

Nagra

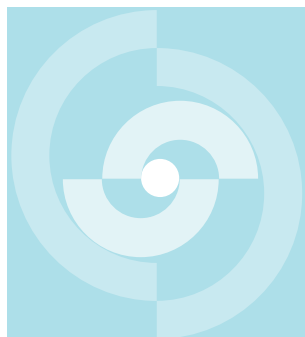
Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive



TECHNISCHER BERICHT 84-08

Kristalline Stoffe zur Verfestigung
hochradioaktiver Abfälle

R. Grauer

Februar 1984

Eidg. Institut für Reaktorforschung,
Würenlingen

Nagra

Nationale
Genossenschaft
für die Lagerung
radioaktiver Abfälle

Cédra

Société coopérative
nationale
pour l'entreposage
de déchets radioactifs

Cisra

Società cooperativa
nazionale
per l'immagazzinamento
di scorie radioattive

TECHNISCHER BERICHT 84-08

Kristalline Stoffe zur Verfestigung
hochradioaktiver Abfälle

R. Grauer

Februar 1984

Eidg. Institut für Reaktorforschung,
Würenlingen

| <u>Inhaltsverzeichnis</u> | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| Zusammenfassung | III |
| Resumé | IV |
| Summary | V |
| 1. HOCHAKTIVER ABFALL UND MOEGliche VERFESTIGUNGSFORMEN | 1 |
| 2. DIE AUSWAHL KRISTALLINER PHASEN ZUR VERFESTIGUNG HOCHAKTIVER ABFAELLE | 8 |
| 2.1 STRUKTURELLE GESICHTSPUNKTE | 8 |
| 2.2 KOMPATIBILITAET UND STABILITAET | 18 |
| 3. ZUSAMMENSETZUNG UND PHASENBESTAND KRISTALLINER VERFESTIGUNGSFORMEN | 21 |
| 3.1 SYNROC-ZUSAMMENSETZUNGEN | 23 |
| 3.2 DIE ZUSAMMENSETZUNG VON SUPERCALCINATEN | 28 |
| 3.3 ANDERE VERFESTIGUNGSFORMEN | 30 |
| 4. DIE HERSTELLUNG KRISTALLINER VERFESTIGUNGSFORMEN | 33 |
| 4.1 DIE HERSTELLUNG VON SYNROC | 34 |
| 4.2 DIE SYNTHESE VON SUPERCALCINATEN | 36 |
| 4.3 SOL-GEL-VERFAHREN | 37 |
| 5. DIE BESTAENDIGKEIT GEGENUEBER WAESSRIGEN LOESUNGEN | 39 |
| 5.1 REAKTIONSMechanismEN UND EINFLUSSGROESSEN | 39 |
| 5.2 PRUEFUNG DER KORROSIONSBESTAENDIGKEIT | 45 |
| 5.3 ERGEBNISSE VON KORROSIONSVersUCHEN | 49 |
| 5.4 UNTERSUCHUNGEN ZUR TEMPERATURABHAENGIGKEIT DER AUFLoesUNG | 63 |
| 5.5 HYDROTHERMALE REAKTIONEN UND WECHSELWIRKUNGEN | 67 |
| 6. EINFLUESSE DES RADIOAKTIVEN ZERFALLS | 71 |
| 6.1 RADIOLYSEEINFLUESSE | 74 |
| 6.2 AUSWIRKUNGEN DES ALPHA-ZERFALLS | 75 |
| 6.3 TRANSMUTATIONEN | 79 |
| 6.4 BEEINFLUSSUNG DES AUFLoesUNGSVERHALTENS | 80 |

| | | |
|-----|---|----|
| 7. | ZUSAMMENFASSENDE UEBERSICHT | 84 |
| 7.1 | FORSCHUNGS- UND ENTWICKLUNGSAKTIVITAETEN | 84 |
| 7.2 | GESAMTBEURTEILUNG VERSCHIEDENER VERFESTIGUNGSFORMEN | 87 |
| 7.3 | DER PHASENBESTAND VON SYNROC | 89 |
| 7.4 | HERSTELLUNGSVERFAHREN | 89 |
| 7.5 | STABILITAET UND CHEMISCHE BESTAENDIGKEIT | 89 |
| 7.6 | ERGEBNISSE VON AUSLAUG- UND KORROSIONSVERSUCHEN | 90 |
| 7.7 | EINFLUESSE DES RADIOAKTIVEN ZERFALLS | 91 |
| 8. | SCHLUSSFOLGERUNGEN UND EMPFEHLUNGEN | 92 |
| 8.1 | SCHLUSSFOLGERUNGEN | 92 |
| 8.2 | EMPFEHLUNGEN FUER WEITERE ARBEITEN | 92 |
| 9. | LITERATUR | 94 |

Zusammenfassung

Die hochradioaktiven Abfälle aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen müssen zur sicheren Endlagerung in einer chemisch resistenten anorganischen Matrix verfestigt werden. Neben der Verglasung dieser Abfälle besteht die Möglichkeit, das komplexe Oxidgemisch in eine kristalline Keramik einzulagern.

Es werden die strukturellen und chemischen Gesichtspunkte erörtert, die den Leitfaden bei der Auswahl und Entwicklung solcher Produkte bilden. Anschliessend werden die Zusammensetzung und der Phasenbestand der wichtigsten Entwicklungen beschrieben.

Von allen keramischen Verfestigungsformen für den Abfall aus Leistungsreaktoren weist Synroc den höchsten Entwicklungsstand auf. Die bisherigen Entwicklungen und Untersuchungen wurden allerdings nur mit simuliertem (inaktivem) Abfall durchgeführt.

Eine der wichtigsten Produkteigenschaften ist das Verhalten gegenüber Wässern. Synroc reagiert bei Temperaturen über 100 °C mit Wasser langsamer als Gläser. Bemerkenswert ist die geringe Freisetzungsrates für die Actiniden. Das wichtige Nuklid ^{137}Cs wird dagegen auch bei tieferen Temperaturen mit ähnlicher Geschwindigkeit freigesetzt wie aus Gläsern. Die Aussagen über die chemische Beständigkeit beruhen auf kurzzeitigen Experimenten, die die möglichen komplexen Wechselwirkungen in einem Endlager nicht berücksichtigen. Es fehlt deshalb auch an kausalen Modellen zur Beurteilung des Langzeitverhaltens unter Endlagerbedingungen.

Der Bericht schliesst mit Empfehlungen für weitere Arbeiten.

Resumé

Les déchets hautement radioactifs issus du retraitement du combustible nucléaire doivent être solidifiés dans une matrice anorganique chimiquement résistante. Outre la vitrification de ces déchets, existe la possibilité d'inclure le mélange complexe d'oxides dans une céramique cristalline.

Les aspects structurels et chimiques qui conduisent aux choix et aux développements de tels produits sont expliqués. Suit une description de la composition et des différentes phase des principaux produits développés.

Parmi toutes les céramiques de solidification pour les déchets des réacteurs nucléaires de puissance, le Synroc est le plus développé. Toutefois, les développements et les investigations jusqu'à présent n'ont été effectués qu'avec des déchets simulés (inactifs).

L'une des plus importantes caractéristiques de ce produit est son comportement relatif à l'eau. Le Synroc réagit avec l'eau pour des températures supérieures à 100 °C plus lentement que les verres. Son taux minime de relâchement des actinides est remarquable. L'important radionucléide ^{137}Cs est par contre libéré sous un débit semblable à celui des verres, même aux plus basses températures. Les énoncés relatifs à sa stabilité chimique sont basés sur des expériences de courte durée qui ne prennent pas en compte les interactions complexes ayant lieu dans un dépôt. Il manque aussi en conséquence des modèles causals pour juger de son comportement à long terme dans les conditions du stockage.

Le rapport se termine par des recommandations au sujet des travaux à venir.

Summary.

Highly active wastes from reprocessed nuclear fuels must be incorporated into a solid chemically resistant inorganic matrix prior to final storage. One possible alternative to glassification is to embed the complex oxide mixture in a crystalline ceramic.

A discussion from the structural and chemical viewpoint is presented giving guidelines for the selection and development of such a product. The chemical and phase composition concerning the most important developments are described.

SYNROC is the most highly developed solid ceramic that has been evaluated to date for power reactor wastes. However, its testing and development so far has been restricted to simulated inactive materials.

One of the most important aspects of solid high activity wastes is their behaviour in water. SYNROC reacts more slowly than glasses with water at temperatures over 100° C. Its low release of actinides under these conditions is remarkable. At temperatures under 100° C the important nuclide Cs^{137} is released from SYNROC and from glasses at comparable rates. These assertions concerning chemical stability are however based on short term experiments, which have not considered the possibly complex interactions occurring during final storage. The information is therefore insufficient to describe the basic model required to predict long term behaviour under final storage conditions.

Finally the report makes recommendations for a further programme of work.

1. Hochradioaktiver Abfall und mögliche Verfestigungsformen

Bei der Aufarbeitung des abgebrannten Kernbrennstoffs fällt ein komplexes Gemisch von Spaltprodukten an, das auch Reste von nicht abgetrenntem Uran und Plutonium sowie Transurane enthält (Tabelle 1). Reale Gemische enthalten ausserdem Korrosionsprodukte und Anteile von Prozesschemikalien. Abbildung 1 zeigt die wichtigsten aktivitätsbestimmenden Elemente und ihren Zerfall. Bei ^{90}Sr und ^{137}Cs ist der Zerfall anfänglich von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, die nach etwa 300 Jahren weitgehend abgeklungen ist. Später überwiegt die α -Aktivität aus dem Zerfall der Transurane.

Wegen der langen Halbwertszeiten einiger Nuklide des hochaktiven Abfalls (HAA) sind solche Gemische zu verfestigen und in dauerhafter Form in einem Endlager zu isolieren, das durch mehrfache Sicherheitsbarrieren gegen den Austritt von Radionukliden abgesichert ist. In der Schweiz könnte sich der Granit in 600 bis 1700 m Tiefe unter dem nördlichen Mittelland für ein Endlager eignen /103/. Es ist vorgesehen, ein solches Endlager als Bergwerk anzulegen und während etwa 50 Jahren zu betreiben.

Der verfestigte Abfall soll nicht nur durch die geologischen Barrieren, sondern zusätzlich durch quellfähige Tonmineralien mit hohem Rückhaltevermögen für Radionuklide (Bentonit) sowie durch einen Metallkanister isoliert werden. Dieser Kanister wird für eine Lebensdauer von 1000 Jahren auch unter ungünstigen Bedingungen ausgelegt /48/; er stellt somit eine Absolutbarriere gegen den Austritt von Radionukliden dar, bis die β, γ -Aktivität und die Wärmeentwicklung des HAA abgeklungen sind. Die Temperatur des Endlagers entspricht dann der geothermischen Tiefenstufe und liegt bei 40 bis 60 °C. Die Temperatur des verfestigten Abfalls bei der Einlagerung wird aus betrieblichen Gründen und wegen möglicher Auswirkungen auf den Bentonit limitiert. Die Temperatur im Endlager soll 100 °C nicht überschreiten.

| | Gew. % | Atom % | | Gew. % | Atom % |
|--------------------------------|--------|--------|--------------------------------|--------|--------|
| Rb ₂ O | 0.937 | 0.489 | Nb ₂ O ₃ | --- | --- |
| Cs ₂ O | 6.804 | 2.638 | MoO ₃ | 10.798 | 4.099 |
| SrO | 2.476 | 1.305 | Tc ₂ O ₇ | 3.123 | 1.101 |
| BaO | 3.745 | 1.334 | RuO ₂ | 7.043 | 2.892 |
| Y ₂ O ₃ | 1.323 | 0.640 | Bi ₂ O ₃ | --- | --- |
| La ₂ O ₃ | 3.351 | 1.124 | RhO ₂ | 1.182 | 0.479 |
| CeO ₂ | 7.646 | 2.427 | PdO | 3.692 | 1.648 |
| Pr ₂ O ₃ | 3.166 | 1.049 | CdO | 0.219 | 0.093 |
| Nd ₂ O ₃ | 10.837 | 3.510 | Ag ₂ O | 0.156 | 0.073 |
| Pm ₂ O ₃ | 0.282 | 0.090 | Sb ₂ O ₃ | 0.049 | 0.018 |
| Sm ₂ O ₃ | 2.257 | 0.707 | SnO ₂ | 0.185 | 0.067 |
| Eu ₂ O ₃ | 0.506 | 0.157 | U ₃ O ₈ | 14.784 | 2.858 |
| Gd ₂ O ₃ | 0.282 | 0.085 | NpO ₂ | 1.216 | 0.247 |
| Dy ₂ O ₃ | 0.005 | 0.001 | PuO ₂ | 0.165 | 0.033 |
| SeO ₂ | 0.151 | 0.074 | Am ₂ O ₃ | 0.384 | 0.079 |
| TeO ₂ | 1.702 | 0.583 | Cm ₂ O ₃ | 0.107 | 0.022 |
| ZrO ₂ | 11.629 | 5.157 | Sauerstoff | --- | 64.909 |

Tabelle 1: Zusammensetzung des Abfalls aus Leichtwasser-Reaktoren.
 Anreicherung: 3 % U-235; Abbrand: 30'000 MWd/t U; Auf-
 arbeitung: 150 Tage nach Entladung. 0,5 % U und 0,5 % Pu
 wurden nicht abgetrennt /81/.

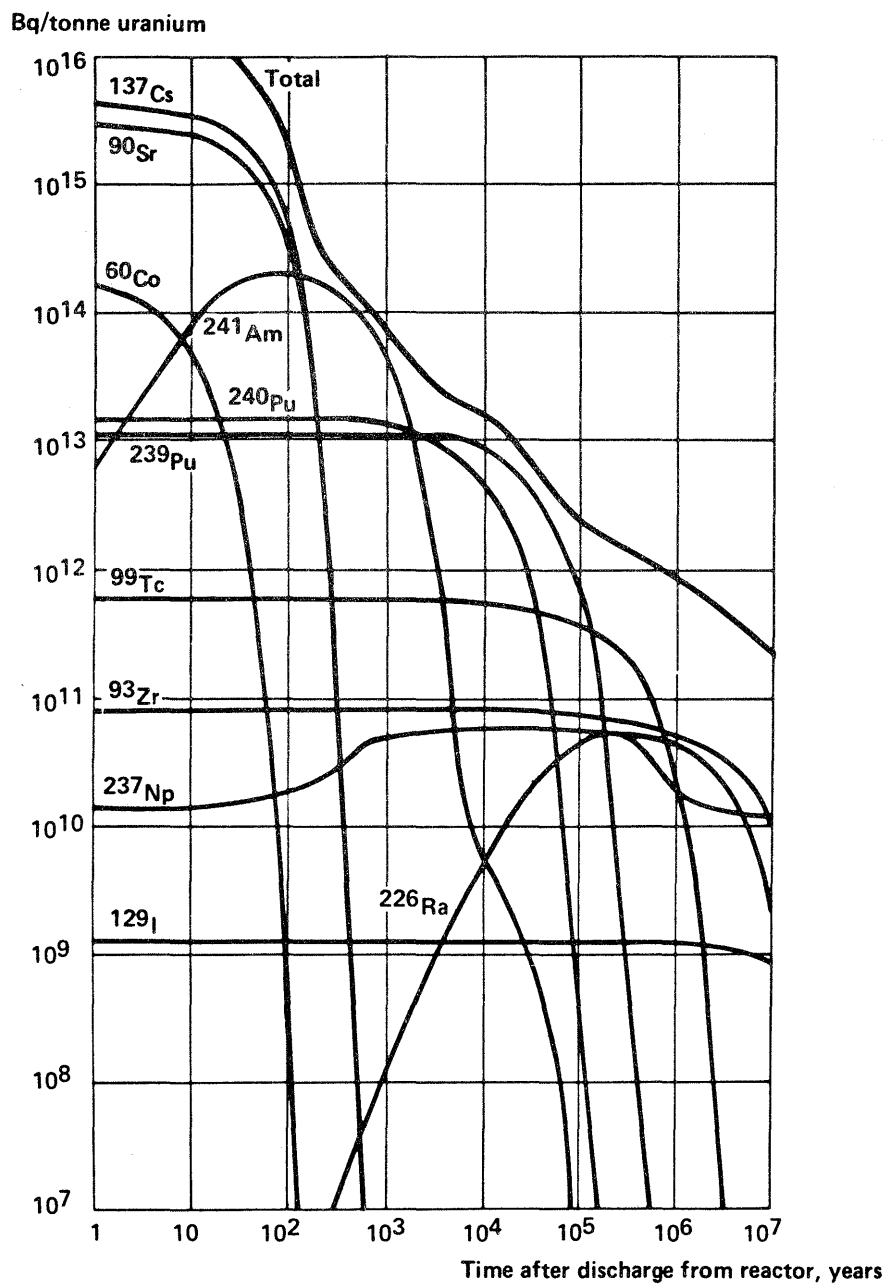


Abbildung 1: Radioaktivität von abgebranntem
Reaktorbrandstoff.
Abbrand: 38'000 MWd/t U;
Anreicherung: 3,2 % ²³⁵U /147/.

In verschiedenen Ländern wird auch die Möglichkeit diskutiert, den Abfall in tiefen Bohrlöchern zu versenken. Eine Variante dieses Konzeptes mit besonders tiefen Bohrlöchern hat der Australier Ringwood vorgeschlagen /122, 124, 129/. Anstelle eines Endlagerbergwerks mit einer Betriebsdauer von einigen Jahrzehnten wird das Versenken des HAA in Bohrungen mit einer Tiefe bis zu 4000 m vorgesehen (Abbildung 2). Durch die dezentrale Anlage solcher Bohrlöcher und kurze Betriebszeiten soll das Risiko bei Endlagerstörfällen reduziert und die politische Akzeptanz erhöht werden. Die Temperaturen eines solchen Endlagers wären wesentlich höher als die eines Bergwerks: weil das Bohrloch während des Betriebs nicht zugänglich sein muss, kann die Abfalltemperatur beim Einbringen höher sein. Als Verfüllmaterial müsste dann ein thermisch stabiler Stoff, z.B. Magnesiumoxid /129/ gewählt werden. Wegen der grösseren Tiefe würden auch die Endtemperaturen im Bohrloch höher liegen als im Bergwerk.

Ueber weitere Endlagerkonzepte orientieren /62, 97, 103/.

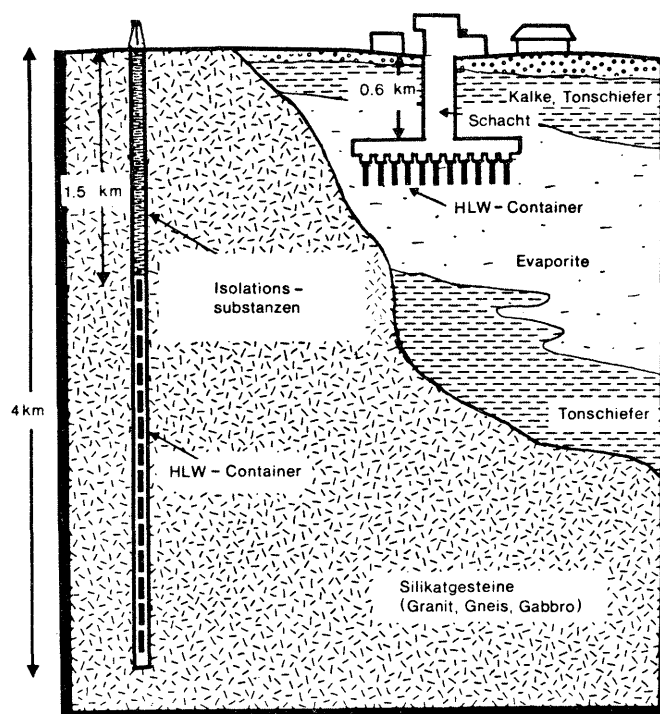


Abbildung 2: Schematischer Vergleich von zwei Endlagerkonzepten: Bergwerk (hier in einem Salzstock) und tiefes Bohrloch /129/.

Von den verschiedenen Sicherheitsbarrieren eines Endlagers sollen hier nur die Verfestigungsformen des HAA behandelt werden. Es ist aber mit Nachdruck darauf hinzuweisen, dass die Verfestigungsmatrix in einem Endlager integrierender Bestandteil eines komplexen Systems ist, in dem mannigfaltige Wechselwirkungen und Synergismen zu berücksichtigen sind. Die Beurteilung der Matrix darf deshalb nicht nur aufgrund isolierter (und möglicherweise unrealistischer) Laborversuche oder Fabrikationsdaten erfolgen; der Gesamtzusammenhang darf nie ausser acht gelassen werden.

Nachstehend sind die wichtigsten Anforderungen zusammengestellt, die an eine Verfestigungsmatrix zu stellen sind:

- gute chemische Beständigkeit
- hohes Aufnahmevermögen für HAA
- Unempfindlichkeit gegen schwankende Abfallzusammensetzung
- mechanische Stabilität
- thermische Beständigkeit (Wärmeentwicklung durch den radioaktiven Zerfall)
- Unempfindlichkeit gegen radioaktive Strahlung
- günstige Rohstoffsituation
- sichere und wirtschaftliche Herstellungstechnologie.

Wegen der Wärmeentwicklung des HAA und wegen Radiolyseeffekten ist der Abfall in anorganische und wasserfreie Phasen einzubringen. Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung von Verfestigungsformen, die zur Zeit - allerdings mit sehr unterschiedlicher Intensität - bearbeitet werden.

Am weitesten entwickelt - bis zur industriellen Fertigung - ist die Abfallverfestigung in Borosilikatgläsern. Wegen ihrer amorphen Struktur sind Gläser besonders geeignet, ein weites Spektrum von Elementen aufzunehmen; die vorstehenden Anforderungen sind weitgehend erfüllt. Der Aufbau und das chemische Verhalten solcher Gläser sind in einem früheren Bericht ausführlich beschrieben und diskutiert worden /46/.

| Material | Form | Vorteile | Nachteile |
|--|--------------------------------|--|---|
| Porosilikatglas | Monolithe Perlen | HAA-Aufnahmevermögen, Technologie, nachgewiesene Strahlenresistenz | Metastabil, unter hydrothermalen Bedingungen unbeständig |
| SiO ₂ -Glas, porös, gesintert /83/ | Monolithe | Bessere Beständigkeit als Boro- silikatglas | kompliziertere Herstellung |
| Glaskeramik | Monolithe | thermisch stabiler als Glas | Herstellungsprozess. Wenig resistente Restglasphasen |
| Calciniertes HAA (Calcine) | Pellets | einfacher Prozess | chemische Resistenz |
| Spezialkeramiken (tailored ceramics, supercalcine) | Pellets Kügelchen | Hohes HAA-Aufnahmevermögen, thermische Stabilität | Strahlenresistenz unbekannt, grosse Oberfläche |
| Synroc*) | Monolithe Pellets | hydrothermale Beständigkeit | Strahlenresistenz unbekannt, komplexer Herstellungsprozess |
| Titanate | Pellets, Kügelchen | thermische Stabilität | Strahlenresistenz unbekannt, Cs-Rückhalt |
| Zement (FUETAP) | Gusskörper | tiefe Prozesstemperatur | Druckfestigkeit, Auslaugverhalten |
| Tonkeramik | extrudierte Stangen, Blöcke | einfacher Prozess | Druckfestigkeit, Auslaugverhalten |
| Metallmatrix mit Pellets, Pulvern | grosse Gusskör- per | zusätzliche Barriere, Wärme- leitfähigkeit, Aufnahme feinteiliger HAA-Verfestigungen | Geringer HAA-Gehalt Korrosion des Metalls |
| Cermets | extrudierte Stangen, Körner | Wärmeleitfähigkeit | Korrosion des Metalls |
| Pyrolytisch be- schichtete Teil- chen (C, SiC, Al ₂ O ₃ , Me) | Pellets Kügelchen | Geringe Nuklidfreisetzung- raten | komplexer Herstellungsprozess, weitere Verpackung notwendig. |

Tabelle 2: Verfestigungsformen für hochradioaktive Abfälle.
Modifiziert nach /45, 168/.

*) Synroc (synthetic rock) ist eine nominell dreiphasige
Titanatkeramik /130/.

Eine Alternative zur Verglasung ist die Abfallverfestigung in kristallinem Material durch einen keramischen Hochtemperaturprozess. Solche Produkte haben im allgemeinen eine gute thermische Stabilität und sind vor allem unter hydrothermalen Bedingungen chemisch beständiger als Gläser.

Da beim Uebergang von Gläsern zu kristallinen Stoffen das flexible amorphe Netzwerk durch ein weniger anpassungsfähiges Kristallgitter ersetzt wird, müssen die Kristallphasen sorgfältig nach strukturchemischen Gesichtspunkten ausgewählt werden. Jede Ionensorte muss auf speziell geeigneten Gitterplätzen untergebracht werden. Die Verfestigung des gesamten Abfalls erfordert deshalb mehrere Phasen, die sowohl unter Herstellungs- wie auch unter Endlagerbedingungen miteinander kompatibel sein müssen.

Der Vorteil einer erhöhten thermischen und eventuell auch chemischen Resistenz muss deshalb durch eine erhöhte Komplexität der Matrix und des Herstellungsprozesses erkauft werden, und es sind, wie auch bei den Gläsern, Kompromisse einzugehen.

Es ist deshalb stets die Frage zu stellen, wie weit eine bestimmte Produkteigenschaft optimiert werden muss. Die quantitativen Anforderungen sind im Zusammenhang mit dem gewählten Endlagerkonzept festzulegen. So braucht etwa eine Matrix, die erst nach 1000 Jahren mit Wasser von max. 60 °C in Kontakt kommen kann, nicht gegen einen hydrothermalen Umsatz bei 300 °C resistent zu sein.

Von den kristallinen Verfestigungsformen für hochaktiven Abfall aus Leistungsreaktoren weist Synroc einen verhältnismässig fortgeschrittenen Entwicklungsstand auf. Synroc (synthetic rock) ist eine nominell dreiphasige Titanatkeramik /131/, die sich für die Versenkung des Abfalls in tiefen Bohrlöchern eignen soll /129/.

Eine umfassende Uebersicht und Diskussion keramischer Verfestigungsformen hat Hayward /57/ veröffentlicht. Ein weiterer Bericht über die vergleichende Analyse von kristallinen Produkten und Gläsern befasst sich vor allem mit ökonomischen Aspekten /95/.

2. Die Auswahl kristalliner Phasen zur Verfestigung hochaktiver Abfälle

2.1. Strukturelle Gesichtspunkte

Die Auswahl von möglichen Wirtsphasen zur Verfestigung radioaktiver Abfälle geschieht aufgrund mineralogischer, kristallchemischer und geologischer Gesichtspunkte, die hier nicht ausführlich besprochen werden können. Es sei auf Lehrbücher der Strukturchemie verwiesen /76, 173/ sowie auf einige ausführliche Arbeiten für die Auswahl von Wirtsphasen für HAA /93, 135/. Roy /123/ spricht in diesem Zusammenhang von "Molecular Engineering".

Die Aufgabe, etwa 40 Elemente (Tabelle 1) mit bestimmten Ionenradien, Oxidations- und Koordinationszahlen auf Kristallgitterplätzen unterzubringen, wird etwas übersichtlicher, wenn man die Ionen nach ihren Radien ordnet (Abbildung 3). Schwerpunkte ergeben sich im Bereich von 70 bis 90 pm und bei etwa 100 pm. Die von diesen Ionen bevorzugten Koordinationszahlen sind 6 und 8. Eine Gruppe grösserer Ionen, mit Caesium als Extremfall, hat die Koordinationszahlen 8 und 12, während Molybdän die Koordinationszahl 4 bevorzugt.

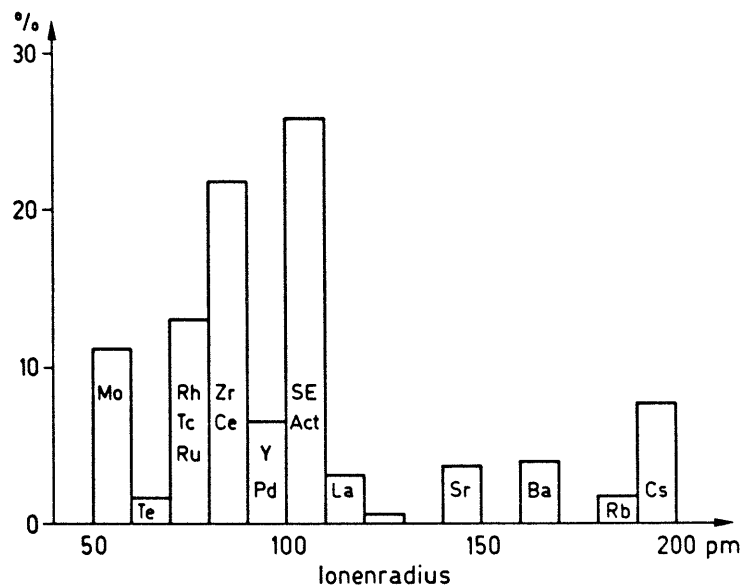


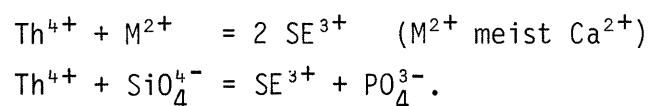
Abbildung 3: Die Zusammensetzung von hochaktivem Abfall nach Tabelle 1, geordnet nach der Häufigkeit der Ionenradien. Ionenradien nach /175/.

Natürliche Mineralien liefern die Vorlagen, in welche Strukturtypen sich diese Ionen einbauen lassen. Da natürliche Mineralien selten reine Verbindungen sind, sondern Fremdelemente in fester Lösung enthalten, geben sie auch Hinweise über Art und Ausmass möglicher Substitutionen. Begleitminerale und Verwitterungsprodukte erlauben Aussagen über die Kompatibilität mit anderen Phasen und über die chemische Beständigkeit. Unter diesen Gesichtspunkten befassen sich zwei Arbeiten mit natürlichen Analogen als Basis zur Evaluation von Wirtsphasen für HAA /51, 52/, vgl. auch /93/.

Die nachstehend genannten Strukturen sind nach ihrer praktischen Bedeutung ausgewählt worden; sie sind Bestandteile von Verfestigungsprodukten. Die Mineralnamen werden häufig für den Strukturtyp und nicht für das eigentliche Mineral verwendet. Der Gebrauch von Mineralnamen anstelle von chemischen oder kristallographischen Bezeichnungen bereitet auch dem Chemiker gelegentlich Schwierigkeiten. Ein Taschenbuch-Lexikon /152/ bietet hier wertvolle Hilfe.

Phosphatminerale zeichnen sich durch eine geringe Löslichkeit aus und können zahlreiche Kationen aufnehmen, die im HAA vorliegen. Monazit und Apatit sind die wichtigsten Vertreter.

Monazit ist das monokline Orthophosphat der Elemente der Seltenen Erden (SE) von Lanthan bis Gadolinium. Die Orthophosphate der höheren SE-Elemente, die im HAA nicht in nennenswerten Mengen vorliegen, sind dagegen tetragonal. Natürliche Monazite enthalten bedeutende Mengen an Thorium (5 bis 35 Masse%) und Uran (0,5, selten bis 15 Masse %). Monazit ist isotyp mit Huttonit, ThSiO_4 , so dass sich zwischen diesen Endgliedern feste Lösungen bilden können. Die Substitutionsreaktionen sind



Die Monazitstruktur eignet sich somit nicht nur zur Fixierung der SE-Elemente, sie kann auch Actiniden und zweiwertige Metalle aufnehmen /12/. Unter-

suchungen an dotiertem LaPO_4 /69/ ergaben für die inkorporierten Actiniden die folgenden Oxidationszahlen: U III/IV, Pu IV, Am III, Np V. Präparativ lassen sich bei 1200 °C die Phasen $\text{Ca}_{0,5}\text{U}_{0,5}\text{PO}_4$ und $\text{Ca}_{0,5}\text{Th}_{0,5}\text{PO}_4$ herstellen, die miteinander feste Lösungen bilden /29/.

Die SE-Phosphate sind ausserordentlich schwerlöslich. Mit thermodynamischen Daten für CePO_4 (/135/, S. 209) und mit einer angenommenen totalen Phosphatkonzentration von 10^{-6} molar werden, ohne Berücksichtigung von Komplexen, folgende Löslichkeiten berechnet:

| pH | [Ce ³⁺] | |
|----|----------------------|----------------------|
| | 25 °C | 50 °C |
| 6 | $4,0 \cdot 10^{-9}$ | $8,6 \cdot 10^{-10}$ |
| 8 | $2,5 \cdot 10^{-12}$ | $6,1 \cdot 10^{-13}$ |

Eine umfassende Literaturzusammenstellung über Monazite finden sich in /10/.

Der Apatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$, ist das häufigste Phosphormineral. Für die HAA-Verfestigung ist dieser Strukturtyp vor allem deshalb von Interesse, weil grössere Mengen von Strontium und SE-Elementen eingebaut werden können. Der isostrukturelle Belovit, $\text{NaCeSr}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, ist allerdings in natürlicher Umgebung nicht stabil /165/. Da natürliche Apatite bis zu 19 % ThO_2 enthalten, ist dieser Strukturtyp auch geeignet, um andere Actiniden aufzunehmen. Die mögliche Substitution von PO_4^{3-} durch SiO_4^{4-} macht den Apatit-Typ besonders variantenreich. Die wasserfreien Silikatapatite sind radiolysenbeständig.

Löslichkeitsdaten für Hydroxy- und Fluorapatit finden sich bei McCarthy /93/, S. 208).

Zahlreiche Oxidtypen eignen sich zur Abfallverfestigung aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und aus kristallchemischen Gründen.

UO_2 , ThO_2 , CeO_2 kristallisieren im Fluorit-Typ (CaF_2) Abbildung 4). In diesem System sind feste Lösungen möglich, und begrenzte Mischbarkeit besteht mit ZrO_2 .

Uraninit, UO_{2+x} , als Prototyp für Oxidbrennstoff, ist unter reduzierenden Bedingungen extrem schwer löslich /92/. In oxidierendem Milieu löst er sich, vor allem in Gegenwart von Hydrogencarbonat, leicht auf.

Ein breites Spektrum von Ionen kann in das Perowskit-Gitter vom Typ ABO_3 eingebaut werden (Perowskit: $CaTiO_3$). Wie das Strukturbild (Abbildung 5) zeigt, werden die grossen A-Ionen 12-fach, die kleineren B-Ionen 6-fach koordiniert. Falls die Elektroneutralität des Gitters insgesamt aufrecht erhalten bleibt, ist die Wertigkeit der Ionen von geringerer Bedeutung als ihre Abmessung. Aus geometrischen Ueberlegungen folgt für die Ionenradien R

$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_B + R_O)$$

Liegt der Toleranzfaktor t im Bereich von 0,9 bis 1, ist das Gitter kubisch, im Bereich von 0,8 bis 0,9 dagegen verzerrt. Bei $t < 0.8$ werden andere Strukturtypen stabil.

Folgende HAA-Komponenten werden vom Perowskit aufgenommen:

A-Plätze, $R \approx 100$ pm: Ca, (Sr) SE, Na, Y, Th, Actiniden III (IV)

B-Plätze, $R \approx 70$ pm: Ti, Al, Fe III, Mg, Zr, Tc IV

Besonderes Interesse verdient der Perowskit-Typ wegen der Möglichkeit, Titan durch das langlebige ^{99}Tc IV zu ersetzen. Auch der Einbau von Molybdän IV erscheint möglich.

Perowskite sind in der Natur verbreitet, und sie sind chemisch sehr inert. Die in der Natur beobachteten Phasenumwandlungen (zu TiO_2 , Anatas und zu Ilmenit, $FeTiO_3$, bzw. Titanit, $CaTiSiO_5$ in Gegenwart von Silikaten) werden hydrothermalen Reaktionsbedingungen und nicht einer Oberflächenverwitterung zugeschrieben /51/.

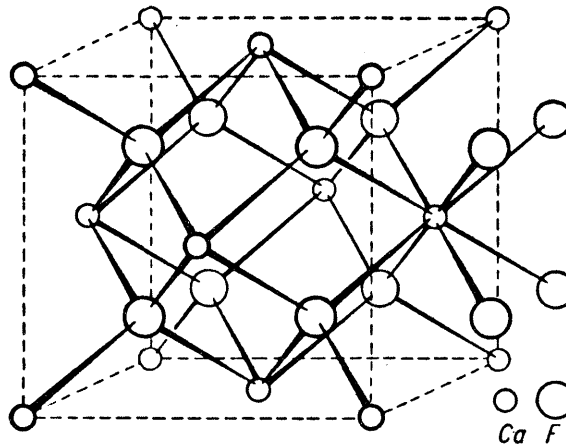


Abbildung 4: Struktur von Fluorit, CaF_2 .

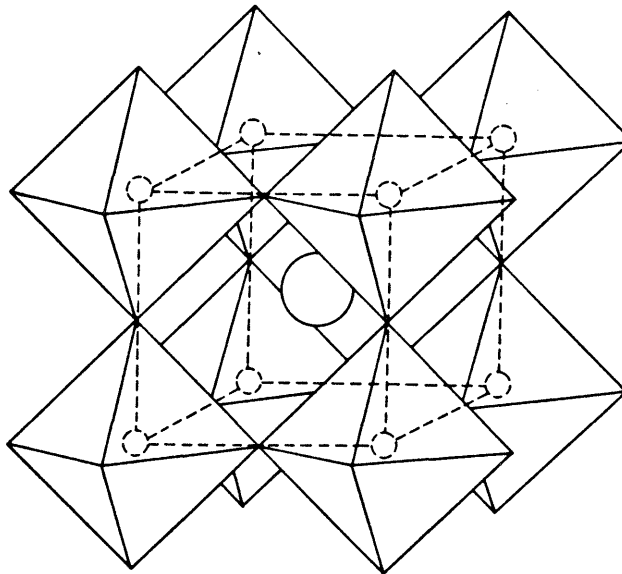


Abbildung 5: Idealisierte Struktur von Perowskit, CaTiO_3 . Ein Calciumatom im Zentrum des Würfels ist von 8 $[\text{TiO}_6]$ -Oktaedern umgeben /154/.

Wegen seiner Bedeutung als Synroc-Komponente sei der Zirkonolith, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, erwähnt (Abbildung 6). In diesem Gitter können wiederum grosse (Ca) und kleine (Ti) Ionen substituiert werden. Natürliche Zirkonolithe enthalten häufig grössere Mengen von Thorium und Uran. In Kontakt mit Silikatmaterialien ist Zirkonolith instabil /51/. Die Umsetzung zu Zirkonsilikaten dürfte allerdings unter Endlagerbedingungen extrem langsam verlaufen.

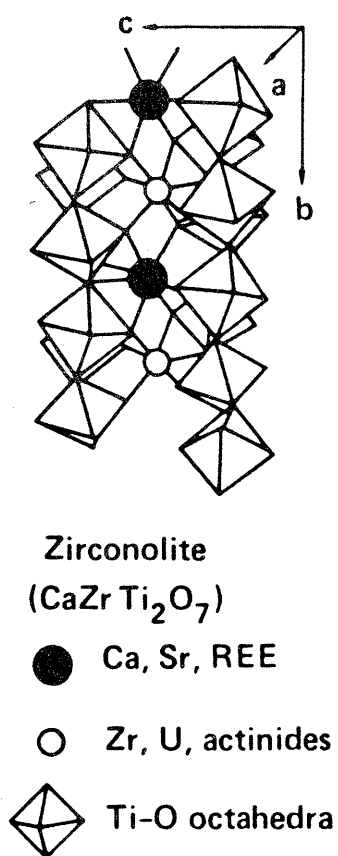
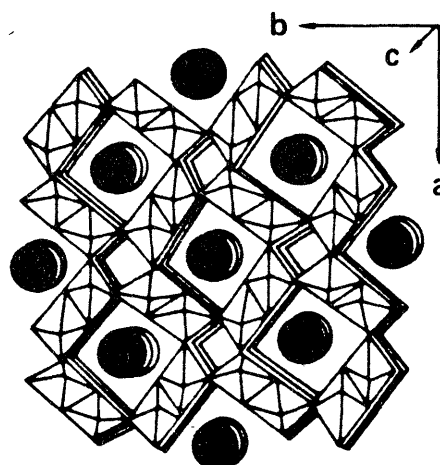


Abbildung 6: Struktur von Zirkonolith /155/.

Aus Abbildung 3 ist ersichtlich, dass Rubidium, Caesium und Barium besonders grosse Ionenradien haben; sie lassen sich nicht in einfache Oxidgitter einbauen. Neben der Möglichkeit, diese Elemente in Zeolithen zu fixieren, lassen sie sich in Tunnelstrukturen einbauen. Bekannt sind solche Strukturen u.a. bei Manganmineralien /16, 158/. Zu dieser Gruppe gehört das seltene Mineral Hollandit (Abbildung 7), $\text{Ba}_{2}\text{Mn}_{8}\text{O}_{16}$. Eine neue Synthesemöglichkeit für dieses Mineral hat Giovanoli veröffentlicht /44/, das mit der Formel $\text{BaMn}_{2}^{\text{III}}\text{Mn}_{6}^{\text{IV}}\text{O}_{16}$ charakterisiert wird. Die Substanz ist thermisch bis 800 °C stabil, und die eingelagerten Bariumionen sind in wässriger Lösung nicht austauschbar.



Hollandite

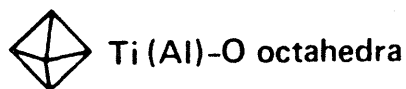


Abbildung 7: Tunnel-Struktur der Hollandit-Phase von Synroc /155/.

Nach Pentinghaus /113/ können zahlreiche Ionen in Phasen vom Hollandit-Typ der allgemeinen Formel $A_{\leq 2}Mg(O,OH)_{16}$ inkorporiert werden. Ein natürliches Mineral dieses Typs ist der Priderit, $(K_{0,87}Ba_{0,32}Na_{0,14})(Fe_{1,14}^{III}Al_{0,33}Ti_{6,48})O_{16}$; er eignet sich zur Aufnahme grosser Alkali- und Erdalkalitionen. Die Hollandit-Phase von Synroc B hat die Zusammensetzung $BaAl_2Ti_6O_{16}/130, 131/$.

Die Scheelit-Struktur ($CaWO_4$) bietet die Möglichkeit, Erdalkalitionen achtfach koordiniert unterzubringen. Gleichzeitig können kleine Ionen in Viererkoordination eingebaut werden. Dieser Gittertyp erscheint deshalb zur Fixierung von Strontium und Molybdän attraktiv; er ist Bestandteil zahlreicher Spezialkeramiken. Aufgrund von hydrothermalen Untersuchungen an reinem $SrMoO_4$ /74/ ist diese Verbindung als Festphase ungeeignet, da sie mit Calciumionen zu $CaMoO_4$ umgesetzt wird. Da aber die Systeme $CaWO_4 - CaMoO_4$ und $CaWO_4 - SrWO_4$ bei $825^\circ C$ vollständig mischbar sind /52/, lassen sich die Eigenschaften der Scheelitphase grundsätzlich in weitem Rahmen modifizieren. Das ternäre System $CaMoO_4 - SrMoO_4 - BaMoO_4$ hat dagegen eine Mischungslücke /143/.

Obschon Aluminosilikate die häufigsten Gesteinsbildner sind, werden sie zur Verfestigung hochaktiver Abfälle weniger verwendet als Oxide. Es sollen hier nur die gebräuchlichsten Silikate vorgestellt werden. Für eine eingehendere Behandlung sei auf die Arbeit von McCarthy et al. /93/ verwiesen.

Als einziges Caesiummineral in der Natur hat der Pollucit besonderes Interesse gefunden. Natürliche Pollucite haben Zusammensetzungen in der Nähe von $Cs_{0,7}Na_{0,3}AlSi_2O_6$. Das Caesium ist in einem dreidimensionalen Aluminosilikatgerüst mit der Koordinationszahl 12 eingebaut. Einen ähnlichen Aufbau wie Pollucit hat Leucit, $KAlSi_2O_6$, ein Bestandteil von Synroc A /122/. Die neueren Untersuchungen an Pollucit sind in zwei Veröffentlichungen zusammengefasst /18, 163/. Als eine Einzelheit sei die Möglichkeit herausgegriffen, Aluminium im Pollucitgitter vollständig durch Eisen III zu ersetzen, was sich beim Zerfall von ^{137}Cs günstig auswirken könnte (siehe Abschnitt 6.3).

Pollucit ist unter hydrothermalen Bedingungen in destilliertem Wasser und in verdünnter Hydrogencarbonatlösung beständig /73/. In konzentrierten Salzlösungen wird Caesium ausgetauscht.

Kalsilit, KAlSiO_4 , und Bariumfeldspat (Cassinit, englisch: Celsian), $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, sind ebenfalls Synroc A-Phasen /122/. Kalsilit kann Caesium aufnehmen. Der Bariumfeldspat ist ein ausserordentlich schwerlösliches Mineral, das u.a. Strontium und Caesium aufnehmen kann.

Neuerdings wird auch die Möglichkeit diskutiert, Caesium in Form von $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ zu verfestigen /164/.

Ein Silikat, dessen Struktur grosse Möglichkeiten für Substitutionen aufweist, ist Titanit (englisch: Sphene), CaTiSiO_5 . Ueber Versuche zum Einbau von Strontium, Zinn und Zirkon berichten Stäuble und Bayer /150/. Titanit ist in Silikatwässern stabil, und wäre aus diesem Grunde zur Einlagerung in Granit besser geeignet als Oxidphasen.

Abschliessend gibt Tabelle 3 eine Uebersicht über die wichtigsten Strukturtypen, die als Wirtphasen für hochaktiven Abfall in Frage kommen. Für weitere Möglichkeiten siehe /135/.

| Structure Type** | Illustrative Compositions | Possible Radionuclides and other F.P. incorporated | | |
|--------------------------------------|---|---|---|----------------|
| | | Total | Major | Minor |
| [Monazite] | (Ln,An ³⁺)PO ₄ An ⁴⁺ SiO ₄ (Ca _{0,5} An _{0,5})PO ₄ | Ln,An | | |
| [Perovskite] | (Sr,Ba)(Ti,Zr)O ₃ | Sr | Ru, Tc ⁴⁺ | Ti, Cs, An, Ln |
| [Pollucite] | CsAlSi ₂ O ₆ | Cs | | |
| [Spinel] | (Ni,Fe)(Al,Fe) ₂ O ₄ | | Tc ⁴⁺ | Ru |
| [Apatite] | (Ca,Sr) ₅ (PO ₄) ₃ | Sn, Ln | | Ru |
| [Scheelite] | (Sr,Ba)MoO ₄ | Sr | Tc ⁶⁺ | Ln, An, Ru, Te |
| [Feldspar] | SrAl ₂ Si ₂ O ₈ | Sr | | |
| [Fluorite] | (An, Ln, Zr)O _{2+x} | Ln, An | | Sr |
| [Zirconolite*] (ordered fluorite) | CaZrTi ₂ O ₇ | Sr | Ru | * |
| [Rutile] | RuO ₂ | Ru, Te | | |
| [Fcc Metal] | Pd | | | Pd |
| [Hollandite*] | BaAl ₂ Ti ₆ O ₁₆ | | Cs | |
| [Nepheline] | NaAlSiO ₄ | | | Cs(?) |
| [Barium-aluminate* iron titanate] | Ba(AlFe) ₂ Fe ₉ Ti ₁₃ O ₃₈ | | Cs | |
| [Magnetoplumbite*] | BaFe ₁₂ O ₁₉ | Sr | Cs | |
| [Na-Zirconophosphate = NZP] # | NaZr ₂ P ₃ O ₁₂ | Cs, Sr | Ln, An, Tc ⁴⁺ , Ru, Te | |

*Cs solubility in BAIT and hollandite, first proposed by Ringwood, and in magnetoplumbite by the Rockwell Science Center group, has not yet been quantitatively determined.

**Square brackets in crystal chemical convention indicate that it refers to the structure-type and not the composition.

#Separate substitutions achieved by Aiama, Vance and Roy (Mat. Res. Bull., in press).

Tabelle 3: Die wichtigsten keramischen Phasen zur Verfestigung hochradioaktiver Abfälle /135/.
Ln: Lanthaniden. An: Actiniden.

2.2. Kompatibilität und Stabilität

Da die Inkorporation aller im HAA enthaltenen Ionen in eine einzige kristalline Phase kaum möglich ist, müssen Phasenkombinationen gefunden werden, die sowohl unter Herstellungsbedingungen wie auch im Endlager nebeneinander beständig sind *).

Die Kompatibilität unter Synthesebedingungen bei hohen Temperaturen lässt sich prinzipiell aufgrund thermodynamischer Daten beurteilen. Zum Teil sind diese Daten allerdings unzulänglich oder gar nicht bekannt; dies gilt vor allem für Mischphasen. Experimentelle Abklärungen sind somit immer notwendig. Zu beachten sind ferner auch Modifikationsänderungen beim Abkühlen. Sie können zu einer unerwünschten Änderung der Produkteigenschaft führen.

Wenn die Bedingungen im Endlager diskutiert werden, sollten die Begriffe "thermodynamische Stabilität" und "chemisches Gleichgewicht" mit einiger Zurückhaltung und Vorsicht angewendet werden. Chemisches Gleichgewicht zwischen verschiedenen Phasen (z.B. verfestigter Abfall, wässrige Lösung, Gestein) heisst, dass die chemischen Potentiale aller Komponenten in allen Phasen gleich sein müssen. Da der hochaktive Abfall Ionen enthält, die in der Endlagerumgebung nicht vorkommen, sind kristalline Abfallformen thermodynamisch nicht stabil.

Dennoch sind Stabilitätsbetrachtungen auf der Basis von Gleichgewichten sinnvoll und im Falle reiner Wirtphasen auch streng durchführbar. So haben Nesbitt und Mitarbeiter /106/ gezeigt, dass die Synroc-Komponente Perowskit in Silikatwässern instabil ist gegenüber Titanit oder Rutil. Abbildung 8 zeigt die Stabilitätsverhältnisse im System $H_2O-CaO-TiO_2-SiO_2$ bei 25 °C

*) Die Möglichkeit, den HAA chemisch weiter aufzutrennen und die Fraktionen separat zu verfestigen wird hier nicht erörtert. Solche Strategien werden beispielsweise in /109/ und /135/ diskutiert.

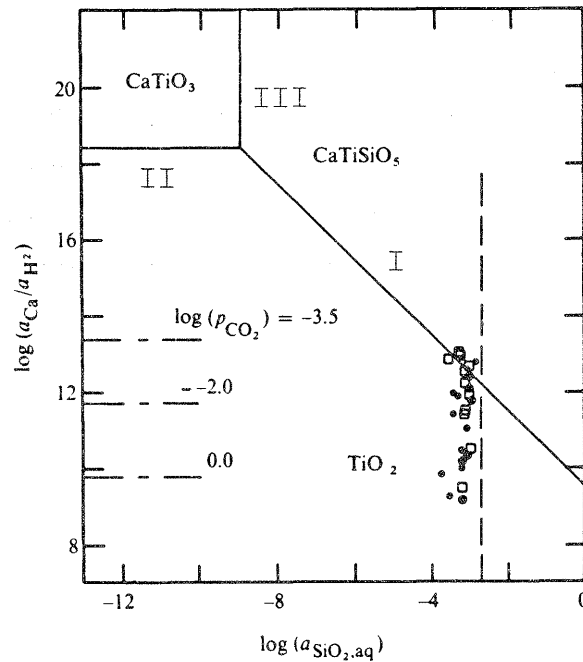
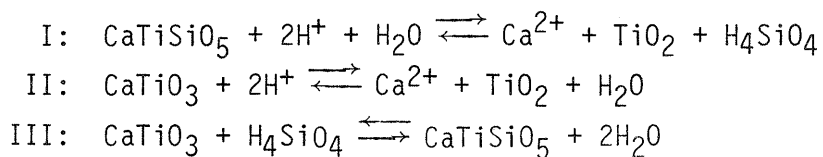


Abbildung 8: Stabilitätsbeziehungen zwischen den Phasen TiO_2 , CaTiO_3 und CaTiSiO_5 bei 25°C . Die eingezeichneten Punkte sind Wasserzusammensetzungen für Basalt und Gabbro (◻), bzw. für Granit und Rhyolith (●). Die gestrichelten Linien repräsentieren die Calcitlöslichkeit beim angegebenen CO_2 -Partialdruck /106/.

(für 150°C siehe /58/. Die eingezeichneten Geraden beschreiben die folgenden Gleichgewichte:



Die Grundlagen zur Konstruktion solcher Diagramme werden in Lehrbüchern der Lösungsschemie vermittelt /153/.

Die Stabilitätsbetrachtungen an diesem System /106/ zeigen ferner, dass Perowskit in Gegenwart von Kaolinit - als Modellmineral eines Verfüllmaterials - ebenfalls instabil ist. Da aber die Auflösung schwerlöslicher Oxide extrem langsam ablaufen kann, ist damit die Eignung von Perowskit auch für ein Endlager in Granit noch nicht ausgeschlossen; sie lässt sich dann aber nur noch kinetisch und nicht mehr thermodynamisch motivieren.

3. Zusammensetzung und Phasenbestand kristalliner Verfestigungsformen

Seit etwa 25 Jahren werden Borosilikatgläser als HAA-Verfestigungsmatrix untersucht und bearbeitet /46, 78/. Eben so alt sind die ersten Vorschläge, den Abfall in keramischem Material zu verfestigen. Tabelle 4 /91/ gibt einen Ueberblick über die historische Entwicklung. Nicht alle von diesen kristallinen Verfestigungsformen haben einen vorgeschrittenen Entwicklungsstand erreicht. In diesem Abschnitt wird deshalb auch keine vollständige Beschreibung angestrebt.

Zur Verfestigung hochaktiver Abfälle in kristallinen Stoffen werden im wesentlichen zwei verschiedene Konzepte verfolgt:

- In eine gegebene (mehrphasige) Matrix wird ein verhältnismässig kleiner HAA-Anteil (typisch: 10 %) eingebracht. Nach diesem Konzept werden vorwiegend Abfälle aus Leistungsreaktoren mit hoher spezifischer Aktivität verfestigt (z.B. Synroc).
- Ein vorliegendes Calcinat (ein aus der HAA-Lösung durch Denitrieren hergestelltes Oxidgemisch) wird durch weitere Oxidzusätze so ergänzt, dass bei einem anschliessenden Hochtemperaturprozess ein chemisch möglichst beständiges Phasengemenge entsteht. Art und Menge der Zusätze sind auf die Zusammensetzung des Calcينات abzustimmen (deshalb: tailored ceramic, Spezialkeramik). Dieses Vorgehen ist zur Verfestigung spaltproduktarmer und ballastreicher militärischer Abfälle geeignet; es sind HAA-Beladungen von 50 bis 70 % möglich (z.B. Supercalcine).

| Jahr, Ref. | Keramische HAA-Verfestigungsform | Hauptsächliche Erfinder, Ort |
|--------------------|---|---|
| 1953 /56/ | Vorschlag für "mineral modeled" Keramik | L.P. Hatch Brookhaven |
| 1961 /37/ | Radionuklide in Fluorophlogopit; keramische Ueberzüge, Heisspressen | E.J. Evans AECL Chalk River |
| 1962 /5/ | Radionuklide in "keramischem Schwamm" | F.C. Arrance |
| 1972 /94/ | Radionuklide in Phosphaten; Schmelzprozess | J.L. McElroy J.E. Mendel Battelle Northwest |
| 1972 /65/ | Radionuklide in Silikaten; STOPPER-Prozess, wässriger Silikatprozess | G.S. Barney, L.E. Brownell, L.L. Ames, M.J. Kupfer, R.E. Isaacson; Hanford |
| 1973 /85/ /86/ | Einkapselung in keramische Matrix, Gel-Vorprodukte, Heisspressen | G.J. McCarthy Penn State University |
| 1975 /144/ | Heissgepresste keramische Matrix, Titanat-Ionenaustauschprozess | R.G. Dosch, K.J. Johnstone, R.L. Schwoebel Sandia Albuquerque |
| 1975 /86/ /133/ | Radionuklide in einem Gemenge mineral-modellierter kristalliner Phasen; Heisspressen oder konventioneller keramischer Prozess | G.J. McCarthy, R. Roy Penn State University |
| 1978 /122/ | Radionuklide in einem Phasengemenge mineral-modellierter kristalliner Phasen; Schmelzprozess, später Heisspressen | A.E. Ringwood Australien National University |
| 1978 /41/ | Heissgepresste keramische Matrix, Titanat-Ionenaustauschprozess | T. Westermark, S. Forberg, H. Larker; Schweden |

Tabelle 4: Keramische Verfestigungsformen für hochaktiven Abfall.
Ein historischer Ueberblick (nach /91/).

3.1. Synroc-Zusammensetzungen

Im Zusammenhang mit den von Ringwood entwickelten Synroc-Zusammensetzungen haben sich die folgenden Bezeichnungen eingebürgert /130/:

- Synroc A ist die ursprünglich vorgeschlagene Titanat-Silikat-Keramik /122/.
- Synroc B ist die Matrixzusammensetzung der neuformulierten silicatifreien Keramik
- Synroc C (C: commercial) besteht aus Synroc B mit Zusätzen von 10 bis 20 % simulierten HAA-Oxiden aus Leistungsreaktoren
- Synroc D (D: defense) sind Spezialentwicklungen zur Verfestigung militärischer Abfälle (Savannah River, Hanford).

Die ursprüngliche Synroc A-Rezeptur wurde schon früh vereinfacht (Tabelle 5). Durch die Elimination von SiO_2 und K_2O wurde der Phasenbestand reduziert (Synroc B). Diese Änderung wurde vorgenommen, um das Caesium in die Hollandit-Phase - mit verbesserter Auslaugbeständigkeit - zu integrieren, was nur durch die Elimination der Silikatphasen möglich war /123/. Die Mineralogie von Synroc A wird in /122/, diejenige von Synroc B in /123/ diskutiert. Den aktuellen Stand der Kristallchemie der Hollanditphase beschreibt Kesson /71/.

Das Aufnahmevermögen von Synroc B für hochaktiven Abfall kann über 20 % betragen, ohne dass sich der Phasenbestand signifikant ändert. Die meisten Untersuchungen wurden mit simulierten HAA-Zusätzen von 10 % durchgeführt.

| | Synroc A | Synroc B | | | |
|--------------------------------|----------|----------------|------------------|----------------|--------|
| | | Hollandit 40 % | Zirkonolith 35 % | Perowskit 25 % | gesamt |
| TiO ₂ | 33 | 71,0 | 50,3 | 57,8 | 60,3 |
| ZrO ₂ | 10 | 0,2 | 30,5 | 0,2 | 10,8 |
| Al ₂ O ₃ | 16 | 12,9 | 2,5 | 1,2 | 6,3 |
| CaO | 7 | 0,4 | 16,8 | 40,6 | 16,2 |
| BaO | 17 | 16,0 | - | - | 6,4 |
| SiO ₂ | 13 | - | - | - | - |
| K ₂ O | 5 | - | - | - | - |

Tabelle 5: Zusammensetzung und Phasenbestand von Synroc A und B /123, 130/.
Phasenbestand von Synroc A: Hollandit, Perowski, Ba-Feldspat,
Kalsilit, Leucit.

| Hollandit | Zirconolith | Porowskit | Metall |
|------------------|-------------------|-------------------|--------|
| Cs ⁺ | U ⁴⁺ | Na ⁺ | Ru |
| Rb ⁺ | Th ⁴⁺ | Sr ²⁺ | Tc |
| K ⁺ | Pu ⁴⁺ | Pu ³⁺ | Mo |
| Ba ²⁺ | Cm ⁴⁺ | Am ³⁺ | Ni |
| Fe ²⁺ | Am ⁴⁺ | Cm ³⁺ | Pd |
| Cr ³⁺ | Np ⁴⁺ | Np ³⁺ | Rh |
| Ni ²⁺ | ACT ³⁺ | SE ³⁺ | Te |
| Mo ⁴⁺ | SE ³⁺ | ACT ⁴⁺ | S |
| | Sr ²⁺ | | Fe |

Tabelle 6: Verteilung der wichtigsten HAA-Elemente zwischen den koexistierenden Synroc-Phasen. SE: Elemente der seltenen Erden. Act: Actiniden. Mit kleiner Schrift werden diejenigen Elemente bezeichnet, die in kleineren Anteilen in die betreffende Phase eingelagert werden /131/.

Tabelle 6 macht Angaben über die Verteilung der Abfallelemente auf die einzelnen Phasen. Weil Synroc unter reduzierenden Bedingungen hergestellt wird, enthält das Produkt zusätzlich Anteile einer metallischen Phase. Eventuell vorhandenes Phosphat wird von den Hauptphasen nicht aufgenommen. Bei der Verfestigung von phosphathaltigem Abfall entsteht eine zusätzliche (Ba, Ca)₃(PO₄)₂-Phase.

Nach neuesten Angaben /71/ wird dem Synroc ein TiO₂-Ueberschuss zugesetzt, um die Hollanditphase zu stabilisieren. Das Endprodukt wird damit nominell vierphasig. Das zugesetzte Titan reagiert mit dem TiO₂-Ueberschuss zu Ti₂O₃, ohne einen Teil der Hollanditphase umzusetzen. In derselben Arbeit werden nun die folgenden neuen Zusammensetzungen genannt (Masse-%):

| | Synroc C | Synroc E | Synroc F |
|-----------------------------------|----------|----------|----------------------|
| Hollandit | 35 | 12 | 5 |
| Zirkonolith | 30 | 4 | - |
| Perowskit | 20 | 4 | - |
| Rutil (TiO ₂) | 15 | 80 | 10 |
| CaUTi ₂ O ₇ | - | - | 85 |
| [Pyrochlor] | | | |
| HAA-Zusätze | ≥ 20 % | ≈ 7 % | ≈ 50 % Brennstoff |

Ausführliche Publikationen über diese Produkte wurden angekündigt. Leider entsteht nun eine Konfusion in der Nomenklatur: Synroc C steht für zwei verschiedene Produkte, je nach dem, ob man auf /71/ oder auf /130/ abstellt. Im weiteren Text soll Synroc C die auf Seite 23 gegebene Bedeutung haben (C: commercial).

Vance und Agraval /162/ untersuchten die Verteilung wichtiger HAA-Elemente zwischen den Synroc-Phasen Barium-Hollandit und Zirkonolith sowie Titanit. Ausserdem wurde die Aufnahmefähigkeit dieser Phasen für verschiedene Elemente bestimmt. Bei 1200 °C ist Titanit mit Zirkonolith kompatibel, nicht aber mit Barium-Hollandit.

Elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen /28/ zeigten, dass Synroc C ein strukturell komplex aufgebautes Material darstellt, das zusätzliche, bisher nicht identifizierte Phasen enthält. Zum Teil konzentrieren sich diese Phasen an Korngrenzen-Tripelpunkten, andere liegen als Ausscheidungen in einer Grundphase vor. Die mittlere Korngrösse beträgt 0,3 µm. Myhra et al. /102/ berichten über Ergebnisse von oberflächenanalytischen Untersuchungen (ESCA, Auger) an Titanat-Mineralien sowie Synroc B und C.

Die hochaktiven Abfälle aus dem militärischen Bereich haben eine wesentlich andere Zusammensetzung als diejenigen aus der Brennstoffaufarbeitung von Leistungsreaktoren. Sie enthalten weniger Spaltprodukte, daneben aber grössere Mengen von Aluminium, Eisen, Nickel und Mangan als inerte Bestandteile

(Tabelle 7), die im Synroc-Produkt eine Spinellphase bilden. Da die Abfälle auch Natrium und Silikat enthalten, wird das Caesium in einer Silikatphase (Nephelin) gebunden.

| Oxide | Gemisch | Al-reich | Fe-reich |
|---------------------------------|---------|----------|----------|
| Fe ₂ O ₃ | 49,9 | 16,0 | 58,6 |
| Al ₂ O ₃ | 9,8 | 54,7 | 1,4 |
| MnO ₂ | 13,7 | 13,1 | 3,9 |
| U ₃ O ₈ | 4,5 | 3,8 | 13,6 |
| CaO | 3,7 | 1,1 | 4,0 |
| NiO | 6,2 | 2,3 | 10,0 |
| Na ₂ O | 7,0 | 4,1 | 5,0 |
| Na ₂ SO ₄ | 1,3 | 0,5 | 0,5 |
| SiO ₂ | 1,2 | 1,7 | 0,4 |
| Ce ₂ O ₃ | 1,1 | 1,1 | 1,0 |
| Nd ₂ O ₃ | 1,1 | 1,1 | 1,0 |
| SrO | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

Tabelle 7: Zusammensetzung der simulierten Savannah River HAA-Schlämme /151/.

Solche Produkte haben somit einen von Synroc C abweichenden Phasenbestand und auch eine andere Zusammensetzung. Abbildung 9 zeigt eine typische Synroc D-Zusammensetzung /17/, siehe auch /107, 155/.

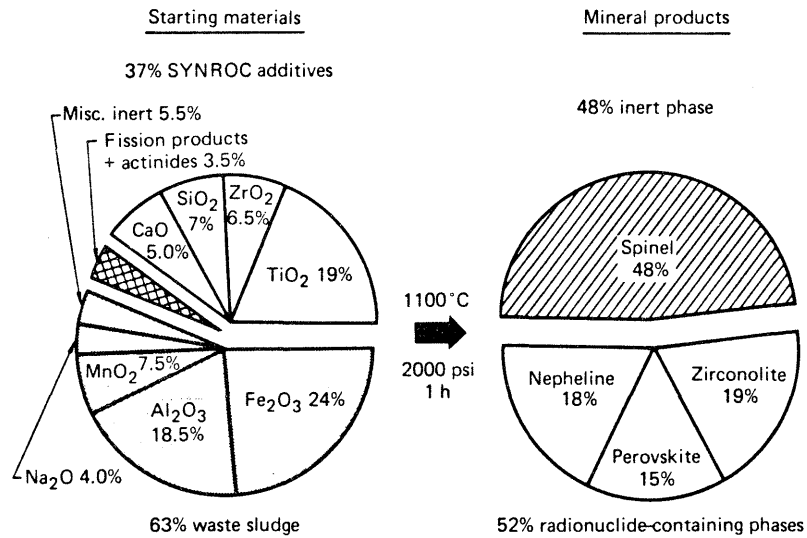


Abbildung 9: Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien und des Endproduktes bei der Verfestigung militärischer Abfälle (Savannah River) zu Synroc D /17/.

Die Verfestigung militärischer Abfälle in Synroc D wird in den USA als mögliche Alternative zu Borosilikatgläsern intensiv untersucht /17, 167/. Als besonderer Vorteil gegenüber Glas werden vor allem die geringen Actiniden-Freisetzungsraten hervorgehoben.

Ueber weitere mögliche Zusammensetzungen von militärischen Synroc-Produkten berichten Ringwood und Mitarbeiter /128/ sowie Harker /55/.

3.2. Die Zusammensetzung von Supercalcinaten

Ursprünglich wurde versucht, durch Calcinieren der HAA-Lösungen direkt eine endlagerfähige Verfestigungsform zu erhalten. Dieser einfache Weg führt aber zu ungeeigneten Produkten, die u.a. gegen wässrige Lösungen wenig beständig sind. Solche Calcinate eignen sich deshalb nur zur Zwischenlagerung von militärischen Abfällen in Edelstahlgefäßen /72/, oder sie müssen in einem aufwendigen Prozess beschichtet werden (coated particles).

Um die hohen Abfallkonzentrationen der Calcinate bei verbesserten Produkteigenschaften beizubehalten, war es naheliegend, durch bestimmte Zusätze die Phasenbildung zu lenken und so die Eigenschaften zu modifizieren. Die umfangreichsten Untersuchungen zur Herstellung solcher Supercalcinate wurden von McCarthy angestellt, der die Entwicklung in einer Publikation zusammengefasst hat /87/, (siehe auch /96/ und /135/). Mit entscheidend für die Formulierung war offenbar die Absicht, Caesium in Pollucit zu verfestigen. Die Phasenkompatibilität in solchen Produkten wurde in umfangreichen Experimenten ermittelt.

Die Zusammensetzung verschiedener Supercalcinate ist in der Tabelle 8 enthalten /96/. Auffallend ist der hohe HAA-Gehalt von über 70 %. Tabelle 9 gibt eine Uebersicht über die hauptsächlichen Phasen. Der Phasenbestand der Supercalcinate ist wesentlich grösser als derjenige von Synroc.

| Oxide | SPC-2 | SPC-2+U | PSU-SPU 2+U | SPC-4 | SPC-4+U |
|--------------------------------|-------|---------|----------------|-------|---------|
| U ₃ O ₈ | | 16.5 | 16.5 | | 16.8 |
| CeO ₂ | 16.3 | 13.7 | 4.1 | 6.8 | 5.6 |
| SE ₂ O ₃ | 19.0 | 15.9 | 25.7 | 30.2 | 25.2 |
| ZrO ₂ | 7.6 | 6.4 | 6.4 | 7.8 | 6.5 |
| MoO ₃ | 8.0 | 6.7 | 6.7 | 8.2 | 6.8 |
| P ₂ O ₅ | 4.2 | 3.5 | 3.5 | 4.3 | 3.5 |
| BaO | 2.4 | 2.0 | 2.0 | 2.5 | 2.1 |
| SrO | 1.6 | 1.4 | 1.4 | 1.7 | 1.4 |
| Cs ₂ O | 4.5 | 3.7 | 3.7 | 4.6 | 3.8 |
| Rb ₂ O | 0.5 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.5 |
| Na ₂ O | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| RuO ₂ | 0.5 | 0.4 | | 0.5 | 0.4 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.7 | 3.9 | 3.9 | 4.8 | 4.0 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.5 |
| NiO | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| CdO | 0.2 | 0.1 | | 0.2 | 0.1 |
| Ag ₂ O | | | | 0.1 | 0.1 |
| Additive | | | | | |
| CaO | 4.9 | 4.1 | 4.1 | 2.1 | 1.7 |
| SrO | 1.2 | 1.0 | 1.2 | 2.6 | 2.1 |
| Al ₂ O ₃ | 4.4 | 3.7 | 3.7 | 4.5 | 3.8 |
| SiO ₂ | 19.1 | 15.9 | 15.9 | 17.6 | 14.7 |
| HAA-Gehalt | 70.5% | 75.3% | 75.1% | 73.2% | 77.7% |

Tabelle 8: Zusammensetzung von Supercalcine-Keramiken
(Masse-%) SE: Elemente der Seltenen Erden /90/.

| Nominelle Zusammensetzung | Strukturtyp | EDX-Analyse |
|---------------------------------|-------------|---------------------|
| $(Ca, Sr)_2 SE_8 (SiO_4)_6 O_2$ | Apatit | Si, Ca, SE (Sr, Zr) |
| $SEPO_4$ | Monazit | P, SE |
| $(U, Ce, Zr, SE)O_{2 \pm x}$ | Fluorit | U, Zr, SE |
| $(Cs, Rb, Na)AlSi_2 O_6$ | Pollucit | Cs, Al, Si |
| $(Ca, Sr, Ba)MoO_4$ | Scheelit | Mo, Ca, Sr |
| $(Fe, Cr)_2 O_3$ | Korund | Fe, (Cr) |
| $(Ni, Fe)(Fe, Cr)_2 O_4$ | Spinell | Fe, (Ni) |
| RuO_2 | Rutil | Ru |

Tabelle 9: Kristallchemie der Hauptphasen der Supercalcine-Keramik /90/. EDX: Energiedispersive Röntgenanalyse. SE: Elemente der seltenen Erden. In Klammern: geringere Anteile.

3.3. Andere Verfestigungsformen

Ueber das Vorgehen bei der Formulierung einer Spezialkeramik (tailored ceramic) für militärischen Abfall informieren Arbeiten des Rockwell Science Centers /54, 66, 101/. Obschon kommerzielle Abfälle nicht speziell behandelt werden, geben diese Publikationen einen guten Einblick in das Vorgehen. Aus elektronenoptischen Untersuchungen an den Sinterprodukten /54/ geht hervor, dass glasige Anteile bei korrekter Herstellung auf Korngrenzensäume von ca. 1 nm reduziert werden können. Breitere Glassäume werden in deionisiertem Wasser bei 90 °C rasch weggelöst /22, 53/. Die Herstellung dieser Produkte durch isostatisches Heisspressen wurde nur im cm-Massstab erprobt. Auch in Japan wurden Anstrengungen unternommen, hochaktiven Abfall in kristallinen Produkten zu verfestigen /110/. Es wurden verschiedene Varianten verfolgt, die sich alle noch in einem frühen Laboratoriumsstadium befinden.

Die Sandia Titanat-Keramik wird durch Adsorption der HAA-Lösung an einem TiO_2 -Ionenaustauscher mit synthetischem Zeolith und nachträglichem Heisspressen hergestellt /67/. Kritisch ist dabei das Verhalten des Caesiums. Es muss metallisches Silicium zugesetzt werden, um die Bildung von leichtlöslichem Caesiummolybdat zu unterbinden (Vgl. auch /34/).

Die Herstellung kristalliner Phasengemenge ist auch auf dem Umweg über einen Glaskörper mit einer gelenkten Keimbildung und Kristallisation möglich. Kommerzielle Produkte (z.B. Pyroceram) haben niedrige Ausdehnungskoeffizienten und eignen sich deshalb für Kochgeschirre, aber ebenso zum Bau grosser astronomischer Spiegel.

Glaskeramiken zur Verfestigung von hochaktivem Abfall wurden vor allem am Hahn-Meitner-Institut entwickelt /31, 81/. Eine Uebersicht über entsprechende amerikanische Entwicklungen gibt Rusin /138/. Die HAA-Glaskeramiken haben meist einen bedeutenden Anteil an Restglasphase, die das Korrosionsverhalten des Produktes bestimmt /80/. Sie sind deshalb als Verfestigungsprodukte nicht besonders attraktiv. Eine Ausnahme bilden möglicherweise teilkristalline Basaltgläser /79, 172/ für ein Endlager in einer Basaltformation (Option in USA), weil wegen der chemischen Aehnlichkeit von Gestein und Verfestigungsmatrix eine gute chemische Stabilität zu erwarten ist.

Kürzlich haben Roy und Mitarbeiter gezeigt /136/, dass es prinzipiell möglich ist, den gesamten hochaktiven Abfall aus Leistungsreaktoren in einer einzigen Phase unterzubringen. Dieses Produkt auf der Basis von Natrium-Zirkon-Phosphat, $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, wird durch Sintern bei 1000°C hergestellt. Das Aufnahmevermögen für Abfalloxide beträgt bis zu 20 %. Bei diesen hohen Gehalten bildet sich dann aber Monazit als weitere Phase. Die Entwicklung ist im Anfangsstadium; erfolversprechende Auslaugversuche bei 25 und 300°C werden weitergeführt.

Als eine besondere Verfestigungsform sind die CERMETS zu erwähnen, die durch teilweise Reduktion von Oxidgemischen hergestellt werden. Bei der Behandlung von militärischem Abfall entstehen dabei Eisen-Nickel-Legierungen mit eingelagerten Oxidkörnern, die durch Sintern kompaktiert werden /2/. Cermets haben eine gute Wärmeleitfähigkeit und einen Abfallgehalt bis zu 70 %. Es bleibt zu untersuchen, ob die Korrosionsbeständigkeit der metallischen Matrix ausreichend ist.

Im Hinblick darauf, dass die zu erwartenden Endlagertemperaturen unter 250⁰C liegen werden, fordert Roy die Entwicklung hydroxylierter HAA-Produkte /134/, weil unter diesen Bedingungen bei Wasserzutritt die meisten wasser- bzw. hydroxidfreien Oxide nicht mehr stabil sind. Solche Produkte wären auf hydrothermale Weg herzustellen, und anschliessend in einer Zementmatrix zu verfestigen. Dass dieses Konzept nicht unrealistisch ist, zeigen neuere Entwicklungen zur Verfestigung militärischer Abfälle in Zement bei erhöhter Temperatur (FUETAP Concretes: Formed Under Elevated Temperatures And Pressures) /33, 99, 100/. Die Zementprodukte werden bei 100 ⁰C unter Druck abgebunden und anschliessend bei 250 ⁰C entwässert. Durch diesen Prozess kann die Bildung von Radiolysegasen drastisch vermindert werden. Das Verfahren erscheint vor allem im Hinblick auf die mässigen Prozesstemperaturen attraktiv. Untersuchungen mit kommerziellem Abfall wären deshalb wünschenswert.

4. Die Herstellung kristalliner Verfestigungsformen

Die Schmelztemperaturen kristalliner Verfestigungsformen liegen im allgemeinen so hoch (z.B. 1370 °C für Synroc), dass ihre Herstellung über einen Schmelzprozess Schwierigkeiten bereitet. Es stellen sich Werkstoffprobleme, und die Flüchtigkeit bestimmter Radionuklide (z.B. Cs, Ru) wirkt sich störend aus. Um die Verarbeitungstemperaturen zu reduzieren, müssen diese Produkte nach keramischen Verfahren verarbeitet werden. Dazu muss die Mischung von HAA-Oxiden und Zuschlagstoffen möglichst homogen und reaktiv sein. Die Herstellung solcher Ausgangsprodukte ist auf verschiedene Art möglich (vgl. dazu auch /135/):

- Mischen und vermahlen von Calcinat und Zuschlagstoffen
- Mischfällung
- Sol-Gel-Verfahren
- Adsorption der HAA-Lösung an amorphen anorganischen Trägern.

Zur Weiterverarbeitung der Pulver stehen wiederum mehrere Möglichkeiten offen:

- Pelletisieren und Sintern
- Kaltpressen, Sintern
- Heisspressen, Drucksintern (uniaxial oder isostatisch)
- Einbetten der Pulver in eine inerte Matrix.

Die Herstellungsverfahren für kristalline Produkte sind im allgemeinen komplexer und häufig auch weniger weit entwickelt als diejenigen für Borosilikatgläser. Die verschiedenen Verglasungsverfahren und ihr Entwicklungsstand werden in /14, 149/ beschrieben. In der Uebersicht von Hayward /57/ werden die Herstellungsprozesse kristalliner Verfestigungsformen eingehender behandelt als in diesem Bericht.

4.1. Die Herstellung von Synroc

Die Herstellung von Synroc wird in einer Reihe von Arbeiten beschrieben /116, 119, 120, 126, 130, 131/. Ueber die geplanten Aktivitäten der nächsten Zeit wurde in einem Vortrag berichtet /121/. Die speziellen Aspekte von Synroc D werden in den Arbeiten /81/ und /17/ behandelt.

Während Synroc A ursprünglich in einem Schmelzprozess hergestellt wurde /122, 131/, werden die Produkte heute durch Heisspressen gefertigt. Ein konzeptionelles Fließbild einer Anlage zeigt die Abbildung 10 /126/.

Eine inaktive Anlage im Technikumsmassstab ist im Aufbau /119, 121/, in der insbesondere das Heisspressen des anfallenden Granulats in verschlossenen Faltenbälgen demonstriert werden soll. Bei einem Ausstoss von 20 kg pro Stunde sollen Kanister von 30 bis 40 cm Durchmesser und 1,5 bis 2 m Länge hergestellt werden. Bisher wurden Presskörper von 27 cm Durchmesser mit 30 kg Synroc produziert /116, 132/.

Die Sintertemperatur für Synroc C wird mit 1250 °C (heisspressen) bzw. 1300 °C (kaltpressen, sintern) angegeben /121/. Borzusätze von unter 1 % erniedrigen die Sintertemperatur auf 925 bis 975 °C /34/, wobei allerdings eine zusätzliche CaB_2O_4 -Phase gebildet wird.

Während der Produktion von Synroc C müssen reduzierende Bedingungen eingehalten werden, um die Bildung einer löslichen Caesiummolybdatphase zu verhindern. Dies geschieht mit einer Argon/Wasserstoff-Atmosphäre im Calcinationsprozess und durch Zugabe von 2 % Titanpulver vor dem Sintern. Synroc C enthält deshalb Anteile einer metallischen Phase, die bestimmte Spaltprodukte aufnimmt (Tabelle 6).

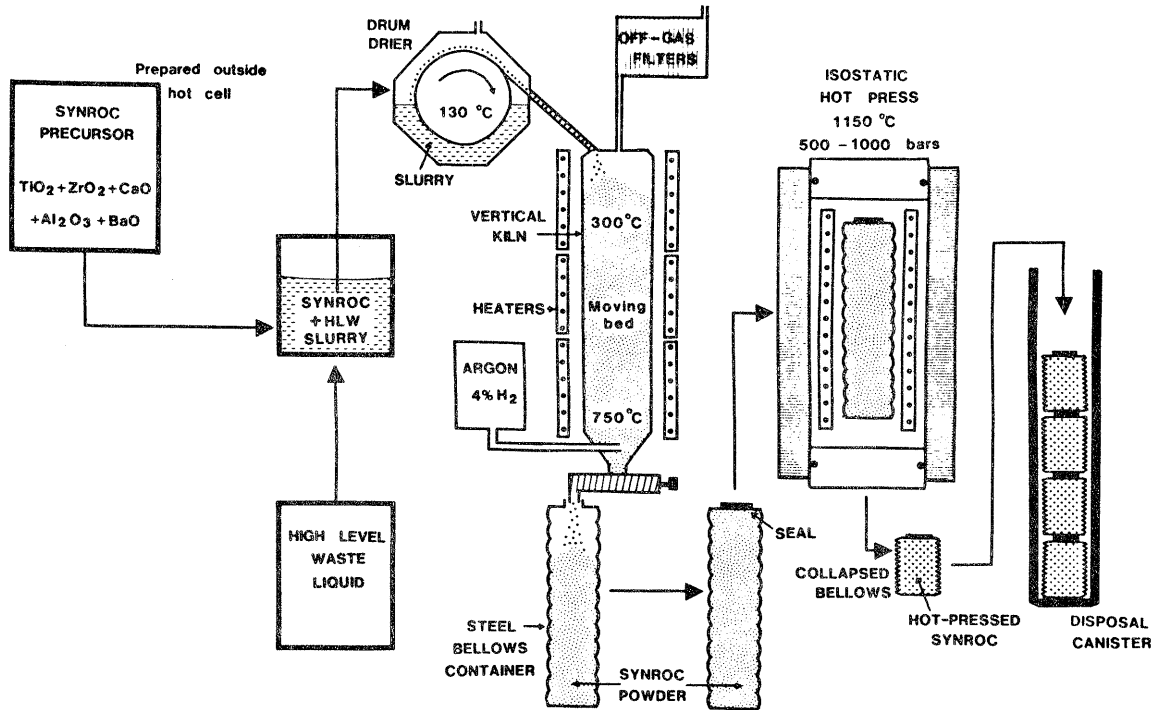


Abbildung 10: Konzeptionelles Fließbild einer Anlage zur Herstellung von Synroc C /126/.

In einem alternativen Verfahren ("Sandia-Route") werden Titan und Zirkon nicht als Oxide zugesetzt. Die Ausgangssubstanzen bilden Titan-isopropoxid und Zirkon-tetra-n-butoxid, die hydrolysiert werden /34/. Zur Herstellung von Synroc wird die Lösung mit den simulierten Abfallelementen an diesem Hydrolyseprodukt adsorbiert /119/. Die Sintertemperatur kann dabei auf 1150 °C reduziert werden /121/. Dieser Herstellungsweg soll verfahrenstechnisch vorteilhaft sein. Metallorganische Chemie ist aber bekanntlich teuer und benötigt brennbare Lösungsmittel.

4.2. Die Synthese von Supercalcinaten

Es besteht kein festgelegter Prozess zur Herstellung von Supercalcinaten. Die notwendigen Additive können der HAA-Lösung oder dem HAA-Calcinat als Pulver beigegeben werden. Die Brenntemperaturen liegen bei 1100 bis 1200 °C /87, 90/. Vom Standpunkt der chemischen Beständigkeit aus gesehen wäre die Herstellung grösserer Sinterkörper erwünscht. Die Entwicklungen konzentrieren sich jedoch auf das Tablettieren und Beschichten der gebrannten Partikel /87/, die nun zusätzlich in eine Metallmatrix eingebettet werden können /137/ (Abbildung 11) - ein insgesamt recht aufwendiges Verfahren.

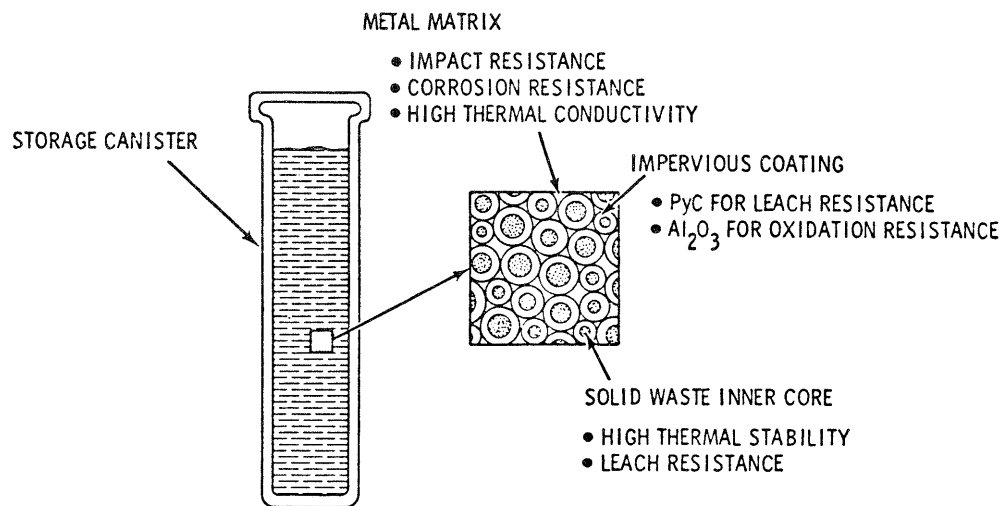


Abbildung 11: Mehrfachbarrierenkonzept zur Endlagerung von CVD-beschichteten Partikeln /137/.

4.3. Sol-Gel-Verfahren

Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung kugelförmiger Keramiktteilchen werden bei der Herstellung von Kernbrennstoff eingesetzt. Es war deshalb naheliegend, diese erprobte Technologie auch auf die Verfestigung hochaktiver Abfälle zu übertragen.

Der Vorteil der Sol-Gel-Technik liegt u.a. in der staubfreien Arbeitsweise und im verhältnismässig einfachen Verfahrensaufbau (Abbildung 12) /77/. Die anfallenden Kügelchen lassen sich bei mässigen Temperaturen sintern. Ein Nachteil besteht darin, dass diese Kügelchen keine endlagerfähige Abfallform darstellen: Sie müssen zu grösseren Körpern verpresst, in eine inerte Matrix eingebettet oder beschichtet werden.

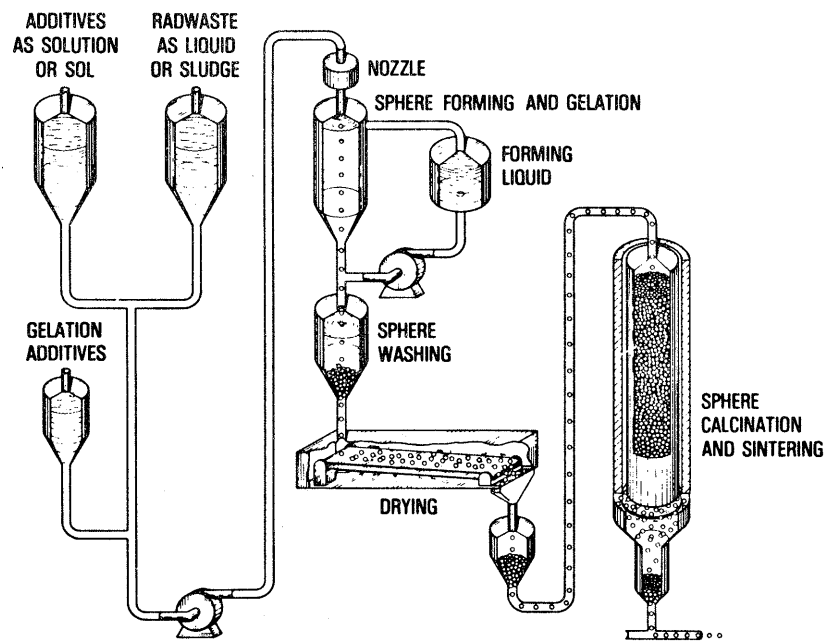


Abbildung 12: Schema einer Anlage zur Herstellung von HAA-Kügelchen nach dem Sol-Gel-Verfahren /77/.

Die Herstellung von Synroc B und D nach dem Sol-Gel-Verfahren wird in mehreren Publikationen beschrieben /4, 77/. Im gleichen Zusammenhang wurden Techniken zur Gasphasenbeschichtung der Kügelchen mit pyrolytischem Kohlenstoff, Siliciumcarbid und anderen Stoffen entwickelt (CVD-Verfahren: Chemical Vapor Deposition). In kurzzeitigen Korrosionsversuchen zeigen diese Produkte erwartungsgemäss eine ausgezeichnete Beständigkeit /77/. Versuche zur CVD-Beschichtung von Supercalcinat werden in /50, 87, 139/ beschrieben. Es wurden z.T. aufwendige Mehrfachbeschichtungen aufgebracht (z.B. Ni/Cr₆C₃; Fe/Al₂O₃). Dünne Aluminiumoxidschichten dürften wegen der Umsetzung zu hydratisierten Produkten keine gute Barrierewirkung haben.

Die Sol-Gel-Technologie ist nicht an ein bestimmtes Produkt oder an eine bestimmte Verfestigungsform gebunden. Sie kann grundsätzlich das Ausgangsmaterial für eine Vielzahl verschiedener Verfestigungsprodukte liefern. Ueber diese Möglichkeiten orientiert Abbildung 13.

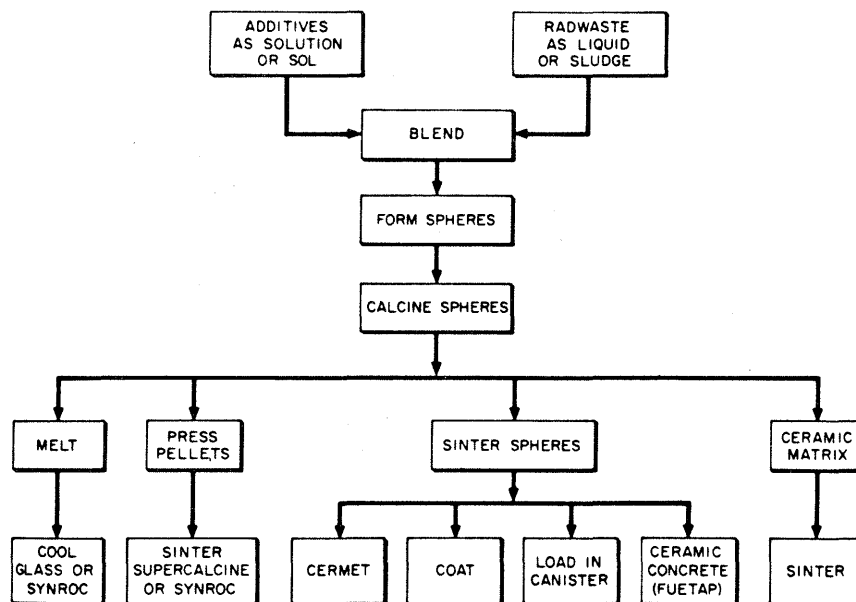


Abbildung 13: Nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Partikel bilden die Ausgangsbasis für verschiedene HAA-Endprodukte /77/.

5. Die Beständigkeit gegenüber wässrigen Lösungen

5.1. Reaktionsmechanismen und Einflussgrössen

Die generellen Modellvorstellungen für Auflösungsreaktionen sind im Zusammenhang mit der chemischen Beständigkeit von Gläsern erörtert worden /46/. Die Kenntnis der Auflösungskinetik und vor allem der zugrundeliegenden Mechanismen ist immer noch lückenhaft. In neuerer Zeit sind aber doch erfreuliche Fortschritte zu verzeichnen.

Besonders folgenreich ist die gründliche Revision der Vorstellungen über die Auflösung und Verwitterung von Feldspaten. In älteren Arbeiten werden Auflösungsgesetze der Art $Q \sim \sqrt{t}$ postuliert (Q : umgesetzte Masse, t : Zeit), und mit der Wirkung von hypothetischen, nie nachgewiesenen Schutzschichten aus Aluminiumhydroxid auf der Oberfläche begründet (z.B. /177/). Berner und Holdren haben nachgewiesen, dass die \sqrt{t} -Abhängigkeit auf Artefakten beruht, und dass die Feldspatauflösung kongruent und mit linearer Zeitabhängigkeit verläuft /9, 63/. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurde der Nachweis erbracht, dass auch bei der natürlichen Feldspatverwitterung eine Phasengrenzaktion und nicht Transportreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind /9/. Es darf heute als gesichert gelten, dass die meisten Verwitterungsreaktionen in der Natur durch Phasengrenzreaktionen kontrolliert werden /1, 8/. Eine Ausnahme bildet die kurzzeitige Auslaugung von Gläsern.

Bekanntlich zeigen Oxide und Hydroxide von Metallen mit den Oxidationszahlen 3 und 4 auch in starken Säuren nur geringe Lösungsgeschwindigkeiten. Für die Auflösung von Bayerit, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, in Perchlorsäure wurde die Beziehung

$$R = k \cdot S \cdot [\text{H}^+]$$

gefunden /115/, mit $k = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, S : Oberfläche in m^2 . Diese geringen Lösungsgeschwindigkeiten lassen sich modellmässig begründen, ebenso der Befund, dass die Adsorption von Anionen die Reaktionsgeschwindigkeit um Größenordnungen erhöhen kann /47/. Mit diesem Modell liessen sich zahlreiche frühere Arbeiten unter einheitlichen Gesichtspunkten re-interpretieren.

Ueber das Auflösungsverhalten ternärer Oxide und von festen Lösungen liegen nur spärliche Informationen vor. Ilmenit, FeTiO_3 , wird in Schwefelsäure stöchiometrisch zu TiO^{2+} und Fe^{2+} gelöst /7/. Untersuchungen von Valverde /160/ an verschiedenen Spinellen in Salzsäure zeigen teils kongruente Auflösung, teils aber auch bevorzugte Lösung des einen Metalls. Die Effekte lassen sich durch das Redoxpotential der Lösung beeinflussen. Die Arbeit enthält auch Informationen über das Löseverhalten fester Lösungen in den Systemen MgO-FeO sowie MgO-CoO . Zum Verständnis der experimentellen Befunde sind weitere Untersuchungen notwendig, die auch die oberflächenanalytische Charakterisierung der Materialien beinhalten sollten.

Die wichtigsten Einflussgrößen für die Auflösungskinetik von Oxiden sind neben Druck und Temperatur vor allem der pH-Wert, die Konzentration adsorbierbarer Liganden und das Redoxpotential. Sie sollen im folgenden kurz diskutiert werden.

Druck. Da Druckeinflüsse meist nicht unabhängig von der Temperatur untersucht worden sind, liegen nur vereinzelte Ergebnisse vor. Bei der Auflösung von SiO_2 und von Gläsern (Literatur in /46/) wurde gefunden, dass Druckeinflüsse bis 1000 bar gering oder vernachlässigbar sind. Sind aber Gase an der Reaktion beteiligt (z.B. O_2 und CO_2 bei der Auflösung von UO_2), hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von den entsprechenden Partialdrücken ab.

Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten lässt sich nach Arrhenius mit einem Ansatz

$$R \sim \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right)$$

beschreiben. E_a ist die Aktivierungsenergie, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Die Aktivierungsenergien für die Auflösung von Oxiden und Gläsern liegen im Bereich von etwa 50 bis 80 kJ/mol. Wie sich diese Aktivierungsenergien auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, zeigt Abbildung 14. Falls mit einer Temperaturänderung eine Änderung des Reaktions-

mechanismus verbunden ist, lässt sich die Arrhenius-Beziehung nicht anwenden. Besonders bei Phasengrenzreaktionen fest/flüssig ist im Umgang mit Aktivierungsenergien Vorsicht geboten /32, 46/.

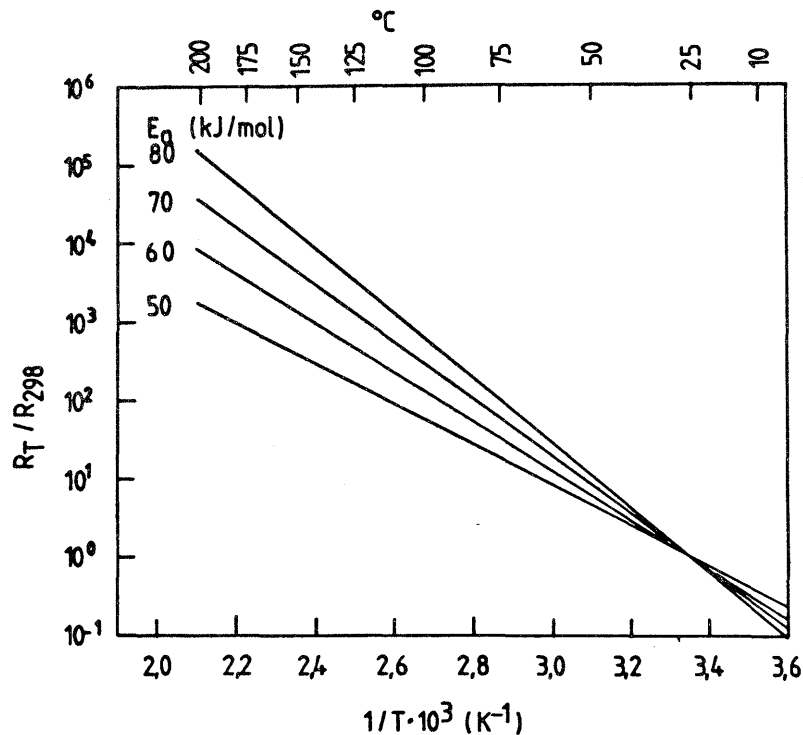


Abbildung 14: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit R für verschiedene Aktivierungsenergien E_a ($1 \text{ kJ} \approx 0,239 \text{ kcal}$)

pH-Wert. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Oxiden ist im allgemeinen stark von der Konzentration der H^+ - oder OH^- -Ionen abhängig. Fehlen adsorbierbare Anionen, so ist häufig $R \sim [\text{H}^+]$ /47/. Massgebend für die Auflösungsgeschwindigkeit scheint aber die Oberflächenkonzentration der adsorbierten H^+ -Ionen zu sein /43/, so dass die Abhängigkeit besser in Form einer Adsorptionsisothermen beschrieben wird /84/.

Die Wirkung einer pH-Erniedrigung hängt von der Protonierbarkeit der oberflächenständigen $>\text{M}-\text{OH}$ -Gruppen, d.h. von den Oberflächenaciditätskonstanten

der Oxide ab. Substanzen mit schwer protonierbarer Oberfläche, beispielsweise SiO_2 , sind säurefest.

Die Auswirkungen von Hydroxidionen auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Oxiden ist weniger gut untersucht. Eine Reaktionsbeschleunigung durch OH^- zeigt sich vor allem an Verbindungen, die stabile Hydroxokomplexe bilden, wie SiO_2 und Al_2O_3 . Für solche Fälle gilt allgemein $R \sim [\text{OH}^-]^n$. Es liegen so wenig Werte vor, dass allein die Aussage $n \leq 2$ gerechtfertigt erscheint. In die kinetische Beziehung der Auflösungsreaktion geht vermutlich nicht direkt die OH^- -Konzentration der Lösung ein, sondern die Oberflächenladung /46/. Diese ist von der OH^- -Konzentration beispielsweise in der Form einer Adsorptionsisothermen abhängig.

Adsorbierbare Liganden. Es konnte begründet /47/ und experimentell gezeigt werden /43/, dass die Auflösungsgeschwindigkeit von Oxiden eine Funktion der Oberflächenkonzentration adsorbierter Anionen ist: $R \sim \theta_A \cdot \theta_A$ ist der Oberflächenbedeckungsgrad des Anions. Die Rolle der Anionen bei der Oxidauflösung kann anhand der schematischen Abbildung 15 für die Auflösung eines Oxids Me_2O_3 erklärt werden.

Ohne Zusatz adsorbierender Anionen müssen zur Ablösung eines M(III) -Ions drei Wasserstoffionen an die Oberfläche herangeführt werden. Dieser Vorgang ist wegen der positiven Oberflächenladung gehemmt (Abbildung 15a). Durch die Bildung von Oberflächenkomplexen mit dem Anion A^- wird die Oberflächenladung herabgesetzt, so dass zur Ablösung eines Metallions nur zwei (unter Umständen auch nur ein) Wasserstoffionen benötigt werden (Abbildung 15b,c). Da dieser Prozess gegenüber dem Vorgang a begünstigt ist, wird die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur Oberflächenkonzentration von >MA bzw. zu θ_A .

Die Anionenadsorption an oxidischen Oberflächen kann grundsätzlich als Komplexbildung aufgefasst werden, und es gelten ähnliche Gesetzmässigkeiten (z.B. Stabilitätsregeln) wie bei der Komplexbildung in homogener Lösung /153/.

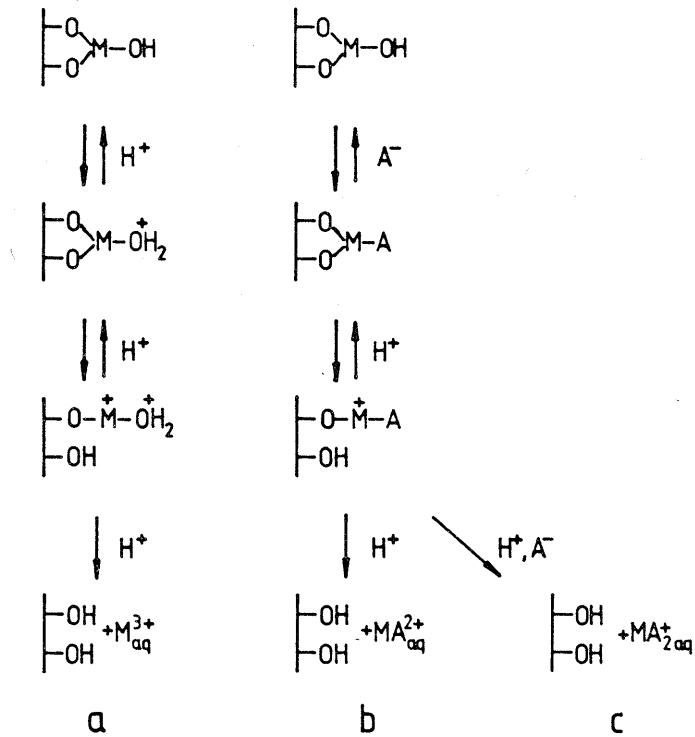


Abbildung 15: Modellvorstellungen über die Reaktionsschritte bei der Auflösung von Oxiden in Säuren. a) ohne, b), c) mit Beteiligung spezifisch adsorbierbarer Anionen /47/.

Da Anionen nicht nur Liganden, sondern auch Basen sind, und weil oxidische Obeflächen ebenfalls Protolysereaktionen eingehen, ist θ_A pH-abhängig. Die Ausdrücke $R = f([H^+], [A^-])$ werden dadurch recht kompliziert, wie an einem detailliert untersuchten Beispiel explizit gezeigt worden ist /115/. Auf die Wiedergabe und Diskussion dieses Ausdrucks soll hier verzichtet werden. Wichtig ist aber der Befund, dass bereits kleine Ligandenkonzentrationen die Auflösungsgeschwindigkeit um mehrere Größenordnungen anheben können. Dies wird in Abbildung 16 am Beispiel der fluoridkatalysierten Auflösung von Bayerit veranschaulicht. Fluoridkonzentrationen der Größenordnung 10^{-4} molar (2 mg/Liter) beschleunigen die Reaktion um einen Faktor 1000. Massgebende Liganden in natürlichen Wässern sind neben Fluorid vor allem Phosphat und Carbonat.

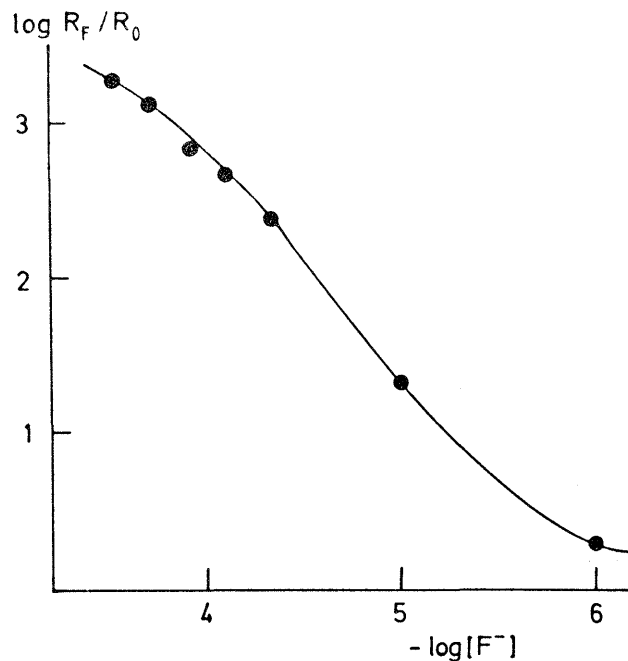


Abbildung 16: Einfluss der Fluoridkonzentration auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Bayerit bei pH 4,0. R_0 : Reaktionsgeschwindigkeit ohne Fluorid. R_F : Reaktionsgeschwindigkeit mit Fluorid. Nach Daten aus /115/.

Redoxpotential. Das Redoxpotential dürfte die Korrosionsgeschwindigkeit von Borosilikatgläsern kaum beeinflussen, sondern nur die Mobilität der daraus freigesetzten Actiniden und anderer redoxaktiver Ionen /46/. Wenn eine Verfestigungsmatrix dagegen wesentliche Anteile eines redoxaktiven Elementes enthält, wird das Redoxpotential zu einer wichtigen Einflussgrösse /47/: Fe_2O_3 und Fe_3O_4 lassen sich reduzierend lösen, UO_2 dagegen wird oxidierend zu UO_2^{2+} gelöst. Cr_2O_3 wird sowohl reduzierend zu Cr^{2+} wie auch oxidierend zu CrO_4^{2-} gelöst.

Falls die Hauptkomponenten der Verfestigungsprodukte nicht redoxaktiv sind, dürfte das Redoxpotential für die Korrosion von untergeordneter Bedeutung sein. Diese Aussage sollte allerdings noch experimentell abgesichert werden.

5.2. Prüfung der Korrosionsbeständigkeit

Die Problematik der Korrosionsprüfung wurde im Hinblick auf die Borosilikatgläser ausführlich diskutiert /46/. Es sollen hier deshalb nur die wichtigsten Gesichtspunkte nochmals in Erinnerung gerufen werden.

- Durch die Wahl der Versuchsbedingungen lassen sich die Korrosionsgeschwindigkeiten bei konstanter Temperatur um etwa eine Zehnerpotenz variieren.
- Zur Beurteilung des Langzeitverhaltens einer Verfestigungsmatrix sollten stationäre Bedingungen abgewartet werden. Da deren Einstellung bei langsam korrodierenden Materialien mehrere Monate dauern kann, sind Kurzzeiterperimente unzureichend.
- Das Lösungsangebot (ausgedrückt durch das Oberflächen-/Volumenverhältnis oder durch die Verweilzeit) hat einen bedeutenden Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit. Versuche sind im Hinblick auf die möglichen Verhältnisse im Endlager realistisch anzusetzen. Meist wird ein zu hohes Lösungsangebot gewählt.

- Die Verfestigungsmatrix bildet mit ihrer Umgebung ein chemisches System, das zusammen mit Temperatur und Druck den Chemismus der Korrosion und von Folgereaktionen bestimmt. Die Reduktion dieses Systems auf die Kombination Matrix + Wasser ist vor allem bei erhöhter Temperatur eine kaum zulässige Vereinfachung. Phasenneubildungen und Sorptionseffekte können die Elementfreisetzung aus einer Matrix bestimmen. Diese Einflüsse lassen sich in zu stark vereinfachten Systemen nicht erkennen.

Die meisten publizierten Auflösungsexperimente sind in zu kurzer Zeit, bei hohem Wasserangebot und ohne Einbezug von Verfüllmaterial und Gestein durchgeführt worden. Sie sind somit wenig realistisch und vor allem beim Vergleich kristalline Matrix/Borosilikatglas auch wenig aussagekräftig. Auf eine umfassende Zusammenstellung der publizierten Auslaug- und Korrosionsexperimente wird deshalb verzichtet.

Die Methoden der Korrosionsprüfung wurden im Hinblick auf die Borosilikatgläser beschrieben und kommentiert /46/. Für die im Abschnitt 5.3. wiedergegebenen Experimente wurden meist die MCC-Tests eingesetzt (Materials Characterisation Center). Es handelt sich dabei um statische Versuche mit massiven Proben oder mit pulverisiertem Material, wobei neben der Temperatur das Verhältnis der Probenoberfläche zum Lösungsvolumen anzugeben ist.

Die Ergebnisse von Korrosionsversuchen werden üblicherweise als Gewichtsverlust pro Zeit- und Flächeneinheit oder als elementspezifische Auslaugraten R_i angegeben:

$$R_i = \frac{M_i}{M_{i,0}} \frac{W_0}{\Delta t \cdot S}$$

mit M_i : in Lösung gegangene Masse des Elementes i während der Zeit Δt

$M_{i,0}$: totale Masse des Elements i in der Gesamtprobe vor dem Versuch

W_0 : ursprüngliche Masse der Probe

S : Probenoberfläche

In beiden Fällen hat die Korrosionsgeschwindigkeit bzw. die Auslaugrate im SI-System die Dimension

$$\frac{\text{kg Probenmaterial}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

In der Praxis werden zahlreiche, nicht SI-konforme Einheiten gewählt, was einen Vergleich von Daten verschiedener Herkunft erschwert. Die Umrechnungsfaktoren der Tabelle 10 sollen dabei behilflich sein.

| | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ |
|---|---|---|--|--|---|---|
| $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | 1 | $8,64 \cdot 10^4$ | 10^3 | $8,64 \cdot 10^7$ | 0,1 | $8,64 \cdot 10^3$ |
| $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | $1,16 \cdot 10^{-5}$ | 1 | $1,16 \cdot 10^{-2}$ | 10^3 | $1,16 \cdot 10^{-6}$ | 0,1 |
| $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | 10^{-3} | 86,4 | 1 | $8,64 \cdot 10^4$ | 10^{-4} | 8,64 |
| $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | $1,16 \cdot 10^{-8}$ | 10^{-3} | $1,16 \cdot 10^{-5}$ | 1 | $1,16 \cdot 10^{-9}$ | 10^{-4} |
| $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ | 10 | $8,64 \cdot 10^5$ | 10^4 | $8,64 \cdot 10^8$ | 1 | $8,64 \cdot 10^4$ |
| $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ | $1,16 \cdot 10^{-4}$ | 10 | 0,116 | 10^4 | $1,16 \cdot 10^{-5}$ | 1 |

Tabelle 10: Umrechnungsfaktoren für verschiedene gebräuchliche Einheiten der Auflösungsgeschwindigkeit.

Es wurde darauf hingewiesen /46/, dass normierte Tests wenig geeignet sind, um Daten für eine Sicherheitsanalyse zu gewinnen. Ohne die Argumentation nochmals zu wiederholen sei festgehalten, dass dies auch für kristalline Verfestigungsformen gilt. Die in 5.1. besprochenen massgebenden Parameter sind realitätsnah zu kontrollieren, und mögliche Wechselwirkungen mit der Umgebung (Verfüll- und Kanistermaterial, Gestein) sind angemessen zu berücksichtigen. Auch bei Standardtests ist darauf zu achten, dass keine unkontrollierten und unerwünschten Effekte die Ergebnisse beeinflussen. Dies kann beispielsweise der Fall sein beim Eindringen von CO_2 aus der Luft (zu tiefer pH-Wert) oder durch radiolytische Schädigung von Teflonbehältern. Das dabei gebildete Fluorid ist nicht nur gegen Silikate besonders aggressiv, es beschleunigt auch die Auflösung anderer Oxide. In diesem Zusammenhang sei auf eine Arbeit von Solomah /148b/ hingewiesen: Es hat sich gezeigt, dass

Teflonbehälter auch ohne Strahlungseinflüsse messbare Mengen von Fluorid abgeben, und dass gleichzeitig der pH-Wert der Lösung absinkt (siehe Abbildung 32, S. 68).

5.3. Ergebnisse von Korrosionsversuchen

Das Auslaugverhalten von Synroc wird in zahlreichen australischen Publikationen dargestellt /111, 112, 120, 126, 131/, wobei die Ergebnisse nicht immer frei von Widersprüchen sind. Nach Abbildung 17 /119/ wird Caesium aus Synroc C stärker ausgelaugt als Strontium. Einer wenig später erschienenen Publikation derselben Autoren /120/ ist Bild 18 entnommen, aus dem hervorgeht, dass die beiden Elemente nach wenigen Tagen im gleichen Ausmass freigesetzt werden. Die gewählten Versuchsbedingungen mit täglichem Wechsel des Wassers sind unrealistisch und für das untersuchte Glas ungünstig /46/. Die Sinter-temperatur scheint sich auf das Auslaugverhalten auszuwirken (Abbildung 17): Batch 49 wurde bei 1200, Batch 54 bei 1240 °C gesintert. Dagegen gibt es nur geringe Unterschiede zwischen entionisiertem Wasser und Salzsole (in den Abbildungen nicht dargestellt).

Neueren zusammenfassenden Publikationen /126, 131/ von Ringwood sind die Abbildungen 19 bis 22 entnommen. Sie belegen die gute Beständigkeit von Synroc auch bei 200 °C, wo Gläser in verhältnismässig kurzer Zeit hydrothermal umgesetzt werden. Die Alkali- und Erdalkalimetalle werden um Grössenordnungen schneller ausgelaugt als Uran und die SE-Modellsubstanz Neodym. Der HAA-Anteil hat dagegen wenig Einfluss auf das Auslaugverhalten.

Die Befunde sind nicht ohne weiteres verständlich. Da elektronenmikroskopische Untersuchungen fehlen, ist eine bevorzugte Korrosion der Hollandit-Phase nur zu vermuten. Unklar bleibt auch das Verhalten des in der Perowskit-Phase enthaltenen Strontiums. Eine Anreicherung auf Korngrenzen ist nicht auszuschliessen.

Die anfänglich hohe Korrosionsgeschwindigkeit und die Aenderung der Kinetik nach einigen Tagen lässt vermuten, dass Minoritätsphasen oder auch Restglasbestandteile /71/ anfänglich bevorzugt weggelöst werden. Zu berücksichtigen ist ferner, dass Synroc auch Anteile einer metallischen Phase enthält.

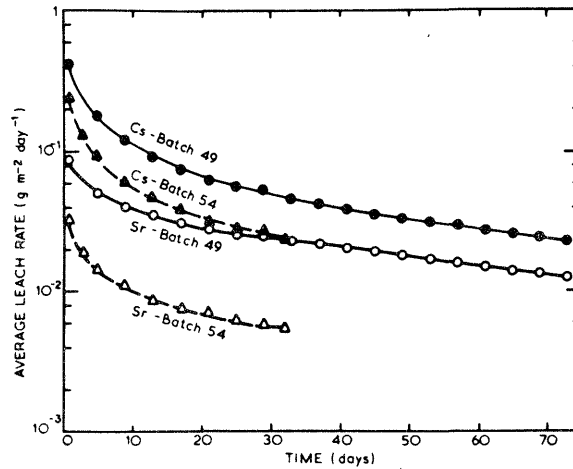


Abbildung 17: Auslaugraten von Caesium und Strontium aus Synroc C in demineralisiertem Wasser bei 100 °C. (pulverisierte Proben, täglicher Wasserwechsel)/119/.

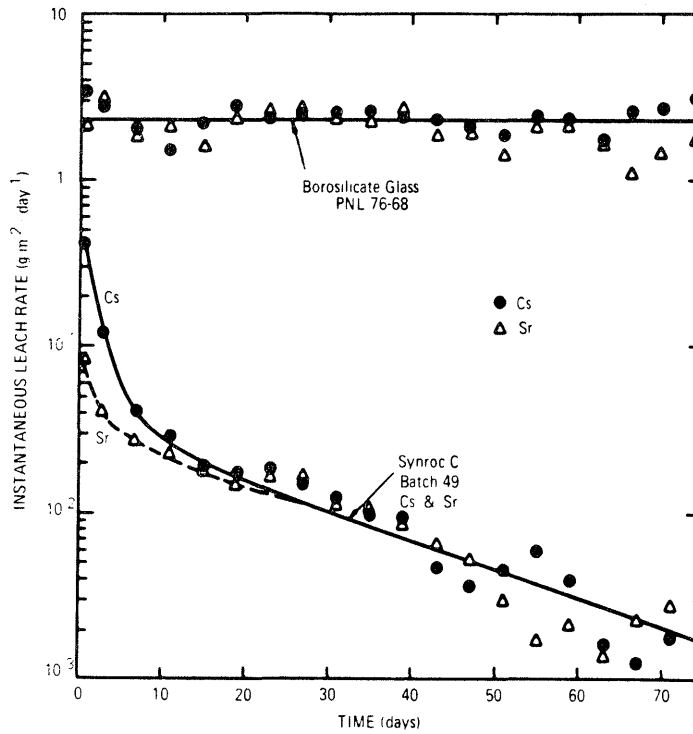


Abbildung 18: Auslaugraten von Strontium und Caesium aus Synroc C und dem Borosilikatglas 76-68 bei 100 °C in deionisiertem Wasser, täglich erneuert /120/.

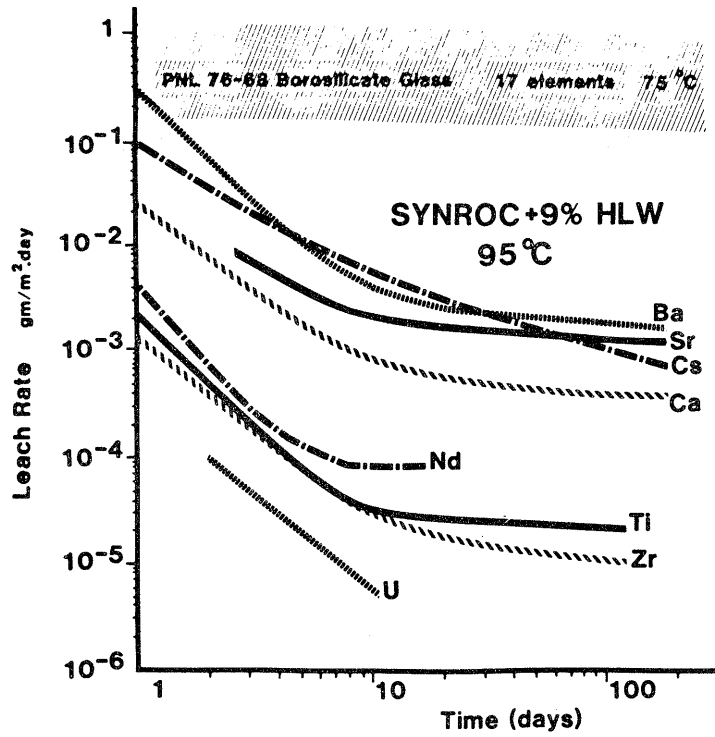


Abbildung 19: Vergleich des Auslaugverhaltens von Synroc mit 9 % Abfalloxiden (bei 95 °C) und dem Borosilikatglas PNL 76-68 (bei 75 bis 95 °C) in reinem Wasser /126, 131/.

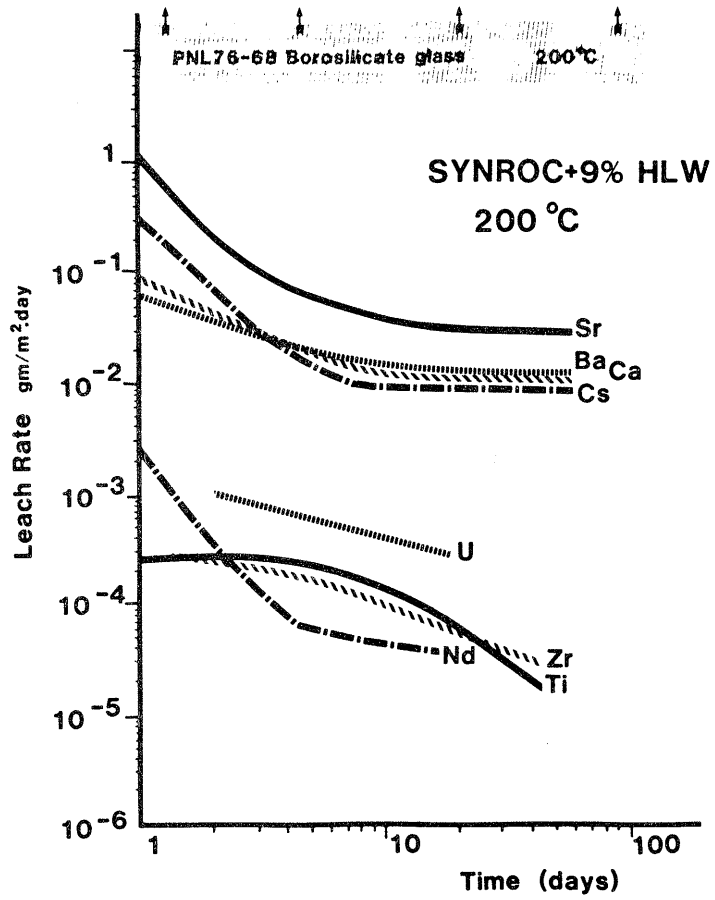


Abbildung 20: Vergleich des Auslaugverhaltens von Synroc mit 9 % Abfalloxiden und dem PNL-Glas 76-68 bei 200 °C in reinem Wasser /126, 131/.

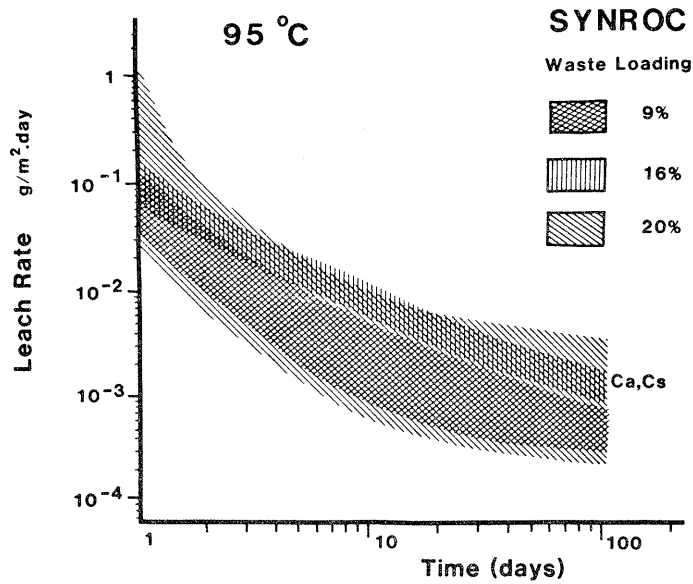


Abbildung 21: Calcium- und Caesium-Auslaugraten für Synroc mit verschiedenen Gehalten an simulierten (inaktiven) Abfalloxiden bei 95 °C /126, 131/.

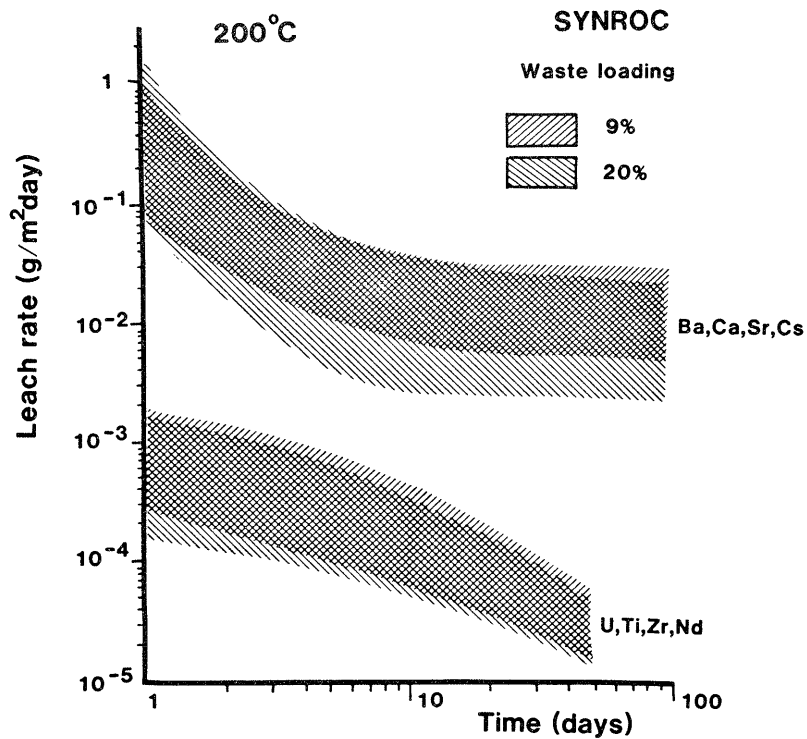


Abbildung 22: Auslaugraten von Synroc mit verschiedenen Gehalten an simulierten (inaktiven) Abfalloxiden bei 200 °C /126, 131/.

Auf das Problem der selektiven Auflösung entlang von Mikrorissen und Fremdphasen an Korngrenzen weisen Clarke und Flintoff hin /24/. Derartige Einflüsse hängen u.a. von den Herstellungsbedingungen ab und machen sich besonders bei kurzzeitigen (<100 d) Auslaugexperimenten bemerkbar.

Da die Untersuchungen mit pulverisiertem Material durchgeführt worden sind, könnten die anfänglich erhöhten Auslaugraten - in Analogie zu Befunden an Feldspaten /9, 63/ - auch darauf zurückzuführen sein, dass anhaftendes feinteiliges Material während einigen Tagen das Korrosionsgeschehen bestimmt.

Die Experimente von Coles und Bazan /26/ an Synroc C und einer synthetischen Hollanditphase erlauben etwas differenziertere Aussagen. Die Versuche wurden in einer Durchflussapparatur durchgeführt (30 ml pro Tag); die Auslaugraten beziehen sich auf die BET-Oberfläche (ermittelt aus Gas-Adsorptionsisothermen). Die Befunde an Synroc C sind in Abbildung 23 zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass Caesium bevorzugt ausgelaugt wird, und zwar in wesentlich stärkerem Ausmass als das ebenfalls in der Hollanditphase enthaltene Barium. Strontium und Calcium (in Abbildung 23 nicht eingezeichnet) haben praktisch die gleichen Auslaugraten. Daraus wird geschlossen, dass Ionen vorwiegend aus Hollandit und Perowskit freigesetzt werden und nicht aus dem ebenfalls calciumhaltigen Zirkonolith.

Die Ergebnisse mit der synthetischen Hollanditphase zeigt Abbildung 24. Im Gegensatz zu Synroc C ergeben sich zwischen 25 und 75⁰ keine signifikanten Unterschiede. Die Caesium-Auslaugrate ist dieselbe wie bei Synroc bei 25 ⁰C. Es wird vermutet, dass in der isolierten Hollanditphase ein Teil des Caesiums nicht in der Hollandit-Struktur, sondern an Korngrenzen oder in einer reaktiven Minoritätsphase fixiert ist.

Das Auslaugverhalten von reinen Hollanditphasen wurde auch von Kesson /71/ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen untersucht. Die Bedeutung der Sintertemperatur und des Redoxmilieus während des Sinterns kommt dabei deutlich zum Ausdruck. Durch diese Einflussgrössen kann die Caesium-Auslaugrate bis zu einer Grössenordnung verändert werden.

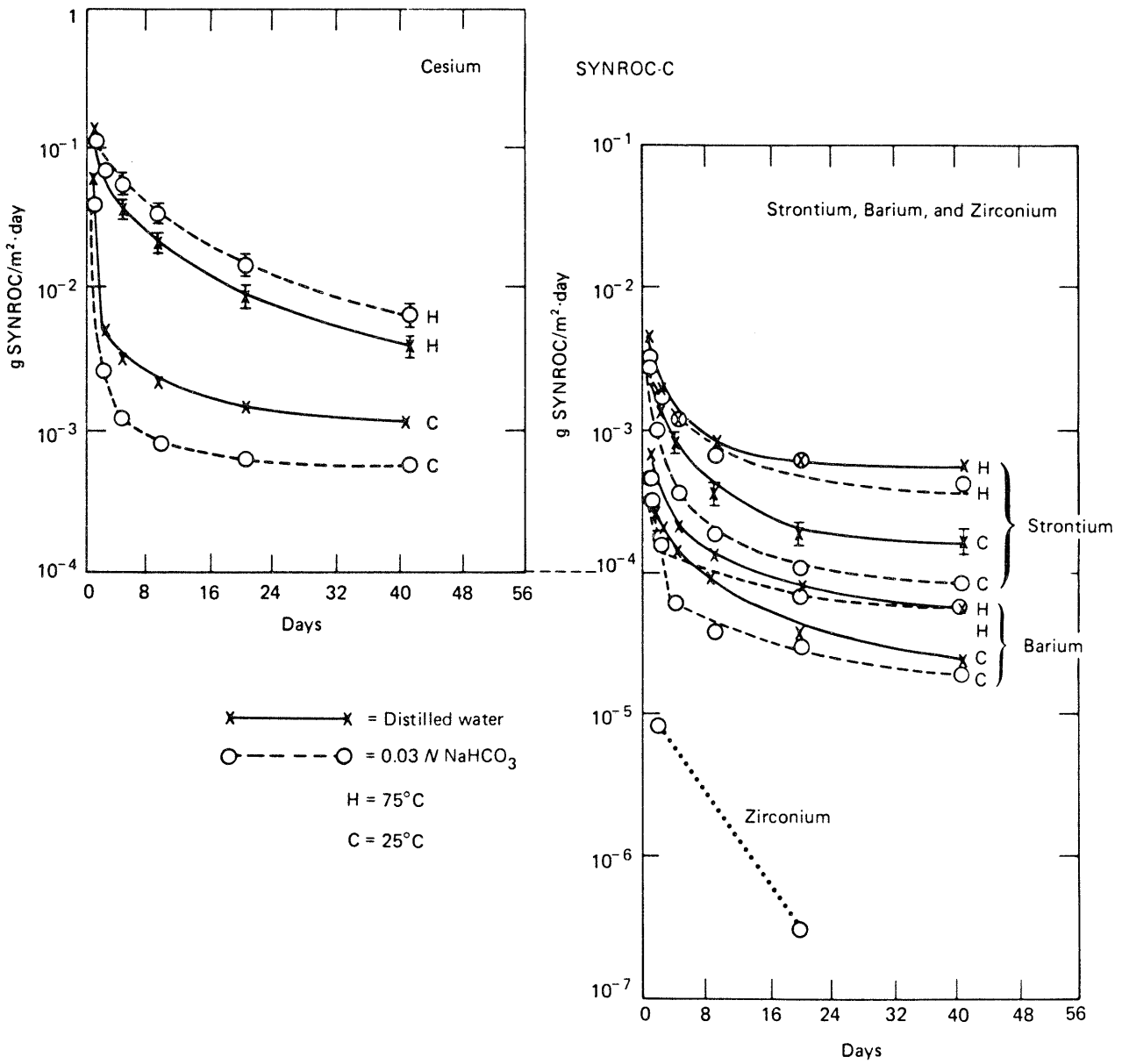


Abbildung 23: Auslaugraten von Synroc C in destilliertem Wasser und in 0,03 M NaHCO₃-Lösung bei 25 und 75 °C /26/.

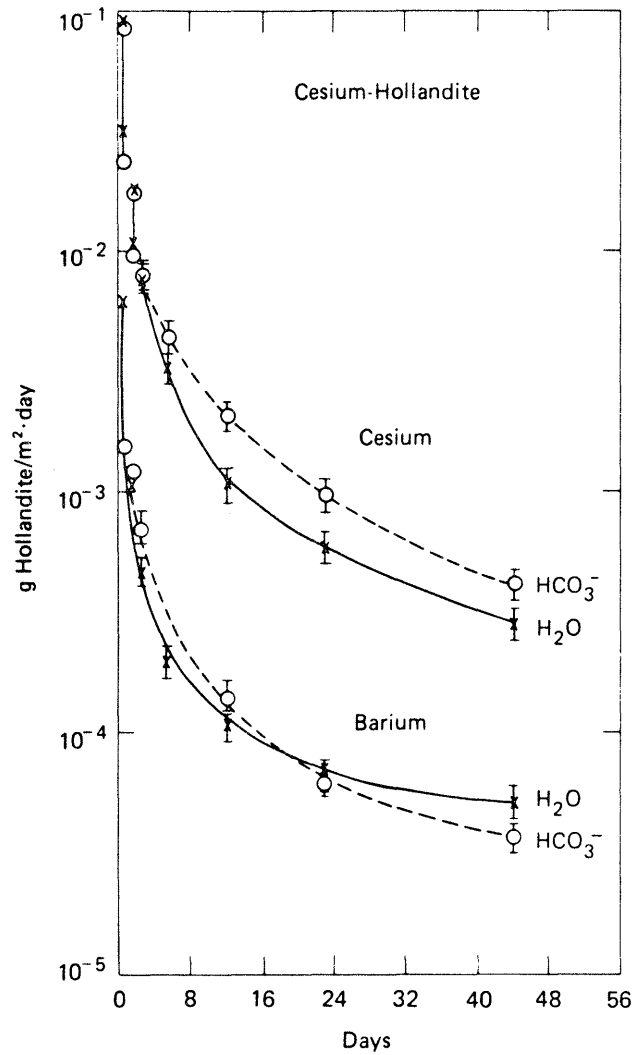


Abbildung 24: Auslaugraten für Caesium und Barium aus einer synthetischen Hollanditphase in destilliertem Wasser und 0,03 M NaHCO₃-Lösung bei 25 und 75 °C /26/.

An einer einwandfreien Probe sank sie innert 100 Tagen von $3,5 \cdot 10^{-4}$ auf $10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ab (95 °C, reines Wasser).

Ryerson und Mitarbeiter /140/ haben an Synroc D Korrosionsuntersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten, um schliesslich ein Modell für das Langzeitverhalten formulieren zu können. Das Produkt enthielt neben Perowskit, Zirkonolith und zwei Spinellphasen auch 28 Vol-% Nephelin, $(\text{Na}, \text{Cs}) \text{AlSiO}_4$, und eine Caesium-haltige Glasphase (18 Vol-%).

Die beiden Silikatphasen wurden im Durchflussversuch mit destilliertem Wasser (75 °C, 30 ml/Tag, $6,34 \text{ cm}^2$ Probenfläche) kongruent weggelöst, wobei eine poröse Schicht mit den stabileren Oxidphasen zurückbleibt. An der Oberfläche scheidet sich Aluminiumhydroxid ab, das aber keine (von verschiedenen Autoren spekulativ geforderte) Schutzschicht bildet.

Das von den Autoren /140/ vorgeschlagene Modell des Langzeitverhaltens zeigt deutlich, dass die relativ leicht löslichen Silikatphasen die Produkteigenschaften negativ beeinflussen und zwar auch dann, wenn ihr Volumenanteil drastisch reduziert wird.

Vergleichende Daten verschiedener Produkte wurden vom US Departement of Energy publiziert /167/, Tabelle 11. Ausgewählte Ergebnisse eines weiteren Produktevergleichs unter Einbezug von Synroc D ist in den Bildern 25 und 26 /151/ wiedergegeben. In den Schlussfolgerungen dieser Arbeit wird festgehalten, dass keine der untersuchten Verfestigungsformen eindeutig überlegen ist. Uran wird von den keramischen Materialien besser festgehalten, während sich für Caesium ein SiO_2 -reiches Glas besonders gut eignet. Cer wird von allen Materialien etwa gleich gut zurückgehalten. Nach Abbildung 27 wird Caesium sowohl aus Synroc C wie auch aus Glas bevorzugt ausgelaugt /119/.

Vergleichende Untersuchungen von Kennedy et al. /70/ ergaben ebenfalls vergleichbare Auslaugraten für Alkalimetalle aus Synroc B und aus einem Boro-silikatglas. In der Arbeit wird festgehalten, dass unter ungünstigen Synthe-

Auslaugrate (g m⁻²d⁻¹)

| Deionisiertes Wasser | BSG | SYN | TC | HSG | FUE | Pb-M |
|----------------------|-------|--------|---------|-------|------|-------|
| 90 °C Cs | 1.12 | 0.75 | 4.50 | 0.028 | 48. | 0.13 |
| Sr | 0.001 | 0.33 | 0.0011 | 0.157 | 0.27 | 0.001 |
| Silikatwasser | | | | | | |
| 40 °C U | 0.036 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.036 |
| 90 °C Cs | 0.73 | 0.38 | 2.25 | 0.121 | 37. | 0.04 |
| Sr | 0.001 | 0.089 | 0.001 | 0.043 | 0.30 | 0.001 |
| U | 0.31 | 0.0021 | 0.0021 | 0.111 | 0.02 | 0.31 |
| 150 °C Cs | 2.28 | 0.740 | 8.14 | 1.02 | 37. | 0.04 |
| Sr | 0.006 | 0.493 | 0.00036 | 0.239 | 0.30 | 0.01 |

Tabelle 11: Auslaugraten verschiedener HAA-Verfestigungsformen im statischen Auslaugversuch (MCC 1) /167/. BSG: Borosilikatglas. SYN: Synroc D. TC: Tailored Ceramic. HSG: SiO₂-reiches Glas. FUE: FUE-TAP Zementverfestigung. Pb-M: Glaskugeln in Bleimatrix.

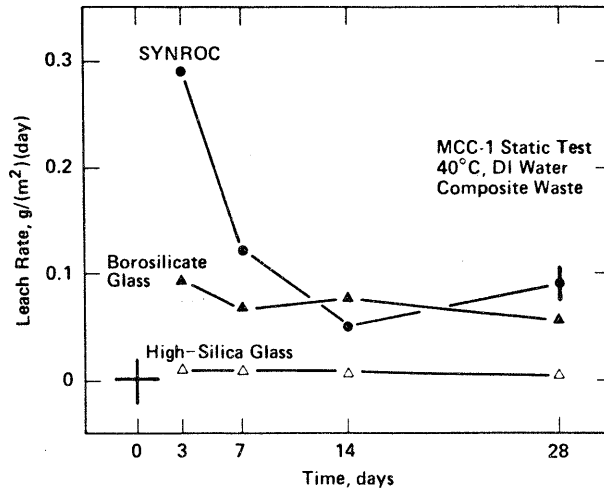


Abbildung 25: Caesium-Auslaugraten von drei HAA-Verfestigungsformen im statischen Versuch bei 40 °C /151/.

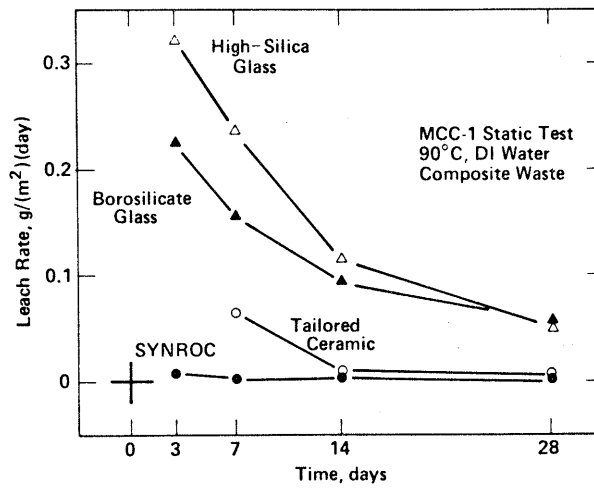


Abbildung 26: Uran-Auslaugraten von drei HAA-Verfestigungsformen im statischen Versuch bei 90 °C /151/.

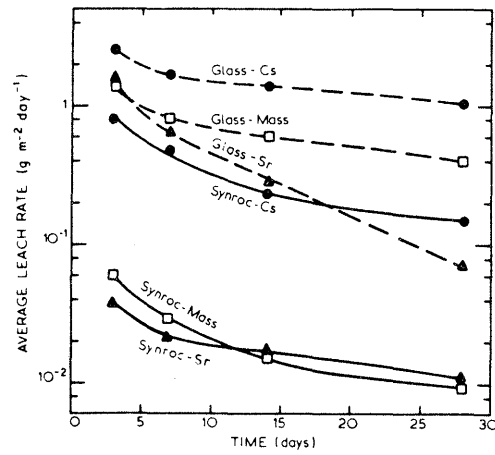


Abbildung 27: Vergleich statischer Korrosionsversuche mit Synroc und dem Borosilikatglas PNL 76-68 bei 90 °C /119/.

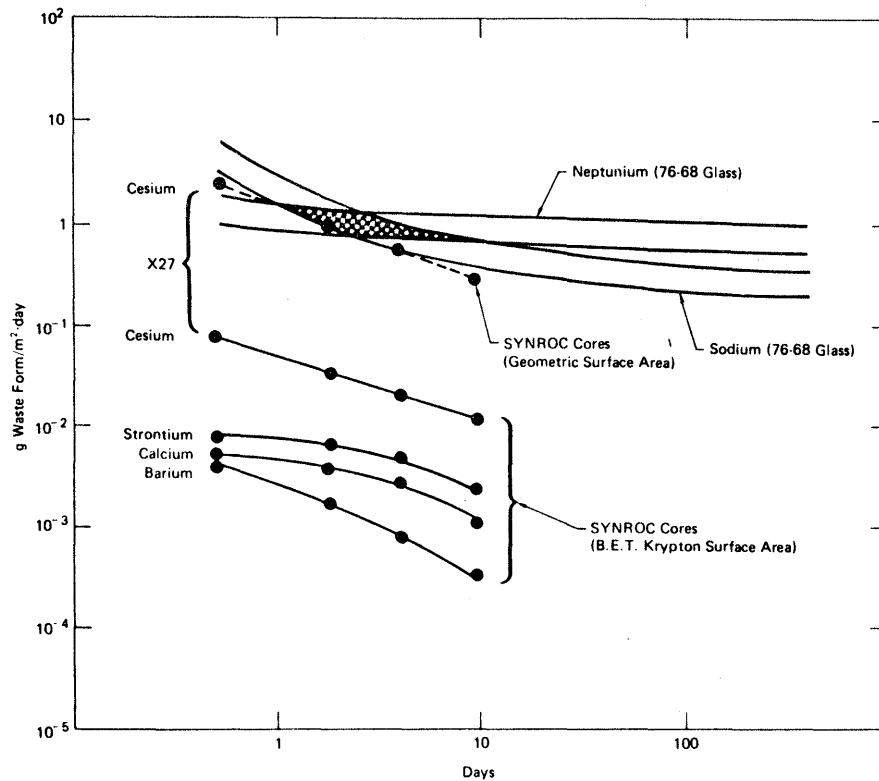


Abbildung 28: Auslaugraten von Synroc und Borosilikatglas PNL 76-68 im Durchflussversuch bei 75 °C. Die Ergebnisse unterscheiden sich, je nachdem, ob die geometrische oder die BET-Oberfläche berücksichtigt wird. Für das Glas wurde nur die geometrische Oberfläche berücksichtigt /26/.

sebedingungen die Bildung der Hollanditphase unterbleibt; statt dessen entsteht $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Die Caesium-Auslaugung aus einem solchen Produkt ist um drei Grössenordnungen höher als aus korrekt hergestelltem Synroc (vgl. auch /71/).

Auf den Einfluss der Synthesebedingungen auf das Auslaugverhalten weist auch Dosch hin /35/: Reduzierende Bedingungen müssen eingehalten werden, um die Freisetzung von Caesium und Molybdän niedrig zu halten. Es wurde beobachtet, dass bei nicht optimalen Redoxbedingungen eine Cs, Ca, Mo, Fe-haltige Phase mit erhöhter Löslichkeit entsteht.

Abbildung 28 /26/ illustriert die Problematik, die sich bei Produktvergleichen aus der Wahl der Oberflächendaten ergibt. Legt man die BET-Oberfläche zugrunde, verhält sich Synroc eindeutig besser als Glas. Dieser Unterschied verringert sich aber, wenn die freigesetzten Mengen auf die geometrische Oberfläche bezogen werden. Für die Sicherheitsanalyse eines Endlagers ist wohl die geometrische Oberfläche zu wählen, denn es interessiert die freigesetzte Menge aus einem Synroc- oder Glasblock. Sie lässt sich nicht dadurch erniedrigen, dass man für Synroc die grössere BET-Oberfläche einsetzt.

Andere kristalline Produkte sind weniger intensiv untersucht worden als Synroc. Zwar wurden mit zahlreichen Materialien einfache und kurzzeitige Auslaugexperimente durchgeführt, die aber wenig aussagekräftig sind und sich für direkte Vergleiche kaum eignen.

Knecht und Berreth /72/ berichten über vergleichende Versuche an einer Spezialkeramik, an einer Titanatkeramik und einem Borosilikatglas (statischer MCC-1-Test, 90 °C, bis 28 Tage). Gemessen am Gewichtsverlust und an der Strontiumabgabe ist die Auflösungsgeschwindigkeit der Titanatkeramik um eine bis zwei Grössenordnungen höher als diejenige der Spezialkeramik und des Glases (beide etwa $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$ nach 28 d). Gemessen an der Caesiumabgabe verhält sich die Spezialkeramik schlechter als die beiden anderen Materialien (siehe auch /151/).

Wegen der Untersuchungsmethodik ist eine Arbeit von Clark et al. /23/ an einer Spezialkeramik mit verfestigtem militärischem Abfall von Interesse. Die Umsetzung der einzelnen Phasen wurde bei 90 °C u.a. mit Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie röntgenographisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass die Spinell- und die Korundphase selektiv angegriffen werden. Böhmit ist unter den gewählten Bedingungen stabiler als Korund. Elektronenoptisch wurde nachgewiesen, dass der Angriff bevorzugt an Restglasphasen auf den Korngrenzen erfolgt, eine Angriffsart, die zu hohen anfänglichen Auslaugraten der darin enthaltenen Elemente führt.

Hayward et al. /59/ berichten über Oberflächenuntersuchungen an einer Titanitkeramik und an einer Glaskeramik auf Titanitbasis. Die Titanitphase ist in einer Salzsole bei 100 °C ausserordentlich stabil, und die Abgabe von Spaltprodukten scheint sich auf einen oberflächlichen Ionenaustausch zu beschränken. An der Oberfläche bildet sich mit dem Magnesium der Sole eine Magnesiumsilikatphase. In destilliertem Wasser hat die Titanitkeramik nach 50 Tagen bei 90 °C eine Auflösungsgeschwindigkeit von $10^{-10} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ /96/. An natürlichem Titanit wurde nachgewiesen, dass Calciumzusätze zur Lösung die Auflösungsgeschwindigkeit reduzieren.

Perowskit löst sich bei 90 °C mit einer Geschwindigkeit von weniger als $10^{-9} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ /96/. Weitere Daten über Perowskite (mit Ca, Ba, Sr) bei Temperaturen bis zu 300 °C finden sich in /106/. Die Auslaugraten sind auch bei hohen Temperaturen extrem gering und liegen z.T. unterhalb der Nachweisgrenze ($<6\cdot 10^{-11} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). Offen bleibt allerdings die Frage nach dem Verhalten von SrTiO_3 und BaTiO_3 in Gegenwart von Calcium-haltigem Wasser.

Ueber die hydrothermale Beständigkeit von Pollucit orientiert /73/. Vance und Ahmad /164/ haben die Caesium-Freisetzung aus $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$ untersucht. Im neutralen Gebiet ist sie mit derjenigen von Borosilikatgläsern vergleichbar. Bei pH-Werten unter 4 steigt die Freisetzungsrates mit $[\text{H}^+]^{0,4}$ an; ein Anstieg wird ebenfalls bei pH-Werten über 8 bis 9 beobachtet.

5.4. Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Auflösung

Westwick und Mitarbeiter /174/ haben die Temperaturabhängigkeit der element-spezifischen Freisetzungsraten an Synroc B mit 10 % simulierten HAA-Oxiden untersucht. Ausserdem wurden Borosilikatgläser und ein Supercalcinat in die Untersuchungen mit einbezogen. Die in Abbildung 29 enthaltenen Angaben, die auf Versuchszeiten von wenigen Tagen basieren, zeigen die bedeutenden Unterschiede im Verhalten der einzelnen Elemente. Mit steigender Temperatur absinkende Auslaugraten weisen auf die Bildung sekundärer Festphasen hin.

Die Autoren kommen zum Schluss, dass keine der untersuchten HAA-Verfestigungsformen überlegen ist. Erst bei hohen Temperaturen zeigen die keramischen Materialien Vorteile (Abbildung 30). Wie weit aus diesen kurzzeitigen Versuchen verbindliche Schlussfolgerungen gezogen werden dürfen, bleibt offen.

Die Ergebnisse einer australischen Arbeit /118/ sind in Bild 31 zusammengefasst. Aufgrund dieser nur eintägigen Experimente wurden für die Synroc-Auflösung folgende Aktivierungsenergien ermittelt (kJ/mol): Gewichtsverlust: 19,4; Caesium-Auslaugung: 25,7; Strontium-Auslaugung: 14,6. Diese Werte sind ausserordentlich niedrig verglichen mit den Aktivierungsenergien, die für die Auflösung von Oxiden, Gläsern und Feldspaten gefunden wurden (30 bis 80 kJ/mol). Diese Diskrepanz kann gegenwärtig nicht gedeutet werden, und sowohl Spekulationen wie Plausibilitätsbetrachtungen sind kein Ersatz für gesicherte Experimente. Wie bereits früher erwähnt, könnte die bevorzugte Auflösung von Minoritätsphasen (hot spots), Glasphasen /71/ oder angereicherten Korngrenzen mit zu dieser abnormalen Temperaturabhängigkeit beitragen.

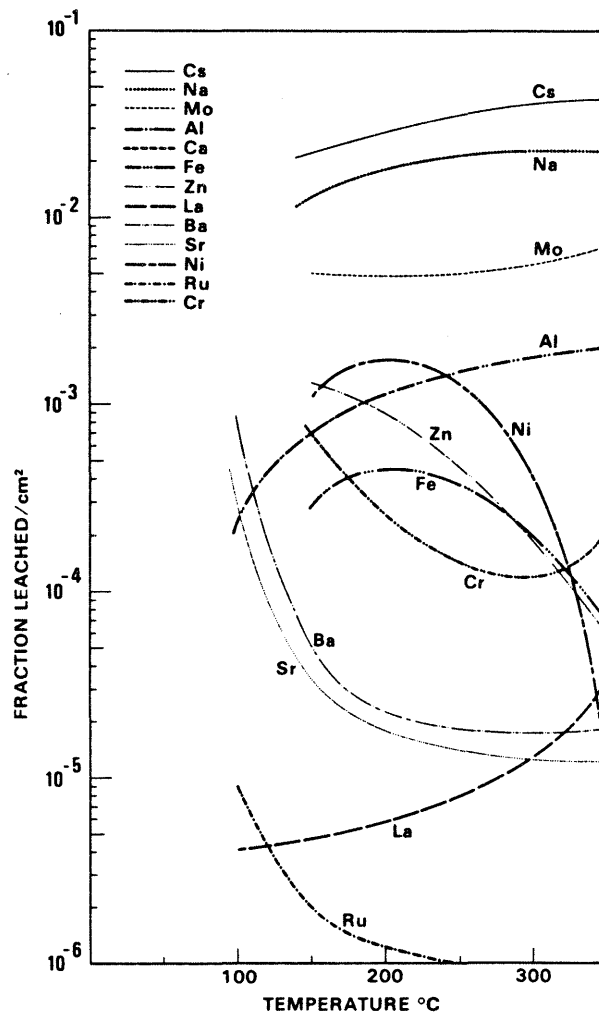


Abbildung 29: Freisetzung verschiedener Elemente aus Synroc B mit 10 % Abfalloxiden in Abhängigkeit von der Temperatur /174/.

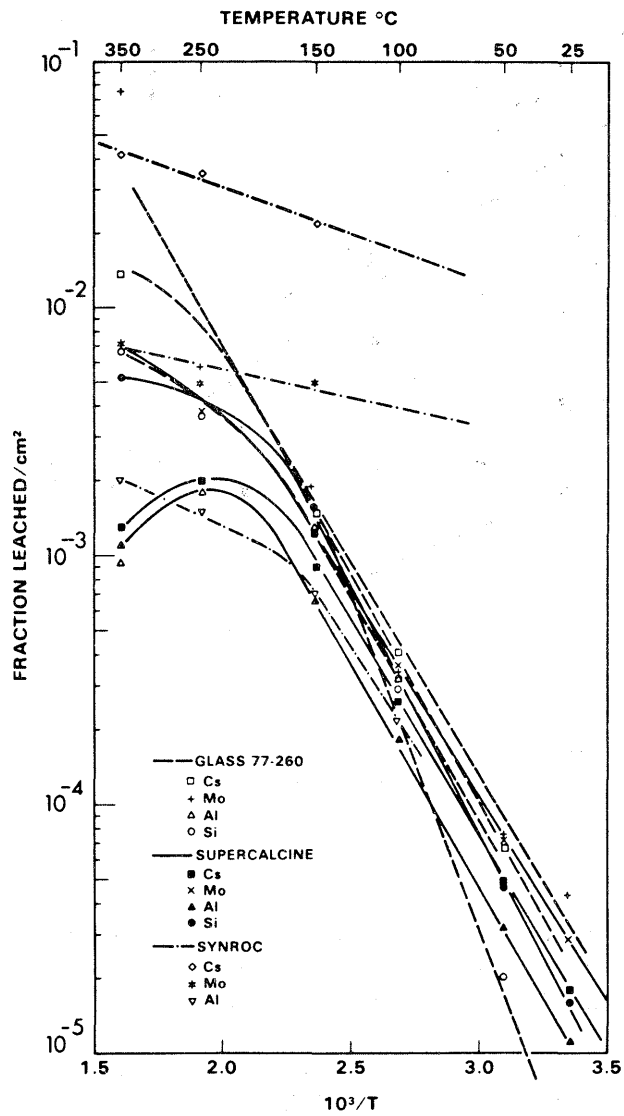


Abbildung 30: Temperaturabhängigkeit der Auflösung für das Borosilikatglas PNL 77-260, das Supercalcinat SPC-4 und Synroc B mit 10 % Abfalloxiden /174/.

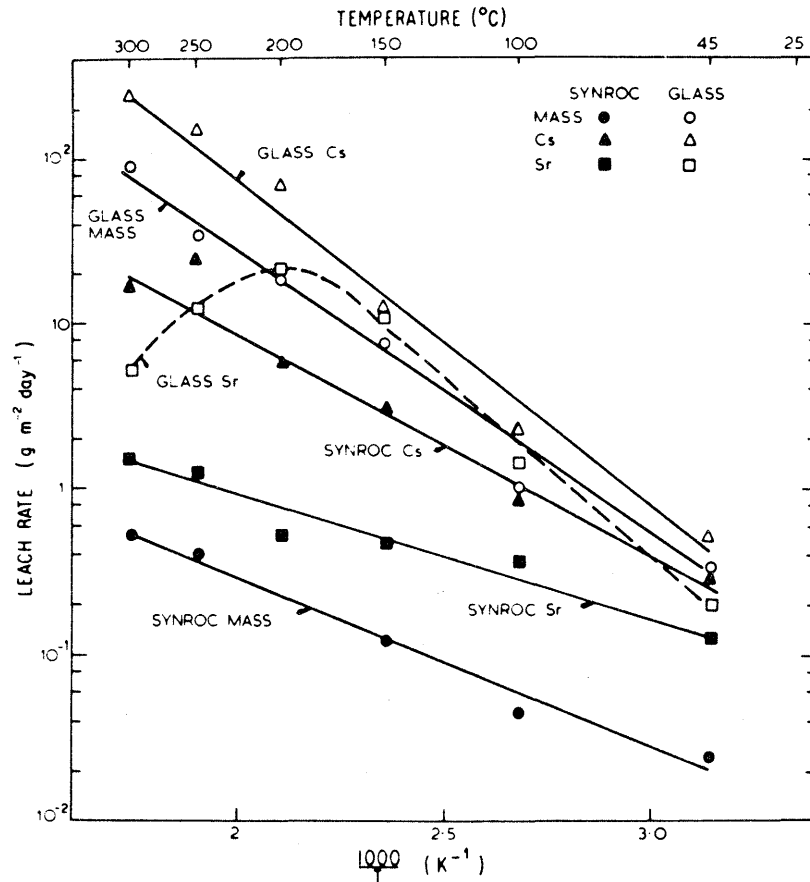


Abbildung 31: Einfluss der Temperatur auf die anfänglichen Auslaugraten von Synroc und vom Glas PNL 73-1 mit 10 % simulierten Abfalloxiden.
Deionisiertes Wasser, Dauer: 1 Tag,
Lösungsvolumen/Oberfläche = 0,1 m /118/.

Solomah /148b/ hat die Temperaturabhängigkeit der Caesium- und Barium-Auslaugung aus Synroc C über längere Zeiträume verfolgt. Abbildung 32 zeigt jedoch, dass auch nach 92 Tagen noch kein stationärer Zustand erreicht war. Ausserdem wurden die Ergebnisse durch freigesetztes Fluorid aus den Teflongefässen beeinflusst. Auf diese Störung wird auch der ungewöhnliche pH-Abfall (mit und ohne Synroc!) zurückgeführt. Die Abbildungen 33 und 34 zeigen, dass für die Auslaugung von Caesium und Barium (beide in der Hollanditphase) zwei verschiedene Aktivierungsenergien wirksam werden (27,7 bzw. 13,4 kJ/mol), die mit denen von Reeve et al /118/ für Caesium und Strontium gut übereinstimmen.

5.5. Hydrothermale Reaktionen und Wechselwirkungen

Die Wechselwirkungen von Supercalcinaten und anderen HAA-Verfestigungsformen mit verschiedenen Gesteinen wurde unter hydrothermalen Bedingungen untersucht /42, 89, 142/. Bei 100 °C sind die Umsätze erwartungsgemäss gering, und bei höheren Temperaturen werden freigesetzte Elemente in neu gebildeten Phasen wieder fixiert. Dabei verhält sich das Supercalcinat SPC-4 wesentlich besser als das mit untersuchte Glas PNL 76-68 /89/. Da Verallgemeinerungen kaum möglich sind, wird auf eine Diskussion der Ergebnisse verzichtet und statt dessen auf /42/ verwiesen.

Aehnliche Vergleichsversuche im Bereich von 100 bis 300 °C, aber ohne Gesteinszusätze wurden kürzlich veröffentlicht /114/. Gemessen am Gewichtsverlust zeigt sich erst bei Temperaturen über 200 °C eine Ueberlegenheit des Supercalcinats gegenüber Glas. Für eine differenzierte Interpretation des umfangreichen Datenmaterials ist die Originalpublikation zu konsultieren. Man darf dabei nicht vergessen, dass unter hydrothermalen Bedingungen in einem Endlager nicht nur das HAA-Produkt, sondern auch das Verfüllmaterial und das Gestein reagieren werden. Weil die chemische Identität der neugebildeten Phasen (und somit die Fixierung von Nukliden aus dem HAA-Produkt) von der Chemie des gesamten Systems bestimmt wird, darf diesen Untersuchungen keine grosse Bedeutung für den Realfall zugemessen werden.

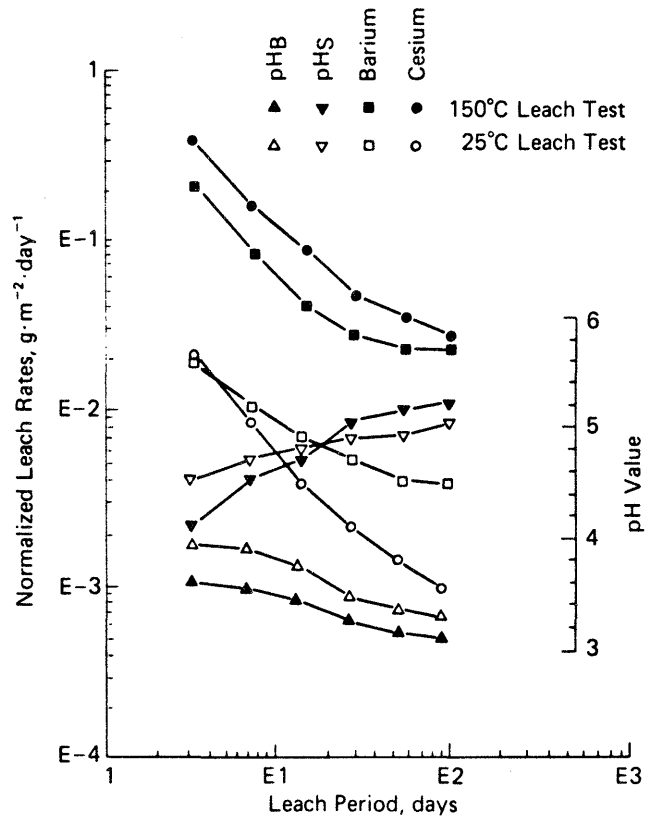


Abbildung 32: Auslaugraten von Barium und Caesium aus Synroc bei 25 und 150° in reinem Wasser. Statischer MCC-Versuch, Oberfläche/Lösungsvolumen = 0,1 cm⁻¹ /148b/.

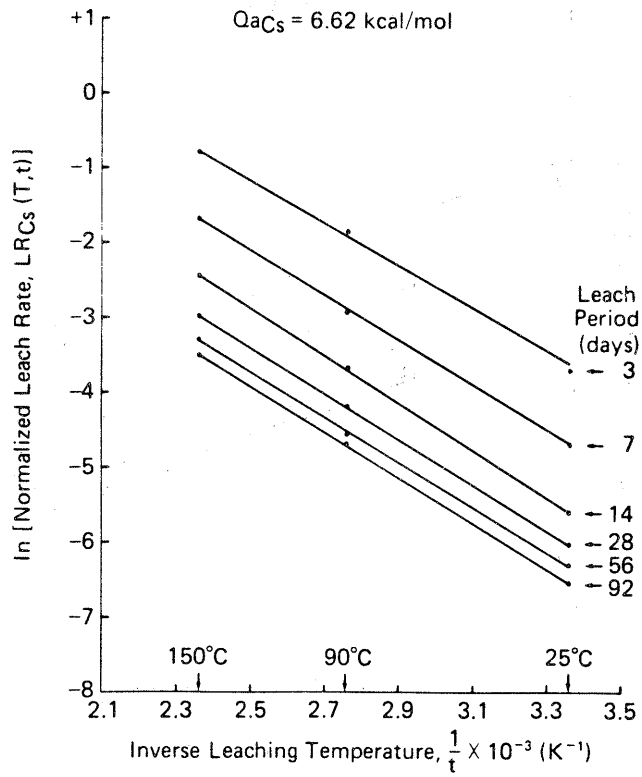


Abbildung 33: Temperaturabhängigkeit der Caesium-Auslaugraten aus Synroc mit 10 % Abfall-oxiden in dreifach destillierten Wasser /148b/.

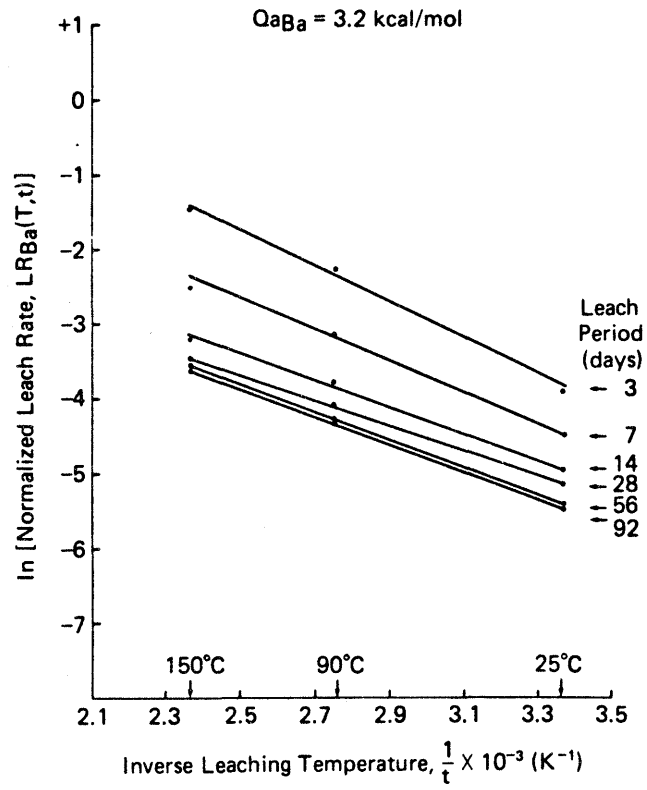


Abbildung 34: Temperaturabhängigkeit der Barium-Auslaugrate für Synroc mit 10 % Abfall-oxiden in dreifach destillierten Wasser /148b/.

6. Einflüsse des radioaktiven Zerfalls

Der radioaktive Zerfall kann sich auf zwei Arten auf das Verhalten des verfestigten hochaktiven Abfalls auswirken:

- Durch radiolytische Beeinflussung der umgebenden Lösung. Dadurch wird das Redoxpotential des Wassers verändert. Es können auch Liganden und/oder Säuren gebildet werden, die das Angriffsverhalten der wässrigen Lösung modifizieren. Diese Effekte werden vor allem durch die γ -Strahlung verursacht.
- Durch die Erzeugung struktureller Schäden im Materialinnern. Solche Schäden werden vor allem durch die Rückstosskerne und in geringerem Ausmass durch α -Teilchen verursacht. Strukturelle Defekte sind auch die Folge von Transmutationen, d.h. durch Aenderung der chemischen Zusammensetzung.

Eine kürzlich erschienene ausführliche Publikation /171/ fasst frühere Arbeiten zusammen. Die im Folgenden nicht mit Zitaten belegten Ausführungen sind diesem Aufsatz entnommen.

Die Abbildungen 35 bis 37 zeigen die Grössenordnung der im Laufe von 10^6 Jahren zu erwartenden Zerfallsereignisse sowie der ionisierenden Strahlendosis. (Basis: kommerzieller HAA: Anreicherung 3,3 %, Abbrand 33 GWd/t U, 5 Jahre Abklingzeit vor Aufarbeitung und Verfestigung, Abfallgehalt des HAA-Produkts: 25 %. Militärischer Abfall: Savannah River Plant Abfall, Abfallgehalt im Produkt: 25 %).

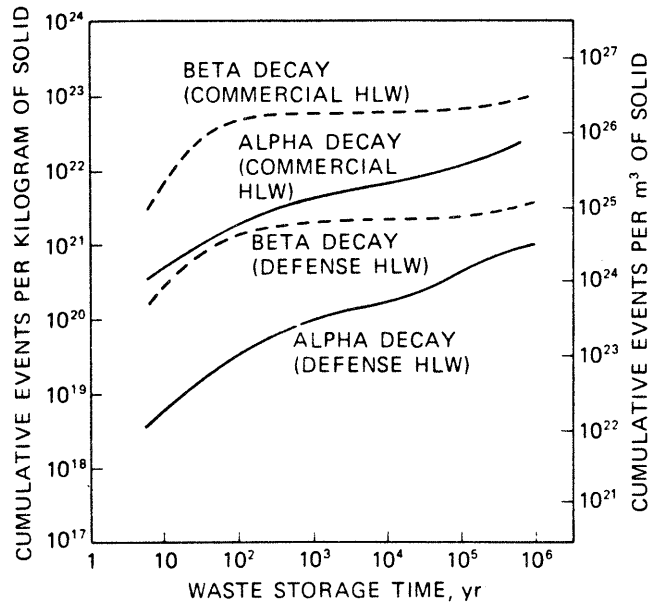


Abbildung 35: Kumulative Anzahl der α - und β -Zerfälle in kommerziellem und militärischem hochaktiven Abfall /171/.

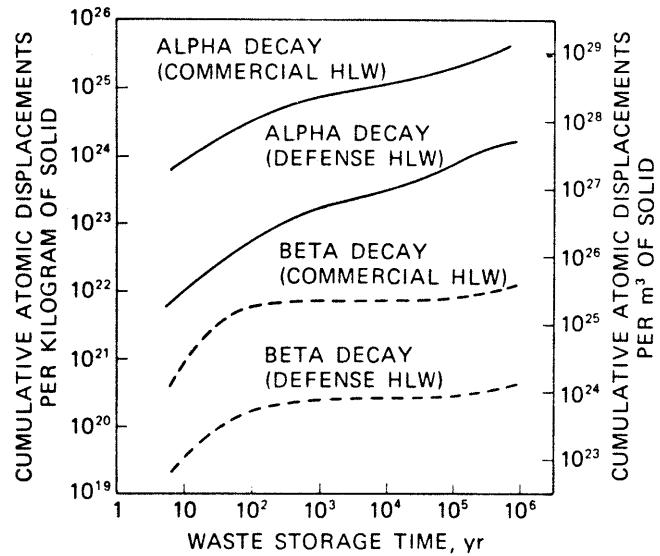


Abbildung 36: Kumulative Anzahl der Atomverschiebungen in kommerziellem und militärischem hochaktiven Abfall /171/.

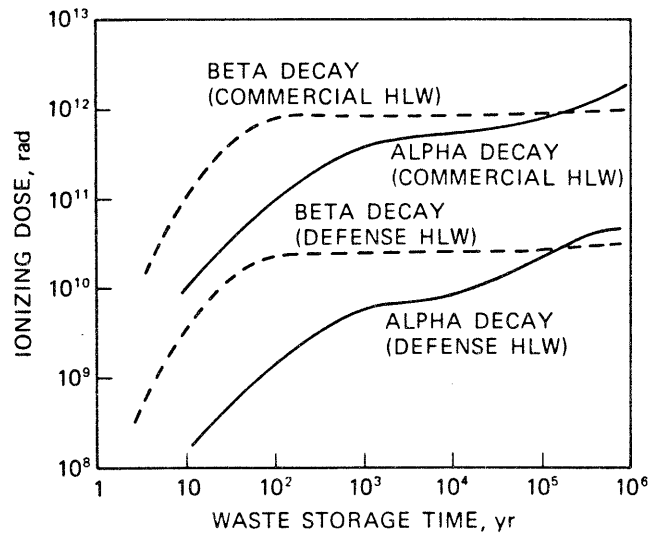
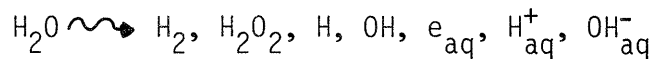


Abbildung 37: Ionisierende Strahlendosis in kommerziellen und militärischen Verfestigungsformen von hochaktivem Abfall /171/.

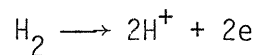
6.1. Radiolyseeinflüsse

Wasser wird durch die Einwirkung energiereicher Strahlung nach dem globalen Schema



zersetzt. Für Einzelheiten siehe z.B. /36, 61/. Aus stöchiometrischen Gründen entstehen bei solchen Umsetzungen gleichviel oxydierende wie reduzierende Äquivalente. Bei konservativen Betrachtungen, z.B. /21/, wird meist angenommen, dass der molekular Wasserstoff reaktionsträg sei und als H_2 abdiffundiert, ohne weitere Reaktionen einzugehen. Unter dieser Annahme würde das Reaktionsmilieu schliesslich oxidierend.

Diese Annahme dürfte im allgemeinen zu konservativ sein: Falls Metalle (Kanistermaterial) vorliegen, kann die Wasserstoffoxidation



ablaufen, so dass der radiolytisch gebildete molekulare Wasserstoff mindestens teilweise redoxaktiv ist. Die H_2/H^+ -Reaktion kann auch an oxidischen Materialien ablaufen /47/. Die Auflösung von FeO mit und ohne Wasserstoff hat gezeigt /159/, dass die Geschwindigkeit der H_2/H^+ -Reaktion an Wüstit gross genug ist, um die Auflösungskinetik zu beeinflussen. Neuere Arbeiten /68/ führen zu ähnlichen Ergebnissen: An Eisen (III)-Oxid sowie an einem mit Spezialzement verfestigten HAA-Simulat (FUETAP) läuft die H_2/O_2 -Rekombination bei Temperaturen über 50 °C ab, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur stark zunimmt.

Die Einflüsse des Redoxmilieus auf die Auflösungsgeschwindigkeit von Oxiden wurden im Abschnitt 5.1 diskutiert. Zu beachten ist, dass bestimmte Phasen (z.B. Fe_3O_4 , Fe_2O_3) unter reduzierenden Bedingungen beschleunigt aufgelöst werden. Andererseits hat UO_2 unter oxidierenden Bedingungen, vor allem in Gegenwart von Hydrogencarbonat, eine drastisch erhöhte Lösungsgeschwindigkeit.

Lösungsgeschwindigkeit der Matrix und die Freisetzungsrates eines bestimmten Nuklids sind begrifflich zu trennen. Beispielsweise bleibt die Auflösungs-geschwindigkeit eines Borosilikatglases vom Redoxpotential des Milieus un-beinflusst. Unter oxidierenden Bedingungen werden aber herausgelöste Actini-den wie Uran und Plutonium /104/ mobil und somit freigesetzt, während sie unter reduzierenden Bedingungen ausfallen oder rückadsorbiert werden.

Experimentelle Untersuchungen über Radiolyseeinflüsse auf das Auslaugverhal-ten werden im Abschnitt 6.4 beschrieben.

6.2. Auswirkungen des α -Zerfalls

Beim α -Zerfall wird die Energie des Rückstosskerns (ca. 0,1 MeV) im Nahbe-reich (10 nm) durch Stossprozesse abgegeben; es resultieren einige 1000 Atomverschiebungen, die den Hauptanteil der Materialschädigung bewirken. Die α -Teilchen (4 bis 6 MeV) verlieren ihre Energie weitgehend durch Ionisa-tionsprozesse in einem weiteren Bereich (bis 20 μm): Durch elastische Stös-se verursacht ein α -Teilchen zusätzlich noch einige 100 Atomverschiebungen.

Die Schäden durch α -Zerfall äussern sich in kristallinen Stoffen vor allem

- im Verlust der kristallinen Ordnung (Metamiktisierung)
- in Volumenveränderungen.

Ueber weitere damit verbundene Effekte wie gespeicherte Energie und Helium-produktion sei auf /171/ verwiesen. Beide scheinen keine ernsthafte Proble-me zu bilden.

Die Schädigung von Kristallstrukturen durch α -Zerfall kann so weit gehen, dass die Gitterperiodizität verloren geht und die ursprünglich kristalline Substanz amorph wird. Ueber diese Metamiktisierung liegen umfangreiche Be-obachtungen an natürlichen actinidenhaltigen Mineralien vor. Zusammenfassun-gen geben McCarthy et al. /93/, sowie Ewing und Haaker /38/.

Es wurde wiederholt versucht, aus der Untersuchung natürlicher Analoga Schlüsse zu ziehen auf eine mögliche Metamiktisierung synthetischer actinidenhaltiger Wirtsphasen /39/. Im speziellen Zusammenhang mit Synroc siehe /127, 146/. Weil die Befunde an natürlichen Mineralien oft widersprüchlich sind und weil zu ihrer Interpretation z.T. wenig gesicherte Annahmen getroffen werden müssen, sollen diese Arbeiten hier nicht diskutiert werden. Auch Untersuchungen über das Verhalten von Zirkon und der Synroc-Komponenten Zirkonolith und Hollandit bei der Implantation von Bleiionen von 40 bis 240 keV /60/ lassen nur indirekte Schlüsse zu. Ueber Versuche mit ^{244}Cm -dotiertem Zirkonolith berichten Wald und Offermann /166/. Aus Dichtemessungen wurde eine Quellung von 5 % nach einer kumulativen α -Dosis von $1,6 \cdot 10^{25} \alpha/\text{m}^3$ ermittelt.

Turcotte et al. /157/ haben Untersuchungen an simulierten HAA-Produkten mit ^{244}Cm -Dotierung publiziert. Die Curium-haltigen Phasen einer Glaskeramik und eines Supercalcinates (SE-Titanat, Apatit) waren nach einer α -Dosis von $10^{19}/\text{cm}^3$ amorph. Diese Dosis entspricht einem Abfallalter von etwa 300 Jahren. Trotz der strukturellen Aenderungen blieben die Proben aber äusserlich intakt. Ueber röntgenographische Untersuchungen an dotiertem Pyrochlor und Zirkonolith siehe /39/. Weitere Angaben sind der zusammenfassenden Abbildung 38 zu entnehmen /170/. Die dort angegebenen Mineralnamen beziehen sich auf den Gittertyp. Die Phasenzusammensetzungen können der Originalpublikation entnommen werden.

Aus Abbildung 38 geht gleichzeitig hervor, dass die Gitterkonstanten der kristallinen Wirtsphasen durch den Zerfall der eingelagerten Actiniden zunehmen. Wesentlich ist dabei, dass zwischen den einzelnen Phasen bedeutende Unterschiede bestehen. Weitere Untersuchungen sind in Abbildung 39 zusammengefasst /171/. Die Quellung setzt schon bei einer kumulativen Dosis von $10^{23} \alpha/\text{m}^3$ ein und erreicht bei etwa $10^{25} \alpha/\text{m}^3$ einen Sättigungswert. Diese Dosis wird in kommerziellen HAA-Produkten in etwa 10'000 Jahren akkumuliert. Aus Abbildung 39 ist weiter ersichtlich, dass die Volumenänderung kristalliner Stoffe grösser ist als diejenige von Gläsern. Gläser können je nach Zusammensetzung schrumpfen oder quellen. Bestimmte Borosilikatgläser verändern

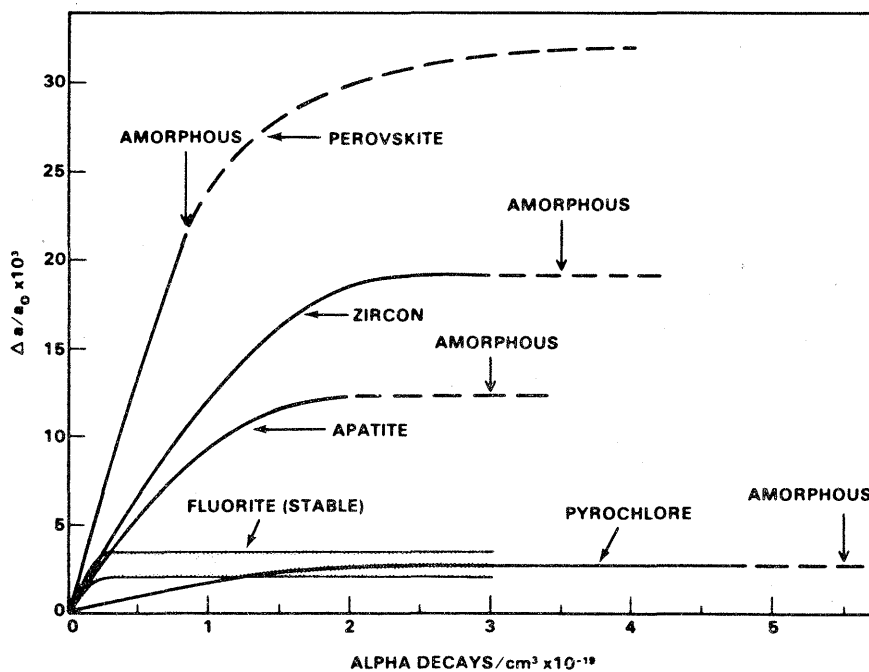


Fig. 1. Lattice expansions as a function of internal alpha-recoil dose.

Abbildung 38: Vergrößerung der Gitterkonstante a in Abhängigkeit der internen α -Dosis /170/.

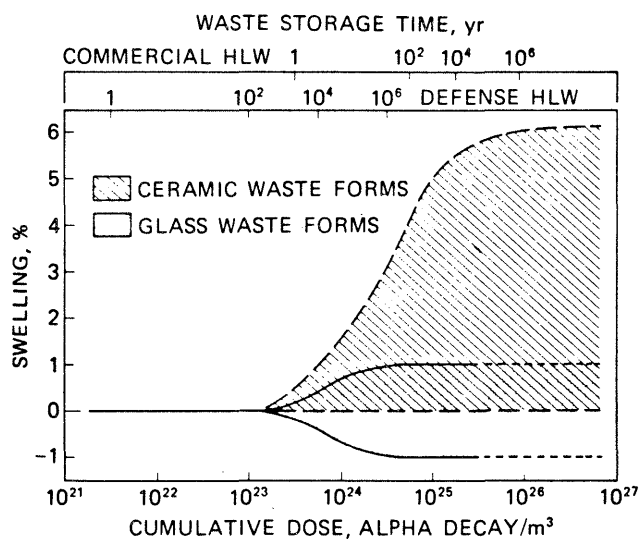


Abbildung 39: Erwartete Volumenveränderung in Abhängigkeit der α -Dosis und in Korrelation zum Alter von kommerziellem und militärischem Abfall /171/.

ihr Volumen durch α -Zerfall praktisch überhaupt nicht (siehe Fig. 4 in /171/).

Bei einer gegebenen α -Dosis ist das Ausmass der Gitterschädigung von der Temperatur abhängig. An einem ^{238}Pu -substituierten Zirkonolith beträgt die Volumenzunahme im Sättigungsbereich bei Raumtemperatur 5,5 %. Bei 300 °C beträgt dieser Wert noch 4,1, bei 600 °C nur noch 0,4 % /25/.

Synroc B und C wurde mit schnellen Neutronen bestrahlt, um Strahlenschäden durch Rückstosskerne zu simulieren /119, 120, 178/. Die Volumenänderungen in Abhängigkeit des simulierten Synroc-"Alters" sind in Bild 40 zusammengestellt. An geschliffenen Proben wurden Mikrorisse festgestellt.

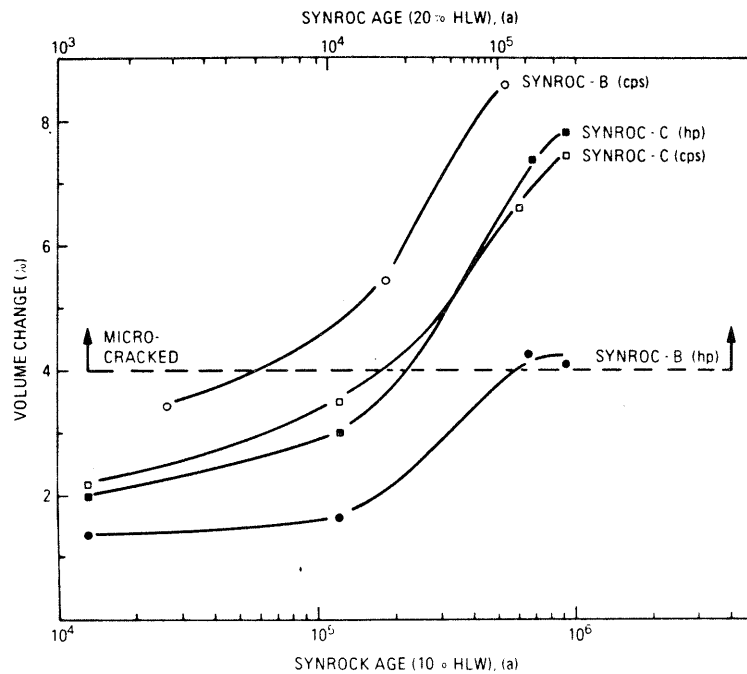


Abbildung 40: Volumenvergrösserung von Synroc nach der Bestrahlung mit schnellen Neutronen korreliert mit dem "Synroc-Alter" /120/.
cps: kalt gepresst, gesintert.
hp: heiss gepresst.

Kumulierte α -Dosen, wie sie in kommerziellen HAA-Verfestigungsformen nach 1000 bis 10'000 Jahren zu erwarten sind, führen also bei Kristallen zu Volumenzunahmen von einigen Prozenten und teilweise auch zur Metamiktisierung.

Eine Metamiktisierung wie auch eine Volumenveränderung müssen sich nicht notwendigerweise nachteilig auf das Verhalten einer Einzelphase auswirken. In einem mehrphasigen Gefüge dagegen mit einer ungleichmässigen Verteilung der Actiniden und mit unterschiedlichem Quellverhalten der einzelnen Phasen besteht aber grundsätzlich die Gefahr, dass grössere Stücke zu Pulver zerfallen. Aus Untersuchungen an Borosilikatgläsern lässt sich der Einfluss eines heterogenen Gefüges belegen /169/. In einem teilkristallisierten, ^{244}Cm -dotierten Glas zeigten sich nach einer Dosis von $10^{23} \alpha/\text{m}^3$ Mikrorisse, die in einem amorphen Glas sowie in einem solchen mit kleineren Kristallen nicht auftraten.

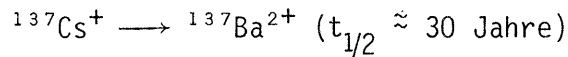
6.3. Transmutationen

Durch den Zerfall eines Nuklids entsteht ein Tochterprodukt mit einer anderen Wertigkeit und mit einer anderen bevorzugten Koordinationszahl. In Gläsern stellt sich in diesem Zusammenhang ausschliesslich das Problem der Elektroneutralität, die durch Wertigkeitsänderung eines anderen Ions aufrecht erhalten werden muss.

Im Gegensatz zu Glas werden die Ionen in kristallinen Phasen in eine z.T. ganz spezifisch gewählte Koordinationssphäre eingebettet (z.B. Caesium in Pollucit), so dass Transmutationen zu einer Destabilisierung der Struktur führen können.

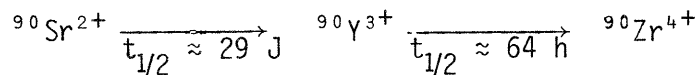
Grundsätzlich ist zu bedenken, dass nicht alle Spaltprodukte radioaktiv sind und dass sie in verdünnter Form in eine Matrix inkorporiert werden. Zum grossen Teil sind sie in Strukturtypen enthalten, die - wie etwa Perowskit - eine hohe "Flexibilität" aufweisen und durch Redoxprozesse oder Bildung von Gitterdefekten die Elektroneutralität aufrecht erhalten können. Die möglichen Transmutationen reduzieren sich dann auf wenige Atomprozent des Abfallproduktes, und das Interesse konzentriert sich vorwiegend auf die kurzlebigen Isotope ^{137}Cs und ^{90}Sr , die im Bedarfsfall durch inaktive Isotope verdünnt werden können.

Bei der Immobilisierung von Caesium in Synroc C dürfte die Transmutation



ohne Folgen bleiben, da die Hollanditphase grosse Mengen Barium enthält. Dagegen scheint Pollucit als weitere Wirtsphase für Caesium eine geringe Löslichkeit für Barium zu haben /163/. Eine Verdünnung mit inaktiven Isotopen dürfte hier angezeigt sein. Die Substitution von Aluminium durch Eisen III im Pollucit könnte sich dadurch stabilisierend auswirken, dass der Ladungswechsel $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ durch die Reduktion $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ kompensiert wird.

Der Zerfall von Strontium



läuft in Synroc in der Perowskit-Phase ab, die auch gewisse Mengen Zirkon enthalten kann.

Die experimentellen Aktivitäten zur Untersuchung von Transmutationseffekten erscheinen gering zu sein /135/. Die Ergebnisse laufender Untersuchungen der Cs \rightarrow Ba-Transmutation in Pollucit, Supercalcinat SPC-2 und Gläsern /19/ sind noch nicht veröffentlicht.

6.4. Beeinflussung des Auflösungsverhaltens

Es liegen nur wenig Untersuchungen über Radiolyseeinflüsse und die Auswirkung von strukturellen Schäden auf das Auflösungsverhalten kristalliner HAA-Verfestigungsformen vor.

Solomah /148a/ hat die Auslaugraten von modifiziertem Synroc B unter γ -Bestrahlung untersucht (^{60}Co , $2 \cdot 10^5$ rad/h). Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 zusammengefasst. Während der Bestrahlung hatte sich in Kontakt mit Luft Salpetersäure gebildet, was sich im Abfall des pH-Wertes auf 2,5 äussert. Die erhöhten Auslaugraten unter Bestrahlung sind somit mindestens teilweise einem pH-Effekt zuzuschreiben.

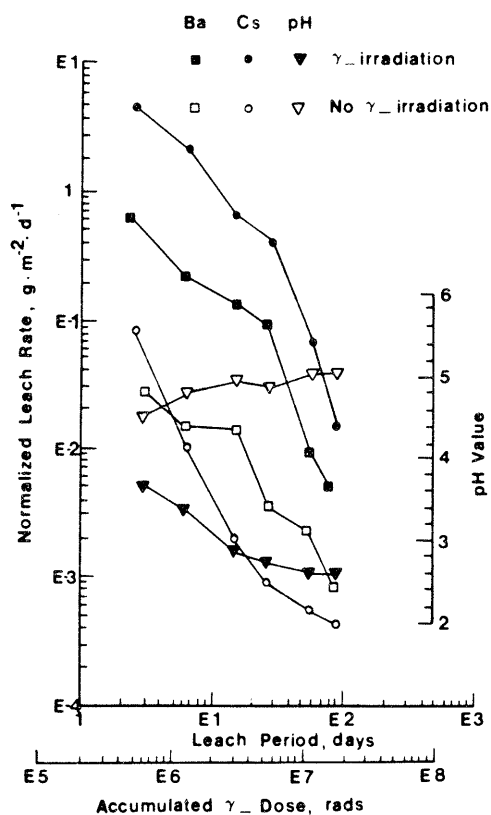


Abbildung 41: Der Einfluss der γ -Strahlung auf das Auslaugverhalten von Synroc B /148a/.

Synroc D wurde in vergleichende Untersuchungen über den Radiolyseeinfluss auf das Auslaugverhalten mit einbezogen /6/. Pulverförmige Proben wurden in entionisiertem Wasser und in Phosphatpuffer mit und ohne γ -Bestrahlung ausgelaut (Dosis: $6 \cdot 10^4$ Gy). Ausgewählte Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

| Lösung: | PNL 76-68 (Si) | SiO ₂ -Glas (Si) | Synroc D | |
|-------------|-------------------|--------------------------------|----------|------|
| | | | (Al) | (Si) |
| Deionat | 1,35 | 3,5 | 113 | 25 |
| Puffer pH 6 | 1,15 | 1,45 | 1,75 | 1,4 |

Tabelle 12: Veränderung der Auslaugraten verschiedener HAA-Verfestigungsformen durch γ -Bestrahlung ($6 \cdot 10^4$ Gy). Wiedergegeben ist das Verhältnis R_i/R_o . R_i : Auslaugrate mit Bestrahlung. R_o : Auslaugrate ohne Bestrahlung /6/.

Die bedeutenden Radiolyseeinflüsse bei der Auflösung von Synroc sind auch hier zur Hauptsache auf einen pH-Abfall, bedingt durch Salpetersäurebildung, zurückzuführen. Es ist bemerkenswert, dass Synroc auf eine pH-Erniedrigung stärker reagiert als die Gläser. In gepufferten Systemen gibt es zwischen den einzelnen Materialien keine signifikanten Unterschiede. Leider enthält die Arbeit keine Angaben über das Verhalten des redoxaktiven Urans.

Der Arbeit /6/ ist weiter zu entnehmen, dass als Radiolyseprodukte neben Salpetersäure auch Ameisensäure und Oxalsäure in ähnlichen Konzentrationen aus Kohlendioxid gebildet werden. Es sei daran erinnert, dass Oxalat unter bestimmten Bedingungen die Auflösungsgeschwindigkeit schwerlöslicher Oxide katalysiert /43, 47/. Ausserdem kann Oxalat als starker Ligand für harte Kationen ihre Mobilität im Erdboden beeinflussen /49/.

Ewing et al. /40/ haben die Lösungsgeschwindigkeiten von natürlichen Zirkonen ($ZrSiO_4$) bestimmt, die verschiedenen abgeschätzten α -Dosen ausgesetzt waren. (Versuchsbedingungen: 99 d 87 °C, 5 % $KHCO_3$ -Lösung). Die mit Zirkon-Analysen ermittelten Korrosionsgeschwindigkeiten variieren über etwa 2 Zehnerpotenzen, und sie lassen eine Abhängigkeit von der α -Dosis erkennen (Abbildung 42). Die Arbeit enthält ferner eine Zusammenstellung der z.T. widersprüchlichen Literatur über den Einfluss von Strahlenschäden auf das Löseverhalten von Mineralien.

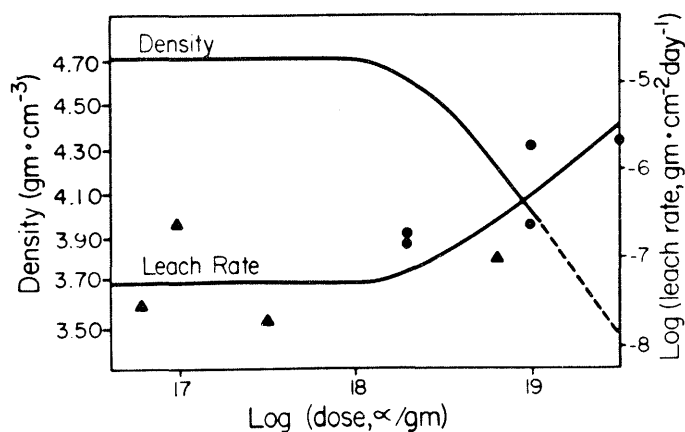


Abbildung 42: Dichte und Auslaugrate von natürlichen Zirkonen in Abhängigkeit von der α -Dosis. ▲: -Dosis berechnet aus dem radiometrischen Alter und dem U-Th-Gehalt. ●: -Dosis abgeschätzt aus der Beziehung zwischen Dichte und -Dosis /40/.

Ueber den Einfluss von Strukturschäden auf das Verhalten von Synroc liegt nur wenig Material vor. In einer Arbeit wurde Synroc C mit Helium- bzw. Argonionen beschossen /145/. Die Energien waren 3,5 MeV, bzw. 250 keV, die maximale Dosis betrug 10^{16} Ionen pro cm^2 . Die Auslaugversuche bei 90°C ergaben keinen signifikanten Einfluss des Ionenbeschusses. Die Autoren vermuten, dass das Lösungsverhalten von Synroc in Kurzzeitversuchen durch die Auflösung von "soft spots" bestimmt wird, so dass eine gleichmässige Partikelbestrahlung kaum einen Einfluss zeigt.

Eine weitere Arbeit befasst sich mit Synroc D /75/. Sie enthält u.a. tabellarische Zusammenstellungen über

- die α -Dosis, die bei Synroc-Komponenten und natürlichen Mineralien eine Volumenvergrösserung von 1 % bewirkt (Grössenordnung: $1,6 \cdot 10^{24}$ bis $2,1 \cdot 10^{26}$ α/m^3)
- α -Dosen, die bei verschiedenen Mineralien nur Metamiktisierung führen (Grössenordnung: 10^{23} bis 10^{26} α/m^3).

7. Zusammenfassende Uebersicht

7.1. Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten

Die meisten Länder sehen in ihren Konzepten für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle deren Verfestigung in Borosilikatgläsern vor (siehe die tabellarischen Zusammenstellungen in /27/ und /103/). Dementsprechend konzentrieren sich die F + E-Programme vorwiegend auf solche Gläser. In den USA werden - vor allem im Hinblick auf die Verfestigung militärischer Abfälle - verschiedene Konzepte verfolgt (Tabelle 13) /45/, wobei das Schwergewicht auf Gläser, Synroc und Spezialkeramiken gelegt wird (Tabelle 14) /117/. Die Synroc-Aktivitäten sind in Tabelle 15 /155/ zusammengestellt. In Australien wird ausschliesslich Synroc bearbeitet /27, 64/.

| F + E-Stelle | Verfestigungsform |
|-------------------------------|--|
| Savannah River Laboratory | Borosilikatgläser |
| Rockwell Hanford | Glas und Tonkeramik |
| Exxon Nuclear Idaho Co. | Glas und Calciate |
| Pacific Northwest Laboratory | Glas, Glaskeramik Beschichtete Teilchen |
| Oak Ridge National Laboratory | Zement, Cermet, Sol-Gel |
| Argonne National Laboratory | Synroc, Metallmatrizen |
| Lawrence Livermore Laboratory | Synroc |
| Sandia-Laboratories | Titanat-Ionenaustauscher |
| Rockwell - PSU | Spezialkeramik |
| Catholic University | poröse Glasmatrix |
| University of Florida | Studium von Oberflächenreaktionen |
| NASA | Studium von Glasanalogen |

Tabelle 13: Entwicklungsstellen für die Verfestigung von hochaktiven Abfällen in den USA /45/.

| | | | |
|--|--|---|--|
| Pennsylvania State University Materials Research Laboratory | Rockwell International Science Center | Rockwell International Energy Systems Group Research and Engineering | Rockwell International Energy Systems Group Hanford Operations |
| Optimum host phases for selected radionuclides Dissolution mechanisms and kinetics Encapsulation concepts Fundamental radiation effects | Multiphase formulations Consolidation processes Characterization Evaluation | Process evaluation and definition Process development Radiation and transmutation effects | Hot formulations Geologic strata compatibility Engineering support |

Tabelle 14: Aktivitäten auf dem Gebiet der Spezialkeramiken (Tailored Ceramics) /117/.

| INSTITUTION | RESEARCH AREA |
|---|--|
| AUSTRALIAN ATOMIC ENERGY COMMISSION | WASTE FORM SYNTHESIS LEACHING RADIATION EFFECTS PRODUCTION TECHNOLOGY |
| AUSTRALIAN NATIONAL UNIVERSITY | WASTE FORM "OPTIMIZATION" RADIATION EFFECTS PRODUCTION TECHNOLOGY REPOSITORY DESIGN |
| ARGONNE NATIONAL LABORATORY | SINGLE PHASE SYNTHESIS LEACHING RADIATION EFFECTS |
| IDAHO CHEM. PROC. PLANT | WASTE FORM APPLICATION |
| LOS ALAMOS SCIENTIFIC LABORATORY | SINGLE PHASE SYNTHESIS RADIATION EFFECTS |
| NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY | RATE-CONTROLLED SINTERING CHARACTERIZATION LEACHING |
| OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY | PRODUCTION TECHNOLOGY (SOL GEL) WASTE FORM SYNTHESIS CHARACTERIZATION (AUTORAD.) |
| SANDIA | TITANATE CERAMICS |
| BATTELLE (PNL) | WASTE FORM SYNTHESIS LEACHING RADIATION EFFECTS |
| UNIVERSITY OF WESTERN ONTARIO | PHASE STABILITY IN AQUEOUS SOLUTION |
| STATE UNIVERSITY OF NEW YORK AT STONY BROOK | MINERAL SYNTHESIS PHASE EQUILIBRIA |
| LAWRENCE LIVERMORE NATIONAL LABORATORY | WASTE FORM SYNTHESIS LEACHING RADIATION EFFECTS PRODUCTION TECHNOLOGY |

Tabelle 15: Uebersicht über laufende Synroc-Forschungsaktivitäten /155/.

7.2. Gesamtbeurteilung verschiedener Verfestigungsformen

Für die Verfestigung militärischer Abfälle soll in den USA bis Ende 1983 ein definitiver Entscheid über die zu wählende Verfestigungsform getroffen werden /167/. Von den ursprünglich 17 diskutierten Varianten sind 10 bereits ausgeschieden worden. Die favorisierten Kandidaten sind Borosilikatgläser und Synroc D *).

In einigen Publikationen wird nach verschiedenen Beurteilungskriterien eine Rangliste der möglichen Verfestigungsformen aufgestellt. Eine solche Reihenfolge gibt Tabelle 16 wieder /176/. Oekonomische Aspekte werden in /95/ diskutiert.

| Produkt | Rang |
|--|------|
| Borosilikatglas | 1 |
| Synroc | 2 |
| SiO ₂ -reine poröse Glasmatrix /83/ | 3 |
| Spezialkeramik | 4 |
| Pyrolytisch beschichtete Partikel (C, SiC) | 5 |
| Zement (FUETAP) | 6 |
| Metallmatrix | 7 |
| Plasmagespritzte Ueberzüge | 8 |

Tabelle 16: Rangliste für HAA-Verfestigungsformen des "US Alternative Waste Form Peer Review". Nach /176/.

*) Nach neusten Angaben scheint der Entscheid des DOE zugunsten von Borosilikatglas ausgefallen zu sein. Siehe S. Cowan, D.C. Fulmer: The Defense Waste Processing Facility. An Overview of Project Planning and Execution. ANS Winter Meeting, San Francisco 1983. Abstracts S. 46.

Werden vor allem verfahrenstechnische Aspekte bewertet, /176/, /105/, stehen wiederum die Borosilikatgläser an erster Stelle (Tabelle 17). Es darf aber nicht übersehen werden, dass immer noch die Forderung aufrecht erhalten wird, neue und bessere Verfestigungsformen zu entwickeln /168/.

Sieht man von den militärischen Abfällen mit ihrer besonderen Zusammensetzung ab, so zeigt sich, dass neben den Borosilikatgläsern allein Synroc C einen fortgeschrittenen, wenn auch nicht ebenbürtigen Entwicklungsstand aufweist. Die nachfolgenden Ausführungen können sich deshalb vorwiegend auf Synroc C beschränken.

| Produkt | Rang | |
|---|------------|------------|
| | nach /105/ | nach /176/ |
| Glas, Widerstandsheizung | 1 | 2 |
| Glas, im Kanister geschmolzen | 2 | 1 |
| Glaskeramik | 3 | 3 |
| Glasperlen in Bleimatrix | 4 | 5/6 |
| Beschichtetes Supercalcinat in Bleimatrix | 5 | 10 |
| Cermets | 6 | 8 |
| Zement (FUETAP) | 7 | 4 |
| Synroc | 8 | 12 |
| Titanatkeramik | 9 | 7 |
| Supercalcinat (Pellets) in Metallmatrix | - | 9 |
| Supercalcinat, isostatisch heiss gepresst | - | 11 |

Tabelle 17: Rangliste für verschiedene Verfestigungsformen für HAA nach zwei verschiedenen Quellen. Beurteilungskriterien: /176/: "Product Feasibility"; /105/: Anzahl der zur Herstellung benötigten Komponenten und Verfahrensschritte.

7.3. Der Phasenbestand von Synroc

Synroc C stellt nominell eine dreiphasige Keramik mit den Strukturtypen Hollandit, Zirkonolith und Perowskit dar (Tabelle 5), die bis zu 20 % HAA-Oxide aufnehmen kann. In der Praxis zeigt es sich aber, dass neben diesen Hauptphasen eine metallische Phase gebildet wird. Ausserdem enthält das Produkt weitere, z.T. nicht identifizierte Minoritätsphasen, die das chemische Verhalten von Synroc C wesentlich bestimmen. Die neusten Aenderungen der Rezeptur /71/ (S. 26) lassen vermuten, dass eine Verbesserung des Produktes möglich ist. Sie zeigen aber auch, dass die Entwicklung noch nicht abgeschlossen ist.

7.4. Herstellungsverfahren

Im Gegensatz zu Gläsern wird Synroc C nicht über die Schmelze, sondern über einen Sinterprozess bei 1150 - 1250 °C hergestellt. Der Verflüchtigung von Radionukliden soll dadurch begegnet werden, dass die Sinterkörper in verschlossenen Faltenbälgen isostatisch heissgepresst werden. Die dazu erforderlichen Gasdrücke von 500 bis 1000 bar dürften bei der aktiven Produktion ein besonderes Sicherheitsproblem darstellen. Bei der Herstellung von Synroc C ist das Redoxmilieu besonders kritisch. Werden die erforderlichen reduzierenden Bedingungen nicht aufrechterhalten, entsteht eine leicht lösliche Caesium-haltige Phase. Der Qualitätsprüfung und -Sicherung der Synroc-Sinterkörper sollte deshalb eine grosse Bedeutung beigemessen werden /57/.

7.5. Stabilität und chemische Beständigkeit

Die Synroc-Phasen sind in Granitwässern thermodynamisch nicht stabil /51, 52/. Unter diesem Aspekt wäre Titanit als Wirtsphase in einem Granit-Endlager besser geeignet /106/. Die Auflösung vieler Oxide verläuft aber so langsam, dass aus kinetischen Gründen eine hinreichende Beständigkeit gewährleistet sein kann.

Für Langzeitextrapolationen ist es notwendig, den Mechanismus der Auflösungsreaktionen wenigstens soweit zu verstehen, dass die bestimmenden Einflussgrößen erkannt und quantitativ bewertet werden können. In dieser Hinsicht wurden Fortschritte erzielt. So wurde beispielsweise die Bedeutung geringer Konzentrationen von adsorbierbaren Liganden erkannt. Eine Anwendung der neueren Konzepte /43, 47/ auf die Auflösung kristalliner HAA-Produkte steht allerdings noch weitgehend aus. Es besteht immer noch der Trend zur Produktion zahlreicher empirischer Einzeldaten, aus denen sich die benötigten kausalen Modelle nicht herleiten lassen.

7.6. Ergebnisse von Auslaug- und Korrosionsversuchen

Die mit kristallinen Produkten durchgeführten Korrosionsexperimente weisen dieselben Mängel auf wie die meisten Untersuchungen an Gläsern /46/. Gemessen an der erforderlichen Zeit zur Einstellung stationärer Bedingungen waren die Versuchszeiten zu kurz. Das chemische System wurde meist auf die unrealistische Kombination Verfestigungsmatrix + Wasser reduziert, und die endlagerspezifischen Bedingungen wurden kaum berücksichtigt. Gesicherte Aussagen über das Langzeitverhalten von Synroc C sind deshalb zur Zeit nicht möglich.

Zahlreiche Befunde aus solchen Experimenten sind schwierig zu verstehen. Ungeklärt sind vor allem die hohen Auslaugraten von Caesium und der Erdalkalien sowie die ungewöhnlich niedrige Aktivierungsenergie. Die stetige Wiederholung der gleichen genormten Auslaugversuche wird kaum zur Klärung dieser Frage beitragen.

Nach den veröffentlichten Untersuchungen hat Synroc C eine Auslaugrate für Uran, die deutlich unter derjenigen von Borosilikatgläsern liegt. Bei Temperaturen unter 100 °C ist die in Kurzzeitexperimenten ermittelte Auslaugung von Caesium und Strontium ähnlich wie bei Borosilikatgläsern. Die in zahlreichen Versuchen "belegte" Ueberlegenheit von Synroc gegenüber Gläsern ist auf eine für die Gläser besonders ungünstige Versuchsführung zurückzuführen, die für die möglichen Verhältnisse in einem Granitendlager atypisch ist.

7.7. Einflüsse des radioaktiven Zerfalls

Die Korrosionsuntersuchungen an Synroc C unter Radiolysebedingungen sind wegen der kurzen Dauer wenig aussagekräftig.

Die mögliche Materialschädigung durch den α -Zerfall wurde durch Bestrahlung mit schnellen Neutronen simuliert. Diese Methode trägt vor allem der Tatsache nicht Rechnung, dass die α -Strahler in Synroc ungleichmässig auf die verschiedenen Phasen verteilt sind und so zu einer inhomogenen Schwellungen des Produktes führen werden. Zwar mögen die ergänzenden Untersuchungen natürlicher metamikter Mineralien Hinweise auf die Strahlenempfindlichkeit bzw. -Resistenz geben. Schliesslich wird aber kein Weg an Experimenten mit eingelagerten kurzlebigen α -Strahlern vorbeiführen /3, 30/, wie sie mit Borosilikatgläsern in grosser Anzahl durchgeführt worden sind /46, 171/. Andere Simulationsmethoden - Ionenbeschuss der Oberfläche, Bestrahlung mit schnellen Neutronen /120/ oder die Erzeugung von Spaltfragmenten /161/ - sind inadäquat und erlauben keine gesicherten Prognosen. Die geplanten Experimente /64/ sehen vorläufig nur eine Actinidendotierung in Tracerkonzentrationen vor.

8. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

8.1. Schlussfolgerungen

Bisher hat keine alternative Verfestigungsform für hochaktive Abfälle einen nur annähernd so hohen Entwicklungsstand erreicht wie die Borosilikatgläser. Synroc, die am besten entwickelte und untersuchte Variante, hat das Stadium der radioaktiven Erprobung immer noch vor sich.

Für ein Endlager, in welchem hydrothermale Bedingungen nicht zu erwarten sind, rechtfertigen die bisher gesichert ermittelten Produkteigenschaften von Synroc keine Aenderung des gegenwärtigen Konzepts. Die gute hydrothermale Beständigkeit von Synroc C bei hohen Temperaturen ist zwar unbestritten. Bei mässigen Temperaturen aber wird dieser Vorzug durch die hohen Caesium-Auslaugraten relativiert. In Granitwässern sind die Synroc-Phasen thermodynamisch nicht stabil; die chemische Beständigkeit beruht somit - wie bei den Gläsern - auf kinetischen Effekten.

Andere kristalline Verfestigungsformen, wie Natrium-Zirkon-Phosphat oder Titanit erscheinen attraktiv. Ihr Entwicklungsstand erlaubt aber heute noch keinen Vergleich mit anderen Produkten.

8.2. Empfehlungen für weitere Arbeiten

Die folgenden Vorschläge beziehen sich auf Synroc C. Sie sollen die notwendigen Unterlagen liefern, um Synroc als alternative Verfestigungsform besser beurteilen zu können.

- Der Einfluss des α -Zerfalls auf die Produkteigenschaften muss an Probenmaterial mit eingelagerten kurzlebigen α -Strahlern untersucht werden.
- Zur Ermittlung von Auflösungsgeschwindigkeiten sollten die Versuche so lange laufen, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Das in einem Endlager zu erwartende chemische System sowie weitere endlagerspezifische Be-

dingungen (Temperatur, Wasserangebot, Mengenverhältnisse) sind dabei angemessen zu berücksichtigen.

Der Einfluss von Mikrorissen und Minoritätsphasen vor allem auch der metallischen Phase auf das Löseverhalten sollten eingehend untersucht werden. Möglicherweise ist hier die Erklärung zu suchen für den Wechsel in der Reaktionskinetik und für die kleine Aktivierungsenergie.

- Grundlegende Untersuchungen an Einzelphasen und an elektronenoptisch durchstrahlbaren Proben können dazu beitragen, das Korrosionsverhalten der mehrphasigen Keramik besser zu verstehen. Solche Arbeiten sollten parallel zu den endlagerspezifischen Experimenten durchgeführt werden.
- Für die langzeitige Extrapolation der Elementfreisetzung ist ein Modell zu entwickeln, das die neueren Erkenntnisse über die Korrosion mineralischer Phasen berücksichtigt und das auch den spezifischen Endlagerbedingungen Rechnung trägt. In diesem Zusammenhang sind auch systematische Parameterstudien durchzuführen.

9. Literatur

1. P. Aagaard, H.C. Helgeson: Amer. J. Sci. 282 (1982) 237.
2. W.S. Aaron, T.C. Quinby, E.H. Kobisk: in /97/, S. 191;
in /108/, S. 315; E.H. Kobisk et al.: in /13/, S. 297.
3. T.M. Ahn et al.: Nuclear Waste Management. Technical Support
in the Development of Nuclear Waste Form Criteria for the
NRC. Task 4: Test Development Review. NUREG/CR-2333,
BNL-NUREG-51458, Vol. 4 (1982).
4. P. Angelini et al.: in /98/, S. 173; in /13/, S. 242.
5. F.C. Arrance: US Patent 3.093.539 (1962).
6. A. Barkatt, A. Barkatt, W. Sousanpour: Nuclear Technology
60 (1983) 218.
7. A.F. Barton, S.R. McConnel: J.chem. Soc. Faraday Trans.
I 75 (1979) 971.
8. R.A. Berner: Amer. J. Sci. 282 (1982) 237.
9. R.A. Berner, G.R. Holdren: Geochim. Cosmochim. Acta
43 (1979) 1173.
10. G. Bida, D.R. McKenzie: Nuclear Waste Management -
Technical Support in the Development of Nuclear Waste
Form Criteria for the NRC. Task 2: Alternative TRU-
Technologies. NUREG/CR-2333, BNL-NUREG-51458,
Vol. 2 (1982).
11. A.G. Blasewitz, J.M. Davis, M.R. Smith (Eds.): The
Treatment and Handling of Radioactive Wastes. Selected
Papers Presented at the American Nuclear Soc. Topical
Meeting in Richland.
Springer-Verlag/Battelle-Press (1983).

12. L.A. Boatner et al.: in /108/, S. 289.
13. L.A. Boatner, G.C. Battle (Eds.): Alternative Nuclear Waste Forms and Interactions in Geologic Media. Proc. Workshop Gatlingburg, May 13-15 1980. CONF-8005107. US Department of Energy.
14. R. Bonniaud, A. Jouan, C. Sombret: Nucl. Chem. Waste Management 1 (1980) 3.
15. D.G. Brookins (Eds.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management VI. North Holland (1983).
16. L.A. Bursill: Acta Cryst. B35 (1979) 530.
17. J.H. Campbell et al.: in /11/, S. 318; in /82/, S. 299. Vgl. auch H.J. Campbell et al.: in /156/, S. 49.
18. P. Cerny: in /88/, S. 231.
19. L.A. Chick et al.: Annual Report on the Development and Characterisation of Solidified Forms for Nuclear Wastes, 1979. PNL-3465 (1980).
20. T.D. Chikalla, J.E. Mendel (Eds.): Ceramics in Nuclear Waste Management. Proc. Symp. Cincinnati 1979. US Department of Energy. CONF-790420.
21. H. Christensen, E. Bjergbakke: Radiolysis of Groundwater from Spent Fuel. SKBF/KBS TR 82-18 (1982).
22. D.R. Clarke: J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1981) 89.
23. D.R. Clarke, C.M. Jantzen, A.B. Harker: Nucl. Chem. Waste Management 3 (1982) 59.
D.R. Clarke: J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1981) C89.
24. D.R. Clarke, J.F. Flintoff: in /15/, S. 29.

25. F.W. Clinnard et al.: in /15/, S. 437.
26. D.G. Coles, F. Bazan: Nuclear Technology 56 (1982) 226.
27. J.M. Costello, E. G. Wilson: An Assesement of Overseas Developments for Treatment and Disposal of High-Level Radioactive Wastes. AAEC/E550 (1982).
28. D.R. Cousens et al.: in /82/, S. 309.
29. D.D. Davis, E.R. Vance, G.J. McCarthy: in /98/, S. 197.
30. R. Dayal et al.: Nuclear Waste Management. Technical Support in the Development of Nuclear Waste Form Criteria for the NRC. Task 1: Waste Package Overview. NUREG/CR-2333 (1982), S. 284.
31. A.K. Dé et al.: Bull. Amer. Ceram. Soc. 55 (1976) 500; HMI-Bericht B218 (1977).
32. W.E. Dibble, W.A. Tiller: Geochim. Cosmochim. Acta 45 (1981) 79.
33. L.R. Dole et al.: in /156/, S. 585.
34. R.G. Dosch et al.: in /98/, S. 123. R.G. Dosch, W.A. Lynch: SAND-80-2375 (1980).
35. R.G. Dosch: in /156/, S. 15; SAND-81-1423.
36. I.G. Draganic, Z.D. Draganic: The Radiation Chemistry of Water. Academic Press 1971.
37. E.J. Evans: US Patent 3.000.072 (1961).

38. R.C. Ewing, R.F. Haaker: Nucl. Chem. Waste Management 1 (1980) 51.
39. R.C. Ewing, R.F. Haaker: in /156/, S. 249.
40. R.C. Ewing, R.F. Haaker, W. Lutze: in /82/, S. 389.
41. S. Forberg, T. Westermark: in /97/, S. 201.
42. W.P. Freeborn et al.: Hydrothermal Interactions between Calcine, Glass, Spent Fuel and Ceramic Waste Forms with Representative Shale Repository Rock. ONWI-306 (1982).
43. G. Furrer, W. Stumm: Chimia 37 (1983) 338.
44. R. Giovanoli, B. Balmer: Chimia 35 (1981) 53.
45. D.E. Gordon: in /13/, S. 355.
46. R. Grauer: Gläser zur Verfestigung von hochradioaktivem Abfall: ihr Verhalten gegenüber Wässern. EIR-Bericht Nr. 477 und Nagra Bericht NTB 83-01 (auch in Englisch).
47. R. Grauer, W. Stumm: Colloid & Polymer Sci. 206 (1982) 959.
48. R. Grauer: Behältermaterialien für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle: Korrosionschemische Aspekte. EIR-Bericht und Nagra-Bericht in Vorbereitung.
49. W.C. Graustein: Abstr. Ceol. Soc. Amer. 8 (1976) 891.
50. T.D. Gulden: in /11/, S. 336.
51. R.F. Haaker, R.C. Ewing: in /108/, S. 281.

52. R.F. Haaker, R.C. Ewing: in /98/, S. 299.
53. A.B. Harker et al.: in /98/, S. 139.
54. A.B. Harker et al.: in /156/, S. 567.
55. A.B. Harker et al.: in /11/, S. 325.
56. L.P. Hatch: Amer. Scientist, July 1953, S. 410.
57. P.J. Hayward: A Review and Discussion of Candidate Ceramics for Immobilisation of High-Level Fuel Reprocessing Wastes. AECL-6815 (1982).
58. P.J. Hayward, E.V. Cecchetto: in /156/, S. 91.
59. P.J. Hayward et al.: in /82/, S. 319.
60. T.J. Headley, G.W. Arnold, C.J.M. Northrup: in /82/, S. 379; /156/, S. 667.
61. A. Henglein, W. Schnabel, J. Wendenburg: Einführung in die Strahlenchemie. Verlag Chemie 1969.
62. A.G. Herrmann: Radioaktive Abfälle - Probleme und Verantwortung. Springer 1983.
63. G.R. Holdren, R.A. Berner: Geochim. Cosmochim. Acta 43 (1979) 1161.
64. IAEA: Waste Management Research Abstracts No. 14, S. 88, 154 und 263 (1983).
65. R.E. Isaacson, L.E. Brownwald: in "Management of Radioactive Wastes from Fuel Reprocessing". OECD Proceedings, Paris 1972, S. 953.

66. C.M. Jantzen et al.: in R. Odoj, E. Merz (Eds.): Proc. Int. Seminar on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification. Jül-Conf-42 (1981), S. 693.
67. J.K. Johnstone et al.: in /97/, S. 211.
68. S. Katz: in /108/, S. 577.
69. K.L. Kelly et al.: in /108/, S. 189.
70. C.R. Kennedy et al.: Nucl. Technology 56 (1982) 278.
71. S.E. Kesson: Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 4 (1983) 53.
72. D.A. Knecht, J.R. Berreth: in Jül-Conf-42, S. 252 (vgl. Ref. /66/). Vgl. dazu B.A. Staples, H.S. Cole, J.C. Mittle: in /156/, S. 37.
73. S. Komarneni, W.B. White: in /98/, S. 387; Nucl. Chem. Waste Management 3 (1982) 169.
74. S. Komarneni, R. Roy, D.M. Roy: Nuclear Technology 62 (1983) 71.
75. R.A. van Konynenburg, M.W. Guinan: Nuclear Technology 60 (1983) 206.
76. H. Krebs: Grundlagen der anorganischen Kristallchemie. Ferdinand Enke 1968.
77. W.J. Lackey et al.: in Jül-Conf.42, S. 351 (vgl. Ref. /66/); Nuclear Technology 49 (1980) 321.
78. L. Lefère, A. Sugier: in /15/, S. 325.
79. R.O. Lokken, J.M. Rusin: Amer. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 392.

80. W. Lutze: in /20/, S. 47.
81. W. Lutze, J. Borchardt, A.K. Dé: in /97/, S. 69.
82. W. Lutze (Ed.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management V. North Holland 1982.
83. P.B. Macedo et al.: in /13/, S. 317.
J.H. Simmons et al.: Nature 278 (1979) 729.
84. T.L. Mackay, M.E. Wadsworth: Trans. Metallurgical Soc. AIME (1958) 597.
85. G.J. McCarthy: J. Mater. Sci. 8 (1973) 1358.
86. G.J. McCarthy, M.T. Davison: Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 728; 55 (1976) 190.
87. G.J. McCarthy: Nuclear Technology 32 (1977) 92.
88. G.J. McCarthy (Ed.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management I. Plenum Press 1979.
89. G.J. McCarthy et al.: in /20/, S. 275.
90. G.J. McCarthy et al.: in /20/, S. 315.
91. G.J. McCarthy, R. Roy: in /13/, S. 37.
92. G.J. McCarthy, J.G. Pepin, D.D. Davis: in /108/, S. 297.
93. G.J. McCarthy et al.: Appendix II in /135/.
94. J.L. McElroy, J.E. Mendel: BNWL-1666 (1972).

95. R.L. McKisson et al.: Commercial High-Level Waste Management. A Comparative Analysis of the Ceramic and Glass Waste Forms. DOE/ET41900-17 (1983)
96. J.B. Metson et al.: in /82/, S. 329.
97. A.G. Milnes, M. Buser, W. Wildi: Z. dt. geol Ges. 131 (1980) 359 und weitere Beiträge in diesem Band.
98. J.G. Moore (Ed.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management Vol. 3. Plenum Press 1981.
99. J.G. Moore et al.: in /20/, S. 132; in Waste Management '81 (R.G. Post, Ed.) S. 267; Jül-Conf-42, S. 644.
100. J.G. Moore: in /13/, S. 194.
101. P.E.D. Morgan et al.: J. Amer. Ceram. Soc. 64 (1981) 249.
102. S. Myhra, H.E. Bishop, J.C. Rivière: Surface Technol. 19 (1983) 145; 161.
103. NAGRA Technische Berichte. NTB 83-02: Nukleare Entsorgung Schweiz. Konzept und Stand der Arbeiten 1982. NTB 83-03: Wege zum Nachweis der Sicherheit von Endlagern.
104. K.L. Nash et al.: Nuclear Technology 60 (1983) 257.
105. J.F. Nesbitt, R.L. Treat: Amer. Ceram. Soc. Bull. 60 (1981) 943. R.L. Treat: in Waste Management '80 (R.G. Post Ed.) S. 503. Arizona Board of Regents 1980.
106. H.W. Nesbitt et al.: Nature 289 (1981) 358; in /98/, S. 131.
107. H.W. Newkirk et al.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 61 (1982) 559.

108. C.J.M. Northrup (Ed.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management Vol. 2. Plenum Press 1980.
109. C.J. Northrup, L.J. Jardine, M.J. Steindler: in Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal. Proc. Symp. Utrecht. IAEA 1983.
110. K. O-Oka et al.: in /20/, S. 155.
111. V.M. Oversby, A.E. Ringwood: Nucl. Chem. Waste Management 2 (1981) 201.
112. V.M. Oversby, A.E. Ringwood: Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 2 (1982) 223.
113. H. Pentinghaus: Phys. Chem. Minerals 3 (1978) 85.
114. H. Pentinghaus: in Jül-Conf-42, S. 713 (vgl. Ref. /66/).
115. K. Pulfer, P.W. Schindler, J.C. Westall, R. Grauer: J. Coll. Interface Sci. im Druck.
116. E.J. Ramm, K.D. Reeve: in /11/, S. 312.
117. H.L. Recht, A.B. Martin: in Waste Management '81, S. 825. (Ed. R.G. Post). Arizona Board of Regents 1981.
118. K.D. Reeve et al.: in Waste Management '81. S. 249. (Ed. R.G. Post). Arizona Board of Regents 1981.
119. K.D. Reeve et al.: in /156/, S. 99.
120. K.D. Reeve et al.: in Conditioning of Radioactive Waste and Disposal, S. 375. Proc. Symp. Utrecht 1982. IAEA 1983.

121. K.D. Reeve, D.G. Walker: The Australian Atomic Energy Commission's Synroc Programme. Vortrag. Uranium Institute, Eighth Annual Symposium, London, 24-26. August 1983.
122. A.E. Ringwood: Safe Disposal of High-Level Nuclear Reactor Wastes: A New Strategy. Australian National University Press, Canberra 1978.
123. A.E. Ringwood et al.: Nature 278 (1979) 219.
124. A.E. Ringwood et al.: Geochem. J. 13 (1979) 141.
125. A.E. Ringwood, S.E. Kesson: in /20/, S. 174.
126. A.E. Ringwood, V.M. Oversby, S.E. Kesson: in Jül-Conf-42, S. 495 (vgl. Ref. /66/).
127. A.E. Ringwood, V.M. Oversby, W. Sinclair: in /108/, S. 273.
128. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware: in /108/, S. 265.
129. A.E. Ringwood: Fortschr. Miner. 58 (1980) 149.
130. A.E. Ringwood et al.: Nucl. Chem. Waste Management 2 (1981) 287.
131. Ted Ringwood: Amer. Scientist 70 (1982) 201.
132. A.E. Ringwood et al.: Nucl. Chem. Waste Management 4 (1983) 135.
133. R. Roy: J. Amer. Ceram. Soc. 60 (1977) 350.
134. R. Roy: in Jül-Conf-42, S. 576 (vgl. Ref. /66/).

135. R. Roy: Radioactive Waste Disposal, Vol. 1: The Waste Rackage. Pergamon Press 1982.
136. R. Roy et al.: in /15/, S. 15.
137. J.M. Rusin, R.O. Lokken, J.W. Wald: in /20/, S. 67.
138. J.M. Rusin: in /13/, S. 331.
139. J.M. Rusin, J.W. Shade: in /13/, S. 248.
140. F.J. Ryerson, F. Bazan, J.H. Campbell: J. Amer. Ceram. Soc. 66 (1983) 462.
141. N. Sasaki, S. Komarneni, R. Roy: Amer. Ceram. Soc. Bull. 61 (1982) 649.
142. B.E. Scheetz et al.: in /13/, S. 44; Nuclear Technology 56 (1982) 289.
143. B.E. Scheetz et al.: in /156/, S. 155.
144. R.L. Schwoebel: Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) 459(Abstract).
145. V.K. Sethi, J.K. Bates: Nuclear Technology 60 (1983) 228.
146. W. Sinclair, A.E. Ringwood: Geochem. J. 15 (1981) 229.
147. SKBF/KBS: Final Storage of Spent Nuclear Fuel. KBS-3, I: General, S. 3:11, 1983.
148. A.G. Solomah: a) in /156/, S. 727. b) Nuclear Technology 62 (1983) 311.

149. C. Sombret: Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle 2 (1981) 49.
150. J. Stäuble, G. Bayer: Naturwissenschaften 68 (1981) 141; Schweiz. naturwiss. Gesellschaft. Bericht über die 56. Hauptversammlung in Davos, S. 361.
151. J.A. Stone: in /156/, S. 1.
152. G. Strübel, S.H. Zimmer: Lexikon der Mineralogie. F. Enke, Stuttgart 1982.
153. W. Stumm, J.J. Morgan: Aquatic Chemistry. 2nd Ed. (2nd Ed.) Wiley-Interscience 1981.
154. P.A. Tempest: Nuclear Technology 52 (1981) 415.
155. J.D. Tewhey et al.: in /13/, S. 4.
156. S.V. Topp (Ed.): Scientific Bases for Nuclear Waste Management Vol. IV. North Holland 1982.
157. R.P. Turcotte et al.: J. Amer. Ceram. Soc. 65 (1982) 589.
158. S. Turner, P. Buseck: Science 203 (1979) 456.
159. N. Valverde. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 80 (1976) 333.
160. N. Valverde: Ber. Bunsenges. physik. Chem. 81 (1977) 380.
161. E.R. Vance, K.K.S. Pollay: in /98/, S. 413.
162. E.R. Vance, D.K. Agrawal: Nucl. Chem. Waste Management 3 (1982) 229.
163. E.R. Vance et al.: in /156/, S. 31.

164. E.R. Vance, F.J. Ahmad: Nucl. Chem. Waste Management 4 (1983) 171. T. Adl, E.R. Vance: J. Mater. Sci. 17 (1982) 849.
165. K.A. Vlasov: Geochemistry and Mineralogy of Rare Elements and Genetic Types of Their Deposits Vol. 2: Mineralogy of the Rare Earth Elements. Monson, Wiener, Bindery, Jerusalem 1966.
166. J.W. Wald, P. Offermann: in /82/, S. 369.
167. R.D. Walton, W.B. Wilson, D.E. Gordon: in /11/, S. 307.
168. Waste Isolations Systems Panel, Board on Radioactive Waste Management: A Study of the Isolation System for Geologic Disposal of Radioactive Wastes. S. 7, National Academic Press, Washington DC 1983
169. W.J. Weber et al.: in /20/, S. 294.
170. W.J. Weber, J.W. Wald, W.J. Gray: in /98/, S. 441.
171. W.J. Weber, F.P. Roberts: Nuclear Technology 60 (1983) 178. Siehe auch W.J. Weber: in /15/, S. 407.
172. J.M. Welch et al.: in /156/, S. 23.
173. A.F. Wells: Structural Inorganic Chemistry, 3rd. Ed. Clarendon Press 1962.
174. J.H. Westsick, J.W. Shade, G.L. McVay: in /108/, S. 239.
175. E.J.W. Whittaker, R. Muntus: Geochim. Cosmochim. Acta 34 (1970) 945.
176. A.G. Wikjord: in Chemistry and Geochemistry - Proc. of the Thirteens Information Meeting of the Nuclear Fuel Waste Management Program Vol. 1. AECL, October 1982.

177. R. Wollast: Geochim. Cosmochim. Acta 31 (1967) 635.
178. J.L. Woolfrei, K.D. Reeve, D.J. Cassidy: J. Nucl. Mater. 108/109 (1982) 739.