

INMOVILIZACION DE RESIDUOS RADIATIVOS EN MATRICES CERAMICAS ⁽¹⁾

J. M.^a RINCON
M. HIDALGO

Instituto de Cerámica y Vidrio. C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid).

RESUMEN

El adecuado almacenamiento de los residuos radiactivos es un grave problema para las instalaciones nucleares. Después de realizar una revisión de la panorámica mundial sobre las investigaciones en marcha sobre el uso de matrices cerámicas y vítreas en el almacenamiento de residuos radiactivos, se exponen los fundamentos tecnológicos para la producción de materiales compuestos de matriz cerámica y residuo radiactivo. Estos materiales se procesan en caliente y/o prensado isostático según los casos, y después de diseñar la composición según el tipo de residuo que se trate. Se han desarrollado diversos tipos de matrices, tales como las NTP, NZP (fosfatos de zirconio o de titanio y sodio) o las tipo Synroc con buenas propiedades en cuanto a bajas conductivas térmicas, resistencia al ataque químico y resistencia a la radiación.

Basis of the nuclear waste management in ceramic matrices

Nuclear waste management is a critical problem in the nuclear energy field. This is a review paper on the general view of ceramics applications as matrices for performing composites materials: ceramic and nuclear waste. After a brief exposition of research programs in progress in this field at different countries and Spain, a description of processing and compositions is given. Nowadays, different types of matrices have been developed, viz: NTP, NZP (sodium and titanium zirconia phosphates) or different kinds of Synrocs which show good properties such as: low thermal conductivity, chemical durability and radiation damage resistance.

Bases de l'immobilisation des déchets radioactifs dans des matrices ceramiques

Le stockage des déchets radioactifs constitue un sérieux problème pour les installations nucléaires. Après un tour d'horizon mondial consacré aux recherches en cours concernant l'utilisation de matrices céramiques et vitreuses pour le stockage des déchets radioactifs, on expose les fondements technologiques de la production de matériaux se composant d'une matrice céramique et d'un déchet radioactif. Ces matériaux sont traités à chaud et/ou par pressage isostatique selon les cas et après calcul de la composition selon le type de déchet dont il s'agit. On a mis au point divers types de matrices tels que les NTP, les NZP (phosphates de zirconium ou de titane et de sodium) ou les «Synroc», qui ont de bonnes propriétés: faible conductibilité thermique, résistance à l'attaque chimique et résistance aux radiations.

Grundlagen für die Immobilisierung radioaktiver Rückstände in keramischen Matrizen

Angemessene Lagerung radioaktiver Rückstände ist ein ernstes Problem für Kernkraftanlagen. Nach Prüfung der weltweiten Erfahrung bezüglich der laufenden Forschungen über die Anwendung keramischer und gläserner Matrizen für die Lagerung radioaktiver Rückstände werden die technologischen Grundlagen zur Herstellung von Material gegeben, dessen Zusammensetzung aus keramischer Matrix radioaktiven Rückständen besteht. Dieses Material erfährt je nach Bedarf eine Wärmebehandlung oder ein isostatisches Druckverfahren nachdem die Zusammensetzung gemäss dem Typ des Abfalls um das es sich handelt formuliert wurde. Es wurden verschiedenen Typen von Matrizen entwickelt, wie z.B. die Typen NTP, NZP (Natrium-Titan-Phosphat oder Natrium-Zirkonium-Phosphat) und auch der Typ «Synroc», die gute Eigenschaften aufwiesen in Bezug auf die niedrige Wärmeleitfähigkeit und auch auf Widerstand gegen die Strahlung.

1. INTRODUCCION

La inmovilización o aislamiento de los residuos radiactivos (RR en adelante) provenientes de diversas fuentes tales como centrales nucleares, reactores experimentales, reprocesado, aplicaciones industriales, medicinales y, sobre todo, los provenientes de la fabricación de armamento nuclear, es un problema que requiere ser

solucionado a nivel mundial dada la peligrosidad que encierra el uso y manipulación de dichos residuos.

Por inmovilización química se entiende (1) la conversión de los residuos radiactivos en un sólido, que confinado en barreras geológicas apropiadas, evite el retorno de los radioisótopos a la biosfera a niveles de dosis significativamente mayores que en su uso original.

Estos sólidos han de tener una serie de características como son: 1) gran estabilidad química, atacándose lo menos posible por el agua y soluciones acuosas de composición variada; 2) buena estabilidad estructural en el

(1) Original recibido el 26 de noviembre de 1986.

tiempo y frente a variaciones de temperatura y presión; 3) suficiente resistencia mecánica para satisfacer las exigencias de almacenamiento, transporte, manejo y posibles accidentes; 4) buena resistencia a la radiación; 5) facilidad de fabricación y de incorporación de residuos de composición química compleja; 6) posibilidad de admitir una proporción de residuos relativamente importante, compatible con una densidad de radiación aceptable para asegurar un volumen mínimo de almacenamiento y, sobre todo, 7) capacidad para permanecer inalterados durante largos períodos de tiempo, incluso en intervalos superiores a 10⁵ años para residuos de alta actividad.

Conviene señalar que el problema de la inmovilización de residuos radiactivos en materiales sólidos puede estudiarse desde tres puntos de vista diferentes: 1) Enterramiento en depósitos geológicos adecuados; 2) Almacenamiento en contenedores, 3) Inmovilización propiamente dicha en matrices (cerámicas, vítreas o de otros tipos), especialmente diseñadas para este fin.

En este trabajo únicamente se realiza una revisión bibliográfica de este último aspecto.

Los materiales cerámicos convencionales, los vidrios, vitrocerámicos y los cementos, podrían servir como sólidos adecuados para la inmovilización de residuos radiactivos, ya que estos sólidos son especialmente duraderos, y

cumplen en general todas las características anteriormente descritas.

Algunos residuos surgen como subproductos de las minas y procesamiento del uranio. Pero el problema principal proviene de los residuos radiactivos generados por el uranio «quemado» en los reactores nucleares. La acumulación de los productos de fisión reduce la eficiencia de las reacciones de transmutación, bastante antes de que se consuma el uranio. De ahí que el reprocesado sea utilizado para recuperar el uranio no quemado y eliminar los productos de fisión que reducen la eficiencia de las reacciones de transmutación, bastante antes de que se consuma el uranio. La figura 1 muestra un esquema del proceso nuclear (2).

1.1. Tipos de residuos radiactivos

Los residuos radiactivos se pueden clasificar:

1.1.1. EN CUANTO A SU ORIGEN

- Residuos procedentes de centrales nucleares.
- Reactores experimentales.
- Procesos de reprocesado.
- Aplicaciones industriales.
- Aplicaciones medicinales.
- Aplicaciones militares.

1.1.2. EN CUANTO A SU ACTIVIDAD

Aunque no existe una clasificación universal, se puede dar la siguiente clasificación recogida en la tabla I.

TABLA I

CLASIFICACION DE LOS RESIDUOS RADIATIVOS SEGUN SU ACTIVIDAD

Tipo de residuo (Actividad)	Actividad (μ Ci = microcurios)	Estado	Composición
Baja	<10 ¹⁵ μCi	Sólido o líquido	Contiene algo de uranio No contienen Pu
Media	10 ¹⁵ - 10 ²⁰ μCi	Líquido o sólido	Contienen actínidos en pequeña proporción
Alta	<10 ²⁰ μCi	líquido	Contienen actínidos

Esta tabla se refiere a la actividad global de los residuos, que no es excesivamente complicado medir. Sin embargo, dado que el residuo se compone de una mezcla de radioisótopos muy compleja con períodos de semidesintegración muy diferentes cuya concentración varía con el tiempo, es necesario estimar cómo variará dicha actividad. En general, ésta tenderá a disminuir en un período prolongado de tiempo, pero pueden presentarse procesos debidos a la aparición de residuos radiactivos no presentes en el residuo de partida.

Aunque las cantidades exactas de cada constituyente en un residuo de alta actividad dependen de la naturaleza del reactor, la proporción relativa no varía mucho de un

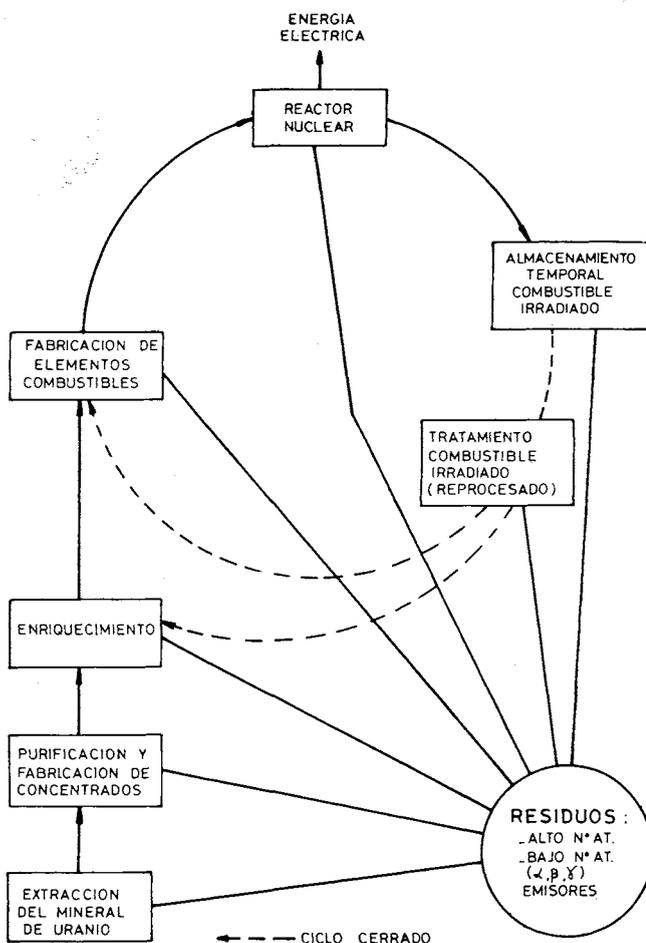


Fig. 1.—Ciclo esquemático del procesamiento de materiales del combustible nuclear (2).

TABLA II
COMPOSICION DE UN RESIDUO DE ELEVADA ACTIVIDAD (1)

COMPONENTES ACTIVOS					
Mayoritarios		Medios		Minoritarios	
Oxido	kg/t U	Oxido	kg/t U	Oxido	kg/t U
MoO ₃	3.9	Am ₂ O ₃	0.93	Ag ₂ O	0.067
ZrO ₂	3.5	Sm ₂ O ₃	0.80	CdO	0.078
Nd ₂ O ₃	3.5	Rh ₂ O ₃	0.53	SnO ₂	0.052
Cs ₂ O	2.2	SrO	0.68	Sb ₂ O ₃	0.013
RuO ₂	2.2	Y ₂ O ₃	0.41	Gd ₂ O ₃	0.076
CeO ₂	2.2	Rb ₂ O	0.34		
PdO	1.4	TeO ₂	0.47		
BaO	1.3	Eu ₂ O ₃	0.13		
La ₂ O ₃	1.1	NpO ₂	0.31		
Pr ₆ O ₁₁	1.1	PuO ₂	0.17		
Tc ₂ O ₇	1.0	Cm ₂ O ₃	0.26		
U ₃ O ₈	5.7				
COMPONENTES INACTIVOS					
Gd ₂ O ₃	10.0	Na ₂ O	0.12		
Fe ₂ O ₃	1.6	Cr ₂ O ₃	0.28		
P ₂ O ₅	1.1	NiO	0.19		

tipo de reactor a otro, y son similares a las que se muestran en la tabla II.

Además cada radioisótopo tiene su propia trayectoria de caída de la radiactividad, la cual no se ve influida por la presencia de otras especies radiactivas o por reprocesamientos químicos inertes o por el estado de la combinación química de los elementos radiactivos presentes.

La figura 2 muestra un modelo de caída que abarca todo lo relativo a residuos de alta actividad. Se puede observar en dicha figura que de corto a medio plazo, sobre unos 10³ años, los isótopos β y γ emisores son el principal peligro, pero a largo plazo (mayor de 10⁴ años) los elementos trasuránidos γ-emisores, Np, Pu, Am y Cm constituyen, con creces los principales peligros.

1.2. Proporción de residuos radiactivos y proyectos existentes para su almacenamiento en diferentes países, situación en España

Es difícil conocer la cantidad exacta de residuos radiactivos en la actualidad a nivel mundial y en los diversos países del mundo desarrollado. Esta dificultad es aún mayor en lo que se refiere a residuos procedentes de aplicaciones militares o estratégicas de la energía nuclear, pero aun así se puede tener una idea de la evolución futura de estos residuos observando la tendencia de expansión de la potencia nuclear instalada en el mundo (3).

Por ejemplo en Francia en el año 1990 se producirán 60.000 MW de origen nuclear, es decir el 90% de la electricidad generada francesa.

La proporción de residuos nucleares está relacionada con el tipo de actividad que presentan. Así, en líneas generales (4):

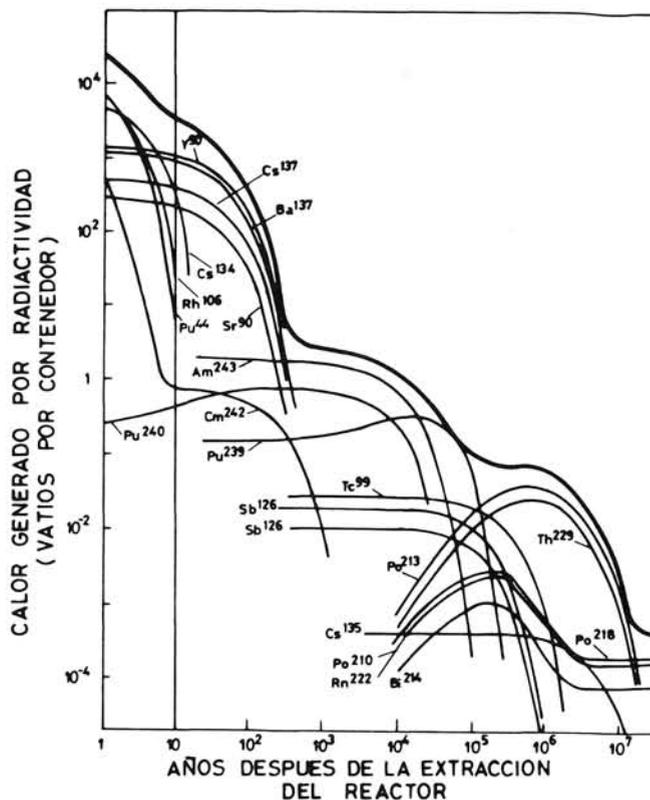


Fig. 2.—Calor generado por radioactividad de diferentes isótopos en función del tiempo transcurrido después de su extracción del reactor.

- 1) Los residuos de baja actividad, con una radiactividad hasta 1 Ci por m³, incluyen todos los materiales y/o instrumentos que han estado en contacto con fuentes de radiación y suponen que por cada tonelada de combustible se originen hasta 100 m³ de este tipo de residuo.
- 2) Los residuos de media actividad suponen una producción de hasta 40 m³ de residuo por cada tonelada de combustible. Su radiactividad puede alcanzar unos 2.000 Ci por m³.
- 3) Los residuos de alta actividad suponen unos 1,5 m³ por cada tonelada de combustible llegando hasta 4 × 10⁶ Ci por m³ en cuanto a su actividad. Este tipo de residuos están almacenados hasta ahora provisionalmente en forma líquida.

Prácticamente todos los países usuarios de la energía nuclear, tanto para la producción energética como para la investigación, tienen en marcha ya programas de investigación dedicados al almacenamiento de RR a pesar de la tendencia en alguno de estos países de reducción de la producción energética nuclear. EE.UU. dispone de numerosos programas en este sentido financiados fundamentalmente por el Departamento de Energía (DOE). Así, por ejemplo, se pueden citar: el estudio del transporte químico de elementos isotópicos en sistemas naturales realizando estudios experimentales de absorción de iones cesio y uranio en superficies de una esmectica y en sílice; estudio de la interacción con el agua del material compuesto RR-matriz estabilizante así como de la roca del enterramiento con el agua; estudio de las condiciones que deben reunir cierto tipo de rocas tales como: sal, basalto, granito, etc. (5).

En la URSS se están desarrollando también programas de investigación considerando rocas similares: sal, granito y formaciones arenosas. En Canadá se hace un esfuerzo notable en la investigación de formaciones de granito como potenciales cementerios de RR. Alemania viene desarrollando desde 1965 un programa de investigación en la mina de sal de Asse.

El Reino Unido dispone de un proyecto de investigación que prevé para 1992 el almacenamiento de RR en forma de vidrio, financiado por el Departamento de Medio Ambiente, y que incluye investigaciones de rocas cristalinas, arcillosas y formaciones de evaporitas como posibles rocas «huésped». Bélgica desarrolla un proyecto dentro del marco de la Comunidad Económica Europea en un almacenamiento de arcilla. Y, por último, Suecia, según la referencia (5), está desarrollando un ambicioso proyecto desde 1977 en la mina de granito Stripa.

En Francia la compañía ANDRA cubre desde hace siete años todas las fases del tratamiento y el almacenamiento de este tipo de residuos procedentes no sólo de las grandes compañías, sino también de universidades, laboratorios, clínicas... hasta con más de un millar de demandas de almacenamiento en un año.

Situación en España. En España, aunque por el momento no se contempla el reciclado del combustible nuclear irradiado, con lo que la cantidad de residuos radiactivos será mucho menor, se ha constituido no obstante la empresa ENRESA dentro del Instituto Nacional de Industria que se dedicará a resolver el problema de este tipo de residuos en nuestro país. Las investigaciones en este terreno están aún en sus etapas iniciales y se mantienen con las oportunas reservas.

Si en España los residuos de nuestras centrales nucleares en funcionamiento en el año 1976 (Zorita, Garoña y Ascó) suponían unas 3-4 toneladas al año de combustibles irradiados (6), se puede suponer fácilmente que actualmente con las centrales en funcionamiento el problema se ha agravado en vez de aminorarse. Ya se anticipaba en 1976 (6) que el problema auténtico surgiría en los

años 80 y posteriormente con unos 35.000 MW de potencia que se prevé alcanzar en 1.900 con unas 100-140 toneladas de combustibles irradiados. El mayor problema serán los residuos de alta actividad cuya radiactividad es de hasta cuatro millones de curies por m³. En el almacenamiento alcanzan elevadas temperaturas pudiendo originarse una reacción en cadena con una manipulación defectuosa.

La figura 3 muestra los sucesivos sistemas y subsistemas de protección de un residuo radiactivo enterrado en un entorno geológico o cementerio de residuos radiactivos. En la misma puede verse que el residuo, como tal, en una primera protección tiene que ser estabilizado o encapsulado con una serie de materiales adecuados para dar lugar al denominado «waste form» (o material compuesto que incluye el residuo). Es precisamente en esta primera etapa de procesamiento de residuos radiactivos en donde tanto las matrices cerámicas como vítreas actúan.

2. MATRICES DE TIPO CERAMICO

Las matrices de materiales cerámicos poseen las ventajas de tener una mayor estabilidad termodinámica y una mayor resistencia al calor que las matrices vítreas, las cuales con las condiciones iniciales de altas temperaturas y largo tiempo de almacenaje podrían cristalizar al menos en parte. La composición resultante de las fases cristalinas y quizás la fase vítrea residual pueden ser mucho más atacables que el vidrio original, ya que la cristalización incontrolada puede causar muy probablemente una pérdida de dureza y de integridad, debido a la formación de microgrietas y efectos de cambios de volumen (7).

El concepto de matriz cerámica como fase sólida para la inmovilización de residuos radiactivos surge del desarrollo de materiales cerámicos que incorporan todos los componentes de los residuos radiactivos en fases que sean:

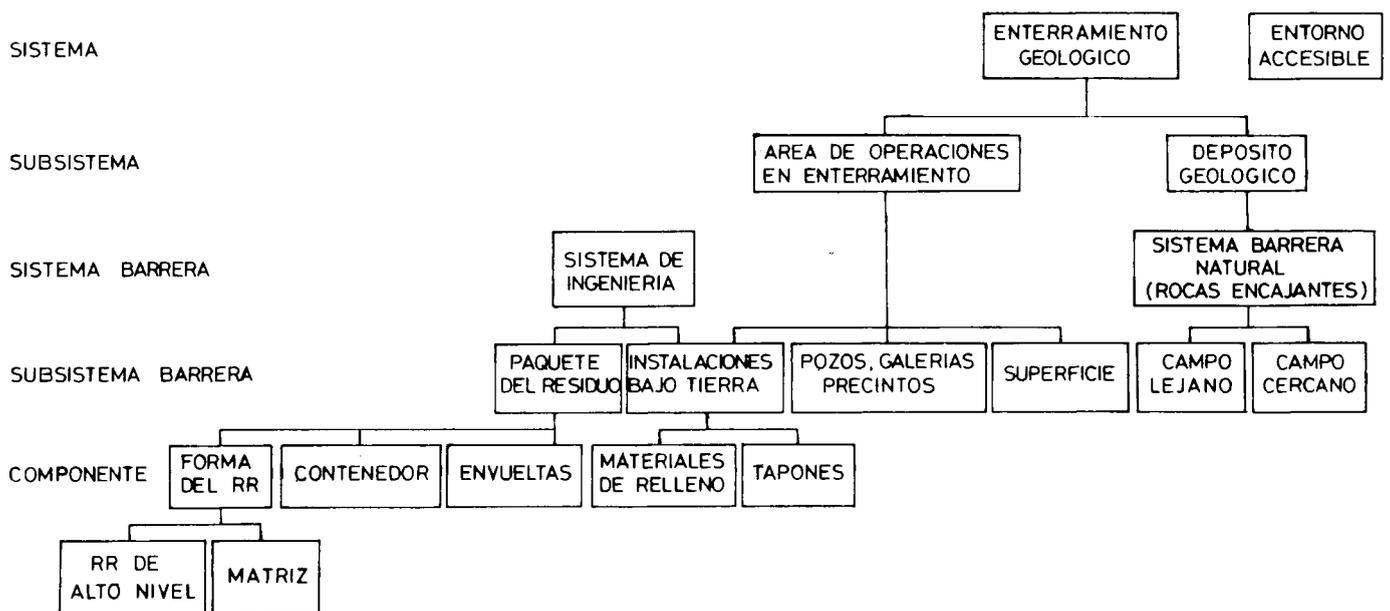


Fig. 3.—Sistemas y subsistemas geológicos y mineros en un enterramiento de residuos radiactivos (5).

- insolubles,
- rápidamente densificables,
- termodinámicamente compatibles con las demás.

Pauling (8) observó que las estructuras minerales y cerámicas más estables contenían un número mínimo de cationes, aniones o ambos esencialmente diferentes. Por ejemplo, hay óxidos dobles muy estables que contienen dos cationes diferentes como la perovskita, CaTiO_3 y la espinela, MgAl_2O_4 . Sus cationes difieren esencialmente en tamaño, carga y en número de coordinación con respecto al oxígeno. Pero es más difícil encontrar estructuras estables que contengan tres, cuatro o incluso más cationes diferentes. En la práctica no es posible crear una matriz cerámica con una fase que pueda contener todos los elementos que constituyen un residuo radiactivo. Una alternativa a este problema es la formación de fases con capacidad para incorporar en su red cristalina una amplia serie de cationes (formación de soluciones sólidas). Los iones se «disuelven» en una red cristalina reemplazando a otros iones en una estructura estable.

En la perovskita, por ejemplo, el ión Ca^{2+} puede ser reemplazado por los de tamaño similar tales como Pb^{2+} , Sr^{2+} ; mientras que el Ti^{4+} puede ser reemplazado por Zr^{4+} , etc. Sustituciones más complejas de pares de cationes pueden tener lugar siempre que se conserve el balance de cargas. Incluso, puede ser sustituido fácilmente en la perovskita, CaTiO_3 , el par $\text{Na}^+ \dots \text{Nb}^{5+}$ de acuerdo con la estequiometría $(\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x)(\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$.

Estructuras menos compactas pueden contener cavidades o vacantes de otro tipo, que bajo ciertas condiciones pueden llegar a estar disponibles para ser ocupadas (9). Aunque se conoce bastante acerca de la tolerancia de estructuras simples respecto a iones de diferentes tamaños y cargas, las predicciones sobre la extensión de la solución sólida tiende a ser cualitativas. No obstante, grupos que contienen varias fases están bien caracterizados en términos termodinámicos. Así, los diagramas de equilibrio de fases, que expresan gráficamente las relaciones entre magnitudes termodinámicas y composición, se pueden emplear para este propósito.

2.1. Matrices sinterizadas

Este tipo de matrices se obtienen por diversos procedimientos, según la composición del residuo radiactivo. Así, los residuos SPC-2 y SPC-2+U que se muestran en la tabla III, que originalmente están en forma de solución líquida, se tratan con sales solubles adicionales de Ca, Al, Sr y Si para ajustar la composición total con objeto de favorecer el desarrollo de ciertas fases cristalinas. En este proceso la solución homogénea resultante se calienta a $\sim 900^\circ\text{C}$ y se prensa en seco en pastillas a 86,3 MPa, sinterizándose al aire durante 2 h a 1.200°C (10).

La mineralogía de estos materiales cerámicos es compleja, detectándose hasta un máximo de ocho fases, aunque debido a la extensa solución sólida que presentan no se dan todas a la vez necesariamente. Se puede observar en la tabla IV la función de «compensación» de las sales aditivas con las fases formadas.

Así, el CaO y SiO_2 promueven la incorporación de los lantánidos en una fase con estructura de apatito, mientras que el Rb y Cs, que no se incorporan en la estructura de otras fases, forman polucita con la adición de Al y Si.

TABLA III

COMPOSICION DE UN MATERIAL CERAMICO DE RESIDUOS RADIATIVOS SUPERCALCIFICADO (14)

Oxido (% peso)	Denominación	
	SPC-2	SPC-2 + U
U_3O_8	—	16.5
CeO_2	16.3	13.7
Ln_2O_3 (*)	19.0	15.9
ZrO_2	7.6	6.4
MoO_3	8.0	6.7
P_2O_5	4.2	3.5
BaO	2.4	2.0
SrO	1.6	1.4
Cs_2O	4.5	3.7
Rb_2O	0.5	0.4
Na_2O	0.2	0.1
RuO_2	0.5	0.4
Fe_2O_3	4.7	3.9
Cr_2O_3	0.5	0.4
NiO	0.2	0.2
CdO	0.2	0.1
Aditivos		
CaO	4.9	4.1
SrO	1.2	1.0
Al_2O_3	4.4	3.7
SiO_2	19.1	15.9

(*) En realidad es una mezcla de óxidos de lantano y actínidos.

Esta combinación de fases, una vez desarrollada, persiste indefinidamente a 800°C en períodos de meses a años. Estas fases existen en la naturaleza (aunque no necesariamente con composiciones idénticas a las preparadas en el laboratorio) y en su medio natural han permanecido en depósitos primarios en períodos geológicos de tiempo de unos $\sim 10^9$ años.

El inconveniente de este tipo de materiales cerámicos sinterizados es que son difíciles de sinterizar a densidad próxima a la teórica excepto a altas temperaturas de sinterización. Pero a altas temperaturas tienen lugar volatilizaciones de algunos componentes y, además, la fase líquida puede persistir durante el enfriamiento como una fase vítrea rica en Cs, Al y Si. Esta se desarrolla en gran parte a expensas de la polucita y tiene una resistencia a la lixiviación notablemente menor que las fases cristalinas.

Los materiales denominados residuo de alto nivel

TABLA IV

FASES CRISTALINAS PRESENTES EN RR SUPERCALCIFICADOS (14)

Tipo de estructura	Composición nominal	Principales especies del RR
Apatito	$\text{M}_2^{2+}\text{M}_3^{3+}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	Ln, Sr
Monacita	M^{3+}PO_4	Lu
Fluorita	$(\text{M}^{4+}, \text{M}^{3+})\text{O}_2$	U, Zr, Ln, Ce
Polucita	$\text{M}^+\text{AlSi}_2\text{O}_6$	Rb, Cs
Scheelita	$\text{M}_2^{3+}\text{O}_3$	Sr, Ba, Mo
Corindon	$\text{M}_2^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_4$	Fe, Cr
Espínela	$\text{M}_2^{2+}\text{M}^{3+}\text{O}_4$	Fe, Co, Ni
Rutilo	M^{4+}O_2	Ru

(CAW) y residuo neutralizado de alto nivel (NCAW) se han desarrollado en el Rockwell Hanford Operation (RHO), para residuos de alto nivel (10). El proceso consiste en mezclar los residuos con aditivos químicos (óxidos finamente divididos, nitratos o hidróxidos) realizando a continuación un tratamiento térmico en atmósfera reductora. La cocción elimina los nitratos y sulfatos del residuo como especies reducidas junto con el vapor de agua. Este tratamiento reduce el uranio del residuo al estado de oxidación 4+ para la incorporación en fases estables de titanato, y también ayuda a disminuir la volatilización de trazas de elementos residuales tales como el Tc y Ru. Después de la cocción los residuos calcinados se introducen en contenedores de acero inoxidable, previamente calentados y sellados al vacío y consolidados luego por prensado isostático en caliente (HIP). Estos RR se caracterizan por su elevado contenido en Al y Na.

Según Morgan y col. (11), residuos con altos contenidos en estos elementos pueden ser inmovilizados de forma efectiva en un grupo de cuatro fases cerámicas de magnetoplumbita, espinela $[(Fe,Mg)Al_2O_4]$, uraninita (UO_2) y corindón (Al_2O_3). Este grupo de fases ha sido modificado por inclusión de zirconolita ($CaZrTi_2O_7$), una fase que puede incorporar el uranio y actínidos, extremadamente resistente a la lixiviación, y de nefelina ($NaAlSi_3O_8$), una fase que incorpora alcalinos para residuos con alto contenido de Na. Estas fases son análogas a los correspondientes minerales naturales geoquímicamente estables.

En la tabla V se puede observar la composición de los residuos cerámicos, así como la distribución de elementos dentro de las distintas fases del residuo CAW.

Otro procedimiento es el utilizado para residuos comerciales como son los residuos Barnwell y NFS (12). Minerales tipo perovskita, pirocloro y monacita son las principales fases que pueden englobar el residuo Barnwell, mientras que se escoge la encapsulación en nefelina

TABLA V

COMPOSICION Y DISTRIBUCION DE ELEMENTOS
EN UN RR CERAMICO (CAW)
OBENIDA POR DIFRACCION DE RAYOS X
Y MICROSCOPIA ANALITICA (STEM)

Oxido componente		% peso
CW waste		60.0
TiO ₂		21.2
SiO ₂		9.2
ZrO ₂		6.6
CaO		3.0
Vol %	fase	Elementos incorporados
33	Nefelina $NaAlSi_3O_8$	Na, Si, Al, Ca, K, Fe, Ti, Cs
29	Loverringtonita (Ca, Ce)(Ti, Fe, Cr, Mg) ₂₁ O ₃₈	Ti, Al, Fe, Zr, Cr, TR, U
23	Magnetoplumbita $A^{2+}(Al,Fe)_{12}O_{19}$	Al, Mn, Ca, Ba, Fe, Si, Ni, Sr, Na, Cs, TR
14	Corindón Al_2O_3	Al, Fe
< 1	Aleación de Ru	Ru, Fe, Ni
trazas	$Ca_2Na_6Al_6Si_6O_{24}(SO_4)_2$	Ca, Na, Al, Si, S, Fe, Ti, Cs

para el residuo NFS. Los actínidos con una peligrosidad de millones de años parecen ser aislados con seguridad en estas formas de acuerdo con los datos geológicos disponibles.

2.2. Matrices de una fase cristalina

Este tipo de matrices posee ciertas ventajas sobre las matrices cerámicas con varias fases; una de ellas es que las matrices cerámicas con pocas o una sola fase poseen la flexibilidad necesaria para incorporar todos los constituyentes del residuo en un amplio margen de tamaños y cargas. Dentro de este grupo de matrices se pueden señalar las siguientes:

2.2.1. NZP

La estructura $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) es un candidato para la inmovilización de ciertos tipos de residuos nucleares, como por ejemplo el residuo PW-4b (9)(13). Se trata de una matriz relativamente insoluble que proporciona tres lugares diferentes para cationes con diferentes tamaños en una estructura de un solo cristal, proporcionando además la posibilidad de fijar la mayoría de los cationes de los radionúclidos más relevantes en una fase. Las soluciones sólidas basadas en $NaZr_2(PO_4)_3$ son un ejemplo de un material de «red de esponja» (14).

En este tipo de materiales los residuos se incorporan a una matriz cerámica directamente desde la fase acuosa, utilizando la técnica de sol-gel, en la que se mezclan cantidades calculadas de aditivo en la forma de un precursor organometálico con soluciones de nitrato de iones de residuos radiactivos. Después de secada, la mezcla homogénea puede ser calcinada y densificada por procedimientos cerámicos normales.

2.2.2. NTP

$[NaTi_2(PO_4)_3]$ (NTP) es un tipo de matriz cerámica de una fase, que se obtiene al sustituir TiO_2 por ZrO_2 en la matriz cerámica $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) (15). El interés principal de esta sustitución se debe a que el TiO_2 es más barato que el ZrO_2 .

Para diseñar una composición del residuo cerámico NTP que contenga una cierta cantidad de residuo radiactivo del tipo PW-4b deben tenerse en cuenta las siguientes sustituciones:

- Ag, Cs, Na, Rb, Ba, Cd, Lu, Ac en las posiciones $M_1 + M_2$ de la estructura del NTP.
- Cr, Fe, Re, Ti, U, Zr en las posiciones hexacoordinadas de la estructura del NTP.
- P, Si, Mo, Te en las posiciones tetra-coordinadas de la estructura del NTP.

Este modelo es el mismo que el utilizado para la forma residual NZP, aunque la forma para el colado de los aditivos es diferente.

Puesto que la estructura NTP es análoga a la de la NZP, es de esperar que se incorporen altos contenidos de residuo en la forma NTP, como en el caso de la NZP. Se han preparado distintas muestras con diferentes contenidos de residuo PW-4b (15). Mediante DRX se ha visto que se forman únicamente 2 fases, NTP y monacita,

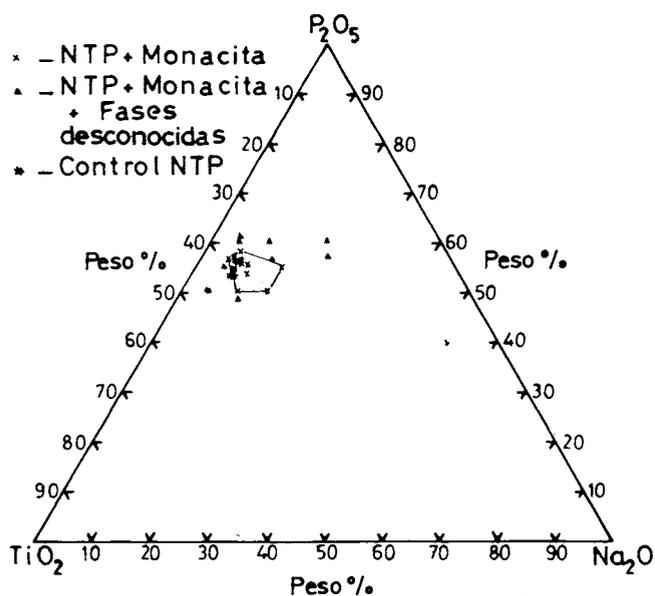


Fig. 4.—Sistema ternario P_2O_5 - TiO_2 - Na_2O mostrando la situación de fases NTP y monacita (15).

cuando el contenido del residuo es de un 43%. Con un contenido de residuo del 50,2% aparecen picos de difracción extra, que corresponden a la fase $CsZr_2(PO_4)_3$. Esto quiere decir que el Cs queda inmovilizado en esta fase.

Los resultados experimentales con un 20% aproximado de residuo PW-4b se muestran en el siguiente diagrama de fases de la figura 4. La pequeña área marcada en esta figura es probablemente la región operacional para la formación del NTP con una carga de residuo del 20% aproximadamente. La monacita siempre aparece junto con la fase NTP, pero existe una preferencia de las tierras raras por la monacita. Además, la fase monacita no sólo es una fase cerámica resistente químicamente, sino que también se espera que sea termodinámicamente compatible con la fase NTP. De ahí que la matriz cerámica NTP sea una forma residual cerámica con dos radiofases excelentes que pueden incorporar cantidades sustanciales de radionúclidos de igual forma que la matriz NZP.

2.2.3. ESFENA

El mineral esfena ($CaTiSiO_5$) está siendo investigado como matriz cerámica para la inmovilización de residuos de reprocesamiento de los combustibles irradiados CANDU (Canadá Deuterium Uranium) (16). Las composiciones básicas de este tipo de matriz oscilan sobre la composición: 33,33 CaO .33,33 TiO_2 .33,33 SiO_2 (% mol) con temperaturas de sinterización entre los 1.300° y 1.350° C.

Esta fase esfena puede tolerar una amplia serie de sustituciones de pares extraños sin afectar a la estructura de la red. Pero las heterogeneidades microscópicas y, en particular, la formación de fases secundarias pueden disminuir la estabilidad de la forma residual y acelerar la liberación de radionúclidos durante la lixiviación. Tales heterogeneidades pueden ser resultado de formulaciones no estequiométricas de partida o cristalizaciones incompletas durante la sinterización.

De las matrices cerámicas que se han ensayado (dos de ellas conteniendo residuos nucleares simulados), se ha observado que, aunque en cada caso la difracción de rayos X muestra una única fase esfena, con parámetros de red previstos, la espectroscopía de masas de iones secundarios (SIMS) y las técnicas SEM/EDX muestran que los elementos del residuo se distribuyen de forma no homogénea en la matriz cerámica, con cantidades inferiores de una fase secundaria rica en elementos pesados. En una segunda matriz cerámica residual con una composición próxima a la estequiométrica, se observan de nuevo inhomogeneidades próximas a la superficie, pero el interior de la matriz parece ser una fase integral de esfena. Por tanto, parece que para obtener estas matrices cerámicas la estequiometría debe ser cuidadosamente controlada para evitar la formación de fases secundarias. Un exceso de Ca parece ser más dañino a este respecto que un exceso de Ti o Si. Estos problemas se evitan cuando la esfena forma parte de un vitrocerámico residual. En cuanto a las pruebas de lixiviación, las matrices cerámicas de esfena sinterizada se comportan de manera idéntica a la esfenas naturales con la formación de capas ricas en titanio en la superficie de la esfena.

2.2.4. BERLINITA

Este tipo de matriz cerámica se ha utilizado para el tratamiento de los residuos procedentes de la Idaho Chemical Processing Plant (ICPP) (17). En este caso concreto lo más útil es embutir las relativamente pequeñas cantidades de material peligroso en una matriz estable de berlinita. Una premisa básica en esta estrategia es que esta matriz estable pueda ser procesada para producir un sólido denso y monolítico. En la tabla VI se puede ver la composición de un residuo ICPP.

TABLA VI

COMPOSICION DEL RR DEL TIPO ICPP CON ELEVADO CONTENIDO DE ALUMINA, SEGUN (17)

Componente	% peso
Al_2O_3	82 — 95
Na_2O	1 — 3
NO_3	5 — 9
B_2O_3	0,5 — 2
Productos de fisión y actínidos	
HgO	2 — 3
Cs_2O	
SrO	

De forma característica, altas concentraciones de alúmina en residuos nucleares asignan al proceso temperaturas superiores a 1.000° C para tanto las formas residuales cerámicas como vítreas. La elección de la berlinita, un ortofosfato de aluminio, se basa en la extrema insolubilidad de los sistemas de ortofosfato, entre los que se destacan monacita y fosfato de sodio y zirconio, y en las potenciales bajas temperaturas del proceso para la reacción entre el residuo de alúmina y el ácido fosfórico.

La síntesis de la berlinita se completa por reacción de una cantidad estequiométrica de una mezcla del 70% en peso del grueso y del 30% en peso del fino del residuo de

alúmina simulado ICPP y ácido fosfórico de calidad reactivo para dar una carga de residuo del 42%.

Según se ha podido constatar por los estudios realizados (17) se puede formular una fase de berlinita pura capaz de encapsular residuos ICPP de alto contenido en alúmina. Además, la ya conocida extrema insolubilidad de la matriz, junto con la densificación de la forma residual, es suficiente para retener cuantitativamente Cs y Sr en un margen de pH de 3 a 11. Este intervalo de valores de pH cubre el margen de valores encontrados normalmente en los medios acuosos de todos los tipos de almacenamientos de residuos radiactivos.

Finalmente, las semejanzas químicas entre los ortofosfatos de otros elementos anfóteros, tales como el Fe y Mn, confirman la teoría de que un proceso similar de conversión de fosfatos puede ser aplicable incluso a residuos como los procedentes de defensa.

2.3. Matrices complejas tipo Synroc

Synroc (abreviación de las palabras inglesas Synthetic Rock) es un tipo de matriz cerámica compleja que se ha desarrollado en EE.UU. para inmovilizar los residuos de alto nivel procedentes de los programas de defensa con armas nucleares (18). Este tipo de matriz cerámica está diseñada en base a una Geoquímica conocida, para la inmovilización de residuos de alto nivel o de alta actividad (cuyas siglas en inglés son HLW) a unos niveles de seguridad mayores que en el caso de matrices de vidrio de borosilicato (19) en un amplio intervalo de temperaturas. El concepto del Synroc surge como consecuencia del examen de la durabilidad en la Naturaleza de los minerales que son capaces de contener los principales componentes de residuos radiactivos. Muchos minerales que persisten a través de los ciclos sedimentarios en tiempos geológicos —los llamados resistentes— contienen Ti, Zr y lantánidos. Para la fabricación del Synroc se utilizan estas estructuras cristalinas como alojadoras de los constituyentes de los residuos nucleares, los cuales se acomodan por sustitución en la red cristalina de una o más de las fases alojadoras, que deben ser termodinámicamente compatibles.

Existen diversos tipos de matrices cerámicas tipo Synroc, que difieren en cuanto al contenido de ciertas fases, pero en general todas ellas contienen: perovskita (CaTiO_3), zirconolita ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), holandita ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$) y rutilo (TiO_2) (esta última en una proporción menor que las otras tres). Esto trae como consecuencia dos importantes propiedades de estas fases como son:

- 1) la capacidad para incorporar elementos del residuo radiactivo en soluciones sólidas, y
- 2) la estabilidad dentro de una amplia variedad de medios geológicos durante millones de años.

Como matrices tipo Synroc más comunes pueden destacarse los siguientes:

— Synroc C. Este tipo de matriz después de procesada y cocida bajo condiciones reductoras con algo de Ti metálico añadido consta de 5 fases: holandita (~ 33%), zirconolita (~ 28%), perovskita (~ 19%), rutilo (~ 15%) y aleación metálica (~ 5%). Aunque el material es un cermet (combinación metal-cerámica) y estudios microestructurales revelan que se forma una pequeña cantidad

de fase metálica dispersa (predominantemente una aleación o aleaciones de Mo, Fe y Ni), ésta está microencapsulada por las principales fases de la matriz titanada. El rutilo extra ha sido añadido para regular el sistema y mantener la estabilidad de la holandita cuando se producen cantidades de Ti^{3+} durante la calcinación y el prensado en caliente en condiciones reductoras (20).

— Synroc B. Esta matriz puede englobar colectivamente casi todos los componentes del residuo de alto nivel en solución sólida en un intervalo que abarca del 10 al 20% en peso. Las tres fases principales de este tipo de matriz son: holandita de bario ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$), zirconolita ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) y perovskita (CaTiO_3) en proporciones típicas en peso del 40, 30 y 25% respectivamente. Una fase minoritaria de rutilo (TiO_2) está normalmente presente. Esta es la composición básica, que se denomina Synroc B.

En la tabla VII se muestran las composiciones de ambos tipos de matrices con las principales sustituciones que pueden tener lugar en la matriz ideal de Synroc.

La preparación del Synroc B se puede realizar por dos vías: vía óxidos, donde TiO_2 en polvo fino (anatasa), Al_2O_3 , ZrO_2 , BaCO_3 y CaCO_3 se muelen y se añade cantidad suficiente de ácido nítrico para convertir los carbonatos en nitratos; y la denominada vía Sandia (21) que comprende la hidrólisis de soluciones alcalino-metánicas de tetraisopropóxido de titanio y tetra-n-butóxido de circonio. Esta mezcla actúa luego como un cambiador de iones para la solución de nitrato de Al, Ba y Ca para producir el precursor del Synroc. En la figura 5 puede verse un diseño conceptual de la planta que se construyó en Lucas Heights (Australia) propuesta por la AAEC (Australian Atomic Energy Commission).

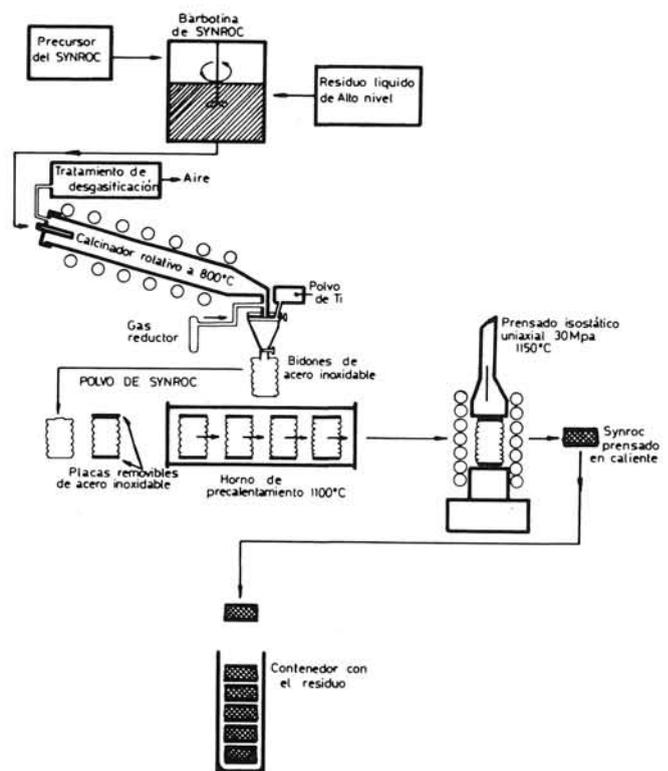


Fig. 5.—Diagrama de la planta de producción de Synroc B de Lucas Heights (Australia) (21).

TABLA VII

COMPOSICIONES TÍPICAS DE SYNROC CON LAS PRINCIPALES FASES CRISTALINAS QUE SE OBTIENEN, SEGUN (24) y (25)

	Synroc B	RR Simulado	Synroc C = Synroc B + RR simulado
TiO ₂	59.5	—	+ 4 — 5 (adicional)
CaO(*)	15.9	—	—
ZrO ₂	11.4	14.3	—
Nd ₂ O ₃	—	28.3	—
MoO ₂	—	16.3	—
CeO ₂	—	9.7	—
FeO	—	9.6	—
Cs ₂ O	—	8.4	—
BaO(*)	7.2	—	—
Al ₂ O ₃	6.0	—	+ 0 — 1 (adicional)
SrO	—	6.2	—
Eu ₂ O ₃	—	4.4	—
NiO	—	2.8	—
(*) Se añaden como carbonatos.			
Fases cristalinas		Substituyentes	
Perovskita, CaTiO ₃ Holandita, BaMn ₇ O ₁₆ Zirconolita, CaZrTi ₂ O ₇ Aleación de Ti		Na, Sr, Ln ³⁺ , Ac ³⁺ K, Rh, Cs, Ba, Cr Th, U, Zr, Pu ⁴⁺ , Ac ⁴⁺ Fe, Ru, Mo, Pd, Ag, Fe	

—Synroc D. Este tipo de matriz se emplea en la inmovilización de residuos de alto nivel procedentes de la planta del río Savannah (SRP) en Carolina del Sur (EE.UU.) (18) y (22).

Los residuos procedentes de los programas de defensa de EE.UU., almacenados en tanques en la planta del río Savannah se componen de tres componentes: lodo, película salina y líquido sobrenadante. La composición de los lodos es una mezcla de productos de fisión y actínidos con cantidades variables de óxidos de Al, Fe, Mn, Ni, Ca, Na y Si. Los componentes fundamentales son Fe₂O₃ ≈ 36%; Al₂O₃ ≈ 28%; MnO₂ ≈ 10% y U₃O₈ ≈ 3,3%. La proporción de los componentes del residuo de alto nivel (productos de fisión y actínidos, excluyendo el uranio) con respecto a los óxidos inertes de Fe, Al, Mn, Ca, Na, Si y U variando ampliamente de 0,5 a ≈ 5% en peso, pero es más frecuente en un rango del 2-3% en peso. Asimismo, la proporción relativa de Al, Fe, Mn, Ni, Na y U en los lodos de tanques diferentes también varía entre amplios límites. El Fe, Al y Mn son los principales componentes (18).

En cuanto a las fases mayoritarias que se constituyen en el Synroc D se pueden destacar las siguientes: zirconolita (CaZrTi₂O₇) y perovskita (CaTiO₃) las cuales poseen (23):

- 1) la habilidad de incorporar radionúclidos,
- 2) durabilidad con respecto al lixiviado y
- 3) baja susceptibilidad al daño producido por una radiación.

También se forma una fase análoga a la holandita (BaAl₂Ti₆O₁₆), aunque ésta no es estable en el Synroc D. La mayoría de las fases en el Synroc D tienen rangos de

solución sólida extremadamente grandes y varían sistemáticamente con la composición del material.

La adición de un aluminosilicato alcalino puede dar lugar a la presencia de un líquido eutéctico de baja temperatura durante el procesado, con la consiguiente protección de los bordes de grano del vidrio en el producto final.

En la tabla VIII se muestra el espectro de elementos de los residuos de alto nivel que pueden incorporarse en las fases minerales del Synroc D.

TABLA VIII

DISTRIBUCION DENTRO DE LAS FASES DEL SYNROC D DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS DE UN RR DE ALTO NIVEL DE ACTIVIDAD, SEGUN (23)

Zirconita	Perovskita	Espinela	Fefelina	Holandita
U ⁴⁺	Na ⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	Cs ⁺
Th ⁴⁺	Sr ²⁺	Ni ²⁺	K ⁺	Rb ⁺
Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	Mn ²⁺	Cs ⁺	K ⁺
Cm ⁴⁺	Am ³⁺	Fe ³⁺	Rb ⁺	Ba ²⁺
Am ⁴⁺	Cm ³⁺	Mn ²⁺	Ba ²⁺	Mo ⁴⁺
Np ⁴⁺	Np ³⁺	Al ³⁺		
Ac ³⁺	Ac ⁴⁺	Cr ³⁺		
Sr ²⁺				

(Los elementos subrayados indican cantidades minoritarias de estos elementos que pueden incorporarse en la fase indicada).

En cuanto a la distribución de los componentes radiactivos inertes y simulados del Synroc D se tiene lo siguiente:

Sodio: la concentración de óxido de sodio (Na₂O) en el lodo determina la cantidad de nefelina formada.

Uranio y otros actínidos: el U se sustituye por Zr en la zirconolita [Ca(UZr).Ti₂O₇].

Tierras raras: los elementos de las tierras raras se reparten entre zirconolita y perovskita.

Estroncio: se sustituye por Ca en perovskita.

Cesio: trazas de Cs permanecen en el lodo y se reparten en la fase nefelina. La mayor parte del Cs se separa de la solución sobrenadante y se inmoviliza en la holandita de Ba y Cs. Si el Cs no se inmoviliza en una forma residual separada, todo el Cs se incorporará en la fase nefelina.

Hierro, aluminio, manganeso y níquel: estos componentes inertes forman una solución sólida de espinela de la forma [(Fe,Ni,Mn)(Al,Fe)₂O₄-(Fe,Ni,Mn)₂TiO₄].

Los aditivos requeridos para producir una forma residual Synroc D (sin holandita) constan fundamentalmente de CaO (3,7-5%) peso; ZrO₂ (aprox. 5%); TiO₂ (11,5-15,4%) y SiO₂ (7,0-7,7%). Usando este tipo de formulación se logra la inmovilización de los residuos del orden del 60-70% en peso, siendo las proporciones de las fases en la matriz las siguientes: 20% (18% en volumen) de zirconolita, 47% (40% en volumen) de espinela, 15% (15% en volumen) de perovskita y 18% (27% en volumen) de nefelina. Se han realizado también amplios estudios del comportamiento al lixiviado de los diferentes tipos de Synroc (24) (25) a los que nos referimos en un próximo artículo. Asimismo en un próximo artículo sobre la aplicación de matrices de tipo vítreo y vitrocerámico para el

aislamiento de residuos radiactivos, se expondrá comparativamente la eficiencia para este fin de los diversos materiales cerámicos y vítreos.

BIBLIOGRAFIA

1. GLASSER, F. P.: The role of ceramics cement and glass in the immobilization of radioactive wastes. *Trans. J. Brit. Cer. Soc.* 84 (1985)1, 1-8.
2. LOPEZ PEREZ, B.: Residuos radiactivos de alta actividad. I. Seminario de Aplicaciones de los Vidrios y Materiales Vitrocerámicos en el Almacenamiento de Residuos Radiactivos. J.E.N. e Instituto de Cerámica y Vidrio (1985).
3. PERLADO, J. M.: Uso de óxidos mixtos de Pu y U natural en LWR. *Energía Nuclear*, 23 (1979)1, 21-27.
4. ANONIMO: De las doce fases del ciclo nuclear, España tiene capacidad sólo en cinco... *El País* 8 Enero (1978) 32.
5. APPS, J. A.: Geochemistry research planning for the underground storage of high-level nuclear waste. *Edit. Lawrence Berkeley Lab. USA.* (1983).
6. VICETTO, M. T.; VARILLAS, B.: Los residuos radiactivos serán un grave problema... *El País* 10 diciembre (1976) 27.
7. MCCARTHY, CR. J.; DAVIDSON, M. T.: Ceramic nuclear waste forms: I, Crystal chemistry and phase formation. *Am. Cer. Bull.* 54 (1975) 9, 782-786.
8. PAULING, L.: The nature of the chemical bond. *Edit. Cornell University Press, Ithaca, New York* (1960).
9. ALAMO, J.: Formación de cerámicas NZP para la inmovilización de radioisótopos. I. Seminario de Aplicaciones de los Vidrios y Materiales Vitrocerámicos en el Almacenamiento de Residuos Radiactivos. JEN e Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid. (1985).
10. HARKER, A. B.; FILNTOFF, J. F.: Hot isostatically pressed ceramics and glass forms for immobilizing hand forms high-level waste. *Advances in Ceramics Vol. 8: Nuclear waste management.* págs. 222-233. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
11. MORGAN, P. E. D.; CLARKE, D. R.; JANTEZEN, C. M.; HARKER, A. B.: High alumina tailored nuclear waste ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981)5, 249-258.
12. MORGAN, P. E. D.; SHAN, T. M.; PUGAR, E. A.: Ceramics for high waste loaded commercial radwaste disposal. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management,* págs. 209-221. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
13. YANG, L. J.; KOMARNENI, S.; ROY, R.: Leach resistance of NZP waste form. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management.* págs. 337-384. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio.* (1984).
14. ROY, D. M.; FAJUN, W.; CRUTEECK, M. W.: NZP-cement composite waste forms. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management,* págs. 377-385. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
15. YANK, L. J.; KOMARNENI, S.; ROY, R.: Titanium phosphite (NTP) waste form. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management,* págs. 255-262. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
16. BANCORFT, G. M.; METSON, J. B.; McINTYRE, N. S.: Microstructural characterization of sphena ceramics. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management.* págs. 282-290 *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
17. SLIVA, P.; SCHEETZ, B. E.: An ICPP aluminium phosphate ceramic waste form: synthesis and room-temperature aqueous stability. *Advances in Ceramics. Vol. 8: Nuclear waste management,* págs. 263-272. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
18. NEWKIRK, W.; HOENIG, C. L.; RYERSON, F. J.; TENHEY, J. D.; SMITH, C. R. S.; ROSSINGTON, C. S.; BRANCKMANN, A. J.; RINGWOOD, A. E.: Synroc technology for immobilizing U.S. defense waste. *Am. Cer. Bull.* 61 (1982) 5, 559-566.
19. REEVE, K. D.; LEVINS, D. M.; WOOLTREY, J. L.; RAMM, E. J.: Immobilization of high-level radioactive waste in Synroc. *Advances in Ceramics, Vol. 8: Nuclear waste management,* págs. 200-208. *Edit. Am. Cer. Soc. Columbus, Ohio* (1984).
20. KESSON, S. E.: The immobilization of cesium in Synroc hollandite (*trabajo no publicado*).
21. DOSCH, R. G.; LYNCH, A. N.: Solution chemistry techniques in Synroc preparation. *Sand 80-2375, Sandia National Laboratories, Albuquerque N.M.* (1980).
22. RYERSON, F. J.: Microstructure and mineral chemistry of Synroc-D. *J. Am. Cer. Soc.* 66 (1983) 9, 629-639.
23. CAMPBELL, J. H.; HOENING, C. L.; BAZAN, F.; FYERSON, F. J.; ROZSA, R. B.: Immobilization of SRHLW in Synroc: Results for performance tests. *Mts. Soc. Conf. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. Boston, M.A.* (1981)11. In press.
24. Materials Characterization Center: Draft MCC-1 Static leach test. *Pacific Northwest Laboratory, Richmond, N. A.* (1981).
25. REEVE, K. D.; LEVINS, D. M.; RAMM, F. J. WOOL-FREY, J. L.: The development and evaluation of Synroc for high level radioactive waste immobilization. *Proceeding for the IAEA/CEC/NEA Symposium of Conditioning of Radiactive Wastes for Storage and Disposal, Utrecht, Netherlands, June 21-25* (1982).