

# Immobilisierung von radioaktivem Abfall im Festkörper durch strukturelle Modifizierung der Matrix – Kristallchemie von Synroc, einer Titanat-Keramik

Von Timothy J. White\*, Robert L. Segall und Peter S. Turner

Nach neuen elektronenmikroskopischen Untersuchungen besteht die Fixierung von Radionucliden in keramischen Feststoffen nicht ausschließlich im Austausch von Elementen auf geeigneten kristallographischen Lagen einer Wirtsmatrix. Statt einfach in die Keramik als feste Lösung einzudringen, bewirken die hochradioaktiven Elemente meist Strukturänderungen wie Ordnung von Kationen, Bildung von kristallographischen Scherstrukturen und Verzwillingung im Bereich der Elementarzelle. Solche Mechanismen verbessern beträchtlich die Eigenschaft der Keramik, (simulierten) radioaktiven Abfall zu immobilisieren, und verringern ihre Empfindlichkeit gegenüber unvermeidlichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Abfalls.

## 1. Einleitung

Für die kerntechnische Industrie ist es von großer Bedeutung, für die Endlagerung hochradioaktiver Abfälle eine dauerhafte Lösung anzubieten, die sowohl vom wissenschaftlichen Standpunkt befriedigend als auch für den Laien überzeugend ist. Die technischen und ökologischen Schwierigkeiten, die die Beseitigung radioaktiven Abfalls aufwirft, wurden frühzeitig erkannt. Schon 1953 zeigte *Hatch*<sup>[1]</sup> bemerkenswerte Voraussicht, indem er die möglichen Gefahren, die von abgebrannten Brennstäben ausgehen, beschrieb und auf die politische und soziale Verantwortung hinwies, die eine Gesellschaft mit der Stromerzeugung durch Kernspaltung auf sich nimmt. Er war es, der den Begriff Endlagerung (ultimate disposal) – heute ein Schlagwort – prägte und der Forschung an mehreren, auch heute diskutierten Endlagerungskonzepten die entscheidenden Impulse gab.

Zur Zeit besteht breite Übereinstimmung darüber, daß die Sicherung hochradioaktiven Abfalls am wirksamsten durch ein Mehrbarrierensystem erreicht wird<sup>[2]</sup>. Die Barrieren können in zwei Kategorien unterteilt werden. Die erste ist die Immobilisierungsbarriere; sie ist vorrangig durch das Material gegeben, das bei der Verfestigung flüssigen Abfalls entsteht. Diese Matrix sollte in einer Form vorliegen, die mechanisch fest und gegen Grundwasser beständig ist. Die Barriere kann durch einen korrosionsbeständigen Behälter ergänzt werden, der den verfestigten Abfall aufnimmt. Dieses „Paket“ wird dann in einem (unzugänglichen) Lager deponiert: einem Salzstock, einer Tiefseetonformation, einem ausgedienten Bergwerk oder einem Tiefbohrloch. Die Lagerstätte und ihre Umgebung bilden die zweite, die geologische Barriere.

Gegenwärtig wird das Einschmelzen des radioaktiven Abfalls in Borsilicatglas bevorzugt. Ein großer Vorteil der Glasmatrix besteht darin, daß sie amorph ist; daher ist die Metamiktisierung (strahlungsinduzierte Unordnung) ausgeschaltet. Jedoch können Gläser maximal nur zehn Gew.-% Abfall aufnehmen, weil die Homogenität während

der Herstellung schwierig einzuhalten ist; die Erwärmung aufgrund der Selbstbestrahlung kann zu Entglasung führen<sup>[3,4]</sup>. Darüber hinaus wurde die Stabilität des Glases unter den Endlagerungsbedingungen bei Grundwasserzutritt angezweifelt<sup>[5]</sup>.

Daher werden beträchtliche Anstrengungen unternommen, kristalline Abfallformen (Abfallformen zweiter Generation) zu entwickeln, deren hydrothermale Stabilität die von Glas überschreitet. Zusätzlich sollen sie in der Lage sein, ähnlich große oder größere Abfallmengen zu binden, ohne daß Strukturänderungen geringere Beständigkeit gegen Auslaugung bewirken<sup>[6]</sup>. Zu diesem Zweck werden im wesentlichen drei Stoffsysteme herangezogen: Eine Calciumtitanatsilicat-Keramik, deren Hauptbestandteil das Mineral Sphen,  $\text{CaSiTiO}_5$ <sup>[7a]</sup>, ist, eine Aluminiumoxidform, die den Erfordernissen des Abfalls angepaßt wird<sup>[7b]</sup>, und Synroc (synthetic rock), eine Titanat-Keramik auf der Grundlage mehrerer natürlich vorkommender Minerale<sup>[7c]</sup>.

In diesem Artikel beschreiben wir die Kristallchemie von Synroc<sup>[8]</sup> und einige neue und unerwartete Eigenschaften, die eine gewisse Unempfindlichkeit der Keramik gegenüber stark variierender Abfallzusammensetzung und -menge zur Folge haben.

## 2. Synroc-Herstellung

In diesem Fortschrittsbericht sollen nicht die Verfahren der Synroc-Herstellung beschrieben werden; diese sind in anderen Arbeiten ausführlich dokumentiert<sup>[9,10]</sup>. Jedoch sind einige Aspekte der Produktion erwähnenswert, die direkt die mikrokristallinen Eigenschaften der Keramik beeinflussen. Im gegenwärtig bevorzugten Fertigungsverfahren – Sandia-Prozeß<sup>[11]</sup> – werden Titan-tetraisopropanolat und Zirkonium-tetra-1-butanolat in Gegenwart von NaOH hydrolysiert. Daraus entsteht ein „Natriumtitanat-Natriumzirconat“-Pulver, das ein Kationenaustauscher für Aluminium, Barium und Calcium ist. Simulierter Abfall (Tabelle 1) als Nitratlösung wird mit dem Kationenaustauscher aufgeschlämmt, die Aufschlämmlung wird getrocknet, reduzierend calciniert und danach unter Zugabe von zwei Gew.-% Titanmetall zur Kontrolle des Redoxpotentials heißgepreßt. Das wichtigste Merkmal dieses Prozesses, das ihn

[\*] Prof. Dr. T. J. White, R. L. Segall, P. S. Turner  
School of Science, Griffith University  
Nathan, Brisbane, Q'ld. 4111 (Australien)

Tabelle 1. Typische Zusammensetzung [Gew.-% Oxid] simulierten Abfalls für den Einbau zu 20 Gew.-% in Synroc.

Spaltprodukte			Actinoiden		
Rb <sub>2</sub> O	als Cs <sub>2</sub> O	8.0	NpO <sub>2</sub>	als UO <sub>2</sub>	5.4
Cs <sub>2</sub> O			U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>		
SrO			PuO <sub>2</sub>		
BaO			Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	als Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.3	Cm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	als Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>					
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	als Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.0	Prozeßverunreinigungen		
Pm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			NiO	0.3	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	als Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.6	
ZrO <sub>2</sub>					
MoO <sub>2</sub>					
TeO <sub>2</sub>					
Tc <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	als Ag <sub>2</sub> O	15.8			
RuO <sub>2</sub>					
Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
PdO					
Ag <sub>2</sub> O					
CdO					

von der Herstellung anderer keramischer Abfallformen unterscheidet, sind die reduzierenden Bedingungen, die die Reduktion von Molybdän zum Metall gewährleisten und so die Bildung von Molybdat, das sehr leicht ausgelaugt werden kann, verhindern. Daneben werden beträchtliche Mengen Ti<sup>3+</sup> erzeugt, was entscheidend die Kristallchemie des Systems beeinflusst, weil es anstelle von Zr<sup>4+</sup> (wegen seiner Größe) und Al<sup>3+</sup> (wegen seiner Valenz) eingebaut werden kann.

### 3. Phasengefüge von Synroc

Studien über Zusammensetzung und Gefüge der Synroc-Phasen basieren bis jetzt hauptsächlich auf Untersuchungen mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde. Damit die Kristalle groß genug für eine zufriedenstellende Mikrosondenanalyse wachsen (Kantenlänge > 1 µm), müssen die Proben knapp unterhalb der Solidustemperatur (> 1200°C) heißgepreßt werden. Im tatsächlichen Produktionsprozeß wird das calcinierte Pulver jedoch bei niedrigeren Temperaturen (1100–1170°C) heißgepreßt. Das ergibt stets eine Keramik mit Kantenlängen der Kristallite unter 1 µm, zum Teil nur einige hundert Å. Daher können einzelne Körner nicht mit konventionellen Methoden der Mikrostrukturanalyse, z. B. der Rasterelektronenmikroskopie und der energiedispersiven Spektroskopie, untersucht werden. Die Verteilung der Elemente zwischen den Phasen kann somit nicht eindeutig beschrieben werden. Die Zusammensetzung verschiedener Synroc-Mineralen ist sehr ähnlich; unter diesen Umständen versteht es sich von selbst, daß die chemische Analyse allein nicht geeignet ist, die Phasen zuverlässig zu unterscheiden.

Daher muß man zu einer Kombination von hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie, Beugung in ausgewählten Bereichen, Raster-Transmissionselektronenmikroskopie und energiedispersiver Analyse übergehen. Zur Untersuchung wurden die Proben unter Ethanol zerkleinert und auf Lochfolie (Kohlenstoff) gebracht. (Ionenstrahlätzen wurde vermieden, weil in dessen Verlauf Strukturänderungen und Migration eintreten können<sup>[13]</sup>.)

Die wesentlichen Phasen von Synroc werden gewöhnlich sechs Klassen zugeordnet: Verbindungen vom Fluorit-Typ, Perowskit- und Rutil-Phasen, Verbindungen vom Hollandit- und Magnetoplumbit-/β-Aluminiumoxid-Typ sowie Legierungen. Die wichtigsten kristallographischen Daten und ungefähren Anteile dieser Phasen in Synroc sind in Tabelle 2 und 3 aufgelistet. Ihre Zusammensetzungen sind in Abbildung 1 angegeben.

Tabelle 2. Gitterparameter der Synroc-Phasen.

Phase/ Strukturtyp	[a]	Gitterparameter						Lit.
	<i>a</i> [Å]	<i>b</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	<i>α</i> [°]	<i>β</i> [°]	<i>γ</i> [°]		

Fluorit-Abkömmlinge								
Zirkonolit	m	12.611	7.311	11.444	90	100.52	90	[18]
Zirkelit [b]	tr	12.62	7.29	16.89	90	90	90	[22]
Pyrochlor [b]	c	12.61	7.26	17.84	90	90	90	[22]
Polymignyt [b]	o	2 × 12.37	7.28	17.41	90	90	90	[22]
Perowskit	o	5.37	7.64	5.44	90	90	90	[26]
Perowskit-Modifikation	h	5.4	5.4	22.1	90	90	120	
Rutil	t	4.58	4.58	2.95	90	90	90	[30]
Hollandit [c]	t	10.039	10.039	2.943	90	90	90	[34]
BaTi <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>16</sub> [d]	m	14.209	9.981	2.971	90	90	133.5	[37]
Magnetoplumbit (z. B. CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> )	h	5.576	5.576	21.97	90	90	120	[41]
β-Aluminiumoxid (z. B. RbAl <sub>11</sub> O <sub>17</sub> )	h	5.597	5.597	22.877	90	90	120	[41]

[a] m: monoklin, tr: trigonal, c: kubisch, o: orthorhombisch, h: hexagonal, te: tetragonal. [b] Nicht standardmäßige C-zentrierte Zelle. [c] Länge der Subzellenachsen. [d] Nicht standardmäßige Achsenanstellung.

Tabelle 3. Ungefährte Anteile der Phasen [Gew.-%] der Synroc-C-Variante. Andere Synroc-Typen enthalten dieselben Phasen in anderen Verhältnissen.

Fluorit-Typ-Phasen	30%
Hollandit-Typ-Phasen	30%
Perowskit-Phasen	15%
Rutil-Phasen	15%
Magnetoplumbit-Typ-Phasen	< 5%
Legierung	< 5%

## 4. Überstrukturen im Fluorit-Typ

Fluorit (CaF<sub>2</sub>) ist kubisch mit  $a = 5.463 \text{ Å}$ <sup>[14]</sup>. Eine ganze Reihe nichtstöchiometrischer Varianten ist bekannt, die andere Ionen verschiedener Valenz enthalten. Ihre Bildung wird bevorzugt, wenn die Radienverhältnisse  $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$  um 1 liegen<sup>[15]</sup>. Dies ist bei Lanthanoiden, Actinoiden und Sauerstoff gegeben<sup>[16]</sup>; so ist es nicht überraschend, daß mehrere Phasen mit Fluorit-Struktur im abfallhaltigen Synroc beobachtet werden, zwischen denen es kristallographische Beziehungen gibt. Die relative Häufigkeit dieser Phasen in Synroc wird durch Art und Anteil des radioaktiven Abfalls bestimmt.

### 4.1. Zirkonolit

1964 zeigten Pyatenko und Pudovkina<sup>[17]</sup>, daß Zirkonolit mit der Bruttoformel CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> eine Anionenmangel-Überstruktur aufweist, deren Subzelle der Elementarzelle von Fluorit entspricht. Jede Elementarzelle von Zirkonolit besteht aus acht Subzellen des Fluorit-Typs (8 × Ca<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) und enthält Ca<sub>8</sub>Zr<sub>8</sub>Ti<sub>16</sub>O<sub>56</sub>□<sub>8</sub>, wobei □ eine Sauerstoff-

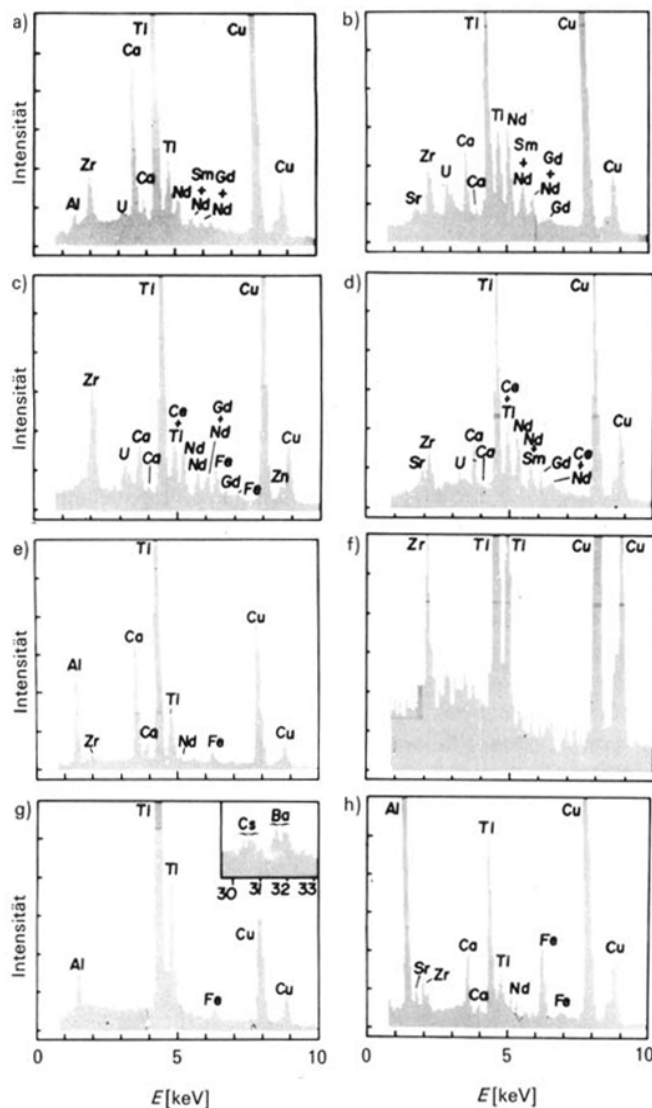


Abb. 1. Energiedispersive Röntgen-Analyse der wesentlichen Mineralien in Synroc. a) Zirkonolit-Zirkelit-Verwachsung, b) Pyrochlor-Typ, c) Polymignyt, d) Perowskit, e) Perowskit-Modifikation, f) Rutil, g) Hollandit-Typ, h) Magnetoplumbit-Typ. In allen Spektren sind Kupfer-Peaks im Untergrund.

Leerstelle repräsentiert. Die (111)-Fluorit=(001)-Zirkonolit-Metallatomebenen werden beibehalten, aber geordnet besetzt. Die Kationen-Ordnung in der Subzelle<sup>[18]</sup> ist von entscheidender Bedeutung für das Verständnis der Verteilung der radioaktiven Elemente. Dabei ist es nützlich, Zirkonolit formal als Schichtstruktur zu betrachten<sup>[18,19]</sup>, in der sich Schichten aus  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern mit solchen aus  $\text{CaO}_8/\text{ZrO}_7$ -Polyedern abwechseln. Die  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder sind in Ringen zu drei und sechs im Baumuster der hexagonalen Wolframbronze angeordnet (Abb. 2). Die größeren Kationen liegen zwischen diesen Schichten und treten in Ketten aus verzerrten  $\text{CaO}_8$ -Würfeln oder einfach überdachten  $\text{ZrO}_7$ -Oktaedern auf. Der Zwischenraum innerhalb des Sechsrings aus Oktaedern ist in einer komplizierten Art besetzt. Im Idealfall würde sich ein Titanatom in der Mitte des Ringes bei stark gestörter würfelförmiger Koordination befinden. Ein derartiges Polyeder wäre jedoch wegen der resultierenden großen Ti-O-Bindungslängen nicht stabil. In Übereinstimmung mit der Bornschen Theorie<sup>[20]</sup> bewegt sich das Kation leicht aus der Mitte, so

daß sich die Titanatome statistisch verteilt in einer der beiden trigonalen Bipyramiden befinden.

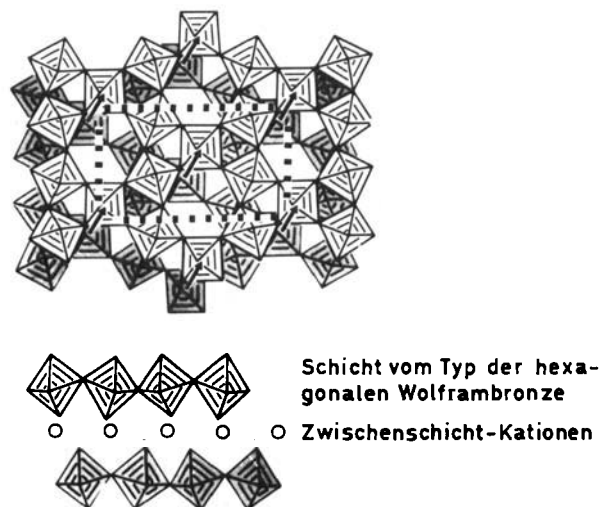


Abb. 2. Oben: Aufsicht, unten Seitenansicht von zwei Schichten der hexagonalen Wolframbronze-Struktur, wie sie in Zirkonolit vorkommen; die obere Schicht (weiß) ist gegenüber der unteren (grau) verschoben. Dies wird durch den Schicht-Verschiebungsvektor verdeutlicht. Große Radionuclide werden zwischen den Schichten eingebaut. ■ ■ ■ zeigt die Elementarzelle in der Basalebene.

In Abbildung 2 sind zwei aufeinanderfolgende Schichten der hexagonalen Wolframbronze-Struktur in Zirkonolit dargestellt. Die obere ist gegenüber der unteren Schicht (grau) versetzt; dies wird außerdem durch Pfeile verdeutlicht. Die dritte Schicht (nicht dargestellt) würde direkt über der unteren liegen. Betrachtet man die Abfolge der Schichten, würde man also die Verschiebung zwischen zwei Schichtphasen durch antiparallele Pfeile andeuten. Diese Beziehung zwischen Schichten der hexagonalen Wolframbronze-Struktur wird üblicherweise wiedergegeben, indem man die Verschiebung in der  $a$ - $b$ -Grundebene aufträgt (Abb. 3). Die Doppelpfeile (an den Ecken

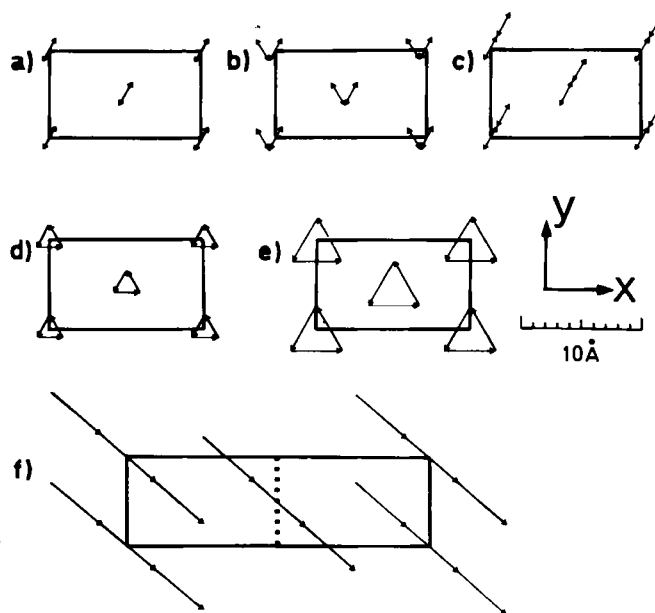


Abb. 3. Verschiebungsvektordiagramme für die Fluorit-Abkömmlinge, aufgetragen in der gemeinsamen  $a$ - $b$ -Grundebene. a) Zirkonolit, b) Zirkonolit mit Zwillingsgrenzen vom t-Typ, c) Zirkonolit mit Zwillingsgrenzen vom m-Typ, d) Zirkelit, e) Pyrochlor-Typ, f) Polymignyt.

der Elementarzelle und den C-Flächenmitten) deuten schematisch die wechselnde Verschiebung der Schichten an (Abb. 3a). Alle anderen Strukturen im Fluorit-Typ können von Zirkonolit durch Variation in der Abfolge der Schichtverschiebungen abgeleitet werden; dies ermöglicht den Einbau vieler Elemente in ganz unterschiedlicher Konzentration (vgl. Abschnitt 10). Einige andere Abfolgen der Schichtenstapelungen werden in Abbildung 3b–f gezeigt.

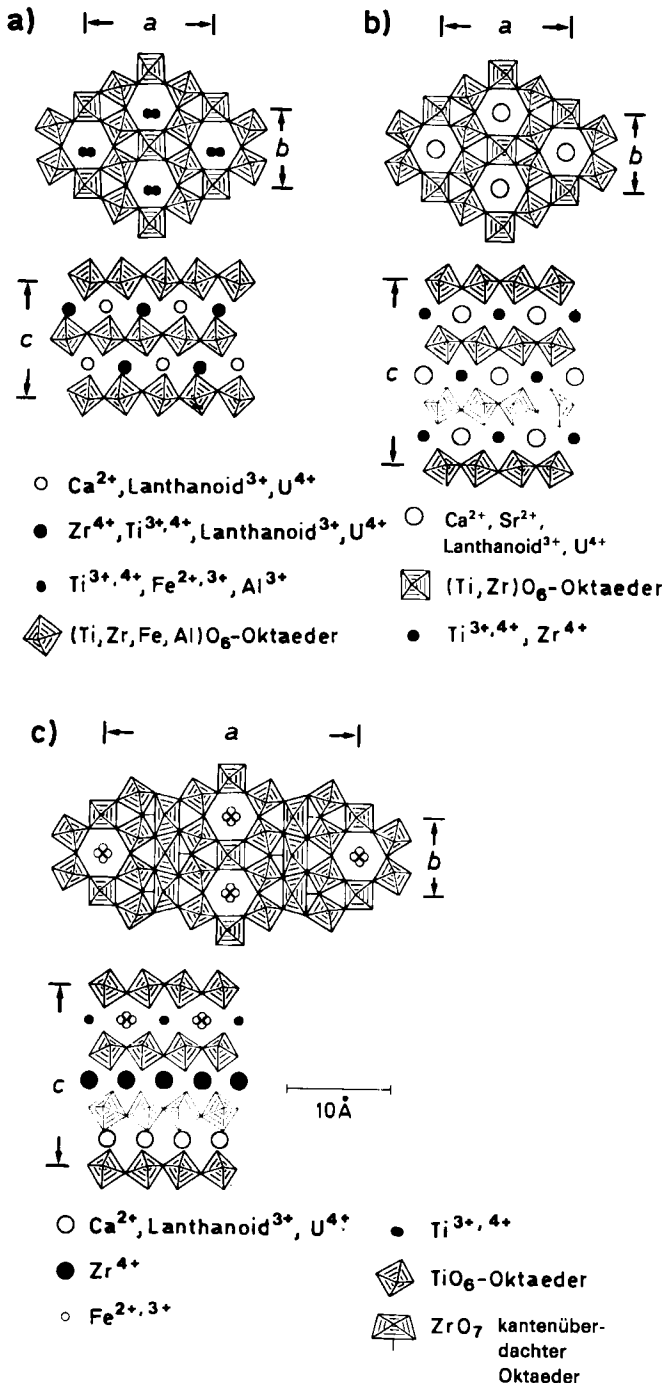


Abb. 4. Verteilung der Kationen a) in Zirkonolit und Zirkelit, b) im Pyrochlor-Typ, c) in Polymignyt. In Zirkonolit-Zirkelit und Polymignyt wird der Zwischenraum im Sechsring aus Oktaedern durch Kationen gefüllt, die über zwei bzw. vier Gitterplätze statistisch verteilt sind. Im Pyrochlor wird der Zwischenraum durch große Lanthanoide, Actinoide oder Sr gefüllt.

Die Verteilung der Kationen in Zirkonolit ist sehr komplex (Abb. 4a).  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder können  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  aufnehmen, während die kleineren trigonalen Bipyramiden  $\text{TiO}_5$  nur  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  einbauen können. Drei-

wertige Lanthanoid-Ionen und  $\text{Th}^{4+}$  werden bevorzugt auf Ca-Positionen eingebaut, während  $\text{Zr}^{4+}$  durch  $\text{U}^{4+}$  und kleine, schwere dreiwertige Lanthanoid-Ionen ersetzt wird<sup>[12]</sup>. Der Einbau dieser Elemente in Zirkonolit wurde durch energiedispersive Spektroskopie bestätigt (Abb. 1a).

Bei niedrigen Konzentrationen an einzubauenden Fremdstoffen werden die Atome ersetzt; der radioaktive Abfall wird als verdünnte feste Lösung fixiert. Bei mittleren Konzentrationen jedoch – im Fall von Neodym bereits bei 2.4 Atom-% – spielt die isomorphe Substitution nicht mehr die entscheidende Rolle. Die Zirkonolit-Struktur ändert sich und paßt sich dem höheren Angebot an Abfall-Elementen an. Anfangs vollzieht sich die Strukturänderung in Form von polysynthetischer Verzwilligung im Bereich der Elementarzelle. Diagramme mit Verschiebungsvektoren für die einfachsten Zwillinge sind in Abbildung 3b, c dargestellt. Bei Zwillingen vom t-Typ werden die Zirkonolit-Domänen durch Rotationen um  $120^\circ$  (d.h. um eine dreizählige Achse) ineinander überführt, während es für Zwillinge vom m-Typ dafür nur eine Rotation um  $360^\circ$  (d.h. eine Monogyre) gibt. Abbildung 5 zeigt eine typische hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme eines verzwilligten Zirkonolit-Kristalls in Synroc; verschiedene Gitterperiodizitäten resultieren vom Orientierungswechsel an den Zwillingsgrenzen.

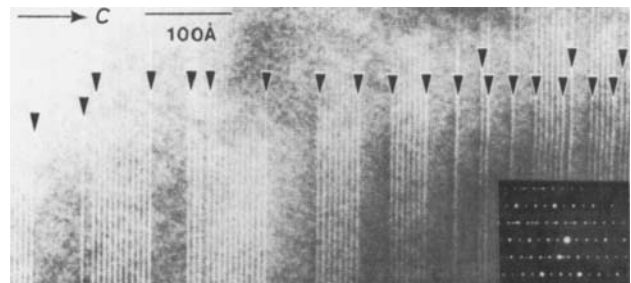


Abb. 5. Hochaufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme von Synroc-Zirkonolit. Das häufige Vorkommen von Zwillingsgrenzen (siehe Pfeil) im Bereich einiger zehn Å erleichtert den Einbau von Radionucliden. Jede Zwillingsgrenze kann als enge lamellare Verwachsung von Zirkelit, einer durch hohe Actinoidenkonzentration stabilisierten Phase, angesehen werden.

#### 4.2. Zirkelit

Mit steigender Konzentration des radioaktiven Abfalls nimmt die Zwillingbildung zu. Die Verzwilligung kann auch vollkommen regelmäßig sein und neue geordnete Strukturtypen ergeben<sup>[21]</sup>, wie in Zirkelit, der kürzlich durch Einkristall-Röntgen-Beugung von *Mazzi* und *Munno*<sup>[22]</sup> analysiert und als mimetisch verzwilligter Zirkonolit identifiziert wurde. Mimetische Verzwilligung ist im Gegensatz zur polysynthetischen vollkommen regelmäßig<sup>[23]</sup>. Viele Jahre lang wurden Zirkelit und Zirkonolit als isotyp (d.h. strukturell gleich) angesehen, da die Metamiktisierung durch Selbstbestrahlung die eindeutige Interpretation von Beugungsdaten sehr erschwerte. Man erhielt die korrekten Beugungsintensitäten nur durch Abzug der Reflexe anderer, nahe verwandter Verbindungen. Zirkelit weist trigonale Symmetrie auf, jedoch wird die besser geeignete C-zentrierte Elementarzelle bevorzugt (Tabelle 2). Die Schichtenstapelung bei Zirkelit wird in Abbildung 3d gezeigt. Der Einbau von drei Zwillingsgrenzen vom t-Typ in Zirkonolit ergibt eine Elementarzelle von Zirkelit; es ist

jetzt auch klar, daß die Zwillingsgrenzen in Zirkonolit gewöhnlich sehr dünne, lamellenartige Verwachsungen von Zirkelit sind. Dies stimmt vollständig mit anderen Experimenten überein, die zeigen, daß Zirkelit mehr Actinoiden einbauen kann als Zirkonolit, vorausgesetzt, daß auch sekundäre Kationen wie  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  vorliegen<sup>[12,21]</sup>. Auf diese Weise ermöglicht das kohärente Verwachsen von Zirkonolit und Zirkelit im Mikrobereich den Einbau größerer Mengen an simuliertem radioaktivem Abfall (besonders Actinoiden), als dies durch den Austausch von Kationen allein möglich wäre.

#### 4.3. Pyrochlor

Die Struktur von Pyrochlor mit der idealen Formel  $(\text{Ca}, \text{Lanthanoiden}, \text{Actinoiden})_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  wurde viele Jahre ausgiebig untersucht<sup>[24]</sup>. Sie ist kubisch ( $a = 10.1 \text{ \AA}$ ), aber ein direkter Vergleich mit anderen fluoritähnlichen Strukturen wird durch die C-zentrierte Aufstellung erleichtert (Tabelle 2). Der Zwischenraum zwischen den Schichten der hexagonalen Wolframbronze-Struktur wird durch große dreiwertige Lanthanoid- oder vierwertige Actinoid-Ionen (Abb. 4) in achtfacher Sauerstoff-Koordination besetzt. Die Folge der Schichtenstapelung ist identisch mit der in Zirkelit (Abb. 3e), aber die Verschiebung von einer Schicht zur nächsten ist doppelt so groß. Auf diese Weise werden  $\text{CaO}_8$ -Würfel ähnlich denen in Zirkelit erhalten, jedoch treten statt der verzerrten einfach überdachten Oktaeder jetzt perfekte  $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_6$ -Oktaeder auf, so daß sich die Koordinationszahl des Zwischenschicht-Kations von  $8+7$  zu  $8+6$  ändert.

In Synroc mit hohem Abfallgehalt ( $>20 \text{ Gew.-%}$ ) kommt eine Phase im Pyrochlor-Typ vor, kristallchemisch ein Material mit relativ großem Ca/Zr- und niedrigem Ca/Lanthanoid-Verhältnis (Abb. 1b). Durch Verdoppelung der Schichtverschiebung wird eine Fluoritart erzeugt, die mehr Lanthanoid-Spaltprodukte immobilisieren kann. Außerdem kann Pyrochlor  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{U}^{4+}$  und  $\text{Th}^{4+}$  einbauen. Die Verteilung fassen Abbildung 4b und 1b zusammen.

#### 4.4. Polymignyt

Eine weitere Fluorit-Überstruktur, Polymignyt, tritt in einem Synroc-Prototyp mit 40 Gew.-% simuliertem Abfall auf. Die Gitterkonstanten des orthorhombischen Polymignyt<sup>[22]</sup> sind in Tabelle 2 aufgeführt; das oktaedrische Baupattern der Schichtkationen kann Abbildung 4c entnommen werden. Große Teile sind noch vom Typ der hexagonalen Wolframbronze, wurden jedoch durch das Auftreten kristallographischer Scherstrukturen modifiziert; dies ergibt einen neuen Schichtzwischenraum – ein kantenüberdachtes Oktaeder.

Diese Phase wird begünstigt, wenn gleichzeitig wenig Ca und Zr im Vergleich zu Lanthanoiden und Actinoiden vorliegen. Ein notwendiger Bestandteil dieser Phase (Abb. 1c) ist Eisen (Prozeßverunreinigung), das statistisch auf vier Gitterplätzen (zwei tetraedrisch und zwei trigonal-bipyramidal koordinierten) um die Mitte des Sechsrings aus Oktaedern verteilt ist<sup>[22]</sup>. Die Veränderungen in der Topologie der Schichten der hexagonalen Wolframbronze-Struktur ergeben vier Arten von Zwischenschichtkation-Gitterplätzen. Zwei davon sind denen in Zirkonolit nicht unähnlich,

obwohl der Zr-Gitterplatz in diesem Fall frei von Abfallelementen zu sein scheint und alles  $\text{U}^{4+}$  von dem Ca-Gitterplatz aufgenommen wird.  $\text{TiO}_6$ -Oktaeder kommen wie im Pyrochlor-Typ vor, und erstmals erscheinen statistisch besetzte Gitterplätze zwischen den Schichten. Abbildung 3f gibt die Schichtenstapelung für Polymignyt wieder.

Zirkonolit kann also als struktureller Vorgänger einer Gruppe von Mineralien angesehen werden, die aus Schichten wie in der hexagonalen Wolframbronze bestehen. Diese Schichten können in mehreren Orientierungen gestapelt werden, die den Einbau von Lanthanoiden und Actinoiden in verschiedenen Konzentrationen ermöglichen, vorausgesetzt, Kationen veränderlicher Valenz (gewöhnlich als Prozeßverunreinigungen) sind für den Ladungsausgleich vorhanden.

#### 5. Perowskit und verwandte Strukturen

Perowskit ( $\text{CaTiO}_3$ ) wurde zuerst als kubisch beschrieben, bald aber als niedriger symmetrisch erkannt<sup>[25]</sup>. Durch Röntgen-Strukturanalysen wurde seine orthorhombische<sup>[26]</sup> Symmetrie nachgewiesen (Tabelle 2). Die Anordnung von  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern in Perowskit wird vom bekannten  $\text{ReO}_3$ -Typ abgeleitet (Abb. 6a); die Zwischenräume zwischen den Oktaedern werden durch Calcium in kubo-oktaedrischer Koordination besetzt.

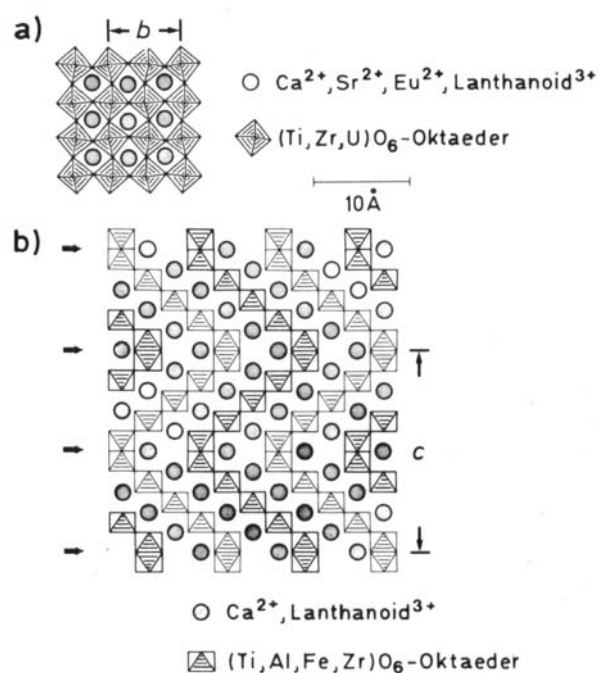


Abb. 6. a) Anordnung von Oktaedern, auf (101) projiziert, und die Verteilung der Elemente in Perowskit. b) Darstellung (auf kubisch-dichteste Packung idealisiert) der häufigsten Perowskit-Modifikationen. Diese verzwilligte Anordnung der Perowskitkristalle geht mit dem Einbau von Neodym und Eisen einher. Die Pfeile deuten die Zwillingsgrenzen an.

Von diesem Mineral werden  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{2+}$  zum größten Teil und dreiwertige Lanthanoid-Ionen in kleinerem Umfang anstelle von  $\text{Ca}^{2+}$  eingebaut;  $\text{U}^{4+}$  wird in der Oktaederlücke eingebaut<sup>[27]</sup>. Diese Elemente wurden durch energiedispersive Spektroskopie nachgewiesen (Abb. 1d). Eine große Zahl von Versuchen hat gezeigt, daß radioaktiver Abfall im allgemeinen durch isomorphe Substitution in Perowskit eingebaut wird<sup>[28]</sup>.

In einem Sonderfall, anscheinend wenn die Nd- und Fe-Konzentrationen bestimmte Werte annehmen (vgl. Abb. 1e), tritt mimetische Verzwillingung auf den dicht gepackten Atomebenen der Perowskitkristalle auf; auf diese Weise entstehen Perowskit-Modifikationen. Die häufigste Struktur zeigt Abbildung 6b (als kubisch-dichteste Packung idealisiert). Gelegentlich wird Fehlordnung beobachtet, die vom Perowskitanteil der Struktur abhängt (Abb. 7).

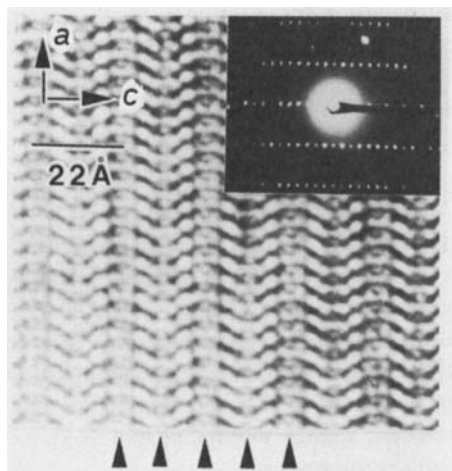


Abb. 7. Hoch aufgelöste elektronenmikroskopische Aufnahme der Perowskit-Modifikation. Die Pfeile deuten die gleichen Zwillingsgrenzen an wie in Abbildung 6b schematisch gezeigt.

Selten werden komplexe Perowskit-Überstrukturen in Synroc mit 40 Gew.-% Abfall gefunden, die den von Nanot et al.<sup>[29]</sup> beobachteten ähneln; diese Phasen werden durch hohe Neodymkonzentrationen stabilisiert.

## 6. Rutil

1916 bestimmte *Vegard* erstmals die Struktur von Rutil<sup>[30]</sup>. Sie ist ziemlich einfach und besteht aus Ketten von eckenverknüpften  $\text{TiO}_6$ -Oktaedern, die Kanäle mit der Breite eines Oktaeders bilden (Abb. 8a). Die Struktur ist jedoch für Kristallchemiker von beträchtlichem Interesse wegen der Möglichkeit, durch kristallographische Scherebenen Nichtstöchiometrie auszugleichen. Die einfachsten Scherebenen haben die Form  $(hkl)_r = p(121)_r + q(011)_r$  mit  $1 \leq p/q \leq \infty$ .  $p$  und  $q$  sind ganze Zahlen,  $r$  bezieht sich auf die Rutil-Subzelle. Hieraus ergibt sich eine unendliche Anzahl kristallographischer Scherebenen, die als zwischen

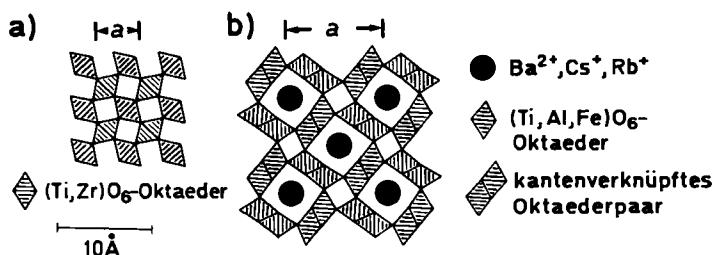


Abb. 8. Anordnung von Oktaedern entlang der kurzen Kante der Elementarzelle a) in Rutil, b) im Hollandit-Typ. Die kleinen oktaedrischen Tunnel im Hollandit-Typ können keinen simulierten Abfall aufnehmen, die größeren bauen Cs und Rb ein.

(121)<sub>r</sub> und (011)<sub>r</sub><sup>[31]</sup> „schwingend“ aufgefaßt werden können. Die reduzierenden Bedingungen der Synroc-Herstellung sichern die Existenz einer Vielfalt „schwingender“ Ebenen, da  $\text{Ti}^{3+}$  entsteht und eingebaut wird. Radionuklide werden praktisch nicht in Rutil eingebaut, und seine Hauptaufgabe liegt in seiner Wirkung als Redoxpuffer. Etwas  $\text{Zr}^{4+}$  (typisch 2 Gew.-%<sup>[10]</sup>) kann Ti (Abb. 1e) ersetzen, so daß  $(\text{Ti}^{3+.4+}, \text{Zr}^{4+})_n\text{O}_{2n-1}$  entsteht.

## 7. Hollandit-Typ

Die Struktur von Hollandit – im engeren Sinn  $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$  – wurde von *Bystrom* und *Bystrom*<sup>[32]</sup> bestimmt (Tabelle 2). Synroc-Phasen im Hollandit-Typ haben die allgemeine Formel  $\text{Ba}(\text{Al}^{3+}, \text{Ti}^{3+})_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ <sup>[33]</sup>. Die Struktur ist tetragonal und eng mit der von Rutil verwandt. Der Hollandit-Typ weist Kanäle auf, die sowohl ein als auch zwei Oktaeder breit sein können (Abb. 8b). Die kleineren sind wie in Rutil unbesetzt, während die größeren durch  $\text{Ba}^{2+}$  besetzt sind, das gegen  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  ausgetauscht werden kann, vorausgesetzt, geeignete Kationen veränderlicher Valenz werden angeboten. Abbildung 1g gibt Aufschluß über die Existenz von  $\text{Cs}^+$  in einer Phase des Hollandit-Typs.

Spätere Strukturverfeinerungen zeigten eine komplizierte Kationordnung entlang der Kanäle. Die genaue kristallographische Lage und der Besetzungsgrad der Kanäle werden durch Wechselwirkungen zwischen den Kationen im Kanal und der Wertigkeit der umgebenden oktaedrisch koordinierten Kationen bestimmt<sup>[34]</sup>. Diese Ordnungseffekte können einfach durch Elektronenbeugung in bestimmten Bereichen beobachtet werden (Abb. 9)<sup>[35]</sup>. Die von *Bystrom* und *Bystrom* bestimmte Substruktur erzeugt stärkere Reflexe, während die schwächeren, diffusen Reflexe (Pfeile) eine Ordnung in den Kanälen andeuten. Eine gründliche transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung Cs- und Rb-dotierter Synroc-Phasen im Hollandit-Typ hat gezeigt, daß der Einbau größerer Mengen ein-

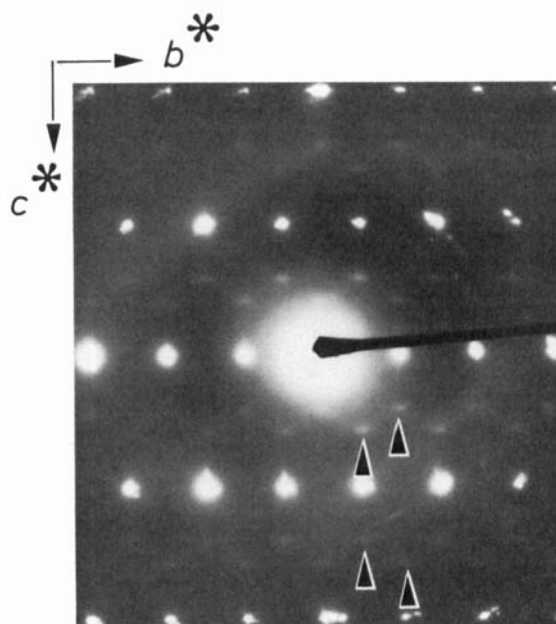


Abb. 9. Elektronenbeugungsbild eines speziellen Bereiches im Hollandit-Typ. Diffuse Reflexe (Pfeile) deuten Kationordnung entlang  $c^*$ , der Tunnelrichtung, an.

wertiger Ionen zu einer Vergrößerung der Ordnungsreichweite im Kanal führt (Abb. 10)<sup>[36]</sup>. Die geringen Kationenverschiebungen, die diese inkommensurablen Überstruktur-Reflexe erzeugen, haben einen etwas größeren Kation-Gitterplatz zur Folge, der wiederum die Aufnahme von Cs begünstigt<sup>[34]</sup>.

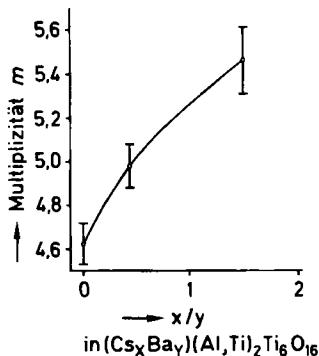


Abb. 10. Die Zahl der Subzellen pro Überstrukturzelle oder die Multiplizität ( $m$ ) der Kristalle im Hollandit-Typ nimmt mit dem Cs/Ba-Verhältnis zu. Das heißt, höhere Abfallkonzentrationen führen zunehmend zu Kationordnung mit längerer Reichweite entlang der großen Hollandittunnel.  $m$  wurde durch Elektronenbeugungsaufnahmen an speziellen Bereichen wie in Abbildung 9 bestimmt.

Das Titan-Endglied  $\text{BaTi}_6\text{O}_{16}$  weist monokline Symmetrie mit doppelter Achsenlänge auf<sup>[37]</sup> (Tabelle 2); jedoch wurde diese Phase nicht in Synroc nachgewiesen. Vermutlich wird die Struktur durch Gegenwart von Fe und Al destabilisiert.

Verzwilligung senkrecht zur Kanalrichtung wird in wenigen Fällen in einer Synroc-Variante (als Synroc E bezeichnet) beobachtet, die zu 80 Gew.-% aus Rutil besteht. Dies könnte Folge einer Verwachsung zwischen  $\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$  und  $\text{BaTi}_6\text{O}_{16}$  sein; sicherlich wäre sie ein Mittel, überschüssiges  $\text{Ti}^{3+}$  einzubauen. Es wurde vermutet, daß andere, vom Hollandit-Typ abgeleitete Strukturen in Synroc vorkommen<sup>[38,39]</sup>; tatsächlich wurden kleine Mengen mehrerer Strukturvarianten nachgewiesen. Eine von ihnen,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ , fällt auf, da sie anscheinend kein Cs einbauen kann; sie tritt neben einer gut löslichen Phase der ungefähren Formel  $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  auf<sup>[40]</sup>. Elektronenbeugungsuntersuchungen vieler Synroc-Präparate erbrachten keine Beweise für die Existenz von einkristallinem  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ; wahrscheinlich ist die Phase unter den stark reduzierenden Bedingungen nicht stabil. Trotzdem könnten komplexe Defektstrukturen in Hollandit Elemente der  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ -Struktur enthalten. (Einige Kristallite im oben erwähnten Synroc E weisen Beugungsmuster auf, die mit denen der  $\text{Cs}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ -Phase von Bursill und Kwiatkowska<sup>[40]</sup> übereinstimmen).

## 8. Magnetoplumbit- und $\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturen

Der Magnetoplumbit- (Abb. 11) und der sogenannte  $\beta$ -Aluminiumoxid-Strukturtyp<sup>[41]</sup> sind sehr ähnlich und gehören derselben Raumgruppe an; die idealen Formeln lauten  $\text{AB}_{12}\text{O}_{19}$  bzw.  $\text{AB}_{11}\text{O}_{17}$ . Die Strukturen sind gemischt hexagonal ( $h$ ) und kubisch ( $c$ ) dicht gepackt mit der Stapelfolge  $(h^2c^3)^2$ . Die kubisch dicht gepackten Einheiten, die zum Spinell-Typ gehören, sind durch Spiegelebenen ineinander

überführbar. Große A-Atome ( $\text{Sr}^{2+}$ , dreiwertige Lanthanoid-Ionen) und die zum Ladungsausgleich benötigten B-Atome ( $\text{Ti}^{3+,4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+,3+}$ ) liegen auf diesen Spiegelebenen. Die Zusammensetzung eines Kristalls vom Magnetoplumbit-Typ kann Abbildung 1h entnommen werden. Die B-Atome in den Bereichen zwischen den Spinell-Einheiten im  $\beta$ -Aluminiumoxid-Typ sind tetraedrisch umgeben, während sie im Magnetoplumbit-Typ Oktaeder und trigonale Bipyramiden besetzen. In beiden Fällen findet man verzwilligte  $\text{AO}_{12}$ -Kubooktaeder. Die Strukturen wurden als Verwachsungen zwischen Mineralien vom Spinell-Typ und Perowskit<sup>[42]</sup> angesehen, was jedoch nicht überzeugt.

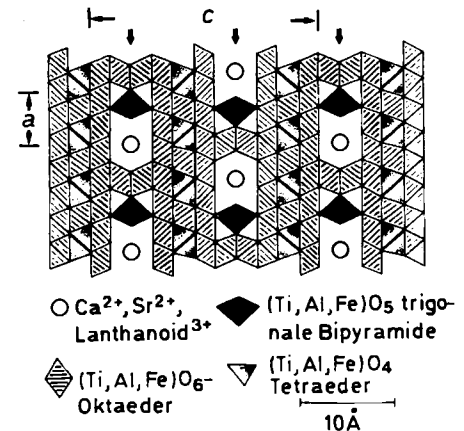


Abb. 11. Anordnung von Polyedern im Magnetoplumbit-Typ; Spiegelebenen sind durch Pfeile angedeutet.

Morgen et al.<sup>[7b]</sup> untersuchten ausführlich eine Phase des Magnetoplumbit-Typs als mögliche Matrix für eine Vielzahl von Radionucliden; fast alle Abfallelemente, außer Actinoiden und möglicherweise Cs, werden aufgenommen. Nur relativ geringe Mengen dieser Phase werden gebildet, weil Aluminium hierfür nur von Hollandit beim Heißpressen abgegeben wird<sup>[33]</sup>. Magnetoplumbit kann ohne Qualitätseinbuße der Keramik durch Ausschluß von Aluminium entfernt werden<sup>[33]</sup>.

Stapelfehler im Magnetoplumbit- und  $\beta$ -Aluminiumoxid-Typ sind bekannt und könnten von Veränderungen in der Breite der Einheiten vom Spinell-Typ<sup>[7]</sup> oder der Einführung von Antiphasengrenzen kommen<sup>[7,43]</sup>. Diese Fehler, die sich durch lokale Schwankung der Abfallkonzentration bilden, sind eher strukturelle Verwachsungen als Defekte.

## 9. Weitere Phasen

Unter den reduzierenden Bedingungen der Herstellung werden einige Abfallbestandteile wie Tc, Ru, Rh, Pd, Cd, Fe, Ni, Mo und Ti (zum Teil) zum Metall reduziert. Dosch et al.<sup>[11]</sup> meinten, drei intermetallische Verbindungen durch ihre Versuche nachgewiesen zu haben – eine kubisch-innenzentrierte Mo-reiche Phase ( $\geq 80\%$  Mo),  $\text{Mo}_4\text{Ru}_3$  und  $\text{Pd}_4\text{Te}$ . Die Legierungen haben jedoch eine große Phasenbreite, und es ist unwahrscheinlich, daß die Strukturen so einfach sind wie die Formeln vermuten lassen.

In einer so komplizierten Keramik wie Synroc mit maximaler Abfallkonzentration besteht die Möglichkeit zur Bildung kleiner Anteile weiterer Phasen. Es ist vielleicht er-

staunlich, daß diese Phasen selten beobachtet werden und wahrscheinlich weniger als zwei Gew.-% ausmachen; die am häufigsten beobachtete zusätzliche Phase ist ein Ca-Fe-Titanat, dessen Beugungsdiagramme mit denen von  $\text{CaTi}_2\text{O}_4$  übereinstimmen. Das einzige Element, dessen kristallographische Lage noch nicht bestimmt werden konnte, ist die Prozeßverunreinigung Phosphor. Unabhängige Versuche<sup>[44]</sup> haben gezeigt, daß  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  neben anderen Synroc-Mineralien beständig ist. In unseren Arbeiten wurde es jedoch nicht gefunden.

## 10. Abschließende Bemerkungen

Die sorgfältige Charakterisierung von Synroc durch Transmissionselektronenmikroskopie hat gezeigt, daß die Aufnahme radioaktiven Abfalls nicht nur eine Frage des Einbaus von Radionucliden in geeignete kristallographische Lagen ist. Wir haben deutlich gemacht, daß der Einbau größerer Mengen an Abfall sehr oft von struktureller Modifizierung begleitet wird.

Die Oxide vom Fluorit-Typ weisen die größte strukturelle Vielfalt auf, die durch Veränderung der Schichtenstapelung erzeugt werden kann. Bei niedrigen Abfallkonzentrationen (<10 Gew.-%) herrscht Zirkonolit vor, jedoch selbst dann kann der Abfall nicht vollständig in der „idealen“ Struktur aufgenommen werden.

Manche Elemente, in erster Linie die Lanthanoiden und Actinoiden, verändern ihre kristallographische Umgebung dadurch, daß sie Verzwillingung der Zirkonolit-Kristalle verursachen. Die Zwillingsgrenzen sind nicht so sehr als Kristalldefekte, sondern vielmehr als dünne Schichten der eng verwandten Zirkelit-Struktur aufzufassen. Zirkelit wird durch hohe Actinoiden-Konzentration stabilisiert. Wenn der Abfall reich an Lanthanoiden ist oder die Abfallkonzentration 20 Gew.-% erreicht, sind Phasen vom Pyrrhotit-Typ und Zirkonolit nebeneinander beständig. Bei noch höheren Abfallkonzentrationen (40 Gew.-%) wird Polymignyt die vorherrschende Phase – Zirkonolit wird selten beobachtet. Der (nicht zum Metall reduzierte) radioaktive Abfall mit Ausnahme von Rb, Cs, Sr und P kann in Fluorit-Phasen eingebaut werden.  $\text{Sr}^{2+}$  wird durch Perowskit und dessen Modifikationen immobilisiert, während Verbindungen vom Hollandit-Typ und geringe Mengen nicht vollständig identifizierter Varianten, die mit diesen verwachsen sind,  $\text{Cs}^+$  und  $\text{Rb}^+$  einbauen; in beiden Fällen bewirkt eine höhere Radionuclidkonzentration eine Kationenordnung über weite Bereiche. Die Legierungsstrukturen wurden wenig untersucht; sie dürften relativ komplex sein.

Unser Dank gilt zunächst dem Australian Institute of Nuclear Science and Engineering für ein Postdoc-Stipendium und Forschungsmittel (T. J. W.). Außerdem wurde diese Arbeit vom National Energy Development and Demonstration Programme des Commonwealth Department of National Development and Energy unterstützt. Die Proben wurden von Dr. S. Kesson (Australian National University) sowie K. D. Reeve, E. J. Ramm, D. M. Levins und J. L. Wodfrey (Australian Atomic Energy Commission) hergestellt. Dr. D. J. H. Cockayne stellte freundlicherweise die Einrichtungen der elektronenmikroskopischen Abteilung der Universität Sydney zur Verfügung. Für aufschlußreiche, kritische Durch-

sicht des Manuskriptes danken wir Dr. S. Kesson, D. H. Rossell, Dr. R. St. C. Smart und Dr. S. Myhra.

Eingegangen am 27. Juli 1984 [A 532]

Übersetzt von Dipl.-Phys. Kremmler und M. Sci. Köhler, Hannover

- [1] L. P. Hatch, *Am. Sci.* 41 (1953) 410.
- [2] C. D. Hollister, D. R. Anderson, G. R. Heath, *Science* 213 (1981) 1321.
- [3] N. Jacquet-Francillon, F. Pacaud, P. Queille in *Materials Research Society Symposia Proceedings: Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 5, Plenum Press, New York 1982, S. 249.
- [4] J. M. Rustin, R. O. Lokken, R. P. May, J. W. Wald in *Materials Research Society Symposia Proceedings: Proceedings of the Symposium on High Temperature Material Chemistry*, Electrochemical Society, New York 1982, S. 133.
- [5] G. J. McCarthy, W. B. White, R. Boy, B. E. Sheetz, S. Komareni, D. K. Smith, D. M. Roy, *Nature* 273 (1978) 216.
- [6] V. M. Oversby, A. E. Ringwood, *Radioact. Waste Manage.* 1 (1981) 289.
- [7] a) J. B. Metson, G. M. Bancroft, S. M. Kanetkar, H. W. Nesbitt, W. S. Fyfe in *Materials Research Society Symposia Proceedings: Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 5, Plenum Press, New York 1982, S. 329; b) P. E. D. Morgan, D. R. Clarke, C. M. Jantzen, A. B. Harker, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 249; c) A. E. Ringwood, V. M. Oversby, S. E. Kesson, W. Sinclair, N. Ware, W. O. Hibberson, A. Major, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 2 (1981) 287.
- [8] Es gibt mehrere Synroc-Zusammensetzungen [7c, 10]. Wir erhielten unsere Ergebnisse aus Versuchen an den Varianten Synroc B, C, E, F und H; sie sind gleichermaßen für alle Zusammensetzungen anwendbar.
- [9] A. E. Ringwood, A. Major, E. J. Ramm, J. Padgett, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 4 (1983) 135.
- [10] S. E. Kesson, A. E. Ringwood in *Materials Research Society Symposia Proceedings: Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Vol. 6, Plenum Press, New York 1984, S. 507.
- [11] R. G. Dosch, T. J. Headley, C. J. Northrup, P. F. Hlava, Sandia Report SAND 82-2980 (1983).
- [12] S. E. Kesson, W. J. Sinclair, A. E. Ringwood, *Nucl. Chem. Waste Manage.* 4 (1983) 259.
- [13] J. C. Barry, J. L. Hutchison, R. L. Segall, *J. Mater. Sci.* 18 (1983) 1421.
- [14] O. Muller, R. Roy: *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York 1974, S. 108.
- [15] R. G. W. Wyckoff: *Crystal Structures*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1965, S. 239.
- [16] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr.* B 25 (1969) 925.
- [17] Yu. A. Pyatenko, Z. V. Pudovkina, *Kristallografiya* 9 (1964) 96.
- [18] H. J. Rossell, *Nature* 283 (1980) 282.
- [19] T. J. White, R. L. Segall, J. L. Hutchison, J. C. Barry, *Proc. R. Soc. London A* 392 (1984) 343.
- [20] H. D. Megaw: *Crystal Structures: A Working Approach*, Saunders, London 1973, S. 41.
- [21] T. J. White, *Am. Mineral.* 69 (1984) 1156.
- [22] F. Mazzi, R. Munno, *Am. Mineral.* 68 (1983) 262.
- [23] B. G. Hyde, S. Andersson, M. Baker, C. M. Plug, M. O'Keeffe, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1979) 273.
- [24] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Sabba Rao, *Prog. Solid State Chem.* 15 (1983) 55.
- [25] H. L. Bowman, *Mineral. Mag.* 15 (1908) 156.
- [26] H. F. Kay, P. C. Bailey, *Acta Crystallogr.* 10 (1957) 219.
- [27] O. Muller, R. Roy: *The Major Ternary Structural Families*, Springer, New York 1974, S. 361.
- [28] T. J. White, R. L. Segall, J. L. Hutchison, J. C. Barry, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [29] M. Nanot, F. Queyroux, J.-C. Gilles, R. Portier, *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 74.
- [30] L. Vergard, *Philos. Mag.* 32 (1916) 65.
- [31] L. A. Bursill, B. G. Hyde, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 430.
- [32] A. Bystrom, A. M. Bystrom, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 146.
- [33] S. E. Kesson, *Radioact. Waste Manage. Nucl. Fuel Cycle* 4 (1983) 53.
- [34] W. Sinclair, G. M. McLaughlin, A. E. Ringwood, *Acta Crystallogr.* B 36 (1980) 2913.
- [35] A. Pring, D. J. Smith, D. A. Jefferson, *J. Solid State Chem.* 46 (1983) 373.
- [36] S. E. Kesson, T. J. White, unveröffentlicht.
- [37] J. Schmachtel, H. Müller-Buschbaum, *Z. Naturforsch.* B 35 (1980) 332.
- [38] P. R. Buseck, *Am. Sci.* 71 (1983) 175.
- [39] G. D. Fallon, B. M. Gatehouse, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 59.
- [40] L. A. Bursill, J. Kwiatkowska, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 45.
- [41] J. M. P. J. Versteegen, A. L. N. Stevels, *J. Lumin.* 9 (1974) 406.
- [42] P. E. D. Morgan, E. H. Cirlin, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) C 114.
- [43] W. Igi, S. Takekawa, Y. Bando, S. Kimura, *J. Solid State Chem.* 47 (1983) 34.
- [44] S. E. Kesson, A. E. Ringwood, International Report, Research School of Earth Sciences, Australian National University.