

Minerali ed energia termo-nucleare: i processi di confinamento dei prodotti di fissione

G. DIEGO GATTA*

Abstract. *Cs, with its different isotopic signatures, is one of the most important fission product generated by nuclear reactions governed in nuclear power plants, and has also been released to the environment during weapons production and testing, or by nuclear accidents. An overview about a multi-methodological study is here provided showing how, starting from a zeolite-rich epiclastic rock subjected to cation exchange and thermal treatment, it is possible to obtain a polyphase aggregate rich in $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$. $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ is an open-framework material (with Cs_2O up to ~ 28 wt%) with CAS topology. Its thermal, compressional and chemical stability were investigated by a series of in-situ and ex-situ experiments, proving its high capacity of Cs retention even under extreme conditions. $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ is, therefore, a potential candidate for use in the immobilization of radioactive isotopes of Cs, or as solid hosts for ^{137}Cs γ -radiation source in sterilization applications.*

1. Energia nucleare: dalle materie prime ai «prodotti di fissione»

La crescente richiesta di energia, sia nei paesi ad elevato sviluppo tecnologico sia in quelli in via di sviluppo, accompagnata ad un progressivo e drastico aumento dei costi dei combustibili fossili tradizionali, sta portando ad un aumento di investimenti nel campo della produzione di energia nucleare, stimolando la ricerca di innovazioni tecnologiche dedicate. Anche in paesi occidentali nei quali l'uso del nucleare è stato in passato rifiutato, tra questi l'Italia, vi è una discussione crescente riguardo all'opportunità che l'energia nucleare possa concretamente rappresentare una soluzione per l'approvvigionamento energetico su larga scala nel prossimo futuro.

I processi di produzione di energia nucleare per uso civile, attualmente disponibili, sono basati sulla fissione dell'uranio. Il contenuto medio in uranio

* Professore ordinario, Scienze della Terra «Ardito Desio», Università degli Studi di Milano, Via Botticelli, 23, 20133 Milano; e-mail: diego.gatta@unimi.it.

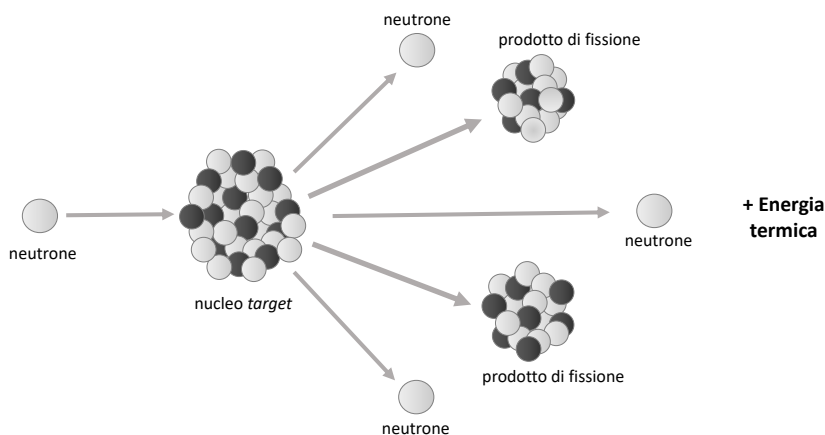


Fig. 1. Rappresentazione schematica del processo di fissione nucleare.

della Crosta Terrestre è di circa 3 wppm. In natura, l'uranio è rinvenibile in diversi minerali, ma quello più ricercato è senza dubbio l'uraninite (UO_2 , con circa l'88 wt% in U), seguito dalla karnotite ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con circa il 53 wt% in U). Nella gran parte dei minerali che lo contengono, l'uranio è presente con numero di ossidazione 4^+ . Ben il 99.3 % dell'uranio rinvenuto in natura è nella sua forma isotopica ^{238}U , circa lo 0.7% come ^{235}U , e meno dello 0.006 % come ^{234}U ; questi tre isotopi sono radioattivi, ed emettono particelle α .

Diversi sono gli ambienti minerogenetici in cui si rinvencono minerali di uranio, e diversi i metodi di estrazione dell'elemento dal minerale che lo contiene, la cui trattazione specifica esula dagli scopi di questo lavoro. Il primo processo di trasformazione dei minerali uraniferi estratti è generalmente finalizzato alla concentrazione di uranio nel composto di sintesi U_3O_8 (*yellow cake*), ancora ricco in ^{238}U . Uno dei principali processi di trasformazione dell'ossido U_3O_8 porta alla concentrazione dell'uranio nella forma gassosa UF_6 . Attraverso un processo di frazionamento, da ogni tonnellata di UF_6 si producono 130 kg di UF_6 «arricchito», con circa 3.5% ^{235}U , e 870 kg di UF_6 «impoverito», contenente quasi completamente ^{238}U . UF_6 «arricchito» viene (ri)convertito in UO_2 , pronto per essere utilizzato come combustibile nucleare. UO_2 «impoverito», grazie alla sua altissima densità, viene utilizzato per usi non connessi alla produzione di energia, in particolare in ambito militare. Il processo di «fissione nucleare» per la produzione di energia è basato sul fenomeno di cattura di un neutrone in moto da parte di un nucleo di ^{235}U . Quando questo accade, il nucleo di ^{235}U si spezza in nuovi nuclei più leggeri (che andranno a formare i «prodotti di fissione»), liberando mediamente tre

neutroni e una certa quantità di energia in forma di calore (Fig. 1). I neutroni espulsi sono potenzialmente in grado di colpire altri nuclei di ^{235}U , portando ad una «reazione a catena». La ripetizione del fenomeno, per un elevatissimo numero di volte, porta alla produzione di una grande quantità di calore da una relativamente piccola quantità di combustibile. L'energia termica viene, quindi, utilizzata per vaporizzare acqua di un circuito di raffreddamento primario (tecnologia di reattore ad acqua bollente, *BWR*) o secondario (tecnologia di reattore ad acqua pressurizzata, *PWR*). Il vapore viene utilizzato come fluido in grado di mettere in movimento le pale di turbine (trasformazione dell'energia termica in energia meccanica) che, a loro volta, mettono in moto dei generatori di energia elettrica (trasformazione dell'energia meccanica in energia elettrica). Tecnicamente, circa il 97% del combustibile utilizzato in un ciclo produttivo può essere riciclato, attraverso un processo di «neo-aricchimento», per un ulteriore ciclo produttivo. Tale processo risulta al momento molto oneroso. Tuttavia, in Europa e in Giappone questa soluzione è generalmente adottata; al contrario, negli USA e in Canada solamente il 40% del combustibile esausto viene rigenerato e riutilizzato.

2. Prodotti di fissione: soluzioni per lo stoccaggio

Vi sono almeno quattro diverse classi di «prodotti di fissione»¹, che si sommano al 95% in peso di UO_2 «esausto»:

- 1) Precipitati nella forma di ossidi di Rb, Cs, Ba, Zr, Nb, Mo, and Te;
- 2) Soluzioni solide dell' UO_2 con Sr, Zr, Nb e REE e/o elementi transuranici;
- 3) Metalli, come Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, e Te, presenti come precipitati in dimensioni che vanno dalla scala micrometrica a quella nanometrica;
- 4) Gas, come Xe, Kr, Br, I, presenti anche come inclusioni gassose nei cristalli dei prodotti di fissione solidi.

I prodotti di fissione e la quantità di UO_2 non destinata al riciclo (*high-level waste* – HLW) vengono tenuti per un periodo di alcuni anni in giacenza in appositi dispositivi metallici immersi in vasche contenenti H_2O (o D_2O), al fine di disperdere il calore di decadimento, in attesa di un preliminare decremento della radioattività. Successivamente, questi materiali vengono stoccati

¹ H. Kleykamp, *The chemical state of the fission products in oxide fuels*, in «Journal of Nuclear Materials», 131, 1985, pp. 221-246; J. Bruno, R.C. Ewing, *Spent Nuclear Fuel*, in «Elements», 2, 2006, pp. 343-349.

in luoghi capaci di garantirne la conservazione e la preservazione per almeno 1000 anni.

Per prevenire la dispersione incontrollata di radionuclidi pericolosi, sono stati proposti diversi processi di trasformazione dei prodotti di fissione, generalmente costituiti da polveri fini, in materiali più stabili, capaci cioè di resistere ad attacchi chimici di vario tipo, di resistere alle trasformazioni dei radionuclidi incorporati e alle radiazioni (α , β , γ) da questi emesse (*self-irradiation process*) e, infine, in grado di offrire una buona stabilità a stress di tipo termico, barico e chimico.

I primi materiali studiati furono dei vetri borosilicatici. Il processo di vetrificazione dei HLW in una matrice borosilicatica, introdotto nel decennio 1960-1970, garantisce il contenimento dei prodotti di fissione evitandone la dispersione, e abbatte la quantità di radiazioni ionizzanti emesse. La resistenza termica dei vetri borosilicatici è in genere buona², meno la stabilità a sollecitazioni meccanica di vario genere, a causa della nota fragilità dei vetri. Più problematica è la stabilità chimica *sensu latu*³, per la nota reattività di questa classe di materiali.

Un ulteriore sforzo nella ricerca di soluzioni innovative per lo stoccaggio dei prodotti di fissione arrivò più tardi con le cosiddette «Synroc» (*Synthetic Rock*)⁴. Una *Synroc* è un materiale ceramico, a base di TiO_2 , contenente specie cristalline simili a minerali stabili in Natura in condizioni estreme e capaci di immobilizzare, nel proprio edificio cristallino, gran parte dei radionuclidi presenti nei HLW. Le principali specie cristalline di una *Synroc* sono: tipo hollandite ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), tipo zirconolite ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) e tipo perovskite (CaTiO_3)⁵. Strutture tipo zirconolite e perovskite si comportano da principali contenitori per actinidi (tra questi Pu), ma anche Sr e Ba. Una struttura tipo hollandite è in grado di immobilizzare Cs, Rb, K e Ba. L'utilizzo delle *Synroc* è, però, limitato dalle onerose condizioni di sintesi

² B.A. Latella, T. Liu, *High-temperature strength behavior of Synroc-C*, in «Journal of the American Ceramic Society», 84, 2001, pp. 117-122.

³ A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC*, in «Nature», 278, 1979, pp. 219-223; I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses*, in «Journal of Materials Science», 32, 1997, pp. 5851-5887.

⁴ A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W. Hibberson, A. Major, *Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC*, cit.

⁵ *Ibidem*.

(alta temperatura e pressione)⁶ e dalla modestissima quantità di materiale potenzialmente prodotto per ogni processo. Negli ultimi decenni, nuovi materiali vetrosi e ceramici sono stati proposti per lo stoccaggio di prodotti di fissione, tra questi: vetri fosfatici, «*Löffler glass*», vetri sinterizzati, ceramici fosfatici, «*supercalcine*», vetro-ceramici, vetro-ceramici fosfatici. Un interessante studio comparativo sulle proprietà termo-elastiche e sulla stabilità chimica di questi materiali è riportato in Donald *et al.* (1997)⁵.

Più di recente, una nuova classe di materiali ha polarizzato l'attenzione dei ricercatori: i geopolimeri. I geopolimeri sono prodotti partendo da materiali naturali intrinsecamente reattivi (ad esempio, ceneri vulcaniche, pozzolane) o da prodotti di trasformazione con le medesime caratteristiche (ad esempio, metacaolino, scorie d'altoforno, ceneri volanti): tutti questi materiali hanno un elevato contenuto in Si e Al. Il processo di produzione richiede la miscelazione, a temperatura ambientale, di una polvere reattiva (detta «base») dei succitati materiali con un legante a base acquosa (detto «attivatore») di natura altamente basica (costituita, generalmente, da idrossidi e silicati di sodio e potassio). La reazione di un alluminosilicato solido, a granulometria fine, con una soluzione acquosa altamente basica produce il «geopolimero»: un alluminosilicato alcalino sintetico, sostanzialmente amorfo. Al pari dei materiali litoidi, da cui il prefisso «geo», i geopolimeri generalmente mostrano buone caratteristiche fisiche e chimiche. Alcuni recenti studi⁷ hanno dimostrato come geopolimeri ottenuti con materiali naturali (tufi zeolitizzati) e scarti industriali riciclati (ceneri volanti e loppa d'altoforno) si sono mostrati adatti al confinamento di rifiuti radioattivi solidi organici, ed in particolare delle resine a scambio ionico utilizzate per la captazione di prodotti di fissione in forma ionica dispersi in soluzione acquosa (Co, Ni, Sr, Cs, Nd ed Eu). Questa specifica categoria di rifiuto è, notoriamente, di difficile gestione, e spesso incompatibile con le matrici di confinamento più comunemente impiegate.

3. Materiali microporosi: una soluzione al confinamento del Cs?

Il cesio ha una forma isotopica stabile, ¹³³Cs, e ben quattro forme isotopiche instabili: ¹³⁴Cs, ¹³⁵Cs, ¹³⁶Cs, ¹³⁷Cs. L'isotopo ¹³⁷Cs è uno dei principali

⁶ *Ibidem*. Cfr. anche I.W. Donald, B.L. Metcalfe, R.N.J. Taylor, *The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses*, cit.

⁷ A. Santi, E. Mossini, G. Magugliani, F. Galluccio, E. Macerata, P. Lotti, G.D. Gatta, D. Vadivel, D. Dondi, D. Cori, H. Nonnet, M. Mariani, *Design of sustainable geopolymetric matrices for encapsulation of treated radioactive solid organic waste*, in «Frontiers in Materials», 9, 2022, 1005864.

prodotti di fissione nucleare, presente nelle soluzioni acquose dei circuiti di raffreddamento primario, nella sua forma ionica Cs^+ . Ha una emivita di circa 30 anni e decade (attraverso decadimento β), formando un isotopo metastabile di bario, $^{137\text{m}}\text{Ba}$, il quale ha un periodo di emivita di soli 2.55 min ed è responsabile dell'emissione di radiazioni di tipo γ . Lo stato finale, stabile, a termine del processo di trasformazione è quello del ^{137}Ba . Il Cs ha un'alta affinità per i fluidi, ed è estremamente tossico per l'uomo in quantità minute. Se ingerito, tende a concentrarsi nei tessuti muscolari. Il cosiddetto periodo di «emivita fisiologico» del Cs è inferiore ai 70 giorni⁸. Quantità significative di ^{137}Cs (e di ^{134}Cs) sono state rilasciate in atmosfera a seguito di test di armi nucleari o esplosioni/danneggiamenti accidentali di reattori per la produzione di energia, tra questi i più noti sono i casi dei reattori di Chernobyl (ex URSS) nel 1986 e di Fukushima Dai-ichi (Giappone) nel 2011. ^{137}Cs assieme a ^{134}Cs , ^{131}I e ^{90}Sr rappresentano i radioisotopi dispersi a seguito di incidenti ai reattori nucleari con il più alto impatto biologico.

Se si focalizza l'attenzione sul Cs, una ulteriore classe di materiali, diversa dai succitati materiali vetrosi o ceramici, è stata proposta per lo stoccaggio dei suoi radionuclidi: i materiali microporosi (o «a struttura aperta»). Questi materiali hanno una struttura cristallina costituita da una impalcatura alluminosilicatica o fosfatica (detta «*framework*») che contiene aperture, nella forma di canali o gabbie, a scala nanometrica o subnanometrica (< 2 nm). All'interno di questi pori di dimensioni sub-nanometriche possono essere ospitati cationi (generalmente monovalenti o bivalenti) atti a bilanciare l'eccesso di carica negativo dell'impalcatura alluminosilicatica, e con essi delle molecole polari (ad esempio H_2O). Cationi e molecole sono definiti «corredo extra-impalcatura» («*extra-framework*»)⁹. In natura, due ben note famiglie di minerali hanno tali caratteristiche: zeoliti e feldspatoidi. Il Cs^+ ha un elevato raggio ionico e tende ad avere un elevato numero di coordinazione¹⁰. Per tali ragioni, il Cs^+ può essere facilmente ospitato nei canali o gabbie dei materiali microporosi. Gli alluminosilicati microporosi offrono diversi vantaggi come materiali utili per lo stoccaggio di radioisotopi di Cs, rispetto ai succitati vetri, tra questi:

⁸ D.F. Thompson, E.D. Callen, *Soluble or insoluble Prussian blue for radiocesium and thallium poisoning?*, in «Annals of Pharmacotherapy», 38, 2004, pp. 1509-1514.

⁹ G.D. Gatta, P. Lotti, *Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites*, in «Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials (Environmental and Pharmaceutical Applications)», pp. 1-25, Elsevier, Amsterdam 2019.

¹⁰ G. Cerri, M. Farina, A. Brundu, A. Daković, P. Giunchedi, E. Gavini, G. Rassu, *Natural zeolites for pharmaceutical formulations: preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material*, in «Microporous and Mesoporous Materials», 223, 2016, pp. 58-67.

1) la capacità di scambio ionico, attiva già in condizioni ambientali, e 2) le meno onerose condizioni di sintesi. La capacità di scambio ionico permette di utilizzare alluminosilicati microporosi naturali o sintetici, ad esempio di K^+ , Na^+ o Ca^{2+} , in grado di rilasciare elementi alcalini (o alcalino-terrosi) in soluzione e di incorporare Cs^+ ; questo permette di trattare, ad esempio, acque contaminate (come quelle dei circuiti primari di raffreddamento dei reattori nucleari) o suoli inquinati con Cs in forma ionica. I materiali microporosi adatti per il Cs sono generalmente sintetizzabili in condizioni di temperatura e pressione più facilmente accessibili rispetto a quelle delle *Synroc* (ad esempio in condizioni idrotermali), e di garantire sintesi di quantità significative di materiale. Tuttavia, il processo di scambio cationico è un processo spontaneo e reversibile, e quindi un materiale microporoso che è stato arricchito in Cs^+ mediante scambio cationico, potrà poi cederlo ancora mediante scambio cationico. In questa luce, uno sforzo condotto da una serie di ricercatori di diverse istituzioni italiane (Università degli Studi di Milano, Università degli Studi di Napoli “Federico II”, Università degli Studi del Sannio, Università degli Studi di Sassari) ha permesso di ottimizzare un percorso finalizzato alla valorizzazione di utilizzo di una zeolite naturale con alta affinità per il Cs^+ che, una volta arricchita in Cs^+ mediante scambio cationico, è stata trasformata, mediante un processo a basso sforzo tecnologico, in un materiale cristallino stabile e durevole. Questo materiale è stato provato essere in grado di preservare il Cs anche in condizioni di stress termico, barico e chimico. La zeolite naturale di partenza è la clinoptilolite (con formula chimica ideale $[(Na,K,Ca_{0.5},Sr_{0.5},Ba_{0.5},Mg_{0.5})_6(H_2O)_{20}[Al_6Si_{30}O_{72}]]$), il materiale cristallino ricco in Cs ottenuto al termine del trattamento è un alluminosilicato anidro di Cs, con formula chimica ideale: $CsAlSi_5O_{12}$.

4. Da una roccia al confinamento del Cs

Lo sforzo finalizzato ad ottenere un processo di confinamento efficace del Cs, partendo da uno scenario in cui esso fosse disperso in forma ionica in una soluzione acquosa, ha visto una serie di passaggi che vengono in seguito descritti in sequenza cronologica.

a) Scelta della roccia di partenza

Per valorizzare l'utilizzo di materiali con buona disponibilità in natura, è stata selezionata una roccia vulcanica (tufo) proveniente dal Logudoro (Nord

Sardegna, campione «LacBen»¹¹) con una elevata concentrazione della zeolite clinoptilolite, la quale è notoriamente una delle zeoliti naturali con elevata affinità per il Cs^+ mediante processi di scambio cationico in soluzione acquosa. La composizione mineralogica della roccia succitata è la seguente: clinoptilolite 66(4) wt%, quarzo 3(1) wt%, feldspato 18(1) wt%, biotite < 1 wt%, opale CT + amorfo 14(1) wt%.

b) Trattamento del materiale di partenza (arricchimento in zeolite e scambio cationico)

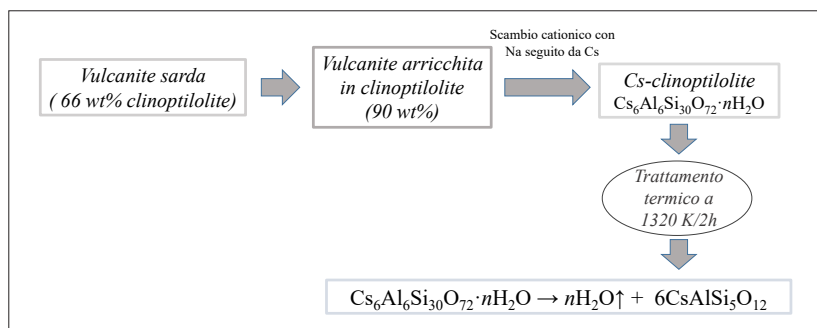


Fig. 2. Schema del protocollo operativo adottato: dalla roccia di partenza al materiale simil-ceramico per il confinamento del cesio.

Con l'intento di ottenere un materiale con un maggiore contenuto in zeolite, è stato effettuato un processo di arricchimento («beneficiazione») in clinoptilolite, secondo il protocollo di Cerri *et al.* (2016)¹², che ha permesso di ottenere un miscuglio policristallino (dimensione media dei granuli <80 µm) costituito da: clinoptilolite 90(2) wt%, quarzo 0.4(1) wt%, feldspato 3.2(3) wt%, biotite 1.4(2) wt%, opale CT + amorfo 5.5(7) wt%. Il materiale risultante è stato, quindi, soggetto a scambio cationico, dapprima con l'intento di ottenere una zeolite nella forma a Na, e, successivamente, con Cs^{13} , secondo lo schema in Fig. 2. La

¹¹ G. Cerri, P. Cappelletti, A. Langella, M. de' Gennaro, *Zeolitization of Oligo-Miocene volcanoclastic rocks from Logudoro (northern Sardinia, Italy)*, in «Contributions to Mineralogy and Petrology», 140, 2001, pp. 404-421.

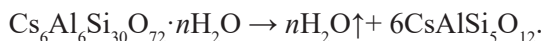
¹² G. Cerri, M. Farina, A. Brundu, A. Daković, P. Giunchedi, E. Gavini, G. Rassu, *Natural zeolites for pharmaceutical formulations: preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material*, cit.

¹³ *Ibidem*; A. Brundu, G. Cerri, *Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to CsAlSi₅O₁₂*, in «Microporous and Mesoporous Materials», 208, 2015, pp. 44-49.

composizione chimica totale del materiale chemo-trattato (ottenuta mediante ICP-AES/MS) è la seguente: SiO_2 55.05 wt%, TiO_2 0.16 wt%, P_2O_5 0.03 wt%, Al_2O_3 10.29 wt%, Fe_2O_3 0.61 wt%, MnO 0.01 wt%, MgO 0.33 wt%, CaO 0.26 wt%, Na_2O 0.13 wt%, K_2O 0.29 wt%, Cs_2O 23.85 wt%, LoI 9.09 wt%.

c) Trasformazione mediante trattamento termico

Dopo il trattamento mediante scambio cationico, sono state separate due porzioni di materiale chemo-trattato per un nuovo trattamento indotto dalla temperatura, utilizzando una comune muffola da laboratorio: una porzione è stata portata a 1320 K per 2 h, l'altra a 1470 K per 2 h. Questo trattamento ha un duplice scopo: *i*) ottenere un materiale simil-ceramico, del quale verificare la stabilità chimico-fisica in risposta a condizioni di stress termico, barico e chimico, *ii*) ottenere un analogo che sia identico, dal punto di vista chimico, ma completamente amorfo. L'analogo amorfo servirà, come verrà descritto di seguito, per speculare sulla stabilità chimica (in modo comparativo) del materiale simil-ceramico. L'idea di base del trattamento termico è quella di passare da una clinoptilolite di cesio ad una specie cristallina anidra secondo la reazione:



La natura del materiale simil-ceramico ottenuto è stata investigata mediante diffrazione di raggi-X da campione policristallino (esperimento condotto presso la sorgente di luce di sincrotrone ESRF di Grenoble, Francia) e in microscopia elettronica a scansione con sistema di microanalisi in dispersione di lunghezza d'onda (EPMA-WDS). Le indagini in diffrazione di raggi-X, con elaborazione dei dati mediante protocollo Rietveld, hanno dimostrato che il materiale è, in realtà, polifasico e risulta costituito da:

76(1) wt% $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ + 7(1) wt% $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (tipo pollucite) + 17(1) wt% amorfo.

Le indagini in EPMA-WDS hanno confermato quanto ottenuto in diffrazione di raggi-X, mostrando che il materiale è effettivamente costituito da cristalli idiomorfi e prismatici di $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ con dimensioni non superiori ai 20 μm (specie dominante), microcristalli (dimensioni < 5 μm) della specie tipo-pollucite e micro-domini (dimensioni < 5 μm) inter-cristalliti della fase presumibilmente vetrosa. La composizione della fase amorfa è complessa, e ragionevolmente raccoglie tutti gli elementi chimici incompatibili con le strutture $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ e pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (tra questi: Mg, Fe, Ca, K e Na);

gli elementi dominanti sono Si, Al e Cs ($\text{SiO}_2 \sim 58 \text{ wt\%}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 17 \text{ wt\%}$, $\text{Cs}_2\text{O} \sim 11 \text{ wt\%}$). I principali contenitori di Cs sono, quindi, $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Cs}_2\text{O} \sim 22 \text{ wt\%}$), $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ tipo pollucite ($\text{Cs}_2\text{O} \sim 33 \text{ wt\%}$), e la fase vetrosa in minor capacità.

5. Studio sulla stabilità del composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$

Il composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ può essere descritto come un tecto-alluminosilicato microporoso. L'impalcatura tetraedrica è, infatti, annoverata tra quelle tipicamente zeolitiche, con topologia CAS¹⁴. La sua struttura è caratterizzata dalla presenza di canali, confinati da anelli da 8 tetraedri, che evolvono lungo la direzione [001]. La distribuzione Al/Si nei siti tetraedrici non mostra evidenza di ordinamento. All'interno di succitati canali sono ospitati i siti di Cs, legati agli ossigeni dell'impalcatura tetraedrica con una fitta rete di legami (numero di coordinazione: 13) (Fig. 3). In condizioni ambientali, la struttura del composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ è ortorombica, gruppo spaziale *Ama2*, $Z = 2$, e parametri della cella elementare: $a \sim 16.753$, $b \sim 13.797$ e $c \sim 5.023 \text{ \AA}$ ¹⁵.

I primi studi sulla struttura, composizione chimica, e comportamento in condizioni di alta temperatura e alta pressione del composto microporoso $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ sono stati condotti su cristalli ottenuti mediante sintesi idrotermale¹⁶. Più specificatamente, la stabilità termica e barica è stata studiata attraverso indagini *in-situ* in diffrazione di raggi-X, da cristallo-singolo e da campione policristallino, in regime di alta temperatura e di alta pressione

¹⁴ C. Bearlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, fifth revised version, Elsevier, Amsterdam (The Netherlands) 2001.

¹⁵ S. Komarneni, R. Roy, *Hydrothermal reaction and dissolution studies of $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ in water and brines*, in «Journal of the American Ceramic Society», 66, 1983, pp. 471-474; T. Kanno, *Application of Zeolite for the Treatment of Radioactive Waste*, in «Nendo Kagaku», 25, 1985, pp. 1-10; M. Fisch, *Synthesis and temperature dependent structure characterization of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , MS Thesis, Universität Bern (Switzerland) 2007; M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, *Temperature-dependent structural study of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , in «Journal of Solid State Chemistry», 181, 2008, pp. 423-431.

¹⁶ Cfr. S. Komarneni, R. Roy, *Hydrothermal reaction and dissolution studies of $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ in water and brines*, cit.; T. Kanno, *Application of Zeolite for the Treatment of Radioactive Waste*, cit.; M. Fisch, *Synthesis and temperature dependent structure characterization of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , cit.; M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, *Temperature-dependent structural study of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , cit.; G.D. Gatta, N. Rotiroti, M. Fisch, M. Kadiyski, T. Armbruster, *Stability at high-pressure, elastic behaviour and pressure-induced structural evolution of $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, a potential nuclear waste disposal phase*, in «Physics and Chemistry of Minerals», 35, 2008, pp. 521-533.

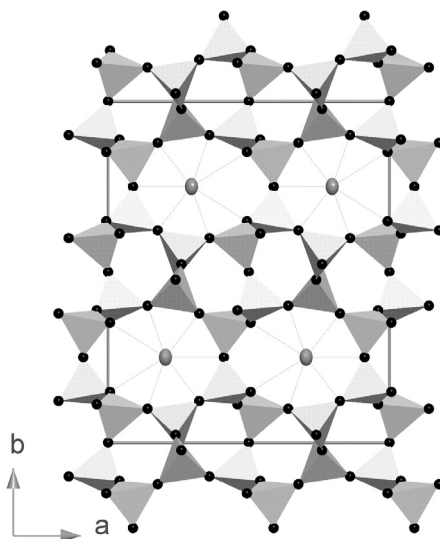


Fig. 3. Modello strutturale del composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, in una vista lungo l'asse cristallografico c . L'impalcatura tetraedrica (con Si e Al in coordinazione tetraedrica) è caratterizzata dalla presenza di cavità nella forma di canali (paralleli all'asse c) confinati da anelli da otto tetraedri, all'interno dei quali sono ospitati i siti occupati da Cs.

rispettivamente fino a 1250 K e 8.5 GPa¹⁷. In Fig. 4a è riportata l'evoluzione del volume della cella elementare di $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ in regime di alta temperatura. A $T \sim 775$ K, il composto mostra una transizione di fase. Tale transizione è di tipo «dislocativo» (o «displasivo»), basata cioè su semplice rotazione concertata dei tetraedri attorno agli atomi di ossigeno che fungono da cerniera tra essi. La transizione porta ad un aumento della simmetria della struttura (da $Ama2$ a $Amam$)¹⁸. L'edificio cristallino si conserva perfettamente e il processo è completamente reversibile. Non vi sono variazioni significative, indotte dalla temperatura, nella rete di legami del Cs, che risulta quindi restare fortemente legato anche alle alte temperature.

¹⁷ *Ibidem*. Cfr. anche C. Bearlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of zeolite framework types*, cit.

¹⁸ M. Fisch, *Synthesis and temperature dependent structure characterization of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , cit.; M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, *Temperature-dependent structural study of microporous $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$* , cit.

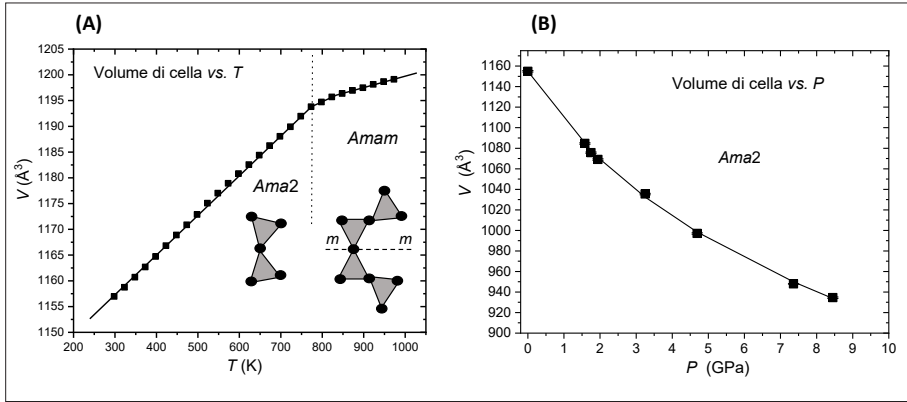


Fig. 4. Evoluzione del volume della cella elementare del composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ al variare della temperatura (A) e della pressione (B).

È interessante notare come l'espansione termica volumetrica ($\alpha_V \equiv 1/V \cdot \partial V / \partial T$) per il polimorfo di bassa temperatura è modesta $\alpha_{V(295\text{K})} \sim 6.5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, se comparata a quella di altri tecto-alluminosilicati, ma quella del polimorfo di alta temperatura è molto bassa $\alpha_{V(775\text{K})} \sim 2.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, e si avvicina ai valori misurati per i materiali ceramici tecnologici. L'anisotropia termo-elastica, descritta considerando i coefficienti di espansione termica lineare ($\alpha_j \equiv 1/l_j \cdot \partial l_j / \partial T$) lungo le tre direttrici cristallografiche, è pronunciata a T ambiente e varia già nel campo di stabilità del polimorfo di bassa temperatura (295 K: $\alpha_c \gg \alpha_a > \alpha_b$; 460 K: $\alpha_c \gg \alpha_b > \alpha_a$; 775 K: $\alpha_c > \alpha_a \sim \alpha_b$).

In condizioni di alta pressione, il composto mostra un comportamento elastico senza alcuna evidente anomalia fino a 8.5 GPa (Fig. 4b). Il modulo di compressibilità («bulk modulus» $K_0 \equiv -V \cdot \partial P / \partial V = -\beta_V^{-1}$, dove β_V è il coefficiente di compressibilità volumetrico in condizioni ambientali) e la sua derivata con la pressione, ottenute modellizzando il comportamento compressionale mediante una equazione di stato isoterma di tipo Birch-Murnaghan¹⁹, sono: $K_0 = 20(1) \text{ GPa}$ e $\partial K_0 / \partial P = 6.7(5)$ ¹⁸. L'anisotropia presso-elastica, descritta considerando i moduli di compressibilità lineare ($K_j = -1/3\beta_j$, ove β_j è il coefficiente di compressibilità lineare $\beta_j \equiv 1/l_j \cdot \partial l_j / \partial P$) lungo le tre direttrici cristallografiche, è modesta: $K_a : K_b : K_c = 1 : 1.50 : 2.36$. Gli effetti della pressione sull'edificio cristallino sono, anche in questo caso, completamente reversibili,

¹⁹ F. Birch, *Finite Elastic Strain of Cubic Crystals*, in «Physical Review», 71, 1947, pp. 809-824.

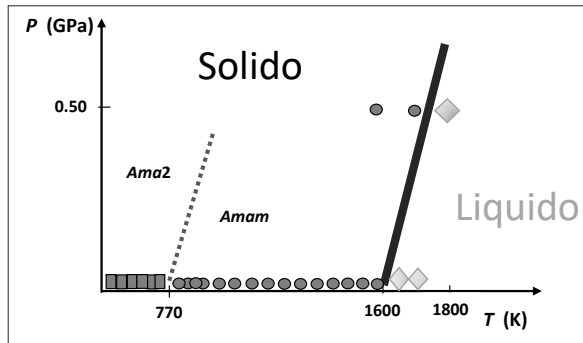


Fig. 5. Diagramma schematico contenente i campi di stabilità di fase, nelle variabili P e T , del composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, costruito sulla base delle risultanze sperimentali riassunte in Tabella 1.

Tab. 1. Risultanze sperimentali riguardo alla stabilità in pressione e temperatura de $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (SC-XRD: diffrazione di raggi-X *in-situ* da cristallo singolo; pwXRD: diffrazione di raggi-X *in-situ* da campione policristallino; SS-PC: *single-stage piston cylinder*, a cui è seguita una caratterizzazione *ex-situ*).

P (GPa)	T (K)	Specie rilevate	Esperimento
0.0001	293-770	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (Ama2)	SC-XRD
0.0001	>770	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (Amam)	SC-XRD +pwXRD
0.0001-8.5	293	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (Ama2)	SC-XRD
0.5	1070	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (+ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ e amorfo)	SS-PC
0.5	1570	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (+ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ e amorfo)	SS-PC
0.5	1670	$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ (+ $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ e amorfo)	SS-PC
0.5	1770	$\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (+ amorfo)	SS-PC

e riflettono soprattutto una rotazione concertata e continua dei tetraedri, attorno agli ossigeni di cerniera, ma senza generare una transizione di fase, a cui si associa una distorsione dei tetraedri che si manifesta solo alle pressioni più alte. Non vi sono variazioni significative, indotte dalla pressione, nella rete di legami del Cs, che risulta quindi restare fortemente legato all'impalcatura tetraedrica anche alle alte pressioni.

Gli esperimenti effettuati sulla stabilità in condizioni estreme, di temperatura e pressione, del $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ non sono automaticamente estendibili al materiale ottenuto a seguito del processo di scambio ionico e trattamento termico del tufo a clinoptilolite succitato, poiché quanto ottenuto è un materiale

polifasico composto da: 76(1) wt% $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ + 7(1) wt% $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (tipo pollucite) + 17(1) wt% amorfo. In questa luce, è stata effettuata una ulteriore serie di esperimenti finalizzati a definire cosa accade al sistema polifasico quando posto in condizioni di alta temperatura e in condizioni congiunte di pressione e temperatura, mediante: i) misure *in-situ* in diffrazione di raggi-X da campione policristallino con fornello riscaldante fino a 1700 K, ed ii) esperimenti in condizioni congiunte di temperatura+pressione con apparato di petrologia sperimentale («*single-stage piston cylinder*») a pressione di 0.5 GPa e temperature crescenti 1170, 1570, 1670, e 1770 K. Le risultanze sperimentali sono raccolte in Fig. 5 e in Tabella 1. Il risultato sorprendente è che il sistema fonde a circa 1650 K, evidenziando una elevata stabilità in condizioni di stress termico. Inoltre, l'effetto congiunto della pressione determina un aumento della temperatura di fusione, con una conseguente pendenza positiva della curva di Clapeyron ($dP/dT > 0$).

Prove di attacco chimico sono state effettuate sul sistema [$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ + $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ + amorfo] e sulla controparte completamente amorfa (ottenuta mediante trattamento termico fino a fusione totale, recuperando un vetro), con l'intento di valutare la capacità di inerzia chimica del materiale, mediante i cosiddetti «*reverse-exchange test*» e «*AVA test*» («*availability test*»²⁰). I dettagli dei protocolli sperimentali sono riportati in Gatta *et al.* (2016)²¹. Il test AVA ha dimostrato che il rilascio di Cs in soluzione da parte del sistema [$\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ + $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ + amorfo] è fino a due-tre ordini di grandezza più basso di quello osservato per il corrispettivo vetro isochimico (0.05 mg/g di Cs^+ vs. 1.94 mg/g di Cs^+).

6. Discussione e considerazioni conclusive

Gli esperimenti di questo studio multi-metodologico dimostrano come: 1) partendo da un tufo zeolitizzato a clinoptilolite si possa avere un efficace scambiatore cationico selettivo per il Cs^+ , che può essere utilizzato per trasformare la clinoptilolite (prima per scambio cationico e poi con trattamento termico) in un composto dal comportamento simil-ceramico, con composizione ideale $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$; 2) il composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ risulta avere un buon comportamento in risposta a stress di tipo termico, compressionale e chimico. La domanda che nasce spontanea, a termine del lungo lavoro sperimentale

²⁰ H.A. Van der Sloot, D.S. Kosson, *ECN-Report-94-029*, Netherlands Energy Research Foundation, Petten (The Netherlands) 1995.

svolto, è: perché il composto $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ è in grado di garantire una efficace ritenzione del Cs^+ in condizioni estreme, come quelle applicate negli esperimenti effettuati? La risposta a questa domanda passa inevitabilmente attraverso la struttura cristallina del composto, e in particolare all'ambiente di coordinazione del Cs^+ . Il catione è ospitato all'interno dei canali con aperture ad anello da 8 tetraedri, che corrono lungo l'asse [001]. Tuttavia, il sito cationico giace in una posizione diversa rispetto al centro geometrico del canale: esso è, infatti, spostato verso un lato del canale, con una complessa rete di 13 legami con gli atomi di ossigeno dell'impalcatura tetraedrica (Fig. 3). Se si analizzano le distanze di legame del suo poliedro di coordinazione, si osserva che la distanza minima Cs-O è di circa 3.49 Å, quella più lunga di circa 3.61 Å. Se si ponesse il sito del Cs nel centro geometrico del canale, si avrebbero distanze ben più lunghe (e quindi legami più deboli), un numero inferiore di legami e, in generale, una configurazione dell'ambiente di legame meno efficace rispetto a quella che si osserva con il Cs posto fuori dal centro del canale. La capacità di ritenzione del Cs del composto, anche in condizione di stress termico-compressionale-chimico, è, quindi, l'effetto di una fortunata condizione cristallochimica.

I risultati di questo studio dimostrano come, partendo da materiali naturali con buona disponibilità in natura e a costi sostenibili, sia possibile affrontare una problematica di alto impatto tecnico, come quella del trattamento di soluzioni contaminate da Cs in forma ionica. Materiali e metodi tipici delle scienze mineralogiche e petrografiche sono stati applicati, a dimostrazione di come la base di conoscenze ed esperienze proprie delle Scienze della Terra possa essere efficacemente estesa alla soluzione di problematiche tradizionalmente considerate come «ingegneristiche». Il trasferimento tecnologico di quanto ottenuto in questo studio, che trova la base concettuale e sperimentale nei manoscritti di Gatta *et al.* del (2008; 2016)²¹, non è immediato, poiché, nella stragrande maggioranza dei casi, i prodotti di fissione nella forma di ioni dispersi in soluzione acquosa sono di natura diversificata, e non mono-cationica. Tuttavia, è ragionevole pensare che la zeolite utilizzata in questo studio possa essere efficace nella captazione cationica di altri cationi co-presenti in soluzione con il Cs^+ , ad esempio come Rb^+ o Sr^{2+} . Le

²¹ G.D. Gatta, N. Rotiroti, M. Fisch, M. Kadiyski, T. Armbruster, *Stability at high-pressure, elastic behaviour and pressure-induced structural evolution of $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, a potential nuclear waste disposal phase*, cit.; G.D. Gatta, A. Brundu, P. Cappelletti, G. Cerri, B. de' Gennaro, M. Farina, P. Fumagalli, L. Guaschino, P. Lotti, M. Mercurio, *New insights on pressure, temperature, and chemical stability of $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$, a potential host for nuclear waste*, in «Physics and Chemistry of Minerals», 43, 2016, pp. 639-647.

resine a scambio cationico, ampiamente utilizzate per il trattamento delle acque di raffreddamento dei circuiti primari dei reattori nucleari, sono non selettive, e quindi rendono un servizio ancora molto competitivo rispetto a materiali cristallini a scambio cationico selettivo, come le zeoliti. Tuttavia, le resine, una volta assolto il proprio compito, costituiscono una tipologia di rifiuto difficilmente trattabile.

Ringraziamenti

L'autore desidera ringraziare: il Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica, per il finanziamento accordato in seno al progetto «PRIN2017—*Mineral reactivity, a key to understand large-scale processes*» (2017L83S77), e l'Accademia delle Scienze di Torino, per l'invito a tenere la presentazione dal titolo «Minerali ed energia termo nucleare: i processi di confinamento dei prodotti di fissione» in seno al convegno «Scienze e materiali mineralogici per uno sviluppo sostenibile» (maggio 2022), di cui questo manoscritto contiene l'essenza. I dati presentati sono il risultato di un lavoro pluriennale che ha visto l'impegno di diversi collaboratori, co-autori delle pubblicazioni citate²².

²² G. Cerri, P. Cappelletti, A. Langella, M. de' Gennaro, *Zeolitization of Oligo-Miocene volcanoclastic rocks from Logudoro (northern Sardinia, Italy)*, in «Contributions to Mineralogy and Petrology», 140, 2001, pp. 404-421; A. Brundu, G. Cerri, *Thermal transformation of Cs-clinoptilolite to CsAlSi₃O₁₂*, in «Microporous and Mesoporous Materials», 208, 2015, pp. 44-49; M. Fisch, T. Armbruster, B. Kolesov, *Temperature-dependent structural study of microporous CsAlSi₃O₁₂*, cit.; G.D. Gatta, N. Rotiroti, M. Fisch, M. Kadiyski, T. Armbruster, *Stability at high-pressure, elastic behaviour and pressure-induced structural evolution of CsAlSi₃O₁₂, a potential nuclear waste disposal phase*, cit.; G.D. Gatta, A. Brundu, P. Cappelletti, G. Cerri, B. de' Gennaro, M. Farina, P. Fumagalli, L. Guaschino, P. Lotti, M. Mercurio, *New insights on pressure, temperature, and chemical stability of CsAlSi₃O₁₂, a potential host for nuclear waste*, cit.