

**KfK 4643
März 1990**

Realbau von Hollandit, Zirkonolith und Alumosilikaten aus SYNROC A

**V. Maier
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung**

Kernforschungszentrum Karlsruhe



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik
Projekt Wiederaufarbeitung und Abfallbehandlung

KfK 4643
PWA 56/89

**Realbau von Hollandit, Zirkonolith
und Alumosilikaten aus SYNROC A**

Veronika Maier

Diplomarbeit
Technische Hochschule Darmstadt
D 17, 1984

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript vervielfältigt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Realbau von Hollandit, Zirkonolith und Alumosilikaten aus SYNROC A

Mit dem Akronym SYNROC B ("Synthetic Rock") wird ein keramisches Material zur Fixierung hochradioaktiver Abfälle bezeichnet. In dieser Verwehrform sollen die Radionuklide in die Kristallgitter der SYNROC-Phasen Hollandit ($\text{Ba}_x\text{Al}_{2-x}\text{Ti}_{8-2x}\text{O}_{16}$), Zirkonolith ($\text{CaZr}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_7$), und Perowskit (CaTiO_3) eingebaut werden. Diese Titanat-Keramik wird durch Heißpressen hergestellt. Dagegen kann ein SYNROC A durch Zugabe von SiO_2 unter Senkung des Schmelzpunkts erschmolzen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Proben von SYNROC A mit Hilfe von Lichtmikroskopie, Raster-(REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht, um das Gefüge und den Realbau der vorliegenden Phasen zu bestimmen. Eine der Proben enthielt 15 Gew.% simulierten Abfall.

Die beobachteten Hauptphasen sind Zirkonolith, Hollandit, (Hexa)celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) und Kaliophililit (KAlSiO_4).

Die Struktur von **Zirkonolith** wird durch Gruppe - Untergruppe - Beziehungen als Überstruktur des Fluorittyps abgeleitet. Stapelfehler und Drillinge, wie sie mit REM beobachtet werden, können auf den Verlust der dreizähligen Achsen der Fluoritstruktur zurückgeführt werden.

Die **Hollandit-Phase** in der abfallbeladenen Probe enthält zusätzlich Fe und Ni. Eine inkommensurable Überstruktur und eine ein- und zweidimensional modulierte Struktur werden mit Hilfe der TEM beobachtet. In der abfallbeladenen Probe liegt $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ hauptsächlich als **Hexacelsian** vor und erscheint als hexagonale Phase mit Antiphasendomänen oder orthorhombisch mit Drillingen. Dagegen ist in der unbeladenen Probe **Celsian** die einzige $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Phase.

KAlSiO_4 wird körnig als orthorhombischer **Kaliophililit** oder in der unbeladenen Probe auch als schlecht kristallisierte Zwickelfüllung mit vierfacher Überstruktur des hexagonalen **Kalsilits** gefunden. In der beladenen Probe wird als Zwickelfüllung eine teils glasige, teils polykristalline Phase beobachtet.

Die untersuchten SYNROC-Proben sind für die Verwahrung von radioaktivem Abfall noch nicht optimal. Die Nachteile liegen in der hohen Porosität, wodurch die innere Oberfläche vergrößert wird, und beim hohen, thermodynamisch instabilen Glasanteil, in dem sich Hauptelemente des Abfalls (Mo und SE) angereichert haben.

The real structure of hollandite, zirconolite, and aluminosilicates in SYNROC A.

SYNROC B ("SYNTHETIC ROCK") was proposed as a ceramic material to immobilize high-level nuclear waste. In this waste form the fission products should enter into the lattice of the phases hollandite ($\text{Ba}_x\text{Al}_2\text{Ti}_{8-2x}\text{O}_{16}$), zirconolite ($\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$), and perovskite (CaTiO_3) and form individual solid solutions. This titanate ceramic is produced by hot-pressing. In contrast, SYNROC A can be prepared by melting, when SiO_2 is added which lowers the melting point.

In this study two samples of SYNROC A, one of them containing 15 wt.% of simulated waste, were investigated by light microscopy, scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy to characterize their texture and the real structure of the phases present.

The main phases observed are zirconolite, hollandite ($(\text{K}_2, \text{Ba})_x\text{Al}_2\text{Ti}_{8-2x}\text{O}_{16}$), (hexa)celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), and kaliophilite (KAlSiO_4). The structure of zirconolite is explained by group-subgroup relations as a superstructure of the fluorite type. Stacking faults and threefold twins as observed by TEM are interpreted by the loss of the threefold axis of the fluorite structure.

The hollandite phase in the waste loaded sample additionally contains Fe and Ni. An incommensurate superstructure and a one and two dimensionally modulated structure are observed by TEM.

Hexacelsian, the main $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -phase of the waste containing sample, appears as hexagonal and orthorhombic modification showing antiphase boundaries and threefold twins, respectively.

Celsian is the only $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -phase in the sample without waste. KAlSiO_4 is found orthorhombic as kaliophilite grains or with a fourfold superstructure of hexagonal kalsilite as poorly crystallized intergranular phase in the sample without waste.

In the sample with a waste loading a larger amount of glassy or polycrystalline phases is observed between the grains.

This SYNROC is not yet optimized for the incorporation of nuclear waste. Main problems arise from pores which increase the internal surface and the large amount of a thermodynamically unstable glass phase containing main elements (Mo and REE) out of the waste.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

1. Einleitung - Problemstellung	1
2. Endlagerung von hochradioaktiven Abfällen	2
3. SYNROC	4
4. Untersuchungsmethoden	7
4.1 Röntgenographie.....	7
4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	8
4.2.1 Feinbereichsbeugung (SAD).....	8
4.2.2 Hellfeldabbildung (HF).....	10
4.2.3 Dunkelfeldabbildung (DF).....	11
4.2.4 Netzebenenabbildung (LI).....	11
4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) mit energiedispersiver Analyse (EDA).....	12
4.3.1 Entstehung des Materialkontrasts	12
4.3.2 Die energiedispersive Analyse (EDA).....	13
4.3.3 Die Kathodolumineszenz (CL).....	15
5. Baufehler und ihre Unterscheidung im TEM	16
5.1 Zwillinge.....	16
5.2 Stapelfehler.....	18
5.3 Ordnungs - Unordnungsübergänge.....	18
5.3.1 Positionsunordnung.....	18
5.3.2 Verdrehungsunordnung	19
5.3.3 Verteilungsunordnung	20
5.4 Gruppentheoretische Beziehungen.....	20
6. Das untersuchte Probenmaterial	22
7. Ergebnisse der Vorunter- suchungen.....	23
7.1 Pulverdiffraktometrie.....	23

7.1.1	Präparation und Aufnahmetechnik.....	23
7.1.2	Auswertung.....	23
7.2	Polarisationsmikroskopie.....	24
7.3	Rasterelektronenmikroskopie und energie-dispersive Analyse.....	28
7.3.1	Präparation.....	28
7.3.2	Unterscheidung der Phasen.....	28
7.3.3	Beobachtungen.....	29
7.3.4	Ergebnisse der semiquantitativen Analyse.....	31
8.	Die einzelnen SYNROC - Phasen.....	35
8.1	Hollandit $(\text{Ba}, \text{K}_2)_x \text{Al}_{2x} \text{Ti}_{8-2x} \text{O}_{16}$	35
8.1.1	Struktur und Kristallchemie.....	35
8.1.2	Modell zur Ordnung der Tunnelkationen.....	37
8.1.3	Strahlenschäden.....	38
8.1.4	Beobachtungen am TEM.....	39
8.1.5	Diskussion.....	43
8.1.6	Schlußfolgerungen.....	45
8.2	Zirkonolith $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$	47
8.2.1	Historischer Überblick.....	47
8.2.2	Struktur.....	48
8.2.3	Geometrische Zusammenhänge.....	52
8.2.4	Beobachtungen am TEM.....	56
8.2.5	Diskussion.....	60
8.2.6	Schlußfolgerungen.....	61
8.3	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Phasen.....	63
8.3.1	Hexacelsian.....	63
8.3.2	Celsian.....	67
8.3.3	Beobachtungen am TEM.....	71
8.3.3.1	Hexacelsian.....	71
8.3.3.2	Celsian.....	75
8.3.4	Diskussion.....	77
8.3.5	Schlußfolgerungen.....	78
8.4	KAlSiO_4 -Phasen.....	79
8.4.1	Kalsilit.....	79
8.4.2	Kaliophililit.....	82
8.4.3	Geometrische Beziehungen.....	83

8.4.4 Beobachtungen am TEM	84
8.4.5 Diskussion.....	86
8.4.6 Schlußfolgerungen.....	87
8.5 Nebengemengteile.....	88
8.5.1 Perowskit CaTiO_3	88
8.5.1.1 Struktur.....	88
8.5.1.2 Beobachtungen und Diskussion.....	89
8.5.2 Baddeleyit $\text{ZrO}_2(\text{III})$	90
8.5.2.1 Struktur und Phasenbeziehungen	90
8.5.2.2 Beobachtungen und Diskussion.....	92
8.5.3 Polykristalline Phasen.....	93
9. Zusammenfassung	95
10. Diskussion.....	98
11. Schlußfolgerungen	100
12. Literaturverzeichnis.....	101
A. Anhang.....	110
A.1 Definition des ARI-Wertes.....	110
A.2 Zusammensetzung des Abfalls in Gew.-%.....	111
A.3 Verbindungen mit Hollanditstruktur.....	112
A.4 Bestimmung der inkommensurablen Überstruktur von Hollandit aus Beugungsbildern.....	114
A.5 Geometrische Beziehungen der KAlSiO_4 -Phasen und des Nephelins.....	118
A.6 Bildnachweis.....	120

1. EINLEITUNG - PROBLEMSTELLUNG

Radionuklide, die bei der Wiederaufarbeitung von Brennelementen aus Kernreaktoren anfallen, müssen im geologischen Endlager über einen Zeitraum von 10^5 bis 10^6 Jahren am Eintritt in die Biosphäre gehindert werden. Dazu ist es erforderlich, diese hochradioaktiven Abfälle in einer Form zu verfestigen, die eine besonders gute mechanische und thermische Stabilität und Auslaugbeständigkeit besitzt.

Eine Möglichkeit, die anfallenden Radionuklide zu fixieren, macht uns die Natur vor: Es gibt natürliche Minerale, die eben diese Radionuklide als feste Lösung in ihr Kristallgitter einbauen können.

Ausgehend von derartigen Kristallstrukturen entwickelten Ringwood und Mitarbeiter (1978, 1979, 1981) ein Konzept, die Radionuklide als Mischkristalle in künstlichen Gesteinen - kurz SYNROC - zu binden.

Um das Langzeitverhalten der SYNROC-Phasen unter dem Einfluß der Transmutation und dem Angriff wässriger Lösungen im Endlager beurteilen zu können, ist eine umfangreiche Kenntnis des Realbaus unbedingt notwendig.

Dazu möchte die vorliegende Arbeit ihren Beitrag leisten.

2. ENDLAGERUNG VON HOCHRADIOAKTIVEN ABFÄLLEN

Wie Abb. 2.1 zeigt, fällt die Radiotoxizität der Spaltprodukte und Actiniden des Wiederaufarbeitungsabfalls insbesondere im Bereich größerer Zerfallszeiten stärker ab als die Toxizitäten in unaufgearbeiteten Brennelementen. Deshalb soll im Endlager nur Wiederaufarbeitungsabfall deponiert werden. Nach ungefähr 10^3 Jahren entspricht die Radiotoxizität des Wiederaufarbeitungsabfalls noch der Toxizität von Natururan.

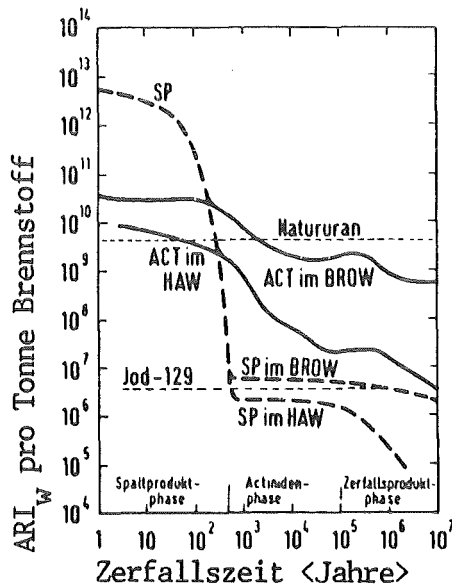


Abb. 2.1

Radiotoxizität von 1t abgebranntem Uranbrennstoff im Vergleich zu 6,7t Natururan

BROW = Brennelemente ohne Wiederaufarbeitung

HAW = Hochradioaktiver Wiederaufarbeitungsabfall von Uranbrennstoff nach 3jähriger Kühlzeit

SP = Spaltprodukte

ACT = Actiniden

(aus Herrmann 1983)

Zur Definition des ARI-Wertes, der ein Maß für die Radiotoxizität darstellt, siehe Anhang A.1.

Die Verfestigung dieser Abfälle erfolgt unter Verwendung von inerten Zuschlagstoffen, die eine Matrix für die Radionuklide bilden (Abb. 2.2).

Diese Matrix wird in mehrere Container verpackt und im geologischen Endlager deponiert (Abb. 2.3).

Damit soll über lange Zeiträume verhindert werden, daß trotz Transmutation, Korrosion, Verwitterung und Metamorphose am Verwahrort die Radionuklide mobilisiert werden und unkontrolliert in die Biosphäre gelangen.

Bei den folgenden Betrachtungen soll eine mögliche Verwahrform, nämlich SYNROC, genauer untersucht werden.

Abb. 2.2

(nach Pentinghaus 1983)

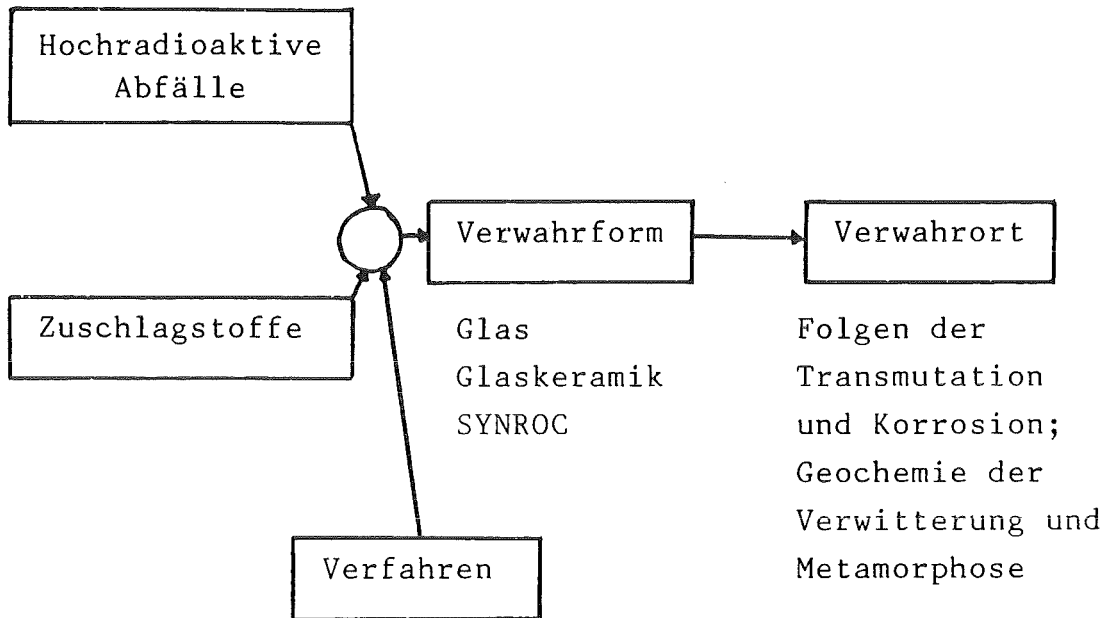
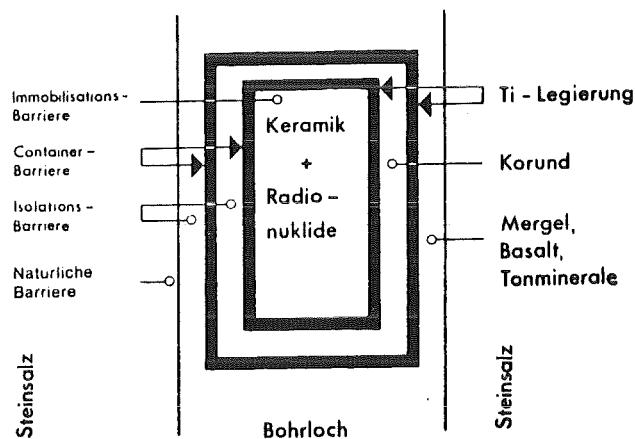


Abb. 2.3 Anordnung technischer Barrieren bei der Endlagerung hochradioaktiver Abfälle in einem Gesteinskörper (aus Herrmann 1983)



3. SYNROC

Eine mögliche Verwehrform für hochradioaktive Abfälle - ein synthetisches Gestein, kurz SYNROC - geht auf Ringwood und Mitarbeiter (1978, 1979, 1981) zurück:

Nach dem Vorbild der Natur suchten sie Minerale, die Radionuklide, die bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennelementen anfallen (siehe dazu Anhang A.2), als feste Lösung in ihr Gitter einbauen können.

Durch die kristallchemische Bindung werden diese Nuklide beim Angriff wässriger Lösungen und beim radioaktiven Zerfall besser fixiert als bei rein physikalischer Bindung in einer Matrix.

Bei den geeigneten Mineralphasen handelt es sich in erster Linie um Titanate. Daher ist auch TiO_2 eine Hauptkomponente sämtlicher SYNROC-Zusammensetzungen.

Tabelle 3.1 zeigt eine Gegenüberstellung zweier typischer SYNROC-Zusammensetzungen.

Tab. 3.1 Zusammensetzung von SYNROC in Gew.-%
(nach Pentinghaus 1981)

OXID	SYNROC A	SYNROC B
TiO_2	33	60,3
ZrO_2	10	10,8
Al_2O_3	16	6,3
CaO	6	16,2
BaO	17	6,4
SiO_2	13	-
K_2O	5	-

Entsprechend der chemischen Ausgangszusammensetzung unterscheiden sich SYNROC A und SYNROC B auch im Phasenbestand:

Während SYNROC B nur aus Titanaten zusammengesetzt ist, enthält SYNROC A zusätzlich auch noch Silikate. Insgesamt konnten folgende Phasen in SYNROC bisher gefunden werden:

Hollandit	$(\text{Ba}, \text{K}_2)_x \text{Al}_{2x} \text{Ti}_{8-2x} \text{O}_{16}$
Zirkonolith	$\text{CaZrTi}_2 \text{O}_7$
Perowskit	CaTiO_3
Titanit	CaTiSiO_5
Celsian	$\text{BaAl}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
Hexacelsian	$\text{BaAl}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$
Leucit	$\text{KAlSi}_2 \text{O}_6$
Kaliophililit	KAlSiO_4

Da nur Titanate in größeren Mengen Radionuklide aus dem Abfall aufnehmen können (Tab. 3.2), stellen die Silikate im SYNROC A auf den ersten Blick nur unnötiges Volumen dar. Das Weglassen von SiO_2 und K_2O hat jedoch zur Folge, daß SYNROC B einen Schmelzpunkt von ungefähr 1600°C besitzt gegenüber einer Schmelztemperatur um 1380°C von SYNROC A.

Tab. 3.2 Verteilung der Kationen aus dem Abfall
(nach Ringwood et al. 1981)

Hollandit	Zirkonolith	Perowskit
Cs^+	U^{4+}	Sr^{2+}
Rb^+	Th^{4+}	Pu^{3+}
K^+	Pu^{4+}	Am^{3+}
Ba^{2+}	Cm^{4+}	Cm^{3+}
Fe^{2+}	Am^{4+}	Np^{3+}
Cr^{3+}	Np^{4+}	SE^{3+}
Ni^{2+}	ACT^{3+}	ACT^{4+}
Mo^{4+}	SE^{3+}	
	Sr^{2+}	

ACT = Actiniden

SE = Seltene Erden

Das führt dazu, daß SYNROC B in der großtechnischen Anwendung durch Heißpressen der Ausgangsstoffe hergestellt werden muß, während SYNROC A bei denselben Temperaturen bereits als Schmelze vorliegt.

Die Vorteile eines durch Schmelzen hergestellten Produkts gegenüber dem heißgepreßten sind jedoch:

- Die bestehenden Ausrüstungen und Technologien aus der Herstellung von Borosilikatgläsern können benutzt werden.
- Es kann eine kontinuierliche Kristallisation angewandt werden.
- Das Gefüge des SYNROCs kann optimiert werden.
- Die Bildung der festen Lösung kann über die kristallchemische Charakterisierung der gebildeten Phasen kontrolliert werden.

(Pentinghaus 1981)

Um eine gute mechanische und thermische Stabilität zu erreichen, sollen die Korngrößen unter 50µm liegen. Durch rasches Abkühlen ist dies erreichbar, aber es erschwert die Untersuchung des Phasenbestands. Um auch diese kleineren Körner untersuchen zu können, bedient man sich der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

4. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

4.1 RÖNTGENOGRAPHIE

Zur raschen Ermittlung des gesamten Phasenbestands einer zu untersuchenden Probe eignet sich besonders gut die Pulverdiffraktometrie.

Ausgehend von der Bragg'schen Gleichung

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

wird die Intensität der gestreuten Röntgenstrahlen in Abhängigkeit vom Winkel 2θ gemessen und aufgezeichnet. Über die Bragg'sche Gleichung kann jedem Winkel ein d-Wert zugeordnet werden. Durch Kombination von d-Wert und Intensität können die Mineralphasen in der ASTM-Kartei aufgesucht werden.

Einzelheiten zu Technik und Theorie der Röntgenographie finden sich in der zahlreichen Literatur:

z.B. Krischner (1974), Kleber (1977), Wölfel (1981)

Zur genaueren Untersuchung der Phasen im einzelnen bedient man sich der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).

Die TEM hat insbesondere bei der Untersuchung derart komplexer Gesteine, wie z.B. SYNROC im vorliegenden Fall, einige Vorteile gegenüber der Röntgenographie:

- Es können kleine Kristalle untersucht werden.
- Sie können im Orientierungszusammenhang betrachtet werden.
- Es genügen kurze Belichtungszeiten.
- Der Kristall kann direkt abgebildet werden.
- Durch Kombination von Direktabbildung und Beugungsbild können Baufehler (Stapelfehler, Versetzungen, Antiphasendomänen, Zwillinge und Überstrukturen) bestimmt werden.

4.2 TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (TEM)

Die Untersuchungen, denen diese Arbeit zugrunde liegt, erfolgten an drei verschiedenen TEM-Geräten:

Philips EM300, JEOL JEM 100B und JEOL JEM 200CX.

Die Zuordnung der gezeigten TEM-Aufnahmen erfolgt im Anhang A.6.

Zum Aufbau, der Funktionsweise und Theorie eines TEM sei auf die vielfältige Spezialliteratur hingewiesen: Hirsch et al. (1965), Reimer (1967), Heimendahl (1970), Hornbogen (1971), Wenk et al. (1976).

Hier sollen nur die verschiedenen Möglichkeiten der Abbildungstechnik und die daraus ersichtlichen Baufehler kurz erläutert werden.

4.2.1 Feinbereichsbeugung (SAD)

Die Intensität I eines abgebeugten Strahls ist proportional dem Quadrat der Strukturamplitude A .

Diese hängt nach der kinematischen Theorie als Summe über alle Atome m eines Kristalls in Abhängigkeit von den Wellenvektoren \underline{k}_0 des einfallenden und \underline{k} des abgebeugten Strahls noch von der Lage \underline{r}_m der Atome und deren Atomformfaktor f_m ab:

$$A(\underline{k}) = \sum_m f_m e^{2\pi i (\underline{k} - \underline{k}_0) \underline{r}_m}$$

oder bei der Überführung der Summe in ein Integral:

$$A(\underline{k}) = \frac{1}{V_0} \int_{\text{Kristall}} f(\underline{r}) e^{2\pi i (\underline{k} - \underline{k}_0) \underline{r}} dV$$

A wird maximal, d. h. also große Intensität in Richtung von \underline{k} , wenn $(\underline{k} - \underline{k}_0) \underline{r}$ ganzzahlig ist.

Da sich \underline{r} als Vektor des direkten Gitters durch ganzzahlige Linearkombinationen der Basisvektoren der Elementarzelle darstellen läßt, wird das Vektorprodukt $(\underline{k} - \underline{k}_0) \underline{r}$ ganzzahlig, wenn $\underline{k} - \underline{k}_0$ ein Vektor \underline{g} des reziproken Gitters ist.

Die Gleichung

$$\underline{g} = \underline{k} - \underline{k}_0$$

ist nichts anderes als die vektorielle Schreibweise der Bragg'schen Gleichung und läßt sich daher in der Ewald'schen Konstruktion darstellen.

Während bei der Röntgenbeugung nur dann Intensität zu erwarten ist, wenn die Bragg'sche Gleichung genau erfüllt ist, läßt sich mittels der TEM ein ganzer Ausschnitt des reziproken Gitters abbilden. Dafür sind folgende Tatsachen ausschlaggebend:

- In denjenigen Richtungen des reziproken Gitters, die annähernd unendliche Ausdehnung besitzen, erhält man nur genau am Gitterpunkt des reziproken Gitters Intensität. Hat das Gitter jedoch nur eine endliche Dicke t von einigen Elementarzellen, erhält man auch noch in einiger Entfernung vom Gitterpunkt des reziproken Gitters eine registrierbare Intensität.
- Wegen der kleinen Wellenlänge (bei einer Spannung von 100kV ist $\lambda = 0,037 \text{ \AA}$) wird der Radius $r = \frac{1}{\lambda}$ der Ewaldkugel sehr groß und dadurch die Krümmung sehr flach. So kommt es, daß auch noch reziproke Gitterpunkte mit einem Abweichungsvektor \underline{s} von der Ewaldkugel abgebildet werden können (Abb. 4.1).

Die Strukturamplitude in Abhängigkeit von \underline{s} lautet:

$$A(\underline{s}) = f(\theta) \int_K e^{2\pi i(\underline{g} + \underline{s}) \cdot \underline{r}} dV$$

Abgesehen vom Abweichungsvektor \underline{s} , gilt also eine ähnliche Strukturamplitude hier wie bei der Röntgenbeugung, so daß auch die Auslöschungsregeln gelten.

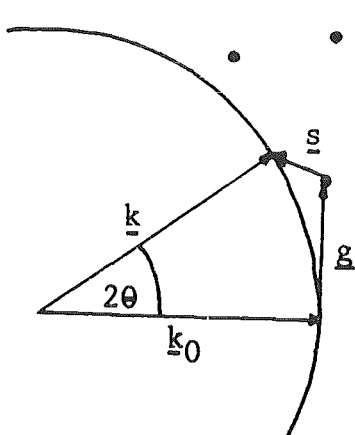


Abb. 4.1
Ewald'sche Konstruktion

(nach Heimendahl 1970)

Sie gelten jedoch streng nur für integrale Auslöschungsregeln, also solche, die die Zentrierung der Elementarzelle betreffen.

Reflexe mit zonalen oder seriellen Auslöschungsgesetzen, die also Gleitspiegelebenen oder Schraubenachsen betreffen, können als "verbotene" Reflexe auftreten.

Durch die hohe Intensität des abgebeugten Strahls kann dieser wie der Primärstrahl nochmals an anderen Netzebenen gebeugt werden und so zu diesen "verbotenen" Reflexen führen. Daher läßt sich die Raumgruppe oft nicht vollständig bestimmen.

Reale Kristalle

In realen Kristallen werden die Atome um einen Verlagerungsvektor \underline{R} des direkten Gitters aus ihren Gitterplätzen \underline{r} verschoben.

Zur Betrachtung der Intensitätsverteilung benötigt man nun das Vektorprodukt ϕ mit:

$$\phi = (\underline{g} + \underline{s}) (\underline{r} + \underline{R}) = \underline{g}\underline{r} + \underline{g}\underline{R} + \underline{s}\underline{r} + \underline{s}\underline{R}$$

Da \underline{s} und \underline{R} im Vergleich zu \underline{g} und \underline{r} sehr klein sind, kann das Produkt $\underline{s}\underline{R}$ vernachlässigt werden.

In der verbleibenden Summe ist nur noch das Produkt $\underline{g}\underline{R}$ von der Gitterstörung abhängig, und die Phasenverschiebung α mit:

$$\alpha = 2\pi \underline{g}\underline{R} \quad (1)$$

ist ausschlaggebend für den Vergleich der Intensitäten des idealen mit denen des realen Kristalls.

4.2.2 Hellfeldabbildung (HF)

Zur Hellfeldabbildung wird der Primärstrahl verwendet. Die übrigen abgebeugten Strahlen werden durch die Objektivaperturblende abgefangen.

Im Hellfeld kann man bereits kristalline und amorphe Proben unterscheiden. Letztere zeigen keine Keilinterferenzen, die beim Kippen von kristallinen Bereichen durch den Kristall wandern.

Über Kontraständerungen können meist Korngrenzen, Einschlüsse und verschieden orientierte Kristalle, insbesondere auch Zwillinge, unterschieden werden.

4.2.3 Dunkelfeldabbildung (DF)

Bei der Dunkelfeldabbildung wird statt des Primärstrahls ein abgelenkter Strahl mit dem reziproken Gittervektor \underline{g} herangezogen.

Mit dieser Methode lassen sich durch gezielte Wahl von \underline{g} Baufehler erkennen.

Existiert für den betreffenden Baufehler ein Verschiebungsvektor \underline{R} , der die durch eine Gitterstörung getrennten, ungestörten Kristallbereiche ineinander überführt, so läßt sich die Phasenverschiebung α nach Gleichung (1) berechnen. Für den Fall, daß α gleich Null wird, erhält man wieder die Strukturamplitude des ungestörten Kristalls; der Baufehler ist im Dunkelfeld nicht sichtbar.

Nach Van der Biest und Thomas (1976) benötigt man zur Bestimmung von \underline{R} drei linear unabhängige Reflexe \underline{g}_i , für die der Baufehler unsichtbar wird.

Aus der Lösung des Gleichungssystems

$$\underline{g}_1 \underline{R} = p$$

$$\underline{g}_2 \underline{R} = q$$

$$\underline{g}_3 \underline{R} = r \quad \text{mit } p, q, r \text{ beliebige ganze Zahlen}$$

erhält man einen Verschiebungsvektor \underline{R} .

Existieren für verschiedene p, q, r mehrere Lösungen, so ist auch deren Linearkombination wieder eine Lösung.

Außerdem ist jeder Gittervektor eine (triviale) Lösung dieses Gleichungssystems.

4.2.4 Netzebenenabbildung (LI)

Netzebenen mit einem Abstand, der über der Auflösungsgrenze des Mikroskops liegt, können nach der Abbé'schen Theorie abgebildet werden, wenn mindestens die erste Ordnung der abgelenkten Strahlen noch durch die Aperturblende geht. Hierbei gibt es, je nach Wahl der abbildenden Beugungspunkte, die Möglichkeit der Hellfeld- und der Dunkelfeldnetzebenenabbildung.

4.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM) MIT ENERGIEDISPERSIVER ANALYSE (EDA)

Die Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop SEM505 der Firma Philips mit einer Zusatzausrüstung für die energiedispersive Analyse der Firma EDAX ausgeführt.

Zum Aufbau und der Funktionsweise eines REM sei auf die vielfältige Literatur hingewiesen: Wenk et al. (1976), Reimer und Pfefferkorn (1977) u.a.m.

Während das REM meist wegen seiner großen Tiefenschärfe bei hohen Vergrößerungen verwendet wird, soll es hier in Verbindung mit der EDA bei der Phasenidentifizierung helfen. Um einen guten Materialkontrast zu erreichen, müssen Topographieunterschiede vermieden werden. Dazu werden die Schlifflinien poliert und zur Vermeidung von elektrischen Aufladungen mit Kohlenstoff bedampft.

4.3.1 Entstehung des Materialkontrasts

Trifft ein Primärelektron (PE) auf die Probenoberfläche, kann es elastisch oder inelastisch gestreut werden. Durch inelastische Streuung in einer Oberflächenschicht der Dicke t zwischen 10\AA und 100\AA entstehen niederenergetische Sekundärelektronen (SE) (Abb. 4.2). Rückgestreute Elektronen (RE oder BS für "back scattered") entstehen durch elastische Streuung der PE an den Atomkernen innerhalb einer Austrittstiefe T . Ein Teil dieser RE erzeugt an der Probenoberfläche zusätzliche SE. Dadurch, daß die RE die Oberfläche schräg durchqueren und wegen ihrer verringerten Energie eine größere Ionisierungswahrscheinlichkeit mitbringen, erzeugen sie mehr SE als die PE. Das Verhältnis β mit

$$\beta = \frac{\delta_{RE}}{\delta_{PE}} \quad (2)$$

wobei δ jeweils die Ausbeute an SE bedeutet, ist so

deutlich größer als 1.

Die gesamte Ausbeute an SE setzt sich somit aus der Summe von δ_{PE} und der mit der RE-Ausbeute η multiplizierten Ausbeute δ_{RE} der durch RE erzeugten SE zusammen:

$$\delta_{\text{gesamt}} = \delta_{PE} + \eta \delta_{RE}$$

Während die Bildung der SE mit steigender Beschleunigungsspannung E_0 und kleinerem Winkel α zur Oberflächennormalen abnimmt, ist sie weitgehend unabhängig von der Ordnungszahl Z des untersuchten Materials. Dagegen hängt die RE-Ausbeute η von α und Z ab (Abb. 4.3); von E_0 ist sie weitgehend unabhängig.

Zur Abbildung des Materialkontrasts eignen sich daher RE besser als SE, deren Ausbeute nur indirekt über die Gleichung (2) von der Ordnungszahl Z beeinflusst wird. Allerdings ist das SE-Signal durch die Überlagerung von Informationen aus geringeren Tiefenbereichen weniger verrauscht als das RE-Bild, das nur durch Elektronen aus größeren Tiefen gebildet wird.

Zusätzliche Hilfen bei der Materialunterscheidung sind deshalb notwendig und in der Kathodolumineszenz und der energiedispersiven Analyse auch gefunden.

4.3.2 Die energiedispersive Analyse (EDA)

Beim Auftreffen von Elektronen auf das Probenmaterial entstehen auch Röntgenstrahlen.

Das Bremsspektrum wird durch das Abbremsen der auf die Probe auftreffenden Elektronen erzeugt. Eine Geschwindigkeitsänderung der Elektronen hat die Emission elektromagnetischer Strahlung zur Folge.

Dem als Untergrund registrierten Bremsspektrum überlagert sich das charakteristische Linienspektrum.

Dazu muß durch ein auftreffendes Elektron mit einer Energie größer als die Ionisierungsenergie des betreffenden Atoms ein Elektron aus einer tieferen Schale (K, L oder M) herausgeschlagen werden. Dieses nun fehlende Elektron wird unter Abgabe von Energie in Form von Röntgenstrahlung charakteristischer Frequenz ν wieder aufgefüllt.

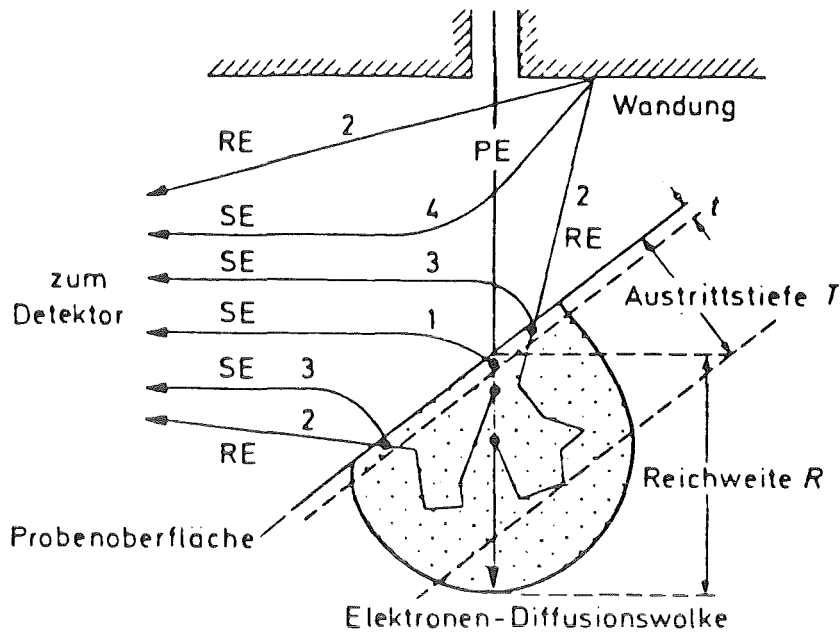


Abb. 4.2 Einteilung der rückgestreuten (RE) und Sekundärelektronen (SE) in 4 Gruppen (PE=Primärelektronen)

- 1: von den PE ausgelöste SE aus einer Tiefe t von $10-100\text{\AA}$
- 2: aus größerer Tiefe $T = 0,1-1\mu\text{m}$ austretende RE, einschließlich der an der Probenkammer doppelt gestreuten
- 3: durch RE in einer Schicht der Tiefe t ausgelöste SE
- 4: an der Probenkammerwand ausgelöste SE

(aus Reimer und Pfefferkorn 1970)

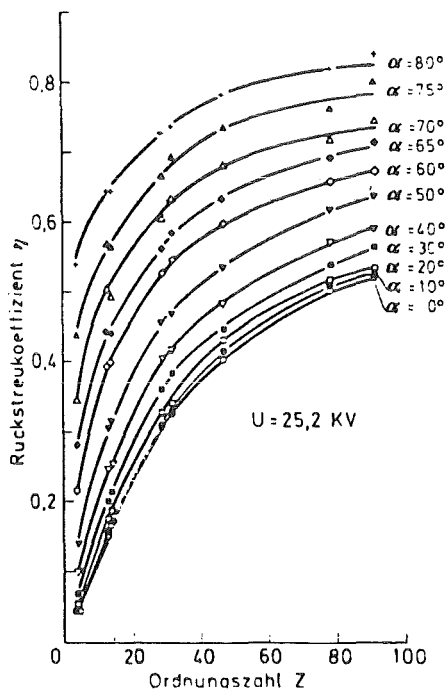


Abb. 4.3 Rückstreuungskoeffizient η von kompaktem Material als Funktion der Ordnungszahl Z bei verschiedenen Einfallswinkeln α ($\alpha = 0^\circ$: Senkrechteinfall)

(aus Reimer und Pfefferkorn 1970)

Es gilt das Moseley'sche Gesetz:

$$\nu = R (Z-A)^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

R Rydbergkonstante $3,28981 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$

Z Ordnungszahl

A Abschirmkonstante $A = 1$ für K-Linien

$A = 7,4$ für L-Linien

m Quantenzahl nach dem Sprung

n Quantenzahl vor dem Sprung

ν Frequenz der emittierten Strahlung

Mit einem Li-gedrifteten Siliziumdetektor können die Röntgenquanten registriert werden.

Die auftreffenden Röntgenquanten werden nach ihrer Energie in einen Vielkanalanalysator eingezählt, und das Spektrum kann über einen Bildschirm sofort mitverfolgt werden.

Eine semiquantitative, rechnerische Auswertung erfolgt mittels eines ZAF-Korrekturprogramms, das die Ordnungszahl Z, die Absorption A und die Fluoreszenz F der analysierten Elemente berücksichtigt.

Genauere Werte erhält man jedoch erst, wenn das Spektrum auf der Grundlage von Eichstandards ausgewertet wird.

4.3.3 Die Kathodolumineszenz (CL)

Die Kathodolumineszenz spielt sich im Bereich des sichtbaren Lichts und im angrenzenden UV- und IR-Bereich ab.

Ursache hierfür sind meist sehr komplexe, vom untersuchten Material abhängende Vorgänge.

Ein möglicher Vorgang besteht darin, daß durch das Auftreffen von Elektronen bei Nichtleitern aus deren gefülltem Valenzband Elektronen über die Energieschwelle der "verbotenen Zone" in das Leitungsband angehoben werden.

Diese Elektronen fallen nach kurzer Zeit wieder unter Abgabe von Energie in das Valenzband zurück.

Fremdatome und Gitterfehler können durch Erhöhen des Valenzbandes oder Absenken des Leitungsbandes die Energieschwelle erniedrigen und so die Übergangswahrscheinlichkeit erhöhen.

5. BAUFEHLER UND IHRE UNTERSCHIEDUNG IM TEM

Baufehler lassen sich bei der Untersuchung im TEM aufgrund ihres Verschiebungsvektors \underline{R} einteilen.

Im allgemeinsten Fall variiert \underline{R} ohne Gesetzmäßigkeit mit dem Verlauf des Baufehlers.

5.1 ZWILLINGE

Einen speziellen Fall mit variierendem \underline{R} stellen die Zwillinge dar. Die Kristalle zu beiden Seiten der Verwachsungsebene lassen sich durch ein bestimmtes Zwillingsgesetz ineinander überführen. \underline{R} verändert sich somit gesetzmäßig. Abb. 5.1 zeigt den Fall, daß \underline{R} nicht die Richtung sondern nur die Größe linear ändert.

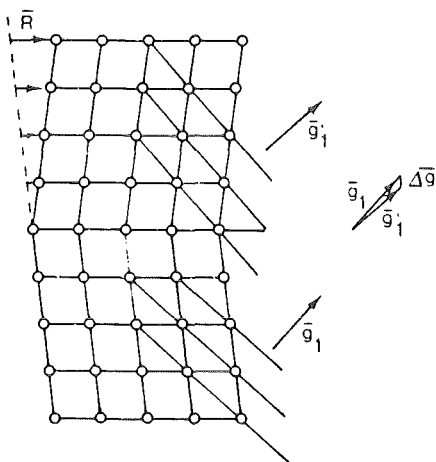


Abb. 5.1

Variierender Verschiebungsvektor \underline{R} bei Zwillingen; $\Delta \underline{g}$ beschreibt die Differenz zwischen den Beugungsvektoren \underline{g}_1 und \underline{g}_1' der beiden Individuen

(aus Amelinckx und Landuyt 1976)

Man unterscheidet Ebenen- und Achsenzwilling.

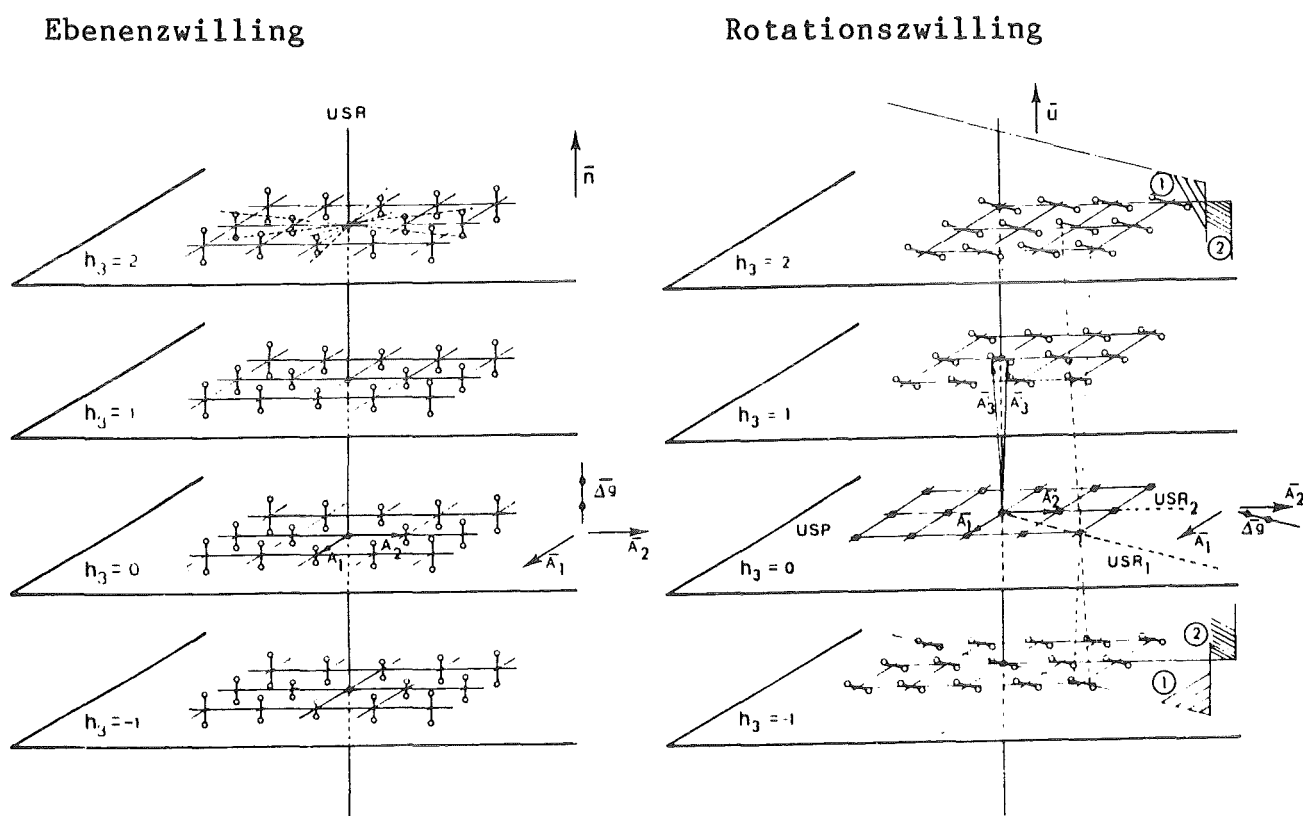
Während Ebenenzwillinge eine gemeinsame Gitterebene besitzen, die gleichzeitig als Spiegelebene die Zwillingeindividen ineinander überführt, besitzen Achsen- oder Rotationszwillinge eine gemeinsame Gitterrichtung, eine n-zählige Achse. Die Verwachsungsebene kann hier entweder senkrecht oder parallel zur Zwillingeachsung liegen.

Jeweils ein Beispiel für das reziproke Gitter eines Ebenen- und eines Rotationszwillinges gibt Abb. 5.2.

Beim Ebenenzwilling existiert eine Reihe mit unaufgespaltenen Reflexen (USR). Der Differenzvektor $\Delta \underline{g}$ liegt parallel dazu und wird mit zunehmendem Abstand von dieser Reihe größer. Das reziproke Gitter des Rotationszwillinges enthält eine

Ebene von unaufgespaltenen Reflexen (USP). Δg liegt hier senkrecht zur Zwillingsachse und nimmt mit dem Abstand von der Ebene der unaufgespaltenen Reflexe zu.

Abb. 5.2 (aus Amelinckx und Landuyt 1976)



Die Bestimmung des Zwillingsgesetzes erfolgt in Beugungsbildern, die eine reziproke Richtung $\underline{g} = hkl$ von unaufgespaltenen Reflexen enthalten.

Ist das Beugungsbild spiegelsymmetrisch zu einer Ebene senkrecht zur Richtung \underline{g} , so handelt es sich um ein Ebenengesetz mit (hkl) als Zwillingssebene.

Die Analyse eines Rotationszwillings gestaltet sich etwas schwieriger. Hier gibt die unaufgespaltene Reflexreihe einen Hinweis auf die Verwachsungsebene. Aus dem Winkel zwischen den abgebildeten Zonen der Zwillingsindividuen läßt sich auf die Zähligkeit der Achse schließen.

Sehr hilfreich bei der Analyse von Zwillingsgesetzen ist die Eintragung der abgebildeten Zonen in die Stereographische Projektion. Die beiden Gitter werden solange

gemeinsam rotiert, bis die Zwillingsachse im Augpunkt aussticht, und so die Zwillinge durch eine Drehung des Wulff'schen Netzes ineinander überführt werden können.

5.2 STAPELFEHLER

Es gibt schließlich auch den Fall, daß zwei ansonsten ungestörte Kristallbereiche nur um einen konstanten Vektor \underline{R} gegeneinander verschoben sind (Abb. 5.3).

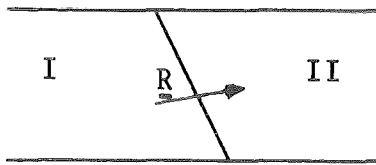


Abb. 5.3

Kristall I ist gegen
Kristall II um den Vektor
 \underline{R} verschoben

Hier kann \underline{R} wie beschrieben aus Dunkelfeldaufnahmen bestimmt werden.

Ist \underline{R} ein Gittervektor des Kristalls, handelt es sich um eine Versetzung, wobei \underline{R} zugleich den Burgersvektor der Versetzung angibt. Gebrochene Werte von Gittervektoren beschreiben Stapelfehler.

5.3 ORDNUNGS - UNORDNUNGSÜBERGÄNGE

Nach Putnis und McConnell (1980) lassen sich viele dieser Baufehler auf Ordnungs-Unordnungsübergänge zurückführen. Sie unterscheiden drei Typen der Unordnung bei hohen Temperaturen:

- Positionsunordnung
- Verdrehungsunordnung
- Verteilungsunordnung

5.3.1 Positionsunordnung

Besonders bei Atomen in großen Gitterlücken besteht die Möglichkeit, daß bei hohen Temperaturen eine Mittelung über die Besetzung der Atomlage erfolgt (Abb. 5.4).

Bei tieferen Temperaturen genügt die Schwingungsenergie nicht mehr, und das Atom nimmt eine genauer festgelegte Position ein. Mit einer Strukturuntersuchung läßt sich jedoch nicht unterscheiden, ob die großen thermischen Faktoren durch große Schwingungen an dieser Stelle oder durch statistisch verteilte Abweichungen von der Position erfolgen, da eine Mittelung über den gesamten Kristall erfolgt.

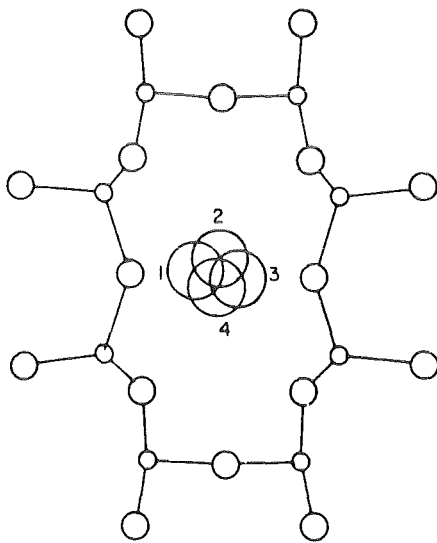


Abb. 5.4
Positionsunordnung eines
Atoms in einer großen
Gitterlücke; vier
verschiedene Positionen
sind angedeutet

(aus Putnis und McConnell
1980)

5.3.2 Verdrehungsunordnung

Durch thermische Oszillation können auch ganze Baugruppen bewegt werden. Während bei höheren Temperaturen noch eine gemittelte Struktur erscheint, genügt bei tieferen Temperaturen die Anregung nicht mehr, das Gitter in beide Richtungen zu verdrehen. Es erfolgt eine Entscheidung für eine Orientierung (Abb. 5.5).

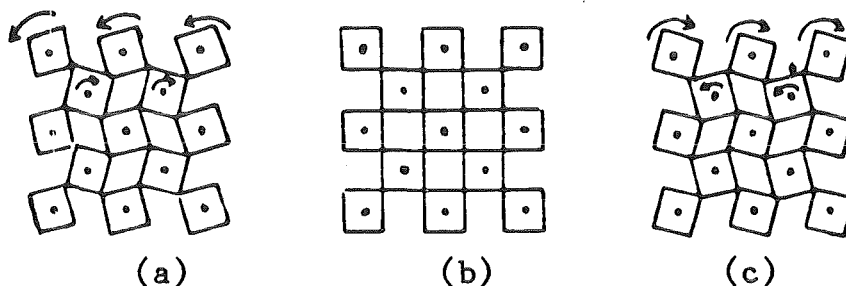


Abb. 5.5 Verdrehungsunordnung; (b) gemittelte Struktur
(a) und (c) zwei Orientierungsvarianten
(aus Putnis und McConnell 1980)

5.3.3 Verteilungsunordnung

Bei diesem Effekt sind bei höheren Temperaturen verschiedene Atomsorten auf gleichwertigen Gitterplätzen statistisch verteilt. Bei der Abkühlung ordnen sich diese Atome auf den Gitterplätzen.

In Abb. 5.6 hat dies die Vergrößerung der Elementarzelle zur Folge; in Abb. 5.7 gehen durch die Ordnung die Spiegelebenen verloren.

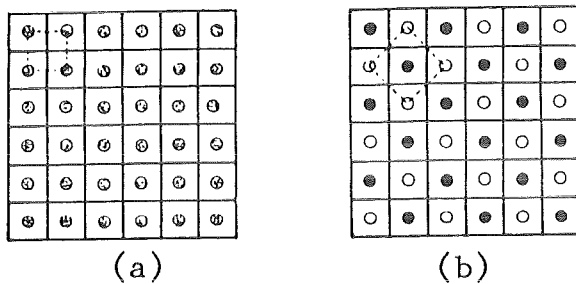


Abb. 5.6
 (a) Verteilungsunordnung
 (b) Bildung einer Überstruktur durch Ordnung der Atomsorten
 (aus Putnis und McConnell 1980)

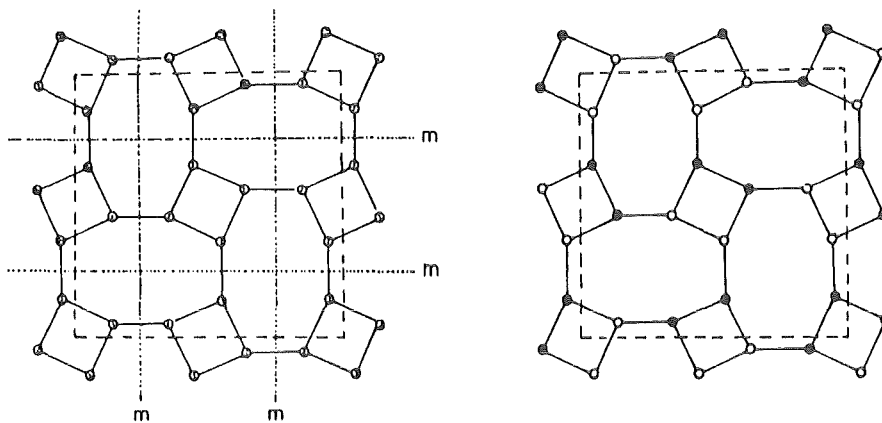


Abb. 5.7 Verteilungsunordnung; die Ordnung führt zu einem Verlust der Symmetrieebenen
 (aus Putnis und McConnell 1980)

5.4 GRUPPENTHEORETISCHE BEZIEHUNGEN

Die Ordnung bei tieferen Temperaturen hat im allgemeinen zur Folge, daß Gittersymmetrie verloren geht. Die Raumgruppe der geordneten Struktur ist gruppentheoretisch betrachtet eine Untergruppe zur Raumgruppe der ungeordneten Struktur. Ein klassengleicher Übergang erzeugt nach Tendeloo und Amelinckx (1974) und Wondratschek und Jeitschko (1976)

Antiphasendomänen (APD), wobei der in der geordneten Struktur hierzu bestimmbare Verschiebungsvektor \underline{R} ein Gittervektor der ungeordneten Struktur ist.

Abb. 5.8 zeigt zwei Modelle für Antiphasendomänen.

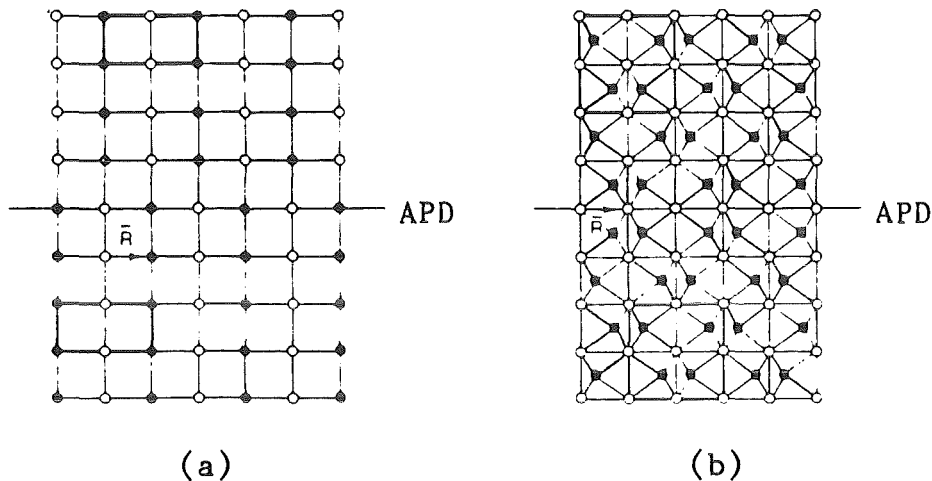


Abb. 5.8 Antiphasendomänen (APD)

(a) APD in einer AB-Verbindung

(b) APD nach einer displaziven Transformation

Der Verschiebungsvektor \underline{R} ist jeweils eingezeichnet

(aus Amelinckx und Landuyt 1976)

Handelt es sich dagegen um einen translationsgleichen Übergang, können dabei Zwillinge entstehen.

Das beim Übergang zur Untergruppe verloren gehende Symmetrieelement kann nun als Symmetrieelement des Zwillingengesetzes auftreten.

6. DAS UNTERSUCHTE PROBENMATERIAL

Das untersuchte Probenmaterial wurde mir in dankenswerter Weise von Herrn Dr. habil. H. Pentinghaus, Kernforschungszentrum Karlsruhe, zur Verfügung gestellt.

Es handelt sich dabei um zwei Proben mit der Grundzusammensetzung von SYNROC A (siehe Tab. 3.1). Diese Zusammensetzung geht bereits auf Ringwood et al. (1978) zurück.

Die erste Probe, im folgenden S17 genannt, enthält zusätzlich zehn Gewichtsprozent simulierten Abfalls. Im Anhang A.2 ist die Zusammensetzung dieses simulierten Abfalls der Zusammensetzung des Wiederaufarbeitungsabfalls gegenübergestellt. Der simulierte Abfall besteht nur aus stabilen Isotopen des Wiederaufarbeitungsabfalls.

Bei der zweiten Probe, SAOW bezeichnet, handelt es sich um eine unbeladene Vergleichsprobe der Grundzusammensetzung.

Die Oxidgemische wurden bei 1380°C in einer inerten Ar/H₂-Atmosphäre geschmolzen und mit einer Tiegelabsenkung von 22mm/h in einem Keramikrohr abgekühlt. (Pentinghaus 1981, 1983)

7. ERGEBNISSE DER VORUNTERSUCHUNGEN

7.1 PULVERDIFFRAKTOMETRIE

Von beiden Proben wurden Pulveraufnahmen gemacht, um den gesamten Phasenbestand zu ermitteln.

7.1.1 Präparation und Aufnahmetechnik

Das Gestein wurde mehlfein zermörsert und die Fraktion kleiner als 63μ auf einen Al-Probenträger präpariert. Es wurde mit Ni-gefilterter $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei einer Spannung von 40kV und einem Röhrenstrom von 20mA gearbeitet, wobei ein Winkelbereich zwischen 10° und 75° mit einer Geschwindigkeit von $1/2^\circ$ $2\theta/\text{min}$ untersucht wurde.

7.1.2 Auswertung

Die Auswertung der Aufnahmen wurde dadurch erschwert, daß für monoklinen Zirkonolith und synthetischen Hollandit in der ASTM-Kartei keine Werte existieren. Ein Pulverdiagramm von Zirkonolith findet man bei Coughanour et al. (1955), während für synthetischen Hollandit näherungsweise die Daten von natürlichem Hollandit genommen werden können.

Die Auswertung lieferte folgenden Phasenbestand der beiden Proben:

S17	SAOW
Hexacelsian	Hollandit
Zirkonolith	Celsian
Hollandit	Zirkonolith
Celsian	Kaliophilit
Kaliophilit	Perowskit
Perowskit	

Die Reihenfolge der Phasen gibt ungefähr deren Häufigkeit an. Eine Bestimmung von Gitterkonstanten ist aus den Pulverdiagrammen nicht möglich, da durch zahlreiche Reflexüberlagerungen nicht genügend Peaks eindeutig einer Phase zuzuordnen sind.

7.2 POLARISATIONSMIKROSKOPIE

Wie schon bei den röntgenographischen Untersuchungen wurde das Erkennen der Phasen unter dem Polarisationsmikroskop dadurch erschwert, daß für Zirkonolith und Hollandit in den gebräuchlichen Tabellenwerken (Tröger 1971) keine Werte angegeben sind.

Erst nach der Bestimmung der Phasen im REM und einem Vergleich der Kornformen und der Gefügeausbildung konnten die einzelnen Phasen auch unter dem Polarisationsmikroskop identifiziert werden.

Die Abbildungen 7.1 bis 7.4 zeigen Dünnschliffbilder der beiden Proben unter ungekreuzten und gekreuzten Nicols.

Besonders in Probe S17 (Abb. 7.1 und 7.2) erkennt man die radialstrahlige Anordnung der einzelnen Körner, ausgehend von einem Kristallisationskeim.

In beiden Proben sind die $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Phasen als große Einsprenglinge zu erkennen. Unter gekreuzten Nicols (Abb. 7.2 und 7.4) zeigen sie das Weiß der I. Ordnung. Eine Unterscheidung von optisch zweiachsigem, monoklinen Celsian von optisch einachsigem, hexagonalen Hexacelsian in Probe S17 ist kaum möglich, da die Körner für ein Achsenbild zu klein sind.

Die Hollandite lassen sich besonders gut in Probe S17 unter nicht gekreuzten Nicols daran erkennen, daß die nadeligen Kristalle, in Abb. 7.1 am rechten Bildrand, einen mehr oder weniger starken Pleochroismus von grün nach gelb zeigen, während sie in Probe SAOW als gerundete dunkelbraune Körner ohne Pleochroismus erscheinen. Unter gekreuzten Nicols haben die Hollandite die blassen Interferenzfarben höherer Ordnungen, was auf eine hohe Doppelbrechung schließen läßt.

Zirkonolith ist in Probe S17 als kleine braune Leisten in der Grundmasse zu erkennen, während er sich in Probe SAOW erst unter gekreuzten Nicols von den Hollanditen durch seine kräftigen Interferenzfarben der II. Ordnung unterscheidet.

Innerhalb der sehr feinkörnigen, jedoch nicht vollkommen isotrop erscheinenden Grundmasse, findet man vereinzelt, durch die sehr geringen, grauen Interferenzfarben ausgezeichnet, auch Körner von Kaliophilit.

In den hier gezeigten Abbildungen kann jedoch kein Kaliophilit gefunden werden.

Der sehr feinkörnig in der Grundmasse verteilte Perowskit läßt sich unter dem Polarisationsmikroskop nicht erkennen.

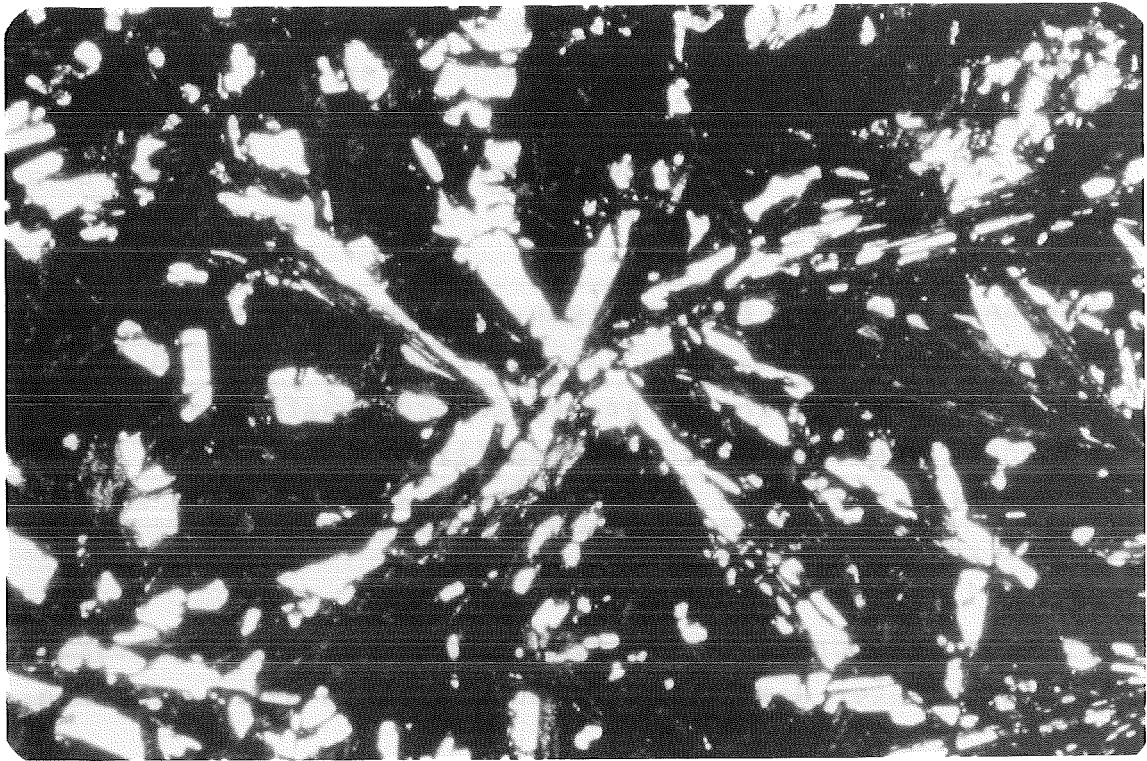


Abb. 7.1 Dünnschliff von S17; Vergrößerung 150x

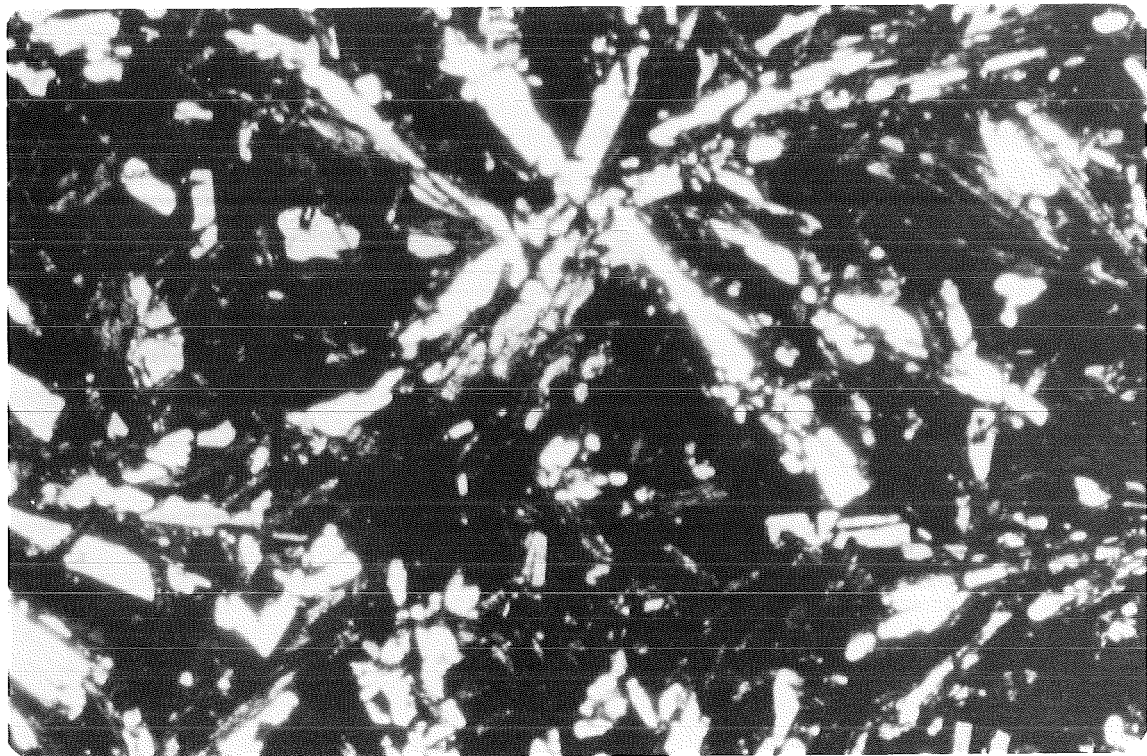


Abb. 7.2 Wie Abb. 7.1; gekreuzte Nicols

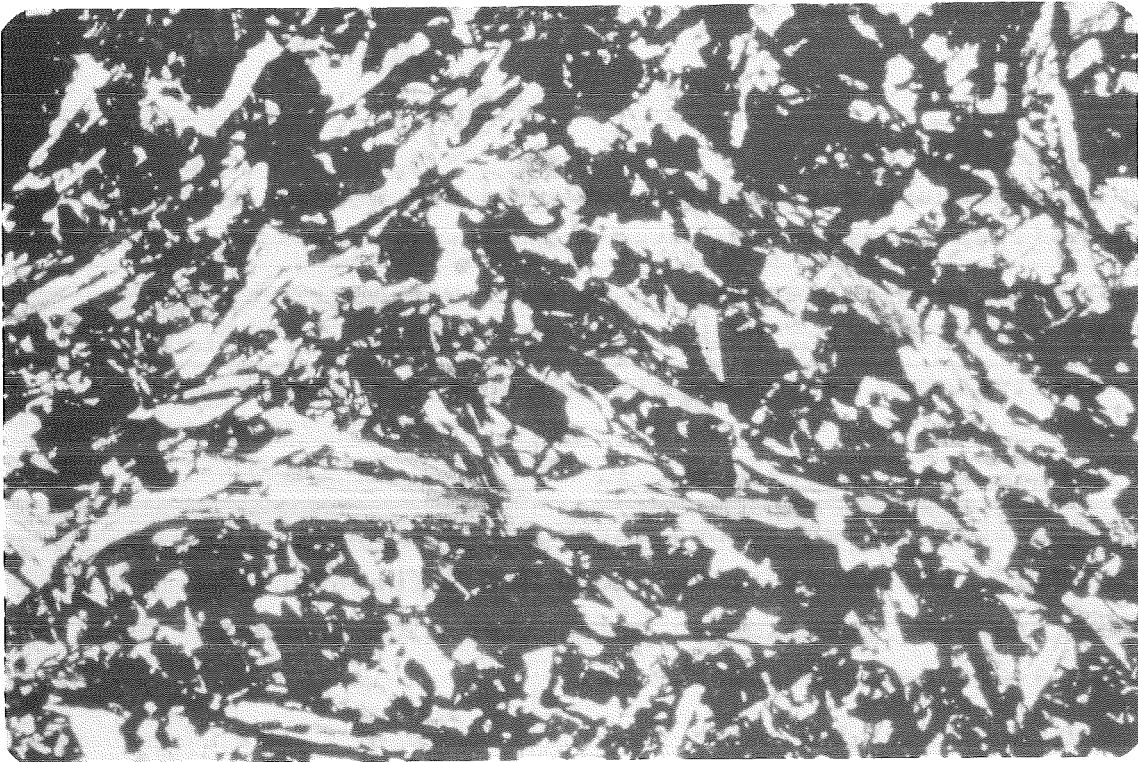


Abb. 7.3 Dünnschliff von SAOW; Vergrößerung 150x

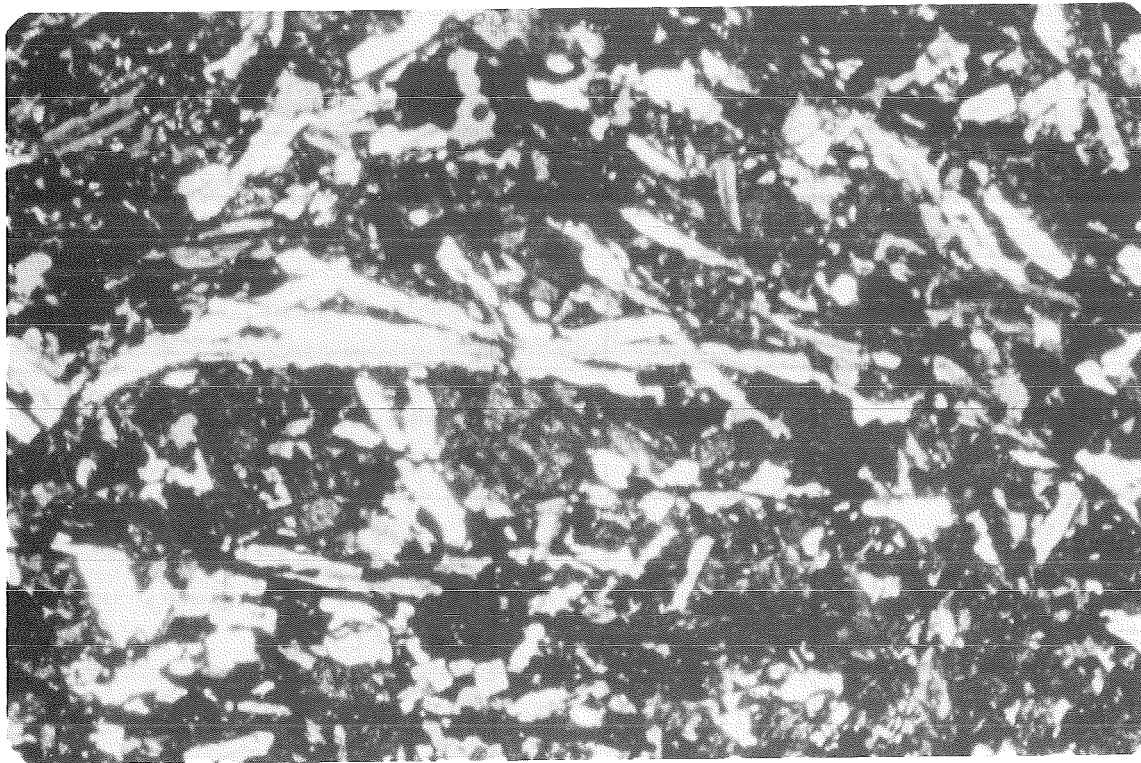


Abb. 7.4 Wie Abb. 7.3; gekreuzte Nicols

7.3 RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE UND ENERGIEDISPERSIVE ANALYSE

7.3.1 Präparation

Zur Untersuchung der SYNROC-Proben im REM wurden polierte Dünnschliffe erstellt, da hier die Kontrasterscheinungen durch Topographieunterschiede so weit wie möglich unterdrückt werden können. Diese Schliffe wurden zur Vermeidung der elektrischen Aufladung mit Kohlenstoff bedampft.

7.3.2 Unterscheidung der Phasen

Die einzelnen Phasen können durch die Kombination von BS/SE-Bild, Lumineszenz, Kornform und Gefügeausbildung erkannt werden. Tabelle 7.5 beinhaltet eine Zusammenstellung der Erkennungsmerkmale:

Tab. 7.5 Die SYNROC-Phasen im REM

PHASE	BS/SE	CL	KORNFORM/GEFÜGE
Hollandit	grau	-	stengelig oder bis zu achteckig in senkrechten Schnitten
Zirkonolith	hellgrau	-	sternförmig angeordnete Leisten
BaAl ₂ Si ₂ O ₈ -Phasen	mittelgrau	+	große Körner
KAlSiO ₄ -Phasen	schwarz	+	große Körner in S17, Zwickelfüllung in SAOW
Perowskit	grau	-	Dendriten in S17, Skelettkristalle in SAOW, umgeben von KAlSiO ₄
Baddeleyit	weiß	-	zwischen Zirkonolithen
Polykristallin	dunkelgrau	-	Zwickelfüllungen in S17

Eine zusätzliche Unterscheidungshilfe bietet die EDA und die Kombination von EDA und REM in Form des "Mappings", das eine Elementverteilung liefert.

7.3.3 Beobachtungen

Hier sollen in erster Linie Bilder gezeigt werden, die in BS aufgenommen wurden, da hierbei die in SE noch erkennbaren Topographieunterschiede, entstanden durch unterschiedliche Schleifhärte der einzelnen Phasen, weiter zugunsten des Materialkontrasts unterdrückt werden können.

Zum Erkennen der Phasen nach Tab. 7.5 wird zusätzlich noch ein CL-Bild benötigt.

Die Abbildungen 7.6 bis 7.9 stammen von Probe S17.

In Abb. 7.6/7.7 erkennt man die lumineszierenden $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Phasen. In den dunkelgrauen Zwickelfüllungen liegen hellere Perowskitdendriten. Am rechten Bildrand sieht man, in Abb. 7.6 ganz schwarz, in Abb. 7.7 lumineszierend, ein großes Korn von Kaliophilit.

Wie auch in Abb. 7.8 blickt man bei den Hollanditen auf einen acht- oder vierseitigen Prismenquerschnitt, was bei der tetragonalen Symmetrie einem Blick auf die (001)-Ebene entsprechen dürfte.

Die hellen Leisten bestehen aus Zirkonolith. In Abb. 7.8 findet man am Zusammenstoßpunkt zweier Zirkonolithkörner Reste von Baddeleyit, der noch heller erscheint als der ihn umgebende Zirkonolith.

Wie in den folgenden TEM-Untersuchungen bestätigt wird, erkennt man in Abb. 7.8 am unteren Bildrand eine Verwachsung von Hexacelsian mit parallel ausgerichteten Lamellen von Zirkonolith.

Die folgenden Abbildungen 7.10 bis 7.14 stammen aus Probe SAOW. Bei den dunklen, lumineszierenden Stellen handelt es sich um KAlSiO_4 -Phasen. Das große Korn in der rechten oberen Ecke von Abb. 7.10 besteht aus Hollandit, der hier entlang der Prismenachse angeschnitten ist. Die Lage von Zirkonolith gibt das Elementverteilungsbild von Zr an (Abb. 7.12), da Zirkonolith die einzige Zr-haltige Phase ist.

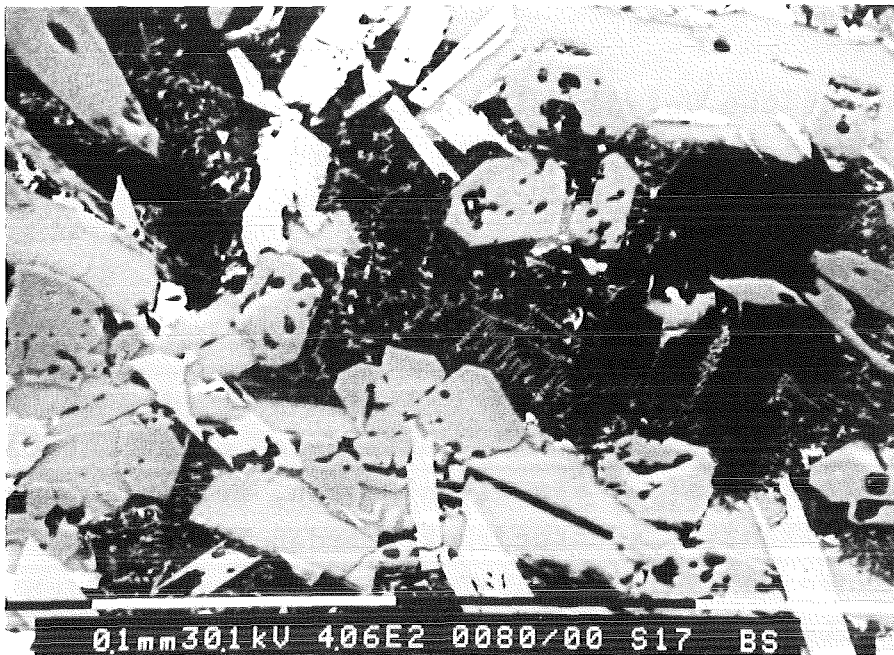


Abb. 7.6 BS-Bild von Probe S17; Hollandit, Zirkonolith, $BaAl_2Si_2O_8$, Kaliophililit, Perowskit und Grundmasse



Abb. 7.7 CL-Bild zu Abb. 7.6

In der linken unteren Ecke der Abb. 7.10 erkennt man ein relativ großes Korn von Perowskit.

Die Abbildungen 7.13 und 7.14 zeigen in etwas stärkerer Vergrößerung, wie die skelettartigen Perowskitkörner von lumineszierendem $KAlSiO_4$ ausgefüllt werden, das wiederum Zwickelfüllung von Hollanditnadeln und Celsiankörnern bildet.

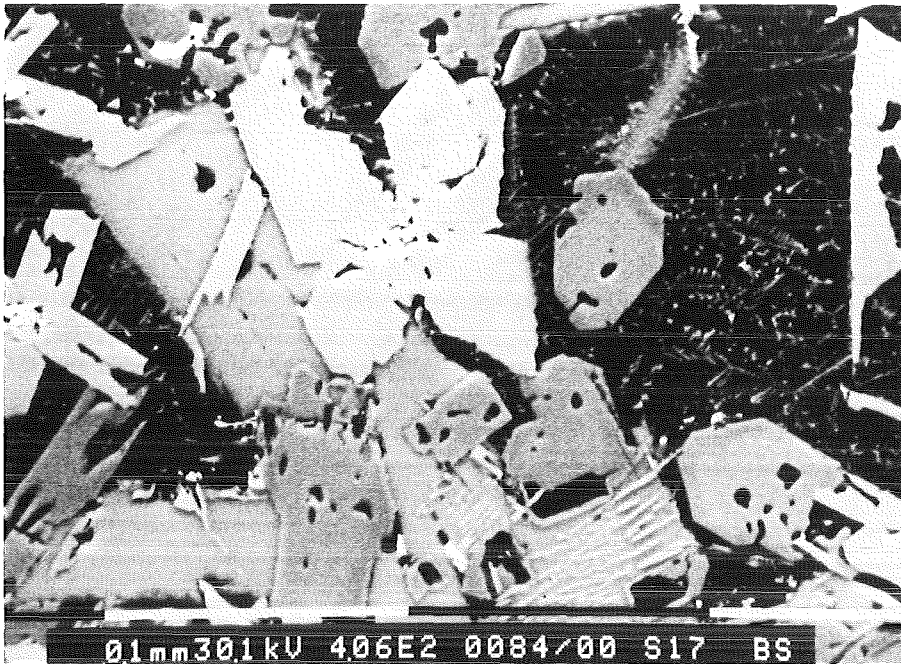


Abb. 7.8 BS-Bild von S17; Zirkonolith mit Baddeleyit,,
Verwachsung von Hexacelsian mit Zirkonolith



Abb. 7.9 CL-Bild zu Abb. 7.8

7.3.4 Ergebnisse der semiquantitativen EDA

Bisher konnten die energiedispersiv registrierten Spektren nur semiquantitativ ausgewertet werden. Hierbei bereitet die Trennung von Ba und Ti wegen der Überlagerung der TiK- und BaL-Linien große Schwierigkeiten. Diese konnten jedoch durch häufiges Kalibrieren einigermaßen beseitigt werden. Als Maß für die Genauigkeit der Auftrennung wurde



Abb. 7.10 BS-Bild von SAOW; Hollandit, Zirkonolith, Perowskit und KAlSiO_4



Abb. 7.11 CL-Bild zu Abb. 7.11

das berechnete Spektrum genommen. War das berechnete auf dem Bildschirm deckungsgleich mit dem gemessenen, konnten die Werte herangezogen werden.

Große Schwierigkeiten bereitete auch die Analyse von Zirkonolith. Je nach Verwendung von ZrK- oder ZrL-Linien, die beide im Spektrum gemessen wurden, ergaben sich um mehrere Prozente abweichende Werte, so daß nur festgestellt

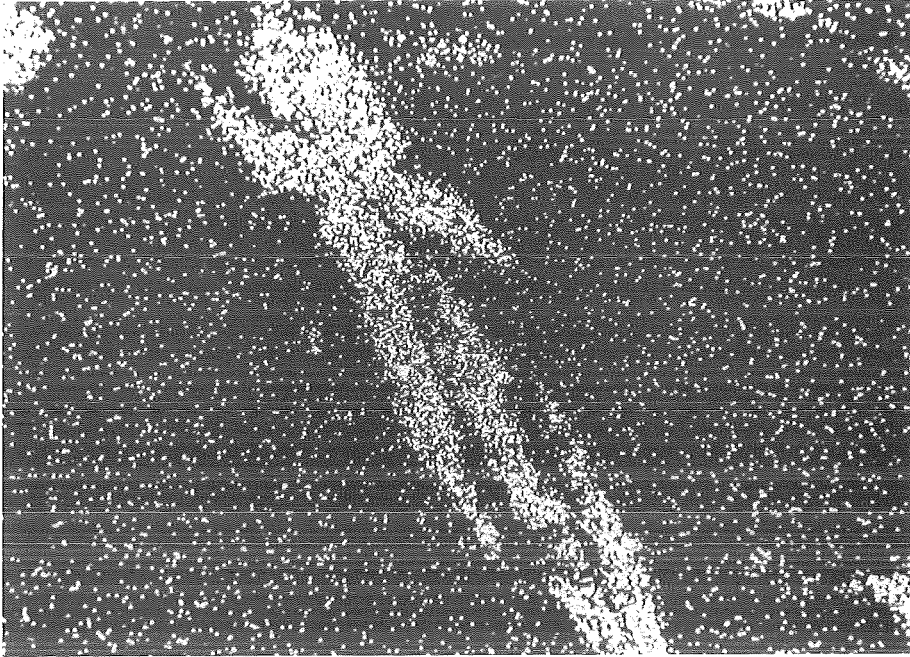


Abb. 7.12 Zr-MAP zu Abb. 7.10

werden konnte, daß Al zusätzlich zu den in der idealen Formel angegebenen Elementen eingebaut wurde.

Die aus mehreren Messungen ermittelten Summenformeln sind in Tabelle 7.15 zusammengefaßt.

Tab. 7.15 Summenformeln aus der semiquantitativen EDA

Hollandit S17: $K_{.177}Ba_{1.186}Al_{2.435}Ti_{5.375}Fe_{.121}Ni_{.070}O_{16}$

SAOW: $K_{.203}Ba_{1.636}Al_{2.877}Ti_{4.973}O_{16}$

(Hexa)celsian S17: $K_{.118}Ba_{.778}Ca_{.040}Al_{1.973}Si_{1.962}Ti_{.132}O_8$

SAOW: $K_{.038}Ba_{.855}Ca_{.026}Al_{2.011}Si_{2.015}Ti_{.016}O_8$

Kaliophililit SAOW: $K_{.881}Al_{.889}Si_{1.046}Ti_{.067}O_4$

Der Fehler aus den Abweichungen der einzelnen Messungen beträgt für Ba oder Ti bis zu 10%. Bei den übrigen Elementen liegt er auch noch in der Größenordnung von 5%.

Diese Analysen sind also nicht besonders genau und bedürfen nochmals einer Überprüfung insbesondere unter Verwendung der quantitativen Analyse mit Standards.

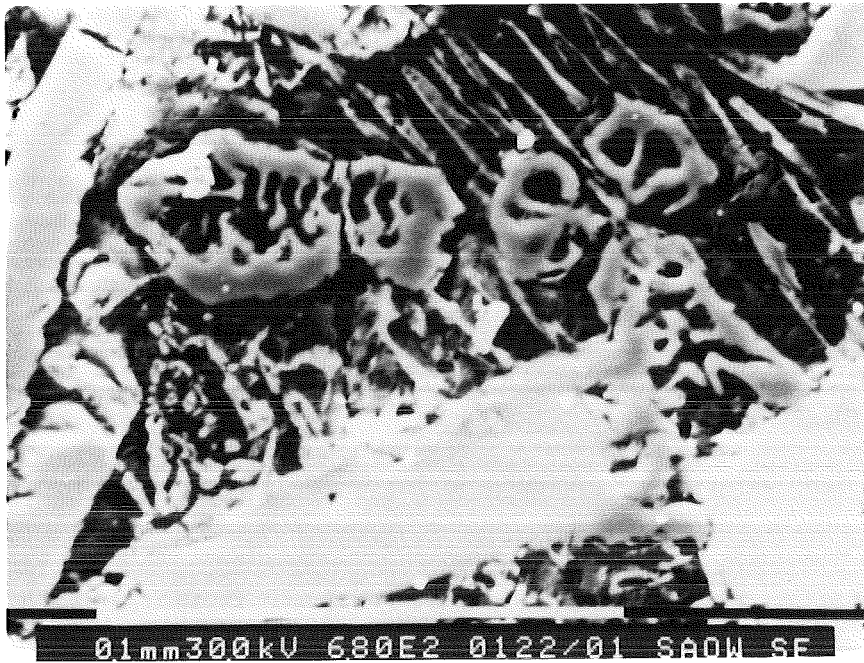


Abb. 7.13 SE-Bild von SAOW; skelettartige Perowskite in Kaliophilite



Abb. 7.14 CL-Bild zu Abb. 7.13; lumineszierender Kaliophilite

8. DIE EINZELNEN SYNROC - PHASEN

8.1 HOLLANDIT $(\text{Ba}, \text{K}_2)_x \text{Al}_{2x} \text{Ti}_{8-2x} \text{O}_{16}$

8.1.1 Struktur und Kristallchemie

Die ideale Hollanditstruktur der Summenformel $\text{A}_x \text{M}_8 \text{O}_{16}$ besteht aus kantenverknüpften MO_6 -Oktaedersträngen, von denen jeweils vier über die Ecken zu einem tetragonalen Kanal verknüpft sind (Abb. 8.1). In den Kanälen befinden sich die großen A-Kationen wie Ba^{2+} , K^+ oder Pb^{2+} . Bei der Beladung mit hochradioaktiven Abfällen finden hier zusätzlich große Ionen wie Cs^+ , Rb^+ oder Sr^{2+} Platz. Auf den M-Plätzen in den Oktaedern aus Sauerstoffionen können sehr verschiedene Kationen mit kleineren Radien und variierenden Ladungszahlen eingebaut werden.

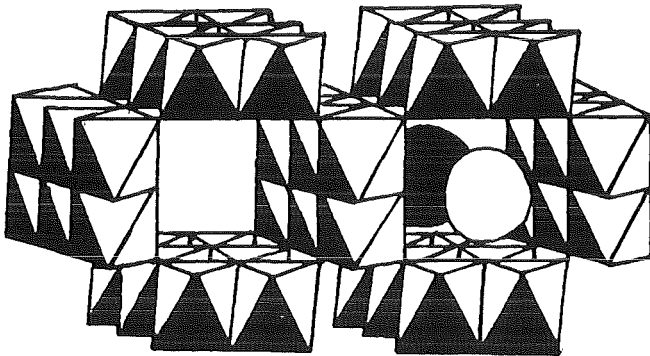


Abb. 8.1
PolyedermodeLL der
Hollanditstruktur;
Tunnel aus MO_6 -
Oktaedern; ein
Tunnel gefüllt

(aus Kesson 1983)

Auf der Suche nach Ionenleitern wurden in den vergangenen Jahren von verschiedenen Autoren viele synthetische Verbindungen mit Hollanditstruktur untersucht, und so existiert ein breites Spektrum der Kombinationen von A- und M-Kationen. Eine Liste der veröffentlichten Hollanditphasen enthält Tabelle A.3 im Anhang.

Eine Strukturfeldtafel nach Goldschmidt (1926) gibt die Stabilitätsgrenzen der Hollanditstruktur an (Abb. 8.2). Der eingezeichnete Toleranzfaktor t_H berechnet sich nach

Goldschmidt (1926) und Kinomura (1973) zu:

$$t_H = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_M + r_O)}$$

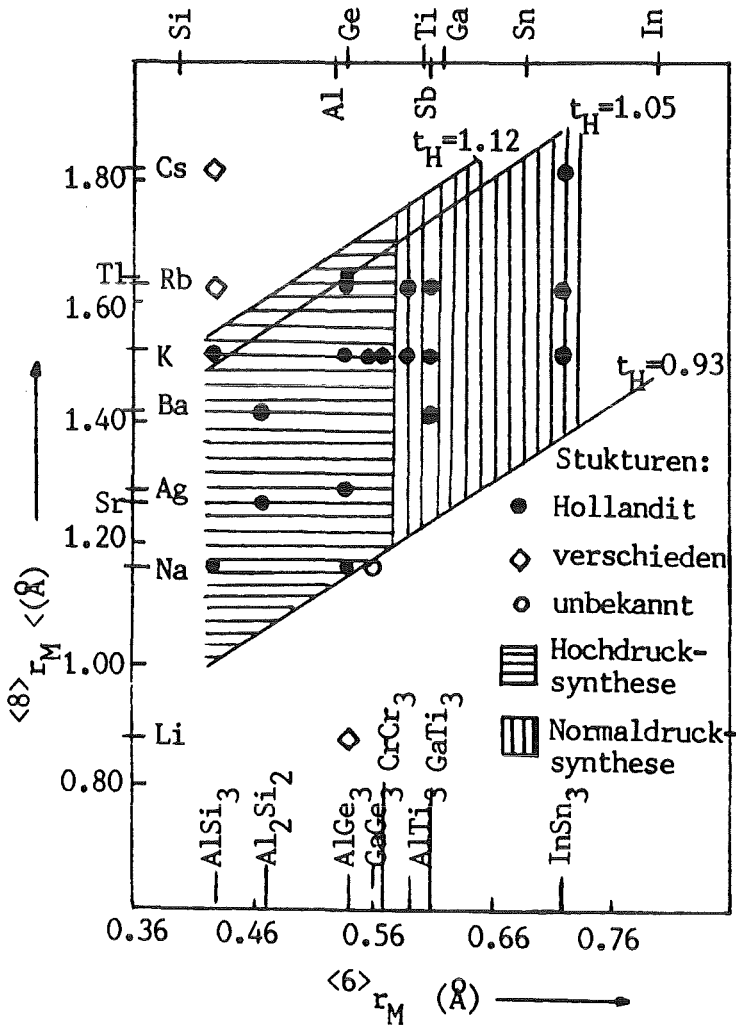


Abb. 8.2
Strukturfeldtafel zur Stabilität der Hollanditstruktur. Es sind die "CR"-Radien (Shannon 1976) der A- gegen die Radien der M-Kationen aufgetragen.

(aus Pentinghaus 1980)

Die idealisierte Struktur besitzt die Raumgruppe I4/m. Eine Verzerrung des Gitters für Hollandite mit großen M-Kationen führt zur Raumgruppe I2/m.

Post et al. (1982) geben als kritisches Radienverhältnis $r_M/r_A=0,48$ an. Hollandite mit kleinerem r_M/r_A -Verhältnis sind tetragonal, die anderen monoklin.

Im Übergangsbereich gibt es jedoch keine scharfe Grenze. Dies kommt wohl mit daher, daß nur durch eine genaue Strukturbestimmung eine tetragonale Zelle von einer schwach monoklin deformierten unterschieden werden kann.

Während man davon ausgehen kann, daß die M-Plätze vollständig besetzt sind, hängt die Besetzung der A-Plätze von der Wertigkeit der A- und M-Kationen ab.

So kommt es, daß nicht immer alle Tunnelplätze besetzt sind. Hinweise auf Ordnung von Lücken und besetzten Tunnelplätzen liefern Röntgenbeugung und Elektronenmikroskopie. Allerdings erfolgt meist nur eine eindimensionale Ordnung innerhalb eines Kanals, unabhängig von der Anordnung in den benachbarten Tunnels (Beyeler und Schüler 1980). Daraus resultieren diffuse Schichten zwischen den Bragglinien in Drehkristallaufnahmen und Elektronenbeugungsdiagrammen mit Anteilen von c^* .

8.1.2 Modell zur Ordnung der Tunnelkationen

Der Abstand dieser diffusen Zwischenschichten verhält sich im allgemeinen inkommensurabel zur c-Achse.

Bursill und Grzinic (1980) entwickelten ein Modell zur Erklärung dieser Erscheinung und konnten dies auch anhand von Hochauflösungsbildern am TEM bestätigen.

Die Periodizität m der Überstruktur läßt sich auch rechnerisch nach Van den Dries-Groen et al. (1982) mit der Besetzung x der Tunnelplätze korrelieren:

Durch gesetzmäßige Anordnung von besetzten $*$ und unbesetzten $\langle \rangle$ Tunnelplätzen ergeben sich Periodizitäten m auch mit nicht ganzen Zahlen.

Die resultierende c-Achse der Überstruktur beträgt das m -fache der c-Gitterkonstanten des Grundgitters.

Ausgehend von einem Modell der Mischung von a Folgen $*-*-\langle \rangle$ mit $m=6$ und b Folgen $*-\langle \rangle$ mit $m=4$, bezogen auf die innenzentrierte Zelle, berechnet sich das Verhältnis β der Zahl der besetzten zur Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Tunnelplätze folgendermaßen:

$$\beta = \frac{2a + b}{3a + 2b}$$

und die Multiplizität m :

$$m = \frac{6a + 4b}{a + b}$$

Daraus ergibt sich eine Beziehung zwischen m und β zu:

$$m = \frac{2}{1 - \beta}$$

Eine Verdoppelung von β ergibt den stöchiometrischen Koeffizienten x aus der allgemeinen Summenformel $A_x M_8 O_{16}$. Somit hängen x und m durch folgende Beziehung zusammen:

$$m = \frac{4}{2 - x}$$

Die Kombination von $*-\langle\rangle-\langle\rangle$ und $*-\langle\rangle$ ergibt durch Austausch von besetzten gegen unbesetzte Tunnelplätze einen spiegelbildlichen Hyperbelast der Gleichung:

$$m = \frac{4}{x}$$

Abweichungen von diesen idealen Verteilungen ergeben sich - wie Bursill und Grzanic (1980) feststellten - durch Verwachsungen von verschiedenen Strukturmodellen, so daß aus der Überstruktur m nicht automatisch auf die Zusammensetzung x oder umgekehrt geschlossen werden kann.

8.1.3 Strahlenschäden

Eine Besonderheit der Hollandite beschreibt Headley (1981). Ionengeätzte Hollandite weisen unter dem TEM eine modulierte Überstruktur auf. Bei Körnerpräparaten konnten ähnliche Strukturen bei langer und intensiver Elektronenbestrahlung erzeugt werden (Barry et al. 1983).

Auffallend an den modulierten Überstrukturen ist, daß es Stellen gibt, die nur eindimensional moduliert sind, aber an anderen Stellen auch zweidimensionale Veränderungen auftreten.

Barry et al. (1983) erklären dies mit einer polysynthetischen Verzwilligung.

Die Lamellenbreite von 100\AA entspricht ungefähr dem Abstand der Satellitenreflexe, die mit der Richtung $[110]^*$ in der Zone $[100]$ einen Winkel von ungefähr 12° einschließen.

Diesen Winkel findet man auch in der direkten Abbildung als Winkel zwischen abgebildeter Tunnelöffnung und Lamelle der Modulation wieder.

Ursache für diese Modulation ist nach Barry et al. (1983) der Beschuß der Probe mit Ar^+ -Ionen. Dadurch werden Gitterionen entfernt und möglicherweise Argon(ionen) in die Tunnelstruktur aufgenommen. Das ursprüngliche Gitter wird verzerrt, und zum Ausgleich der Spannungen erfolgt die Verzwillingung.

Da Unter- und Oberseite der Probe getrennt beschossen werden, ist es möglich, daß wegen der tetragonalen Ausgangsstruktur die Zwillingsbildung symmetrisch äquivalent auch um 90° gedreht erfolgt. So lassen sich eindimensional und zweidimensional modulierte Probenstellen jeweils als Überlagerung von gleichartig bzw. um 90° gedrehten verzwillingten Oberflächen erklären.

Der Mechanismus und die Geometrie der Zwillingsbildung ist hiermit trotzdem noch nicht geklärt.

8.1.4 Beobachtungen am TEM

In den hier untersuchten ionengedünnten Proben wurden die oben beschriebenen Strahlenschäden ebenfalls beobachtet. Die Beugungsbilder konnten in der Raumgruppe $I4/m$ mit den Gitterkonstanten von ungefähr $10,00\text{\AA}$ für a und $2,93\text{\AA}$ für c indiziert werden.

Abb. 8.3 und Abb. 8.4 zeigen Hollandite aus Probe S17, wobei jeweils die Zone $[001]$ abgebildet ist.

Während wie auch im Beugungsbild an den Satellitenreflexen erkennbar, in Abb. 8.3 nur eine eindimensionale Modulation zu sehen ist, zeigt Abb. 8.4 den Übergang vom eindimensional zum zweidimensional modulierten Bereich.

Im Beugungsbild erscheint ein zweidimensionales Muster von Satellitenreflexen. Die Periode der Modulation beträgt ungefähr 90\AA , was sich auch aus dem Abstand der Satellitenreflexe ergibt. Die Hauptreflexe zeigen in beiden Abbildungen noch das Beugungsmuster der tetragonalen, innen-

zentrierten Elementarzelle des Hollandits.

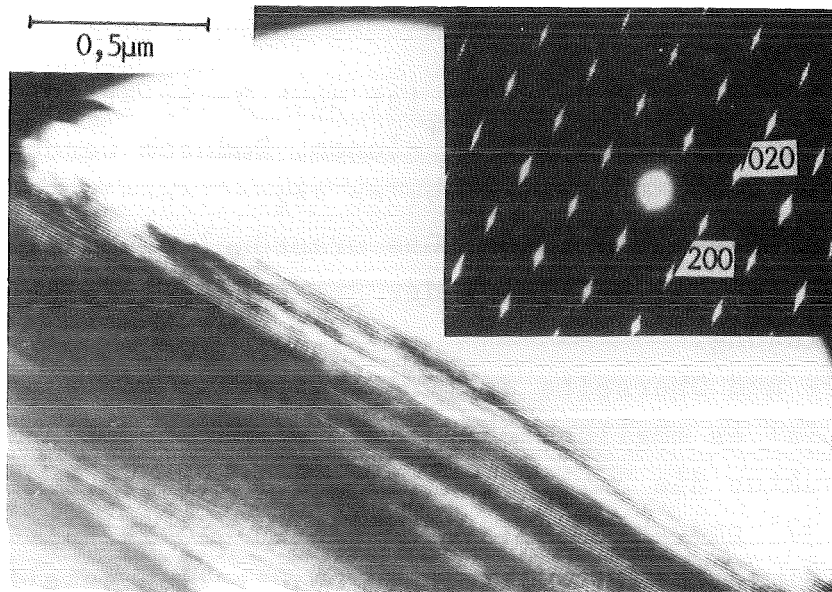


Abb. 8.3 Hollandit aus S17; eindimensional modulierte Struktur

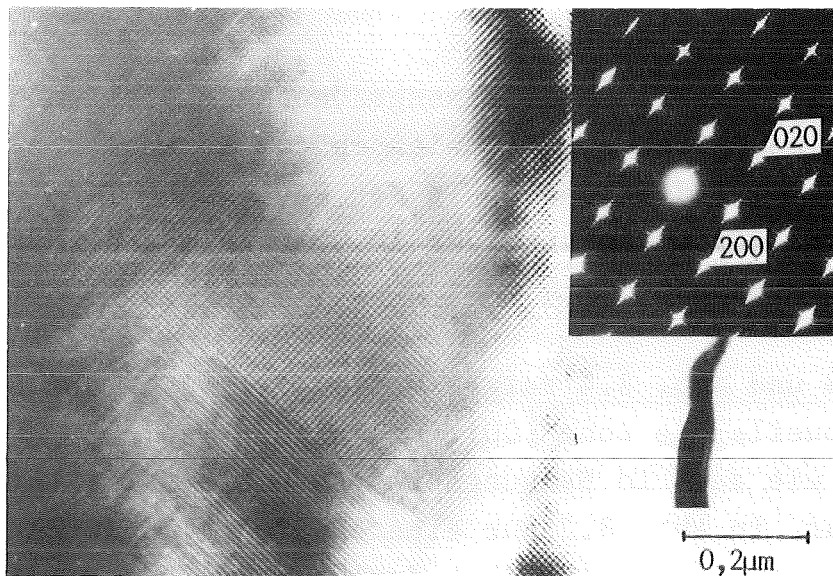


Abb. 8.4 Hollandit aus S17; ein- und zweidimensional modulierte Struktur

In Probe SAOW konnte diese Modulation ebenfalls gefunden werden (Abb. 8.5).

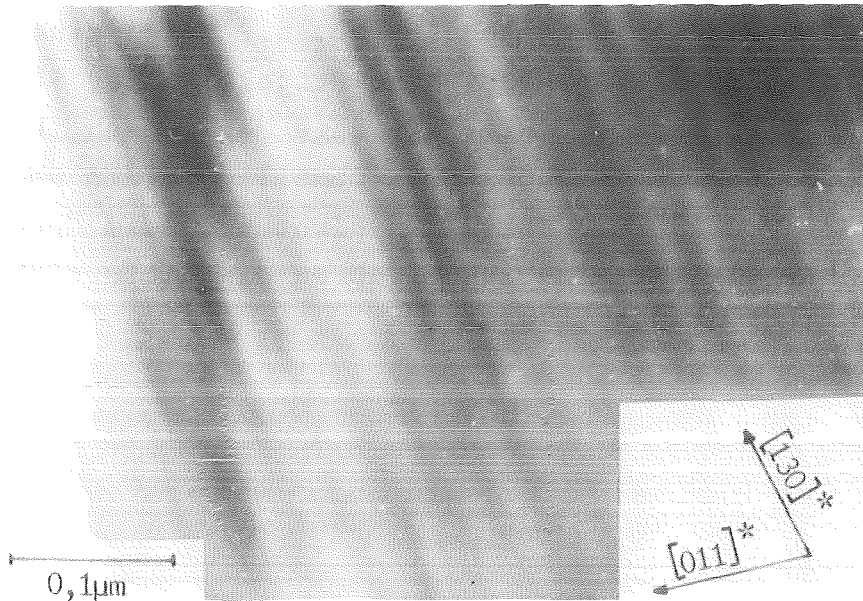


Abb. 8.5 Hollandit aus SAOW; eindimensional modulierte Struktur

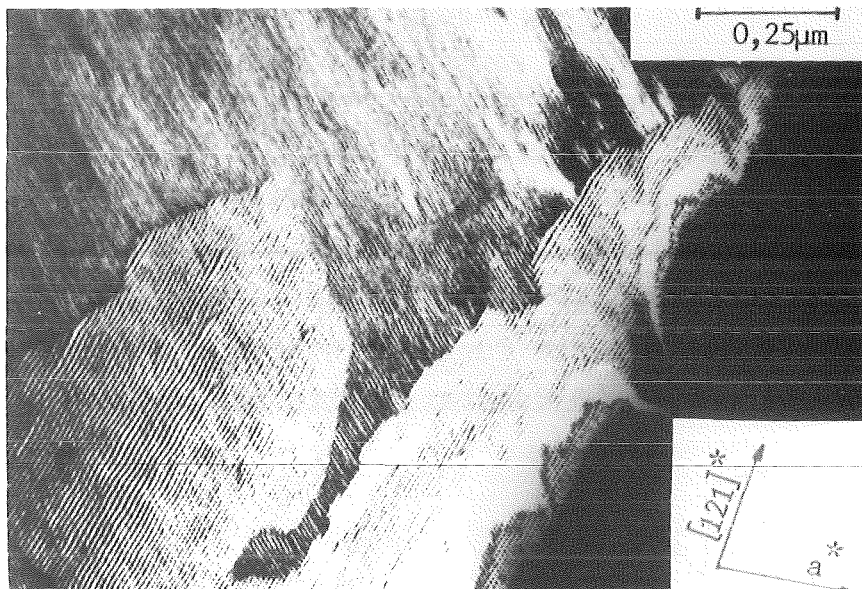


Abb. 8.6 Hollandit aus S17; Versetzungen innerhalb der modulierten Struktur; DF mit $g=600$

In einer Übersichtsaufnahme (Abb. 8.6) erkennt man die leicht gewellten Modulationslamellen, die verschiedene Orientierungen aufweisen. Innerhalb der einzelnen Bereiche

stoßen dort, wo Lamellen enden, Versetzungslinien aus.

Die Hochauflösung der Lamellen in Abb. 8.7 zeigt einen Blick auf die Tunnelöffnungen. Eine Projektion der Struktur in Abb. 8.8 gibt Auskunft über die Lage der Achsen in Bezug auf die Tunnelanordnung. Die Lamellen bilden ungefähr einen Winkel von 12° mit der $[110]$ -Richtung. Beim Übergang von einer Lamelle zur nächsten erfahren die Gitterrichtungen eine leicht Durchbiegung.

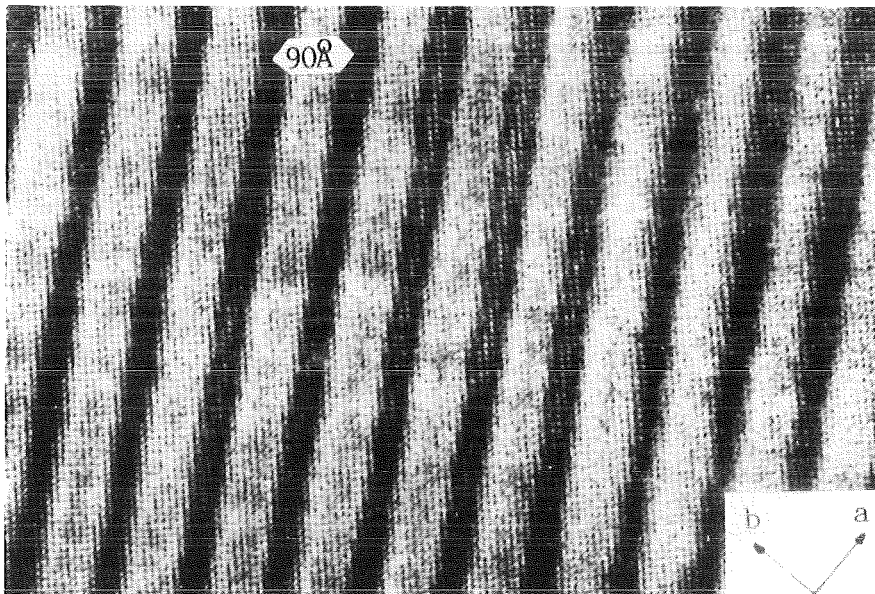


Abb. 8.7 Netzebenenabbildung von Hollandit aus S17; ein-dimensionale Modulation mit der Periode von 90Å ; die Feinstruktur der Lamellen zeigt einen Blick senkrecht auf die Tunnelöffnungen mit einem Abstand von 7Å im Quadrat wie in Abb. 8.8

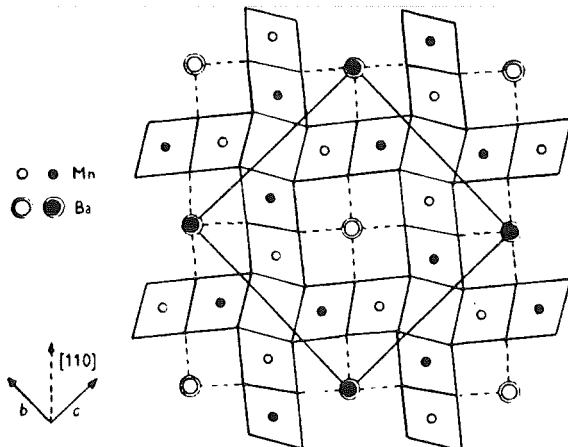


Abb. 8.8
Projektion der Hollandit-
struktur auf (001);
Blick auf die Tunnel-
öffnungen wie in Abb. 8.7

(aus Byström und Byström
1950)

Nur in Probe S17 konnten in Beugungsbildern mit Anteilen von c^* auch die in der Literatur erwähnten diffusen Zwischenreflexe als Folge der Ordnung von Tunnelkationen und -leerstellen gefunden werden (Abb. 8.9).

Die Bestimmung der Überstrukturperiode m wurde dadurch erschwert, daß keine Beugungsbilder mit der c^* -Richtung zur Verfügung standen.

Aufgrund der Auslöschungsregeln der Innenzentrierung wäre der erste Reflex in Richtung c^* der 002-Reflex. Dieser liegt bei solch kleinen d -Werten, also großen R -Werten, daß er bei der gewählten Kamerakonstanten auf der Fotoplatte nicht mehr erscheint. Mit dem im Anhang A.4 beschriebenen Verfahren konnte m aus Beugungsbildern mit Reflexen hkl trotzdem zu $m=5,32$ bestimmt werden.

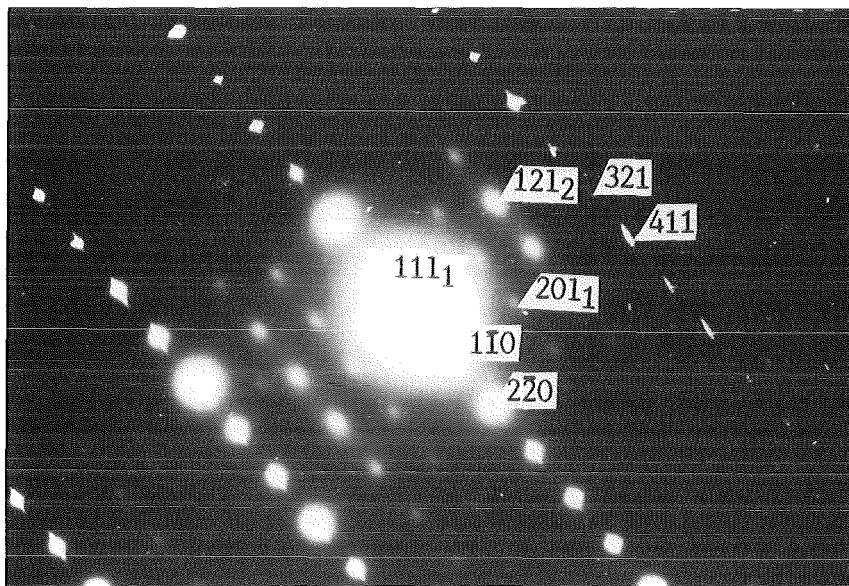


Abb. 8.9 Hollandit aus S17; Beugungsbild mit diffusen Zwischenreflexen; zur Auswertung siehe A.4

8.1.5 Diskussion

Da die modulierte Struktur in der Literatur als Artefakt der Präparation beschrieben wird, wurden ergänzende Untersuchungen mit Körnerpräparaten gemacht.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fielen jedoch nicht so deutlich aus, daß eindeutige Aussagen gemacht werden könnten.

Die Präparation von zermörserten Proben gestaltet sich bei SYNROC etwas schwierig, da die kleinen Körner eng verwachsen sind. Deshalb bringt eine Schweretrennung kaum eine Anreicherung der gewünschten Phase, es sei denn, man pulverisiert die Probe so weit, daß die Körner nur noch aus einer Phase bestehen. Dann hat man jedoch wieder nicht genügend gut ausgebildete Spaltstücke zur Beobachtung.

Eine strukturelle Erklärung für die Modulation konnte bisher noch nicht gefunden werden.

Barry et al. (1983) erklären dies zwar als polysynthetische Verzwilligung, das Zwillingsgesetz wird jedoch nicht angegeben. Sollte es sich um eine Verzwilligung handeln, liegt die Ursache wohl in einer leichten monoklinen Verzerrung der Hollanditzelle.

Geometrische Überlegungen führten jedoch bisher zu keinem Ergebnis.

Als Aktivierungsenergie für das Springen von Ba^{2+} innerhalb des Tunnels geben Bursill und Grzinic (1980) 0,17eV an. Im Vergleich dazu liegt die Ionisierungsenergie von Argon mit 15,78eV um fast zwei Größenordnungen höher. Ein auftreffendes Ar^+ bringt beim Ionenätzen also relativ viel Energie mit und kann hier Veränderungen bewirken.

Als weitere Ursache wäre denkbar, daß sich außer den Tunnelkationen auch die Gerüstkationen ordnen.

Die Untersuchungen müssen hier jedoch fortgesetzt werden, um die beobachteten Effekte einordnen zu können.

Leichter erklärbar dagegen ist das Auftreten der diffusen Zwischenreflexe. Die in S17 bestimmte Überstruktur mit $m=5,32$ paßt nicht exakt zur Besetzung x der Tunnelplätze, die aus der chemischen Zusammensetzung ableitbar ist. Von zwei möglichen Tunnelplätzen sind laut chemischer Zusammensetzung nur 1,363 besetzt. Ein m -Wert von 5,32 hätte im idealen Fall eine Besetzung von $x=1,25$ zur Folge. Es darf wohl angenommen werden, daß in der chemischen

Zusammensetzung die größere Ungenauigkeit liegt, da sie nur energiedispersiv mit semiquantitativer Auswertung des Spektrums ermittelt wurde.

Eine genaue Trennung von Ba und Ti ist hier aufgrund der sich überlagernden BaL- und TiK-Linien sowieso nicht möglich.

In Probe SAOW konnten keine diffusen Zwischenreflexe beobachtet werden. Die relativ hohe Besetzung der Tunnelplätze mit $x=1,836$ aus der EDA legt die Vermutung nahe, daß aufgrund fast vollständiger Besetzung eine Ordnung der unbesetzten Tunnelplätze nicht mehr erfolgt, also auch keine Überstruktur existiert.

8.1.6 Schlußfolgerungen

Im großen und ganzen brachten die Untersuchungen eine Bestätigung der Literatur. Allerdings konnte der in der Literatur (Ringwood et al. 1981) angegebene Einbau von Cs und Mo in die Hollanditphase nicht nachgewiesen werden. Während Fe und Ni sich im Hollandit eindeutig nachweisen lassen, obwohl Ni im Abfall nur zu 1,96 Gew.-% vorhanden ist, befinden sich die beiden Elemente Cs und Mo, die im Abfall mit 7,73 bzw. 15,48 Gew.-% enthalten sind, nicht in der Hollanditphase sondern noch in der weitgehend polykristallinen Restschmelze.

Zur Erklärung der im TEM beobachteten Effekte sind weitere Untersuchungen notwendig:

Es wäre die Oberflächenbeschaffenheit der ionengedünnten Proben zu untersuchen und die Änderung in der Struktur, die die Modulation verursacht.

Hierzu müßte auch der Einfluß der Präparationstechnik noch einmal gezielt überprüft werden.

In-situ-Heizexperimente an modulierten und unveränderten Hollanditen könnten hier hilfreich sein.

Die Hochauflösungstransmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) könnte weitere Einblicke in den Realbau der Hollandite geben. Untersuchungen von Turner und Buseck (1979, 1981) geben bereits Hinweise auf Verwachsungen verschiedener MO_6 -Baugruppen im Elementarzellenbereich.

Letztendlich könnte eine Variation des Chemismus neue Erkenntnisse liefern, wobei auch die Kristallchemie und damit verbunden eine genauere Eingrenzung der Symmetrieverhältnisse und der Stöchiometrie untersucht werden könnten.

8.2 ZIRKONOLITH $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$

8.2.1 Historischer Überblick

Viel Verwirrung herrschte bisher in der Literatur über Calcium-Zirkon-Titanate.

Hussak und Prior (1895) beschreiben einen Zirkelit $(\text{Ca,Fe,Th,U})_2(\text{Ti,Zr})_2\text{O}_5$, welcher sich nicht eindeutig kubisch indizieren läßt.

Bei Blake und Herbert Smith (1913) hat ein Zirkelit hexagonale Symmetrie mit $c/a=1,165$. Es wird eine Summenformel von $(\text{A,B})_4\text{O}_7$ angegeben, wobei A für Ca, Mg, SE, Fe, U und Th, B für Zr, Ti und Th steht. Das Verhältnis A:B liegt zwischen 1:3 und 3:8.

Borodin et al. (1956) erwähnen ein metamiktes Ca-Zr-Titanat; Borodin et al. (1960) veröffentlichen für Zirkonolith kubische Symmetrie mit $a=5,03\text{\AA}$ bzw. $10,06\text{\AA}$.

Calzirtit wird tetragonal mit $I4_1/acd$, $a=15,3\text{\AA}$ und $c=10,2\text{\AA}$ angegeben. Die idealisierte Summenformel lautet: $\text{CaTiZr}_3\text{O}_9$. (Zdorik et al. 1961, Baldock 1968)

Mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung jedoch kubischer Symmetrie als Fluoritstruktur mit Anionendefizit, der Raumgruppe $\text{Fm}3\text{m}$ und der Gitterkonstanten $a=5,11\text{\AA}$ wird Tazheranit beschrieben (Ramdohr und Strunz 1978).

Das Phasendiagramm des Dreistoffsystems $\text{CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ liefern Coughanour et al. (1955) samt einem Pulverdiagramm der ternären Phase. Die Ähnlichkeit zur Pyrochlorstruktur wird erkannt, genaue Gitterkonstanten fehlen jedoch.

Eine Herleitung der Gitterkonstanten vom Fluoritgitter bringen Pyatenko und Pudovkina (1964).

Strukturbestimmungen erfolgen jedoch erst in neuerer Zeit, als Zirkonolith durch die Anwendung in SYNROC als Wirtsgitter für Radionuklide interessant wurde.

Es werden Untersuchungen an synthetischen (Rossell 1980, Gatehouse et al. 1981) und natürlichen Zirkonolithen (Ewing et al. 1982, Sinclair und Eggleton 1982, Mazzi und Munno 1983) durchgeführt.

Gatehouse et al. (1981) variieren nach der allgemeinen Formel $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$ den Ti/Zr-Gehalt durch Veränderung der Präparationstemperatur. Eine Auftragung der b- und c- Gitterkonstanten gegen das Ti/Zr-Verhältnis gibt für den untersuchten Bereich zwischen $x = 0,85$ und $x = 1,30$ einen annähernd linearen Verlauf der Gitterkonstanten. Zirkonolithe aus Ti-reichen Schmelzen wie SYNROC können noch mehr Ti anstelle von Zr einbauen. Daraus resultieren wegen des im Vergleich zu Zr-O kleineren Ti-O-Abstands kleinere Gitterkonstanten.

Mazzi und Munno (1983) bringen eine systematische Unterscheidung zwischen Zirkonolith und Zirkelit, obwohl beide im Pulverdiagramm röntgenographisch ununterscheidbar sind und nur in Verwachsungen gefunden wurden. Zirkonolith wird als monokline Phase der Raumgruppe C2/c vom Zirkelit mit der trigonalen Symmetrie der Raumgruppe $P3_12$ unterschieden.

8.2.2 Struktur

Zirkonolith und Zirkelit werden aus denselben Schichten aufgebaut, die einmal nur Ti und einmal Ca und Zr enthalten (Abb. 8.10).

Abb. 8.10 (siehe folgende Seite)

Parallelprojektion der M- und N-Schicht von Zirkonolith und Zirkelit auf die (001)-Ebene, entlang von $[001]$ (Zirkelit) oder $[\bar{1}0\bar{6}]$ (Zirkonolith); bei Punkt A liegt der Ursprung der Elementarzelle des Zirkelits, bei Punkt B in der (001)-Ebene der Ursprung der Zirkonolithzelle; eingezeichnet die Abmessungen der Elementarzellen, die dreizähligen Achsen und die Spiegelachse X

Me 5: Ti	Me 7: Zr
Me 6(1): Ti	Me 8(1): Ca
Me 6(2): Ti	Me 8(2): Ca

Nummerierung der O-Atome wie bei Mazzi und Munno (1983)

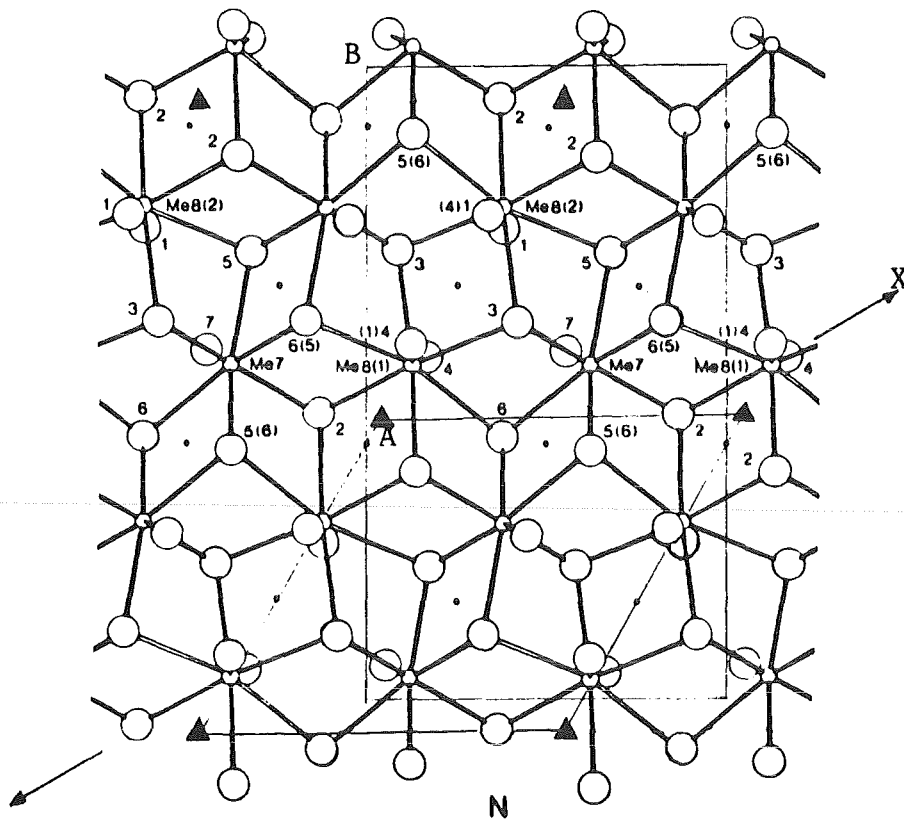
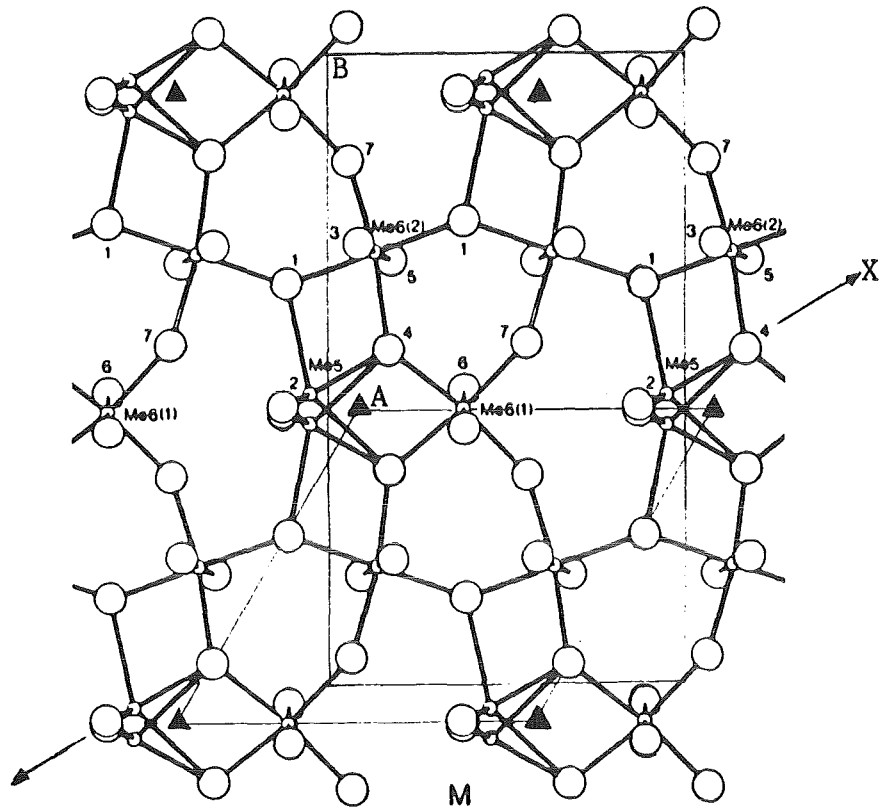


Abb. 8.10 (siehe vorherige Seite)
nach Mazzi und Munno (1983)

Die Ti-Schicht, bei Mazzi und Munno (1983) auch M-Schicht bezeichnet, besteht aus TiO_6 -Oktaedern und einem Ti in trigonal bipyramidaler Fünferkoordination.

Abb. 8.11 zeigt zwei verschiedene Projektionen dieser Oktaederkoordination.

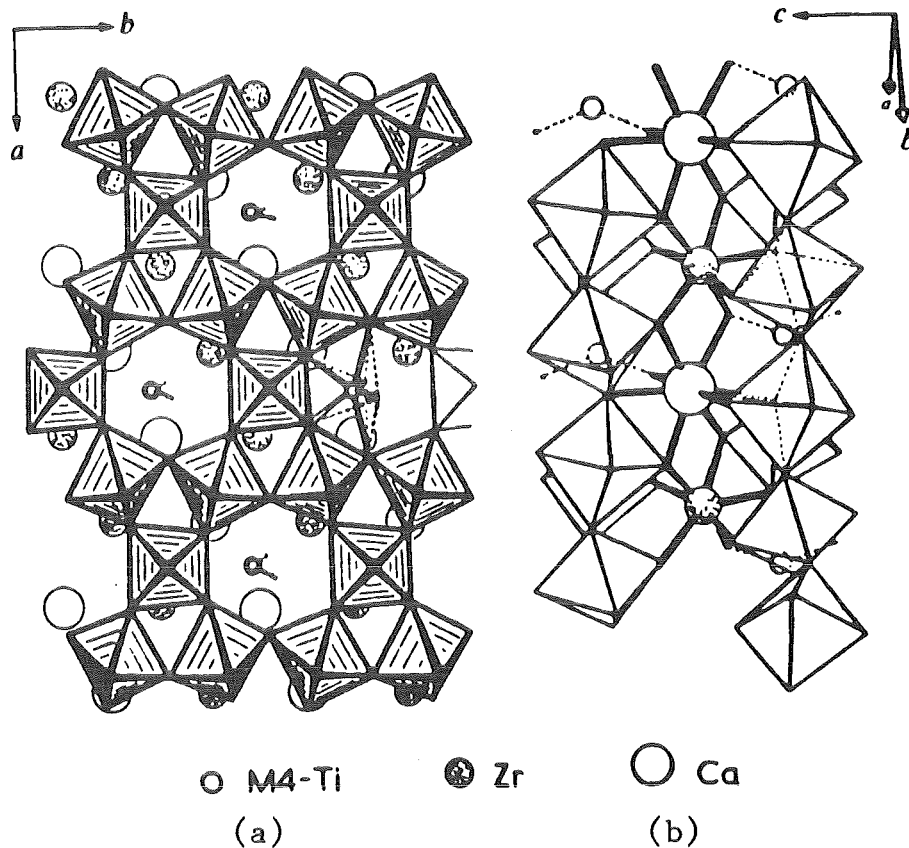


Abb. 8.11 Struktur von Zirkonolith

- (a) Blick auf die (001)-Ebene; TiO_6 -Oktaeder der M-Schicht eingezeichnet
 - (b) Profil in Richtung $[110]$ durch Abb. (a); man erkennt die Koordination der abwechselnd mit Ca und Zr besetzten Ketten in der N-Schicht zwischen zwei M-Schichten
- (aus Rossell 1978)

Zwei Oktaederschichten werden über die N-Schicht, die Ca in 8er- und Zr in 7er-Koordination enthält, miteinander verknüpft. Die N-Schicht wird charakterisiert durch Ketten von Zr-Polyedern, Ketten von Ca-Polyedern und Ketten mit abwechselnd von Ca und Zr zentrierten Polyedern.

Die gemischt koordinierten Polyederketten verlaufen unter einem Winkel von 120° zu den parallel verlaufenden gleichartig aufgebauten Ketten.

Die Dicke einer Doppelschicht, die jeweils aus einer M- und einer N-Schicht gebildet wird, beträgt ca. $5,6\text{\AA}$.

Strukturell gesehen hängen Ca und Zr durch die Lage in derselben Schicht eng zusammen, während die Untersuchungen von Gatehouse et al. (1981) ergaben, daß sich Ti und Zr gegenseitig ersetzen können. So resultiert daraus eine teilweise Unordnungsverteilung innerhalb der Kationenplätze.

In der trigonalen Struktur des Zirkelits lassen sich die Doppelschichten gemäß der Raumgruppe $P3_12$ durch eine 3_1 -Achse ineinander überführen. Nach drei Doppelschichten liegen die Schichten wieder übereinander, und es resultiert eine c-Gitterkonstante von $3 \times 5,6\text{\AA} = 16,8\text{\AA}$.

Beim monoklinen Zirkonolith liegt erst die zwölfte Doppelschicht wieder über der ersten. Dadurch erhält man eine (pseudo)orthorhombische Überstrukturzelle von $12 \times 5,6\text{\AA} = 67,2\text{\AA}$. Die kleinere monokline Zelle hat eine Identitätsperiode von zwei Doppelschichten.

Durch die Achsentransformation zwischen Zirkonolith und Zirkelit erfolgt die dem Zirkelit vergleichbare Stapelung der Schichten im Zirkonolith in negativer c-Richtung.

Eine M- bzw. N-Schicht geht im Zirkonolith aus der vorherigen M- bzw. N-Schicht durch die Anwendung folgender Symmetrieoperationen hervor:

1. Spiegelung an einer Achse X parallel zur $[\bar{1}10]$ -Richtung des Zirkelits
2. Drehung um 120° entgegen dem Uhrzeigersinn um die im Zirkelit vorhandenen dreizähligen Achsen in der vorherigen Schicht
3. Spiegelung an der Nullebene der Schicht

Die Richtung der Spiegelachse X und die Lage der dreizähligen Achsen sind in Abb. 8.10 eingezeichnet.

Von beiden Phasen ist in Abb. 8.10 jeweils die erste M- und die zweite N-Schicht einer Elementarzelle abgebildet. Die Nullebene der M-Schicht beträgt für Zirkelit $z=1/6$, für Zirkonolith $z=-1/4$. Die z-Koordinate der N-Schicht beträgt $1/3$ bzw. $-1/2$. Die Kationen liegen jeweils nur um geringe Beträge ober- oder unterhalb dieser Nullebenen oder bei den speziellen Punktlagen genau darauf.

8.2.3 Geometrische Zusammenhänge

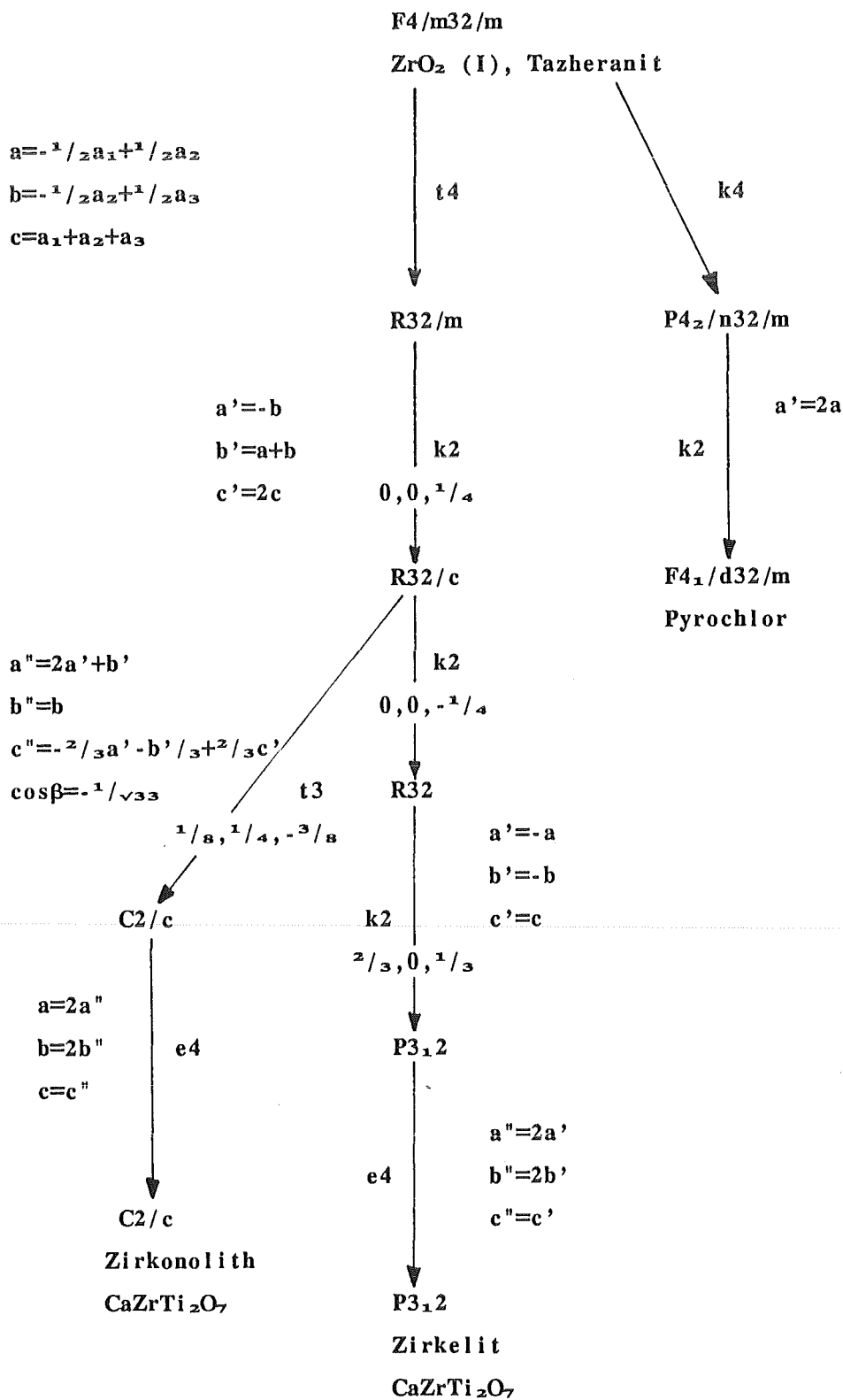
Mit Hilfe der Tabellen von Neubüser und Wondratschek (1969, 1970) und der Internationalen Tabellen (1969) konnte ein Stammbaum (Abb. 8.12) erstellt werden, der Auskunft über die strukturellen Verwandtschaften von Fluorit-, Pyrochlor-, Zirkonolith- und Zirkelitgitter gibt.

Pyrochlor und die beiden Ca-Zr-Titanate lassen sich über Gruppen-Untergruppenbeziehungen direkt auf das Fluoritgitter zurückführen, wobei sich daraus auch die Lagen der Anionenfehlstellen herleiten lassen.

Vergleicht man die durch diese Gittertransformationen resultierenden Punktlagen, die in Tabelle 8.13 zusammengefaßt sind, mit den tatsächlich bestimmten Punktlagen, so ergeben sich für die Kationen nur ganz geringe Abweichungen von den idealen Lagen im Fluoritgitter und für die Anionen durch die Verteilung der Leerstellen eine etwas stärkere Verzerrung zu günstigeren Koordinationspolyedern.

Abb. 8.14 zeigt exemplarisch für die Anionen in der ersten N-Schicht des Zirkonoliths diese Abweichungen.

Abb. 8.12 Stammbaum zur Fluoritstruktur
 (Formalismus bei Bärnighausen 1975b, 1980;
 Bärnighausen et al. 1975)



Tab. 8.13 Ideale Punktlagen zum Stammbaum der Fluoritstruktur

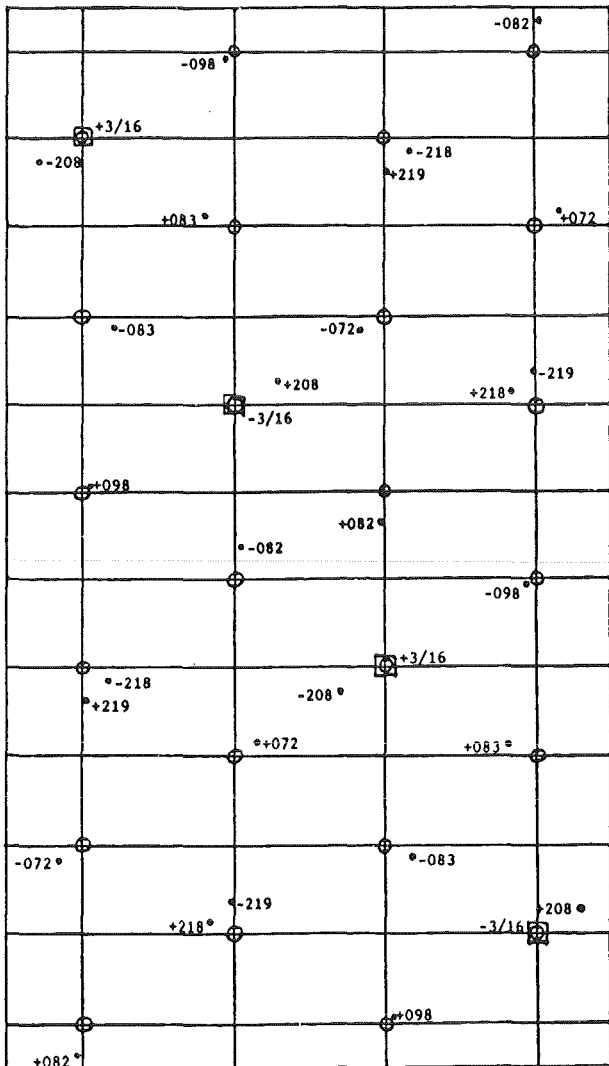
Raumgruppe	Kationen			Anionen				
	Wyckoff- Notation	x	y	z	Wyckoff- Notation	x	y	z
F $m\bar{3}m$	4a $m\bar{3}m$	0	0	0	8c $\bar{4}3m$	1/4	1/4	1/4
P $n\bar{3}m$	4b $\bar{3}m$	0	0	0	2a $\bar{4}3m$ 6d $\bar{4}2m$	1/4 1/4	1/4 3/4	1/4 3/4
F $d\bar{3}m$	16c $\bar{3}m$ 16d $\bar{3}m$	0 1/2	0 1/2	0 1/2	8a $\bar{4}3m$ 48f $m\bar{3}$ *8b $\bar{4}3m$	1/8 7/8 3/8	1/8 1/8 3/8	1/8 1/8 3/8
R $\bar{3}m$	3a $\bar{3}m$	0	0	0	6c $3m$	0	0	1/4
R $\bar{3}c$	6a 32	0	0	1/4	12c 3	0	0	3/8
R 32	3a 32 3b 32	0 0	0 0	0 1/2	6c 3 6c 3	0 0	0 0	1/8 5/8
P 3_1^2	3a 2 3b 2	2/3 2/3	0 0	1/3 5/6	6c 1 6c 1	1/3 0	1/3 2/3	1/8 1/24
P 3_1^2	3a 2 3a 2 3b 2 3b 2 6c 1 6c 1	5/6 1/3 1/3 5/6 1/6	0 0 0 0 2/3	1/3 1/3 5/6 5/6 0	6c 1 6c 1 6c 1 6c 1 6c 1 6c 1 6c 1 *6c 1	2/3 0 1/2 1/6 1/2 0 1/6 2/3	2/3 5/6 1/3 1/6 5/6 1/3 2/3 1/6	1/8 1/24 1/24 1/8 1/24 1/24 1/8 1/8
C $2/c$	4e 2 4c $\bar{1}$	0 1/4	1/4 1/4	1/4 0	8f 1 8f 1	11/16 1/16	1/4 1/4	5/16 7/16

Fortsetzung Tab. 8.13

Raumgruppe	Kationen			Anionen				
	Wyckoff-Notation	x	y	z	Wyckoff-Notation	x	y	z
C 2/c	4e 2	0	1/8	1/4	8f 1	11/32	1/8	5/16
	4e 2	0	5/8	1/4	8f 1	15/32	1/8	1/16
	8f 1	1/8	1/8	0	8f 1	7/32	1/8	1/16
	8f 1	1/4	1/8	3/4	8f 1	13/32	1/8	11/16
	8f 1	3/8	1/8	1/2	8f 1	23/32	1/8	9/16
					8f 1	1/32	1/8	7/16
					8f 1	3/32	1/8	13/16
					*8f 1	5/32	1/8	3/16

Die Punktlagen der Anionenfehlstellen sind mit * markiert.

Abb. 8.14 Abweichungen von den idealen Punktlagen der Anionen in der ersten N-Schicht von Zirkonolith



• tatsächliche Punktlagen der Anionen nach Werten von Gatehouse et al. (1981); $x=0.58$

□ Punktlagen der Anionenfehlstellen

○ ideale Punktlagen der Anionen nach Tab. 8.13 mit

$$z = \pm 1/16$$

$$z = \pm 3/16$$

Höhenangaben der tatsächlichen Punktlagen in 1000z/c

8.2.4 Beobachtungen am TEM

In den Beugungsbildern der Zone $[110]$ (Abb. 8.15) läßt sich das Zirkonolithgitter als Überstruktur zum Fluoritgitter noch daran erkennen, daß die gemeinsamen Beugungsreflexe intensiver auftreten. Die Transformation der (hkl) -Werte erfolgt gemäß der Gleichung:

$$\begin{bmatrix} 2 & \bar{1} & \bar{1} \\ 0 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 3/2 & 3/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}$$

(HKL) steht hier für die Indizierung im Fluoritgitter und (hkl) für die Indizierung im Zirkonolithgitter mit den Gitterkonstanten von ungefähr $a=12,44\text{\AA}$, $b=7,27\text{\AA}$, $c=11,34\text{\AA}$ und $\beta=100,6^\circ$.

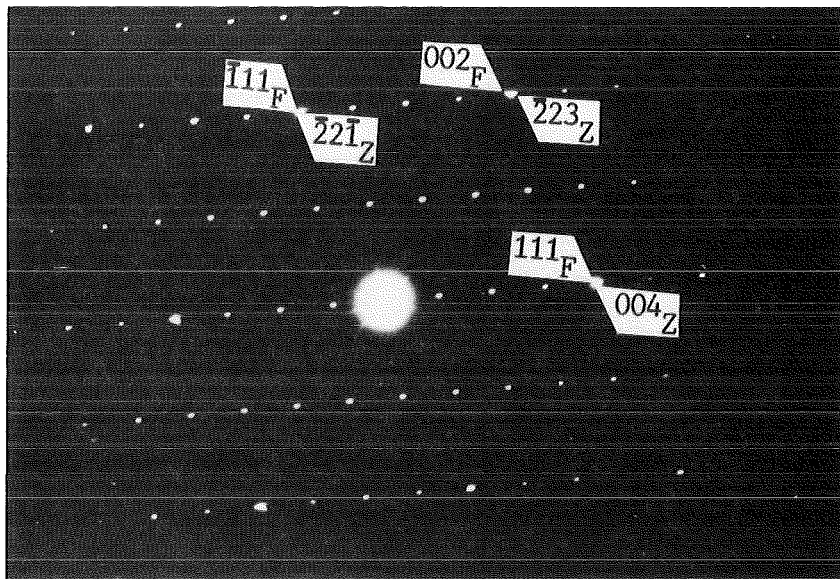


Abb. 8.15 Zirkonolith aus SAOW; Zone $[110]$; erkennbar die Fluoritunterstruktur

Während in Probe SAOW keine Gitterstörungen gefunden werden konnten, weisen die Beugungsbilder aus Probe S17 (Abb. 8.16 bis Abb. 8.18) verschiedene Stadien der Fehlordnung auf, die sich als Stapelfehler in den Doppelschichten erweisen. Die zusätzlichen Reflexe in Abb. 8.18 lassen sich als

Reflexe eines Kristalls in Drillingsstellung indizieren. Drillingsachse ist die $[106]$ -Richtung des Zirkonoliths, die parallel zur c^* -Richtung liegt. Verwachsungsebene ist die (001) -Fläche.

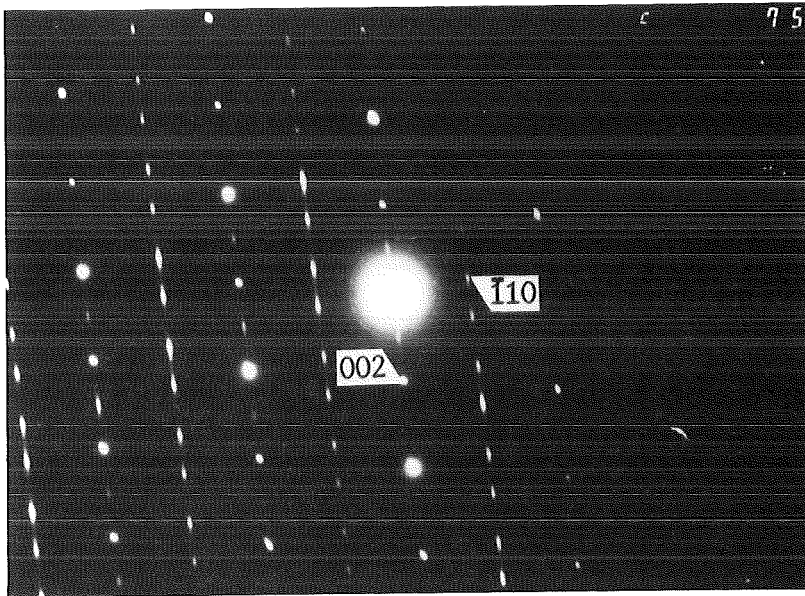


Abb. 8.16 Zirkonolith aus S17; streaks deuten auf Stapelfehler

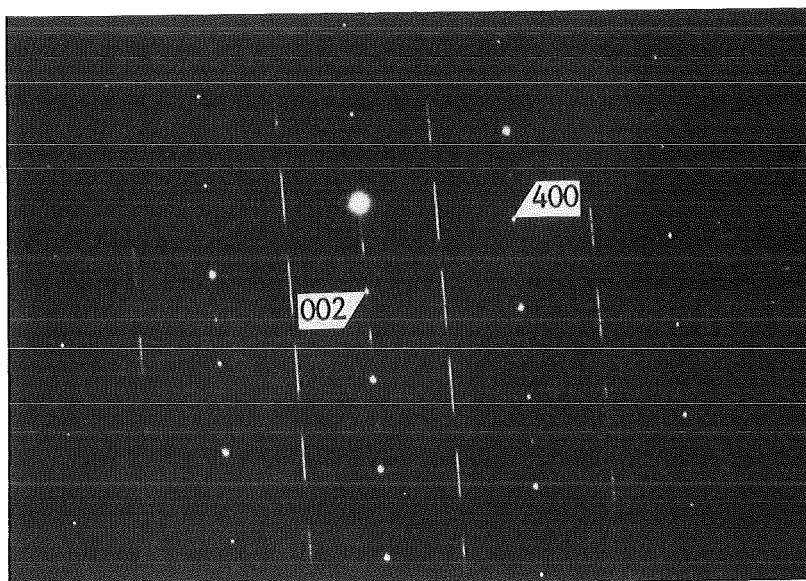


Abb. 8.17 Zirkonolith aus S17; Stapelpakete

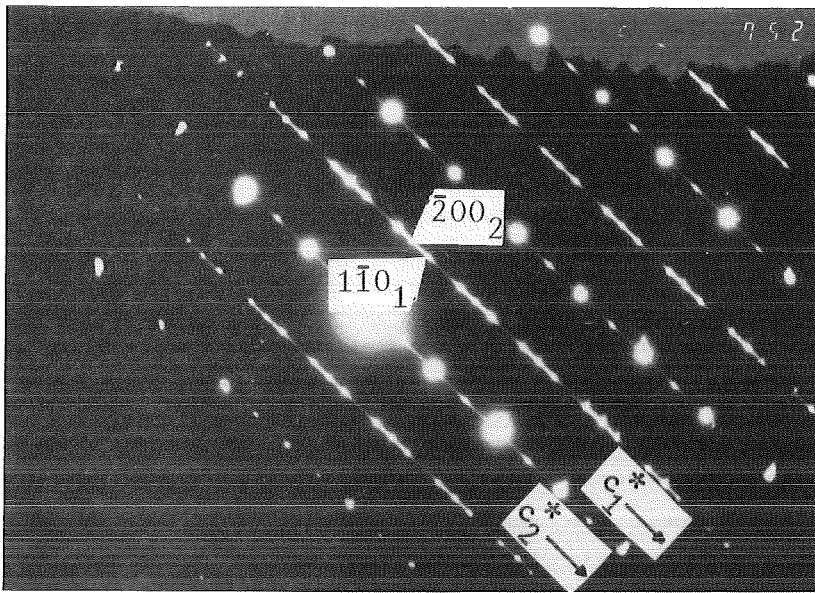


Abb. 8.18 Zirkonolith aus S17; Drillinge nach [106]



Abb. 8.19
Netzebenenabbildung von Stapel-
fehlern in Zirkonolith aus S17;
neben der Zweierperiodizität
des Zirkonoliths ($11,2\text{\AA}$) erkennt
man Schichten mit Einer- und
Dreierperiode (=Zirkelit)

Die Netzebenenabbildung (Abb. 8.19) zeigt einen Bereich mit einigen Stapelfehlern. Man erkennt neben der Zweiperiodizität des Zirkonoliths einzelne Lamellen mit der Periodizität einer Doppelschicht und auch mit drei Doppelschichten, also einer Periode, die der Zirkelitstruktur entspricht. Im Beugungsbild deutet sich die nur geringe Fehlordnung durch schwache streaks parallel zu c^* an.

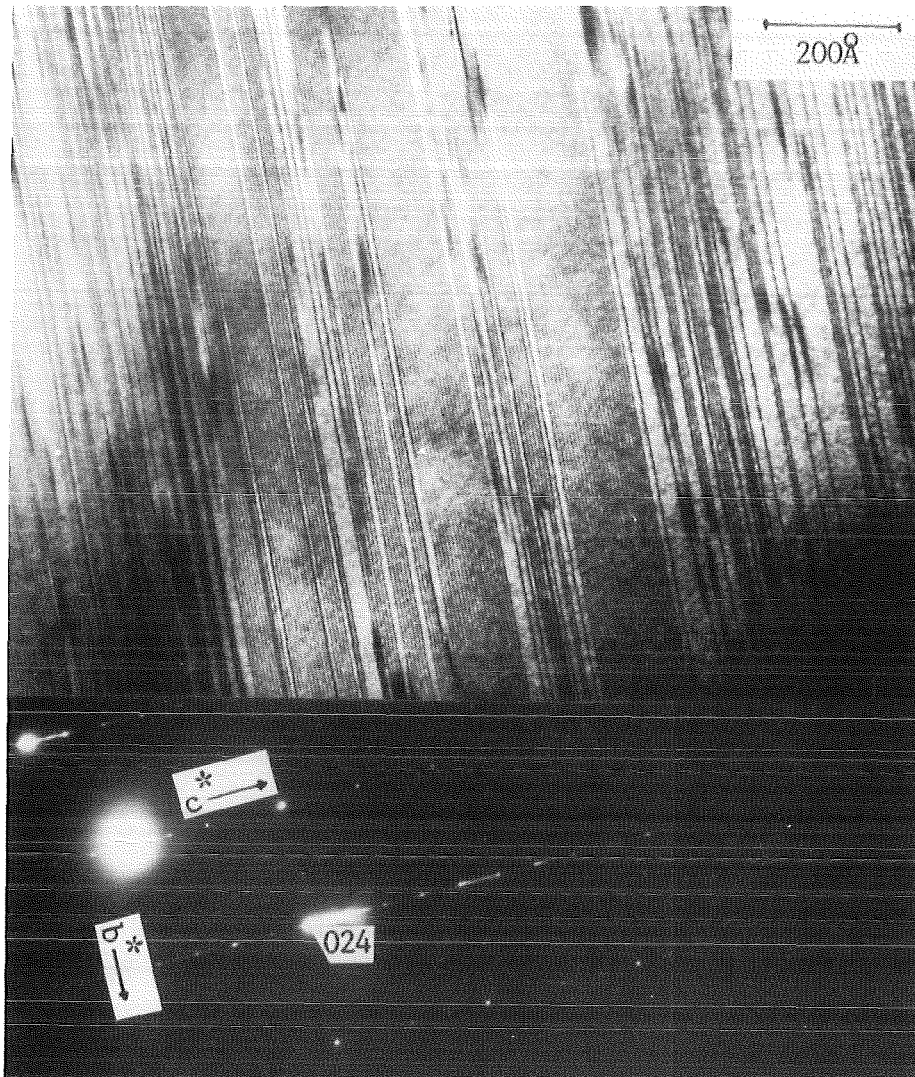


Abb. 8.20 Zirkonolith aus S17; Dunkelfeldnetzebenenabbildung mit $g=024$ im Zentrum der Aperturblende; Linienabstand $11,2\text{Å}$

Die Dunkelfeldnetzebenenabbildung (Abb. 8.20) mit $g=024$ im Zentrum der Aperturblende zeigt einen stark gestörten Bereich mit dem Übergang zur Drillingsbildung. Die Lamellen der Drillingsvariante zeigen keinen Kontrast.

Zur Ergänzung der Ergebnisse beim Zirkonolith in SYNROC soll hier noch das Ergebnis einer Untersuchung an einer natürlichen Zirkonolithprobe gezeigt werden (Abb. 8.21). Der Zirkonolith vom Kaiserstuhl zeigt genau dasselbe Drillingsgesetz als feine Lamellierung wie die synthetischen Proben.

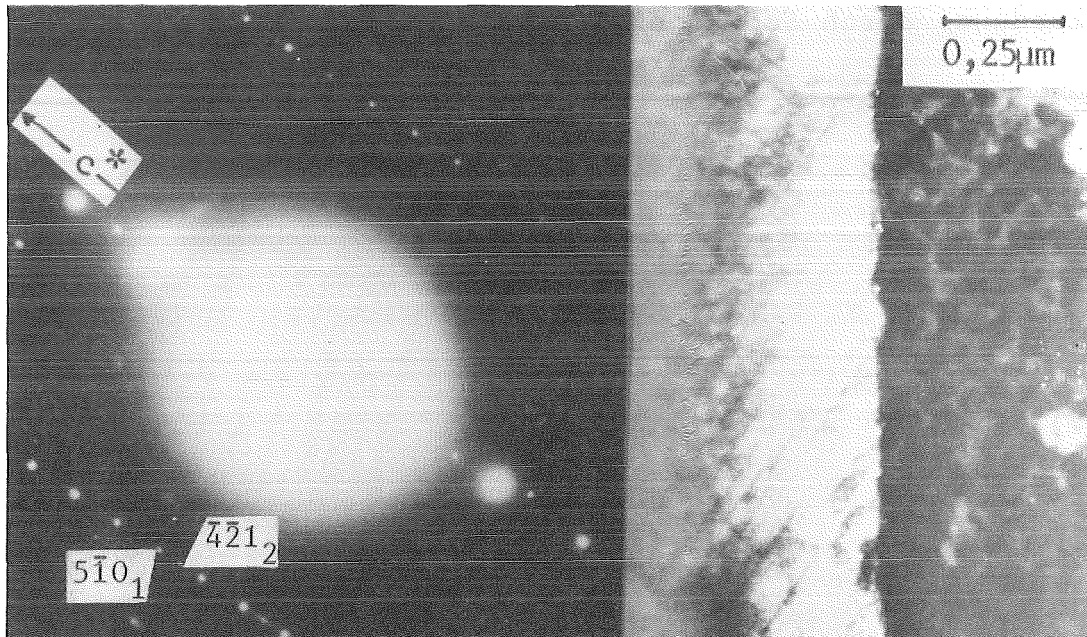


Abb. 8.21 Zirkonolith vom Kaiserstuhl; Drillinge nach $[106]$; DF mit $g=514$

8.2.5 Diskussion

Bereits das Pulverdiagramm ließ einen Unterschied der Zirkonolithe in beiden Proben erkennen: Während Probe SAOW für Zirkonolith ein der Literatur entsprechendes Pulverdiagramm aufweist, zeigt das Pulverdiagramm von Probe S17 außergewöhnlich hohe Intensitäten für die (002)- und (004)-Netzebenenabstände des Zirkonoliths.

Anhand der TEM-Ergebnisse läßt sich dies damit erklären, daß durch die Stapelfehler parallel zur (001)-Ebene ein Textureffekt auftritt. Die c^* -Richtung ist die einzige wohlausgebildete Richtung in diesen Körnern, die übrigen Reflexe stammen von oft nur einzelne Elementarzellen dick ausgebildeten Bereichen, die eine diffuse Linienverbreiterung erzeugen.

Das Auftreten von Drillingen im Zirkonolith mit der Drillingsachse $[106]$ läßt sich mit der Gruppentheorie beim translationsgleichen Übergang von $R\bar{3}c$ nach $C2/c$ ableiten. Die Drillingsachse liegt parallel zur dreizähligen Achse der Übergruppe.

Die Zirkelitstruktur zeigt, daß die Anordnung der M- und N-Schichten in einer 3_1 -Achse möglich ist.

Durch unregelmäßige Stapelung der Doppelschichten nach Zirkonolith- oder Zirkelitstapelfolge sind viele Varianten in der Stapelung möglich, unter anderem auch die Bildung von Drillingen, wobei größere Bereiche von Zirkonolith durch eine Zirkelitstapelfolge verknüpft werden müssen.

8.2.6 Schlußfolgerungen

Mazzi und Munno (1983) fanden Zirkelit nur in Verwachsungen mit Zirkonolith. Die Strukturbestimmung des Zirkelits konnte deshalb nur mit geringer Genauigkeit aus nicht von Zirkonolith überlagerten Reflexen gewonnen werden. Dabei wurde außerdem die Möglichkeit der Verdrillung des Zirkonoliths außer Betracht gelassen.

So müßten weitere TEM-Untersuchungen gerade auch an natürlichen Proben Aufschluß geben, ob es sich beim Zirkelit um eine eigenständige Phase oder nur um einen stark fehlgeordneten Zirkonolith handelt.

Heizexperimente könnten diese Untersuchungen begleiten zur Klärung der Frage, ob bei erhöhten Temperaturen eine gemeinsame Übergruppe von $C2/c$ und $P3_12$ als Untergruppe der Fluoritstruktur existiert.

Eine Möglichkeit zum Eignungstest des Zirkonoliths als SYNROC-Phase ist, die verschiedenen Stadien der Metamiktisierung elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Messungen von Clinard et al. (1983) an Pu-beladenen synthetischen Zirkonolithen ergaben bei längeren Lagerzeiten, also höherer Strahlendosis, eine bessere Gitter-

anpassung bei einer hexagonalen oder rhomboedrischen Aufstellung des Gitters. Es wäre nun zu untersuchen, ob Zirkelit dieser Phase entspricht, also eine Vorstufe zur Metamiktisierung bildet.

Eine Arbeit von Ewing und Headley (1983) untersucht das Gitter natürlicher Zirkonolithe in Abhängigkeit von der Strahlendosis. Es kann ein Übergang vom monoklinen Zirkonolith über eine fluoritähnliche, kubische Struktur bis zur völligen Metamiktisierung mit steigender Strahlendosis nachgewiesen werden.

Zirkelit könnte hier möglicherweise als weitere Zwischenstufe beim Übergang von der monoklinen zur kubischen Phase noch hereinpassen.

Kristallchemisch gäbe es die Möglichkeit, wie es bereits Gatehouse et al. (1981) angefangen hatten, das Ti/Zr-Verhältnis zu variieren und den Einbau anderer Kationen wie z.B. Al^{3+} zu verfolgen.

Der erstellte Stammbau läßt sich dadurch noch erweitern, daß die Beziehungen des Calzirtits (Pyatenko und Pudovkina 1961) und verschiedener Pyrochlorverwandter (Faucher und Caro 1975, Rossell 1979) zur Fluoritstruktur gruppentheoretisch abgeleitet werden.

8.3 BaAl₂Si₂O₈ - PHASEN

Das Phasendiagramm von BaAl₂Si₂O₈ (Abb. 8.22) weist Hexacelsian als die bei 1760°C aus der Schmelze kristallisierende Phase aus. Unterhalb von 1590°C wandelt sich dieser unter Gleichgewichtsbedingungen in Celsian um. Im Gleichgewicht bildet unterhalb von ungefähr 300°C Paracelsian die stabile Phase (Pentinghaus 1981). Dieses Gleichgewicht wird jedoch aufgrund der Kinetik dieser Phasenumwandlung im vorliegenden Fall nicht erreicht, so daß Celsian und Hexacelsian auch noch bei Raumtemperatur als metastabile Phasen auftreten. Deshalb sollen hier nur Hexacelsian und Celsian näher betrachtet werden.

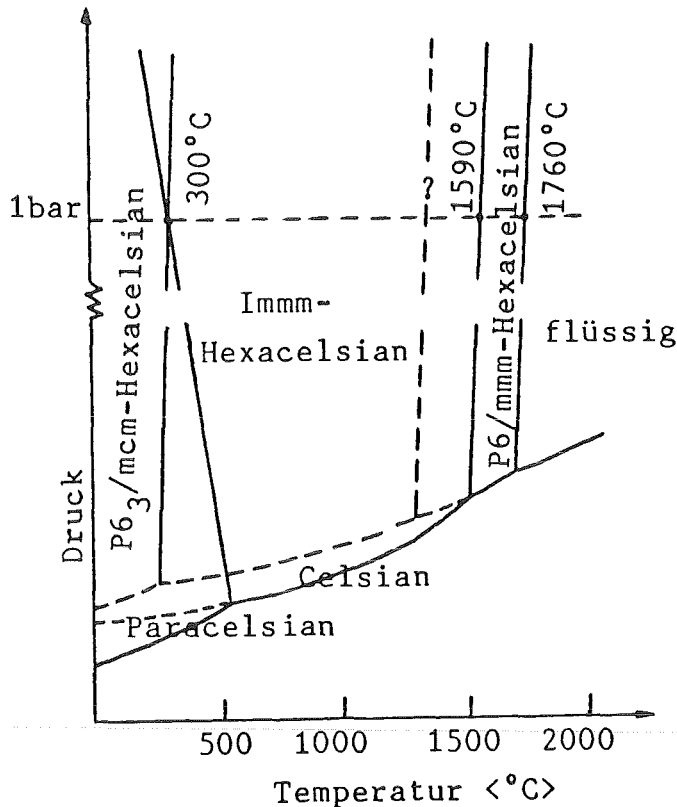


Abb. 8.22
Schematisches Phasendiagramm von BaAl₂Si₂O₈

(nach Lin und Foster 1968
und Pentinghaus 1981)

8.3.1 Hexacelsian

Hexacelsian durchläuft bei der Abkühlung bis auf Raumtemperatur mehrere polymorphe Umwandlungen, ohne sich in den bei tieferen Temperaturen stabilen Celsian bzw. Paracelsian umzuwandeln.

Yoshiki und Matsumoto (1951) hatten bereits eine poly-

morphe Umwandlung des Hexacelsians aufgrund von Diskontinuitäten der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme bei einer Temperatur von 300°C festgestellt, als Oehlschlegel et al. (1976) der Nachweis gelang, daß sich diese Umwandlungstemperatur mit zunehmendem Ersatz von $Ba^{2+} + 2Al^{3+}$ durch $2Si^{4+}$ zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Durch In-situ-Heizexperimente konnte Müller (1977) bei ungefähr 300°C die Umwandlung eines hexagonalen in einen orthorhombischen, pseudohexagonalen Hexacelsian im TEM beobachten. Die Raumgruppe der bei höheren Temperaturen auftretenden Phase bestimmte er aufgrund der Auslöschungsregeln mit Immm. Unterhalb von 300°C besitzt Hexacelsian die Raumgruppe $P6_3/mcm$. Beide Raumgruppen liegen als Untergruppen der Raumgruppe $P6/mmm$ auf verschiedenen Ästen des Stammbaums (Abb. 8.23).

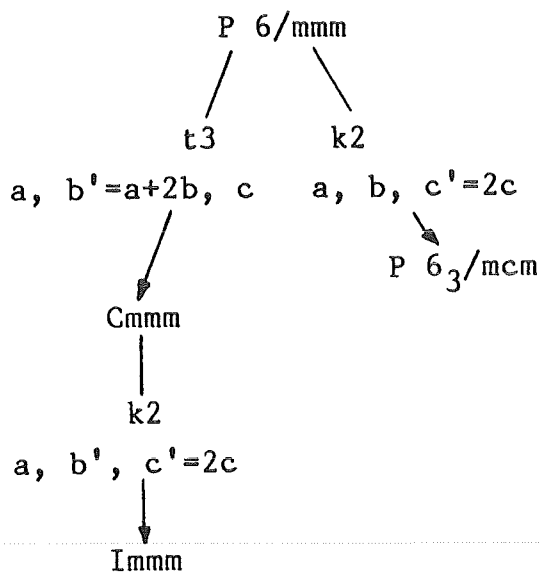


Abb. 8.23
Stammbaum zu den
Modifikationen von
Hexacelsian

(aus Müller 1977)

Entsprechend den Ausführungen von Tendeloo und Amelinckx (1974) und Wondratschek und Jeitschko (1976) für klassen- gleiche "k" und translationsgleiche "t" Gruppen - Untergruppenbeziehungen konnten im $P6_3/mcm$ -Hexacelsian Anti-phasendomänen mit einem Verschiebungsvektor $\underline{R} = 1/2\underline{c}$ nachgewiesen werden. In der Immm-Phase traten zusätzlich

zu Antiphasendomänen auch Drillinge auf.

Bisher fehlen genaue Strukturbestimmungen der einzelnen Hexacelsianmodifikationen. Takéuchi (1958) veröffentlichte lediglich eine gemittelte Strukturbestimmung, so daß man nur das idealisierte Bauprinzip der Hexacelsianstruktur kennt und daraus Modelle für die bestimmten Raumgruppen ableiten kann.

Die ideale Hexacelsianstruktur baut sich aus Doppelschichten von $(Al, Si)O_4$ -Tetraedern auf, die zu hexagonalen Sechsringen angeordnet sind. Zwischen diesen Schichten liegt über jedem Sechsring ein Ba^{2+} -Ion, das die Doppeltetraederschichten nur schwach aneinander bindet (Abb. 8.24).

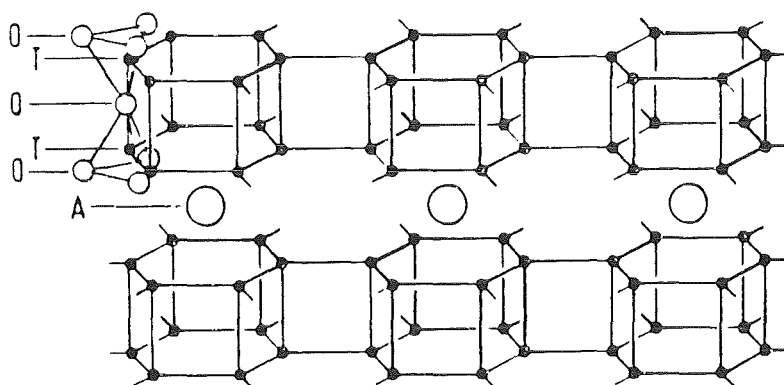


Abb. 8.24 Topologie der Hexacelsianstruktur; zwischen zwei Doppeltetraederschichten die Ba^{2+} -Ionen (A);
 $O = O^{2-}$, $T = Al^{3+}$ bzw. Si^{4+}
 (aus Pentinghaus 1980)

Dadurch läßt sich die gute Spaltbarkeit des Hexacelsians nach (001) erklären. Die idealisierte Struktur mit statistischer Verteilung der Tetraederkationen besitzt die Raumgruppe $P6/mmm$ bei einer Elementarzelle von $a = 5,3\text{\AA}$ und $c = 7,8\text{\AA}$.

Für die hexagonale Phase der Raumgruppe $P6_3/mcm$ müssen die Sechsringe trigonal verzerrt werden (Abb. 8.25). Wie aus dem Stammbaum auch zu entnehmen, besitzt diese Modifikation eine gegenüber der idealen $P6/mmm$ -Struktur

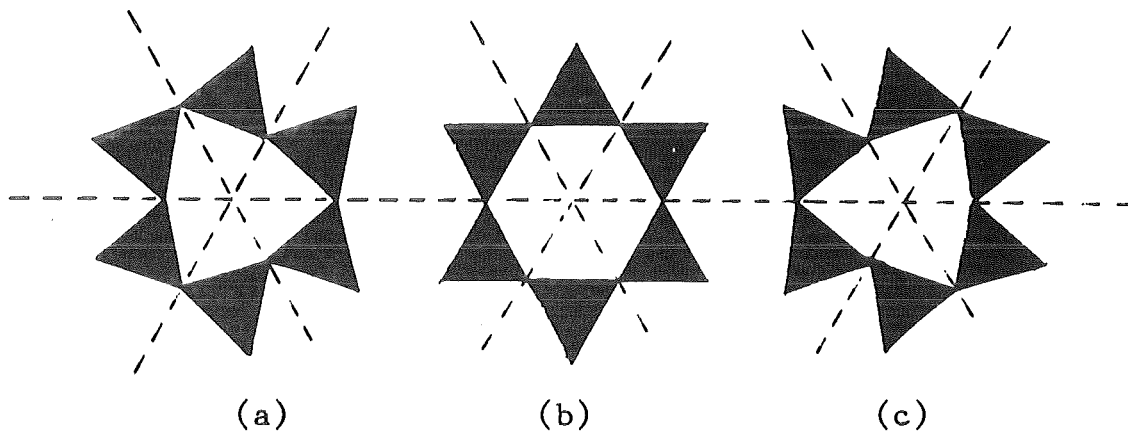


Abb. 8.25 Hexagonaler Sechsring (b) der Raumgruppe P6/mmm; trigonale Verzerrung eines Sechsrings, beide Orientierungsvarianten (a) und (b)

verdoppelte c-Achse. Die trigonale Verzerrung der Doppeltetraederschichten erfolgt abwechselnd in der einen und der anderen Orientierung (Abb. 8.25 a und c), was zu einer Stapelfolge ABAB der Doppeltetraederschichten führt. Die beobachteten Antiphasendomänen mit $\underline{R} = 1/2\underline{c}$ lassen sich mit Hilfe dieses Strukturmodells als fehlerhafte Stapelfolge ABAAB erklären.

Die Immm-Phase verlangt eine orthorhombische Verzerrung der Sechsringe. Der Verlust der Dreizähligkeit entlang der c-Achse ergibt die Möglichkeit zur Drillingsbildung. Die Gitterkonstanten der orthorhombischen Phase a_o , b_o und c_o leiten sich von der hexagonalen Elementarzelle der idealen Hexacelsianstruktur a_h und c_h folgendermaßen ab:

$$a_o = a_h \quad b_o = a_h \sqrt{3} \quad c_o = 2c_h$$

Da in den bisher bestimmten Raumgruppen nebeneinanderliegende und innerhalb der Doppeltetraederschicht übereinanderliegende Tetraeder jeweils durch eine Spiegelebene verknüpft sind, ist eine Ordnung von Al und Si nicht möglich, ohne gegen die Regel von Loewenstein (1954) zu verstoßen. Danach dürfen nie zwei AlO_4 -Tetraeder miteinander verknüpft sein. Aufgrund des Al/Si-Verhältnisses von 1:1 ist jedoch eine Ordnung innerhalb der Tetraeder

sehr wahrscheinlich. Die Folge einer geordneten Al/Si-Verteilung wäre, daß die Symmetrie der angegebenen Raumgruppen um die Spiegelebenen verringert werden müßte.

8.3.2 Celsian

Strukturbestimmungen von Celsian ergaben die Isomorphie zu Sanidin (Taylor et al. 1934, Gay 1956, Newnham und Megaw 1960, Griffen und Ribbe 1976).

Während Sanidin (Abb. 8.26) jedoch die Raumgruppe $C2/m$ besitzt, verlangen zusätzliche b-Reflexe (Laves und Goldsmith 1954) mit $h+k=2n+1$ und $l=2n+1$ eine Verdoppelung der c-Gitterkonstanten, was zur Raumgruppe $I2/c$ führt mit den Gitterkonstanten $a=8,622\text{\AA}$, $b=13,078\text{\AA}$, $c=14,411\text{\AA}$ und $\beta=115,09^\circ$ (Griffen und Ribbe 1976).

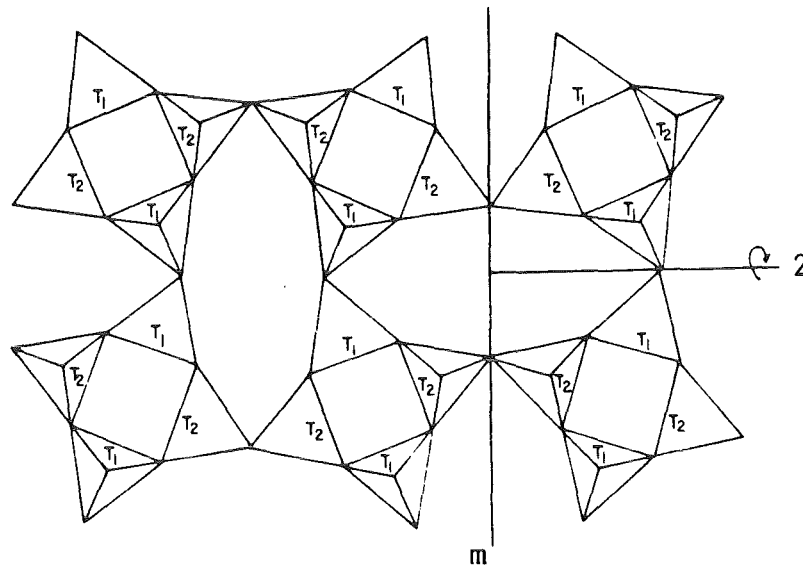


Abb. 8.26 Tetraedergerüst von Sanidin und Celsian
(aus Putnis und McConnell 1980)

Ursache hierfür ist die Ordnung von Al und Si. Nach der Regel von Loewenstein (1954) dürfen in Silikaten nie zwei AlO_4 -Tetraeder miteinander verknüpft werden. Sanidin kann dieser Regel auch dann gehorchen, wenn eine ungeordnete Verteilung vorliegt, da das Al/Si-Verhältnis 1:3 beträgt. Im Mikroklin führt die Ordnung von Al und Si zur Raumgruppe $C\bar{1}$. Im Celsian dagegen ist dieser Regel am

besten Genüge getan, wenn Al und Si geordnet verteilt sind; jeder AlO_4 -Tetraeder ist mit vier SiO_4 -Tetraedern verknüpft und umgekehrt. Abb. 8.27 zeigt den Einfluß der Ordnung von Al und Si auf die c-Achse. Im Celsian muß die c-Achse gegenüber der c-Achse des Sanidins verdoppelt werden. In (Ba,K)-Mischkristallen ist jedoch wegen des gekoppelten Ersatzes von $\text{Ba}^{2+} + \text{Al}^{3+}$ gegen $\text{K}^+ + \text{Si}^{4+}$ ein gewisser Unordnungsgrad unumgänglich (Griffen und Ribbe 1976).

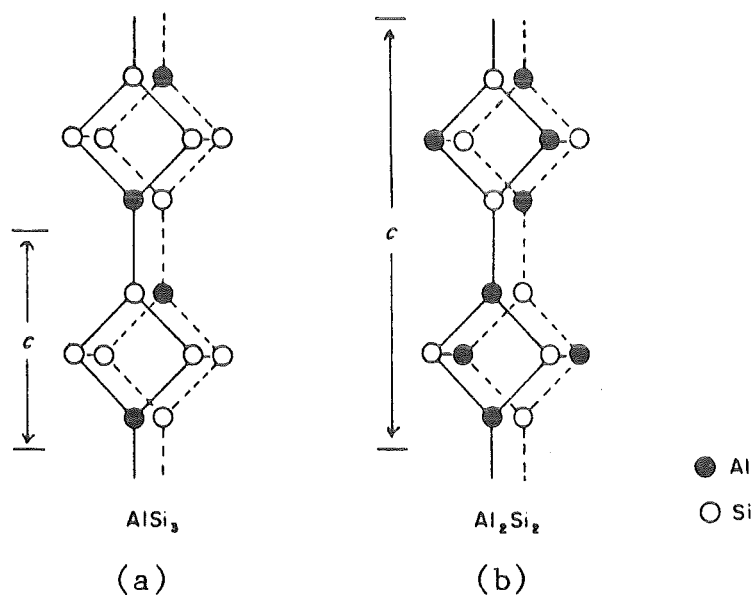


Abb. 8.27 Al/Si-Ordnung in Feldspäten;
(a) Al:Si=1:3, Mikroklin, Sanidin, Tiefalbit
(b) Al:Si=2:2, Celsian, Anorthit; es erfolgt
eine Verdoppelung der c-Achse
(aus Putnis und McConnell 1980)

Der strukturelle Zusammenhang von Hexacelsian und Celsian läßt sich durch ein Verschieben der Vierringbänder der Celsianstruktur um $a/2$ entlang der a-Achse des Celsians schematisch darstellen (Abb. 8.28).

Während die ungeordneten Ba/K-Feldspäte bei hohen Temperaturen eine lückenlose Mischkristallreihe bilden, nehmen die reinen Endglieder bei tieferen Temperaturen nur begrenzt die andere Komponente auf (Gay und Roy 1968, Viswanathan und Kielhorn 1983). Im Bereich mittlerer

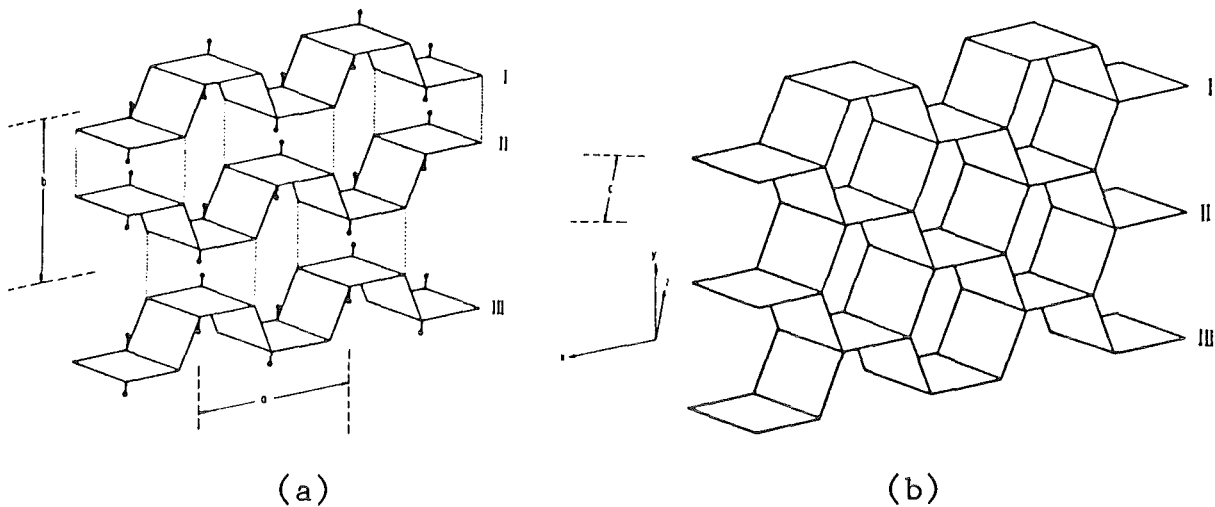


Abb. 8.28 Verschiebung der Vierringbänder des Celsians (a) um $a/2$ führt zur Anordnung der Bänder im Hexacelsian (b)
(aus Pentinghaus 1980)

Zusammensetzungen existieren wieder Mischkristalle, die Hyalophane. Diese sind im Bereich geringer Cn-Gehalte triklin, am anderen Ende der Mischkristallreihe monoklin. Die genaue Lage der Mischungslücken konnte jedoch aufgrund sehr feiner Verwachsungen bisher noch nicht bestimmt werden.

Ein Maß für den Ordnungszustand der Ba/K-Feldspäte liefert nach Viswanathan und Brandt (1978) die Auftragung der c-Achse gegen das Volumen der Elementarzelle.

Ungeordnete Feldspäte besitzen bei gleichem Volumen die kleinere c-Achse.

Eine Vergrößerung der c-Achse ergibt sich ebenfalls durch den Einbau von Fe^{3+} anstelle von Al^{3+} (Viswanathan und Kielhorn 1983).

In Abb. 8.29 wurden Werte von Gay und Roy (1968) und Viswanathan und Kielhorn (1983) den Meßergebnissen von Pentinghaus (1981) an Ti-haltigen Celsianen aus SYNROC-Proben gegenübergestellt. Die Ti-haltigen Celsiane besitzen extrem große c-Konstanten. Diese Vergrößerung der c-Achse wird zum einen durch den Einbau von Ti^{4+} in die Tetraeder

bedingt. Die Aufnahmefähigkeit von Ti^{4+} erhöht sich mit zunehmender Bildungstemperatur der Celsiane (Pentinghaus 1981). Zum anderen lassen die großen c-Werte auf einen hohen Ordnungsgrad der untersuchten Celsiane schließen.

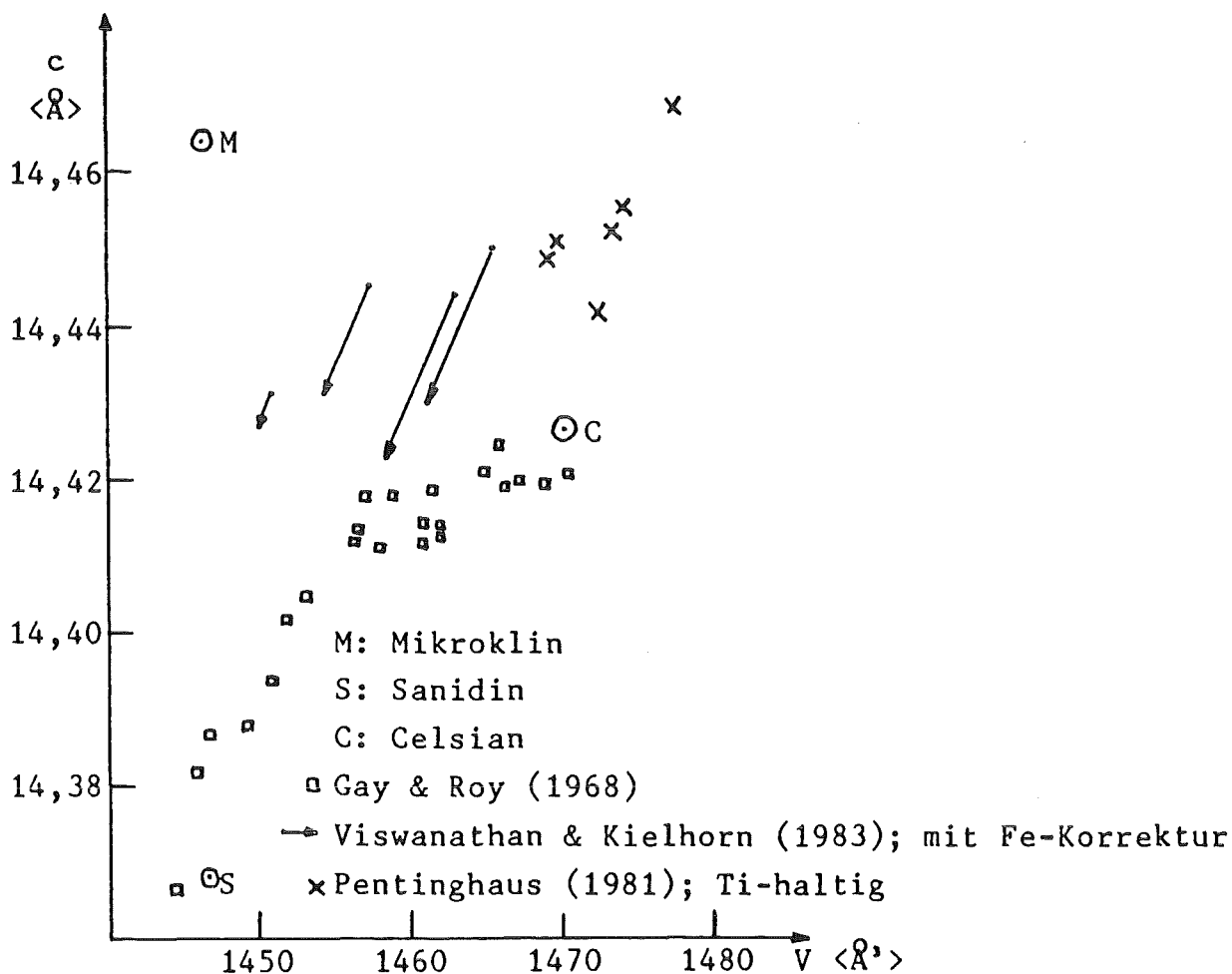


Abb. 8.29 c-V-Diagramm für Ba/K-Feldspäte; c nimmt mit steigendem Ordnungsgrad und steigendem Fe- bzw. Ti-Gehalt zu (nach Viswanathan und Kielhorn 1983)

8.3.3 Beobachtungen am TEM

Wie bereits die röntgenographischen Voruntersuchungen ergaben, konnte Hexacelsian nur in Probe S17 nachgewiesen werden, während Celsian in beiden Proben gefunden wurde.

8.3.3.1 Hexacelsian

In Probe S17 liegt die $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ -Phase weitgehend als Hexacelsian vor. Der Großteil dieses Hexacelsians besitzt wiederum die Raumgruppe $P6_3/mcm$, nur ein geringer Teil konnte in Raumgruppe $Immm$ indiziert werden.

Die Abbildungen 8.30 bis 8.32 zeigen Antiphasendomänen im $P6_3/mcm$ -Hexacelsian. In der Dunkelfeldnetzebenenabbildung 8.32 erkennt man die Netzebenenabstände von $15,6\text{\AA}$. An den Antiphasendomänen erfolgt, hier nicht aufgelöst, eine Stapelung der Periodizität $7,8\text{\AA}$.

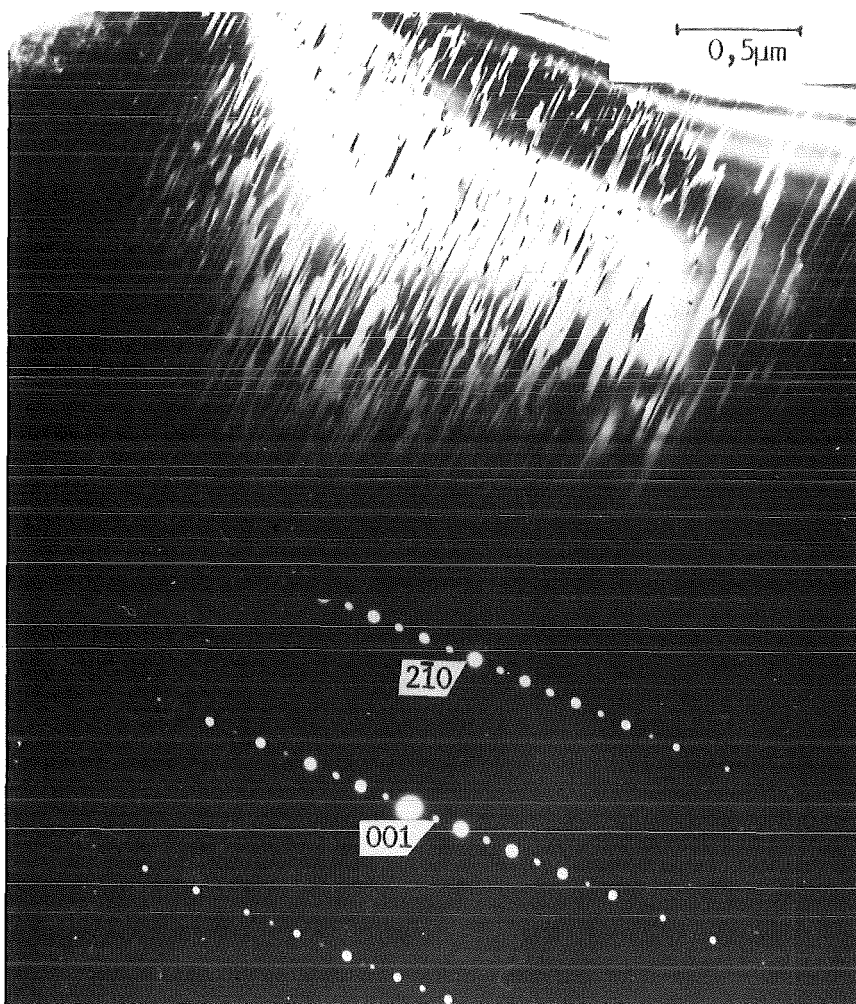


Abb. 8.30 Antiphasendomänen in $P6_3/mcm$ -Hexacelsian;
DF mit $g=2\bar{1}1$, $l=2n+1$

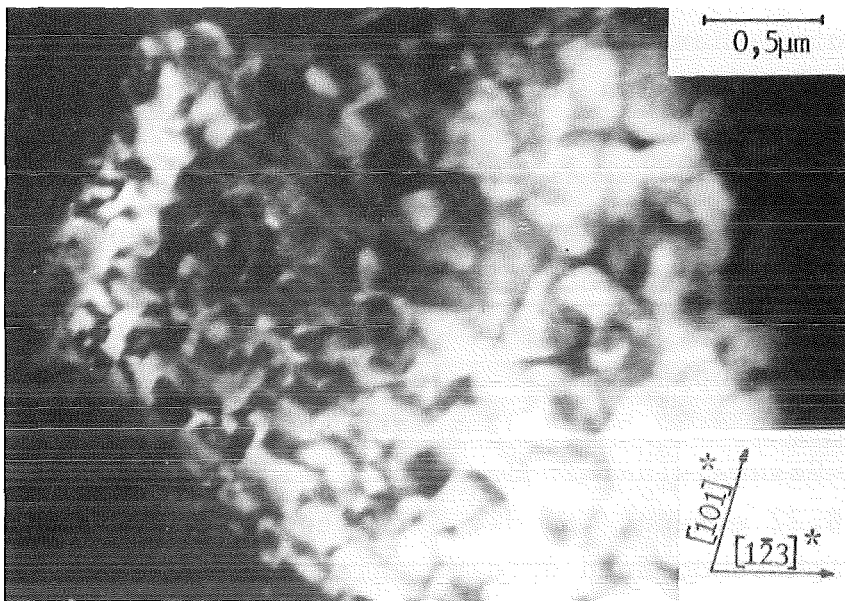


Abb. 8.31 Antiphasendomänen in $P6_3/mcm$ -Hexacelsian;
DF mit $g=1\bar{2}3$

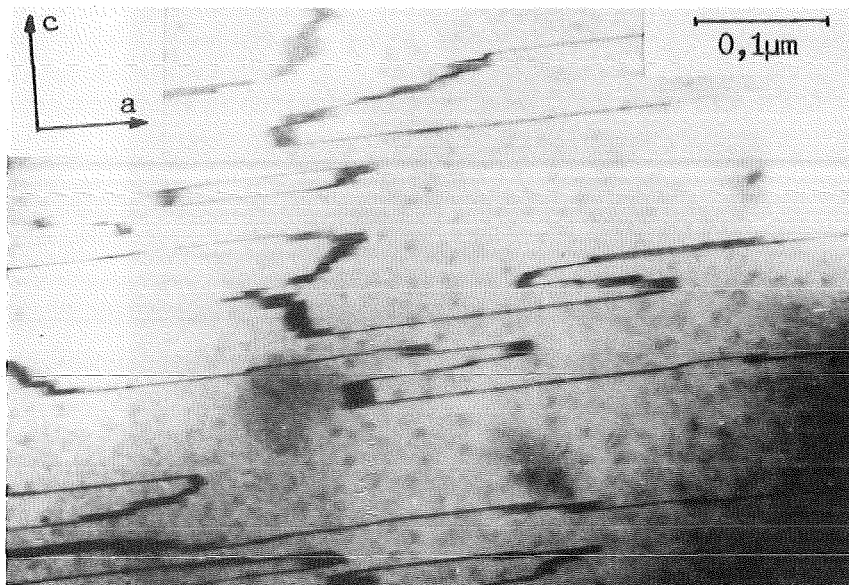


Abb. 8.32 Antiphasendomänen in $P6_3/mcm$ -Hexacelsian;
Dunkelfeldnetzebenenabbildung mit $g=2\bar{1}1$;
die Periodizität der Linien entspricht dem
Abstand der (001)-Netzebenen von $15,6\text{\AA}$

Abb. 8.33 zeigt das Dunkelfeld eines verdrillingten Imm-Hexacelsians mit $g=1\bar{2}1$. In der Bildmitte hell ein Drillingsindividuum, umsäumt von Antiphasendomänen, die aufgrund des Stammbaums auch für diese Modifikation hergeleitet werden können.

Zur Unterscheidung der beiden Modifikationen werden die Beugungsbilder zuerst orthorhombisch indiziert.

Die beiden Phasen unterscheiden sich nur in Beugungsbildern, die ungerade l-Werte aufweisen.

Bei der $P6_3/mcm$ -Phase gilt für die beiden anderen Indizes h und k die Regel $h+k=2n$, während im Imm-Hexacelsian bei ungeraden l-Werten auch $h+k=2n+1$ sein muß.

Die Umrechnung der orthorhombischen (hkl)-Werte auf die hexagonale Zelle (HKL) erfolgt gemäß der Transformationsgleichung:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix}$$

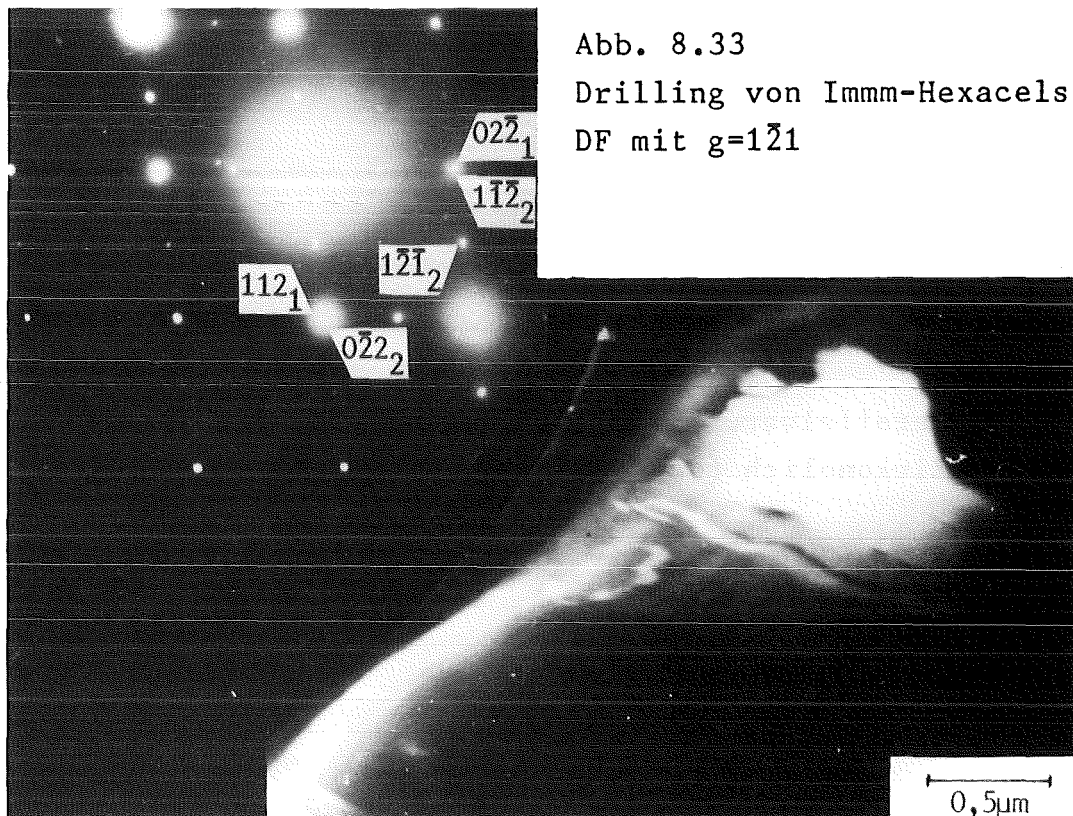


Abb. 8.33
Drilling von Imm-Hexacelsian;
DF mit $g=1\bar{2}1$

Abb. 8.34 zeigt transmissionselektronenmikroskopisch die orientierte Verwachsung von Hexacelsian mit Zirkonolith, was auch im REM beobachtet wurde. Das Beugungsbild zeigt, daß die c^* -Achsen der beiden Phasen parallel liegen, also die (001)-Ebenen miteinander verwachsen sind.

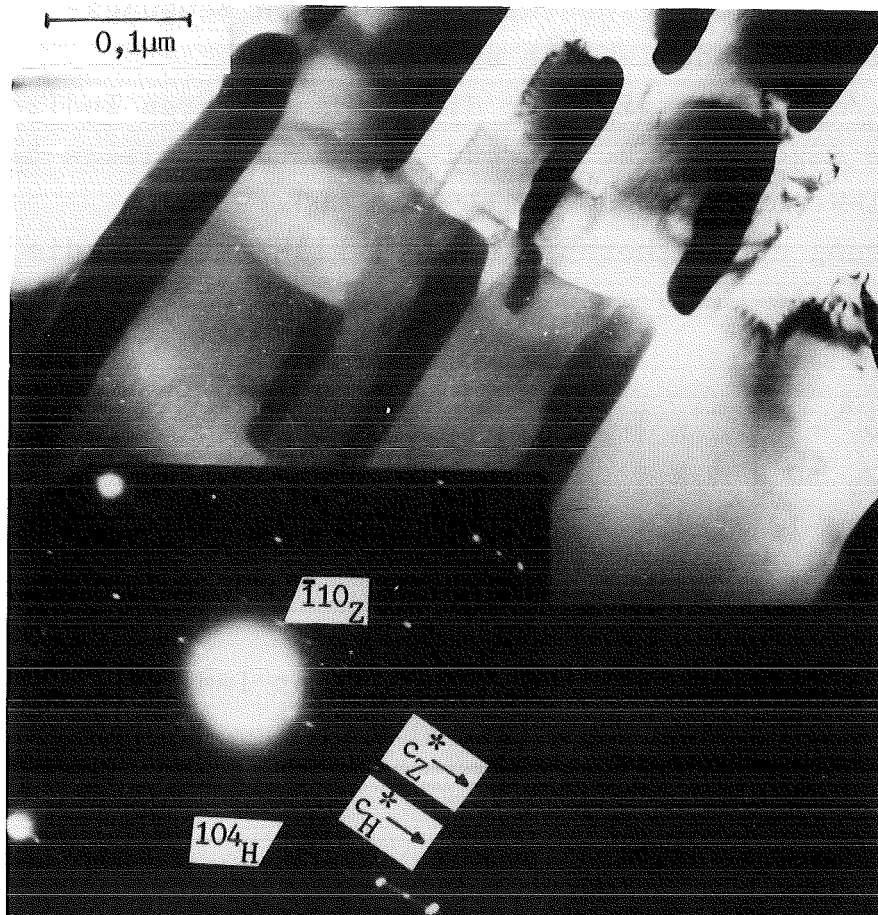


Abb. 8.34 Parallelverwachsung von Hexacelsian (hell) mit Zirkonolith (dunkel)

8.3.3.2 Celsian

Celsian ist die Modifikation, die in SAOW als alleiniger Vertreter von $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ erscheint.

Die Abbildungen 8.35 und 8.36 zeigen einen nach dem Karlsbader Gesetz verzwilligten Celsian. Es handelt sich dabei um ein Achsengesetz mit der c-Achse als Zwillingsachse und der (010)-Ebene als Verwachsungsebene.

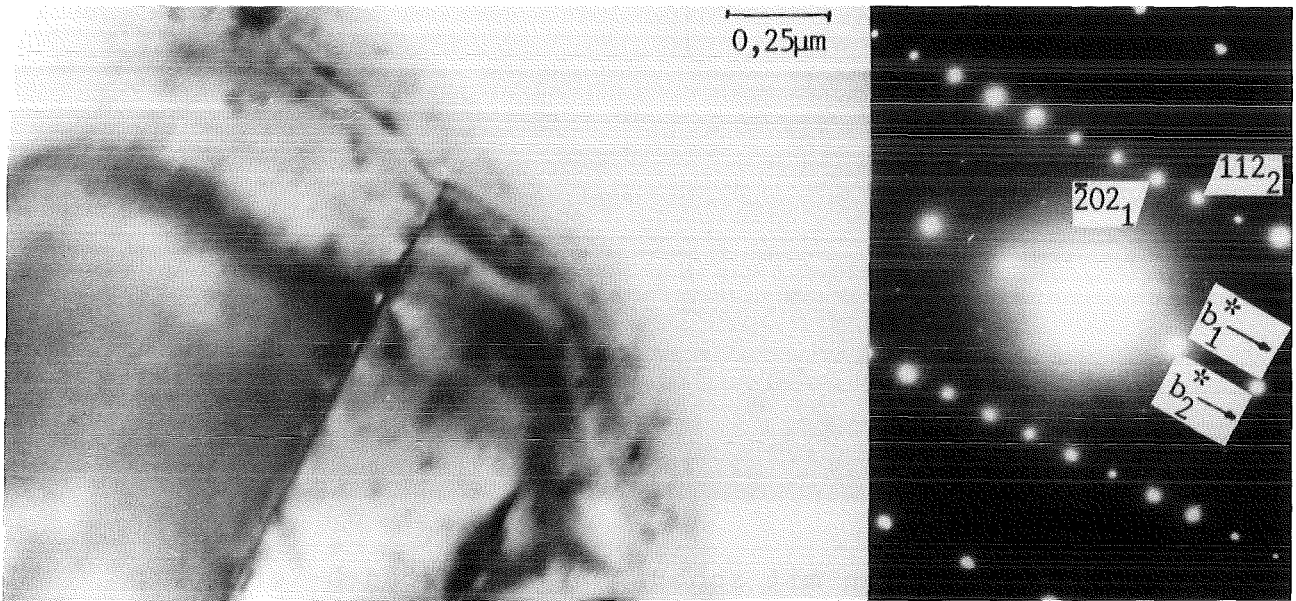


Abb. 8.35 Karlsbader Zwilling von Celsian aus SAOW;

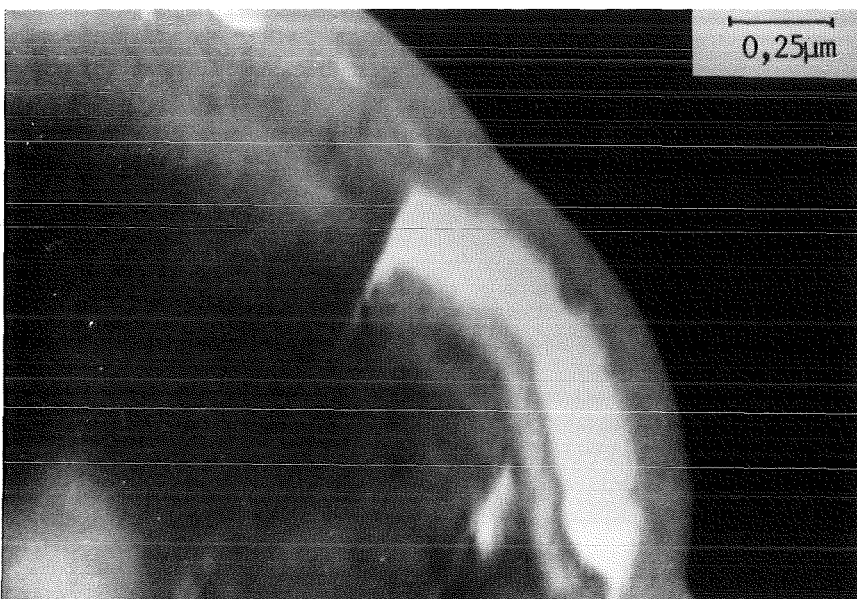


Abb. 8.36 DF mit $g=\bar{2}02$ zu Abb. 8.35

Ein Maß für die Ordnung von Al und Si ist das Auftreten der b-Reflexe mit $h+k=2n+1$ und $l=2n+1$. Sie treten nur in der geordneten Struktur als Folge der Verdoppelung der c-Achse gegenüber der c-Achse des Sanidins auf.

Abb. 8.37 zeigt die Zone $[100]$ mit scharf ausgebildeten b-Reflexen. Mit dem hier zur Verfügung stehenden TEM

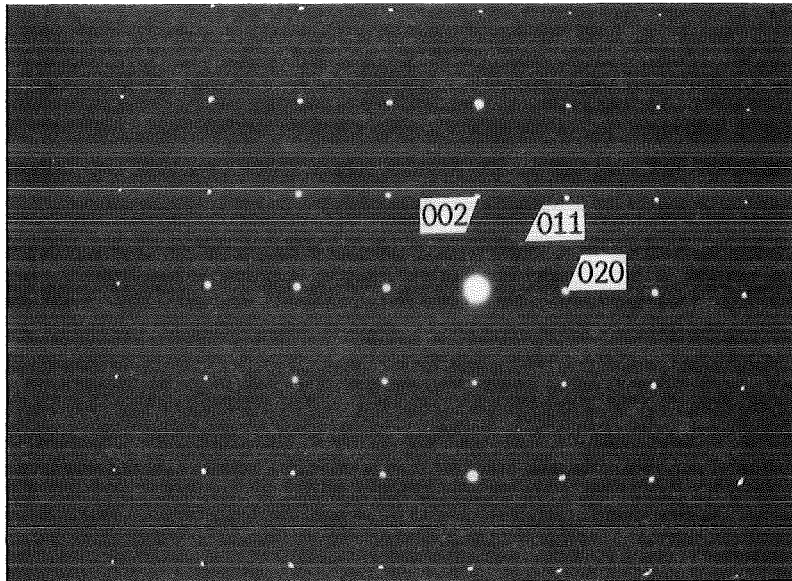


Abb. 8.37 Celsian mit scharf ausgebildeten b-Reflexen;
aus Probe SAOW

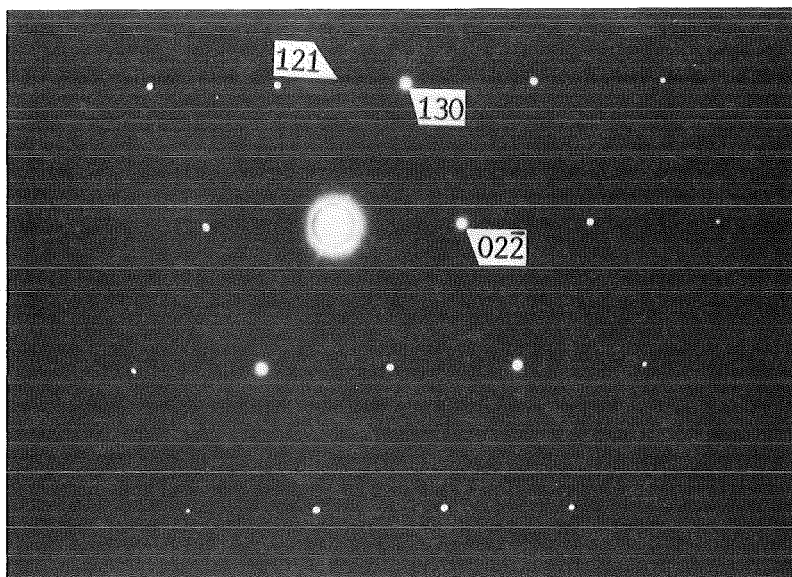


Abb. 8.38 Celsian mit schwach ausgebildeten b-Reflexen;
aus Probe SAOW

konnten Antiphasendomänen, die als Folge der Ordnung von Al und Si auftreten können, nicht nachgewiesen werden. In Abb. 8.38 sind die b-Reflexe dagegen nur ganz schwach erkennbar.

8.3.4 Diskussion

Beim Hexacelsian handelt es sich um eine in SYNROC unerwünschte Phase, da sie bei relativ niedrigen Temperaturen eine polymorphe Umwandlung durchläuft. Mit dieser Umwandlung ist eine Volumenänderung verbunden, die zu Rissen führen kann.

Durch seine Ähnlichkeit zu Schichtsilikaten hat Hexacelsian keine gute Resistenz gegen angreifende wässrige Lösungen. Somit muß man bestrebt sein, bei der Abkühlung die Keimbildung des Hexacelsians zu unterdrücken.

Hier entsteht er durch heterogene Keimbildung an Verunreinigungen, wohl auch an bereits auskristallisierten Zirkonolithen, wie die Verwachsungen zeigen. Eine orientierte Entmischung kann weitgehend ausgeschlossen werden, da die beiden Phasen chemisch keine Gemeinsamkeiten besitzen.

Das bevorzugte Auftreten der $P6_3/mcm$ -Phase steht in Einklang mit den Beobachtungen von Müller (1977).

Daß auch die $Immm$ -Phase gefunden werden konnte, liegt daran, daß sich die Umwandlungstemperatur des $P6_3/mcm$ -Hexacelsians durch Abweichungen in der Stöchiometrie zu tieferen Temperaturen verschiebt. So kann auch bei Raumtemperatur eine (Si-reiche) $Immm$ -Phase auftreten.

Der Nachweis dieser stöchiometrischen Schwankungen muß allerdings mittels eines mit einer EDA ausgerüsteten TEMs noch erfolgen.

Die Celsiane sind durch die relativ rasche Abkühlung noch nicht vollständig geordnet, wie die teilweise nur schwach ausgebildeten b-Reflexe zeigen.

8.3.5 Schlußfolgerungen

Bei den Hexacelsianmodifikationen müßten dringend die Existenzbereiche der einzelnen Raumgruppen, begleitet von genauen Strukturbestimmungen, untersucht werden.

Weiter wäre es interessant, den Einfluß von Ti^{4+} sowohl im Hexacelsian als auch im Celsian zu verfolgen.

Ein Ersatz von Al^{3+} durch Ti^{4+} hätte zur Folge, daß Ba^{2+} -Leerstellen zum Ladungsausgleich beitragen müßten.

Beim Celsian müßte die Mischkristallreihe zum Sanidin bzw. zum Mikroklin in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht werden. Hier könnte die TEM bei der Analyse der in der Literatur (Viswanathan und Kielhorn 1983) angegebenen feinen Verwachsungen behilflich sein.

Letztendlich können Temperexperimente von Hexacelsian Auskünfte über die Phasenumwandlung zu Celsian geben. Ansätze dazu findet man bereits in der Literatur bei Bahat (1970).

8.4 KAlSiO₄ - PHASEN

Von KAlSiO₄ wurden bereits viele Modifikationen beschrieben, die in Tabelle 8.39 zusammengestellt sind.

8.4.1 Kalsilit

Aristotyp dieser Strukturfamilie ist ein ideales Tridymitgitter. Hierbei werden Sechsringe, bestehend aus abwechselnd nach oben und nach unter zeigenden SiO₄-Tetraedern über deren Spitzen zu einem Raumnetz verknüpft. Die Tetraeder liegen jeweils spiegelbildlich übereinander ("eclipsed").

Hochtridymit, die über 380°C stabile Tridymitmodifikation, besitzt die Raumgruppe P6₃/mmc. Während die idealisierte Struktur gestreckte Si-O-Si-Winkel über die verknüpfenden Tetraederspitzen aufweist, weichen diese Winkel im Hochtridymit etwas von 180° ab.

Nach Untersuchungen von Liebau (1961) ist ein Si-O-Si-Winkel von 180° energetisch ungünstig, so daß genaue Strukturuntersuchungen immer Abweichungen von 180° ergaben, auch für (Al,Si)-O-(Al,Si)-Winkel.

Im Kalsilit wird nun die Hälfte des Si⁴⁺ aus dem Tridymit nach der Formel



ersetzt. Das K⁺ findet in den bereits im Tridymitgitter vorhandenen großen Hohlräumen gut Platz und stabilisiert die Gerüststruktur. Zusätzlich werden die Sechsringe trigonal deformiert, wobei sich übereinanderliegende Sechsringe gegensinnig verdrehen ("staggered"), so daß die Tetraeder nicht mehr durch eine Spiegelebene verknüpft sind (Abb. 8.40). Die Raumgruppe dieser Struktur bei ungeordneter Verteilung von Al und Si wäre P6₃22. Verteilt man nun noch Al und Si so, daß wie bei den Feldspäten keine AlO₄-AlO₄-Tetraederverknüpfungen entstehen, so erniedrigt sich die Symmetrie zur Raumgruppe P6₃.

Tabelle 8.39 Modifikationen von KAlSiO_4 (nach Gregorkiewitz 1980)

Bezeichnung	Zusammensetzung	Raumgruppe	a	b	c	Literatur
Kalsilit (hoch)	$\text{Ks}_{96}\text{Ne}_{04}$	P 6_3mc	5,15		8,68	(1)
Kalsilit (tief)	$\text{Ks}_{98}\text{Ne}_{02}$	P 6_3	5,16		8,69	(2)
Kalsilit (geordnet)	?	P 6_3	3a		8,69	(3)
Trialsilit	$\text{Ks}_{80}\text{Ne}_{20}$	P 6_3	15,40		8,60	(4)
Tetrakalsilit H4	$\text{Ks}_{73}\text{Ne}_{27}$	P $6_3(22)$	20,46		8,53	(5) (11)
Kaliophilit synth.	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	P $6_3(22)$	5,18		8,56	(5)
Kaliophilit nat.	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	P 6_322	26,93		8,52	(5) (10)
Kaliophilit nat.anomal		P 6_322	k = 3n diffus			(5)
Kalsilit-01	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	P 222_1	9,01	15,67	8,57	(6)
01-Phase	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	pseudohex.	9,06	15,69	8,56	(5)
Kaliophilit-01	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	P $n2_1\text{m}$	15,67	9,07	8,56	(7)
01-Phase (hoch)	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	P $*a*$	18,11	15,60	8,56	(8)
02-Phase	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$?	8,89	10,47	8,55	(5)
Icmm-Phase	$\text{Ks}_{100}\text{Ne}_0$	C $c**$	18,15	10,55	8,49	(9)
Tetragonale Phase	$\text{K}_{1.1}\text{Al}_{1.1}\text{Si}_{.9}\text{O}_4$	tetr.I	8,94		5,22	(8)

$\text{Ks}=\text{KAlSiO}_4$, $\text{Ne}=\text{NaAlSiO}_4$ (Nephelin)

Literatur: (1) Dollase, Freeborn (1977); (2) Perrotta, Smith (1965); (3) Smith, Sahama (1957); (4) Sahama, Smith (1957); (5) Smith, Tuttle (1957); (6) Kunze (1954); (7) Gregorkiewitz (1980); (8) Cook et al. (1977); (9) Minor et al. (1978); (10) Bannister, Hey (1931); (11) Benedetti et al. (1977)

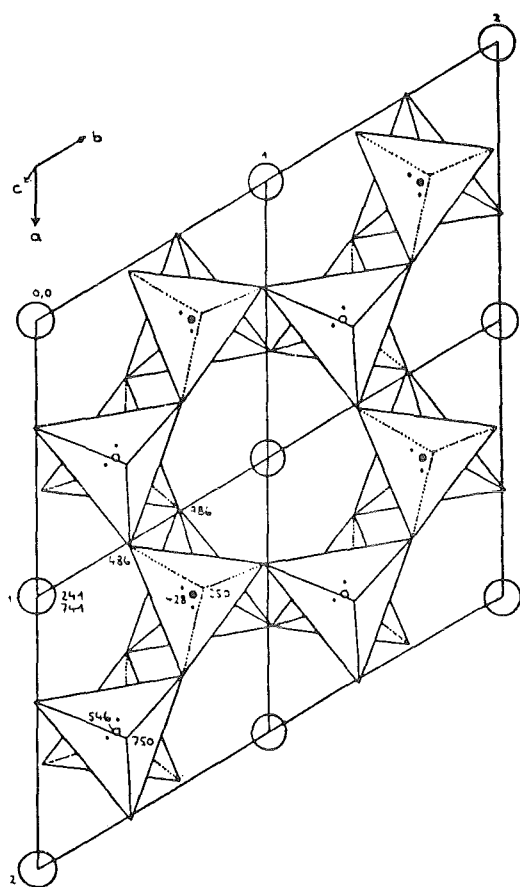


Abb. 8.40
 Struktur von Kalsilit;
 es sind vier Elementar-
 zellen eingezeichnet;
 die axialen O-Atome
 liegen statistisch ver-
 teilt um die dreizählige
 Achse in $1/3, 2/3, z$;
 Höhenangaben in $1000z/c$

(aus Gregorkiewitz 1980)

- = Al³⁺
- = Si⁴⁺
- = K⁺
- Tetraederspitzen = O²⁻

Eine genaue Strukturbestimmung von Kalsilit führten Perrotta und Smith (1965) aus. Sie mußten dabei feststellen, daß die Tetraederringe wie im Tridymit leicht gegeneinander verkippt sind, so daß sich der T-O-T-Winkel von 180° auf 163° reduziert.

Als Verknüpfung von hexagonalen, oval und wie im Kalsilit trigonal verzerrten Sechsringen läßt sich die von Merlino (1983) bestimmte Struktur des Tetrakalsilits beschreiben (Abb. 8.41). Tetrakalsilit, von Smith und Tuttle (1957) auch H4-Phase genannt, gehört zur Mischkristallreihe Kalsilit - Nephelin; rund 30% der K⁺-Ionen wurden durch Na⁺ ersetzt. Durch die Ordnung der Na⁺- und K⁺-Ionen vervierfachen sich die a- und b-Achsen der Kalsilitzelle. Die Verwandtschaft zum Nephelin äußert sich darin, daß die nachfolgenden Tetraederschichten wie im Nephelin "eclipsed", also genau übereinander liegen.

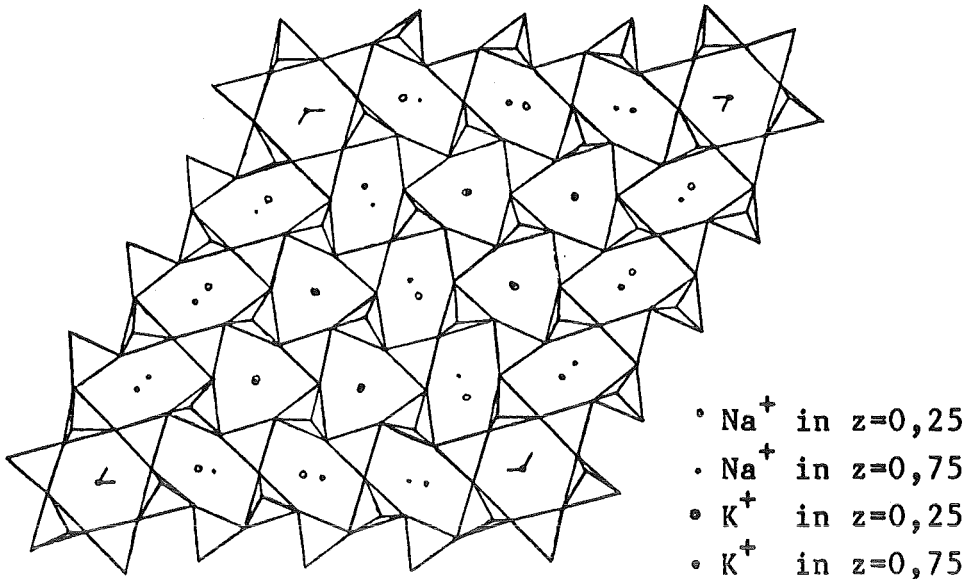


Abb. 8.41 Struktur von Tetrakalsilit; die folgenden Schichten liegen "eclipsed" übereinander (aus Merlino 1983)

Da eine genaue Strukturbestimmung noch fehlt, kann für Trikalsilit (Sahama und Smith 1957) ein ähnlicher Gitteraufbau wie im Tetrakalsilit nur vermutet werden (Merlino 1983). Die a- und b-Richtungen sind gegenüber der Kalsilit-elementarzelle verdreifacht.

8.4.2 Kaliophilit

Eine ganz andere Ringtopologie besitzt, wie Gregorkiewitz (1980) ermittelte, die mit Kaliophilit-01 bezeichnete orthorhombische Phase mit der Zusammensetzung $KAlSiO_4$.

Wie die oben erwähnten Phasen besteht sie zwar auch aus Sechsringen, jedoch wechseln sich hier zwei verschiedene, oval verzernte Ringtypen ab (Abb. 8.42).

Während in Tridymit und seinen Verwandten Kalsilit und Nephelin sich nach oben und unten weisende Tetraeder innerhalb eines Sechsrings abwechseln, gibt es in Kaliophilit-01 Ringe, in denen der erste, zweite und vierte bzw. der erste, zweite und dritte Tetraeder eines Ringes in die gleiche Richtung weist. Die nächste Ringschicht folgt wie bei Tetrakalsilit und Nephelin "eclipsed".

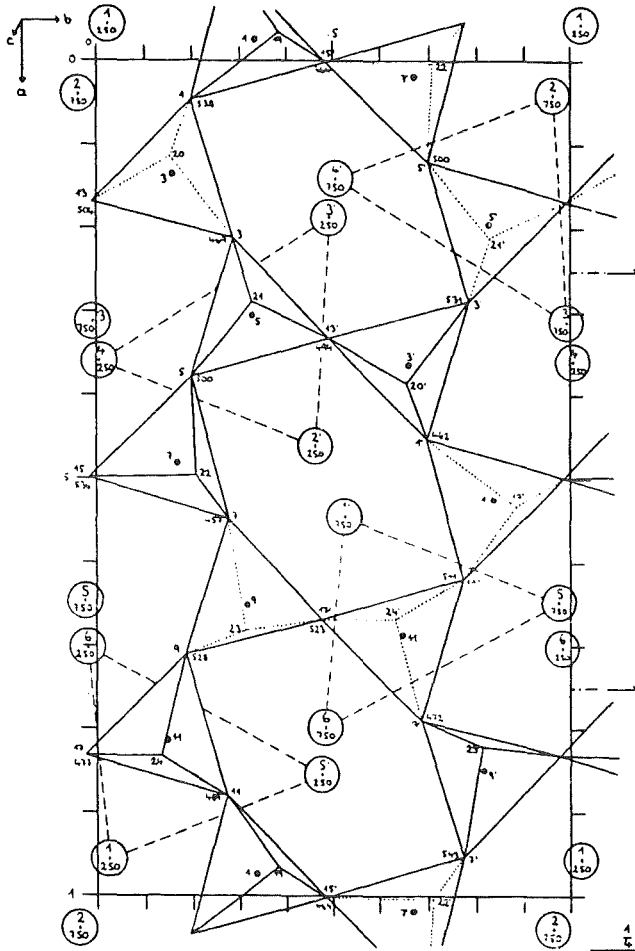


Abb. 8.42
 Struktur von
 Kaliophilite-01;
 Raumgruppe $Pn2_1m$;
 die nächste Ring-
 schicht folgt
 "eclipsed";
 Höhenangaben in $1000z/c$

$\bigcirc = K^+$
 $\bullet = Al^{3+}, Si^{4+}$
 Tetraederspitzen = O^{2-}

(aus Gregorkiewitz 1980)

Die Raumgruppe konnte mit $Pn2_1m$ nur für eine gemittelte Struktur angegeben werden, da sich durch Verdrillung eine Pseudosymmetrie ergibt. Eine geordnete Al/Si-Verteilung würde die Symmetrie um eine Spiegelebene verringern, so daß Gregorkiewitz hierfür die Raumgruppe $P2_1$ vorschlägt.

8.4.3 Geometrische Beziehungen

Mit Ausnahme des natürlichen Kaliophilits lassen sich sämtliche Phasen durch eine orthorhombische Überstrukturzelle mit $a_{\text{üo}} = 12a_{\text{KS}}$, $b_{\text{üo}} = 12\sqrt{3}a_{\text{KS}}$, $c_{\text{üo}} = c_{\text{KS}}$ oder eine hexagonale Überstrukturzelle mit $a_{\text{üh}} = 12a_{\text{KS}}$, $c_{\text{üh}} = c_{\text{KS}}$ darstellen. Im Anhang A.5 werden die $KAlSiO_4$ -Phasen noch einmal zusammengefaßt unter Angabe der Transformationsmatrizen für die orthorhombische Überstrukturzelle und die orthorhombische 01-Elementarzelle. Ergänzt werden diese Angaben durch die Beziehungen der Elementarzellen zur Kalsilitzelle und durch die Ringtopologie des Tetraedergerüsts.

8.4.4 Beobachtungen am TEM

Im TEM erkennt man die KAlSiO_4 -Phase daran, daß sie bereits nach kurzer Beobachtungszeit vollständig amorph wird. Abb. 8.43 zeigt eine amorph gewordene Stelle. Am linken Bildrand erkennt man die beginnende Amorphisierung durch das Auftreten von hellen Punkten.

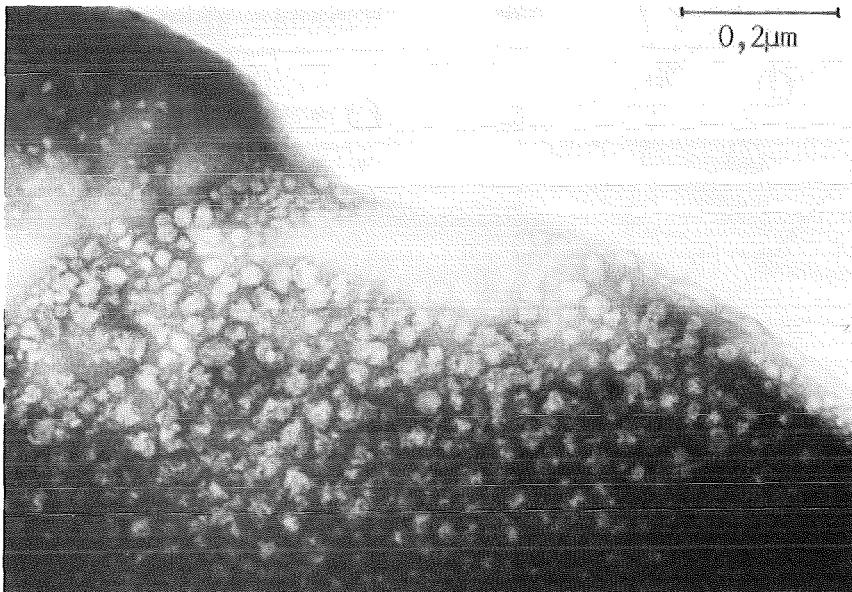


Abb. 8.43 Durch den Elektronenstrahl amorph gewordener Kaliophilit aus SAOW; links oben ist die beginnende Amorphisierung durch helle Punkte angedeutet

In beiden Proben kann man zwei Typen der KAlSiO_4 -Phasen beobachten. Zum einen tritt der orthorhombische Kaliophilit-01 auf. Hier konnten Drillinge nachgewiesen werden (Abb. 8.44). Drillingsachse ist die c-Achse.

In den Beugungsbildern (z. B. Abb. 8.45) treten die mit Kalsilit gemeinsamen Beugungspunkte stärker hervor. Die "Auslöschungsregeln" dieser gemeinsamen Reflexe lauten $h=6n$ und $k=2n$ für Reflexe (hkl) in der Indizierung des Kaliophilit nach Gregorkiewitz (1980).

Die andere Art der Beugungsbilder (Abb. 8.46) fällt dadurch auf, daß parallel zur b^* -Achse von Kaliophilit-01,

die auch parallel zur b^* -Achse des Kalsilits liegt, streaks auftreten. Die scharfen Beugungsmaxima lassen sich der hexagonalen Kalsilitzelle zuordnen, während diffuse Zwischenmaxima eine Vervierfachung der Elementarzelle wie bei Tetrakalsilit notwendig machen. Die Umrechnung der (hkl) -Werte des Kalsilits auf Tetrakalsilit geschieht dadurch, daß die h - und k -Werte jeweils mit vier multipliziert werden müssen. Die c -Achse bleibt bei allen Phasen unverändert.

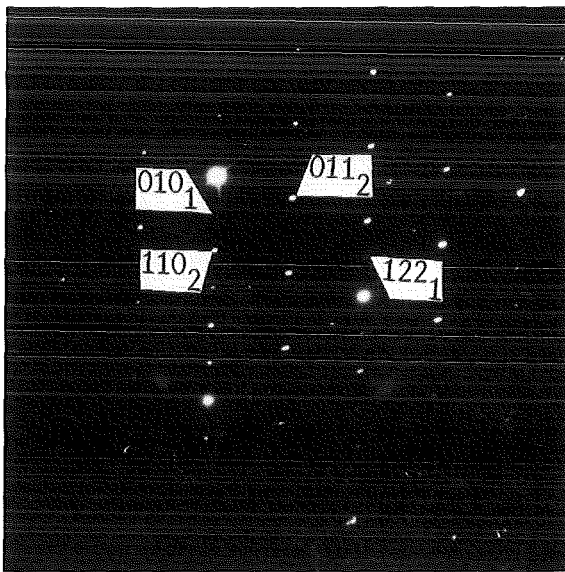


Abb. 8.44
Drillinge von Kaliophilite-01 aus S17;
Verwachsung der Zonen
 $[1\bar{1}\bar{1}]$ und $[0\bar{2}1]$

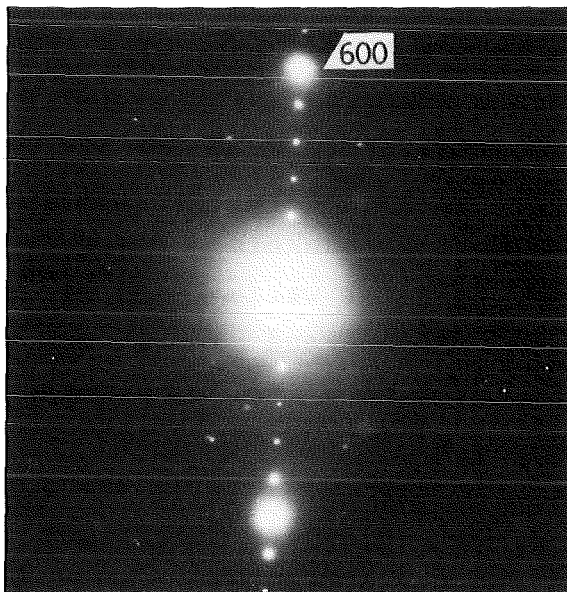


Abb. 8.45
Kaliophilite-01 aus SAOW;
 a^* -Achse; die mit Kalsilit
gemeinsamen Reflexe mit
 $h = 6n$ treten stärker
hervor

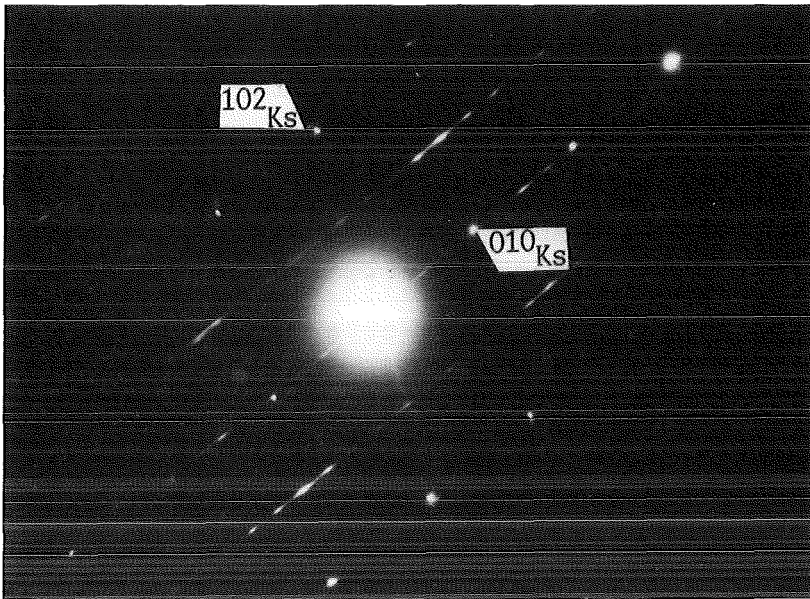


Abb. 8.46 "Tetrakalsilit" aus SAOW; die scharfen Beugungspunkte lassen sich als Kalsilit indizieren; die Zwischenmaxima verlangen eine Vervierfachung der Elementarzelle; streaks parallel der b^* -Achse

8.4.5 Diskussion

Die KAlSiO_4 -Phasen bilden als Zwickelfüllungen die erstarrte Restschmelze. Besonders in Probe S17 sind diese Zwickel noch extrem feinkristallin und nur vereinzelt gut als Kaliophilit-01 auskristallisiert. Die Beugungsbilder mit streaks deuten diesen Übergang an.

Da Tetrakalsilit eigentlich eine Phase der Mischkristallreihe zum Nephelin ist, hier jedoch kein Na vorliegt, kann nur der Einbau von Ti^{4+} diese Überstruktur erzeugen. Die energiedispersive Analyse liefert einen erhöhten Ti-Gehalt für die kristallin ausgebildeten KAlSiO_4 -Bereiche, die im REM an ihrer Lumineszenz und als dunkelste Phase erkannt werden. Aus der EDA kann vermutet werden, daß Ti^{4+} anstelle von Al^{3+} eingebaut wird, da genügend Si^{4+} in der Summenformel vorhanden ist. Der Ladungsausgleich verlangt, daß dafür K^+ -Leerstellen eingebaut werden. Diese Leerstellen können denselben Effekt erzeugen wie der Einbau von Na^+ in Tetrakalsilit. Der geordnete Einbau derartiger Leerstellen liefert das Modell für die auftretende Überstruktur.

Noch nicht geklärt ist damit die Ringtopologie dieses Tetrakalsilits. Es wäre hier nämlich auch denkbar, daß die Ringtopologie des Kaliophilits dieser Struktur zugrunde liegt und nur durch Verzerrung der Ringe und den geordneten Einbau von K^+ -Leerstellen die Überstruktur erscheint.

Die streaks deuten an, daß die Ringanordnung nicht vollständig geordnet ist.

8.4.6 Schlußfolgerungen

Obwohl bereits viele Untersuchungen über $KAlSiO_4$ -Phasen existieren, sind die Phasenbeziehungen untereinander immer noch nicht ganz eindeutig geklärt (Tuttle und Smith 1958). Wie auch die Untersuchungen hier gezeigt haben, spielen zusätzlich anwesende Kationen eine große Rolle beim Auftreten einer Phase und bei der Bildung von Überstrukturen.

Der Einfluß dieser Kationen könnte experimentell weiterverfolgt werden. Dies müßte auch mit Blick auf die verschiedenen Ringtopologien geschehen.

8.5 NEBENGEMENGTEILE

8.5.1 Perowskit CaTiO_3

8.5.1.1 Struktur

Die ideale Perowskitstruktur ABO_3 ist nur in SrTiO_3 verwirklicht. Ein kubisch primitives Gitter aus B-Kationen wird von einem A-Kation zentriert. Die Anionen koordinieren die Kationen oktaedrisch und liegen somit auf den Kantenmitten des Würfels aus den B-Kationen (Abb. 8.47).

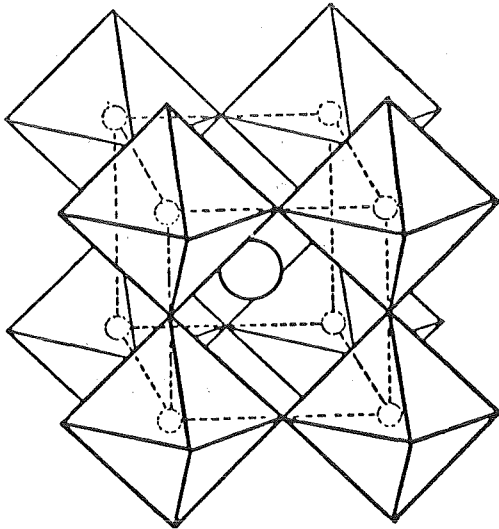


Abb. 8.47

Idealisierte Perowskitstruktur; Würfel aus B-Kationen zentriert von einem A-Kation; BO_6 -Oktaeder eingezeichnet

(aus Bragg 1965)

Nach einer Strukturbestimmung von Kay und Bailey (1957) besitzt CaTiO_3 nur noch die Raumgruppe Pcmn mit den Gitterkonstanten $a=5,37\text{\AA}$, $b=7,64\text{\AA}$ und $c=5,44\text{\AA}$.

Eine Übersicht über die Gruppen-Untergruppenbeziehungen der ABO_3 -Vertreter gibt der Stammbaum (Abb. 8.48).

Das fehlende CaTiO_3 ist vergleichbar mit GdFeO_3 ; durch Vertauschung von b- und c-Achse aus der Strukturbestimmung von Kay und Bailey (1957) erhält man die Raumgruppe Pbnm . Die Gitterkonstanten a_p , b_p und c_p dieser Raumgruppe leiten sich über den Stammbaum von der Gitterkonstanten a des Aristotyps folgendermaßen ab:

$$a_p = b_p = a\sqrt{2}, \quad c_p = 2a$$

Für CaTiO_3 ergibt sich daraus ein mittleres a von $3,82\text{\AA}$.

Die hieraus berechneten idealen Gitterkonstanten des orthorhombischen Perowskits mit $a=b=5,40\text{\AA}$ und $c=7,64\text{\AA}$ weichen nur geringfügig von den tatsächlichen Werten ab.

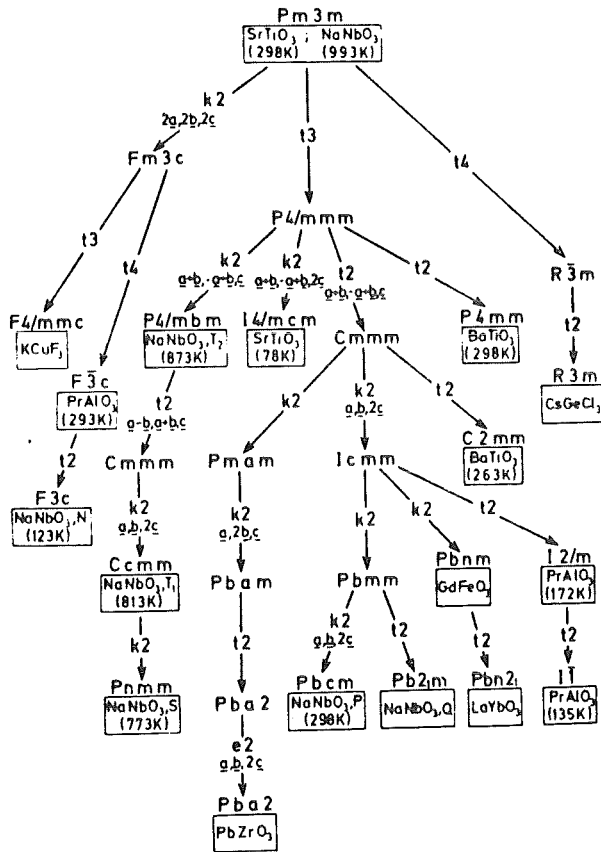


Abb. 8.48
Stammbaum der ABO₃-
Verbindungen mit
Perowskitstruktur;
CaTiO₃ besitzt dieselbe
Raumgruppe wie GdFeO₃
(aus Bärnighausen 1975a)

8.5.1.2 Beobachtungen und Diskussion

In SYNROC A war im TEM kein Perowskit zu beobachten. Die Erklärung für sein Fehlen läßt sich durch die Untersuchungen am REM finden:

In beiden Proben liegt der Perowskit jeweils eingebettet innerhalb der erstarrten Restschmelze. Während Perowskit in Probe SAOW skelettartige, kleine Kristalle bildet, erscheint er in S17 nur in Form dünner Dendriten.

So ist es verständlich, daß bei der Ionenätzung, wenn die Umgebung weggedünnt wird, die Perowskitkörnchen ausbrechen können.

Das Beugungsbild (Abb. 8.49) stammt aus einer Probe von SYNROC B. Die etwas schwächeren Beugungsreflexe gehören zu den "verbotenen" Reflexen einer 2₁-Achse und wurden durch Umweganregung erzeugt.

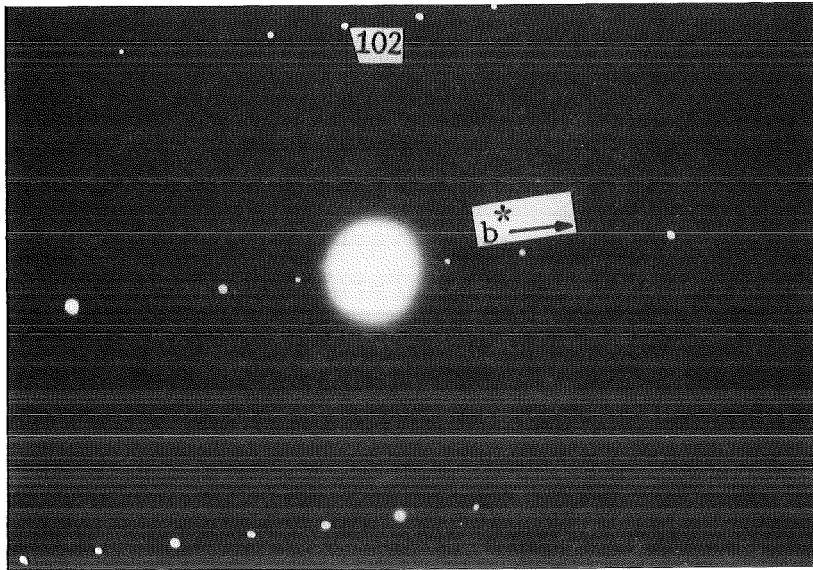


Abb. 8.49 Perowskit aus SYNROC B; die schwächeren Reflexe entlang der b^* -Achse (Raumgruppe Pcmn) sind verbotene Reflexe der 2_1 -Achse und wurden durch Umweganregung erzeugt

8.5.2 Baddeleyit ZrO_2 (III)

8.5.2.1 Struktur und Phasenbeziehungen

Baddeleyit, monoklines ZrO_2 der Raumgruppe $P2_1/c$, ist die unter Normalbedingungen stabile Modifikation von ZrO_2 . Das Phasendiagramm (Abb. 8.50) enthält noch zwei weitere Modifikationen, die kubische Hochtemperaturphase ZrO_2 (I) mit Fluoritstruktur und eine tetragonale Phase ZrO_2 (II), die HgJ_2 -Struktur mit der Raumgruppe $P4_2/nmc$ besitzt (Teufer 1962).

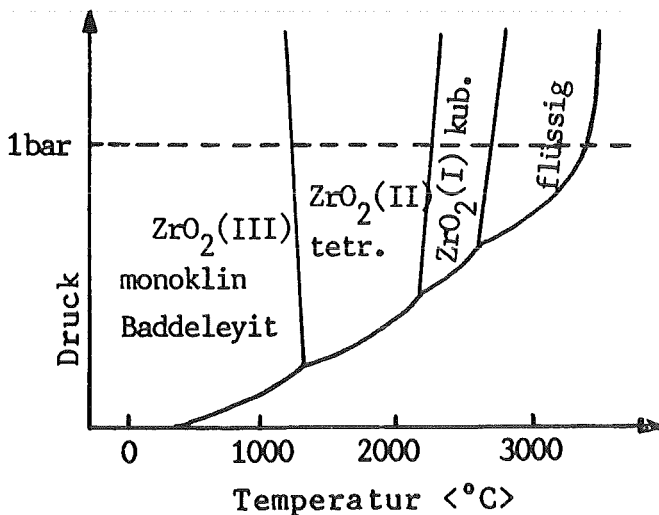
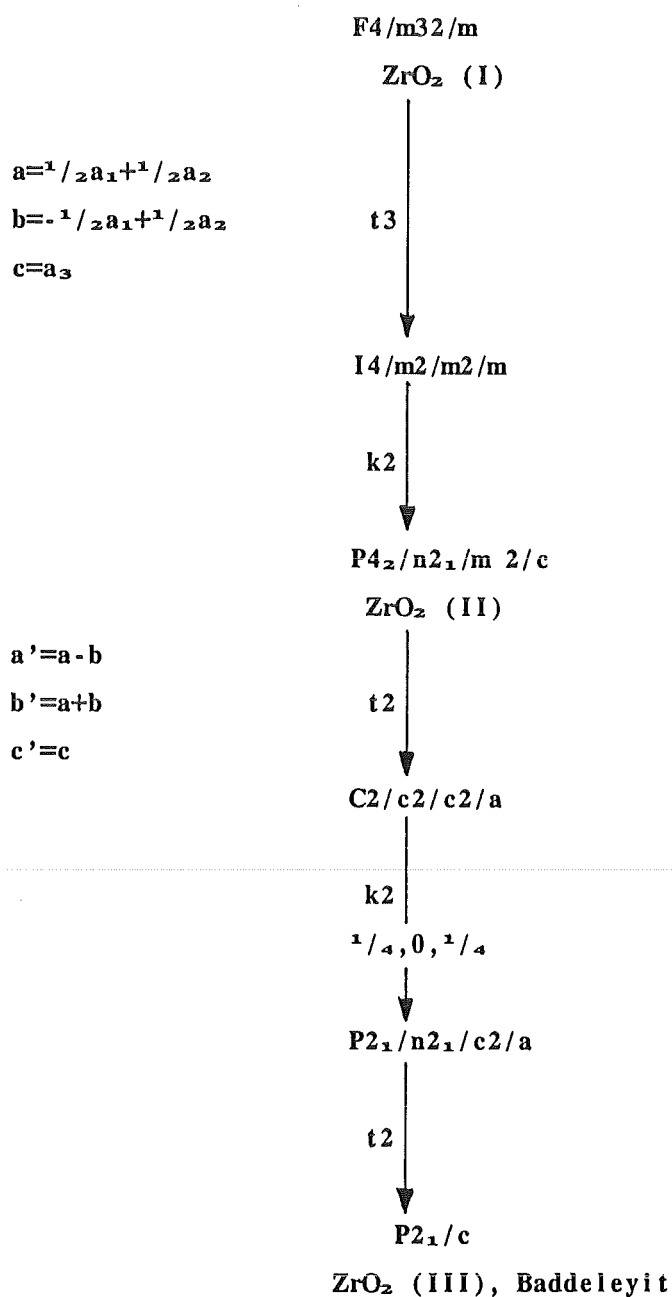


Abb. 8.50
Phasendiagramm von ZrO_2

(aus Ruh und Rockett 1970)

ZrO₂(II) und ZrO₂(III) lassen sich entlang eines Astes über Gruppen-Untergruppenbeziehungen auf die Fluoritstruktur von ZrO₂(I) zurückführen, so daß der Stammbaum (Abb. 8.51) einen zusätzlichen Zweig des Stammbaums in Abb. 8.12 darstellt.

Abb. 8.51 Stammbaum der ZrO₂-Modifikationen



Eine Projektion der Baddeleyitstruktur auf (001) zeigt Abb. 8.52. Man erkennt die Verzerrung der Fluoritstruktur daran, daß die Atome nicht mehr entlang einer Geraden bzw. übereinander liegen.

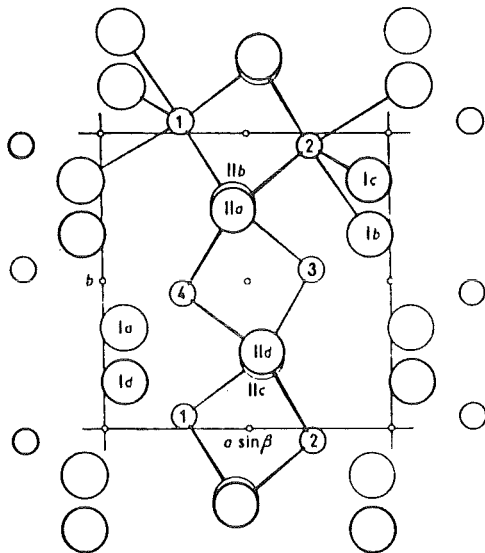


Abb. 8.52
Projektion der Struktur von
Baddeleyit auf die (001)-
Ebene

(aus McCullough und True-
blood 1959)

○ = Zr
○ = O

8.5.2.2 Beobachtungen und Diskussion

In SYNROC findet man Baddeleyit als nicht reagiertes Ausgangsprodukt an den Korngrenzen von aneinanderstoßenden Zirkonolithen. Im REM erkennt man Baddeleyit als die hellste Phase im BS- oder SE-Bild.

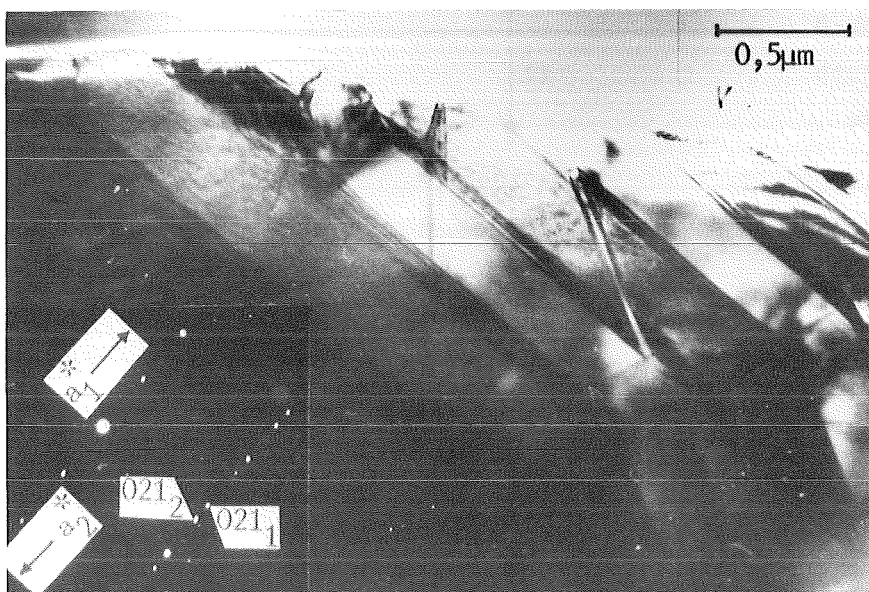


Abb. 8.53 Baddeleyit aus S17; Zwillinge nach (100)

Unter dem TEM fällt er inmitten von Zirkonolith durch seine typischen Zwillinge nach (100) auf, die als Folge eines translationsgleichen Übergangs von einer tetragonalen zur monoklinen Phase entstanden sind (Abb. 8.53).

8.5.3 Polykristalline Phasen

In Probe S17 gibt es verschiedene Zwickelfüllungen. Zum einen erkennt man im REM die im SE/BS-Bild ganz dunklen, in CL lumineszierenden Bereiche, die aus kristallinem Kaliophilit-01 oder dem fehlgeordneten Tetrakalsilit bestehen. Der Großteil jedoch besteht aus einer weniger dunklen, nicht lumineszierenden Grundmasse mit eingelagerten Perowskitdendriten.

Die energiedispersive Analyse ergibt, daß sich hier weitgehend der simulierte Abfall, insbesondere Mo und die Seltenen Erden angereichert haben. Außerdem enthält diese Masse K, Al und Si, allerdings nicht in genau kaliophilitähnlicher Stöchiometrie.

Im TEM zeigt sich, daß diese Bereiche extrem feinkristallin (Abb. 8.54) sind, so daß im Beugungsbild (Abb. 8.55) Ringe entstehen.

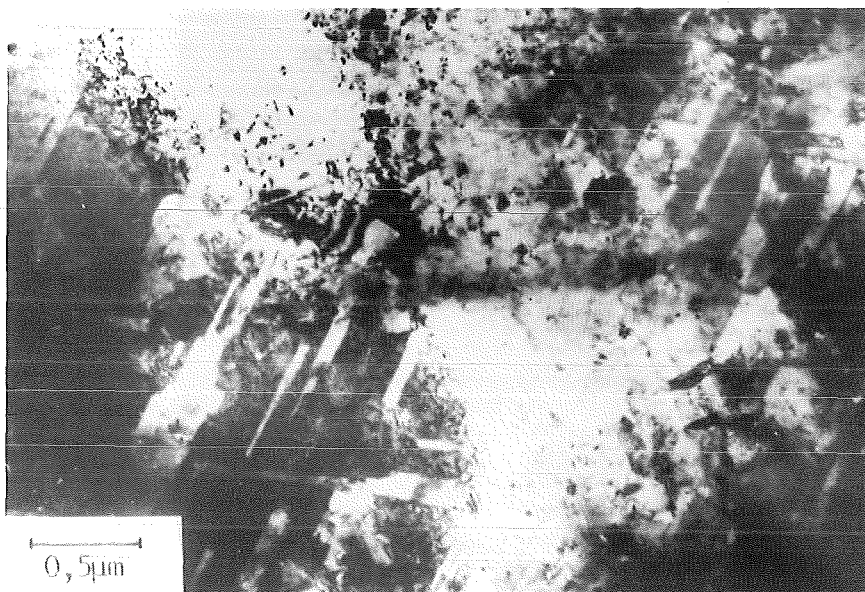


Abb. 8.54 Polykristalliner Bereich aus S17

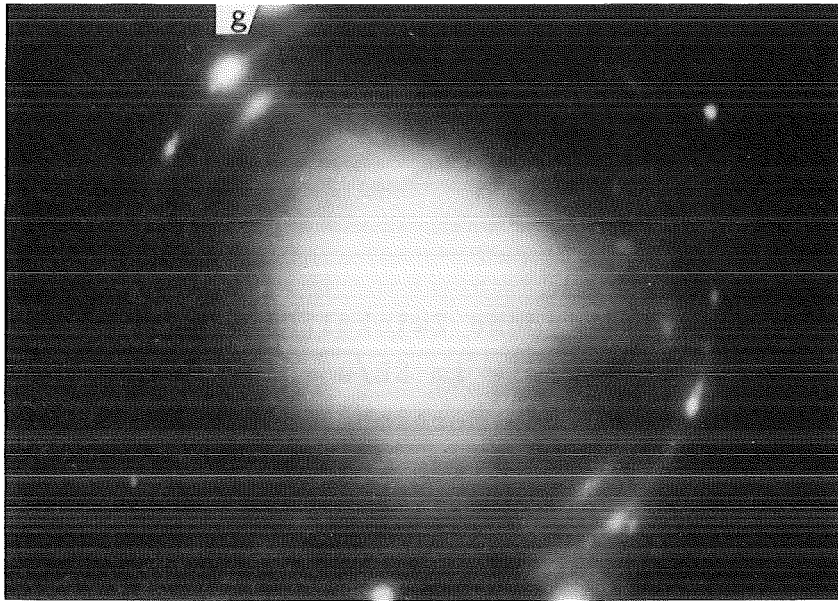


Abb. 8.55 Polykristalliner Bereich aus S17; Beugungsbild zu Abb. 8.54 und 8.56; Beugungsringe

Das Dunkelfeld (Abb. 8.56) zeigt die zu dem starken Reflex g gehörenden Bereiche. Bei längerer Betrachtungszeit verschwinden diese Reflexe; die Ringe werden diffus. Deshalb kann unter Bezug auf die Beobachtungen bei den KAlSiO_4 -Phasen angenommen werden, daß diese feinkristallinen Bereiche zumindest teilweise aus Kaliophilit bestehen.

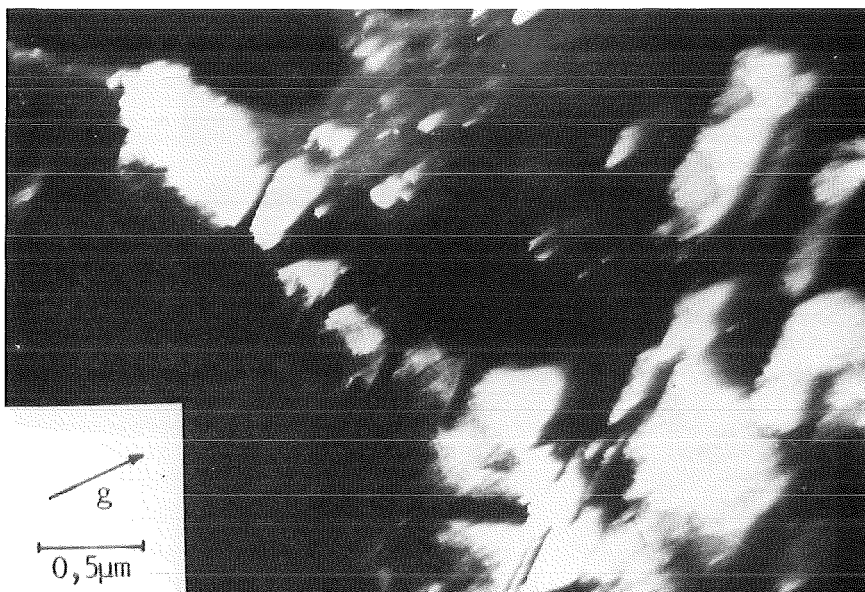


Abb. 8.56 Polykristalliner Bereich aus S17; DF zu Abb. 8.54 mit dem Reflex g aus Abb. 8.55

9. ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zwei Proben von SYNROC A untersucht.

Eine der beiden Proben (S17) war mit simuliertem Abfall beladen, die andere (SAOW) bestand aus der reinen Grundoxidmischung. Probe SAOW sollte als Vergleich zur beladenen Probe herangezogen werden.

In erster Linie interessierten die durch die Erstarrung aus der Schmelze entstandenen Phasen und ihre Baufehler, da dieses Kenntnis für die Beurteilung der Stabilität von radioaktiv beladenem SYNROC hilfreich ist.

Insbesondere bei der Untersuchung des Realbaus von Kristallen ist die TEM nützlich, und die stichwortartige Zusammenfassung der TEM-Ergebnisse aus den Untersuchungen an den beiden SYNROC-Proben liefert Tabelle 9.1, ergänzt durch die Voruntersuchungen mittels Polarisationsmikroskopie und REM.

Es wurden folgende Phasen gefunden und auf ihren Realbau untersucht:

Hollandit
Zirkonolith
Hexacelsian
Celsian
Kaliophililit
Perowskit
Baddeleyit
Polykristalline Matrix

Tabelle 9.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

PHASE	TEM	VORUNTERSUCHUNGEN
Hollandit	-diffuse Zwischenschichten als Folge der Ordnung der Tunnelkationen in S17 $m = 5,32$ -modulierte Struktur	-Pol.M.: Pleochroismus in S17, hohe Interferenzfarben -REM: grau in SE/BS, dunkel in CL -EDA: in S17: K,Ba,Al,Ti,Fe,Ni in SAOW: K,Ba,Al,Ti
Zirkonolith	-Drillinge nach [106] -Stapelfehler parallel (001) -Verwachsung mit Hexacelsian in S17	-Pol.M.: kräftige Interferenzfarben -REM: hellgrau in SE/BS, dunkel in CL -EDA: Ca,Zr,Ti,Al
Hexacelsian	-nur in S17 - $P6_3/mcm$ - und Imm-Phase -Antiphasendomänen -Drillinge bei Imm nach [001]	-Pol.M.: große Körner -REM: mittelgrau in SE/BS, hell in CL -EDA: K,Ba,Ca,Al,Si,Ti
Celsian	-in S17 und in SAOW -diffuse und scharfe b-Reflexe je nach Al/Si-Ordnungsgrad -Karlsbader Zwillinge nach [001]	-wie Hexacelsian

Pol.M.: Polarisationsmikroskopie

Fortsetzung Tabelle 9.1

PHASE	TEM	VORUNTERSUCHUNGEN
Kaliophilit	-kurze Beobachtungszeit wegen rascher Amorphisierung -Drillinge nach [001] -Stapelfehler parallel der (010)-Ebene, Vervierfachung der Elementarzelle ("Tetrakalsilit")	-Pol.M.: geringe Interferenzfarben -REM: schwarz in SE/BS, hell in CL -EDA: in SAOW: K,Al,Ti,Si
Perowskit	-schwer dünnbar, deshalb keine Ergebnisse aus SYNROC A	-REM: grau in SE/BS, dunkel in CL in S17: Dendriten in Matrix in SAOW: Skelettkristalle mit Füllung von $KAlSiO_4$
Baddeleyit	-Zwillinge nach (100)	-REM: hell in BS/SE, dunkel in CL zwischen Zirkonolithkristallen
Polykristallin	-nur in S17 -Beugungsringe	-Pol.M.: nicht vollständig isotrop -REM: dunkel in SE/BS und CL -EDA: K,Al,Si,Mo,SE,(Ca,Ti)

10. DISKUSSION

Ergänzend zu den Phasenbestimmungen von Pentinghaus (1981) konnten Kaliophililit und Baddeleyit als zusätzliche Phasen nachgewiesen werden.

Bei jeder gefundenen Phase konnten Kristallbaufehler ermittelt werden, deren Einfluß auf die geforderte Stabilität der Phase in radioaktiv beladenem SYNROC jedoch unterschiedlich stark zu bewerten ist.

Die modulierte Struktur des Hollandits muß, solange Ursache und Mechanismus nicht geklärt sind, noch nicht als Beeinträchtigung der Stabilität abgewertet werden.

Ein Wandern der Tunnelkationen wird nach Sinclair und McLaughlin (1982) dadurch vermieden, daß das Loch zwischen zwei Tunnelplätzen kleiner ist als das Tunnelkation.

Während Zirkonolith in der unbeladenen Probe weitgehend geordnet gefunden wurde, liegt er in S17 als stark gestörte Phase vor. Die Ausbildung von Stapelfehlern und Drillingen ändert jedoch nicht sehr viel am Grundgerüst der Fluoritstruktur. Wie Untersuchungen zeigten (Ringwood et al. 1981, Clinard et al. 1983, Ewing und Headley 1983), bleibt dieses Grundgerüst auch bis zur Metamiktisierung erhalten, und Auslaugexperimente haben erwiesen, daß selbst metamikte Zirkonolithe beträchtlich geringere Massenverluste erleiden als z.B. Glas (Ringwood et al. 1981).

Eine Phase, die in SYNROC vermieden werden sollte, ist Hexacelsian. Zum einen kann er leicht durch angreifende Lösungen in Tonminerale umgewandelt werden (Pentinghaus 1981), zum anderen ist mit der Phasenumwandlung bei 300°C ein Volumensprung verbunden (Oehlschlegel et al. 1976), der bei der Erwärmung von SYNROC infolge des Zerfalls der radioaktiven Elemente zu Rissen führen kann.

Durch geeignete Maßnahmen müßte die Keimbildung von Hexacelsian unterdrückt werden zugunsten von Celsian.

Ebenso vermieden werden sollten Kaliophilite und die polykristallinen Zwickelfüllungen. Die rasche Amorphisierung der $KAlSiO_4$ -Phasen im Elektronenstrahl läßt vermuten, daß dies auch unter dem Einfluß der Transmutation passieren kann. Außerdem sind die $KAlSiO_4$ -Phasen nicht besonders resistent gegen angreifende wässrige Lösungen.

Dem SYNROC-Konzept zuwider läuft die Tatsache, daß sich in den Zwickelfüllungen fast der gesamte Abfall angesammelt hat. Nur Fe und Ni konnten in den Hollanditen als feste Lösung nachgewiesen werden. Alle übrigen Elemente müssen in den zuletzt erstarrten Zwickelfüllungen vermutet werden. Mo und die Seltenen Erden konnten als mengenmäßig nachweisbare Elemente direkt dort gefunden werden. Der Nachweis von Cs, dessen Unterbringung in SYNROC Schwierigkeiten bereitet, konnte wegen des geringeren Mengenanteils und zusätzlich wegen Peaküberlagerung mit Ba mit der EDA nicht mehr eindeutig erfolgen. Anzeichen sprechen jedoch dafür, daß Cs eher in einer $BaAl_2Si_2O_8$ -Phase eingebaut wurde als in Hollandit. Diese Beobachtungen bedürfen allerdings weiterer Untersuchungen.

Die größte Schwachstelle dieses SYNROCs jedoch liegt nicht bei den einzelnen Phasen sondern darin, daß sich bei der Abkühlung Poren und Lunker bilden. Hierdurch wird eine vergrößerte Oberfläche zum Angriff wässriger Lösungen geschaffen. Die Beseitigung dieser Porosität ist also eine wichtige Grundvoraussetzung für die Eignung dieses SYNROCs als Matrix für radioaktive Abfälle.

11. SCHLUSSFOLGERUNGEN

SYNROC ist in der vorliegenden Form noch nicht die ideale Verwehrform für hochradioaktive Wiederaufarbeitungsabfälle, wie es von den Erfindern vorgesehen war. Trotzdem muß diese Form immer auch mit den alternativen Möglichkeiten unter dem Aspekt der größtmöglichen Sicherheit verglichen werden.

Da der Einbau von Radionukliden aus dem Abfall noch nicht wie erwartet geschieht und unerwünschte Phasen auftreten, sollten Untersuchungen mit Variation der Zusammensetzung der Ausgangsoxide unter verschiedenen Synthesebedingungen weitergehen. Dabei könnte durch die Wahl von geeigneten Verdichtungstechniken auch die Bildung von Poren und Hohlräumen verringert werden.

Trotz allem steckt hinter der Idee des SYNROC-Konzepts eine gute Möglichkeit, die anfallenden hochradioaktiven Abfälle über lange Zeiträume an Ort und Stelle zu fixieren.

12. LITERATURVERZEICHNIS

- Amelinckx S, Landuyt J van (1976) Contrast effects at planar interfaces. In Wenk HR (ed) Electron microscopy in mineralogy. Springer, Berlin Heidelberg New York: 68-112
- ASTM-Kartei: Inorganic index to the powder diffraction file (1967). ASTM publications PD 1S-17I, Philadelphia
- X-ray powder data file sets 1-18, Inorganic Volume (1967). ASTM-publications PD 1S-5iRB, Philadelphia
- Mineral powder diffraction file data book (1980). JCPS Park Lane
- Bahat D (1970) Kinetic study on the hexacelsian-celsian phase transformation. J Mat Sci 5:805-810
- Baldock JW (1968) Calzirtite and the mineralogy of residual soils from the Bukusu carbonatite complex, south-eastern Uganda. Min Mag 36:770-774
- Bannister FA, Hey MH (1931) A chemical, optical and X-ray study of nepheline and kaliophilite. Min Mag 22:569-608
- Bärnighausen H (1975a) Group-subgroup relations as an ordering principle in crystal chemistry: the family tree in perovskite-like structures. Acta Cryst A31 Suppl:S3
- Bärnighausen H (1975b) Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen den Raumgruppen: Eine Anwendung auf Probleme der Kristallchemie. Manuskript Universität Karlsruhe
- Bärnighausen H, Klee WE, Wondratschek H (1975) Symmetriebeziehungen zwischen verwandten Kristallstrukturen: Anwendungen der kristallographischen Gruppentheorie in der Kristallchemie. Manuskript Universität Karlsruhe
- Bärnighausen H (1980) Group-subgroup relations between space groups: a useful tool in crystal chemistry. MATCH Commun Math Chem 9:139-175
- Barry JC, Hutchinson JL, Segall RL (1983) Ion-beam damage in hollandite. J Mat Sci 18:1421-1425
- Bayer G, Hoffmann W (1966a) Complex alkali titanium oxides $A_x(B_yTi_{8-y})O_{16}$ of the α - MnO_2 structure type. Am Min 51:511-516
- Bayer G, Hoffmann W (1966b) Ionensubstitution in Verbindungen vom α - MnO_2 Strukturtyp. Naturwiss 15:381
- Benedetti E, DeGennaro M, Franco E (1977) Primo rin-

- venimento in natura di tetrakalsilite. Accad Naz Linc
Rend Sc Fis Mat e Nat LXII:835-838
- Beyeler HU (1976) Cationic short-range order in the hollandite
 $K_{1.54}Mg_{0.77}Ti_{7.23}O_{16}$: evidence for the importance of
ion-ion interactions in superionic conductors. Phys Rev
Lett 37:1557-1560
- Beyeler HU, Schüler C (1980) Crystal growth and structural
properties of some hollandites. Sol Stat Ion 1:77-86
- Blake GS, Herbert Smith GF (1913) On varieties of zirkelite
from Ceylon. Min Mag 16:306-316
Zusammenfassung in: Palache C, Berman H, Frondel C (1955)
Dana's system of mineralogy. Vol I. Wiley & Sons,
Chapman & Hall, London
- Borodin LS, Bykova AV, Kapitonova TA, Pyatenko YA (1960)
New data on zirconolite and its niobium variety. (in
Russisch): Dokl Akad nauk SSSR Ser chim 134:1188-1191
Zusammenfassung in: Min Abstr 15:538
- Borodin LS, Nazarenko II, Rikhter TL (1956) On a new
mineral zirconolite - a complex oxide of AB_3O_7 -type.
(in Russisch): Dokl Akad nauk SSSR Ser chim 110:845-848
Zusammenfassung in: Min Abstr 13:383
- Bragg Sir L (ed) (1965) The crystalline state. Vol IV:
Crystal structures of minerals. Bell & Sons, London
- Bursill LA, Grzanic G (1980) Incommensurate superlattice
ordering in the hollandites $Ba_xTi_{8-x}Mg_xO_{16}$ and
 $Ba_xTi_{8-2x}Ga_{2x}O_{16}$. Acta Cryst B36:2902-2913
- Bursill LA, Wilson AR (1977) Electron-optical imaging of
the hollandite structure at 3\AA resolution.
Acta Cryst A33:672-676
- Byström A, Byström AM (1950) The crystal structure of
hollandite, the related manganese oxide minerals, and
 α - MnO_2 . Acta Cryst 3:146-154
- Cadée C, Verschoor GC (1978) Barium tin chromium oxide, a
new hollandite phase. Acta Cryst B34:3554-3558
- Clinard Jr FW, Rohr DL, Roof RB, (1983) Structural damage
in a self-radiated zirconolite-based ceramic. Second
International Conference on Radiation Effects in Insu-
lators, Albuquerque, NM: Preprint

- Cook LP, Roth RS, Parker HS, Negas T (1977) The system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Part 1: Phases on the $KAlSiO_4-KAlO_2$ join. Am Min 62:1180-1190
- Coughanour LW, Roth RS, Marzullo S, Sennett FE (1955) Solid-state reactions and dielectric properties in the systems magnesia-zirconia-titania and lime-zirconia-titania. J Res Nat Bur Stand 54:191-199
- Dollase WA, Freeborn WP (1977) The structure of $KAlSiO_4$ with $P6_3mc$ symmetry. Am Min 62:336-340
- Dryden JS, Wadsley AD (1958) The structure and dielectric properties of compounds with the formula $Ba_x(Ti_{8-x}Mg_x)O_{16}$. Trans Farad Soc 54:1574-1580
- Endo T, Kume S, Kinomura N, Koizumi M (1976) A new compound $K_2Cr_8O_{16}$ with hollandite type structure. Mat Res Bull 11:609-614
- Ewing RC, Haaker RF, Headley TJ, Hlava PF (1982) Zirconolites from Sri Lanka, South Africa and Brazil. In: Topp SV (ed) Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Elsevier, North-Holland New York. Vol 6:249-255
- Ewing RC, Headley TJ (1983) Alpha-recoil damage in natural zirconolite ($CaZrTi_2O_7$). J Nucl Mat 119:102-109
- Faucher M, Caro P (1975) Ordre et desordre dans certains composés du type pyrochlore. J Sol Stat Chem 12:1-11
- Garbe C (1983) Präparative und strukturelle Aspekte von Alkalimetall(K,Rb,Cs)-Vanadin-Sauerstoff-Verbindungen. Dissertation Universität Regensburg:69-89
- Gatehouse BM, Grey IE, Hill RJ, Rossell HJ (1981) Zirconolite, $CaZr_xTi_{3-x}O_7$; structure refinements for near-end-member compositions with $x=0.85$ and 1.30 . Acta Cryst B37:306-312
- Gay P (1956) A note on celsian. Acta Cryst 9:474
- Gay P, Roy NN (1968) The mineralogy of the potassium-barium feldspar series III: subsolidus relationships. Min Mag 36:914-932
- Goldschmidt VM, Barth T, Holmsen D, Lunde G, Zachariasen W (1926) Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. VI. Über die Kristallstrukturen vom Rutiltypus, mit Bemerkungen zur Geochemie zweiwertiger und vierwertiger Elemente. Skr norske Vidensk Akad, Oslo, I, Mat naturvidensk K1 No2 (1)

- Gregorkiewitz M (1980) Synthese und Charakterisierung poröser Silicate, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt
- Griffen DT, Ribbe PH (1976) Refinement of the crystal structure of celsian. *Am Min* 61:414-418
- Headley TJ (1981) High resolution observations of ion-milling induced transformation in synthetic hollandites. In: Bailey GW (ed) Proceedings of the thirty-ninth Annual EMSA Meeting, Atlanta, Georgia. Claitor's Baton Rouge:114-115
- Heimendahl M von (1970) Einführung in die Elektronenmikroskopie. In: Macherauch E, Gerold V (ed) Werkstoffkunde Band 1. Vieweg & Sohn, Braunschweig
- Herrmann AG (1983) Radioaktive Abfälle: Probleme und Verantwortung. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Hirsch PB, Howie A, Nicholson RB, Pashley DW, Whelan MJ (1965) Electron microscopy of thin crystals. Butterworth, London
- Hornbogen E (1971) Durchstrahlungselektronenmikroskopie fester Stoffe. Verlag Chemie, Weinheim
- Hussak E, Prior GT (1895) Lewisite and zirkelite, two new brazilian minerals. *Min Mag* 11:80-88
Zusammenfassung in: Palache C, Berman H, Frondel C (1955) Dana's system of mineralogy. Vol I. Wiley & Sons, Chapman & Hall, London
- Internationale Tabellen (1969) International Tables for X-ray Crystallography. Vol I. Symmetry groups. Kynoch Press, Birmingham
- Janner A, Janssen T, DeWolff PM (1983a) Bravais classes for incommensurate crystal phases. *Acta Cryst* A39: 658-666
- Janner A, Janssen T, DeWolff PM (1983b) Wyckoff positions used for the classification of bravais classes of modulated crystals. *Acta Cryst* A39:667-670
- Janner A, Janssen T, DeWolff PM (1983c) Determination of the bravais class for a number of incommensurate crystals. *Acta Cryst* A39:671-678
- Kay HF, Bailey PC (1957) Structure and properties of CaTiO_3 . *Acta Cryst* 10:219-226

- Keller P (1970) Eigenschaften von $(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})_2\text{Fe}_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$ und Akaganéit. N Jb Mineral Abh 113:29-49
- Kesson SE (1983) The immobilisation of cesium in SYNROC hollandite. Manuskript, Australian National University, Canberra
- Kinomura N (1973) Synthesis of thallium and silver aluminogermanates with the hollandite-type structure. J Am Ceram Soc 56:344-345
- Kinomura N, Koizumi M, Kume S (1971) Germanate alkali feldspars under pressure. J Geophys Res 76:2035-2037
- Kleber W (1977) Einführung in die Kristallographie. VEB Verlag Technik, Berlin
- Krischner H (1974) Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse. Vieweg & Sohn, Braunschweig
- Kume S, Matsumoto T, Koizumi M (1966) Dense form of germanate orthoclase $(\text{KAl}_2\text{Ge}_2\text{O}_8)$. J Geophys Res 71:4999-5000
- Kume S, Ueda S, Koizumi M (1969) Synthesis and phase change of germanate albite under pressures. J Geophys Res 74:2145-2147
- Kunze G (1954) Über die rhombische Modifikation von KAlSiO_4 in Anlehnung an den Kalsilit. Heidelbg Beitr Min u Petr 4:99-129
- Laves F, Goldsmith JR (1954) Long-range-short-range order in calcic plagioclases as a continuous and reversible function of temperature. Acta Cryst 7:465-472
- Liebau F (1961) Untersuchungen über die Größe des Si-O-Si-Valenzwinkels. Acta Cryst 14:1103-1109
- Lin HC, Foster WR (1968) Studies in the system $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. I: The polymorphism of celsian. Am Min 53:134-144
- Liu LG (1978) High-pressure phase transformations of albite, jadeite and nepheline. Earth and Plan Sci Let 37:438-444
- Long RS (1966) The stability of feldspar structures containing Ga, Fe and Ge under conditions of high pressure. Ph D thesis, The University of Chicago
- Loewenstein W (1954) The distribution of Al in the tetrahedra of silicates and aluminates. Am Min 39:92-96
- Mazzi F, Munno R (1983) Calciobetafite (new mineral of the pyrochlore group) and related minerals from Campi

- Flegrei, Italy; crystal structures of polymignite and zirkelite: comparison with pyrochlore and zirconolite. Am Min 68:262-276
- McCullough JD, Trueblood KN (1959) The crystal structure of baddeleyit (monoclinic ZrO_2). Acta Cryst 12:507-511
- Merlino S (1983) Feldspathoids: their average and real structures. Nato-Tagung in Rennes. Manuskript:11-23
- Minor DB, Roth RS, Brower WS, McDaniel CL (1978) Alkali ion exchange reactions with $RbAlSiO_4$: a new metastable polymorph of $KAlSiO_4$. Mat Res Bull 13:575-581
- Müller WF (1977) Phase transitions and associated domains in hexacelsian ($BaAl_2Si_2O_8$). Phys Chem Min 1:71-82
- Neubüser J, Wondratschek H (1969) Maximal subgroups of the space-groups. Manuskript
- Neubüser J, Wondratschek H (1970) Minimal supergroups of the space-groups. Manuskript
- Newnham RE, Megaw HD (1960) The crystal structure of celsian (barian feldspar). Acta Cryst 13:303-312
- Oehlschlegel G, Abraham K, Flörke OW (1976) Das Kristallwachstum von $BaAl_2Si_2O_8$. Krist u Techn 11:59-72
- Okada H, Kinomura N, Kume S, Koizumi M (1978) Synthesis of hollandite type $Rb_2Cr_8O_{16}$, $K_2Cr_2V_6O_{16}$ and $K_2V_8O_{16}$. Mat Res Bull 13:1047-1053
- Pentlinghaus H (1978) Crystal chemistry of hollandites $A_xM_8(O,OH)_{16}$ ($x=2$) (C) Phys Chem Min 3: 85
- Pentlinghaus H (1980) Polymorphie in den feldspatbildenden Systemen $A^+T^{3+}T_3^{4+}O_8$ und $A^{2+}T_2^{3+}T_2^{4+}O_8$. Habilitationsschrift, Universität Münster
- Pentlinghaus H (1981) To SYNROC through melting: Thermal analysis, thermogravimetry and crystal chemical characterisation of phases. In: Odoj R, Merz E: Proceedings of the International Seminar on Chemistry and Process Engineering for High-Level Liquid Waste Solidification. Nuclear Research Establishment, Jülich
- Pentlinghaus H (1983) persönliche Mitteilungen
- Perrotta AJ, Smith JV (1965) The crystal structure of kalsilite $KAlSiO_4$. Min Mag 35:588-595
- Post JE, Dreele RB von, Buseck PR (1982) Symmetry and

cation displacements in hollandites: structure refinements of hollandite, cryptomelane and priderite.

Acta Cryst B38:1056-1065

Putnis A, McConnell JDC (1980) Principles of mineral behaviour. In: Hallam A (ed) Geoscience Texts Vol 1. Blackwell Scientific Publications, Oxford London Edinburgh Boston Melbourne

Pyatenko YA, Pudovkina ZV (1961) The crystal structure of calzirtite - a new derivative of the structural type $\text{CaF}_2\text{-CeO}_2$. (in Russisch) Kristallografiya 6:196-199 (englische Übersetzung) Soviet Physics - Crystallography 6:155-157

Zusammenfassung: Am Min 46:1515

Pyatenko YA, Pudovkina ZV (1964) The lattice metric of $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ crystals. (in Russisch) Kristallografiya 9:98-100 (englische Übersetzung) Soviet Physics - Crystallography 9:76-78

Ramdohr P, Strunz H (1978) Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. 16. Auflage. Enke, Stuttgart

Reid AF, Ringwood AE (1969) Six-coordinate silicon: high pressure strontium and barium aluminosilicates with the hollandite structure. J Sol State Chem 1:6-9

Reimer L (1967) Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. Springer, Berlin Heidelberg New York

Reimer L, Pfefferkorn G (1977) Rasterelektronenmikroskopie. Springer, Berlin Heidelberg New York

Ringwood AE (1978) Safe disposal of high level nuclear reactor wastes: a new strategy. Australian National University Press, Canberra

Ringwood AE, Kesson SE, Ware NG, Hibberson W, Major A (1979) Immobilisation of high level nuclear reactor wastes in SYNROC. Nature 278:219-223

Ringwood AE, Oversby VM, Kesson SE, Sinclair W, Ware N, Hibberson W, Major A (1981) Immobilisation of high level nuclear reactor wastes: a current appraisal. Manuskript Research School of Earth Sciences, Australian National University, Canberra

- Ringwood AE, Reid AF, Wadsley AD (1967) High-pressure $KAlSi_3O_8$ an aluminosilicate with sixfold coordination. Acta Cryst 23:1093-1095
- Rossell HJ (1979) Fluorite-related phases Ln_3MO_7 , Ln=Rare Earth, Y or Sc, M=Nb, Sb or Ta: II. Structure determination. J Sol State Chem 27:115-122
- Rossell HJ (1980) Zirconolite - a fluorite-related superstructure. Nature 283:282-283
- Ruh R, Rockett TJ (1970) Proposed phase diagram for the system ZrO_2 . J Am Ceram Soc 53:360
- Sahama TG, Smith JV (1957) Tri-kalsilite, a new mineral. Am Min 42:286
- Shannon RD (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst A32:751-767
- Sinclair W, Eggleton RA (1982) Structure refinement of zirkelite from Kaiserstuhl, West Germany. Am Min 67:615-620
- Sinclair W, McLaughlin GM (1982) Structure refinement of priderite. Acta Cryst B38:245-246
- Sinclair W, McLaughlin GM, Ringwood AE (1980) The structure and chemistry of a barium-titanate hollandite-type phase. Acta Cryst B36:2913-2918
- Smith JV, Sahama TG (1957) Order - disorder in kalsilite. Am Min 42:287-288
- Smith JV, Tuttle OF (1957) The nepheline - kalsilite system. I. X-ray data for the crystalline phases. Am J Sci 255:282-305
- Takéuchi Y (1958) A detailed investigation of the structure of hexagonal $BaAl_2Si_2O_8$ with reference to its α - β inversion. Mineral Journ 2:311-332
- Taylor WH, Darbyshire JA, Strunz H (1934) An x-ray investigation of the feldspars. Z Krist 87:464-498
- Tendeloo G van, Amelinckx S (1974) Group-theoretical considerations concerning domain formation in ordered alloys. Acta Cryst A30:431-440
- Teufer G (1962) The crystal structure of tetragonal ZrO_2 . Acta Cryst 15:1187
- Tröger WE (1971) Optische Bestimmung der gesteinsbildenden

- Minerale. Teil 1. Bestimmungstabellen. 4. Auflage.
Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart
- Tuttle OF, Smith JV (1958) The nepheline - kalsilite system. II. Phase relations. Am J Sci 256:571-589
- Turner S, Buseck PR (1979) Manganese oxide tunnel structures and their intergrowths. Science 203:456-458
- Turner S, Buseck PR (1981) Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides. Science 212:1024-1027
- Van den Dries-Groen LWB, Zandbergen HW, Mijlhoff FC, Ijdo DJW (1982) Testing and evaluating of potential ceramic materials for immobilizing high activity waste in solid form. Research Contract No WAS-125-80-55N(N), Gorlaeus Laboratories, State University Leiden
- Van der Biest O, Thomas G (1976) Fundamentals of electron microscopy. In: Wenk HR (ed) Electron microscopy in mineralogy. Springer, Berlin Heidelberg New York:18-51
- Viswanathan K, Brandt K (1978) Geordnete und entmischte Barium-Feldspäte aus Otjosondu/Südwestafrika. Fortsch d Min 56:140-141
- Viswanathan K, Kielhorn HM (1983) Variations in the chemical compositions and lattice dimensions of the (Ba,K,Na)-feldspars from Otjosondu, Namibia and their significance. Am Min 68:112-121
- Wenk HR (ed) (1976) Electron microscopy in mineralogy. Springer, Berlin Heidelberg New York
- Wilhelm M, Hoppe R (1978) Eine neue Rutheniumbronze KRu_4O_8 . Z Anorg Allg Chem 438:90-96
- Wölfel ER (1981) Theorie und Praxis der Röntgenfeinstrukturanalyse. Vieweg & Sohn, Braunschweig Wiesbaden
- Wondratschek H, Jeitschko W (1976) Twin domains and anti-phase domains. Acta Cryst A32:664-666
- Yoshiki B, Matsumoto K (1951) High-temperature modification of barium feldspar. J Am Ceram Soc 34:283-286
- Zdorik TB, Sidorenko GA, Bykova AV (1961) A new titanozirconate of calcium - calzirtite. (in Russisch) Dokl Akad nauk SSSR 137:681-684 (englische Übersetzung 1962) Dokl Acad Sci USSR Earth Sci Sect 137:443-446
- Zusammenfassung (1963) Min Abstr 16:284

A. ANHANG

A.1 Definition des ARI-Wertes

$$\text{ARI}_w = \frac{\sum_i Q_i}{\text{JAZ}_{w,i}}$$

ARI_w jährlicher Radiotoxizitätsindex

Q_i Aktivität der Radionuklidart i

JAZ_w Grenzwert für die Jahresaktivitätszufuhr über Nahrung und Trinkwasser

Der Index w bezieht sich jeweils auf die Zufuhr über Nahrung und Trinkwasser.

Beim ARI-Wert handelt es sich um eine dimensionslose Größe.

Der JAZ-Wert wird durch die Strahlenschutzverordnung für jede Radionuklidart festgelegt.

(aus Herrmann 1983)

A.2 Zusammensetzung des Abfalls in Gewichtsprozent

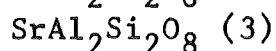
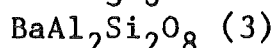
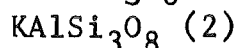
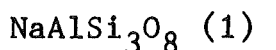
OXID/METALL	Wiederaufarbeitungs- abfall (1)	simulierter Abfall (2)
Nd ₂ O ₃	12,57	14,36
ZrO ₂	13,09	14,94
MoO ₃	13,53	15,48
CeO ₂	7,96	9,07
Cs ₂ O	6,52	7,73
Ru	5,67	-
BaO	5,06	5,49
Pd	3,80	-
La ₂ O ₃	3,89	4,43
Pr ₆ O ₁₁	3,77	Pr ₂ O ₃ 4,16
Sm ₂ O ₃	2,70	3,14
Tc ₂ O ₃	3,43	-
SrO	2,49	2,94
TeO ₂	1,87	2,08
Y ₂ O ₃	1,54	1,77
Rh	0,98	-
Rb ₂ O	0,97	1,12
Eu ₂ O ₃	0,53	0,61
Gd ₂ O ₃	0,43	0,45
CdO	0,27	0,29
Ag	0,15	Ag ₂ O 0,19
SeO ₂	0,19	0,22
SnO	0,15	0,17
Pm ₂ O ₃	0,05	-
Sb ₂ O ₃	0,04	0,05
Fe ₂ O ₃	-	7,43
NiO	-	1,96
Cr ₂ O ₃	-	1,92
U ₃ O ₈	5,40	-
NpO ₂	1,43	-
Am ₂ O ₃	1,35	-
PuO ₂	0,10	-
CmO ₂	0,06	-
Summe	99,99	100,00

(1) aus Herrmann 1983 (2) aus Pentinghaus 1981

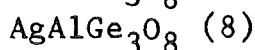
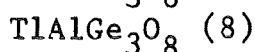
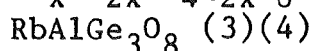
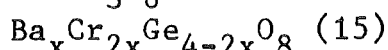
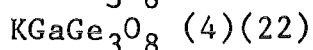
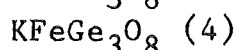
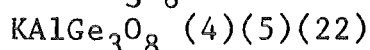
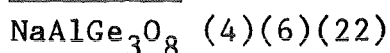
A.3 Verbindungen mit Hollanditstruktur

(nach Pentinghaus 1980, ergänzt)

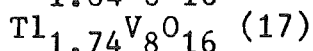
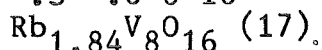
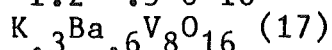
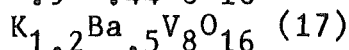
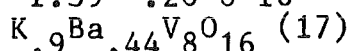
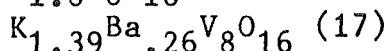
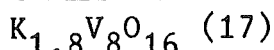
Silikate



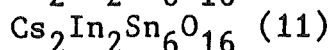
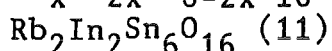
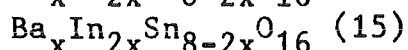
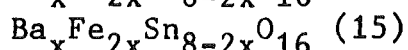
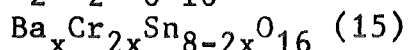
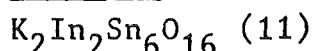
Germanate



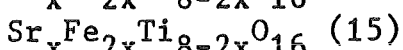
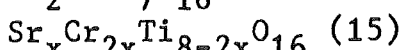
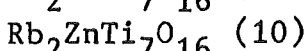
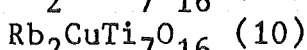
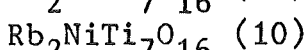
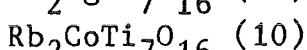
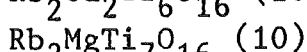
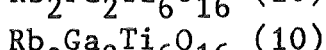
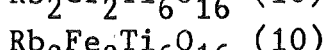
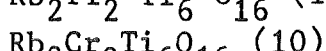
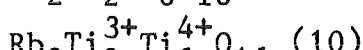
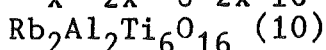
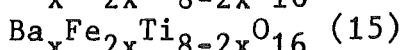
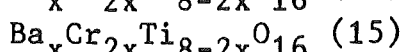
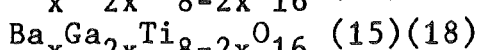
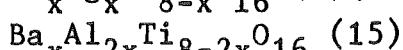
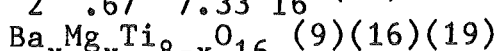
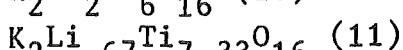
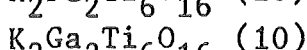
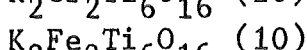
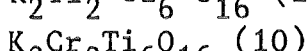
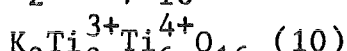
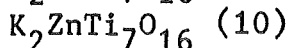
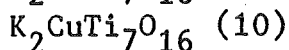
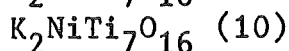
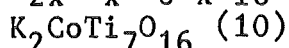
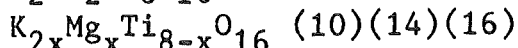
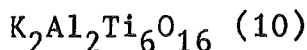
Vanadate



Stannate



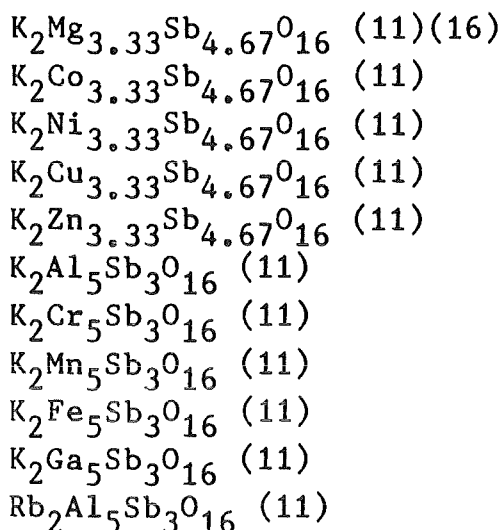
Titanate



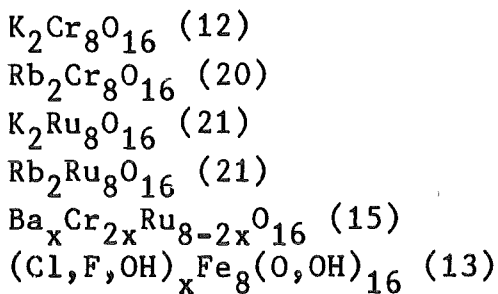
Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung Tab. A.3

Antimonate



sonstige



Literatur:

- (1) Liu (1978); (2) Ringwood et al. (1967);
(3) Reid, Ringwood (1969); (4) Long (1966);
(5) Kume et al. (1966); (6) Kume et al. (1969);
(7) Kinomura et al. (1971); (8) Kinomura (1973);
(9) Dryden, Wadsley (1958); (10) Bayer, Hoffmann (1966a);
(11) Bayer, Hoffmann (1966b); (12) Endo et al. (1976);
(13) Keller (1970); (14) Beyeler (1976);
(15) Cadée, Verschoor (1978); (16) Beyeler, Schüler (1980);
(17) Garbe (1983); (18) Bursill, Grzinic (1980);
(19) Bursill, Wilson (1977); (20) Okada et al. (1976);
(21) Wilhelm, Hoppe (1978); (22) Pentinghaus (1978)

A.4 Bestimmung der inkommensurablen Überstruktur von Hollandit aus Beugungsbildern

Die Multiplizität m läßt sich nur aus Beugungsbildern bestimmen, die die Richtung c^* enthalten, also aus Bildern der Zonen $[uv0]$.

Der erste Reflex der Richtung c^* , aufgrund der Auslöschungsregeln hier 002, kann jedoch meist wegen seines großen R -Wertes (bei einer Kamerakonstanten von $C=36\text{mm}\text{\AA}$ wird R für 002 ungefähr 25mm) bereits nicht mehr auf dem Film abgebildet werden.

Mit Hilfe der Stereographischen Projektion kann m jedoch auch aus Beugungsbildern anderer Zonen bestimmt werden. Ausgehend von der Zone $[UVW]$, in der die Hauptbeugungspunkte liegen, werden die diffusen Zwischenreflexe entsprechend ihrer Winkelbeziehungen zu den übrigen Reflexen entlang dem Zonenkreis als ausgedehntere Bereiche eingetragen.

Zur Indizierung dieser diffusen Reflexe geht man davon aus, daß das Verhältnis von h und k durch die alleinige Vergrößerung der c -Achse sich nicht ändert.

Die h - und k -Werte der diffusen Reflexe erhält man so durch Drehen des Stereogramms als Schnittpunkt der Zone $[\bar{k}h0]$ mit der Zone $[UVW]$ aus den Hauptreflexen. Die Indizierung der übrigen Reflexe erfolgt auf die gleiche Art und Weise und muß die Regeln der Vektoraddition entlang einer diffusen Reflexreihe erfüllen.

Die diffusen Reflexe liegen parallel zu den Hauptreflexen $HK0$. Die h - und k -Werte innerhalb einer diffusen Punktreihe müssen sich also um diesen Vektor unterscheiden, während der l -Wert für eine Reflexreihe konstant ist. l kann, bezogen auf das Hollanditgrundgitter, eine gebrochene Zahl annehmen.

Für jeden diffusen Reflex läßt sich im Rahmen von gewissen Ungenauigkeiten durch die Ausdehnung des Reflexes auf dem Film ein R -Wert ausmessen und ein zugehöriger d -Wert berechnen.

Dieser Netzebenenabstand d berechnet sich wie folgt aus den Gitteranmessungen des tetragonalen Grundgitters:

$$d = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-0,5} \quad (1)$$

Die c -Achse der Überstrukturzelle errechnet sich aus der Multiplizität m und der c -Konstanten der Grundzelle nach:

$$c' = m \cdot c$$

Der d -Wert einer Elementarzelle mit c' berechnet sich nach:

$$d = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l'^2}{m^2 c^2} \right)^{-0,5} \quad (2)$$

Hier steht nun l' für eine ganze Zahl. Ein Vergleich der Koeffizienten von Gleichung (1) und Gleichung (2) ergibt:

$$l_1 = \frac{l'}{m}$$

und daraus die Multiplizität m :

$$m = \frac{l'}{l_1}$$

l_1 berechnet sich aus d -, h - und k -Werten der ersten Reihe aus diffusen Reflexen durch Umformung von (1) nach l .

Die Wahl von l' muß so erfolgen, daß die Auslöschungsregeln der I-Zelle erfüllt sind, also $h + k + l' = 2n$ ist.

Der l -Wert der zweiten Reihe von diffusen Reflexen l_2 hängt mit l_1 folgendermaßen zusammen:

$$l_2 = 1 - l_1$$

Das kommt daher, daß die zweite diffuse Reflexreihe sich zur ersten Reflexreihe des Grundgitters so verhält wie die erste diffuse Reflexreihe zur nullten Reihe des Grundgitters. Theoretische Überlegungen zu inkommensurablen Kristallstrukturen finden sich bei Janner et al. (1983a,b,c).

Hier soll nun für das Beugungsbild der Abb. 8.9 die Bestimmung von m durchgeführt werden.

Die Zone $[1\bar{1}5]$ wurde in das Stereogramm (Abb. A.4.1) eingezeichnet. Die diffusen Reflexe wurden entsprechend den gemessenen Winkelwerten, bezogen auf die Richtung $[1\bar{1}0]^*$ (Tab. A.4.2), in den Großkreis der Zone eingetragen und die zugehörigen h - und k -Werte bestimmt. Die Zusammenfassung der Meßwerte und der Ergebnisse gibt Tabelle A.4.2.

Es wurde mit einer Kamerakonstanten von $C = 35,86\text{mm}\text{\AA}$ und Gitterkonstanten von $a = 10,00\text{\AA}$ und $c = 2,93\text{\AA}$ gerechnet.

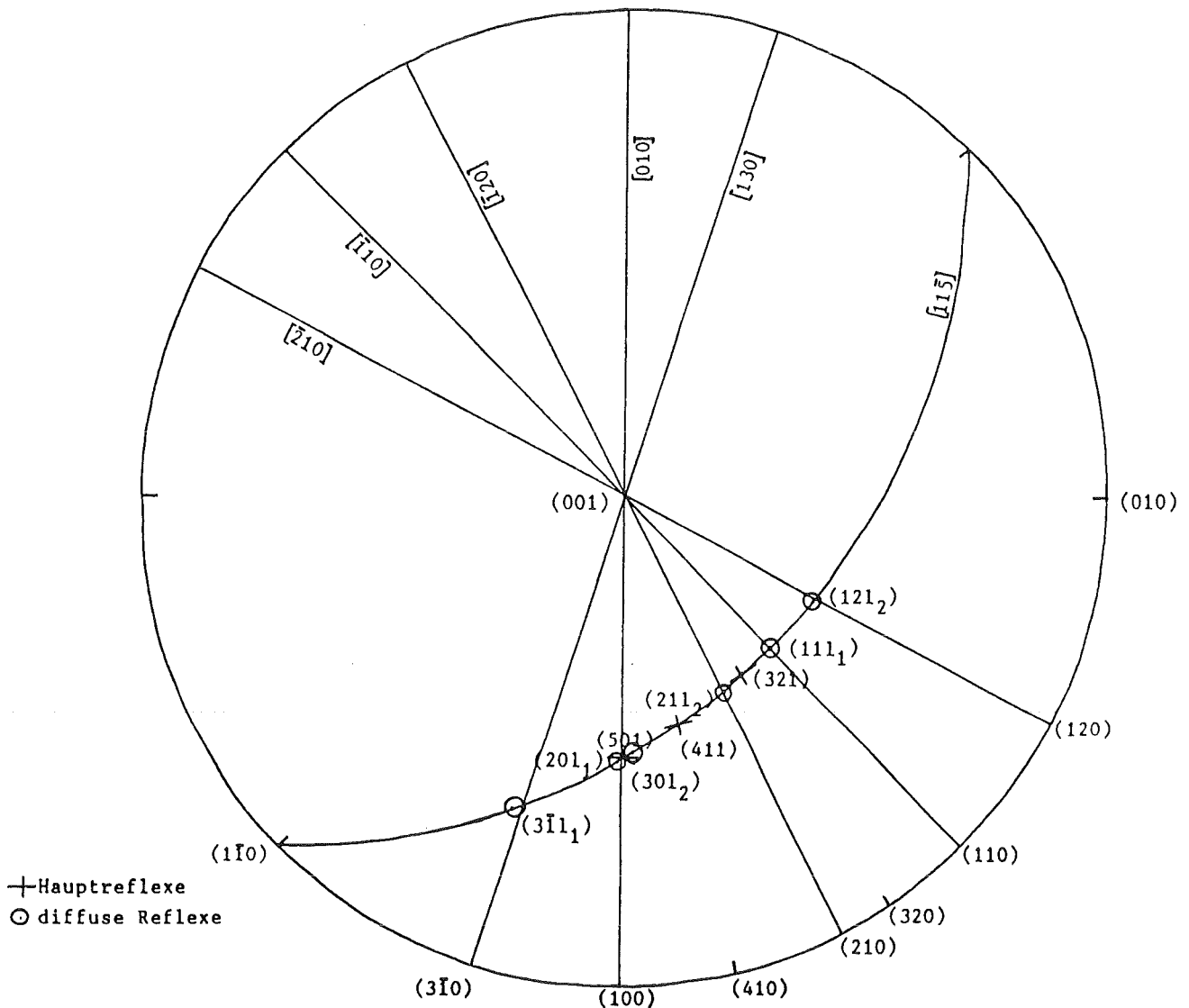


Abb. A.4.1 Stereogramm zur Berechnung von m aus dem Beugungsbild Abb. 8.9

Tabelle A.4.2 Meßwerte und Ergebnisse der Bestimmung der inkommensurablen Überstruktur von Hollandit

1. Reihe

hkl_1	2R <mm>	d <Å>	Winkel	l_1	$1 - l_1$
111 ₁	13,6	5,274	90,0°	0,370	0,630
201 ₁	17,2	4,170	53,5°	0,388	0,612
311 ₁	24,5	2,927	33,5°	0,379	0,621

2. Reihe

hkl_2	2R <mm>	d <Å>	Winkel	l_2	$1 - l_2$
121 ₂	22,2	3,231	102,5°	0,627	0,373
211 ₂	22,2	3,231	77,5°	0,627	0,373
301 ₂	26,4	2,717	56,5°	0,625	0,375

$$l_1 = 0,376 \pm 0,006$$

$$l_1' = 2$$

$$m = 5,32 \pm 0,08$$

Durch die Ausdehnung der Reflexe können die R-Werte auf 0,2mm genau ausgemessen werden.

Weitere Unsicherheiten bestehen darin, daß weder Kamera-konstante noch Gitterkonstanten genau bekannt sind.

Dadurch, daß jedoch mehrere Reflexe ausgewertet werden, kann der Fehler für m auf unter 2% gehalten werden.

A.5 Geometrische Beziehungen der $KAlSiO_4$ -Phasen und des Nephelins

Phase	Beziehung zum Ks		Transformationsmatrix		Ringtopologie
	a	b	für oÜ	für Kph-01	
Kalsilit-H1	1	1	12 0 0 12 24 0 0 0 1	3 0 0 1 2 0 0 0 1	1,3,5-Ringe; ditrigonal verzerzt; Stapelung "staggered"
Trikalsilit $Na_6K_{12}Al_{18}Si_{18}O_{72}$	3	3	4 0 0 4 8 0 0 0 1	1 0 0 1/3 2/3 0 0 0 1	1,3,5-Ringe; 1/9 hexagonal, 2/9 ditrigonal, 2/3 oval; "eclipsed"
Tetrakalsilit-H4 Panunzit $Na_{.3}K_{.7}SiAlO_4$	4	4	3 0 0 3 6 0 0 0 1	3/4 0 0 1/4 1/2 0 0 0 1	1,3,5-Ringe; 1/16 hexagonal, 3/8 ditrigonal, 9/16 oval; "eclipsed"
Kaliophilit-01	3	$\sqrt{3}$	4 0 0 0 12 0 0 0 1	1 0 0 0 1 0 0 0 1	2/3 1,2,4-Ringe, 1/3 1,2,3- Ringe; oval; "eclipsed"
Kaliophilit-01 (hoch)	3	$2\sqrt{3}$	4 0 0 0 6 0 0 0 1	1 0 0 0 1/2 0 0 0 1	?
Kaliophilit-02 $Na_{.2}K_{.8}AlSiO_4$	2	3	6 0 0 0 12 0 0 0 1	3/2 0 0 0 1 0 0 0 1	?

Phase	Beziehung zum Ks		Transformationsmatrix		Ringtopologie
	a	b	für oÜ	für Kph-01	
KAlSi ₄ O ₄ -Icmm	2	2√3	6 0 0 0 6 0 0 0 1	3/2 0 0 0 3/2 0 0 0 1	1,2,3-Ringe; hexagonal; "eclipsed"
Kaliophilit-H2 natürlich	3√3	3√3	8/3 4/3 0 0 4 0 0 0 1	2/3 1/3 0 0 1/3 0 0 0 1	?
Nephelin NaK ₃ Al ₄ Si ₄ O ₃₂	2	2	6 0 0 6 12 0 0 0 1	3/2 0 0 1/2 1 0 0 0 1	1,3,5-Ringe; 1/4 hexagonal, 3/4 oval; "eclipsed"

A.6 Bildnachweis

- a) Philips EM300, Beschleunigungsspannung 100kV
Mineralogisches Institut, TH Darmstadt

Aufnahmen: V. Maier

Abb. 8.5	Abb. 8.37	Abb. 8.46
Abb. 8.15	Abb. 8.38	Abb. 8.49
Abb. 8.31	Abb. 8.43	Abb. 8.53
Abb. 8.33	Abb. 8.44	Abb. 8.54
Abb. 8.35	Abb. 8.45	Abb. 8.55
Abb. 8.36		

- b) JEOL JEM100B, Beschleunigungsspannung 100kV
Mineralogisches Institut, Universität Frankfurt a.M.

Aufnahmen: Prof. Dr. W. F. Müller

Abb. 8.16	Abb. 8.18	Abb. 8.52
Abb. 8.17	Abb. 8.21	

- c) JEOL JEM200CX, Beschleunigungsspannung 200kV
Department of Physics, University of Essex

Aufnahmen: Prof. Dr. W. F. Müller

Abb. 8.3	Abb. 8.9	Abb. 8.30
Abb. 8.4	Abb. 8.19	Abb. 8.32
Abb. 8.6	Abb. 8.20	Abb. 8.34
Abb. 8.7		