

JAERI-M

9386

高レベル放射性廃棄物の合成鋳物化固化
の研究の現状——Supercalcine と
SYNROC

1981年3月

村上 隆・田代 晋吾・荒木 邦夫

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高レベル放射性廃棄物の合成鉱物化固化の
研究の現状 — Supercalcine と SYNROC

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

村上 隆・田代晋吾・荒木邦夫

(1981年2月4日受理)

高レベル放射性廃棄物はガラス固化した後、地層処分するのが適当だと考えられている。一方、より優れた性能の固化体を作成するために様々な代替固化法が開発されている。このうち、Supercalcine と SYNROC は、廃棄物元素を結晶構造の中に閉じ込め、強い化学結合でそれを保持しようとするもので、固化体自体は合成鉱物で構成される。この小論では Supercalcine と SYNROC の組成、製法、熱力学的安定性、浸出率、放射線損傷に重点を置き、これらの特徴的な固化体の紹介をする。

Introduction of studies on high-level radioactive waste immobilization
in synthetic minerals — Supercalcine and SYNROC

Takashi MURAKAMI, Shingo TASHIRO and Kunio ARAKI

Division of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received February 4, 1981)

It is considered that high-level radioactive wastes should be immobilized in vitrified products and then they should be isolated in geological media. On the other hand, various alternative waste forms have been developed to find better solidified products. Of these, Supercalcine and SYNROC are characteristic of their immobilization ; waste elements are distributed over crystal structures as host elements and they are retained in the solidified products by strong chemical bonding. The products themselves consist of synthetic minerals. Supercalcine and SYNROC were introduced with the emphasis on composition, preparation, thermodynamic stability, leachability and radiation damage.

Keywords; High-Level Waste, Ceramic Solidification, Solidification Processing, Leaching, Stability.

目 次

1. はじめに	1
2. Supercalcine と SYNROC の一般的特色	2
3. 化学組成と結晶相	3
4. 製 法	5
5. 安 定 性	5
5.1 熱や熱水に対する安定性	5
5.2 浸 出	6
5.3 放射性損傷と核変換	7
6. おわりに	8
付 録	9
文 献	12

Contents

1. Introduction	1
2. General features of Supercalcine and SYNROC	2
3. Chemical compositions and crystalline phases	3
4. Preparation	5
5. Stability	5
5.1 Thermal and hydrothermal stability	5
5.2 Leaching	6
5.3 Radiation damage and transmutation	7
6. Conclusion	8
Appendix	9
References	12

1. はじめに

使用済み核燃料の再処理過程で発生する高レベル放射性廃棄物の処理処分は緊急な課題であり、各国とも精力的に取り込んでいる。高レベル放射性廃棄物は低レベル放射性廃棄物に比べ放射能が $10^5 \sim 10^7$ 倍高く、崩壊熱を持ち、半減期の長いもの($10^5 \sim 10^6$ 年)があるのでその処理処分には低レベル廃棄物とは質的に異なる方法を取る必要がある。高レベル廃棄物は一般に次のような処理処分の過程を経る。先づ高レベル廃棄物を溶出が少ないと考えられる固体相中に粒子状に分布するように固定し、その固化体をキャニスターと呼ばれる容器で包む。次にその容器を地中深く埋める。このようにして放射能が人間の生活圏に現われるのを防ぐ。¹⁾ 処理処分に関し最初に問題になるのは高レベル廃棄物を如何にして安全な形で固化するかである。現在有望視されている固化法は、高レベル廃棄物をガラスの中に分散させて固化しようとする固化法であり、²⁾ 各国の研究の主力はこの方法に注がれている。確かにガラス固化法の研究は進展し一つの評価を得ている。しかし、“ガラス”は熱力学的に不安定であり、時間の経過や温度の上昇で結晶化してくるだけでなく、熱水に対する耐性が弱いので^{3,4)} より性能(熱力学的安定性、浸出率等)の優れた代替固化法の研究が並行して進められて来た。

代替固化法には大きく分けて3つの方法がある(表1⁵⁾)。①ガラスの一部の結晶化を考えるGlass Ceramics, ②廃棄物を酸化物もしくはチタン酸塩等の形にし、セラミックスや金属の間に分布させようとするもの、③天然の鉱物をモデルにして廃棄物構成元素を鉱物の結晶構造の中に組み込もうとするもの、の3つである。

Glass Ceramicsには様々な組成、製法があるが、西ドイツのHahn-Meitnerで開発された方法を例に説明する。HMIでは様々な種類のGlass Ceramicsを実験している。⁶⁾ Celsian(重土長石, $BaAl_2Si_2O_8$)系, Diopside(透輝石, $CaMgSi_2O_6$)系等々である。これらは組成が少しずつ異なるが、ベースはホウケイ酸ガラスである。これらを最高 1400° で溶かした後、 $900 \sim 1230^\circ$ で結晶化させる。このようにして微細結晶を含む集合体であるGlass Ceramicsをつくる。Glass Ceramicsは様々な結晶相を含む。例えばCelsian系の場合、Celsian以外にPerovskite(灰チタン石, $CaTiO_3$), Pollucite(ポルサイト, $CsAlSi_2O_6$)等が生成される。Glass Ceramicsはガラスに比べ、熱力学的な安定性が増すだけでなく、核種の一部は結晶相に入り、浸出率が改良され、さらに機械的強度が増加する。

②の方法では様々な提案がされている。廃棄物入りのチタン酸塩をRutile(ルチル, TiO_2)のマトリックス中に分布させ、ホットプレスし、セラミックスにしたもの、⁷⁾ ホウケイ酸ガラスをビーズ状にし、金属鉛のマトリックス中に埋め込むもの⁸⁾ 等がある。ここでは、Cermetを例にとり説明する。⁹⁾ 先づ、廃棄物と添加剤(Fe, Ni, Cu, etc)を硝酸に溶かす。これらに尿素を溶かし入れた後、共沈と仮焼(800°)を行う。さらに還元雰囲気中で加熱すると廃棄物元素を含む還元されない酸化物を還元されて金属状態になったFe, Ni, Cuなどの合金が取り囲むようなCermetができる。Cermetは一般のホウケイ酸ガラスより熱伝導率が数倍~数十倍

良く、Csの浸出率も数百倍良い。しかし、Cermetは合金に取り囲まれている酸化物が如何なる相から成っているか同定しにくく（現在はまだ相の同定はされていない¹⁰⁾）、また地中に処分された場合、岩石と合金との両立性が大きな問題となる。

最後の固化法の代表としてSupercalcine, SYNROCがある。これらは固化体の殆どすべてが結晶相より構成されていて、その意味では、ガラス（非晶質）固化体とは対極を成す。この固化体を他の固化体より際立たせているのは廃棄物の1つ1つの原子が結晶構造中のSite（席）を占め、Host phase（主相）の原子と共に結晶を形成するから強い化学結合で結晶に結びつけられていることにある。又、天然の鉱物をモデルにしているから、地層処分をした後、岩石との両立性が他の固化体に較べ、数段優れていることが期待される。これらのことから(3)の固化体は他の固化体より、地中において地質年代を長期にわたり、より安定に存在すると考えられる。さらに基礎研究の面から言えば、ガラス質は、密度・熱伝導率等のマクロな測定はし易いが、例えば、廃棄物元素のガラス中での分布状態等のミクロな測定は結晶質に較べると難しい。従って結晶質の方がより確実なデータを積み重ねることが可能である。この固化法は上述したように特徴的な固化法で、固化体として安全性の面から有望と期待され、又、詳細に関しては一般には知られてないので、ここでこの固化法について紹介する。

2. Supercalcine と SYNROC の一般的特色

SupercalcineはMcCarthyを中心に1973年からPSU（ペンシルベニア州立大学）とPNL（バットル・パンフィック・ノースウェスト研究所）で研究が進められた（主に文献5, 11, 12, 13, 14を参照）。SYNROCはRingwoodにより1978年に提唱され、現在、アメリカ、オーストラリアで研究中である（主に文献4, 15, 16を参照）。これらの固化体の特徴は次の通りである。

- a 生成物の殆どすべてがtailor-made¹³⁾の結晶相であり廃棄物構成元素は生成された結晶の構造を形成する元素の一部となる。
- b それらの結晶は何千万年～何億年という地質時代を生き抜いた鉱物がモデルとなっている。
- c 熱力学的に安定である。1つ1つの鉱物の安定だけでなく、共生可能な鉱物組み合わせの安定性も考慮してある。
- d 結晶を形成するため、X線回折、マイクロプローブアナライザー、電子顕微鏡等による研究が容易であり、それにより多くの情報が得られ、固化体に対するより確実な評価が可能になる。

これ等の特徴はガラス固化体にはない、或いはガラス固化体では得難いものであり、安全サイドに立つと、より好ましいものである。

SupercalcineとSYNROCの相違は固化体を構成する鉱物相の違いと共に、何と云っても固化体の廃棄物含有量の違いにある。前者の70～80%¹⁷⁾に対し、後者は10%⁴⁾である。この相違は固化体生成後の処理の仕方だけでなく、固化体の性質そのものに大きな違いをもた

良く、Csの浸出率も数百倍良い。しかし、Cermetは合金に取り囲まれている酸化物が如何なる相から成っているか同定しにくく(現在はまだ相の同定はされていない¹⁰⁾),また地中に処分された場合、岩石と合金との両立性が大きな問題となる。

最後の固化法の代表としてSupercalcine, SYNROCがある。これらは固化体の殆どすべてが結晶相より構成されていて、その意味では、ガラス(非晶質)固化体とは対極を成す。この固化体を他の固化体より際立たせているのは廃棄物の1つ1つの原子が結晶構造中のSite(席)を占め、Host phase(主相)の原子と共に結晶を形成するから強い化学結合で結晶に結びつけられていることにある。又、天然の鉱物をモデルにしているから、地層処分をした後、岩石との両立性が他の固化体に比べ、数段優れていることが期待される。これらのことから(3)の固化体は他の固化体より、地中において地質年代を長期にわたり、より安定に存在すると考えられる。さらに基礎研究の面から言えば、ガラス質は、密度・熱伝導率等のマクロな測定はし易いが、例えば、廃棄物元素のガラス中での分布状態等のミクロな測定は結晶質に較べると難しい。従って結晶質の方がより確実なデータを積み重ねることが可能である。この固化法は上述したように特徴的な固化法で、固化体として安全性の面から有望と期待され、又、詳細に関しては一般には知られてないので、ここでこの固化法について紹介する。

2. Supercalcine と SYNROC の一般的特色

SupercalcineはMcCarthyを中心に1973年からPSU(ペンシルベニア州立大学)とPNL(パッテル・パンフィック・ノースウェスト研究所)で研究が進められた(主に文献5, 11, 12, 13, 14を参照)。SYNROCはRingwoodにより1978年に提唱され、現在、アメリカ、オーストラリアで研究中である(主に文献4, 15, 16を参照)。これらの固化体の特徴は次の通りである。

- a 生成物の殆どすべてがtailor-made¹³⁾の結晶相であり廃棄物構成元素は生成された結晶の構造を形成する元素の一部となる。
- b それらの結晶は何千万年~何億年という地質時代を生き抜いた鉱物がモデルとなっている。
- c 熱力学的に安定である。1つ1つの鉱物の安定だけでなく、共生可能な鉱物組み合わせの安定性も考慮してある。
- d 結晶を形成するため、X線回折、マイクロプローブアナライザー、電子顕微鏡等による研究が容易であり、それにより多くの情報が得られ、固化体に対するより確実な評価が可能になる。

これ等の特徴はガラス固化体にはない、或いはガラス固化体では得難いものであり、安全サイドに立つと、より好ましいものである。

SupercalcineとSYNROCの相違は固化体を構成する鉱物相の違いと共に、何と云っても固化体の廃棄物含有量の違いにある。前者の70~80%¹⁷⁾に対し、後者は10%⁴⁾である。この相違は固化体生成後の処理の仕方だけでなく、固化体の性質そのものに大きな違いをもた

らす。次に各論に入る。

3. 化学組成と結晶相

Supercalcine の主な結晶相を表 2¹⁷⁾ に、又、化学組成を表 3¹⁷⁾ に示す。この 2 つの表を較べ、注目すべき点は、表 2 の結晶相の化学式 (“Nominal composition”) は表 3 の “Waste” の化学式の組み合わせから成っている点である。SYNROC^{*} はどうなっているだろうか。最近、化学組成を若干変えた SYNROC もあるようだが、本質的な差はないようなので、原論文から引用した値を表 4⁴⁾ に示す。廃棄物の組成は、表 3 の “Waste” が使用されたと考えても議論に影響はない。これらの “Waste” 化学式 (表 3) 及び “Inert additives” の化学式 (表 4) と、SYNROC の主要な結晶相である Hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$, Zirconolite $CaZrTi_2O_9$, Perovskite $CaTiO_3$ を較べて見る。これらの主要結晶相は Supercalcine と違い “Inert additives” の化学式の組み合わせ以外の何物でもない。^{*}この相違は Supercalcine が、廃棄物を仮焼し何が生成して行くかを検討し、さらに安定相が生成しやすいように添加剤を加えて行ったのに対し、SYNROC は最初から別個に結晶相を考えて添加剤を用意し、それに廃棄物を入れこんでしまうことから来ている。この考えの違いは廃棄物を固化体の何%にするかにはっきり出している。Supercalcine は大量 (70~80%) の廃棄物を含むことになり、SYNROC は少量 (10%) の廃棄物を含む。Ringwood ら⁴⁾ は廃棄物が大量の場合の欠点を次のように指摘している。

- a 廃棄物の組成の変化に添加物が対応し切れない。従って、常に最適の固化体を作ると言うことが不可能である。
- b 放射線損傷がひどくなる。特に Apatite は溶解度の増大と容積の膨張が進むだろう。
- c 特定の格子点に放射性の原子が集中することになるので、襲変後、同一格子点を占めるのが不能になることがある。この影響は ^{90}Sr , ^{137}Cs を含む Pollucite, Apatite, Scheelite に現われる。

これらは添加剤を多く加えることで解決できるだろうが、Supercalcine そのものの欠点も次のように述べている。

- a ^{137}Cs は問題になる核種の一つだが、これを Pollucite に固定するには問題がある。300°, 300 bars, 塩水の存在下で、Cs の浸出が多い。³⁾
- b Supercalcine は酸化条件で加熱されるが、Tc が可溶性の過テクネチウム酸アルカリをつくる恐れがある。Ru を相当蒸発する。
- c Supercalcine は結晶粒が小さいので鉱物化学的な詳細な測定を適用できない (例えば、EPMA)。粉末 X 線回折だけでは非晶質ないしガラス質が混入している可能性を否定

* (注) 以下、断わらない限り SYNROC は SYNROC-B⁴⁾ を指すものとする。

** Supercalcine と SYNROC の主要構成鉱物の結晶構造、天然における産状等については付録で詳述する。

らす。次に各論に入る。

3. 化学組成と結晶相

Supercalcine の主な結晶相を表 2¹⁷⁾ に、又、化学組成を表 3¹⁷⁾ に示す。この 2 つの表を較べ、注目すべき点は、表 2 の結晶相の化学式(“Nominal composition”)は表 3 の“Waste”の化学式の組み合わせから成っている点である。SYNROC^{*}はどうなっているだろうか。最近、化学組成を若干変えた SYNROC もあるようだが、本質的な差はないようなので、原論文から引用した値を表 4⁴⁾ に示す。廃棄物の組成は、表 3 の“Waste”が使用されたと考えても議論に影響はない。これらの“Waste”化学式(表 3)及び“Inert additives”の化学式(表 4)と、SYNROC の主要な結晶相である Hollandite $BaAl_2Ti_6O_{16}$, Zirconolite $CaZrTi_2O_9$, Perovskite $CaTiO_3$ を較べて見る。これらの主要結晶相は Supercalcine と違い“Inert additives”の化学式の組み合わせ以外の何物でもない。^{*}この相違は Supercalcine が、廃棄物を仮焼し何が生成して行くかを検討し、さらに安定相が生成しやすいように添加剤を加えて行ったのに対し、SYNROC は最初から別個に結晶相を考えて添加剤を用意し、それに廃棄物を入れこんでしまうことから来ている。この考えの違いは廃棄物を固化体の何%にするかにはっきり出している。Supercalcine は大量(70~80%)の廃棄物を含むことになり、SYNROC は少量(10%)の廃棄物を含む。Ringwood ら⁴⁾は廃棄物が大量の場合の欠点を次のように指摘している。

- a 廃棄物の組成の変化に添加物が対応し切れない。従って、常に最適の固化体を作るということが不可能である。
- b 放射線損傷がひどくなる。特に Apatite は溶解度の増大と容積の膨張が進むだろう。
- c 特定の格子点に放射性の原子が集中することになるので、壊変後、同一格子点を占めるのが不能になることがある。この影響は ^{90}Sr , ^{137}Cs を含む Pollucite, Apatite, Scheelite に現われる。

これらは添加剤を多く加えることで解決できるだろうが、Supercalcine そのものの欠点も次のように述べている。

- a ^{137}Cs は問題になる核種の一つだが、これを Pollucite に固定するには問題がある。
300°, 300 bars, 塩水の存在下で、Cs の浸出が多い。³⁾
- b Supercalcine は酸化条件で加熱されるが、Tc が可溶性の過テクネチウム酸アルカリをつくる恐れがある。Ru を相当蒸発する。
- c Supercalcine は結晶粒が小さいので鉱物化学的な詳細な測定を適用できない(例えば、EPMA)。粉末 X 線回折だけでは非晶質ないしガラス質が混入している可能性を否定

* (注) 以下、断わらない限り SYNROC は SYNROC-B⁴⁾ を指すものとする。

** Supercalcine と SYNROC の主要構成鉱物の結晶構造、天然における産状等については付録で詳述する。

できない。

SYNROCはこのような欠点を乗り越えたと主張する。

さて、廃棄物構成元素は Supercalcine , SYNROC の結晶相にどのように分布しているのであろうか。Supercalcine 中の廃棄物構成元素の分布の状態を表2に, SYNROCのそれを表5⁴⁾にそれぞれ示す。なお, SYNROCではリンは $(\text{Ba}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4)_2$ をつくり, ヨウ素は KI もしくは CsI をつくり, 一部は Hollandite に固定される*。テルルは NiTe をつくり, パラジウム, ルテニウム, ロジウムは金属に還元される。特に問題になる Cs は, Supercalcine では Pollucite, SYNROC では Hollandite, 又 Sr は, Supercalcine では Scheelite, 一部は Apatite, SYNROC では Perovskite に入る。アクチニド元素は Supercalcine では Apatite, Monazite, Fluorite に入り, SYNROC では主として Zirconolite, 一部が Perovskite に入る。結晶相として, 熱や熱水に対する耐性はもちろんのこととして, Cs, Sr 固定結晶相では壊変後 ($\text{Cs} \rightarrow \text{Ba}, \text{Sr} \rightarrow \text{Zr}$) の結晶相の安定性, 又, アクチニド固定結晶相では放射線損傷による安定性が問題になる。

上のような元素と共に問題になるのは揮発性元素である。Grey¹⁸⁾によると廃棄物を仮焼すると 1200° で Cs, Te, Mo, Cd, Ag, Ru, Rb が逃げて行く。McCarthy と Davidson¹²⁾ の実験でも仮焼の際, 900° では Cs, Rb, Te, B の酸化物, 1050° になるとさらに Mo, Ru が揮発する。実際, 1050° , 6 h で Ce-Nd-Zr-Cs の酸化物の系での重量減は 18% で, 残っている NO_x と H_2O の減を考えると数% は Cs_2O の損失になる。¹¹⁾ もちろん, 目的の Host Phase に固定されると揮発量はグンと減る。Supercalcine では Pollucite $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ の重量減は 24 h の加熱で 1050° で 0.4%, 1200° で 2.8%, 1400° で 8.3% である。¹⁹⁾ 1125° で 4 h 加熱した Supercalcine 中での RuO_2 (Rutile 構造) は 18% 減った。²⁰⁾ SYNROC の研究では, 各 SYNROC 構成鉱物の加熱による重量減の問題はまだ充分には実験がなされていないが, Solomah ら²¹⁾によると 1280° , 8 h で SYNROC を合成した時の重量減は (0.1% の誤差範囲内) ない。揮発性成分による重量減の問題は未解決であるが各鉱物が構成されてからの揮発はもちろんのこと, 反応前の揮発をどうするかの問題は大きい。解決策の一つは, 仮焼前に揮発性成分を選択的に吸着させてしまうことである。例えば Fujiki ら²²⁾ の Hollandite による Cs の吸着, 固定, 又, 妹尾ら²³⁾ の Zeolite による Cs の一時的吸着である。しかし, 問題は残る。吸着させたら, それを分離して固化させるのか, 或いは反応前の揮発を防ぐために一時的に吸着させるのなら, 固化後の鉱物構成はどう変化するのか, さらに解決策の一つは HIP (Hot Isostatic Pressing) によるものである。²⁴⁾ Ringwood ら⁴⁾ は HIP の利点として揮発性成分の保持ばかりでなく, 鉱物生成とカプセル収容が単一操作できることを挙げている。将来技術の一つである。

* ヨウ化アリカリから水への溶解度は大きいから, 前処理して, 固化前にヨウ素を減らしておくべきであると Ringwood ら⁴⁾は述べている。

4. 製 法

Supercalcine の製法の概念を図 1¹³⁾ に示す。まず, Al, Ca, Sr の硝酸塩溶液とコロイド状の SiO₂ の添加剤と廃棄物溶液を混合する。これを約 500° で仮焼し, その後, 粉碎混合して均一化する。コールドプレスし, 1100° 位で加熱するか, ホットプレスする。理論密度の 90~95% を持つ。¹⁴⁾ ただし実験目的によって温度は変化する。¹³⁾ Supercalcine では, コーテングやマトリックスでさらにバリアーを設けることが考えられている。その模式図を図 2²⁵⁾ に示す。1列を挙げる。核となる 2 mm 程度の Supercalcine を浸出防止として 40 μm の PyC (Pyrolytic Carbon) でおおい, さらに酸化防止として 60 μm の Al₂O₃ でおおう。これらを Cu のマトリックス中に分散させる。Cu のマトリックスは衝撃防止, 浸食防止であり, 熱伝導性もよい。

SYNROC の製法は必ずしも定まっているとは言えない。Ringwood らは図 3¹⁾ のような工程を提案した。まず, ① Ba, Ca, Al, Ti の硝酸塩溶液を仮焼し, ② 廃棄物溶液に加え, 脱硝し, 仮焼する。③ Ni コンテナに入れ, コールドプレスし, 理論密度の約 50% 程にする。④ HIP 法により, 1200° ~ 1350°, 1~3 kb でホットプレスする。しかし, 基礎実験が主である現在の段階では Supercalcine と類似の方法を採っている。例えば, オーストラリアの Lucas Heights²⁶⁾ の方法は ① ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaCO₃, CaCO₃ の SYNROC 組成を混合する。② 成形し, ③ 1100° で仮焼し, ④ 粉碎した後, 模擬廃棄物と混合する。⑤ 成形し, 1300° で焼くか, 1250° ~ 1330° でホットプレス(一軸性)する。理論密度の 99% の SYNROC ができる。

Supercalcine は製法上は一段落しているが, SYNROC は始まったばかりである。

5. 安 定 性

Supercalcine や SYNROC は製法上はガラス固化法に較べ劣る点もある。これらを代替固化体として際立たせるのは何と言っても熱や熱水に対する, 或いは放射線損傷に対する長期的安定への期待である。ではどの程度ガラスより優れているのかとなると必ずしも充分にわかっている訳ではない。ここでは入手できる資料の範囲内で安定性を論ずる。

5.1 熱や熱水に対する安定性

双方とも熱力学的に安定で共存可能な結晶相が吟味してあることは言うまでもない。純粋に熱的な問題は 1 つは合成時の高温と 1 つは貯蔵時の高温である。前者に関して, Supercalcine では 1200°, 2 h で 0.2%, 8 h では 0.4% の重量減で¹³⁾ SYNROC では前述した通り, 1280°, 8 h で誤差範囲を考えると重量減はない。²¹⁾ 又, 長期にわたる貯蔵時の高温を想定し, Super-

4. 製 法

Supercalcine の製法の概念を図 1¹³⁾ に示す。まず, Al, Ca, Sr の硝酸塩溶液とコロイド状の SiO₂ の添加剤と廃棄物溶液を混合する。これを約 500° で仮焼し, その後, 粉碎混合して均一化する。コールドプレスし, 1100° 位で加熱するか, ホットプレスする。理論密度の 90~95% を持つ。¹⁴⁾ ただし実験目的によって温度は変化する。¹³⁾ Supercalcine では, コーテングやマトリックスでさらにバリアーを設けることが考えられている。その模式図を図 2²⁵⁾ に示す。1列を挙げる。核となる 2 mm 程度の Supercalcine を浸出防止として 40 μm の PyC (Pyrolytic Carbon) でおおい, さらに酸化防止として 60 μm の Al₂O₃ でおおう。これらを Cu のマトリックス中に分散させる。Cu のマトリックスは衝撃防止, 浸食防止であり, 熱伝導性もよい。

SYNROC の製法は必ずしも定まっているとは言えない。Ringwood らは図 3¹⁾ のような工程を提案した。まず, ① Ba, Ca, Al, Ti の硝酸塩溶液を仮焼し, ② 廃棄物溶液に加え, 脱硝し, 仮焼する。③ Ni コンテナに入れ, コールドプレスし, 理論密度の約 50% 程にする。④ HIP 法により, 1200° ~ 1350°, 1~3 kb でホットプレスする。しかし, 基礎実験が主である現在の段階では Supercalcine と類似の方法を採用している。例えば, オーストラリアの Lucas Heights²⁶⁾ の方法は ① ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaCO₃, CaCO₃ の SYNROC 組成を混合する。② 成形し, ③ 1100° で仮焼し, ④ 粉碎した後, 模擬廃棄物と混合する。⑤ 成形し, 1300° で焼くか, 1250° ~ 1330° でホットプレス(一軸性)する。理論密度の 99% の SYNROC ができる。

Supercalcine は製法上は一段落しているが, SYNROC は始まったばかりである。

5. 安 定 性

Supercalcine や SYNROC は製法上はガラス固化法に較べ劣る点もある。これらを代替固化体として際立たせるのは何と云っても熱や熱水に対する, 或いは放射線損傷に対する長期的安定への期待である。ではどの程度ガラスより優れているのかとなると必ずしも充分にわかっている訳ではない。ここでは入手できる資料の範囲内で安定性を論ずる。

5.1 熱や熱水に対する安定性

双方とも熱力学的に安定で共存可能な結晶相が吟味してあることは言うまでもない。純粋に熱的な問題は 1 つは合成時の高温と 1 つは貯蔵時の高温である。前者に関して, Supercalcine では 1200°, 2 h で 0.2%, 8 h では 0.4% の重量減で¹³⁾ SYNROC では前述した通り, 1280°, 8 h で誤差範囲を考えると重量減はない。²¹⁾ 又, 長期にわたる貯蔵時の高温を想定し, Super-

calcine で 800° , 2 週間と 900° , 2 週間の実験が行われたが¹³⁾ 重量減は、それぞれ 0.2% , 0.8% で、結晶相の変化はなかった。SYNROC に関するこの種の実験はまだない。

高温高压の熱水条件下での安定性の試験はガラス固化体に関するもまだ充分には行われていない。Ringwood ら⁴⁾ は訴える。「固化体としてのガラスの有効性は一般に $25^{\circ} \sim 100^{\circ}$ でイオン交換水中への浸出試験で研究されてきた。この方法では単純すぎて適当な地球化学的環境に於けるガラスの安定性を予測する確実な根拠は何も得られない。この地球化学的環境では地下水は広い範囲で圧力、pH、Eh、組成を変化させるという特色を持つのだ。」確かに数十度～百度で数十日～一年の浸出試験を行い浸出率をはじき出しても百年後、千年後に同様の浸出率が期待できる保証はない。その時に固化体が現在と同じ品質を保持している保証がないからだ。McCarthy ら³⁾ の実験は以下の通りである。 300° , 300 bars でイオン交換水をホウケイ酸ガラスに作用させたところ 2 週間で粉砕状態になった。一部は結晶化し一部は溶解した。結晶は Weeksite ($\text{Cs, Na, Rb})_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Acmite ($\text{Na, Ca})(\text{Fe, Zn, Ti})\text{Si}_2\text{O}_6$ であった。同じ条件で塩水を作用させた実験も合わせて、4 週間で溶出した各元素の割合を示す(表 6³⁾)。Supercalcine でも同じ条件の実験が行われた。イオン交換水との作用では結晶相は X 線的には変化なかったが、塩水との作用では Cs 相 (Pollucite) と Sr 相 (Apatite と Scheelite) が塩水と反応した。各元素の溶出の割合を表 6 に示す。溶出に関してはホウケイ酸ガラスと Supercalcine の大きな差はない。前述の PyC と Al_2O_3 で Coating した Supercalcine は表 7⁵⁾ に示したように塩水に対しても 400° , 300 bars , 1 ~ 4 週間で全く安定である。SYNROC では Supercalcine のような詳細な実験は行なわれてないが、Ringwood ら⁴⁾ による実験を紹介しよう。約 1% づつの Cs, Sr, U を含む SYNROC が合成された (Cs は Hollandite , Sr は Perovskite, U は Perovskite と Zirconolite に固定される。) この試料を $400^{\circ} \sim 800^{\circ}$, 1000 bars で 1 日、イオン交換水又は 10% 食塩水と作用させた。鉱物の組み合わせは変わらず、Cr, Sr, U の損失もなかった。又、食塩水中の Na は、Hollandite に入らなかった。更に温度を 900° と 1000° , 圧力を 5 kb に変えて実験が続けられた。 900° の実験では試料外縁部の Hollandite は Rutile に変質し、Cs は溶出した。しかし試料の内側部分は変化がなかった。Zirconolite と Perovskite は変化せず、Sr, U の溶出はなかった。 1000° では変質が進んだが、やはり試料内部に変化がなかった。これらは表 7⁵⁾ にまとめてある。このように SYNROC は桁違いの耐熱水性を示すようであるが詳細な実験が待たれる。

5.2 浸 出

前項で述べたようにイオン交換水での浸出率は必ずしも万能ではないが、固化体の比較には良い目安となっている。コールドプレスした後、加熱によって作られたペレット状の Supercalcine を使い Soxhlet 試験が行なわれた²⁷⁾ それをまとめたのが表 8 である。(このデータに関する詳細な報告は準備中であるようだ²⁷⁾) 条件を変えて作った様々な Supercalcine と 2 つのガラス固化体の Soxhlet 試験による浸出率の比較を表 9¹³⁾ に示す。bulk ではたいていの Supercalcine とガラス固化体の浸出率は大差ない。ホットプレスで作ったもののみが一桁良い

値を示している。

SYNROCに関する浸出率の試験は充分には行なわれていない。Reeveら²⁶⁾は72時間のSoxhletの試験の結果、SYNROCはガラス固化体より重量減の点でも核種の溶解の点でも優れている、300°までの熱水条件下では更に良いと述べているだけである。Solomahら²⁸⁾はイオン交換水と塩水を使ってSYNROCの浸出率の実験をした。その結果を表10²⁸⁾に示す。なお、この表では、

$$\text{浸出率} = \frac{\text{元素の浸出量〔g〕}}{\text{試料表面積〔cm}^2\text{〕} \times \text{浸出時間〔day〕}}$$

と計算されている。IAEAでは、

$$\text{浸出率} = \frac{\text{元素の浸出量〔g〕} / \text{元素の初期量〔g〕}}{\text{試料表面積〔cm}^2\text{〕} / \text{試料重量〔g〕} \times \text{浸出時間〔day〕}}$$

と定義しているので注意を要する。²⁾イオン交換水でのCsの浸出量をIAEAの定義で換算して表9のそれと比較して見るとほぼ $\frac{1}{10}$ 程度SYNROCがよい。Fujikiら²²⁾はHollandite (Cs-priderite)の浸出率を報告している(表11)。計算方法はSolomahらの値より更に $\frac{1}{10} \sim \frac{1}{100}$ 程度良い。

5.3 放射性損傷と核変換

放射性元素を含む天然の鉱物が放射線損傷によりメタミクト化することはよく知られている。メタミクト化による熱力学的安定性と容積膨張の問題は、長期の安定予測には重要である。又、放射性元素の壊変後、元素が同じ結晶相内に結晶化学的に安定に収容されるかどうかも重要である。しかしながら、この問題も詳細な実験は行われていない。

Supercalcineでは²⁴⁴Cmをドーブして、損傷について調べられた。²⁹⁾α崩壊は80%廃棄物入りのSupercalcineでは、200年後に相当する位の量であった。その結果、主要相であるApatiteはAmorphousになるが、FluoriteとTetragonal phaseはあまり影響を受けなかった。蓄積エネルギーを表12に示す。密度は4.18 g/cm³から4.12 g/cm³に減少した。体積変化に直すと1.4%増である。ガラスとの比較を図4³⁰⁾に示す。この崩壊ではガラスよりSupercalcineの方が体積の増加が大きい。

Oversby and Ringwood³¹⁾とRingwoodら³²⁾はSYNROC構成鉱物中、アクチノイド元素を固定するZirconolite, Perovskiteに関して、天然鉱物を使い、放射線損傷の影響を調べている。幾種類かの同位体比を使い、試料の年代を決める。それが一致していると系は閉じた系である。従って壊変は鉱物の中で行われたことになる。固化体の方から見ると、その鉱物は放射性元素をその年代の間、保持し続けられる位、安定であったということになる。年代が不一致であると、それは開いた系であり、放射性元素の損失があったと考えらる。表13³¹⁾は²⁰⁶Pb/²³⁸U, ²⁰⁷Pb/²³⁵U, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pbにより調べられた各試料の年代である。例えば、Sri LankaのZirconoliteは完全にメタミクト化しているが、550m.y.の間、closed systemであり、

放射性元素を保持し続けた。しかも、放射線量は同年代の SYNROC が持つそれより、6~8 倍高い。また Lovering³³⁾によると Jimberlana の Zirconolite は 2500 m.y. の間、closed system であった。しかもこの岩体の Olivine は一部、Serpentine 化していた。つまり、水の浸入があったことを示している。Baikal の Perovskite は 500 m. y. 前にできたものであるが、年代の不一致がある。これを試料からの Pb の損失と見れば、その量は 7.8% になる。しかし、一般には天然の Zirconolite, Perovskite は高温高压を受け、地下水と接触し、浸食を受けたにもかかわらず、壊変に必要な時間よりさらに 100~1000 倍の長い間、安定に放射性元素を保持している。実験室で何千万年という期間のシミュレートが難しいことを考えれば貴重なデータと言えよう。さらに Ringwood ら³²⁾は天然のメタミクト状態の Zirconolite を加熱すると完全に単相の単斜晶系の Zirconolite になることから、メタミクト状態の Zirconolite も結晶構造的にはもとの単斜晶系の Zirconolite に近いと述べている。

Reeve と Woolfrey³⁴⁾は SYNROC に対し、速中性子の照射実験を行った。速中性子を試料に 6×10^{19} neutrons cm^{-2} , 22 日間あてたが、これは Perovskite, Zirconolite に対しては 10000 年後、Hollandite に対しては、 $10^6 \sim 10^7$ 年後のダメージに匹敵するという(この報告では Perovskite, Hollandite, undoped SYNROC についてだけ述べている)。クラックが Perovskite に少し入り、Hollandite にも少し入ったが、SYNROC には殆ど入らなかった。長さ、体積、密度、空隙率の照射前後の変化を表 14 に示す。長さ、体積、空隙率は増え、密度は減少した。この結果から、10000 年後の SYNROC のダメージは、SYNROC を不安定にするほどではないと言える。³³⁾

6. お わ り に

高レベル廃棄物は半減期の長い元素も含み、固化体は何千万年という長期の安全性を要求される可能性もある。この長期間を考えると、1, 2 年の実験室での試験がどれ程有効かという疑問も出て来よう。合成鉱物を固化体を選ぶ最大の利点は長期安全の根拠を何千万年の実験が既になされた天然の鉱物に見出せる点にある。しかし、それが常に定量的なデータであるわけではない。定量的なものにするには実験室での裏付けが必要である。今回はその始まりを紹介した。性能的には期待程はガラスより優れてない所もあるように見えるがまだ判断が下せる程のデータは揃ってない。

地質学的、地球化学的バリアーの大きさから、高レベル廃棄物を仮焼体で処分しても環境への影響の問題はないという結論が出ない限り、それ自体が強力なバリアーである優れた性能の固化体を目指す研究を推進すべきである。この点から合成鉱物化固化はその雄であり、今後益々、研究の推進が急がれるべきことに誰しも異論はないであろう。

放射性元素を保持し続けた。しかも、放射線量は同年代の SYNROC が持つそれより、6～8 倍高い。また Lovering³³⁾ によると Jimberlana の Zirconolite は 2500 m.y. の間、closed system であった。しかもこの岩体の Olivine は一部、Serpentine 化していた。つまり、水の浸入があったことを示している。Baikal の Perovskite は 500 m.y. 前にできたものであるが、年代の不一致がある。これを試料からの Pb の損失と見れば、その量は 7.8% になる。しかし、一般には天然の Zirconolite, Perovskite は高温高压を受け、地下水と接触し、浸食を受けたにもかかわらず、壊変に必要な時間よりさらに 100～1000 倍の長い間、安定に放射性元素を保持している。実験室で何千万年という期間のシミュレートが難しいことを考えれば貴重なデータと言えよう。さらに Ringwood ら³²⁾ は天然のメタミクト状態の Zirconolite を加熱すると完全に単相の単斜晶系の Zirconolite になることから、メタミクト状態の Zirconolite も結晶構造的にはもとの単斜晶系の Zirconolite に近いと述べている。

Reeve と Woolfrey³⁴⁾ は SYNROC に対し、速中性子の照射実験を行った。速中性子を試料に 6×10^{19} neutrons cm^{-2} , 22 日間あてたが、これは Perovskite, Zirconolite に対しては 10000 年後、Hollandite に対しては、 $10^6 \sim 10^7$ 年後のダメージに匹敵するという(この報告では Perovskite, Hollandite, undoped SYNROC についてだけ述べている)。クラックが Perovskite に少し入り、Hollandite にも少し入ったが、SYNROC には殆ど入らなかった。長さ、体積、密度、空隙率の照射前後の変化を表 14 に示す。長さ、体積、空隙率は増え、密度は減少した。この結果から、10000 年後の SYNROC のダメージは、SYNROC を不安定にするほどではないと言える。³³⁾

6. お わ り に

高レベル廃棄物は半減期の長い元素も含み、固化体は何千万年という長期の安全性を要求される可能性もある。この長期間を考えると、1, 2 年の実験室での試験がどれ程有効かという疑問も出て来よう。合成鉱物を固化体を選ぶ最大の利点は長期安全の根拠を何千万年の実験が既になされた天然の鉱物に見出せる点にある。しかし、それが常に定量的なデータであるわけではない。定量的なものにするには実験室での裏付けが必要である。今回はその始まりを紹介した。性能的には期待程はガラスより優れてない所もあるように見えるがまだ判断が下せる程のデータは揃ってない。

地質学的、地球化学的バリアーの大きさから、高レベル廃棄物を仮焼体で処分しても環境への影響の問題はないという結論が出ない限り、それ自体が強力なバリアーである優れた性能の固化体を目指す研究を推進すべきである。この点から合成鉱物化固化はその雄であり、今後益々、研究の推進が急がれるべきことに誰しも異論はないであろう。

付 録

SupercalcineとSYNROCを形成する主要鉱物の和名，組成，結晶構造，産状を述べる。この付録で挙げられるデータは天然に産出する鉱物から出したデータで，特に組成は固化体を形成する時とは異なる。結晶構造上は天然産とほぼ同一だが，各鉱物の固溶範囲が広いので，組成に差がでている。同鉱物であってもここに挙げる組成と本文中及び表2の組成の差に注意する必要がある。なお，ここに挙げたデータは文献35,36,37,38,39,40,41,42から引用した。

Apatite (燐灰石)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 。CaにPb, REEなど，PにAs, V, Siなど，FにCl, OH, Oなどが置換する。

六方晶系。Pはケイ酸塩の一員であるOlivine(カンラン石)におけるSiと同様な役割を構造中で果たしている。即ち，Pを中心にしてOは四面体をつくり，しかもその四面体は他のどの四面体とも接触を持たない孤立四面体である。FはCaとOで作られたチャンネル中に存在し，CaとOに結合している。Caは一部はFとOに結合し，一部のCaは6個のOに囲まれてOと結合している。

火成岩によく普通に含まれる。ペグマタイトや変成した石灰岩にも含まれる。動物体の骨を形成する。

Monazite (モナズ石)

CePO_4 。CeにLa, Y, Th, Nd, Uなどが置換し，組成はかなり変化しうる。

単斜晶系。Apatiteと同様， PO_4 は孤立四面体をつくる。Ceには8個のOが結合している。

カコウ岩やペグマタイト，またこれらの岩石が風化してできた漂砂鉱床中に産出する。

Fluorite (螢石)

CaF_2 。Fluorite型構造を取る化合物は非常に多い。CaにSr, Pb, Zr, Ce, Uなど，FにO, S, Siなどが置換する。

立方晶系。Caはいわゆる面心立方格子の角と各々の面の中心にあり，Fは単位格子を8等分し，小さな立方格子を作った時の中心に位置する。こうしてCaは8つのFに囲まれた八面体の中心になり，逆に，Fは4つのCaに囲まれた四面体の中心に位置することになる。

Fluoriteは産出分布が広い。金属鉱床。火成岩，堆積岩中に産出する。

Pollucite (ボルサイト)

CsAlSiO_6 。CsはNa, Kなどと置換する。

立方晶系。SiとAlはOによる四面体の中心にあり四面体は隣の四面体とedge(角)を共有する。これらの四面体が次々につながり、四面体は複雑なネットワークを形成する。Csは四面体で形成されるチャンネル中に存在する。

カコウ岩やペグマタイト中に産する。

Scheelite (灰重石)

CaWO_4 。CaにPb, WにMoが置換するが、それ以外にもScheelite型構造を持つ様々な化合物がある。例えばCaにK, Na, Uなど、WにRe, Te, Cr, Iなど置換させることができる。

正方晶系。 WO_4 は孤立した四面体をつくる。Caには8個のOが結合する。

ペグマタイトや接触鉱床中に産する。

Corundum (コランダム)

Al_2O_3 。AlにFe, Cr, Vなどが置換する。

六方晶系。Oはほぼ六方最密充填していて、積層間のOが八面体をつくる位置の中心にAlが入る。これと同構造にIlmenite(チタンテッ鉱), FeTiO_3 がある。

カコウ岩やペグマタイト中、又、火山岩の熱水変質鉱物として産する。

Spinel (スピネル, 又は尖晶石)

MgAl_2O_4 。様々な組成を持ち、固溶範囲も広い。MgにFe, Mn, Zn, Niなど、AlにFe, Crなどが置換する。人工的にもSpinel型構造を持ついろいろな化合物が合成されている。

立方晶系。Oは立方最密充填し、積層間のOが四面体をつくる位置の中心にMgが入り、八面体をつくる位置の中心にAlが入る。これに対し、二価陽イオンが八面体の中に三価陽イオンが四面体の中と八面体の中に半分ずつ入る逆スピネル構造を持つものがある。

火成岩や変成岩中に広く分布し、多くの堆積岩中にも含まれる。

Rutile (ルチル, 又は金紅石)

TiO_2 。TiにMn, Sn, Pbなどが置換する。

正方晶系。TiはOがつくる八面体の中心にある。Oから見れば、3つのTiが同一平面上でつくる三角形の中心にOが位置することになる。

火成岩や変成岩中に広く分布する。

Hollandite (ホランダイト)

$\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$ 。BaにPb, Na, Kなど、Fe, Tiが置換する。

単斜晶系。Oがつくる八面体の中心にMnが入り、八面体はチャンネルをつくるように互いにつながる。このチャンネルにBaは入る。

産出はまれである。

Zirconolite (ジルコノライト)

$\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ 。希土類元素を相当量含有する。

結晶構造はまだわかってないが、Fluorite 構造に近いらしい。⁴⁾

産出はまれである。

Perovskite (灰チタン石)

CaTiO_3 。天然では主に Ca に Na, Fe や希土類元素, Ti に Nb などが置換するが、多くの Perovskite 型構造を持つ化合物が合成されている。

単斜晶系。高温では立方晶系。Ti は O でつくられる八面体の中心に位置し、Ca には 8 個の O が配位している。

火成岩や変成岩中に広く分布する。

文 献

1. OECD/NEA, "Objectives, Concepts and Strategies for the Management of Radioactive Waste Arizing from Nuclear Power Programmes", (1977).
2. IAEA, "Characteristics of Solidified High-Level Waste Products", Technical Reports Series No. 187, IAEA, Vienna (1979).
3. G.J. McCarthy, S. Komarneni, B.E. Scheetz and W.B. White, "Hydrothermal Reactivity of Simulated Nuclear Waste Forms and Water Catalysed Water-Rock Interactions," Scientific Basis for Nuclear Waste Management, G.J. McCarthy (Ed.) Plenum Press, New York (1979).
4. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.D. Hibberson and A. Major, "The SYNROC Process: A Geochemical Approach to Nuclear Waste Immobilization," *Geoch. J.*, 13, 141-165 (1979).
5. G.J. McCarthy, "Crystalline and Coated High-Level Forms," Proceedings of the Conference on High-Level Radioactive Solid Waste Forms, L.A. Casey (Ed.), NUREG/CP-0005, U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington DC (1978).
6. A.K. Dé, B. Luckscheiter, G. Malow and E. Schiewer "Fission Products in Glasses Part II : Development of Glass Ceramics" HMI-B218 (1977).
7. S. Forberg and T. Westermark "Synthetic Rutile Microencapsulation" a Radioactive Waste Solidification System Resulting in an Extremely Stable Product", Scientific Basis for Nuclear Waste Management, G.J. McCarthy (Ed.) Plenum Press, New York (1979).
8. W. Heimerl "Solidification of HLW Solutions with the PAMELA Process", Ceramics in Nuclear Waste Management, T.O. Chikalla and J.E. Mendel (Eds.) CONF-790420, U.S. Department of Energy, Washington DC. (1979).
9. W.S. Aaron, T.C. Quinby and E.H. Kobisk, "Cermet High Level Waste Forms", ORNL/TM 6404 (1978) .
10. W.S. Aaron, T.C. Quinby and E.H. Kobisk, "Development for Cermets for High-Level Radioactive Waste Fixation", Ceramics in Nuclear Waste Management, T.O. Chikalla and J.E. Mendel (Eds.) CONF-790420, U.S. Department of Energy, Washington DC. (1979).
11. G.J. McCarthy and M.T. Davidson, "Ceramic Nuclear Waste Forms : I. Crystal Chemistry and Phase Formation", *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 54, 782-786 (1975).
12. G.J. McCarthy and M.T. Davidson, "Ceramic Nuclear Waste Forms : II, A Ceramic Waste Composite Prepared by Hot pressing," *Amer. Cer. Soc. Bull.*, 55, 190-194 (1976).

13. G.J. McCarthy, "High-Level Waste Ceramics : Materials Considerations, Process Simulation, and Product Characterization," Nucl. Tech., 32, 92-105 (1977).
14. G.J. McCarthy, "Ceramics and Glass Ceramics as High Level Waste Forms," Ceramic and Glass Radioactive Waste Forms, D.W. Readey and C.R. Cooley (Ed.), CONF-770102, U.S. Energy Research and Development Administration, Washington DC (1977).
15. A.E. Ringwood, "Safe Disposal of High Level Nuclear Reactor Wastes : A New Strategy," Australian National University Press, Canberra, 64P (1978).
16. A.E. Ringwood, S.E. Kesson, N.G. Ware, W.O. Hibberson and A. Major, "Immobilization of High Level Nuclear Reactor Wastes in SYNROC," Nature, 278, 219-223 (1979).
17. G.J. McCarthy, J.G. Pepin, D.E. Pfoertsch and D.R. Clarke, "Crystal Chemistry of the Synthetic Minerals in Current Supercalcine-ceramics," Ceramics in Nuclear Waste Management, T.O. Chikalla and J.E. Mendel (Eds.), CONF-790420 U.S. Department of Energy, Washington DC (1979).
18. W.J. Grey, "Waste Fixation Program Quarterly Progress Report, Oct.-Dec. 1973", BNWL-1809 (in Ref. 2) (1974).
19. G.J. McCarthy, "Advanced Waste Forms Research and Development," COO-2510-11 (1976).
20. G.J. McCarthy, "Advanced Waste Forms Research and Development." COO-2510-12 (1977).
21. A.G. Solomah, T.M. Hare and H. Palmour III, "HLW Fixation in Sintered SYNROC-B Ceramics : Compositions and Phase Characterization," Trans. Amer. Nucl. Soc., 34, 197-199 (1980).
22. Y. Fujiki, Y. Komatsu and N. Ohta, "A Cesium Immobilization from an Aqueous Solution using the Crystalline Adsorber of Hydrrous Titanium Dioxide Fibers," Chem. Lett. 1023-1026 (1980).
23. 妹尾宗明, 田代晋吾, 馬場恒孝, 三田村久吉, 荒木邦夫, 天野恕, "天然ゼオライト添加による高レベル廃液処理時のセシウムの揮発防止効果", JAERI-M 8572 (1979).
24. S. Larker, "Hot Isostatic Pressing for Consolidation and Containment of Radioactive Waste," Scientific Basis for Nuclear Waste Management, G.J. McCarthy (Ed.) Plenum Press, New York (1979).
25. J.M. Rusin, R.O. Lokken, J.M. Lukacs, K.R. Sump, M.F. Browning and G.J. McCarthy, "Multibarrier Waste Forms Part I : Development", PNL-2668-1 (1978).

26. K.D. Reeve, D.M. Levins, E.J. Ramm, J.L. Woolfrey, W.J. Buyk and R.K. Ryan, "Progress in SYNROC Research and Development at Lucas Heights," (Preprint) (1980).
27. G.J. McCarthy, "Advanced Waste Forms Research and Development," COO-2510-15 (1979).
28. A.G. Solomah, C.B. Boss, D.R. Rossington and H. Palmour III, "Chemical Stability of Sintered Modified SYNROC-B Ceramics Containing Simulated High Level Wastes," Abst. the 1st Annual CNS Meeting in June 18, 1980 in Montreal, Canada (1980).
29. J.M. Rusin, W. J. Gray and J.W. Wald "Multibarrier Waste Forms Part II: Characterization and Evaluation" PNL 2668-2 (1979).
30. R.P. Turcotte, W.E. Weber, J.W. Wald and F.P. Roberts in W.A. Ross and J.E. Mendel "Annual Report on the Development and Characterization of Solidified Forms for High-Level Wastes : 1978" PNL-3060 (1979).
31. V.M. Oversby and A.E. Ringwood (Priv. commun.) (1980).
32. A.E. Ringwood, V.M. Oversby and W. Sinclair (Priv. Commun.) (1980).
33. Lovering in Ref. 21.
34. K.D. Reeve and J.L. Woolfrey, "Accelerated Irradiation Testing of SYNROC using Fast Neutrons I. First Results on Barium Hollandite, Perovskite and Undoped SYNROC B," J. Austral. Cer. Soc., 16 (Preprint) (1980).
35. L. Bragg and G.F. Claringbull, "Crystal Structures of Minerals" in L. Bragg (Ed.), "The Crystalline State - vol. 4" G. Bell and Sons LTD, London (1965).
36. 都城秋穂, 久城育夫, "岩石学 I", 共立全書, 東京 (1972).
37. 地団研地学事典縮集委員会(編集), "地学事典", 平凡社, 東京, (1970).
38. 片山信夫, 森本良平, 木村敏雄, 竹内均, "新版地学辞典 II", 古今書院, 東京, (1970).
39. R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures, 2nd Ed., vol.1" John Willey & Sons, New York (1963).
40. *ibid.*, vol. 2 (1964).
41. *ibid.*, vol. 3 (1965).
42. *ibid.*, vol. 4 (1968).

Table 1 Crystalline High-Level Waste Forms ⁵⁾

Waste Forms	Feed	Processing	R&D Site
<u>Glass-Ceramic</u>			
Conventional Glass-Ceramic	Melt	Cast Glass, Nucleate, Crystallize	HMI
Sintered Glass-Ceramic	Calcine + Frit	Press and Sinter	PNL & INEL
Fusion-Cast Ceramic	Melt	Cast Glass; Crystallizes on Cooling	PNL
<u>Matrix-Isolation</u>			
Ceramic Sponge	HLW Liquid	Absorb on Clay-Ceramic, Dry and Fire	LASL
Ceramic Matrix Isolation	Calcine + Ceramic	Hot Pressing	PSU
Titanate Ceramic	HLW-Loaded Gel	Hot Pressing (preferred)	SLA & RIT
"Cermet" (Metal Matrix)	Ppct. from Molten Urea	Press, Fire under Reducing Conditions	ORNL
<u>Tailored Synthetic Mineral</u>			
"Supercalcine-Ceramics"	Modified Calcine	Pelletize and Sinter or Hot Pressing	PSU-PNL
"Synrock"	Calcine + Additives	Hot Pressing (preferred)	ANU

HMI = Hahn-Meitner Institut, Berlin
 PNL = Pacific Northwest Laboratory, Battelle Memorial Institute
 INEL = Idaho National Engineering Laboratory
 PSU = The Pennsylvania State University
 LASL = Los Alamos Scientific Laboratory
 SLA = Sandia Laboratory, Albuquerque
 RIT = Royal Institute of Technology, Stockholm
 ORNL = Oak Ridge National Laboratory
 ANU = Australian National University, Canberra

Table 2 Crystal Chemistry of Major Supercalcine-Ceramic Phases* 17)

Nominal composition	Structure type	Code	EDXS† chemistry
$(Ca,Sr)_2 RE_3 (SiO_4)_3 O_2 ‡$	Apatite	A _{SS}	major: Si,Ca,RE(Gd,Nd > La > Ce > Pr > Y) minor: Sr,Zr,[Al]
REPO ₄	Monazite	M _{SS}	major: P,RE(Nd,Gd > La > Pr)
$(U,Ce,Zr,RE)O_{2±x}$	Fluorite	F _{SS}	major: U,Zr,RE(Gd > Ce > Y,Sm)
$(Cs,Rb,Na)AlSi_3 O_8$	Pollucite	P	major: Cs,Al,Si minor: [Ca],[Fe]
$(Ca,Sr,Ba)MoO_4$	Scheelite	S _{SS}	major: Mo,Ca,Sr,[Ba]
$(Fe,Cr)_2 O_3$	Corundum	(Fe ₂ O ₃) _{SS}	major: Fe minor: Cr
$(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2 O_4$	Spinel	SP _{SS}	major: Fe minor: Ni,[Cr]
RuO ₂	Rutile	RuO ₂	major: Ru

*Brackets around an element indicate that it was not observed in the particular phase in every supercalcine-ceramic.

†Energy dispersive X-ray spectrometry.

‡RE = rare earths La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Y.

Table 3 Compositions of Supercalcine-Ceramics, wt.% 17)

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

*RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Y (plus RE as a stand-in for Am + Cm).

Table 4 Comparison of SYNROC with alternative ceramic waste forms ⁴⁾

	SYNROC A	SYNROC B [*]	Typical Supercalcine	Sandia Ceramic
Radwaste (wt.%)	10	10	50	~25
Inert additives (wt.%)	90	90	50	~75
	<i>Composition of inert additives (wt.%)</i>			
SiO ₂	13	-	68	minor
TiO ₂	33	60.4	-	~90
ZrO ₂	10	9.9	-	-
Al ₂ O ₃	16	11.0	11	minor
CaO	6	13.9	19	-
BaO	17	4.2	-	-
SrO	-	-	2	-
NiO	-	0.6	-	-
Na ₂ O	-	-	-	minor
K ₂ O	-	-	-	-
Mineral Structures	"Hollandite", Perovskite, Zirconolite, Ba-felspar, Kalsilite, Leucite.	"Hollandite", Perovskite, Zirconolite.	Scheelite, cubic Zirconia, Spinel Apatite, Corundum, Pollucite.	Rutile, Metal, cubic Zirconia, Pollucite, Gd ₂ Ti ₂ O ₇ , Amorphous Silica.

* "Hollandite" 35%, Zirconolite 31%, Perovskite 22% , plus additional TiO₂ (7%) and Al₂O₃ (5%) required for incorporation of radwaste components into SYNROC minerals.

Table 5 Summary of distribution of radwaste elements among SYNROC B phases ⁴⁾

"Hollandite"	Zirconolite	Perovskite
Mo ⁴⁺	U ⁴⁺	U ⁴⁺
Tc ⁴⁺	Th ⁴⁺	Th ⁴⁺
Cr ³⁺	Pu ⁴⁺	Cm ⁴⁺
Ni ²⁺	Cm ⁴⁺	Pu ⁴⁺
Fe ²⁺	Am ⁴⁺	Am ³⁺
K ⁺	Y ³⁺	Y ³⁺
Cs ⁺	REE ³⁺	REE ³⁺
Rb ⁺	Na ⁺	Sr ²⁺
Na ⁺		Na ⁺

Table 6 Percent of Element in Solution after Hydrothermal Treatment for Four Weeks at 300°C, 300 bars.3)

Element	Deionized Water		USGS NBT-6a Brine	
	PNL-76-68	SPC-4 ^a	PNL-76-68	SPC-4
Cs	5.0	0.5	52	38
Sr	0.2	0.1	49	88
La	0.5	ND ^b	26	2.5
Nd	ND	ND	11	18
U	0.03	NP ^c	18	NP
Zr	ND	ND	0.05	ND
Na	45	100	--	--
Rb	8.7	7.5	53	85
Ca	1.2	0.2	--	--
Ba	0.1	0.3	--	71
Zn	0.05	NP	33	NP
Si	4.6	3.2	--	0.7
Mo	72	9.8	3	0.4
B	93	NP	48	NP
Fe	0.02	ND	0.02	0.1
Ni	4.0	ND	10.4	9.1
Cr	27	ND	1.1	1.9

^aThe supercalcine-ceramic SPC-4 had approximately 4.5 times greater fission product concentration than the borosilicate glass, PNL-76-68. The Na concentration in SPC-4 was only 0.1 wt %.

^bND = None Detected.

^cNP = Not Present.

Table 7 Hydrothermal Stability Tests on Crystalline Waste Forms⁵⁾

Waste Form	Nature of the Test ^a	Results	Location of the Testing
Supercalcine-Ceramics (SPC-2, SPC-4)	I. Groundwater typical of basalt and deionized water; 100, 200, 300°C/300 bars; 1-24 weeks	No degradation of primary containment phases; enhanced crystallization; only 0.5% of the Cs and 0.1% of the Sr in solution after 4 weeks	PSU
	II. Bittern Brine (Ca, Mg, K, Na Chlorides); 200, 300°C/300b; 1-4 weeks	Pollucite and scheelite phases altered; substantial Cs and Sr in solution	PSU
	III. Saturated Salt ("WIPP B") Brine; 250 and 350°C	Most Cs and a small amount of Sr (~3%) in solution after 3 days at 350°C	PNL
Duplex Coated Supercalcine-Ceramic Pellets	Bittern Brine; 400°C/300b; 1-4 weeks	No sign of breach of coating; no detectable Cs in solution; Al ₂ O ₃ outer coating recrystallizes	PSU
Synroc B	I. Deionized water; 400-800°C/1000b, 1 day	No degradation of primary containment phases; no apparent loss of Cs or U from solids observable by electron microprobe	ANU ^b
	II. Brine (10% NaCl); 400-800°C/1000b and 800, 900°C/5000b; 1 day	Same as above until 900°C where Cs extraction and alteration begins	ANU ^b
Titanate-Ceramic	Various brines	Rutile matrix resistant to degradation	SLA

^aAll tests to date have been static tests in sealed noble metal capsules or sealed autoclaves.

^bData provided by Professor A. E. Ringwood in December 1978-- to be published.

^cObservation provided by J. W. Braithwaite of Sandia Laboratories.

Table 8 Soxhlet Leaching of Supercalcine-Ceramic PSU-SPC-2+U²⁷⁾

	Specimen		
	1	2	3
Total 136 d. Weight loss (%)	1.33	1.94	1.41
(leachability) ^a	(1.6 E-5)	(2.4 E-5)	(1.7 E-5)
Cs Extracted ^b			
3	0.0 E-3	0.7 E-3	1.4 E-3
10	1.9 E-3	1.9 E-3	3.9 E-3
38	6.1 E-3	6.8 E-3	6.2 E-3
136	21 E-3	27 E-3	37 E-3
(leachability)	(2.5 E-5)	(3.3 E-5)	(4.5 E-5)
Sr Extracted			
3	0.7 E-3	1.7 E-3	0.8 E-3
10	1.7 E-3	2.9 E-3	2.0 E-3
38	5.5 E-3	8.1 E-3	5.9 E-3
136	21 E-3	34 E-3	24 E-3
(leachability)	(2.5 E-5)	(4.2 E-5)	(2.9 E-5)
Mo Extracted			
3	0.8 E-3	0.8 E-3	1.3 E-3
10	1.8 E-3	1.8 E-3	2.8 E-3
38	6.3 E-3	7.1 E-3	7.6 E-3
136	28 E-3	37 E-3	32 E-3
(leachability)	(3.4 E-5)	(4.5 E-5)	(3.9 E-5)
Nd Extracted			
3	0.2 E-4	3.4 E-4	2.0 E-4
10	0.7 E-4	7.7 E-4	4.0 E-4
38	1.7 E-4	12 E-4	6.0 E-4
136	3.8 E-4	18 E-4	8.3 E-4
(leachability)	(4.7 E-7)	(2.2 E-6)	(1.0 E-6)
U Extracted			
3	0.5 E-5	3.1 E-5	
10	1.3 E-5	7.8 E-5	
38	2.3 E-5	10 E-5	
136	9.8 E-5	29 E-5	
(leachability)	(1.2 E-7)	(3.6 E-7)	

^a Assumes a surface area of 6 cm² per pellet; in gcm⁻²d⁻¹.

^b Cumulative extraction after this number of days.

Table 9 Consolidation and Leachability of Supercalcine 75-2 13)

Consolidation Method	Duration (days)	Bulk Leachability		Cesium Leachability		Strontium Leachability	
		Percent Weight Lost	IAEA ^a	Percent Total Cesium	IAEA ^a	Percent Total Strontium	IAEA ^a
Cold-pressed pellets, Fired 1100°C, 1 h	3	3.7	6×10^{-5} (0.6)	3.3	6×10^{-5} (0.6)	4.0	7×10^{-5} (0.7)
	14	18	6×10^{-5} (0.6)	14	6×10^{-5} (0.6)	8.5	3×10^{-5} (0.3)
Hot pressed 1100°C, 3000 psi, 15 min	3	0.49	8×10^{-6} (0.08)	6.0	2×10^{-5} (0.2)	2.2	7×10^{-5} (0.07)
	14	1.5	5×10^{-6} (0.05)				
Mixed with 10 wt% Corning 7740, cold pressed, and fired at 1100°C, 1 h	3	0.57	1×10^{-5} (0.1)				
Mixed with 25 wt% lead borosilicate frit, cold pressed, and fired at 950°C, 1 h	3	1.4	2×10^{-5} (0.2)				
	14	3.9	1×10^{-5} (0.1)	3.0	1×10^{-5} (0.1)	2.4	1×10^{-5} (0.1)
Mixed with 10 wt% montmorillonite clay, cold pressed, and fired at 1200°C, 1 h	3	0.68	1×10^{-5} (0.1)				
	14	3.0	1×10^{-5} (0.1)				
Disk pelletized, fired at 1200°C, 1 h	3	2.4	4×10^{-5} (0.4)				
Disk pelletized, fired at 1200°C, 4 h, pellets coated with Al ₂ O ₃	3	+0.05					
Zinc borosilicate HLW glass based on PW-7; 21.5 wt% fission product oxides ^b	3	1.60	3×10^{-5} (0.3)				
Zinc borosilicate HLW glass based on PW-7a; 18.4 wt% fission product oxides ^b	3	0.73	1×10^{-5} (0.1)	1.8	3×10^{-5} (0.3)	1.1	2×10^{-5} (0.2)

^aUnits of $\text{g cm}^{-2} \text{ day}^{-1}$ ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \text{ day}^{-1}$). Sample surface area estimated at $200 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ($0.020 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

^bData from Ref. 21. See Table I for waste compositions.

Table 10

Maximum Leaching Rates Deionized H₂O for 200 h at ~100°C for Sintered Modified SYNROC-B containing 10 wt% Simulated PW-4b Radwaste. 28)

Element	(Leach Rates, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)			Fractional Release
	AAS	NAA	NAA*	
Cs	<0.06	<0.062	<0.062	$<7.8\times 10^{-6}$
U	<0.007	<0.087	<0.087	$<6.0\times 10^{-6}$
Nd	<0.06	<0.31	<0.31	$<5.1\times 10^{-6}$
Mo	<0.06	<0.062	<0.062	$<2.1\times 10^{-6}$
Ce	<0.06	<0.06	<0.06	$<6.1\times 10^{-6}$
Fe	<0.03	<18	<18	$<95\times 10^{-6}$

Maximum Leaching rates in Michigan Brine for 200 hr at ~110°C for Sintered Modified SYNROC-B containing 15 wt% Simulated Radwaste 28)

Element	(Leach Rates, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)			Fractional Release
	AAS	NAA*	NAA	
Cs	<0.03	<0.064	<0.064	$<9.4\times 10^{-6}$
U	<2.26	<3.18	<3.18	$<65.8\times 10^{-6}$
Nd	<1.14	<1.59	<1.59	$<8.7\times 10^{-6}$
Mo	<4.6	<6.36	<6.36	$<60.3\times 10^{-6}$
Ce	<0.05	<0.06	<0.06	$<50.7\times 10^{-6}$
Fe	<4.6	<4.6	<4.6	$<97.6\times 10^{-6}$

*Interference from Na⁺ content limits NAA (and/or AAS) sensitivity for several elements.

Maximum Leaching Rates in Mississippi Brine for 200 hr. at ~110°C for Sintered Modified SYNROC-B containing 15 wt% Simulated Radwaste. 28)

Element	(Leach Rates, $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)			Fractional Release
	AAS	NAA*	NAA	
Cs	<0.05	<0.05	<0.05	$<1.3\times 10^{-6}$
U	<0.5	<0.5	<0.5	$<3.1\times 10^{-6}$
Nd	<1.3	<1.2	<1.2	$<14.0\times 10^{-6}$
Mo	<4.1	<4.8	<4.8	$<63.7\times 10^{-6}$
Ce	<0.06	<0.05	<0.05	$<0.86\times 10^{-6}$
Fe	<4.6	<4.8	<4.8	$<5.90\times 10^{-6}$

Leachability Data from Leaching Test for Modified SYNROC-B loaded with 15 wt% Simulated HLW in Simulated Mississippi Brine at ~270°C and 50 atm for 72 h.*28)

Element	Leach Rate		Fractional Release
	$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$	(NAA)	
Cs	<0.079	(AA)	2.7×10^{-6}
U	<0.070	(NAA)	1.04×10^{-6}
La	<0.002	(NAA)	---
Sc	<0.002	(NAA)	---
Ag	<0.02	(NAA)	---
Ru	<0.29	(NAA)	---

*Interference from Na⁺ content limits NAA (and/or AAS) sensitivity for several elements.

Table 11 The leachability of cesium in the sintered immobilizers in pure water²²⁾

Sintered immobilizer (x=1.64)	Immersion time (h)	Leachability (g/cm ² ·day)
Cs _x Al _x Ti _{8-x} O ₁₆	72	6.68 x 10 ⁻⁸
Cs _x Al _x Ti _{8-x} O ₁₆ +2TiO ₂	48	3.66 x 10 ⁻⁸
Cs _x Al _x Ti _{8-x} O ₁₆ +6TiO ₂	72	2.17 x 10 ⁻⁹
Cs _x Al _x Ti _{8-x} O ₁₆ +12TiO ₂	74	6.68 x 10 ⁻⁹

Table 12 Effect of Exposure to ²⁴⁴Cm on Supercalcine and Waste Glasses²⁹⁾

Waste Forms	Stored ^(b) Energy, cal/g	Density Change, %	Phase Stability
Glass	20-50	± 1%	No observed degradation
Supercalcine	10	-1.5%	Some degradation ^(a) of phases

(a) Apatite disappeared after 200-yr equivalent exposure.

(b) At <600°C

Table 13 U/Pb and Pb/Pb ages³¹⁾

Sample	Ages (m.y.)		
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	$^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$
Baikal A	464 ± 2	472 ± 19	509 ± 69
B	461 ± 3	469 ± 19	508 ± 46
Stavern	296 ± 2	295 ± 3	290 ± 20
Larvik	294 ± 2	292 ± 3	272 ± 22
Jacupiranga A	133.5 ± 1.5	130 ± 5	-
B	128.5 ± 1.5	125 ± 5	-
C	115 ± 2	113 ± 6	-
Russian A	646 ± 2	648 ± 2	654 ± 7
Kola	376 ± 1	377 ± 1	379 ± 3
Sri Lanka Z1	555 ± 2	555 ± 2	554 ± 2
Z2	559 ± 2	560 ± 2	565 ± 3
Z3	555 ± 2	554 ± 2	552 ± 7
Z4	546 ± 1	546 ± 1	543 ± 3
Z5	494	503	542 ± 14

Table 14 AVERAGE DIMENSIONAL, DENSITY AND OPEN POROSITY CHANGES
IN IRRADIATED SYNROC B AND SYNROC MINERALS³⁴⁾

Property	SYNROC B	Perovskite	Hollandite
Length change ($\Delta l/l_0$) × 100	0.56	0.88	0.48
Inferred volume change ($3\Delta l/l_0$) × 100	1.68	2.64	1.44
Density change $d_1(\%) - d_0(\%)$	-1.63	-2.00	-0.60
Open porosity change (% of specimen volume)	0.56	1.05	2.76

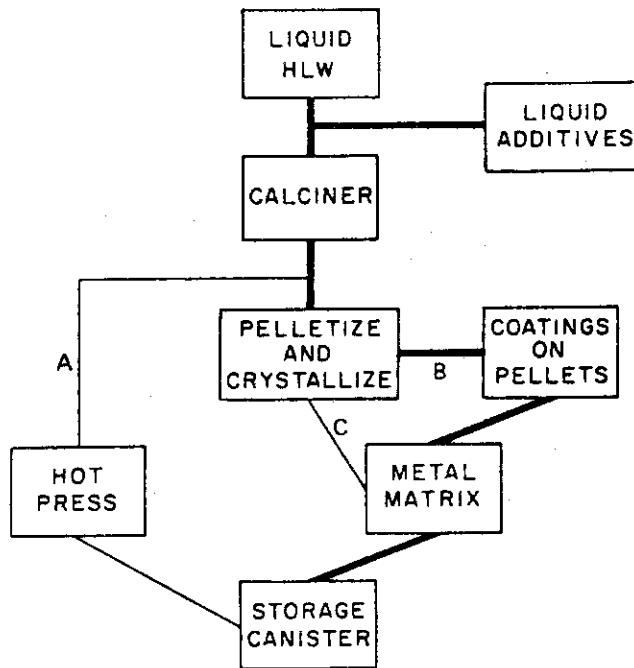


Fig. 1 Conceptual flow diagram for HLW solidification alternatives utilizing *supercalcine*: (A) hot press [1000 to 1200°C, 2000 to 6000 psi (13.79 to 41.37 MPa)] billets and stack in canister.(B) produce coatings on pellets before encasing in metal matrix, and (C) encase millimeter size pellets in metal matrix. 13)

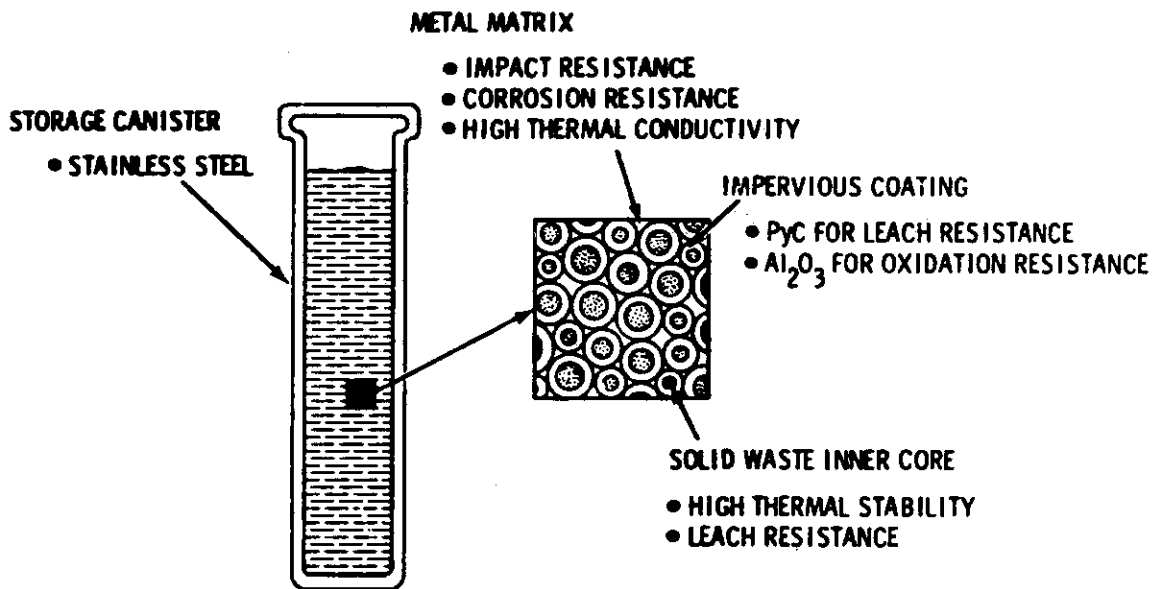


Fig. 2 Multibarrier Concept for Isolating High-Level Waste²⁵⁾

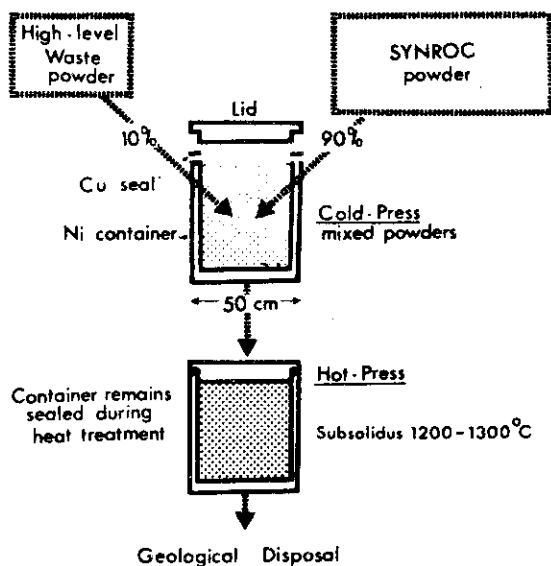


Fig. 3 Flowsheet for the immobilization of radwaste in SYNROC and sealing of the resultant material in thick-walled nickel canisters. 4)

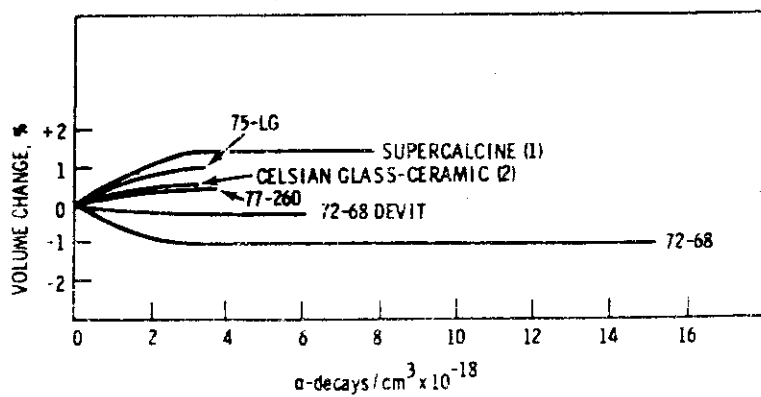


Fig. 4 Change in Density of Waste Materials as a Function of Alpha-Radiation Dose 30)