
2. ábra: A súlyozott T_2 relaxációs idő ($\bar{T}_2$) változása a korai hidratáció során **a)** a tiszta Portland cement, **b)** 10 - 30% metakaolint és **c)** 10 - 30% kőszénpernyét tartalmazó cement kompozitok esetén. A cement hidratáció szakaszai a tiszta Portland cementnek megfelelően vannak jelölve.

1.3. A kompozitok átfogó szerkezeti jellemzése rávilágított arra, hogy a metakaolin tartalmú minták összefüggőbb szilárd szerkezettel rendelkeznek, melyben a makroszkopikus pórusok jelenléte kevésbé hangsúlyos és a porózus szerkezetet főként a mikro- és mezopórusok jelenléte dominálja (3a. és 3c. ábra). A kőszénpernyét tartalmazó kompozitokban az el nem reagált gömb alakú pernyerészecskék fokozták a szerkezet heterogenitását és növelték a szilárd anyag makro- és mikropórusos jellegét (3b. és 3d. ábra).



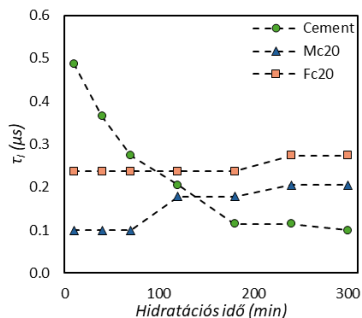
3. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek **a)** a 20% metakaolin (Mc20) és **b)** kőszénpernye (Fc20) tartalmú cement kompozitokról, melyen jól láthatók a karakterisztikus cement hidrát fázisok és az el nem reagált pernye szemcsék (CSH- kalcium-szilikát-hidrát gél, E- ettringit, FA- kőszénpernye). A kapott 2D T_1 - T_2 korrelációs térképek **c)** az Mc20 és **d)** a Fc20 cement kompozitok esetén, a cementre jellemző pórus típusok jelölésével (1- intra CSH réteg pórus, 2- inter CSH gél pórus, 3- kapillaris pórus). A szaggatott ($T_1 = 2T_2$) és a pontozott ($T_1 = 4T_2$) vonalak az eltolódott fődiagonális jelölik.

I.4. Bebizonyítottuk, hogy a H_2O - D_2O cserediffúziós technika egy kellően érzékeny módszer a víz diffúziójának követésére módosított cementkompozitokban. A puccolának jelenléte szignifikánsan befolyásolta a víz szilárd anyagon belüli diffúzióját: a metakaolin kompozitban a diffúziós folyamat korlátozottabb volt (**4a. ábra**), míg a kőszénpernye tartalmú minták esetében jelentős mennyiségű víz maradt a mikropórusokban (**4b. ábra**). A radioaktív hulladékok hosszú távú biztonságos elhelyezése szempontjából a cement 20%-os metakaolinnal való helyettesítése eredményezte a legígéretesebb kötőanyagot (**4c. ábra**).



4. ábra: A normalizált proton jelintenzitás időbeli változása **a)** 10-30% metakaolin és **b)** 10-30% kőszénpernye tartalmú cement kompozitokban. **c)** A víz öndiffúziós együtthatója (D_{1-3}) a 10-30% metakaolin (kék) és a 10-30% kőszénpernye (narancs) tartalmú kompozitokban, az illetékt D értékek hibájának feltüntetésével.

I.5. Elsőként alkalmaztuk a *3-Tau* modellt FFC NMR mérések kiértékelésére, azzal a céllal, hogy megvizsgáljuk az adalékanyagok hatását a cement hidratációjára. A *3-Tau* modell rávilágított az erősebb víz-szilárd anyag kölcsönhatásokra (lásd a τ_l változását az **5. ábrán**) a kőszénpernye kompozitban, amit a 2D T_1 - T_2 korrelációs NMR mérések is alátámasztottak.

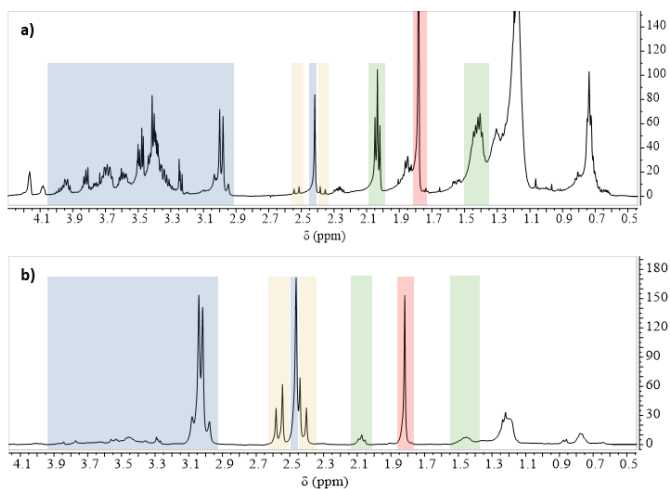


5. ábra: A víz felületi diffúziós ideje (τ_l) a Portland cement (zöld, kör), az Mc20 (kék, háromszög) és az Fc20 (narancs, négyzet) minták korai hidratációja során.

II. A modell cementált hulladéksomagok komplexképző tartalma befolyásolta a kioldódott fémkomplexek mennyiségét és minőségét, elősegítette új hidratációs termékek képződését, megváltoztatva a cement porózus szerkezetét, és befolyásolta a hulladéksomag valós elhelyezési körülményekkel szembeni ellenállóképességét. Ezeket a hatásokat részletesen leírtuk gyorsított kioldódási vizsgálatok, kis- és nagyterű NMR módszerek együttes alkalmazásával, különös figyelmet fordítva a valós elhelyezési körülményekre.

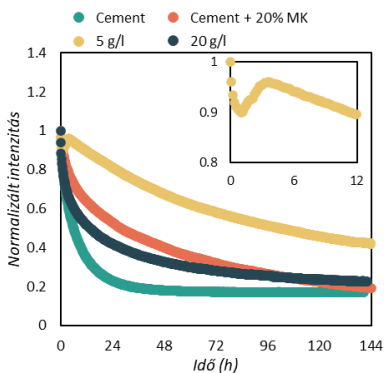
II.1. A modellezett cementált hulladéksomagok komplexképző tartalma ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$, citromsav, oxálsav) a következő tendencia szerint befolyásolta a cézium, nikkel és rénum kioldódását a cementmátrixból: 0 és 20 g/l < 10 g/l < 5 és 15 g/l, ami azt jelenti, hogy bizonyos koncentrációknál a kioldódási folyamat kedvezményezett volt. Az ionok effektív diffúziós együtthatója kvázi csökkent a komplexképzők koncentrációjának növelésével.

II.2. A kioldott fázisok komplexképző tartalmának tekintetében azt találtuk, hogy 5 g/l koncentráció esetén a komplexképzők különféle fémkomplexek formájában oldódtak ki, valamint kettős kötéseket és gyűrűket tartalmazó vegyületekké alakultak át, fokozva a modellionok mobilizációját (**6a. ábra**). Ezzel szemben, 20 g/l koncentrációnál a kalcium-komplexek nagymértékű kioldódását figyeltük meg más fémkomplexek mellett (**6b. ábra**).



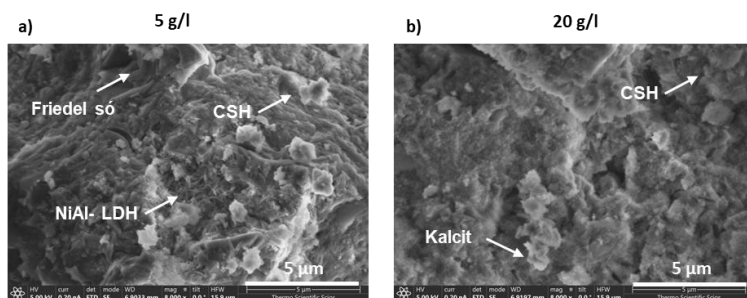
6. ábra: A kioldott szerves vegyületek ¹H-NMR spektrumának alifás része **a)** a 5 g/l és **b)** a 20 g/l komplexképző tartalmú modell cementált hulladéksomagok esetén (500 MHz, 298 K, $n_s=64$). A különböző színek az azonosított vegyületeket jelzik: fém-EDTA komplexek (kék), fém-citrát komplexek (sárga), acetát (piros).

II.3. Az 5 g/l komplexképző tartalmú minta esetén egy nagyságrenddel lassabb, anomáliát mutató víz diffúziós folyamatot találtunk a 20 g/l komplexképző tartalmú mintához képest, melyet a cementmátrix alacsonyabb permeabilitásával magyaráztunk (**7. ábra**). Bemutattuk, hogy a H₂O-D₂O cserediffúziós technika alkalmas lehet a víz diffúziójának követésére olyan komplex rendszerekben, ahol a vízzel egyidejűleg más proton tartalmú komponensek (pl. komplexképzők/fémkomplexek) kioldódása és diffúziója is detektálható.



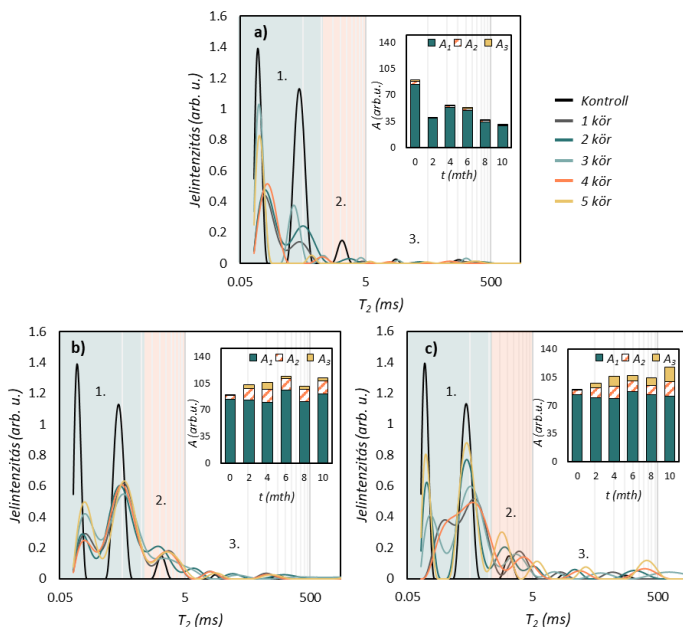
7. ábra: A normalizált proton jelintenzitás időbeli változása az 5 g/l (sárga) és 20 g/l (kék) komplexképző tartalmú modell cementált hulladéksomagokban. Összehasonlításképpen a tiszta cement (zöld) és a 20% metakaolint tartalmazó kompozit (narancssárga) görbéit is bemutatjuk. A beillesztett ábra az 5 g/l komplexképző tartalmú mintára kapott görbe kezdeti szakaszának nagyítása.

II.4. A komplexképzők és modell ionok hatására számos új cement hidrát termék képződött (pl.: NiAl-LDH, kalcit, **8. ábra**), melyek növelték a mikro- és mezopórusok hozzájárulását a cement póru szerkezetéhez és kismértékben csökkentették a nagyobb pórusok térfogatát.



8. ábra: Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a) az 5 g/l és b) a 20 g/l komplexképző tartalmú modell hulladéksomagokról az egyes hidratációs fázisok azonosításával (CSH- kalcium-szilikát-hidrát gél, NiAl-LDH- nikkal-alumínium réteges kettős hidroxidok, kalcit és Friedel só).

II.5. Az NRHT három különböző pontján (száraz, átfolyó víz, álló víz; lásd a **9. ábrát**) elhelyezett modellezett cementált hulladéksomagok szerkezeti változásának időbeli követésével kimutattuk, hogy az átfolyó víz szignifikáns szerkezetformáló hatással bír, míg száraz állapotú minták esetén a CSH gél száradása volt kimutatható. A vizes környezet valamivel nagyobb hatással volt a 20 g/l-es mintákra az 5 g/l-hez képest, mivel azok áteresztőbb porózus szerkezettel rendelkeztek, így kevésbé korlátozták a víz diffúzióját. Bemutattuk, hogy az NMR relaxometria ipari felhasználás szempontjából is kedvező módszer lehet, mivel reprodukálhatóan alkalmazható nedves és száraz minták szerkezetének vizsgálatára, valamint a szerkezet kialakulásának/változásának in situ monitorozására.

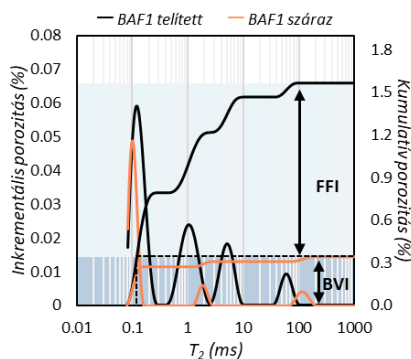


9. ábra: A valós körülmények hatása a 20 g/l komplexképző-tartalmú modell cementált hulladéksomagok T_2 relaxációs idő eloszlására. A három különböző elhelyezési pont a következő volt: **a)** száraz, **b)** álló vizes és **c)** átfolyó vizes. A beillesztett grafikonok a víztípusokhoz rendelt amplitúdók időbeli változását mutatják.

III. NMR relaxometriával sikeresen leírtuk a víz szilárd anyagon belüli mobilitását, a rendszerek duzzadásának kinetikáját és kötött víztartalmát a többszörös gátrendszer két szintje esetén: egy lehetséges mérnöki gátban (Na-, Ca-bentonit) és a nagy aktivitású hulladékok elhelyezésére alkalmas geológiai környezetben (BAF).

III. 1. A bentonit minták növekvő víztartalom hatására bekövetkező szerkezetváltozása rámutatott a Na-bentonit kedvező duzzadóképességére. A Na-bentonit duzzadását in situ követtük és a mért T_2 relaxációs idők időfüggésének modellezése az agyagásvány másodrendű kinetika szerinti duzzadására utalt. A duzzasztott Na-bentonit mintában két gátolt vízdifúziós folyamatot tudtunk elkülöníteni nagyterű NMR mérések során.

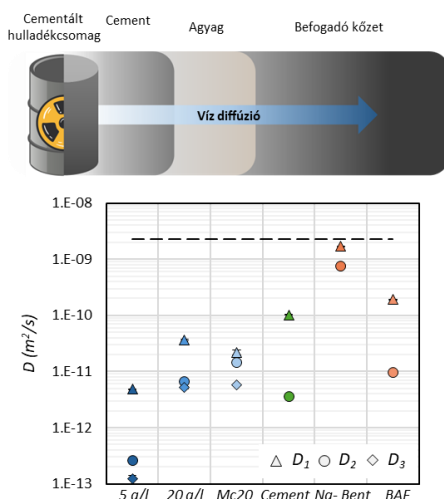
III.3.2. Megállapítottuk a Bodai Aleurolit Formáció két különböző mélységből származó furatmintájának porozitását és a víz kötöttségét jellemző $T_{2-cut-off}$ értékét NMR relaxometrián. (10. ábra). Ezen paraméterek alapján meghatároztuk a kőzet permeabilitását, amely egy fontos geofizikai paraméter. A tároló kőzetben H_2O - D_2O cseredifúziós technikával két különböző víz difúziós folyamatot találtunk.



10. ábra: A BAF1 T_2 relaxációs idő eloszlása és a származtatott kumulatív pórustérfogat eloszlása vízzel telített (fekete görbék) és száraz (narancssárga görbék) állapotban. A függőleges szaggatott vonal a $T_{2cut-off}$ értéket mutatja, amely elválasztja a kőzetben lévő mobilis (FFI) pórustöltőt, és a nem mobilis (BVI) kötött víztípusokat.

IV. Megállapítottuk, hogy a többszörös gátrendszer minden egyes szintje képes önmagában is gátolni a víz diffúzióját, és ezáltal a radionuklidok migrációját. Meghatároztuk a víz látszólagos diffúziós együtthatóit (D) a radioaktív hulladéktároló különböző szintjein.

IV.1. A meghatározott D értékeket a **11. ábra** foglalja össze, ahol egy kvázi fokozott, de minden esetben korlátozott vízdifúzió figyelhető meg a cementált hulladékformától a befogadó kőzet felé haladva.



11. ábra: A víz öndiffúziós együtthatójának változása a modell cementált hulladéksomagoktól kiindulva, a mesterséges gátakon (cement, bentonit) keresztül a geológiai környezet (befogadó kőzet) felé. A szaggatott vonal a szabad, tömbfázisú víz öndiffúziós együtthatóját mutatja.

IV. Az eredmények hasznosíthatóságának lehetőségei

Összegezve a doktori kutatásom során anyagtudományi oldalról jellemeztem a radioaktív hulladéktárolók többszörös gátrendszerének különböző szintjeit és azok vízzel való kölcsönhatását, kiemelt figyelmet fordítva a hulladékcsomagok vizsgálatára. A multidiszciplináris megközelítés és a különféle vizsgálati módszerek együttes alkalmazása kulcsfontosságú információkat szolgáltatott (pl.: porozitás, permeabilitás, kioldhatóság, vízdifúzió), melyek nemcsak a vizsgált porózus anyag alapvető megismeréséhez, hanem a radioaktív hulladéktárolók biztonsági elemzéséhez és a hulladékcsomagok mátrixanyagainak fejlesztéséhez is hasznosak lehetnek.

A radioaktív hulladékok kondicionálásához használt új kötőanyagok esetében a szilárd mátrixnak számos kritériumnak kell megfelelnie, beleértve a kötőanyag szerkezetének, kötési folyamatának, vízzel való kölcsönhatásainak és szorpciós tulajdonságainak ismeretét. Eddigi eredményeink alapján a fent említett tulajdonságok komplex módon vizsgálhatók különféle NMR-technikák segítségével. Az adalékanyagok (pl. puccolánok) hatásának vizsgálata ezzel az új módszeregyüttessel hozzájárulhat olyan mátrixanyagok fejlesztéséhez, amelyek szerkezete kevésbé permeábilis és a radionuklidok nagyobb mértékű megkötésére képes. A meghatározott paraméterek (pl.: porozitás, víztartalom) bemeneti adatként szolgálhatnak a mátrixanyag tulajdonságainak modellezéséhez is. A cement esetében például, folyamatban van a cement száradás által kiváltott szerkezeti változásainak sztochasztikus modellezése egy együttműködés keretein belül, ami nagy jelentőséggel bírhat a hulladékcsomagok valós ártalmatlanítási körülmények közötti viselkedésének megértéséhez.

A meghatározott porozitás és víz öndifúziós együttható értékek (pl. BAF kőzetben, bentonitban) felhasználhatók radioaktív hulladéktárolók biztonsági elemzéséhez is, ahol a víz mobilitása a gátrendszeren belül alapvetően befolyásolja a radionuklidok migrációját.

A nagyterű NMR és elemanalitikai módszerek kombinációjával a hulladékformákból kioldott modellionok koncentrációján túl információt nyerhetünk a kioldott komplexekről, és a komplexképző ágensek lehetséges degradációs folyamatairól is.

Összességében elmondható, hogy a kisterű NMR módszerek nagy potenciállal rendelkeznek az ipari alkalmazások szempontjából is, mivel reprodukálhatóan alkalmazhatók nedves és száraz minták szerkezetének vizsgálatára, valamint a szerkezet kialakulásának/változásának in situ monitorozására.

Publikációk

Az értekezés alapját képző közlemények

1. **V. Papp**, I. Ardelean, A. Bulátkó, K. László, A. Csík, R. Janovics, M. Kéri: *Effect of metakaolin and fly ash on the early hydration and pore structure of Portland cement*, Cement and Concrete Research **2025**, Volume 196, 107928.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2025.107928>
2. **V. Papp**, B. Vadkerti, I. Bányai, S. Kéki, M. Kéri: *Structure and Swelling Properties of Biodegradable Cross-Linked Polyurethanes by Means of Nuclear Magnetic Resonance*, The Journal of Physical Chemistry B **2025**, 129 (22), 5607-5620.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01046>
3. **V. Papp**, R. Janovics, M. Kéri: *NMR characterization of the permeability and structure of Boda Claystone Formation (BCF)*, Scientia et Securitas **2024**, 4(4), 285-293.
<https://doi.org/10.1556/112.2023.00187>
4. **Papp V.**, Papp I., Janovics R., Nemes Z., Kéri M.: *Radioaktív hulladékok komplexképző tartalmának hatása a kötőanyag szerkezetére és kioldhatóságára*, Sugárvédelem **2024**, XVII. évf. 1. szám 1-14.
5. **V. Papp**, R. Janovics, T. P. Kertész, Z. Nemes, T. Fodor, I. Bányai, M. Kéri: *State and role of water confined in cement and composites modified with metakaolin and additives*, Journal of Molecular Liquids **2023**, 388, 122716. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122716>
6. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Kéri M.: *Cementkő mátrixok rehidratációjának NMR spektroszkópiás vizsgálata*, XXIV. Tavaszi Szél Konferencia kiadvány **2021**, 536-550. ISBN 978-615-81991-1-7

További közlemények

7. A. Forgács, **V. Papp**, G. Paul, L. Marchese, A. Len, Z. Dudás, I. Fábíán, P. Gurikov, J. Kalmár: *Mechanism of Hydration and Hydration Induced Structural Changes of Calcium Alginate Aerogel*, ACS

- Applied Materials & Interfaces **2021**,13, 2, 2997–3010.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c17012>
8. M. Kéri, A. Forgács, **V. Papp**, I. Bányai, P. Veres, A. Len, Z. Dudás, J. Kalmár: *Gelatin content governs hydration induced structural changes in silica-gelatin hybrid aerogels – Implications in drug delivery*, Acta Biomaterialia **2020**, Vol. 105, 131-145.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2020.01.016>
 9. I. Lázár, A. Forgács, A. Horváth, G. Király, G. Nagy, A. Len, Z. Dudás, **V. Papp**, Z. Balogh, K. Moldován, L. Juhász, Cs. Cserhádi, Zs. Szántó, I. Fábián, J. Kalmár: *Mechanism of Hydration of Biocompatible Silica-Casein Aerogels Probed by NMR and SANS Reveal Backbone Rigidity*, Applied Surface Science **2020**, 531. 147232.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147232>
 10. **Papp V.**, Kéri M., Forgács A., Len A., Dudás Z., P. Gurikov, Kalmár J.: *Kalandozás a nanovilágban, pórusos anyagok vizsgálata különleges módszerekkel*, A Debreceni Egyetem Szakkollégiumainak I. Tudományos Konferenciájának Tanulmánykötete **2020**, 93-105. ISBN 978-963-490-223-2
 11. **Papp V.**, Kéri M., Forgács M., Len A., Dudás Z., Kalmár J.: *Szilika-zselatin aerogélek szerkezete és nedvesedési tulajdonságai*, I. FKF Szimpózium Konferencia Kiadvány **2019**, 178-183. ISBN 978-615-6018-00-7

Az értekezés anyagához kapcsolódó előadások és posztterek

1. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Kéri M.
Cementkő mátrixok rehidratációjának NMR spektroszkópiás vizsgálata (lecture presentation)
XXIV. Tavaszi Szél Konferencia, Kémiai és környezettudományi szekció, Gyógyszerészeti, analitikai, ipari és szintetikus kémiai alszekció
2021.05.29-30. Online
2. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Kéri M.
Víz a hulladéktárolóban? Avagy a rehidratáció hatása a cementkő mátrixok szerkezetére (poster presentation)
II. FKF Szimpózium
2021.06.16-18. Online

3. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Kéri M.
Radioaktív hulladékok végleges elhelyezéséhez kapcsolódó cementkő mátrixok szerkezetének vizsgálata (lecture presentation)
XLVI. Sugárvédelmi Továbbképző Tanfolyam
2021.09.14-16. Zalakaros, Magyarország
4. **Papp V.**, Vadkerti B., Kéri M.
Biodegradálós keresztkötött polimerek viselkedése vizes közegben (lecture presentation)
XLIV. Kémiai Előadói Napok
2021.10.26-27. Online
5. **V. Papp**, V. Nagy, B. Vadkerti, M. Kéri
Study of swelling biodegradable crosslinked polymers by NMR (poster presentation)
10th Jubilee Interdisciplinary Doctoral Conference (2021IDK)
2021.11.12-13., Pécs, Magyarország
6. **V. Papp**, R. Janovics, Z. Nemes, M. Kéri
Investigation of the structure of binders related to the final disposal of radioactive waste (lecture presentation)
2021 évi ELFTSV Online Sugárvédelmi Mikulás
2021.12.06. Online
7. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Kéri M.
Radioaktív hulladékok végleges elhelyezéséhez kapcsolódó cementkövek szerkezetének vizsgálata (lecture presentation)
HISZ Tavaszi Tudományos Hallgatói Konferencia
2022.05.06. Debrecen, Magyarország
8. **V. Papp**, R. Janovics, Z. Nemes, I. Bányai, M. Kéri
Investigation of the structure of binders related to the final disposal of radioactive waste (lecture presentation)
ATOMKI Seminar
2022.05.24. Debrecen, Magyarország
9. **V. Papp**, R. Janovics, Z. Nemes, I. Bányai, M. Kéri
Investigation of the structure of binders related to the final disposal of radioactive waste (lecture presentation)
6th European Congress on Radiation Protection
2022.05.30.-06.03. Budapest, Magyarország

10. **V. Papp**, R. Janovics, Z. Nemes, I. Bányai, M. Kéri
NMR characterization of cement binders related to the radioactive waste conditioning (poster presentation)
Chemistry Physics and Biology of Colloids and Interfaces
2022.06.06-10. Eger, Magyarország
11. **Papp V.**, Vadkerti B., Kéri M.,
Biodegradálható keresztkötött polimerek NMR spektroszkópiás vizsgálata (lecture presentation)
DE Intézményi ÜNKP Konferencia
2022.06.13. Debrecen, Magyarország
12. **V. Papp**, R. Janovics, Z. Nemes, I. Bányai, M. Kéri
Role of water in the curing process and structure formation of cement and metakaolin-based binders (lecture presentation)
International Symposium on recent advances in NMR applications to materials
2022.09.16-19. Hirschegg, Ausztria
13. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Bányai I., Kéri M.
Geopolimerek, mint potenciális kötőanyagok a radioaktív hulladék kondicionálásban (lecture presentation)
Meeting with PURAM
2022.09.28. Paks, Magyarország
14. **Papp V.**, Janovics R., Nemes Z., Bányai I., Kéri M.
A metakaolin szerepe a radioaktív hulladékok kondicionálása során (lecture presentation)
10. Környezetkémiai Szimpózium
2022.09.29-30. Siófok, Magyarország
15. **Papp V.**, Janovics R., Kéri M.
Geopolimerek szerepe a radioaktív hulladékok kondicionálásában (lecture presentation)
Hatvani István Szakkollégium, Őszi Tudományos Hallgatói Konferencia
2022.12.08. Debrecen, Magyarország
16. **V. Papp**, D. Nyul, L. Novák, I. Bányai, M. Kéri
What can liquid-phase NMR tell us about porous materials? (poster presentation)
Workshop on Aerogels Characterization and Modelling
2023.03.29-31. Debrecen, Magyarország

17. **Papp V.**, Kertész T. P., Nyul D., Janovics R., Bányai I., Kéri M.

Mit ad a kötőanyagok megismeréséhez a folyékony fázisú NMR?
(poster presentation)

MKE 4. Nemzeti Konferencia

2023.07.10-12. Eger, Magyarország

18. **V. Papp**, R. Janovics, I. Papp, T. P. Kertész, Z. Nemes, M. Kéri
What can leach out of the cements that bind radioactive waste? (lecture presentation)

Alpine NMR Workshop on recent advances in NMR methods

2023.09.14-17. Mátrafüred, Magyarország

19. **Papp V.**, Papp I., Janovics R., Nemes Z., Kéri M.

Radioaktív hulladékok komplexképző tartalmának hatása a kötőanyag szerkezetére és kioldhatóságára (lecture presentation)

HISZK 2024. évi Tavaszi Tudományos Hallgatói Konferencia

2024.05.10. Debrecen, Magyarország

20. **Papp V.**, Janovics R., Kéri M.

Kisterű NMR módszerek cement alapú kötőanyagok megismerésére
(lecture presentation)

NMR Munkabizottság 2024. évi Előadóülése

2024.05.23-24. Balatonszemes, Magyarország

21. **V. Papp**, R. Janovics, I. Papp, Z. Nemes, M. Kéri

Applicability of Liquid- phase NMR to characterize the structure and leachability of cement- based binders (lecture presentation)

International Atomic Energy Agency, Technical Meeting on Achievements and Challenges in Radioactive Waste Characterization

2024. 08. 26-30 Vienna, Ausztria

22. **V. Papp**, R. Janovics, I. Ardelean, K. László, A. Csík, M. Kéri
Effect of pozzolans on the early hydration and structure of Portland cement by means of NMR (lecture presentation)

Alpine NMR Workshop

2024.09.20-22. Cluj-Napoca, Románia



Nyilvántartási szám: DEENK/582/2025.PL
Tárgy: PhD Publikációs Lista

Jelölt: Papp Vanda

Doktori Iskola: Kémiai Tudományok Doktori Iskola

MTMT azonosító: 10076948

A PhD értekezés alapjául szolgáló közlemények

Magyar nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

1. **Papp, V.**, Papp, I., Janovics, R., Nemes, Z., Kéri, M.: Radioaktív hulladékok komplexképző tartalmának hatása a kötőanyag szerkezetére és kioldhatóságára.
Sugárvédelem. 17 (1), 1-14, 2024. ISSN: 2060-2391.

Idegen nyelvű tudományos közlemények hazai folyóiratban (1)

2. **Papp, V.**, Janovics, R., Kéri, M.: NMR characterization of the permeability and structure of Boda Claystone Formation (BCF).
ScientSec. 4 (4), 285-293, 2024. EISSN: 2732-2688.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1556/112.2023.00187>

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

3. **Papp, V.**, Ardelean, I., Bulátkó, A., László, K., Csik, A., Janovics, R., Kéri, M.: Effect of metakaolin and fly ash on the early hydration and pore structure of Portland cement.
Cem. Concr. Res. 196, 1-15, 2025. ISSN: 0008-8846.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2025.107928>
IF: 13.1 (2024)
4. **Papp, V.**, Vadkerti, B., Bányai, I., Kéki, S., Kéri, M.: Structure and Swelling Properties of Biodegradable Cross-Linked Polyurethanes by Means of Nuclear Magnetic Resonance.
J. Phys. Chem. B. 129 (22), 5607-5620, 2025. ISSN: 1520-6106.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5c01046>
IF: 2.9 (2024)
5. **Papp, V.**, Janovics, R., Kertész, T. P., Nemes, Z., Fodor, T., Bányai, I., Kéri, M.: State and role of water confined in cement and composites modified with metakaolin and additives.
J. Mol. Liq. 388, 1-10, 2023. ISSN: 0167-7322.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122716>
IF: 5.3





Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)

6. **Papp, V.**, Janovics, R., Nemes, Z., Kéri, M.: Cementkő mátrixok rehidratációjának NMR spektroszkópiás vizsgálata.
In: XXIV. Tavaszi Szél Konferencia 2021 : Tanulmánykötet I.. Szerk.: Molnár Dániel; Molnár Dóra, Doktoranduszok Országos Szövetsége, Budapest, 536-550, 2021. ISBN: 9786158199117

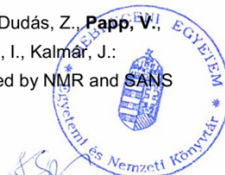
További közlemények

Magyar nyelvű könyvrészletek (1)

7. **Papp, V.**, Kéri, M., Forgács, A., Len, A., Dudás, Z., Gurikov, P., Kalmár, J.: Kalandozás a nanovilágban, porúsos anyagok vizsgálata különleges módszerekkel.
In: A Debreceni Egyetem Szakkollégiumainak I. Tudományos Konferenciája konferenciakötet. Szerk.: Dajnoki Krisztina, Felföldi János, Debreceni Egyetem Gazdaságtudományi Kar, Debrecen, 93-105, 2020. ISBN: 9789634902225

Idegen nyelvű tudományos közlemények külföldi folyóiratban (3)

8. Forgács, A., **Papp, V.**, Paul, G., Marchese, L., Len, A., Dudás, Z., Fábíán, I., Gurikov, P., Kalmár, J.: Mechanism of Hydration and Hydration Induced Structural Changes of Calcium Alginate Aerogel.
ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2), 2997-3010, 2021. ISSN: 1944-8244.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/acscami.0c17012>
IF: 10.383
9. Kéri, M., Forgács, A., **Papp, V.**, Bányai, I., Veres, P., Len, A., Dudás, Z., Fábíán, I., Kalmár, J.: Gelatin content governs hydration induced structural changes in silica-gelatin hybrid aerogels: implications in drug delivery.
Acta Biomater. 105, 131-145, 2020. ISSN: 1742-7061.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2020.01.016>
IF: 8.947
10. Lázár, I., Forgács, A., Horváth, A., Király, G., Szemán-Nagy, G., Len, A., Dudás, Z., **Papp, V.**, Balogh, Z., Moldován, K., Juhász, L., Cserhádi, C., Szántó, Z., Fábíán, I., Kalmár, J.: Mechanism of hydration of biocompatible silica-casein aerogels probed by NMR and SANS reveal backbone rigidity.
Appl. Surf. Sci. 531, 1-13, 2020. ISSN: 0169-4332.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147232>
IF: 6.707



Magyar nyelvű konferencia közlemények (1)



**DEBRECENI
EGYETEM**

**DEBRECENI EGYETEM
EGYETEMI ÉS NEMZETI KÖNYVTÁR**

H-4002 Debrecen, Egyetem tér 1, Pf.: 400

Tel.: 52/410-443, e-mail: publikaciok@lib.unideb.hu

11. **Papp, V.**, Kéri, M., Forgács, A., Len, A., Dudás, Z., Kalmár, J.: Szilika- zselatin aerogélek szerkezete és nedvesedési tulajdonságai.

In: I. FKF Szimpózium : Fiatal Kémikusok Fóruma : Konferencia Kiadvány - Debrecen, 2019.

április 3-5.. Szerk.: Ádám Anna Adél, Ziegenheim Szilveszter, Fiatal kémikusok Fóruma,

Debrecen, 178-183, 2019. ISBN: 9786156018007

A közlő folyóiratok összesített impakt faktora: 47,337

**A közlő folyóiratok összesített impakt faktora (az értekezés alapjául szolgáló közleményekre):
21,3**

A DEENK a Jelölt által a Tudóstérbe feltöltött adatok bibliográfiai és tudományometriai ellenőrzését a tudományos adatbázisok és a Journal Citation Reports Impact Factor lista alapján elvégezte.

Debrecen, 2025.11.10.

