

Vertrouwelijk

# Immobilisatie van langlevende splijtingsproducten

*De chemische duurzaamheid van  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ ,  $\text{BiOI}$  en  
 $\text{Cs-CST}$  voor de geologische berging van  $\text{I-129}$  en  
 $\text{Cs-135}$  in zout- of kleiformaties*

A.C. Veltkamp

A.S. Booij

V.M. Smit-Groen

T. Tomasberger

Petten

22 maart 1999

71344/99.24215C/FAI/AV/JY

## Company profile

NRG offers a wide range of high quality services to energy utilities, government organisations and various branches of industry - including the nuclear, financial services and medical sectors. NRG operates independently of all equipment suppliers: this independence combined with our expertise and experience in research and development, engineering and consultancy, and plant and system operation support makes NRG a reliable partner.

NRG recognises the uniqueness of every product and process: in close co-operation with our clients we develop practical custom-made solutions.

### **NRG Petten**

Westerduinweg 3  
P.O. Box 25  
1755 ZG Petten  
The Netherlands

*phone*

+31 224 56 49 50

*fax*

+31 224 56 39 12

*e-mail*

[info@nrg-nl.com](mailto:info@nrg-nl.com)

### **NRG Arnhem**

Utrechtseweg 310  
P.O. Box 9035  
6800 ET Arnhem  
The Netherlands

*phone*

+31 26 356 60 09

*fax*

+31 26 351 80 92

*internet*

[www.nrg-nl.com](http://www.nrg-nl.com)

## Immobilisatie van langlevende splijtingsproducten

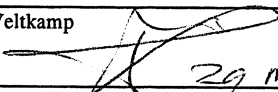
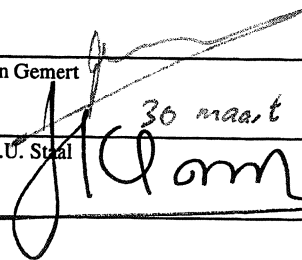
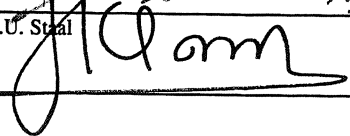
*De chemische duurzaamheid van  $Bi_5O_7I$ ,  $BiOI$  en  $Cs-CST$  voor de geologische berging van  $I-129$  en  $Cs-135$  in zout- of kleiformaties*

A.C. Veltkamp, A.S. Booij, V.M. Smit-Groen, T. Tomasberger

Petten, 22 maart 1999

71344/99.24215 C/FAI/AV/JY

In opdracht van het Ministerie van Economische Zaken

auteur : A.C. Veltkamp  29 maart 1997	beoordeeld: F. van Gemert  30 maart 1999
71344/99.24215 C/FAI/AV/JY	goedgekeurd : H.U. Staal  1-4-99

© NRG 1999

Behoudens hetgeen met de opdrachtgever is overeengekomen, mag in dit rapport vervatte informatie niet aan derden worden bekendgemaakt en is NRG niet aansprakelijk voor schade door het gebruik van deze informatie.





## **Inhoudsopgave**

<b>Inhoudsopgave</b>	<b>3</b>
<b>Verantwoording</b>	<b>4</b>
<b>Abstract</b>	<b>4</b>
<b>Keywords:</b>	<b>4</b>
<b>Samenvatting</b>	<b>5</b>
<b>Trefwoorden:</b>	<b>5</b>
<b>1 Inleiding</b>	<b>7</b>
<b>2 Experimenteel</b>	<b>11</b>
2.1 Bereiding van de immobilisaten	11
2.1.1 Bereiding BiOI	11
2.1.2 Bereiding Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I	12
2.1.3 Bereiding Cs-beladen CST	13
2.2 Beschrijving van de testomstandigheden	13
2.2.1 Bereiding uitloogoplossingen	13
2.2.2 Korte beschrijving van de uitloogtest	15
<b>3 Resultaten</b>	<b>17</b>
3.1 BiOI	17
3.2 Bi <sub>5</sub> O <sub>7</sub> I	18
3.3 Cs-CST	18
<b>4 Discussie</b>	<b>23</b>
<b>5 Conclusies en aanbevelingen</b>	<b>25</b>
<b>6 Slotopmerkingen</b>	<b>27</b>
<b>Referenties</b>	<b>29</b>
<b>Figuren</b>	<b>31</b>

## Verantwoording

In dit rapport worden de resultaten beschreven van een experimenteel onderzoek naar de duurzaamheid van BiOI, Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I en Cs-beladen silicotitanaat (Cs-CST). Het onderzoek werd uitgevoerd om een indruk te verkrijgen van de stabiliteit van genoemde stoffen met het oog op geologische berging van langlevende splijtingsproducten, I-129 en Cs-135. Het onderzoek volgt op een literatuurstudie naar selectieve immobilisatie van langlevende splijtingsproducten en actiniden<sup>1</sup>.

Met dit rapport wordt de tweede fase van het project 'Immobilisatie van Splijtingsproducten en Actiniden' afgesloten. Externe begeleiding van dit project geschiedt door de CORA commissie. Op verzoek van de CORA commissie zijn de resultaten van de literatuurstudie en het experimentele onderzoek samengevat in hoofdstuk 6 ('Slotopmerkingen'). Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van het Ministerie van Economische Zaken in het kader van het ECN-onderzoek naar Recycling van Actiniden en Splijtingsproducten. Het ECN projectnummer is 71344. Het Fas-nummer is 62165.

## Abstract

The leaching behaviour of BiOI, Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I and cesium silicotitanate (Cs-CST) has been studied in demineralised water, saline brine solution and clay porewater at ambient temperature and at 90 °C. Test conditions were based on a static leaching test for monolithic radioactive waste forms according to ASTM C1220-92. The surface area-to-volume ratio for all testspecimen was  $10.0 \pm 1.5 \text{ m}^{-1}$  at start of the tests. Test duration was approximately 90 days. Results are given as cumulative percentage of I-125 or Cs-137 leached from the testspecimen into the aqueous solution. It is concluded that the bismuthoxy-iodide compounds are not suitable as wasteform for the disposal of I-129 in salt domes due to the high cumulative leaching of iodide in the brine solution. However, these compounds may prove suitable for disposal in clay or granite but more research in this direction is required. Good performance was obtained for Cs-CST in water or clay porewater, with a normalized leach rate of less than  $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}\text{d}^{-1}$ . After thermal treatment at 1050 or 1350 °C, Cs-CST also shows very good leaching resistance in brine solution.

## Keywords:

Leaching behaviour  
BiOI  
Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I  
Cesium Silicotitanate  
Radioactive disposal  
Waste Form  
Clay  
Granite  
Salt

<sup>1</sup>A.C. Veltkamp en V.M. Smit-Groen, *Immobilisatie van Langlevende Splijtingsproducten en Actiniden, een literatuurstudie*, ECN-C--97-095

## Samenvatting

In dit rapport worden de resultaten gegeven van een experimenteel onderzoek naar de chemische duurzaamheid van BiOI, Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I en cesium silicotitanaat (Cs-CST) in een verzadigde zoutoplossing (brijn), kleiporiënwater en water onderzocht. Uitloogtesten werden uitgevoerd bij kamertemperatuur en bij 90 °C volgens een statische uitloogtest voor monolitische (radioactieve) immobilisaten, ASTM C-1220-92. De oppervlak/volume verhouding van de testmonsters was bij aanvang van de testen  $10 \pm 1.5 \text{ m}^{-1}$ . De testduur was circa 90 dagen. De resultaten worden weergegeven als cumulatieve percentage uitloging van I-125 of Cs-137 ten opzichte van de oorspronkelijke hoeveelheid radioactiviteit in de testmonsters. Geconcludeerd wordt dat de bismuthoxi-jodides geen geschikte matrix vormen voor de eindberging van I-129 in zoutkoepels door de hoge cumulatieve uitloging van jodide in de brijnoplossing. Wellicht zijn deze verbindingen wel geschikt als afvalvorm voor I-129 in klei of graniet. Om dit beter vast te stellen is nader onderzoek noodzakelijk. Goede prestaties werden verkregen voor Cs-CST in water of kleiporiënwater, met een genormaliseerde uitloogsnelheid van minder dan  $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$ . De prestaties in klei en brijn kunnen verder worden verbeterd door thermische behandeling van Cs-CST bij 1050-1350 °C. In dat geval kan Cs-CST wellicht ook worden toegepast voor de eindberging van Cs-135 in zoutkoepels.

### Trefwoorden:

Uitloging  
Duurzaamheid  
BiOI  
Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I  
Cesium Silicotitanate  
Radioactief afval  
Immobilisaat  
Klei  
Zout  
Graniet



## 1 Inleiding

Het wordt overwogen om specifieke, langlevende radionucliden die ontstaan bij de splijting van U-235 in een nucleaire installatie te transmuteren tot kortlevende nucliden. Op deze wijze kunnen de lange-termijn risico's van kernafval drastisch worden gereduceerd [1]. Het gaat hierbij in het bijzonder om de actiniden (Am, Cm) en de geochemisch mobiele splijtingsproducten (Tc-99, Cs-135 en I-129). De halfwaardetijden van deze 'probleem' nucliden zijn in de orde grootte van  $10^5$  tot  $10^7$  jaren.

Voor sommige radionucliden is transmutatie in de huidige, ter beschikking staande nucleaire installaties niet realistisch en moet worden gezocht naar een alternatieve eindbestemming, dat wil zeggen naar geologische berging in een al dan niet terughaalbare vorm [2].

Voor de geologische berging van kernafval zijn vele concepten voorgesteld [3]. De keuze voor een bergingsconcept wordt ondermeer bepaald door de chemische vorm van het aangeboden kernafval en de geologische faciliteit die ter beschikking staat. Tevens kan de mogelijkheid voor terughaalbaarheid van het afval gedurende een vooraf bepaalde tijd een rol spelen.

Een aantal landen waaronder de Verenigde Staten, Canada en Spanje heeft gekozen voor de directe opslag van civiele splijtstof. Voor andere landen, waaronder Nederland, geldt dat de splijtstof eerst wordt opgewerkt (dit proces wordt ook wel opwerking of 'reprocessing' genoemd). Bij opwerking van splijtstof wordt het nog bruikbare splijtbare materiaal geïsoleerd voor hergebruik of transmutatie terwijl het resulterende kernafval wordt verglaasd voor interim opslag waarna geologische eindberging zal plaatsvinden.

De lange-termijn risico's die zijn verbonden aan de geologische berging van kernafval kunnen worden gerelateerd aan het vrijkomen van de langlevende, geochemisch mobiele radionucliden uit de afvalvorm en transport naar de biosfeer. Bepalend hiervoor is het functioneren van het totale bergingsconcept. Hierin is inbegrepen de afvalvorm van het kernafval, ook wel immobiliseert genoemd, de eerste verpakking van de afvalvorm (bijvoorbeeld een roestvast stalen- of koperen container) en "overpack" en "backfill" materialen (meestal een kleisoort). Dit wordt wel de 'near-field' omgeving genoemd, dat is een door de mens gecreëerde omgeving. Aangrenzend is het 'far-field'. Het 'far-field' is in principe door de mens onaangeroerd (zie ook Figuur 1).

De eerste barrière voor het vrijkomen van de radionucliden naar het milieu wordt gevormd door de afvalvorm. Indien kan worden gegarandeerd dat zelfs deze eerste barrière gedurende meerdere halfwaardetijden van de risicodominante nucliden stabiel zal zijn onder de van toepassing zijnde opslagcondities, bijvoorbeeld naar analogie van natuurlijke systemen ('natural analogue') of na experimenteel onderzoek, dan zou dit de publieke acceptatie van ondergrondse opslag van langlevend kernafval positief kunnen beïnvloeden.

De meest onderzochte afvalvormen voor hoogactief afval zijn de afgewerkte splijtstof zelf, boorsilicaatglas en minerale fasen (bijvoorbeeld SYNROC of Monaziet). De prestaties van dergelijke afvalvormen zijn uitvoerig gedocumenteerd [3]. Deze afvalvormen zijn in het algemeen bestemd voor de opslag van *mengsels* van radionucliden die reesteren na opwerking van de splijtstof. Naast deze afvalvormen zijn een groot aantal materialen ontwikkeld voor de immobilisatie van enkelvoudige radionucliden. In dit rapport zal dit verder worden aangeduid als selectieve immobilisatie.

In het statusrapport 'Immobilisatie van langlevende splijtingsproducten en actiniden' wordt geconcludeerd dat selectieve immobilisatie van langlevende splijtingsproducten en actiniden kan leiden tot een sterke reductie van het vrijkomen van risicodominante radionucliden [4]. Dit geldt met name in vergelijking met boorsilicaatglas dat, in tegenstelling selectieve immobilisaten, weinig tot geen chemische retentie van de langlevende nucliden vertoont.

Selectieve immobilisatie sluit goed aan bij hergebruik ('recycling') en transmutatie van delen van afgewerkte splijtstof. Voor zowel selectieve immobilisatie als hergebruik en transmutatie van kernafval is het noodzakelijk om specifieke nucliden uit de bestraalde splijtstof te isoleren. Dit wordt momenteel grootschalig en op commerciële basis uitgevoerd in een nat-chemisch scheidingsproces zoals het PUREX proces. Hierna worden uranium en plutonium hergebruikt voor energieopwerking in de vorm van 'mixed-oxide fuel' (MOX). Een deel van het resterende kernafval zou kunnen worden getransmuteerd tot kortlevende nucliden, terwijl een klein deel van de nuclideninventaris wordt geïmmobiliseerd met het oog op eindberging. Het grootste deel van het hoogactieve, warmteproducerend kernafval kan dan als relatief kortlevend bulkafval worden bewaard voor gecontroleerde bovengrondse opslag totdat de meeste activiteit binnen een termijn van circa 100 jaar is vervallen.

Aan het *kortlevende* bulkafval behoeven in bovengenoemd concept veel minder stringente eisen te worden gesteld. Het op te bergen *langlevende* kernafval is hierdoor klein in volume is en is naar verwachting meer stabiel met het oog op stralingschade en het vrijkomen van de nucliden uit de afvalmatrix [4].

In dit rapport worden de resultaten beschreven van een experimenteel onderzoek naar de chemische duurzaamheid van immobilisaten voor I-129 ( $T_{1/2} = 1.57 \times 10^7$  jaar) en Cs-135 ( $T_{1/2} = 2 \times 10^6$  jaar). Deze nucliden zijn voor dit onderzoek geselecteerd, onder andere omdat nog relatief weinig bekend is op het gebied van immobilisatie van I-129 en recent een interessante mogelijkheid ter beschikking is gekomen om radiocesium uit hoog-actief afval te isoleren en vervolgens te immobiliseren.

Bij de opwerking van bestraalde splijtstof wordt I-129 op grond van vergunningen geloosd op de oceaan. Door isotopische verdunning van I-129 met het in de oceaan in grote overmaat aanwezige stabiele I-127 isotoop is de berekende stralingsdosis als gevolg van deze lozingen verwaarloosbaar ten opzichte van de natuurlijke achtergrond. Wellicht mede hierom is maar weinig onderzoek uitgevoerd naar de immobilisatie van I-129 voor geologische eindberging [5]. Het radioactieve cesium dat bij de opwerking vrijkomt wordt, tezamen met het bulkafval, verglaasd in boorsilicaatglas.

De voor dit onderzoek geselecteerde afvalvormen voor I-129 zijn BiOI en Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I. Deze materialen zijn wel voorgesteld als immobilisaat voor I-129 maar zijn, voorzover ons bekend, nog niet onderzocht op de chemische duurzaamheid onder geologische opslagcondities in zout of kleifformaties [5-7].

Voor de immobilisatie van cesium (Cs-137 en Cs-135) zijn zeer veel materialen ontwikkeld [3]. Recentelijk is een nieuw materiaal, kristallijn natriumsiliciumtitanaat (CST), op de markt gekomen voor de isolatie van cesium en strontium uit hoog-actieve waterige oplossingen door middel van kationenwisseling. Het CST kan worden toegepast in zowel sterk zuur als sterk alkalisch milieu en is zeer selectief voor de isolatie van Cs en Sr uit de oplossing [8]. Uit

voorlopige laboratoriumexperimenten blijkt CST, na korte thermische behandeling bij  $>900\text{ }^{\circ}\text{C}$  zeer stabiel met betrekking tot de uitloging van Cs-137 in water.

De potentiële voordelen van CST zijn gelegen in het feit dat het materiaal dus 2 belangrijke functies combineert: (1) selectieve verwijdering van warmteproducerende cesium en strontiumisotopen uit kernsplijtingsafval en (2) duurzaam immobilisaat voor eindberging van kortlevende Cs-137 en Sr-90 en langlevend Cs-135. Dit laatste aspect dient experimenteel verder te worden geverifieerd voor opslag in klei en zout.

In de wetenschappelijke literatuur wordt de chemische duurzaamheid van radioactieve immobilisaten vrijwel altijd gerelateerd aan het uitlooggedrag van de radionucliden uit de afvalmatrix naar het uitloogmedium. Als uitloogmedium wordt vaak gekozen voor bronwater, brijn en kleiporiënwater, representant voor respectievelijk graniet, zout en klei. Met behulp van de uitloogsnelheid van de radionucliden en de nuclideninventaris van het immobilisaat kan een uitspraak worden gedaan over de flux van de radionucliden vanuit het immobilisaat naar de waterige fase als functie van de tijd.

In onderhavig onderzoek wordt de chemische duurzaamheid van de immobilisaten onderzocht middels een statische uitloogtest [10]. Deze test simuleert de chemische condities die mogen worden verwacht in een zoutmijn bij intrusie van water. Hierbij zal het immobilisaat worden blootgesteld aan een verzadigde zoutoplossing. Bij opslag in een kleiformatie wordt het immobilisaat blootgesteld aan water. Er is voor onderhavig onderzoek gekozen voor een statische uitloogtest, dat wil zeggen dat er geen verversing plaatsvindt van het uitloogmedium, dit omdat de verversingsgraad van het uitloogmedium onder bovengenoemde opslagscenario's (zout en klei) minimaal zal zijn. De testduur bedraagt circa 3 maanden.

In het algemeen zal een statische uitloogtest een te positief beeld geven van de lange-termijn prestaties van het immobilisaat. Immers, in de praktijk zal er toch sprake zijn van enige mate van waterversing. Er gelden dan geen oplosbaarheidsbeperkingen van de radionucliden en het immobilisaat in het uitloogmedium. Bovendien kunnen de werkelijke condities tijdens geologische berging sterk afwijken van de condities die in de meeste uitloogtesten worden gehanteerd. Hierbij moet vooral worden gedacht aan de invloed van straling (radiolyse van water) maar ook aan de invloed van sterk-alkalische omstandigheden door cementdegradatie. De hier toegepaste test dient dan ook vooral om te bezien of een immobilisaat *in beginsel* geschikt zou kunnen zijn voor geologisch berging. De test functioneert daarmee als een soort screeningstest. Voor een meer definitief oordeel zijn meer rigide testen noodzakelijk die de chemisch-fysische omstandigheden beter benaderen, bijvoorbeeld voor wat betreft de zuurgraad, de testduur, de vorm van het immobilisaat en de fysische omstandigheden zoals temperatuur, druk en stralingsschade [11].





## 2 Experimenteel

### 2.1 Bereiding van de immobilisaten

Voor de bereiding van de jodium-immobilisaten is uitgegaan van voorschriften uit de literatuur [6]. Daarbij is voor een selectieve karakterisering van het uitlooggedrag van jodium, vooral met betrekking tot de uitloogtesten in geconcentreerde zoutoplossingen, gebruikt gemaakt van radioactief I-125 ( $T_{1/2} = 60.1$  dagen, als NaI in een 1 N NaOH oplossing). Het I-125 isotoop vervalt onder uitzending van een gammafoton ( $E_{\lambda} = 35$  keV) naar het stabiele Te-125 isotoop.

De I-125 radiotracer wordt in een verwaarloosbare hoeveelheid (in termen van massa ten opzichte van het stabiele I-127 isotoop) aan de NaI uitgangsooplossing toegevoegd. Door de relatief kleine specifieke activiteit van de I-125 immobilisaten wordt veruit het grootste aandeel van de I-inventaris in de immobilisaten gevormd door het stabiele I-127 isotoop. Daarom behoeft geen rekening te worden gehouden met veranderde chemische eigenschappen van het immobilisaat tijdens de test als gevolg van het radioactief verval van I-125 in het immobilisaat.

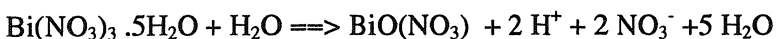
Voor de bereiding van Cs-beladen CST werd gebruik gemaakt van radioactief Cs-137 dat in een verwaarloosbare hoeveelheid (in termen van massa ten opzichte van het stabiele Cs-133 isotoop) aan de cesium uitgangsooplossing werd toegevoegd. Het Cs-137 isotoop vervalt met een halfwaardetijd van 30.17 jaren via het kortlevende Ba-137m isotoop ( $T_{1/2} = 2.55$  minuten,  $E_{\lambda} = 662$  keV) naar het stabiele Ba-137 isotoop.

Door de lange halfwaardetijd van het Cs-137 isotoop ten opzichte van de testduur van het onderzoek, en de relatief geringe specifieke activiteit van de Cs-CST immobilisaten, behoeft bij de interpretatie van de testresultaten geen rekening te worden gehouden met chemische veranderingen van het immobilisaat als gevolg van het radioactief verval van Cs-137. Veruit het grootste aandeel van de Cs-inventaris in de Cs-CST immobilisaten bestaat immers uit het stabiele Cs-133 isotoop. Wel moet worden beseft dat het uitlooggedrag van cesium wordt gemeten via de detectie van het kortlevende dochternuclide van Cs-137, het Ba-137m isotoop. In feite wordt op deze wijze het *gezamenlijke* uitlooggedrag van Cs-137 en Ba-137m bestudeerd. Gezien de lengte van de testduur ten opzichte van de zeer korte halfwaardetijd van Ba-137m zal het uitlooggedrag toch voornamelijk worden bepaald door cesium.

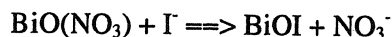
De radioactiviteitsmetingen werden uitgevoerd op een well-type 1282 Compugamma spectrometer voorzien van NaI scintillatiedetector (LKB Wallac). Data-acquisitie en dataverwerking geschiedt met Ultrotherm III software. De telefficiëntie voor I-125 en Cs-137 (Ba-137m) in water bedraagt volgens opgave van de fabrikant respectievelijk 82 en 26%. De telefficiëntie van I-125 in de brijoplossing en steenzoutoplossingen is lager door afscherming van de geconcentreerde zoutoplossing (71%). Alle meetgegevens voor I-125 zijn gecorrigeerd voor de halfwaardetijd van I-125 naar  $t=0$ , waarbij  $t=0$  samenvalt met de start van de uitloogexperimenten.

#### 2.1.1 Bereiding BiOI

De bereiding van BiOI werd uitgevoerd in zuur milieu naar Taylor *et al.* [6] volgens:



en vervolgens



Aan 40.0 ml gedemineraliseerd water werd 1.65 ml I-125 traceroplossing toegevoegd (68.6 kBq op 4.06.98). Onder roeren werd vervolgens toegevoegd 2.20 g (14.6 mmol) NaI en 6.80 g (14.0 mmol)  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . De overmaat I t.o.v. Bi bedraagt dus 4.7 % (mol%). De oplossing werd gedurende 5 minuten geroerd bij kamertemperatuur waarbij een donkerrood neerslag van BiOI ontstond. Het neerslag werd over een Whatman 41 cellulosefilter afgefilterd en met 2x125 ml gedemineraliseerd water gewassen tot neutrale pH. Hierbij werd 1.5% van de oorspronkelijke I-125 activiteit in het filtraat teruggevonden. Het residu werd bij 100 °C in lucht gedurende 16 uur gedroogd. Uit opnamen met poederröntgen diffractie analyse bleek het residu nog enkele gewichtsprocenten  $\text{BiI}_3$  te bevatten. Dit  $\text{BiI}_3$  kon worden verwijderd door uitstoken in lucht gedurende 60 minuten bij 100 °C gevolgd door uitstoken bij 120 minuten bij 340 °C in een platina kroesje. Hierbij werd reeds bij de 100 °C verhittingsstap gasvormig  $\text{I}_2$  waargenomen. Het residu (3.8 g) was röntgen-zuiver BiOI volgens gepubliceerde diffractiepatronen van BiOI [6].

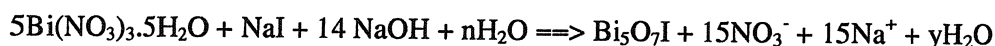
Op grond van bovenstaande karakterisering mag worden aangenomen dat meer dan 99% van I-125 in het immobilisaat als BiOI aanwezig is en de I-125 radiotracer onder de testomstandigheden dus een goede indicator is voor het uitlooggedrag van BiOI.

Door de zeer effectieve afscherming van de laag-energetische gamma-straling in het immobilisaat kan de activiteitsconcentratie van I-125 niet rechtstreeks met gammaspectrometrie worden bepaald. Op basis van de I-125 activiteitsbalans kan wel worden berekend dat de activiteit van I-125 in het immobilisaat bij aanvang van de uitloogtesten 11543 Bq/g BiOI bedraagt.

Van het röntgen-zuivere BiOI poeder werden tabletten geperst na nauwkeurige inweeg van 0.50 g elk. De tabletten werden geperst in een 10 mm r.v.s. matrix in een *axiale* pers bij een druk van 1 ton. Verder gegevens zijn vermeld in Tabel 1 (Hoofdstuk 3.1). De tabletten werden aan de ASTM C-1220-92 statische uitloogtest onderworpen zoals in paragraaf 2.2.2 wordt beschreven. Ter vergelijking werd een monster BiOI *isostatisch* geperst (monstercode C6).

### 2.1.2 Bereiding $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$

$\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  werd bereid door hydrolyse van  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in overmaat NaOH [6] volgens:



Aan 0.965 g NaI (6.43 mmol) in 70 ml 6 M NaOH werd 1.65 ml I-125 radiotraceroplossing toegevoegd (68.6 kBq op 4.06.98) en 12.360 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (25.5 mmol). De berekende overmaat I ten opzichte van Bi bedraagt dus 26.3%. Deze oplossing werd gedurende 5 minuten geroerd bij kamertemperatuur. Het residu werd onder vacuum afgefilterd over een Whatman 41 cellulosefilter en met 2x100 ml gedemineraliseerd water gewassen. In het filtraat bevond zich 25.3% van de totale I-125 hoeveelheid, in zeer goede overeenstemming met de berekende overmaat I ten opzichte van Bi (26.3%). Na verhitting van het residu bij 340 °C in lucht gedurende 2 uren in platina kroesje bleek het materiaal röntgenzuiver  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  volgens gepubliceerde diffractiepatronen. De opbrengst was 6.46 g (98.7 %). Bij aanvang van de uitloogtesten bedroeg de I-125 activiteit in het immobilisaat 7134 Bq/g. Deze activiteit is berekend op grond van de I-125 massabalans en kon door de effectieve afscherming van de laag-

energetische gamma-straling door het immobilisaat niet experimenteel worden vastgesteld. Op identieke wijze is een tweede batch  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  bereid met nagenoeg dezelfde specificaties.

Van het poedervormige  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  werden tabletten geperst zoals in paragraaf 2.1.1 beschreven. Verdere gegevens zijn verzameld in Tabel 2 (Hoofdstuk 3.2). De tabletten werden aan de statische uitloogtest ASTM C-1220-92 onderworpen zoals in paragraaf 2.2.2 wordt beschreven.

### 2.1.3 *Bereiding Cs-beladen CST*

Kristallijn natriumsilicotitanaat (CST) is ontwikkeld als kationenwisselaar voor de selectieve isolatie van cesium en strontium uit hoog-radioactief afval [9]. Het CST wordt als korrelvormig materiaal geleverd onder productnaam IONSIV IE-911. Het werd volgens het voorschrift van de leverancier voorbehandeld en vervolgens beladen met Cs. Hiertoe werd 6.02 g voorbehandeld CST in 10 ml 6 M NaOH beladen met 1.0 ml 0.103 M CsCl waaraan toegevoegd een Cs-137 radiotraceroplossing. De belading van CST met Cs bedraagt dan 0.23 % (w/w). Na drogen tot constant gewicht bij 90°C werden tabletten geperst als bovenstaand beschreven.

Bij een aantal experimenten is CST voorafgaand aan de uitloogtesten thermisch behandeld. Bij deze experimenten werd CST beladen met 5.0 % cesium (w/w) waaraan Cs-137 als radiotracer was toegevoegd. Belading vond plaats vanuit een lichtzure oplossing. Op deze wijze werd voorkomen dat tijdens thermische behandeling verlies van cesium door vervluchtiging van zeer vluchtige cesiumhydroxides zou kunnen optreden. De tabletten werden geperst in een axiale pers bij 1 ton en vervolgens gedurende 1 uur in lucht verhit bij 700, 900, 1050 of 1350 °C.

## 2.2 **Beschrijving van de testomstandigheden**

### 2.2.1 *Bereiding uitloogoplossingen*

Voor de ondergrondse opslag van het kernafval van de Nederlandse kerncentrales zijn 2 scenario's relevant, namelijk opslag in zoutformaties en opslag in kleifformaties. Daarom worden in het onderzoek de uitloogexperimenten uitgevoerd in respectievelijk een verzadigde zoutoplossing (brijn) en in kleiporiënwater. De precieze samenstelling van brijn en kleiporiënwater wordt uiteraard bepaald door de locatie van de ondergrondse opslagfaciliteit. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van de door de Europese Commissie aanbevolen chemische samenstelling van brijn en kleiporiënwater voor dergelijk onderzoek [12]. Er wordt hierbij geen rekening gehouden met de invloed van eventuele cementdegradatie op de chemische samenstelling van de uitloogmedia. Door cementdegradatie zal een sterk alkalisch milieu ontstaan in de bergingsfaciliteit. Ter vergelijking werd in dit onderzoek tevens gedemineraliseerd water (18 MOhm.cm<sup>-1</sup> bij 20 °C bij aanvang van de test) toegepast.

#### *Brijn*

Deze oplossing simuleert een verzadigde steenzoutoplossing, bestaande uit 93% haliet, 5% anhydriet en 2% polyhaliet. De algemene samenstelling is  $\text{NaCl-CaSO}_4\text{-(KCl-MgCl}_2\text{)-H}_2\text{O}$ . De oplossing werd bereid door in 500 ml gedemineraliseerd water onder roeren respectievelijk op te lossen 175.0 g NaCl, 1.56 g  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 1.52 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 1.60 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en 2.26 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Omdat enkele uitloogtesten werden uitgevoerd bij 90 °C werd volgens voorschrift nog 18 g NaCl en 3.6 g  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  toegevoegd zodat de oplossing ook bij verhoogde temperatuur verzadigd is in NaCl en  $\text{CaSO}_4$ . De soortelijke massa van deze brijnoplossing bedraagt 1.20 g/cm<sup>3</sup> (25 °C). De

oplossing werd bewaard in een polyetheen fles bij kamertemperatuur. Volgens opgave is de pH van deze oplossing na 10-voudige verdunning in gedemineraliseerd water gelijk aan pH 5.9.

*Synthetisch kleiporiënwater*

De samenstelling van synthetisch kleiporiënwater is (uitgedrukt in mg/l):  $\text{MgSO}_4$  (12.0),  $\text{KCl}$  (20.0),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (1.50),  $\text{NaF}$  (8.0),  $\text{NaCl}$  (44.0),  $\text{NaHCO}_3$  (1250), verzadigd in  $\text{CaCO}_3$ . In afwijking van het voorschrift werd geen humuszuur toegevoegd en werd de oplossing niet gefiltreerd; naar verwachting speelt opgelost organische stof geen rol bij de uitloging van iodide en cesium. De pH van deze oplossing is 8.71 (21 °C).

### *Steenzout*

Ter vergelijking van de resultaten verkregen met synthetische brijn zijn een tweetal experimenten ingezet in een verzadigde steenzoutoplossing. Deze oplossing was bereid uit steenzout afkomstig uit de Assemijn.

#### *2.2.2 Korte beschrijving van de uitloogtest*

De uitloogexperimenten werden uitgevoerd naar ASTM C-1220-92 bij kamertemperatuur en bij  $90 \pm 1$  °C in brijn, kleiporiënwater en gedemineraliseerd water [10]. Op deze wijze kan de invloed van het uitloogmedium en de temperatuur op duurzaamheid van het immobilisaat worden onderzocht. Gebruik werd gemaakt van PTFE containers (30 ml, Savilex) met PTFE support screen die volgens voorschrift van de test voor gebruik nauwgezet werden geprepareerd. Gezien de relatief lage activiteitsniveau's van de testmonsters worden geen stralingseffecten verwacht die het uitlooggedrag van de nucliden zou kunnen beïnvloeden, zoals degradatie van het containermateriaal of de vorming van radicalen in de testoplossingen. Door de nat-chemische bereidingswijze van de immobilisaten mag verder worden aangenomen dat de radiotracers homogeen zijn verdeeld in de testspecimen. Bij aanvang van de uitloogtesten was de verhouding van het oppervlak van de testspecimen (de tabletten) en het volume van het uitloogmedium, de S/V verhouding, in alle gevallen  $10 \pm 1.5$  m<sup>-1</sup> (zie Tabellen 1-3). Doordat het uitloogmedium na periodieke bemonstering en meting van de activiteit niet werd aangevuld zal gedurende de testduur het volume van het uitloogmedium afnemen en dus bij gelijkblijvend specifiek oppervlak de S/V verhouding toenemen, afhankelijk van het aantal bemonsteringen. De maximale S/V in dit onderzoek is in dat geval 11.5 m<sup>-1</sup>. Een aantal testmonsters bleek bovendien tijdens de test te desintegreren zodat in die gevallen de S/V verhouding tijdens de test niet constant was maar snel groter werd.

In dit rapport worden de resultaten van testen tot een testduur van circa 3 maanden beschreven. De uitlooging werd gemeten door periodieke bemonstering van het uitloogmedium (0.50 ml) en meting van de activiteit in dit monster op de Compugamma. De activiteitsniveau's in de testspecimen en het monstervolume (0.50 ml) waren zodanig gekozen dat een uitloogpercentage van 0.1% kon worden gedetecteerd.

Het uitlooggedrag van de radionucliden wordt weergegeven als cumulatief percentage ten opzichte van de hoeveelheid van het radionuclide oorspronkelijk aanwezig in het testspecimen. Daarnaast wordt het uitlooggedrag ook berekend als genormaliseerde uitloogverlies NL:

$$NL = (a_i/a_0) \cdot (W_0/S) \quad \text{in g/m}^2$$

Waarin:

$a_i$  = activiteit in het uitloogmedium (in Bq)

$a_0$  = oorspronkelijke activiteit in het testspecimen (in Bq)

$W_0$  = oorspronkelijke gewicht van het testspecimen (in gram)

$S$  = oorspronkelijke oppervlak van het testspecimen dat is blootgesteld aan het uitloogmedium.

Het genormaliseerde uitloogverlies kan worden gerelateerd aan de testduur waarbij de genormaliseerde uitloogsnelheid (in g/m<sup>2</sup>.d) wordt verkregen. Door berekening van het genormaliseerde uitloogverlies en de genormaliseerde uitloogsnelheid kunnen de resultaten van dit onderzoek worden vergeleken met literatuurgegevens.



### 3 Resultaten

#### 3.1 BiOI

In Tabel 1 zijn de experimentele parameters weergegeven voor de uitloogtesten uitgevoerd aan BiOI testspecimen.

Tabel 1. *Experimentele parameters BiOI testmonsters*<sup>1</sup>

monster	massa (gram)		oppervlak/volume (m <sup>-1</sup> )		testomstandigheden	
	bij aanvang	bij einde test	bij aanvang	bij einde test	medium	temp. (°C)
B3	0.525	0.559	10.5	defect	brijn	lab
B4	0.504	0.568	10.0	defect	brijn	90
B5	0.519	0.508	10.0	defect	water	lab
B6	0.516	0.508	10.0	defect	water	90
D1	0.521	0.492	10.0	defect	kleiporiën	lab
D2	0.546	0.516	9.8	defect	kleiporiën	90
C6 <sup>2</sup>	0.360	0.344	10.5	intact	brijn	90

<sup>1</sup>Water = gedemineraliseerd water 18 MOhm.cm<sup>-1</sup> bij aanvang van de test

<sup>2</sup>monster C6 betreft een isostatisch geperst monster.

lab = laboratoriumtemperatuur (18-23 °C)

In Figuur 2a is weergegeven het percentage uitloging van I-125 ten opzichte van de oorspronkelijke hoeveelheid I-125 in de testmonsters. Zoals in paragraaf 2.1.1 uiteengezet kon de activiteit van I-125 in BiOI niet rechtstreeks worden gemeten in verband met de effectieve afscherming van de laag-energetische (35 keV) gammastraling van I-125 door de matrix. In plaats daarvan werd de bij aanvang aanwezige I-125 activiteit in BiOI berekend op grond van de I-125 activiteitbalans tijdens de bereiding van BiOI met de radiotracer. In Figuur 2b is de uitloging van het isostatisch geperst monster, C6, weergegeven (brijn, 90 °C). Vergelijking van de uitloogcurves van monster C6 met monster B4 toont aan dat de integriteit van de BiOI tabletten wel van invloed is op het verloop van de uitloging gedurende de eerste weken van de test, maar niet bepalend is voor het lange termijn uitloogpercentage. Voor beide monsters geldt dat na circa 2 maanden 75% van de I-125 activiteit in oplossing is gegaan.

Alle BiOI monsters vielen spoedig na aanvang van de test uiteen (<5 dagen), met uitzondering van het isostatisch geperste tablet C6 dat intact bleef. Met uitzondering van monsters B4 en C6 (brijn, 90°C) die bij einde van de test een wit/gele kleur vertoonden, bleef de kleur van alle monsters onveranderd rood. Een aantal bismuthoxides zijn onoplosbaar in water en zijn geel-rood gekleurd. Indien men aanneemt dat de gewichtsverandering in de vaste stof tijdens de test wordt toegeschreven aan de vorming van een enkelvoudige Bi-verbinding kan voor monsters B4 en D2 worden berekend dat deze nieuwe Bi-verbinding een molecuulgewicht (MW) van respectievelijk circa 415 en 243 zouden moeten hebben. Voor monster B4 (MW = 415) sluit dit een aantal Bi-verbindingen direct uit (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BiI<sub>3</sub>). In dit specifieke geval ligt de vorming van meerdere Bi-verbindingen tijdens de test meer voor de hand, bijvoorbeeld Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en BiOCl, of kan de gewichtstoename deels worden toegeschreven aan kristallisatieproducten uit de zoute chloride-oplossing. In monster B4 werd matig kristallijn BiOCl aangetoond met behulp van poederröntgendiffractie. In monster D2 werd Bi(OH)<sub>3</sub> en BiOI aangetoond met

poederrontgendiffractie. Bij de testen in gedemineraliseerd water is de gewichtsverandering zoals verwacht verwaarloosbaar (<1.5 %). Alle filtraten waren kleurloos. De pH van de oplossingen bij einde van de testen varieerde van 6.6 tot 6.75, met uitzondering van de 90°C brijn en 90°C kleiporiënwater, waarvan de pH varieerde tussen pH 7.75-7.80. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat een betrouwbare pH meting bij de zeer hoge ionensterkte van de brijnoplossingen niet gegarandeerd is.

### 3.2 Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I

In Tabel 2 zijn de experimentele parameters weergegeven voor de Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I testsmonsters.

Tabel 2. *Experimentele parameters Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I testsmonsters*<sup>1</sup>

monster	massa (gram)		oppervlak/volume (m <sup>-1</sup> )		testomstandigheden	
	bij aanvang	bij einde test	bij aanvang	bij einde test	medium	temp. (°C)
A1	0.845	0.959	10.0	10.9	brijn	lab
A2	0.866	0.990	10.0	11.0	brijn	90
A3	0.814	0.803	10.0	10.9	water	lab
A4	0.815	0.808	10.0	11.1	water	90
A5	0.861	0.861	10.0	10.9	kleiporiën	lab
A6	0.857	0.853	10.0	11.0	kleiporiën	90
C5	0.343	0.385	9.5	niet bepaald	steenzout	90

<sup>1</sup>Water = gedemineraliseerd water > 18 Mohm.cm<sup>-1</sup> bij aanvang van de test

In Figuur 3a is weergegeven het percentage uitloging van I-125 uit de Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I testsmonsters ten opzichte van de oorspronkelijke hoeveelheid I-125 in de testsmonsters, berekend op grond van de I-125 activiteitenbalans tijdens de bereiding van Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I met de radiotracer. Ter vergelijking is in Figuur 3b de cumulatieve uitloging van monster C5 (steenzout, 90 °C) weergegeven. Het uitlooggedrag in steenzout is goed vergelijkbaar met het uitlooggedrag in brijn.

De pH van de filtraten van monster A1 en A2 was respectievelijk 8.5 en 4.9. Evenals voor de BiOI resultaten moet hier worden vermeld dat een betrouwbare pH meting bij de zeer hoge ionensterkte van de brijnoplossing niet gegarandeerd is. De pH van de monsters A3 t/m A6 varieerde tussen 11.6 en 12.9, waarschijnlijk door het oplossen van restanten natronloog dat was gebruikt bij de bereiding van deze testspecimen. De oplosbaarheid van I-125 wordt niet beïnvloed door de pH. Omdat Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I in een sterk alkalisch milieu wordt gesynthetiseerd mag worden aangenomen dat de stabiliteit van de Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I testspecimen, gezien de waargenomen hoge pH-waarden van de water- en kleiporiënwater monsters optimaal is geweest. In monster A2 werden bij einde test kristallijn Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I, BiOCl en NaCl aangetoond met behulp van poederrontgendiffractie. In monster A6 werden bij einde test kristallijn Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I en Bi(OH)<sub>3</sub> aangetoond. In de oplossing van monster A6 bedroeg de Bi-concentratie bij einde van de test 5 ng/l (analyse met behulp van ICP-AES).

### 3.3 Cs-CST

#### *Niet-thermisch behandeld CST*

In Tabel 3 zijn de experimentele parameters voor de Cs-CST testmonsters gegeven die niet thermisch zijn behandeld. In alle gevallen bedroeg de Cs-belading 0.23 % (w/w).



Tabel 3. Experimentele parameters Cs-CST testmonsters<sup>1</sup>

monster	massa (gram)		oppervlak/volume (m <sup>-1</sup> )		testomstandigheden	
	bij aanvang	bij einde test	bij aanvang	bij einde test	medium	temp.( <sup>o</sup> )
A7	0.261	0.278	10.0	10.95	brijn	lab
A8	0.227	0.238	10.0	11.05	brijn	90
A9	0.232	0.225	10.0	10.95	water	lab
A10	0.232	0.220	10.0	11.10	water	90
B1	0.173	0.165	10.0	11.07	kleiporiën	lab
B2	0.137	0.127	10.0	11.19	kleiporiën	90
C1	0.133	0.156	10.0	niet bepaald	steenzout	90

<sup>1</sup>Water = gedemineraliseerd water > 18 MOhm.cm<sup>-1</sup> bij aanvang van de test. Testmonsters **niet** thermisch behandeld.

In Figuur 4a is voor de testsmonsters A7 t/m B2 weergegeven het percentage uitloging Cs-137 ten opzichte van de oorspronkelijke activiteit in het monster. In Figuur 4b is hetzelfde gedaan voor monster C1 (verzadigde steenzoutoplossing). De monsters bleven onder alle condities gedurende de test intact. Het uitloogpercentage voor monster A7 (brijn, kamertemperatuur) bleef na 7 dagen nagenoeg gelijk ( $0.9 \pm 0.2$  %). De uitloogpercentages voor de overige monsters waren altijd < 0.2 %, met uitzondering van het brijnmonster bij 90°C. Het uitlooggedrag in steenzout (Fig. 4b) is goed vergelijkbaar met het uitlooggedrag in brijn.

De pH van de filtraten varieerde van 6.5 tot 6.7 voor monsters A7 en A8 (brijn), van pH 11.27 - 11.47 voor monsters A9 en A10 (gedemineraliseerd water) en van pH 10.43 tot pH 10.44 voor monsters B1 en B2 (kleiporiënwater). De hoge pH van de water en de kleiporiënwater monsters wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de sterk alkalische condities bij de belading van CST met Cs-137. De oplosbaarheid van Cs is niet afhankelijk van de pH. De stabiliteit van CST is naar verwachting eveneens onafhankelijk van de pH [8]. In monster A8 werd bij einde test kristallijn NaCl aangetoond met behulp van poederröntgendiffractie.

#### *Thermisch-behandeld CST*

In Tabel 4 zijn de experimentele parameters weergegeven voor enkele niet-thermisch (bereiding bij labtemperatuur) en thermisch behandelde Cs-CST testmonsters (700, 900 of 1050 °C). In alle gevallen bedroeg de Cs-belading 5.0 % (w/w). Deze uitloogtesten werden uitgevoerd bij 90 °C.

Behalve de in Tabel 4 genoemde materialen werden nog 4 Cs-CST tabletten en 1 Cs-CST poeder ingezet als duplo's voor E1, E2, E5, E8 en E1 poeder. De resultaten van de duplo metingen kwamen sterk overeen en worden daarom in de verdere discussie weggelaten.

De zuurgraad van de uitloogoplossingen was ongeveer neutraal ( $5 < \text{pH} < 8$ ).

In de figuren 5a en 5b is voor de testmonsters van Tabel 4 (uitgezonderd de poeders) het percentage Cs-137 uitloging weergegeven ten opzichte van de oorspronkelijke activiteit in het monster. Voor brijn en steenzout is het positieve effect van thermische behandeling van Cs-CST op de uitloging duidelijk waarneembaar indien de temperatuur hoger is dan 900 °C. Vooral de behandeling bij 1050 °C leidt tot een drastische reductie van de cumulatieve uitloging van Cs-137 met een factor 30-50 (vergelijk bijvoorbeeld monster E1 met E4 of monster E5 met E6). Het maakt hierbij niet uit of het CST als poeder dan wel als geperst tablet werd uitgelooft.

Tabel 4. Experimentele parameters Cs-CST testmonsters (5 % W/W), thermisch behandeld in lucht gedurende 1 uur. Alle testen werden uitgevoerd bij 90 °C. Ter vergelijking zijn enkele niet-thermisch behandelde monsters onderzocht.

monster	massa (gram)		oppervlak/volume (m <sup>-1</sup> )		testomstandigheden	
	bij aanvang	bij einde test	bij aanvang	bij einde test	medium	temp. (° C) behandeling
<i>E1</i>	0.1514	0.1560	9.83	10.98	brijn	lab
<i>E2</i>	0.1338	0.1399	9.59	11.09	brijn	700
<i>E3</i>	0.1331	0.1400	9.69	11.31	brijn	900
<i>E4</i>	0.1373	0.1404	9.45	11.75	brijn	1050
<i>E5</i>	0.1650	0.1895	9.91	11.04	steenzout	lab
<i>E6</i>	0.1374	0.1400	9.35	11.62	steenzout	1050
<i>E7</i>	0.1562	0.1594	9.83	10.94	kleiporiën	lab
<i>E8</i>	0.1066	0.13897	9.45	11.72	kleiporiën	1050
<i>E1 poeder</i>	0.1539	0.339			brijn	lab
<i>F1 poeder</i>	0.1539	0.258			brijn	1050

Opvallend is dat de cumulatieve uitloging voor het niet-thermisch behandelde CST direct na inzet van de test maximaal is (15%, monster E1 poeder). In tabletvorm wordt de maximale cumulatieve uitloging pas na circa 8 dagen bereikt (monsters E1 en E5). Voor kleiporiënwater is een klein negatief effect van de thermische behandeling waarneembaar dat niet kan worden verklaard.

In Tabel 5 zijn voor de CST tabletten de gemeten cumulatieve Cs-137 uitloging na 40 dagen en de berekende uitloogsnelheden gegeven. De uitloogsnelheden werden berekend voor de periode 14-40 dagen na start van de testen. Opgemerkt moet worden dat de bepaling van de uitloogsnelheid werd bemoeilijkt door de lage activiteitsniveau's in de oplossingen. Onder de gegeven experimentele omstandigheden was de bepalingsgrens voor de uitloogsnelheid circa  $0.1 \times 10^{-5}$  g/cm<sup>2</sup>.d.

Tabel 5. *Cumulatieve Cs-137 uitloging en genormaliseerde uitloogsnelheid van Cs-137 uit Cs-CST (5 massa% belading). Alle experimenten werden uitgevoerd bij 90 °C.*

<b>monster</b>	<b>cumulatieve uitloging na 40 dagen (%)</b>	<b>genormaliseerde uitloogsnelheid tussen 14-40 dagen (g/m<sup>2</sup>/d)</b>
E1 tablet, onverhit, brijn	14.94	0.003
duplo van E1	15.48	0.170
E2 tablet, 700 °C behandeld, brijn	15.14	0.104
duplo van E2	18.81	0.219
E3 tablet, 900 °C behandeld, brijn	13.57	0.088
duplo van E3	16.61	0.210
E4 tablet, 1050 °C behandeld, brijn	0.48	0.012
E5 tablet, onverhit, steenzout	16.03	< 0.000
E6 tablet, 1050 °C, steenzout	0.48	0.059
E7 tablet, onverhit, kleiporiën	0.03	< 0.000
E8 tablet, 1050 °C, kleiporiën	1.97	0.204
E1 poeder, onverhit, brijn	15.77	(poedervorm)
F2 poeder, 1050 °C behandeld, brijn	0.78	(poedervorm)
duplo van E8	2.03	0.313



#### 4 Discussie

De ASTM C1220-92 test geldt als een screeningtest voor de bepaling van de relatieve chemische duurzaamheid van immobilisaten voor radioactief afval [10]. Met de test wordt een eerste indruk verkregen van de geschiktheid van een monolithisch materiaal bij ondergrondse opslag bij  $T < 90^{\circ}\text{C}$  onder statische omstandigheden, dat wil zeggen **zonder** verversing van het uitloogmedium tijdens de test. Onder dergelijke condities kan voor bepaalde elementen de uitloging zijn beperkt door de oplosbaarheid van het element in het uitloogmedium. Dit kunnen de bulkelementen van de matrix betreffen (in dit geval Bi, Si, Ti) of sporenelementen. De meeste Bi-verbindingen die onder de testcondities uit BiOI of  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  kunnen worden gevormd zijn zeer onoplosbaar in waterige oplossingen. Het betreft vooral  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiI}_3$  en  $\text{BiOCl}$ .

Voor de radionucliden die in dit onderzoek zijn onderzocht (I-125 en Cs-137) wordt niet verwacht dat de uitloging wordt beperkt door de oplosbaarheid van deze elementen onder de gegeven testcondities. Hoewel dit niet experimenteel is bepaald mag worden verondersteld dat in dit onderzoek jodium en cesium onder alle testomstandigheden als respectievelijk  $\text{I}^-$  (jodide) en  $\text{Cs}^+$  aanwezig zullen zijn in het uitloogmedium. Door de neutrale tot alkalische zuurgraad van het uitloogmedium ( $4.9 < \text{pH} < 12.9$ ) wordt de vorming van gasvormig  $\text{I}_2$  voorkomen. De I-zouten die in de uitloogmedia in beginsel kunnen worden gevormd zijn dan:  $\text{BiI}_3$ , NaI, KI,  $\text{CaI}_2$  en  $\text{MgI}_2$ . Deze zouten zijn, met uitzondering van  $\text{BiI}_3$ , zeer goed oplosbaar in water. Vorming van  $\text{BiI}_3$  wordt op grond van interpretatie van het waargenomen verschil in massa van vaste stof bij aanvang en einde van de testen vooralsnog niet waarschijnlijk geacht; vorming van kristallijn  $\text{BiI}_3$  kon ook niet worden aangetoond op grond van analyse met behulp van poederröntgendiffractie. Er mag worden aangenomen dat in oplossing het vrije  $\text{I}^-$  anion is gemeten (als I-125 tracer).

De Cs-zouten die kunnen worden gevormd zijn: CsCl,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CsHCO}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  en CsF. Ook deze Cs-zouten zijn volledig oplosbaar in water. Ook voor Cs mag dus worden aangenomen dat in oplossing het vrije  $\text{Cs}^+$  kation is gemeten. Het uitlooggedrag van de toegepaste tracers (I-125, Cs-137) zal identiek zijn aan het uitlooggedrag van de stabiele isotopen van deze tracers (I-127 en Cs-133) en de langlevende nucliden, I-129 en Cs-135.

##### *BiOI en $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$*

Uit de resultaten voor BiOI en  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  wordt duidelijk dat deze stoffen niet geschikt zijn als immobilisaat voor de opslag van I-129 in een zoutomgeving. Zoals mocht worden verwacht is voor beide stoffen de uitloging maximaal in de brijnoplossing bij  $90^{\circ}\text{C}$ . Dit is waarschijnlijk te verklaren door anionenwisseling van iodide met het in grote overmaat ( $>5000\times$  ten opzichte van  $\text{I}^-$ ) aanwezige chloride in de brijnoplossing. Dit is ook gebleken uit poederröntgendiffractie analyses. Door de enorme overmaat chloride in de brijnoplossing blijft de I-uitloging toenemen in de tijd.

Interessant is het uitlooggedrag van BiOI en  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  in kleiporiënwater. Er lijkt na circa 500 uren chemisch evenwicht op te treden. De totale hoeveelheid chloride en fluoride in het poriënwater is circa 50x lager dan de hoeveelheid iodide in de testspecimen. Bij een totale uitwisseling van  $\text{I}^-$  voor  $\text{Cl}^-$  en  $\text{F}^-$  zou dus maximaal 2% van de I-inventaris kunnen vrijkomen. In de praktijk bedraagt het uitloogpercentage 7 tot 18%. Het lijkt hiermee uitgesloten dat anionenwisseling van het iodide met chloride of fluoride de beperkende factor is voor de uitloging van het iodide.

De uitloging van  $\text{BiOI}$  en  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$  in water is verwaarloosbaar klein voor zowel 20 als  $90^\circ\text{C}$  hetgeen betekent dat deze stoffen in beginsel wel geschikt kunnen zijn voor opslag in een granietomgeving, voorzover hier geen brakke of zoute condities (gaan) gelden.

#### *Cs-CST*

Op grond van de testen in water en kleiporiënwater kan worden geconcludeerd dat CST een geschikt kandidaat materiaal is voor de opslag van Cs-135 in graniet en klei. Het percentage Cs-uitloging uit Cs-CST na 93 dagen bedroeg minder dan 0.2%, hetgeen de bepalingsgrens van de test was. Een meer nauwkeurige bepaling kan worden uitgevoerd door bepaling van de cesium concentratie in de filtraten in plaats van activiteitsbepaling. In de oplossingen van monsters A10 (demiwater,  $90^\circ\text{C}$ ) en B2 (kleiporiënwater,  $90^\circ\text{C}$ ) werd met behulp van ICP-AES analyse de bepalingsgrens voor Cs vastgesteld op 0.02 mg/kg. Dit komt overeen met een uitloogpercentage van circa 0.1%. Dit is onder de toegepaste condities een factor 2 meer gevoelig dan analyse door middel van de radiotracer methode. De gevoeligheid van de radiotracer methode kan worden verhoogd door gebruik te maken van een hogere specifieke activiteit van Cs-137. Het bezwaar van laatstgenoemde optie is dat de monsters een veel hogere stralingsbelasting voor de laboratoriummedewerkers zullen geven.

Ook voor Cs-CST geldt dat de uitloging het grootst is voor de brijnoplossingen. Er kan worden berekend dat de genormaliseerde uitloogsnelheid van Cs-CST voor monsters B2 (kleiporiënwater,  $90^\circ\text{C}$ ) en A10 (water,  $90^\circ\text{C}$ )  $3.4 \times 10^{-6} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$  bedraagt. Uit de literatuur blijkt dat door thermische behandeling van Cs-CST bij  $900^\circ\text{C}$  gedurende 1 uur de uitloogsnelheid kan worden verlaagd tot  $\ll 1 \times 10^{-7} \text{ g.cm}^{-2}.\text{d}^{-1}$  [9]. Daarmee wordt het Cs-uitlooggedrag van thermisch behandeld Cs-CST vergelijkbaar met het Cs-uitlooggedrag van SYNROC. In dit onderzoek vond voor brijn en steenzout significante (30-50x) verlaging van de Cs-137 uitloging pas plaats na verhitting in lucht bij  $1050^\circ\text{C}$ . Een nog verdere reductie in Cs-137 uitloging kon worden verkregen door behandeling bij  $1350^\circ\text{C}$ . Bij deze temperatuur trad enige versmelting van het CST materiaal op. De resultaten verkregen bij deze hoge-temperatuur behandeling zullen elders worden gepubliceerd. Een verklaring voor dit verschil in effectieve temperatuur kan wellicht zijn gelegen in de verschillende toegepaste batches van het CST materiaal. De precieze karakterisering van het CST materiaal wordt om commerciële redenen niet vrijgegeven zodat hierover geen definitieve uitspraken kunnen worden gegeven. Met hoge-temperatuur röntgendiffractieanalyse werd in dit onderzoek de vorming van rutiel aangetoond bij  $T > 900^\circ\text{C}$ . Een mogelijke verklaring voor het verschil in effectieve temperatuur is gelegen in het uitloogmedium: een geconcentreerde brijnoplossing in onderhavige studie en een wateroplossing in referentie 9.

## 5 Conclusies en aanbevelingen

De bismuthoxi-jodides, BiOI en Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I, zijn niet geschikt voor de geologische berging van I-129 in een zoutomgeving. Hetzelfde geldt voor Cs-CST dat (nog) geen thermische behandeling heeft ondergaan. De bismuthoxi-jodides en Cs-CST zijn wellicht wel bruikbaar voor de opslag van I-129 en radiocesium in klei of graniet. Voor opbergconcepten waarbij gebruik wordt gemaakt van betonnen constructies zal een alkalisch milieu worden gevormd door langzame degradatie van de betonmatrix. Daarom moet de invloed van de zuurgraad op de stabiliteit van BiOI en Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I in waterige oplossingen nader worden onderzocht. Het verdient aanbeveling om het Cs-CST voor berging thermisch te behandelen bij 1050 °C waardoor de uitloging van Cs naar het milieu drastisch wordt gereduceerd. Verder dient de maximale belading van CST met cesium en het effect hiervan op het uitlooggedrag in zout en klei te worden vastgesteld. Om het uitlooggedrag over lange tijdperiode te kunnen voorspellen is het van belang om het oplosgedrag van de CST matrix (na thermische behandeling) in het uitloogmedium vast te stellen, bijvoorbeeld door gevoelige bepaling van Ti-concentraties. Het onderzoek zou kunnen worden uitgebreid naar andere, geochemisch mobiele radionucliden, in het bijzonder Tc-99 en Np-237.





## 6 Slotopmerkingen

Door ECN is in de periode 1997-1998 een project uitgevoerd naar de immobilisatie van langlevende splijtingsproducten en actiniden. Dit project werd uitgevoerd in het kader van het onderzoek naar de levensduurverkorting van radioactief afval. Dit ECN onderzoeksprogramma staat bekend onder de naam 'Recycling van Actiniden en Splijtingsproducten', kortweg RAS genoemd. De resultaten van het RAS-onderzoek zijn recentelijk in een tweetal publicaties op heldere wijze samengevat [13,14].

Het immobilisatie project bestond uit 2 delen: Ten eerste, het samenstellen van een literatuuroverzicht terzake. Ten tweede, het uitvoeren van een kortdurend experimenteel onderzoek naar de immobilisatie van geselecteerde radionucliden. Voor het experimenteel onderzoek zijn Cs-137 en I-125 toegepast als radiotracer voor het chemisch gedrag van respectievelijk langlevend Cs-135 en I-129. De resultaten van beide projectdelen zijn in rapportvorm verschenen [4,15].

Uit het RAS-onderzoek wordt o.a. geconcludeerd dat de levensduur van kernafval aanzienlijk (> 100x) kan worden verkort door transmutatie van de actiniden en, in mindere mate, splijtingsproducten in een nucleaire faciliteit tot kortlevende en stabiele isotopen. Met 'levensduur' van kernafval wordt hier bedoeld de tijd die verstrijkt totdat de radiotoxiciteit van het kernafval is gezakt tot het radiotoxiciteitsniveau van het erts van waaruit het afval is voortgekomen.

Transmutatie van langlevende radionucliden vereist dat deze nucliden uit de bestraalde splijtstof worden geïsoleerd en in een geschikte vorm worden gebracht voor bestraling in een nucleaire faciliteit. Deze isolatiestap wordt wel aangeduid met de term 'Partitioning'. Veelal betreft het aanpassingen of toevoegingen aan de zogenaamde PUREX methode. Het PUREX proces wordt reeds op commerciële schaal wordt toegepast in de opwerkingsfabrieken bij Cape la Hague (Frankrijk) en Sellafield (Groot-Brittannië). Tijdens het PUREX proces wordt bestraalde splijtstof opgelost in geconcentreerd salpeterzuur waarna een aantal extractiestappen volgen voor isolatie en zuivering van U en Pu voor hergebruik. Het resterende kernafval wordt meestal verglaasd. De meeste langlevende radionucliden kunnen met een hoge graad van zuiverheid uit het PUREX proces worden geïsoleerd door relatief eenvoudige aanpassingen.

Het aantal beschikbare nucleaire faciliteiten voor grootschalige transmutatie van actiniden en splijtingsproducten is momenteel zeer beperkt. Wil transmutatie een serieuze bijdrage leveren aan vermindering van het afvalprobleem, dan zullen nieuwe geavanceerde technieken beschikbaar moeten komen (bijvoorbeeld gebaseerd op het 'Rubbia' concept, dat is een versneller aangedreven neutronenbron). Ook indien dergelijke nieuwe methoden beschikbaar zullen komen is effectieve transmutatie van een aantal langlevende radionucliden niet goed mogelijk. Dit geldt bijvoorbeeld voor het langlevende cesium-135 : De effectieve transmutatie van Cs-135 wordt verhinderd door de relatief lage werkzame doorsnede van Cs-135 voor thermische neutronen in combinatie met de aanwezigheid van andere (kortlevende) Cs-isotopen in het te bestralen monster. Deze Cs-isotopen zullen een groot deel van de neutronen absorberen waardoor de hoeveelheid neutronen dat beschikbaar is voor Cs-135 transmutatie sterk wordt gereduceerd.

Het is daarom aannemelijk te maken dat een aantal langlevende radionucliden momenteel niet voor transmutatie in aanmerking komen. Dit geldt in het bijzonder voor de langlevende splijtingsproducten Cs-135, Tc-99 en I-129. Dit zijn de risicodominante splijtingsproducten bij berging van hoogactief kernsplijtingsafval in zout, graniet of klei [13]. Deze nucliden blijken zeer mobiel in een geochemische omgeving en komen daardoor relatief gemakkelijk in de biosfeer terecht. Voor dergelijke nucliden geldt daarom dat na de 'partitioning' stap moet worden gezocht naar een alternatieve bestemming, dat wil zeggen naar een geschikte methode voor geologische eindberging danwel gecontroleerde lozing in de biosfeer. In die zin is er sprake van een nieuwe aanpak van het kernafvalprobleem na de 'reprocessing' stap. Hierbij wordt niet zozeer gestreefd naar ondergrondse berging van de bulk van het kernafval in een of andere afvalvorm, maar naar een opsplitsing van de afgewerkte splijtstof in diverse fracties : de splijtbare U en Pu inventaris voor hergebruik als Mixed Oxide Fuel (MOX), de 'minor' actinides en enkele langlevende splijtingsproducten voor transmutatie danwel selectieve immobilisatie met het oog op geologische eindberging en de overige (kortlevende, warmteproducerende) splijtingsproducten voor immobilisatie met het oog op bovengrondse opslag en, desgewenst, terugneembare ondergrondse berging. Het ondergronds te bergen afval zou in dit scenario veel kleiner in volume moeten zijn en een veel hogere (aantoonbare) duurzaamheid moeten hebben.

De **verwachte** voordelen van selectieve immobilisatie voor de problematiek rondom geologische eindberging werden reeds in de literatuurstudie weergegeven ([4], zie ook bladzijde 8). In samenvatting zijn deze voordelen:

- Een veel kleiner afvalvolume dat permanent ondergronds moet worden opgeborgen; opties voor kostbare, corrosieresistente containers zijn dan meer realistisch.
- Minder stralingsschade en warmteproductie in het ondergronds te bergen afval.
- Betere duurzaamheid van de afvalvorm
- Eenvoudiger experimenteel onderzoek naar corrosie en uitloging van de afvalvorm met de mogelijkheid om natuurlijk analogon situaties te identificeren voor de afschatting van de duurzaamheid van de afvalvorm en verpakking op geologische tijdschaal.

In het kader van het RAS-onderzoeksprogramma is voor wat betreft de eindbergingsproblematiek de aandacht vooral gericht op de optimalisering van de afvalvorm van enkele langlevende splijtingsproducten, dat wil zeggen op het immobilisaat waarin het nuclide is vastgelegd. De afvalvorm kan bestaan uit bijvoorbeeld cement, bitumeuze materialen, boorsilicaatglas of een keramisch product. Cement en bitumen komen om diverse redenen niet in aanmerking voor de veilige opslag van hoogactief afval maar zijn wellicht wel geschikt voor de opslag van het laagactieve, langlevende afval.

Voor het experimentele deel van het project is gekozen voor 2 langlevende splijtingsproducten, namelijk I-129 en Cs-135. Deze keuze is o.a. gebaseerd op het feit dat de mogelijkheden voor effectieve transmutatie van deze nucliden momenteel zeer beperkt zijn. Voor het onderzoek zijn een 2-tal mineralen zijn geselecteerd als mogelijke afvalvorm voor de opslag van I-129, namelijk BiOI en Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I. Uit de duurzaamheidstesten werd duidelijk dat deze materialen niet geschikt zijn voor de opslag van I-129 onder zoutcondities, maar wellicht wel geschikt kunnen zijn voor opslag van I-129 in klei of graniet. Voor Cs-135 is gekozen voor kristallijn natriumsiliciumsilicaat (CST). Dit materiaal lijkt zeer geschikt voor isolatie van de Cs-nucliden uit het kernafval alsmede de opslag van Cs-135 in klei en graniet. Het materiaal heeft daarmee 2 belangrijke functies. Uit

onderzoek, uitgevoerd in de V.S., is gebleken dat de stabiliteit van CST nog verder kan worden verbeterd door thermische behandeling. Uit de huidige studie blijkt dat door thermische behandeling van cesium-beladen CST bij 1050 °C in lucht de uitloging van cesium in een geconcentreerde zoutoplossing (het zogenaamde Q-brijn) sterk wordt gereduceerd (20-50x). Dit onderzoek zal worden voortgezet waarbij het Cst materiaal bij nog hogere temperatuur zal worden verhit en het effect hiervan op de cesium uitloging in Q-brijn zal worden vastgesteld.

Een bijkomend voordeel van selectieve immobilisatie is de mogelijkheid om de belangrijkste warmteproducerende radionucliden (Cs-137 en Sr-90) in het kernsplijtingsafval tijdelijk bovengronds op te slaan totdat de meeste activiteit is vervallen. De halfwaardetijden van Cs-137 en Sr-90 zijn respectievelijk 30.2 en 28.5 jaren, zodat na circa 100-200 jaren de warmteproductie in deze immobilisaten verwaarloosbaar zal zijn en de immobilisaten ondergronds kunnen worden opgeslagen. Door de hoge beladingsgraad van CST voor cesium zal dit immobilisaat slechts een klein volume bezetten; in deze studie werd tot 5 massaprocent beladen; andere studies beladen het CST wel tot 20 massaprocent cesium. Het CST materiaal kan in beginsel worden toegepast op de zure processtromen van het commerciële PUREX opwerkingsproces, hoewel de efficiëntie voor strontium, in vergelijking met cesium, enigszins beperkt lijkt te zijn.

Het resterende kernsplijtingsafval zal dan volgens bestaande technologie in boorsilicaatglas kunnen worden opgeslagen voor tijdelijke bovengrondse opslag of directe ondergrondse eindberging. Dit betreft de bulk van het kernsplijtingsafval. Omdat in dit afval nog maar weinig warmte wordt geproduceerd (Cs-137 en Sr-90 zijn er immers uit verwijderd) zullen veel mindere stringente eisen gelden voor de bovengrondse of ondergrondse opslag van deze afvalstroom. Wellicht zou het voldoende zijn om deze fractie te cementeren, maar dat is op dit moment nog zeer speculatief.

Met bovengenoemde achtergrond vindt in Europa momenteel onderzoek plaats naar de isolatie van Cs-137 en Sr-90 uit hoogactief vloeibaar afval [16].

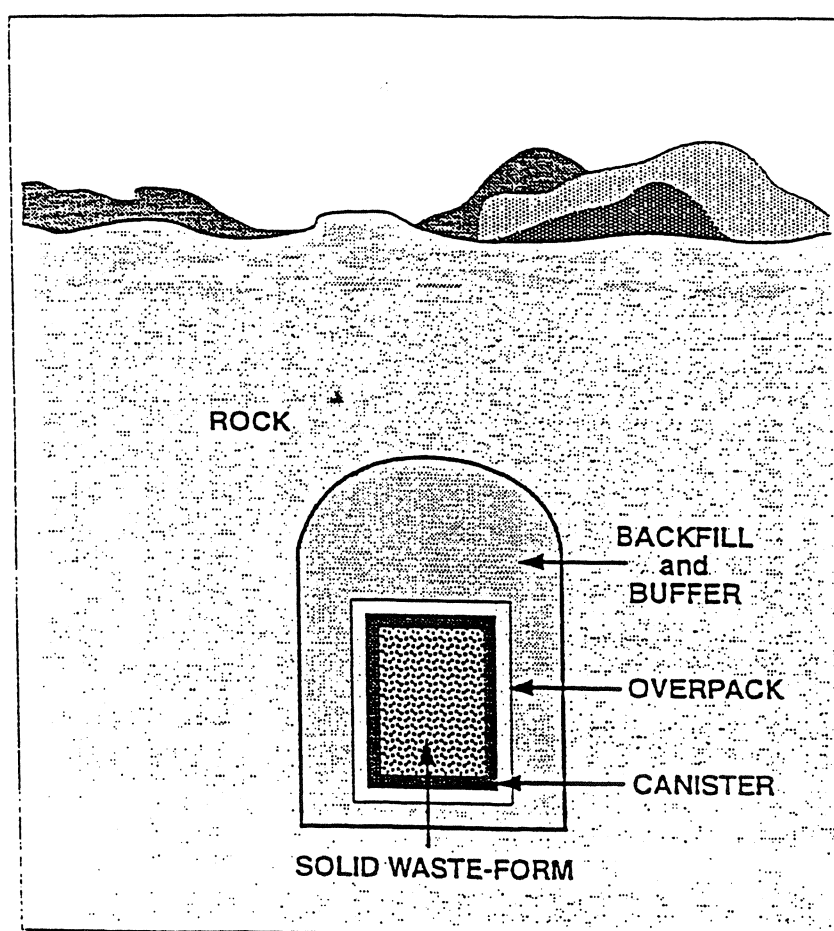
Duidelijk is dat CST voor wat betreft de retentie van Cs-135 in een geologische opslagfaciliteit veel beter presteert dan boorsilicaatglas. Daarmee is de zin van de strategie voor selectieve immobilisatie in principe aangetoond. Het verdient daarom aanbeveling dit onderzoek uit te breiden naar de selectieve immobilisatie van andere 'probleem nucliden', zoals Se-79, Tc-99 en Np-237 en de te ontwikkelen immobilisaten te testen voor condities die relevant zijn voor de Nederlandse situatie. Aanvullend zouden de bovenstaande voordelen van selectieve immobilisatie verder moeten worden uitgewerkt.

## Referenties

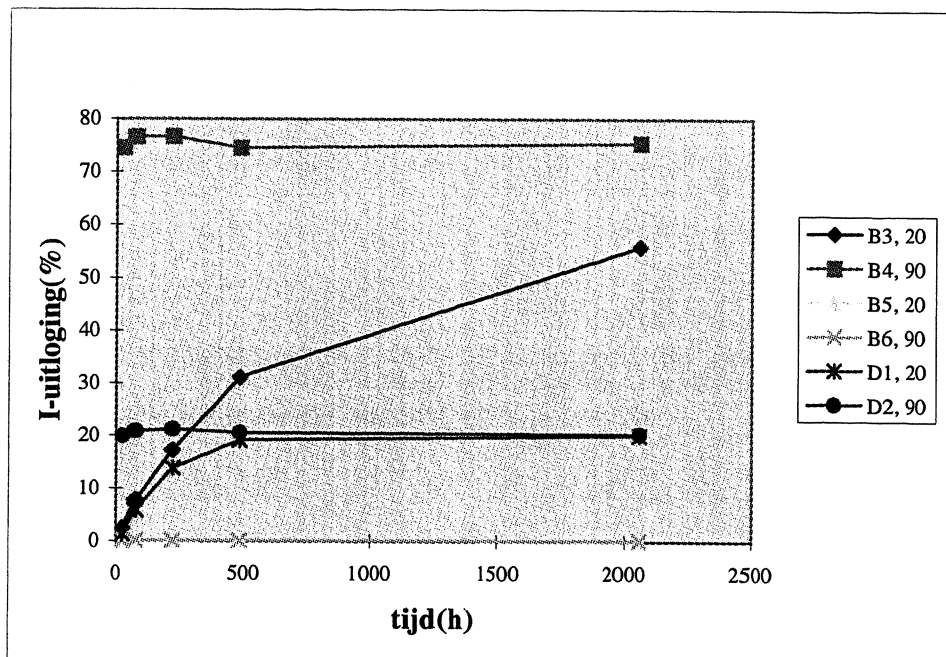
1. E.H.P. Cordfunke *et al.*, *Transmutation of Nuclear Waste*, ECN-R--95-025.
2. H. Gruppelaar *et al.*, *Transmutation of Nuclear Waste, State-of-the-Art National and International Research and Strategy Studies on Partitioning and Transmutation of Actinides and Fission Products*, ECN-I--97-029.
3. W. Lutze en R.C. Ewing (Eds.), *Radioactive Waste Forms for the Future*, Elsevier, 1988.

4. A.C. Veltkamp en V.M. Smit-Groen, *Immobilisatie van Langlevende Splitsingsproducten en Actiniden, een Literatuurstudie*, ECN-C--97-095.
5. *Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129*, Technical Report Series No. 276, IAEA, Wenen, 1987.
6. P. Taylor en V.J. Lopata, *Stability of bismuth oxyiodides in aqueous solutions at 25 °C*, Can. J. Chem., 64 (1986) 290-294.
7. H. Kodama, *The Removal and Solification of Radioactive Iodide Ions Using a New Inorganic Anion Exchanger*, in: *Ion Exchange Processes: Advances and Applications Proceedings*, A Dyer (Ed.), 1993, 55-92.
8. R.T. Jubin et al., *Tank Waste Treatment R&D Activities at Oak Ridge National Laboratory*, presented at the OECD Nuclear Energy Agency/Nuclear Science Committee workshop on Long-Lived Radionuclide Chemistry in Nuclear Waste Treatment, Villeneuve-les-Avignon, 18-20 June (1997).
9. Y. Su, M.L. Balmer en B.C. Bunker, *Evaluation of Cesium Silicotitanates as an Alternative Waste Form*, Material Research Society Symposium Proceedings, Volume 465 (1997) 457-464.
10. *Standard Test Method for Static Leaching of Monolithic Waste Forms for Disposal of Radioactive Waste*, C 1220-92 (1993).
11. *Characterization of Radioactive Waste Forms and Packages*, IAEA, Technical Reports Seris No 383, Wenen, 1997.
12. *Measurement of Concentrations of Matrix Constituents and Radionuclides Released from Nuclear Waste Forms under Simulated Geologic Repository Conditions*, EC-Test Procedure.
13. H. Gruppelaar, J.L. Kloosterman en R.J.M. Konings, *Advanced Technologies for the Reduction of Nuclear Waste*, Netherlands Energy Research Foundation ECN, ECN-R--98-008, ISBN 90-375-0003-X.
14. *Levensduurverkorting Radioactief Afval, Optie voor de Aanpak van het Kernafvalprobleem*, Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten, 1998, ISBN 90-375-0002-1.
15. A.C. Veltkamp, A.S. Booij en V.M. Smit-Groen, *Immobilisatie van Langlevende Splitsingsproducten, de Chemische Duurzaamheid van Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I, BiOI en Cs-CST voor de geologische berging van I-129 en Cs-135 in zout- of kleifformaties*, ECN-C--98-063.
16. *New Trends in the Separation of Cs-137, Sr-90 and Transplutonium Elements from Radioactive High level Waste by Borane and Heteroborane Anions*, EUR 18217 Final Report (1998).

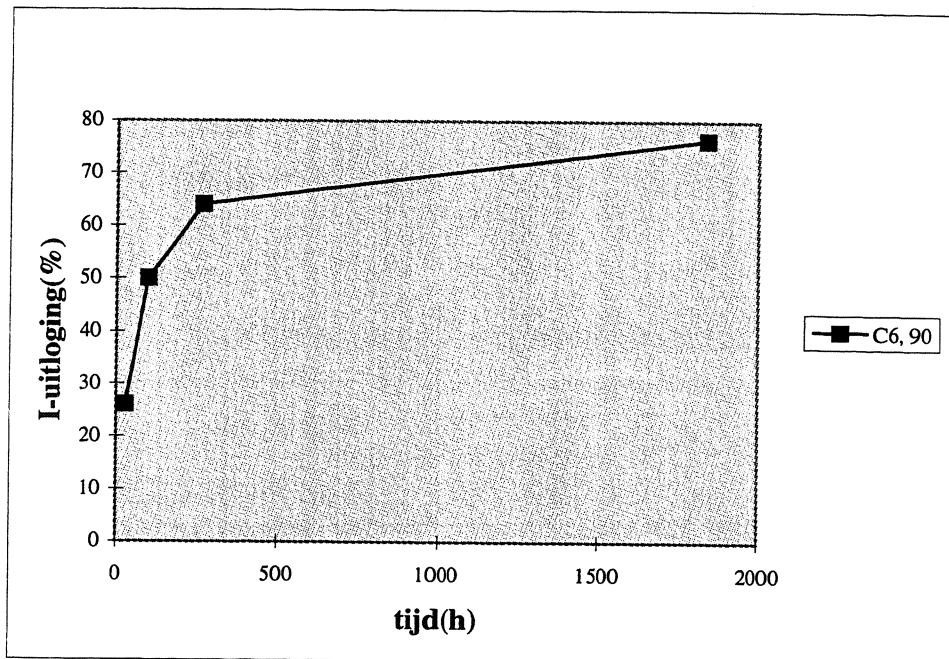
## Figuren



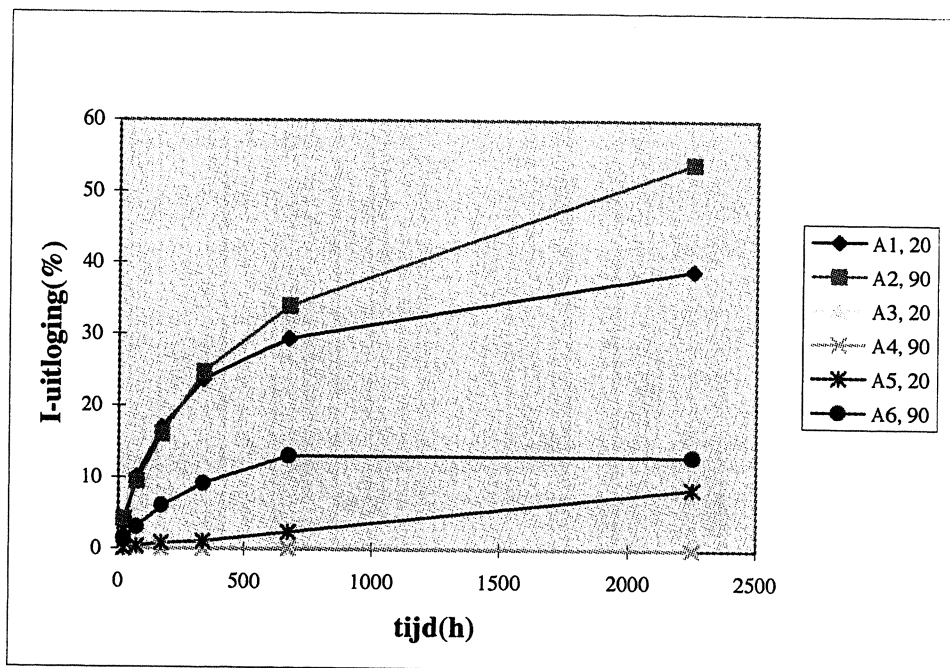
Figuur 1. Schematisch overzicht van afvalvorm (immobilisaat), container, overpack, buffer/backfill bij ondergrondse opslag.



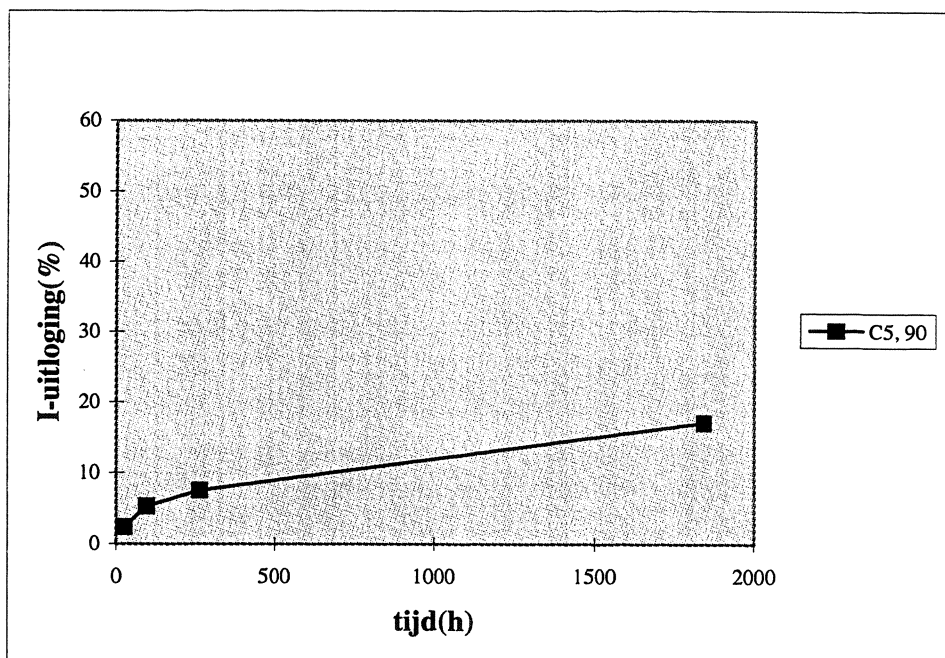
Figuur 2a. *Cumulative uitloging van I-125 uit BiOI in water (B5, B6), brijn (B3, B4) en kleiporiënwater (D1, D2) bij kamertemperatuur en bij 90°C.*



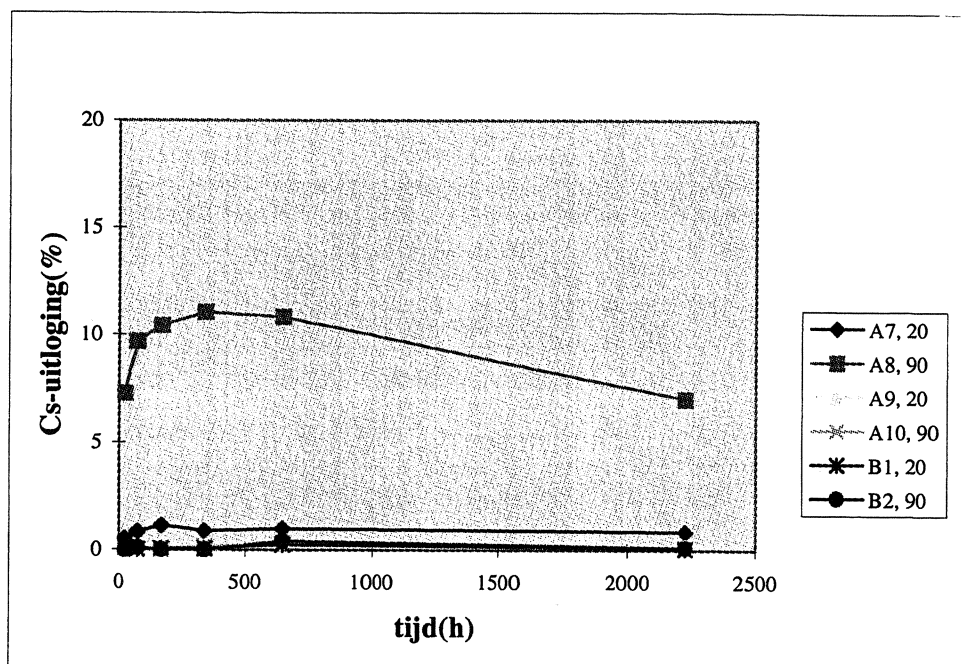
Figuur 2b. *Cumulative uitloging van I-125 uit een isostatisch geperst BiOI in brijn bij 90°C (monster C6).*



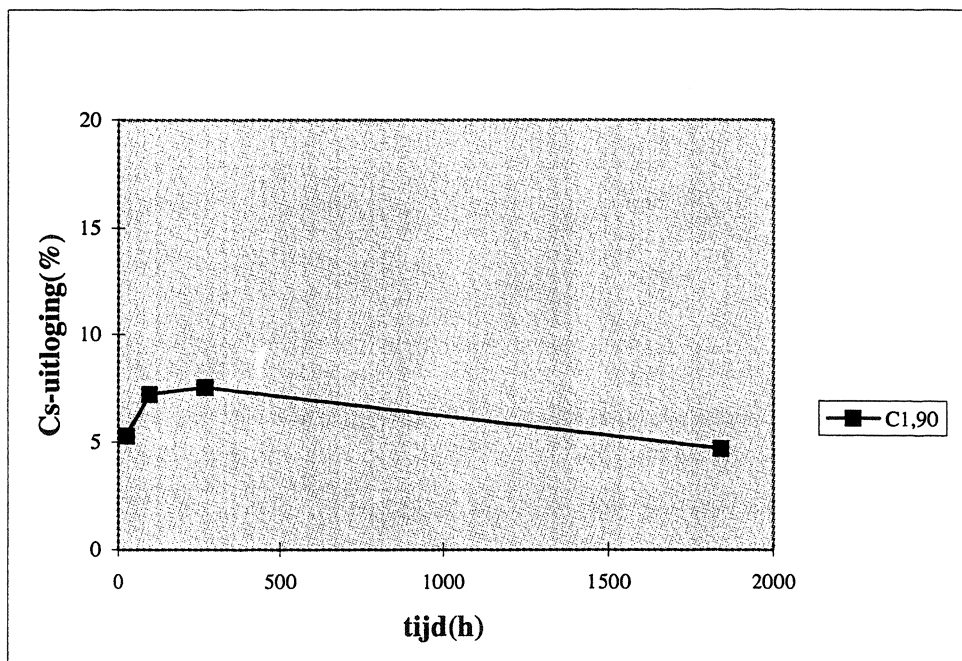
Figuur 3a. *Cumulatieve uitloging van I-125 uit Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I in water (A3, A4), brijn (A1, A2) en kleiporiënwater (A5, A6) bij kamertemperatuur en bij 90 °C.*



Figuur 3b. *Cumulatieve uitloging van I-125 uit Bi<sub>5</sub>O<sub>7</sub>I in een verzadigde steenzoutoplossing bij 90 °C (monster C5).*

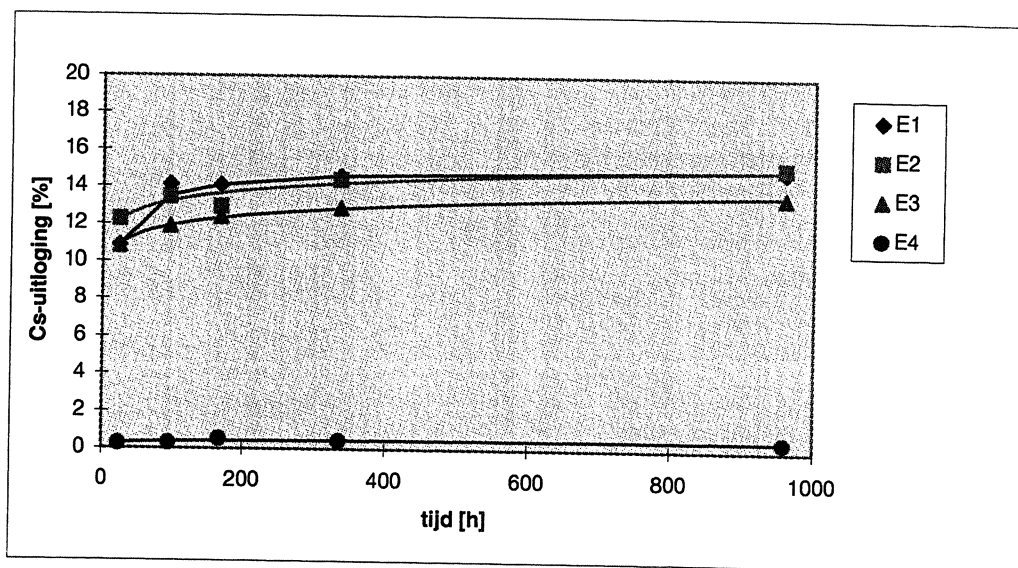


Figuur 4a. *Cumulative uitloging van Cs-137 uit cesium silicotitanaat (Cs-CST) in water (A9, A10), brijn (A7, A8) en kleiporiënwater (B1, B2) bij kamertemperatuur en bij 90°C.*

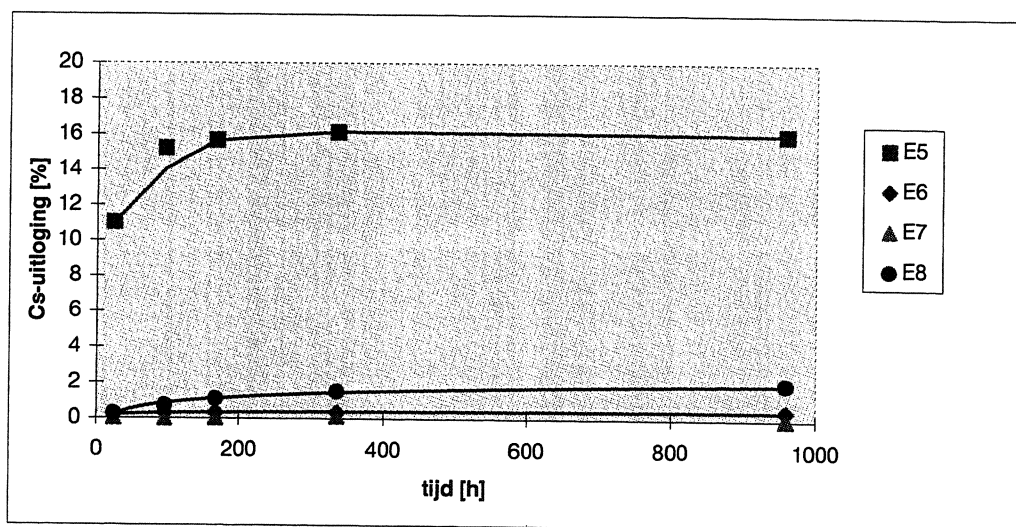


Figuur 4b. *Cumulative uitloging van Cs-137 uit cesium silicotitanaat (Cs-CST) in een verzadigde oplossing van steenzout (monster C1).*





Figuur 5a. *Cumulatieve uitloging van Cs-137 uit cesium silicotitanaat (Cs-CST) na thermische behandeling bij 700 (E2), 900 (E3) en 1050 °C (E4) in brijn bij 90 °C. Ter vergelijking is een niet-thermisch behandelde Cs-CST monster gemeten (E1).*



Figuur 5b. *Cumulatieve uitloging van Cs-137 uit thermisch behandeld cesium silicotitanaat (Cs-CST) bij 1050 °C in een verzadigde oplossing van steenzout (E6) en in kleiporiënwater (E8). Ter vergelijking zijn niet thermisch behandelde Cs-CST monsters meegenomen (E5 voor steenzout en E7 voor kleiporiënwater).*





