

# НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТРИЦЫ АКТИНИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА

## NANO-STRUCTURED MURATAITE-BASED CRYSTALLINE MATRICES FOR ACTINIDE-CONTAINING WASTE



С.В. СТЕФАНОВСКИЙ, д.х.н. (ГУП МосНПО «Радон»),  
С.В. ЮДИНЦЕВ, д.г.-м.н., чл.-корр. РАН (ИГЕМ РАН)  
S.V. STEFANOSVKY, Doctor of Chemical Science (Radon Moscow),  
S.V. YUDINTSEV, Doctor of Geological and Mineralogical Science,  
Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (IGEM RAS)

Практическая реализация концепции замкнутого ядерного топливного цикла приведет к образованию большого объема отходов высокой радиоактивности (ВАО). Наиболее экологически опасными в них являются долгоживущие изотопы трансурановых актинидов. Существующие технологии позволяют разделять (фракционировать) жидкие ВАО на группы элементов, в том числе извлекать из них актинидно-редкоземельную фракцию. В ее состав, кроме редкоземельных элементов (РЗЭ), могут входить и другие продукты деления, а также элементы топливных оболочек – цирконий, алюминий, железо, марганец и т.д. Эффективным приемом безопасного обращения с актинидными отходами является их включение (иммобилизация) в емкие и устойчивые минералоподобные матрицы для последующего размещения в геологических хранилищах.

Обоснованность такого подхода доказывает наличие природных минералов, которые многие миллионы лет прочно удерживают изотопы актинидов (U, Th) и их РЗЭ-аналогов. В США в конце 1990-х годов была разработана титанатная матрица со структурой пирохлора для иммобилизации актинидных ВАО, в том числе загрязненного (контаминированного) плутония [1]. Содержание  $\text{PuO}_2$  в матрице с обобщенной формулой  $(\text{Ca}, \text{Gd}, \text{Hf}, \text{Pu}, \text{U})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  составляет 10-12% мас. При наличии в ВАО продуктов коррозии (Fe, Al, Mn и т.д.) в матрице наряду с пирохлором появляются дополнительные фазы, что снижает ее изоляционные свойства. При высоком содержании легких редкоземельных элементов, доминирующих в РЗЭ-актинидной фракции, пирохлор не стабилен – вместо него будет образовываться менее устойчивый в растворах перовскит.

Специалистами ГУП МосНПО «Радон» и ИГЕМ РАН предложена матрица актинидов, редкоземельных элементов и продуктов коррозии на основе муратаита 3С, емкая по отношению к элементам ВАО и с лучшей, чем у пирохлора, устойчивостью в растворах. Структуры пирохлора и мурата-

Practical implementation of the closed nuclear fuel cycle concept would lead to generation of large amounts of high-level radioactive waste (HLW). The most environmentally dangerous of them are the long-lived isotopes of transuranic actinides. Existing technologies allow for separation (fractioning) of liquid HLW into groups of elements, including recovery of the actinides/rare-earth fractions. In addition to rare-earth elements, it may include also other fission products, as well as fuel cladding elements – zirconium, aluminium, iron, manganese, etc. An efficient method for safe management of actinide-containing waste is its inclusion (immobilisation) into high-capacity and stable mineral-like matrices for subsequent disposal in geological repositories.

The feasibility of this method is proven by the presence of natural minerals that have for many millions of years securely contained actinide isotopes (U, Th) and their rare-earth counterpart elements. In the United States in the late 1990s, a titanate matrix was developed with a pyrochlore structure to be used for immobilisation of actinide-containing HLW, including contaminated plutonium [1]. The amount of  $\text{PuO}_2$  in the matrix with the generalised formula  $(\text{Ca}, \text{Gd}, \text{Hf}, \text{Pu}, \text{U})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  was 10-12% by weight. In case of HLW containing corrosion products (Fe, Al, Mn, etc.), the matrix, along with pyrochlore, included additional phase, which deteriorated its isolation properties. When there is high content of light rare-earth elements dominating in the rare-earth/actinides fraction, pyrochlore becomes unstable – instead of it, perovskite is produced, which is less stable in solutions.

Specialists of Radon Moscow and IGEM RAS have proposed a matrix for containment of actinides, rare-earth elements and corrosion products based on murataite 3C, which has a high holding capacity for HLW elements and possesses better stability in solutions than pyrochlore. The structures of pyrochlore and murataite 3C are derived from a fluorite lattice. Their

ита 3С производны от решетки флюоритового типа. Их различие заключается в том, что пирохлор обладает удвоенной, а муратаит – утроенной флюоритовой ячейкой (рис. 1). Формулы пирохлора и муратаита 3С отвечают  $R_2M_2O_7$  и  $R_3(M1)_6(M2)_2O_{20}$ , где позиции «R» занимают катионы Ca, Mn, РЗЭ и актиноидов, «M1» – Ti и Zr, «M2» – Fe и Al. Содержание актиноидов и РЗЭ в пирохлоре достигает 60% мас., в муратаите их концентрации значительно (в пять-шесть раз) ниже. Однако в муратаит в больших количествах (на порядок выше, чем в пирохлоре) входят продукты коррозии – Fe и Al. Таким образом, комбинация двух этих типов структур в единой фазе позволяет получить матрицу с высоким содержанием различных элементов актинидных отходов и, вместе с тем, сохраняющую высокие изоляционные свойства.

**СОСТАВ МАТРИЦЫ**

Свойства муратаитовых матриц исследуются на ГУП МосНПО «Радон» и в ИГЕМ РАН уже более 15 лет [2]. В результате были определены оптимальные составы фаз и режимы их изготовления. Получены фазы, структура которых состоит из слоев пирохлора (толщина слоя ~0,6 нм) и муратаита (~0,9 нм). Имеется три типа их чередования (рис. 2). Обозначив слой пирохлора как 2С, а муратаита – 3С, получим следующие комбинации: 2С + 3С = муратаит 5С, 2С + 3С + 2С = муратаит 7С и 3С + 2С + 3С = муратаит 8С. Толщина единичного пакета составляет 1,5 нм, около 2,1 нм и 2,4 нм соответственно.

Пирохлоровый модуль в структуре матрицы отвечает за содержание актиноидов, муратаитовый – продуктов коррозии (Fe, Al). Концентрация актиноидов снижается, а продуктов коррозии растет в ряду: пирохлор (2С) – 7С – 5С – 8С – муратаит (3С). Максимальное содержание муратаита (до 95%) достигается в образцах следующего состава: 55-60% мас.  $TiO_2$ , 8-10% мас.  $MnO$ , 8-10% мас.  $CaO$ , 4-5% мас.  $Al_2O_3$ , 4-5% мас.  $Fe_2O_3$ , 4-6% мас.  $ZrO_2$ , 8-10% мас. ВАО (оксидов актиноидов и РЗЭ или смеси, отвечающей РЗЭ-актинидной фракции). Кроме муратаита в них имеется также примесь и других титанатных фаз, в том числе со структурой кричтонита, рутила, пирофанита (рис. 3-4), перовскита, пирохлора, цирконолита.

Представления о структуре муратаитовых фаз были уточнены после исследования его кристаллов тонкими методами рентгеноструктурного анализа [3]. При этом способ описания трансформации пирохлора в муратаит 3С через комбинацию наноразмерных кластеров и переходных структур остался неизменным. Пирохлор (2С) состоит только из пирохлоровых модулей, а в структуре муратаита 5С модули (нанокластеры) распределены в муратаитовой матрице (рис. 5).

**ИЗГОТОВЛЕНИЕ МАТРИЦ**

Изучены два способа изготовления описанных выше матриц, имеющие наибольшие перспективы для промышленного внедрения: «холодное прессование – спекание» и «плав-

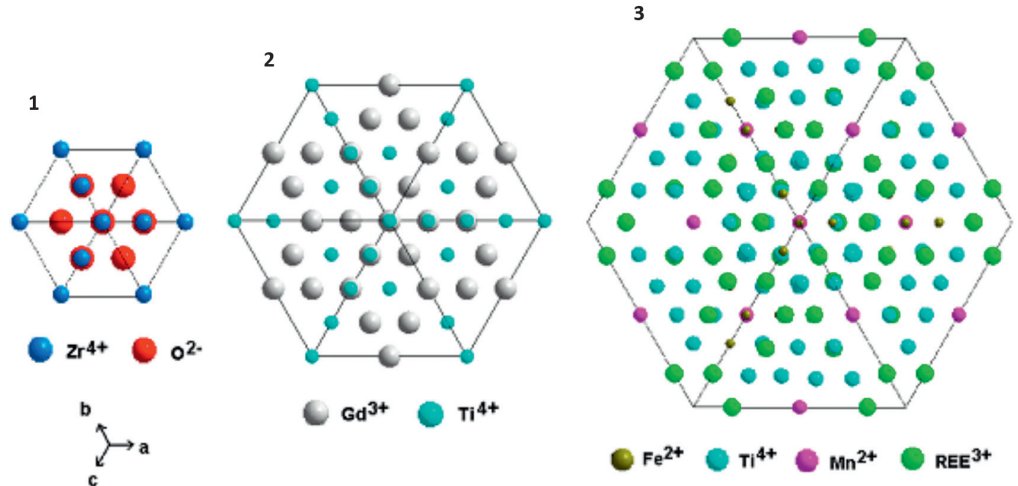


Рис. 1. Структуры флюоритового типа (1), пирохлора (2) и муратаита 3С (3) в проекции вдоль оси 111 [1] / Fig. 1. Fluorite (1), pyrochlore (2) and murataite 3C (3) structure types as projected along axis 111 [1]

difference is that pyrochlore has double, and murataite has triple-strong fluorite cell (fig. 1). The formulae of pyrochlore and murataite 3C correspond to  $R_2M_2O_7$  and  $R_3(M1)_6(M2)_2O_{20}$ , where the "R" positions are occupied by the cations of Ca, Mn, rare-earth elements and actinides, "M1" positions by Ti and Zr, "M2" positions by Fe and Al. Actinide and rare-earth element content in pyrochlore can be as high as 60% by weight, while in murataite, their concentration is far (five to six times) less. However, murataite includes higher (a whole order of magnitude more than pyrochlore) quantities of corrosion products such as Fe and Al. Thus, a combination of these two structures

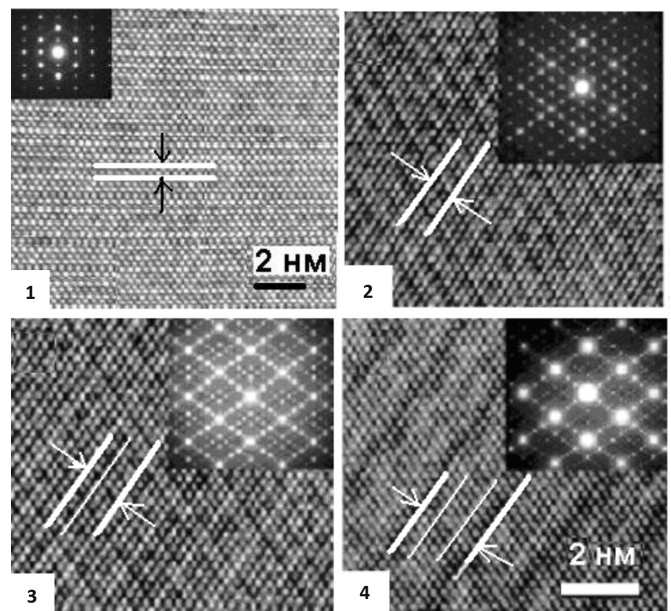


Рис. 2. Изображение фаз со структурой пирохлора (1), муратаита 3С (2), муратаита 5С (3) и муратаита 8С (4) в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе. На врезках – микродифракция электронов. Линиями выделены повторяющиеся слои (пакеты) атомов в структуре. Метки равны 2 нм [5] / Fig. 2. Images showing phases with pyrochlore (1), murataite 3C (2), murataite 5C (3) and murataite 8C (4) structures in a high-resolution transmission electron microscope. The incuts show electrons micro diffraction. The lines are representative of repeating layers (packets) of atoms within the structure. The marks equal 2 nm [5]

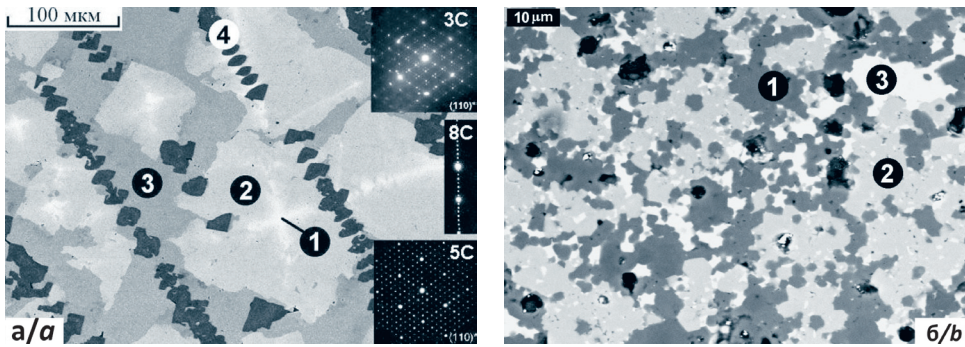


Рис. 3. Муратаитовые матрицы с ураном, полученные кристаллизацией из расплава (а: 1-3 – муратаиты 5С, 8С и 3С соответственно, 4 – рутил) и процессом «прессование – спекание» (б: 1 – рутил, 2-3 – муратаиты 8С и 5С соответственно). На врезках левого снимка (а) – дифракция электронов / Fig. 3. Murataite uranium matrices obtained by melt crystallisation (a: 1-3 – murataite 5C, 8C and 3C respectively, 4 – rutile) and “compression – sintering” (b: 1 – rutile, 2-3 – murataite 8C and 5C respectively). The insets on the left-side image (a) show electrons diffraction

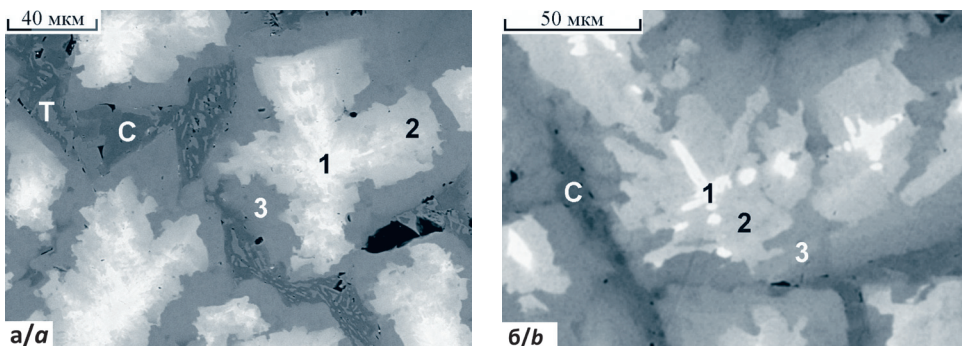


Рис. 4. Изображение в электронном микроскопе керамик с 10% диоксида урана (а) и плутония (б): 1 – муратаит 5С, 2 – муратаит 8С, 3 – муратаит 3С, С – кричтонит, Т – Fe-Mn титанат Fig. 4. Electronic microscope image of a ceramic containing 10% uranium dioxide (a) and plutonium dioxide (b): 1 – murataite 5C, 2 – murataite 8C, 3 – murataite 3C, C – crichtonite, T – Fe-Mn titanate

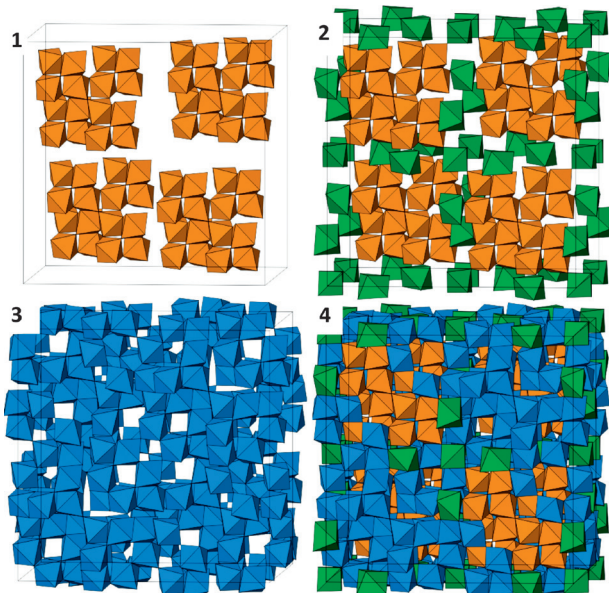


Рис. 5. Полиэдрическое изображение структуры муратаита 5С: 1 – нанокластеры пирохлорового типа; 2 – способ их сочленения; 3 – каркас муратаитового типа; 4 – структура муратаита 5С как комбинация из пирохлоровых нанокластеров и каркаса муратаитового типа [3] / Fig. 5. Polyhedral image of murataite 5C structure: 1 – pyrochlore nano-clusters; 2 – their method of joining together; 3 – murataite framework; 4 – murataite 5C structure as a combination of pyrochlore nano-clusters and murataite framework [3]

within a single phase can produce a matrix that would hold significant amounts of various actinide waste elements, while at the same time retaining good isolation properties.

**MATRIX COMPOSITION**

The properties of murataite matrices have been the subject of studies by Radon Moscow and IGEM RAS for over 15 years [2]. As the result, optimum phase compositions and conditions for their manufacturing were identified. The resulting phases’ structure consists of layers of pyrochlore (~0.6 nm thick) and murataite (~0.9 nm). There are three types layers alternation (fig. 2). Having noted a pyrochlore layer as 2C, and murataite layer as 3C, the following combinations can be derived: 2C + 3C = murataite 5C, 2C + 3C + 2C = murataite 7C and 3C + 2C + 3C = murataite 8C. The thickness of a single packet would be 1.5 nm, approximately 2.1 nm and 2.4 nm, respectively.

The pyrochlore module within the matrix structure is responsible for actinide containment, with the murataite module responsible for corrosion products (Fe, Al). The concentration of actinides tends

to drop with the corrosion products concentration growing in the pyrochlore (2C) – 7C – 5C – 8C – murataite (3C) series. The maximum murataite content (up to 95%) was shown to be achieved in following sample: 55-60 weight % of TiO<sub>2</sub>, 8-10 weight % of MnO, 8-10 weight % of CaO, 4-5 weight % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-5 weight % of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-6 weight % of ZrO<sub>2</sub>, 8-10 weight % of HLW (actinides and rare-earth element oxides or a mix that corresponds to the rare-earth elements/actinides fraction). In addition to murataite, they were found to also contain an admixture of other titanate phases, including those with a crichtonite, rutile, pyrophanite (fig. 3-4), perovskite, pyrochlore, and zirconolite structure.

Understanding of the murataite phase structure was further improved through studies of its crystals using fine X-ray crystal structure analysis methods [3]. The method of describing the transformations experienced by pyrochlore in murataite 3C through a combination of nano-sized clusters and transient structures remained the same. Pyrochlore (2C) consists only of pyrochlore modules, while within the murataite 5C structure the modules (nano-clusters) are distributed in a murataite matrix (fig. 5).

**MAKING OF THE MATRIX**

Two methods of producing the matrices described above have been studied, which appear to hold the biggest promise for industrial-scale application: “cold compression – sintering” and “melting – crystallisation using a “cold crucible” induction smelt-

ление – кристаллизация с использованием индукционного плавителя типа «холодный тигель». Были синтезированы керамики, содержащие до 10% мас. оксидов актинидов (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) [4] и имитатора РЭ-актинидной фракции ВАО [1].

В образцах, изготовленных спеканием, разновидности муратаита 3С, 5С и 8С образуют индивидуальные зерна (рис. 3). В плавных керамиках зерна муратаита имеют зональное строение (рис. 3, 4, 6): их центр сложен разновидью 5С (очень редко – 7С), промежуточные зоны – 8С, периферия – 3С с наименьшей концентрацией актинидов (см. таблицу). Это обеспечивает дополнительный защитный барьер, препятствующий выщелачиванию актинидов раствором. Поэтому муратаитовые матрицы актинидов, полученные из расплава, обладают наибольшей коррозионной устойчивостью в водном растворе. Скорость выщелачивания актинидов уменьшается со временем взаимодействия (рис. 7, 8). Как и в случае других титанатных матриц, это объясняется образованием на поверхности зерен тонкой пленки, обогащенной титаном.

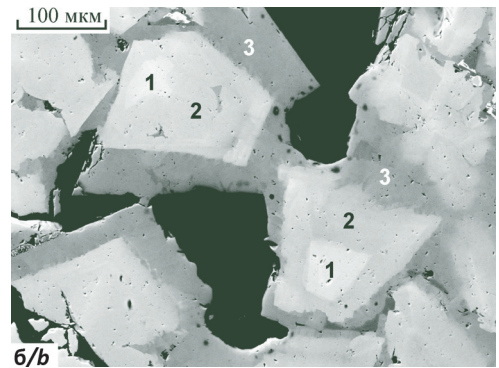
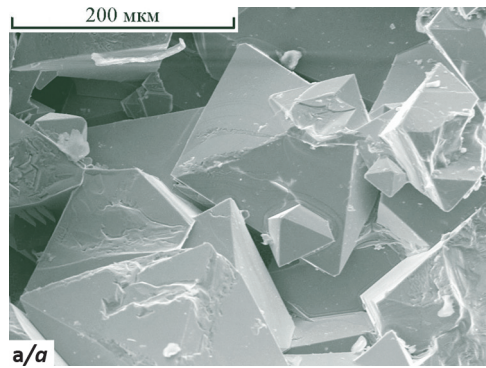


Рис. 6. Изображение в электронном микроскопе образца с 10% мас. ThO<sub>2</sub>: а – сросток зерен муратаита; б – строение кристаллов в разрезе; 1-3 – муратаит 5С, 8С и 3С соответственно  
Fig. 6. Electronic microscope image of a sample containing 10 weight % of ThO<sub>2</sub>: а – conjoined murataite grains; б – crystals structure in cross-section; 1-3 – murataite 5С, 8С and 3С, respectively

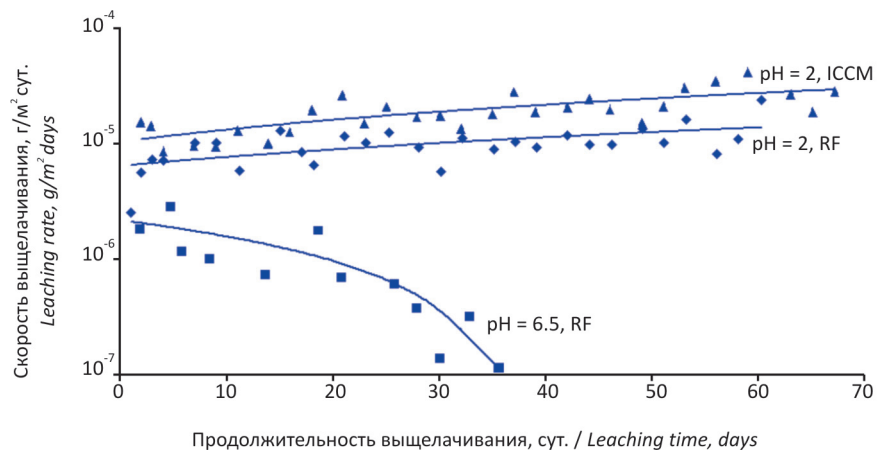


Рис. 7. Скорость выщелачивания тория из муратаитовых матриц, изготовленных методом «плавление – кристаллизация» в электропечи или «холодном тигле» индукционного нагрева, при их взаимодействии с чистой водой (pH = 6,5) или 0,01 М раствором азотной кислоты (pH = 2) / Fig. 7. Thorium leaching rate from murataite matrices made by "melting – crystallisation" in an electric oven or "cold induction-heated crucible" when interacting with clean water (pH = 6.5) or 0.01 M solution of nitric acid (pH = 2)

### РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

По радиационной устойчивости муратаитовые матрицы сравнимы с титанатными фазами со структурой пирохлора. Доза их аморфизации при облучении на ускорителе ионами криптона (совместная работа с Университетом штата Мичиган, США [5])

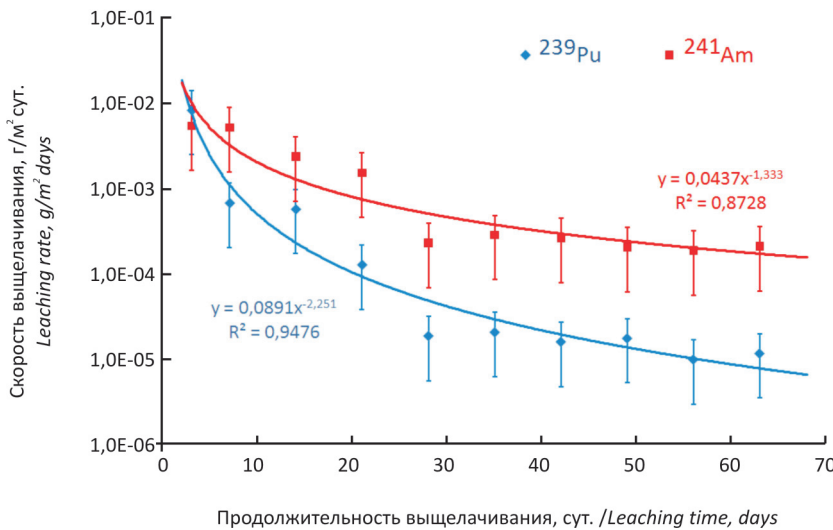


Рис. 8. Изменение со временем скорости выщелачивания <sup>239</sup>Pu и <sup>241</sup>Am из муратаитовой керамики, полученной плавлением в печи сопротивления и кристаллизацией расплава / Fig. 8. Time variation of <sup>239</sup>Pu and <sup>241</sup>Am rate of leaching from a murataite ceramic obtained by melting in a resistance furnace and melt crystallisation

er". Ceramic materials have been synthesised that contain up to 10 weight % of actinide oxides (Th, U, Np, Pu, Am, Cm) [4] and simulated rare-earth/actinides fraction of HLW [1].

In samples made by sintering, the murataite 3С, 5С and 8С varieties form individual grains (fig. 3). In molten ceramics, the murataite grains are built in a regionalised fashion (fig. 3, 4, 6): the centre is made of the 5С variety (very rarely the 7С), intermediate zones of 8С, and peripherals of 3С, with the lowest concentration of actinides (see table). This provides an additional safety barrier inhibiting any leaching of actinides by a water solution. Hence, murataite actinide containment matrices made of melts display the highest corrosion resistance in water environment. The rate of actinide leaching goes down as interaction time increases (fig. 7, 8). Just like in the cases of other titanate matrices, this is attributable to the formation of a thin film of titanium-enriched grains on the surface.

и под действием  $\alpha$ -излучения изотопа  $^{244}\text{Cm}$  с периодом полураспада 18,1 лет (совместная работа с ГНЦ НИИАР, город Димитровград, РФ [6]), составляет 0,2 смещений на атом (dpa).

Схема структурной трансформации муратаита с ростом величины флюенса или дозы  $\alpha$ -облучения следующая: суперструктура муратаита  $\rightarrow$  модулярная флюоритовая структура  $\rightarrow$  разупорядоченная флюоритовая структура  $\rightarrow$  аморфная (метамиктная) структура (рис. 9) [5]. Аморфизация муратаита не ведет к заметному снижению его стойкости в воде (скорость выщелачивания актинидов возрастает не более чем в три раза) [6].

\* \* \*

Основная задача дальнейших исследований – это отработка режимов промышленного изготовления муратаитовых матриц методом «плавление – кристаллизация с использованием ИПХТ» и проектирование надежного радиохимического оборудования.

Определенные перспективы может иметь также метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, ранее успешно применявшийся в лабораторных условиях для синтеза цирконолитовых и пироклоровых керамик, в том числе содержащих имитаторы актинидно-редкоземельной фракции ВАО.

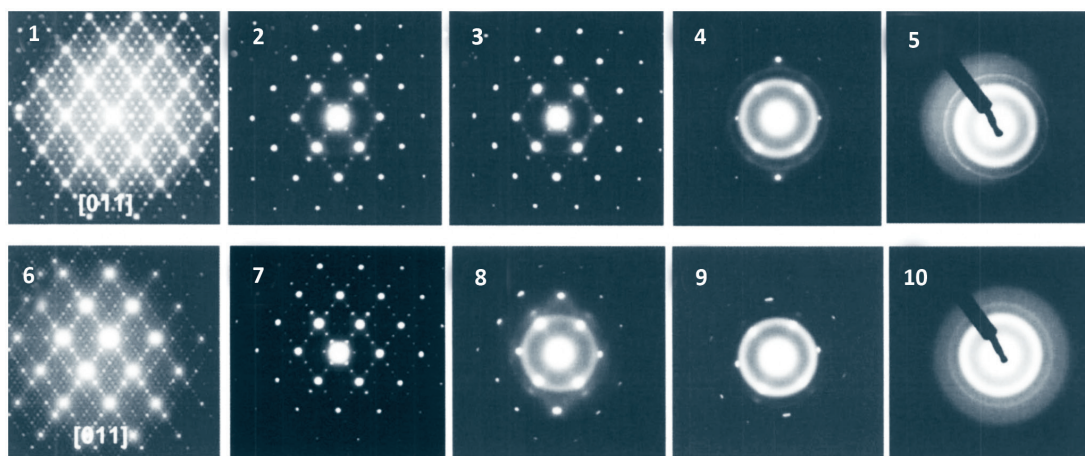


Рис. 9. Структурная трансформация муратаита 5C (1-5) и 8C (6-10) при облучении 1 МэВ  $\text{Kr}^{2+}$  при  $T = 873\text{K}$  до значений флюенса,  $\text{ион}/\text{см}^2$  (dpa): 1, 6 – необлученный; 2 –  $3,1 \cdot 10^{14}$  (0,25); 3 –  $5,6 \cdot 10^{14}$  (0,45); 4 –  $7,53 \cdot 10^{14}$  (0,60); 5 –  $13,75 \cdot 10^{14}$  (1,1); 7 –  $1,88 \cdot 10^{14}$  (0,15); 8 –  $3,75 \cdot 10^{14}$  (0,29); 9 –  $7,53 \cdot 10^{14}$  (0,58); 10 –  $11,25 \cdot 10^{14}$  (0,88) [5] / Fig. 9. Structural transformation of murataite 5C (1-5) and 8C (6-10) when exposed to 1 MeV  $\text{Kr}^{2+}$  at  $T = 873\text{K}$  to the following fluence values,  $\text{ион}/\text{см}^2$  (dpa): 1, 6 – non-irradiated; 2 –  $3.1 \cdot 10^{14}$  (0.25); 3 –  $5.6 \cdot 10^{14}$  (0.45); 4 –  $7.53 \cdot 10^{14}$  (0.60); 5 –  $13.75 \cdot 10^{14}$  (1.1); 7 –  $1.88 \cdot 10^{14}$  (0.15); 8 –  $3.75 \cdot 10^{14}$  (0.29); 9 –  $7.53 \cdot 10^{14}$  (0.58); 10 –  $11.25 \cdot 10^{14}$  (0.88) [5]

**Литература / References:**

1. R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian. *J. Appl. Phys.* 95, 5949, 2004.
2. Н.П. Лаверов, С.В. Юдинцев, С.В. Стефановский, Б.И. Омеляненко, Б.С. Никонов. *Радиохимия*. 53, 196, 2011.
3. S.V. Krivovichev, S.V. Yudin, V.S. Urusov, S.V. Stefanovsky, O.V. Karimova, N.N. Organova. *Minerals as Advanced Materials II*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011, pp. 301-313.
4. И.А. Соболев, Б.Ф. Мясоедов, С.В. Стефановский, С.В. Юдинцев, Ю.М. Куляко. *Радиохимия*. 43, 113, 2001.
5. J. Lian, L.M. Wang, R.C. Ewing, S.V. Yudin, S.V. Stefanovsky. *J. Appl. Phys.* 97, 113536, 2005.
6. А.Н. Лукиных, С.В. Томилин, А.А. Лизин, С.В. Юдинцев, С.В. Стефановский. *Радиохимия*. 50, 469, 2008.

**СОСТАВЫ ФАЗ В МУРАТАИТОВЫХ КЕРАМИКАХ С 10% МАС.  $\text{UO}_2$  ИЛИ  $\text{ThO}_2$ , PHASE COMPOSITIONS IN MURATAITE CERAMICS CONTAINING 10 WEIGHT % OF  $\text{UO}_2$  OR  $\text{ThO}_2$**

Оксид, % мас. Oxide, weight %	U-содержащий образец* U-containing sample*					Th-содержащий образец Th-containing sample				
	5C	8C	3C	Cr	T	5C	8C	3C	P	C
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,2	4,1	7,0	3,7	0,5	2,7	4,3	7,9	0,6	3,7
CaO	10,7	11,2	10,9	0,4	0,9	11,2	10,9	9,5	21,9	4,2
$\text{TiO}_2$	45,4	53,7	57,4	68,1	51,9	52,2	54,8	55,6	48,6	71,2
MnO	7,1	8,8	10,6	13,3	26,3	8,5	9,2	10,9	1,0	7,4
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,1	3,5	5,7	16,1	19,7	3,0	3,6	7,2	0,6	8,4
$\text{ZrO}_2$	12,2	7,0	3,1	н.о.	н.о.	9,7	6,5	2,1	н.о.	1,3
$(\text{Th}/\text{U})\text{O}_2$	21,5	11,3	4,6	н.о.**	н.о.	12,6	10,9	5,1	24,1	2,7

\*5C, 8C, 3C – муратаиты с пяти-, восьми- и трехкратным мотивом ячейки, P – перовскит, C – кричтонит, T – пирофанит; \*\*не обнаружен  
\*5C, 8C, 3C – murataites with five-, eight- and three-fold fluorite-type cell, P – perovskite, C – crichtonite, T – pyrophanite; \*\*not found

**RADIATION RESISTANCE**

In terms of their resistance to radiation, murataite matrices are comparable to the titanate phases with a pyrochlore structure. Their amorphisation dose when exposed to accelerator-produced krypton ions (joint work with University of Michigan, US [5]) and to  $\alpha$ -radiation emitted by  $^{244}\text{Cm}$  with 18.1 years half-life (joint work with NIAR of Dimitrovgrad, Russia [6]), was 0.2 displacements per atom (dpa).

The sequence of structural murataite transformation with increasing fluence or  $\alpha$ -radiation dose is as follows: murataite superstructure  $\rightarrow$  modular fluorite structure  $\rightarrow$  disordered fluorite structure  $\rightarrow$  amorphous (metamict) structure (fig. 9) [5]. Murataite amorphisation does not cause any noticeable deterioration of its resistance in water environment (the actinide leaching rate increases three-fold at the most) [6].

\* \* \*

The main objective of further research will be to develop conditions for industrial-scale production of murataite matrices by "melting – crystallisation using a "cold crucible" induction smelter" and to develop reliable radiochemical equipment.

There may also be some promise in self-propagating high-temperature synthesis method, which was successfully used earlier in laboratory conditions to synthesise zirconolite and pyrochlore ceramic materials, including those containing simulated actinides/rare-earth fraction of high-level radioactive waste.