

УДК 544.23:543.42

DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5

ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИРКОНОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ ИЗ РУБИДИЙСОДЕРЖАЩИХ МОДЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Е. Еремышев^{1,2}, Г.Г. Кориневская^{1,2}, С.М. Лебедева¹, М.А. Рассомахин¹

¹ Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Институт минералогии, г. Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

² Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина 76, Челябинск,
454080 Россия; vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

Статья поступила в редакцию 01.12.2023 г., принята к печати 08.12.2023 г.

CHARACTERISTIC OF Zr-BEARING CRYSTALLINE PHASES FROM Rb-BEARING MODEL MATRIX MATERIALS

V.E. Eremyashev^{1,2,*}, G.G. Korinevskaya^{1,2}, M.A. Rassomakhin¹, S.M. Lebedeva¹

¹ South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology UB RAS, Institute of Mineralogy, Miass,
Chelyabinsk district, 456317 Russia

² South Ural State University (National Research University), pr. Lenina 76, Chelyabinsk,
454080 Russia; vee-zlat@mail.ru, vee-zlat@mineralogy.ru

Received 01.12.2023, accepted 08.12.2023

Аннотация. В рамках синтеза новых вариантов матричных материалов для остекловывания высокоактивных радиоактивных отходов обнаружены и изучены кристаллические фазы, образующиеся при быстром охлаждении из расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ с высоким содержанием Rb и Zr (до 10 мол. %). Методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и КР спектроскопии в образцах установлено присутствие многочисленных Zr- и Rb-содержащих кристаллов; изучены их морфология, химический состав и спектральные характеристики. Сделан вывод о том, что образование данных кристаллических фаз обусловлено избыточным содержанием отдельных компонентов расплава и определяет нежелательную итоговую локальную неоднородность и кристаллизацию матричных материалов.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, иммобилизация, матричные материалы, кристаллизация, рубидий, цирконий.

Abstract. As part of the synthesis of new matrix materials for vitrification of highly active radioactive wastes, the crystalline phases formed during rapid cooling from melts of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Rb}_2\text{O}-\text{SrO}(\text{Ba})-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ system with a high Rb and Zr content (up to 10 mol. %) are found and studied. The presence of numerous Zr and Rb-bearing crystals in samples is established by electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy; their morphology, chemical composition and spectral characteristics are studied. It is concluded that these crystalline phases form due to the excessive content of individual components of the melt and their formation is responsible for the undesirable final local heterogeneity and crystallization of matrix materials.

Keywords: radioactive waste, immobilization, matrix materials, crystallization, rubidium, zirconium.

Введение

Основным требованием нормативных документов «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-15» к структуре и свойствам матричных материалов для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) методом остекловывания (Saurant et al, 2009; Donald, 2010; Singh et al., 2021) является получение однородных стеклообразных материалов без заметного проявления кристаллических фаз. В отличие от структуры исходного базового стекла (фритты), характеризующейся высокой степенью аморфности и однородности, получаемые на ее основе матричные материалы с ВАО демонстрируют заметное неоднородное распределение отдельных химических элементов и присутствие кристаллических фаз различного состава.

Цирконий является распространенным массовым компонентом высокоактивных радиоактивных реакторных отходов (Vienna et al., 2015). Иммобилизация ВАО с избыточно высоким содержанием оксида Zr в их составе, как правило, сопровождается кристаллизацией Zr-содержащих фаз (Chen et al, 2020; Keshavarzi, Russel, 2012; Guo et al, 2020). Первичными кристаллическими фазами являются бадделеит (ZrO_2), формирование зародышей которого наблюдается и при низких концентрациях оксида Zr (Keshavarzi, Russel, 2012). Избыточное содержание других химических элементов является дополнительным фактором, способствующим протеканию кристаллизационных процессов и образованию кристаллических фаз более сложного состава (Eremyashev et al, 2023).

С целью изучения кристаллизационных процессов в матричных материалах изучены кристаллические фазы с участием Zr и Rb в образцах материалов системы $Na_2O-Rb_2O-SrO(Ba)-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ с высоким содержанием Rb и Zr (до 10 мол. %), составы которых представляют интерес для иммобилизации ВАО.

Экспериментальная часть

Серия образцов выбранного состава (табл. 1) была получена методом высокотемпературного синтеза из реактивов SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 и Rb_2CO_3 и ZrO_2 в платиновых тиглях при температуре 1200–1250 °С по методике, описанной ранее (Eremyashev et al, 2016; 2020; Еремышев и др., 2019).

Отдельные части полученных образцов NRZ-10, NRSZ-10, NRBZ-10 были залиты в эпоксидную смолу, отшлифованы, отполированы и подготовлены для изучения методами электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Другая часть образцов была измельчена для определения их фазового состава и характеристики кристаллов методом рентгеновской дифракции. Электронно-микроскопические и рамановские исследования проведены в Южно-Уральском федеральном научном центре минералогии и геоэкологии УрО РАН (г. Миасс, Челябинская обл.).

Полированная поверхность образцов и распределение химических элементов изучены на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega3, оснащенный энергодисперсионным спектрометром Oxford Instrument X-act. Средние содержания химических элементов измерены при ускоряющем напряжении 15–20 кВ на четырех разных участках размерами 4×4 мкм каждого образца, точность определения составила ± 0.5 мас. %. Карты в характеристическом излучении, отражающие распределение химических элементов на поверхности образцов, получены наложением пяти последовательных кадров со временем набора 262 с.

Исследование образцов методом локальной спектроскопии комбинационного рассеяния света выполнено на спектрометре iHR320 HORIBA JOBIN Yvon, снабженном микроскопом Olympus BX41, TV камерой и охлаждаемым CCD детектором (He-Ne лазер, 632.8 нм). Спектры КР зарегистрированы с выбранных участков поверхности образцов в 180° геометрии. Дифрактограммы предварительно подготовленных порошков регистрировались

Для цитирования: Еремышев В.Е., Кориневская Г.Г., Рассомахин М.А., Лебедева С.М. Характеристика цирконосодержащих кристаллических фаз из рубидийсодержащих модельных матричных материалов. *Минералогия*, **9**(4), 67–74. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5

For citation: Eremyashev V.E., Korinevskaya G.G., Rassomakhin M.A., Lebedeva S.M. Characterization of Zr-bearing crystalline phases from Rb-bearing model matrix materials. *Mineralogy*, **9**(4), 67–74. DOI: 10.35597/2313-545X-2023-9-4-5.

Таблица 1

Характеристики синтезированных образцов

Table 1

Characteristics of synthesized samples

0.9(0.15Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂	
мол. %	13.50	9.00	4.50	18.00	45.00	10.00	
мас. %	10.24	20.60	5.62	15.34	33.11	15.09	

0.9(0.1Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05SrO–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRSZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	SrO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
мол. %	9.00	9.00	4.50	4.50	18.00	45.00	10.00
мас. %	6.68	20.14	5.58	5.49	15.00	32.36	14.75

0.9(0.1Na ₂ O–0.1Rb ₂ O–0.05BaO–0.05Al ₂ O ₃ –0.2B ₂ O ₃ –0.5SiO ₂)–0.1ZrO ₂							
NRBZ-10	Na ₂ O	Rb ₂ O	BaO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
мол. %	9.00	9.00	4.50	4.50	18.00	45.00	10.00
мас. %	6.50	19.61	8.04	5.35	14.61	31.52	14.36

Таблица 2

Состав кристаллических фаз в исследуемых образцах

Table 2

Composition of crystalline phases in studied samples

№ обр.	№ зоны	Химический состав, мас. %				Вещество
		Rb ₂ O	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	
NRZ-8	1	37.3	0	25.5	37.2	Цирконосиликат Rb Бадделеит
	2	0.0	0.0	100	0.0	
NRSZ-8	1*	36.6	17.1	0	46.3	Рубиклин
	2	38.2	0	25.3	36.5	Цирконосиликат Rb
	3	0.0	0.0	100	0.0	Бадделеит
NRBZ-8	1	32.1	0	27.0	40.9	Цирконосиликат Rb Бадделеит
	2	0.0	0.0	100	0.0	

Примечание. Анализы приведены к 100 мас. %. * – обнаружено только в образце NRSZ-8.

Note. The analytical total is 100 wt. % . * – found only in sample NRSZ-8.

на дифрактометре Rigaku Ultima IV с CuKα излучением в диапазоне углов 2θ от 5 до 90° (Научно-образовательный центр «Нанотехнологии» ЮУрГУ, аналитик Д.Е. Живулин).

Результаты и обсуждение

На электронно-микроскопических изображениях во всех образцах зафиксированы участки стекла со значительным присутствием кристаллических фаз. Наиболее часто встречаются кристаллы бадделеита ZrO₂ (табл. 2), который образует небольшие неравномерно распределенные включения размером 1–20 мкм. Наблюдается два типа кристаллов, отличающихся степенью совершенства

(рис. 1а). Преобладают идиоморфные короткопризматические кристаллы при подчиненном развитии гипидиоморфных кристаллов (рис. 1а, в, г). Более мелкие кристаллы местами образуют скопления из нескольких зерен. Отличие в морфологии кристаллов бадделеита объясняется тем, что их образование связано как с неполным растворением Zr в расплаве вследствие его избыточного содержания, так и вторичной кристаллизацией бадделеита при разных скоростях охлаждения расплава. В первом случае это определяется ограниченной растворимостью циркония в полученных расплавах, во втором – разной растворимостью в расплаве и стекле и разной скоростью охлаждения вещества вблизи его поверхности и в глубине образцов.

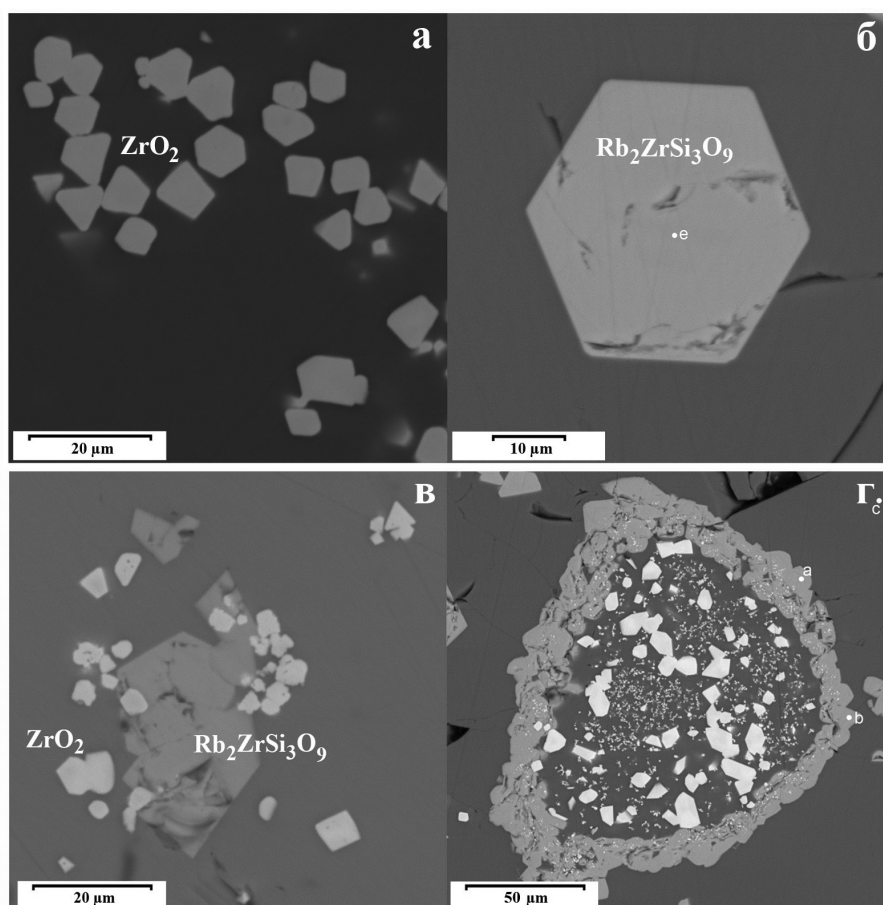


Рис. 1. Электронные изображения кристаллов бадделеита (а, в, г) и цирконосилката Rb (б–г) в синтезированных образцах. Точки а, б, с, е – анализируемые участки.

Fig. 1. BSE images of baddeleyite (a, v, г) and Rb zirconosilicate (б–г) crystals in synthesized samples. Points a, b, c, e – analyzed areas.

Кристаллы, химический состав которых соответствует цирконосилкату Rb с формулой $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (табл. 2), образуют скопления в матрице (рис. 1в) или кайму около кристаллов бадделеита (рис. 1г). Отдельные кристаллы $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ имеют идиоморфную таблитчатую форму (рис. 1г). Подобные кристаллы состава $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$, являющиеся структурным аналогом калиевого цирконосилката $\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ (Arima, Edgar, 1980), ранее были синтезированы методом ионного обмена в водной среде (Fewox et al., 2007).

Карты распределения химических элементов в образце NRSZ-10 показывают отдельные небольшие участки с повышенным содержанием Rb, Al, Si и O (рис. 2). Эти участки соответствуют кристаллам алюмосилката Rb с формулой $\text{RbAlSi}_3\text{O}_8$ (рубидиевый микроклин, рубиклин), которые редко встречаются в исследуемом образце.

В спектрах КР кристаллов состава ZrO_2 присутствуют две интенсивные линии с максимумами около 480 и 620 cm^{-1} (рис. 3, спектр 5), что соответствует эталонным спектрам бадделеита (база данных RRUFF) (Fewox et al., 2007). Спектры КР кристаллов $\text{Rb}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9$ имеют один и тот же более сложный набор полос: три близко расположенные 160, 170 и 190 cm^{-1} в низкочастотной части спектра, полосы 360, 430, 480, 515, 560 и 620 cm^{-1} в средней части спектра и полосы 930, 990 и 1060 cm^{-1} в высокочастотной части спектра. Соотношение интенсивности этих полос значительно отличается для разных выбранных кристаллов, что связано с их разной ориентировкой по отношению к плоскости образца (рис. 3, спектры 1–4).

На дифрактограммах всех образцов в области $2\theta = 23\text{--}33^\circ$ присутствует невысокое широкое «галло», характерное для стекол, полученных

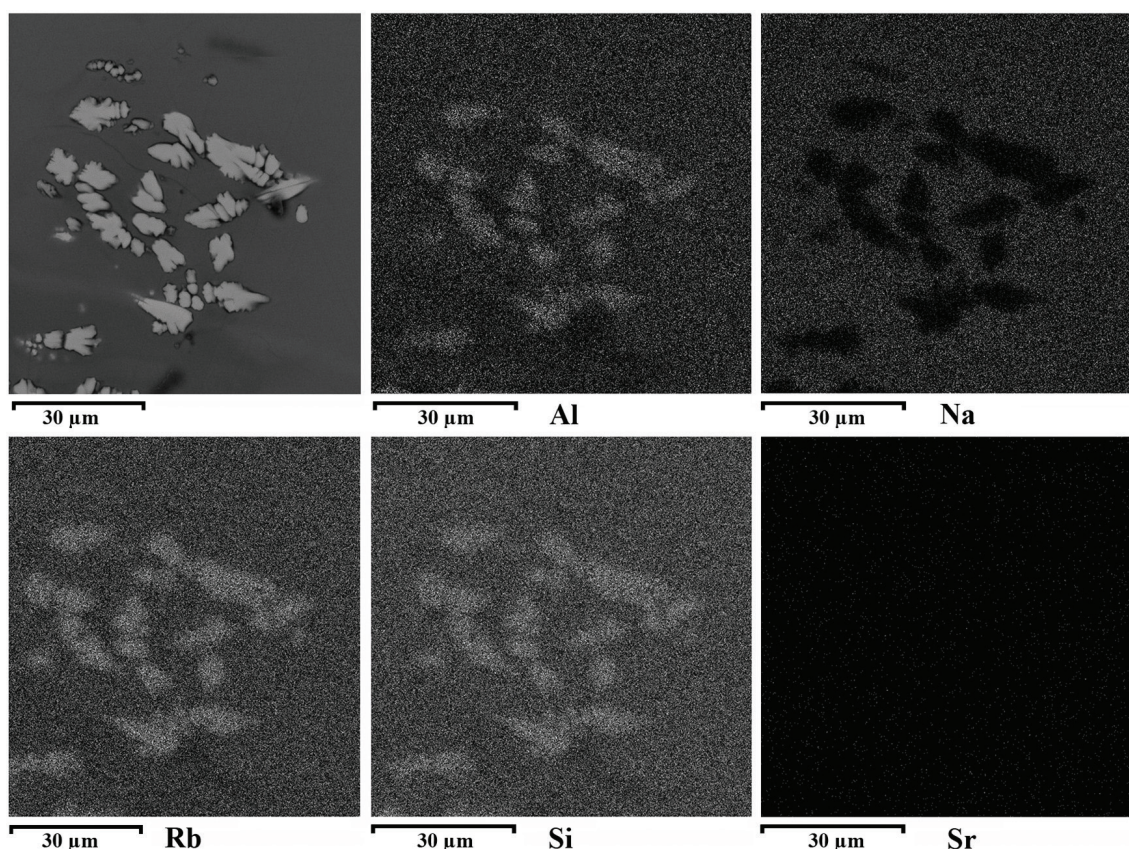


Рис. 2. Электронные изображения алюмосиликата рубидия и карты распределения в нем Al, Na, Rb, Si и Sr.
Fig. 2. BSE images of Rb aluminosilicate and distribution maps of Al, Na, Rb, Si and Sr.

быстрым охлаждением расплава (рис. 4). Форма данного «галла» и положение его максимума на дифрактограммах одинаковы для всех образцов, что отражает их близкий химический состав и подобие структуры. На всех дифрактограммах доминируют отражения, характерные для кристаллов, изоструктурных с $K_2ZrSi_3O_9$ (Kyono, Kimata, 2001). Параметры гексагональной элементарной ячейки изученных кристаллов $a_0 = 7.0502(7)$, $c_0 = 10.2093(18)$, $V_c = 439.47(8)$. Данный набор отражений соответствует фазе $Rb_2ZrSi_3O_9$ (цирконосилкат Rb). Зафиксированы также отражения, соответствующие ZrO_2 (бадделейт) (Lafuente et al, 2015). Отсутствие на дифрактограмме образца NRSZ-10 отражений, характерных для рубидиевого микроклина $RbAlSi_3O_8$ (Lafuente et al, 2015; Kyono, Kimata, 2001), указывает на незначительное присутствие данной кристаллической фазы в исследуемом образце, которое установлено только методом электронной микроскопии (рис. 2).

Заключение

Образцы матричных материалов системы состава $Na_2O-Rb_2O-SrO(Ba)-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$, синтезированные из расплава с высоким содержанием Zr и Rb, характеризуются неоднородной структурой и наличием кристаллических фаз. Во всех образцах, независимо от содержания щелочноземельных элементов (Ba, Sr), установлено присутствие кристаллов оксида Zr (бадделейта) и цирконосиликата Rb. В образце с добавлением Sr дополнительно наблюдается присутствие алюмосиликата Rb. Значительная неоднородность и кристаллизация в этих образцах является следствием избыточного содержания Rb и Zr в расплаве. Полученные результаты имеют значение при обсуждении состояния радиоактивных отходов после их иммобилизации в матричных материалах.

Синтез, подготовка образцов, исследование выбранными методами и обработка результатов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>.

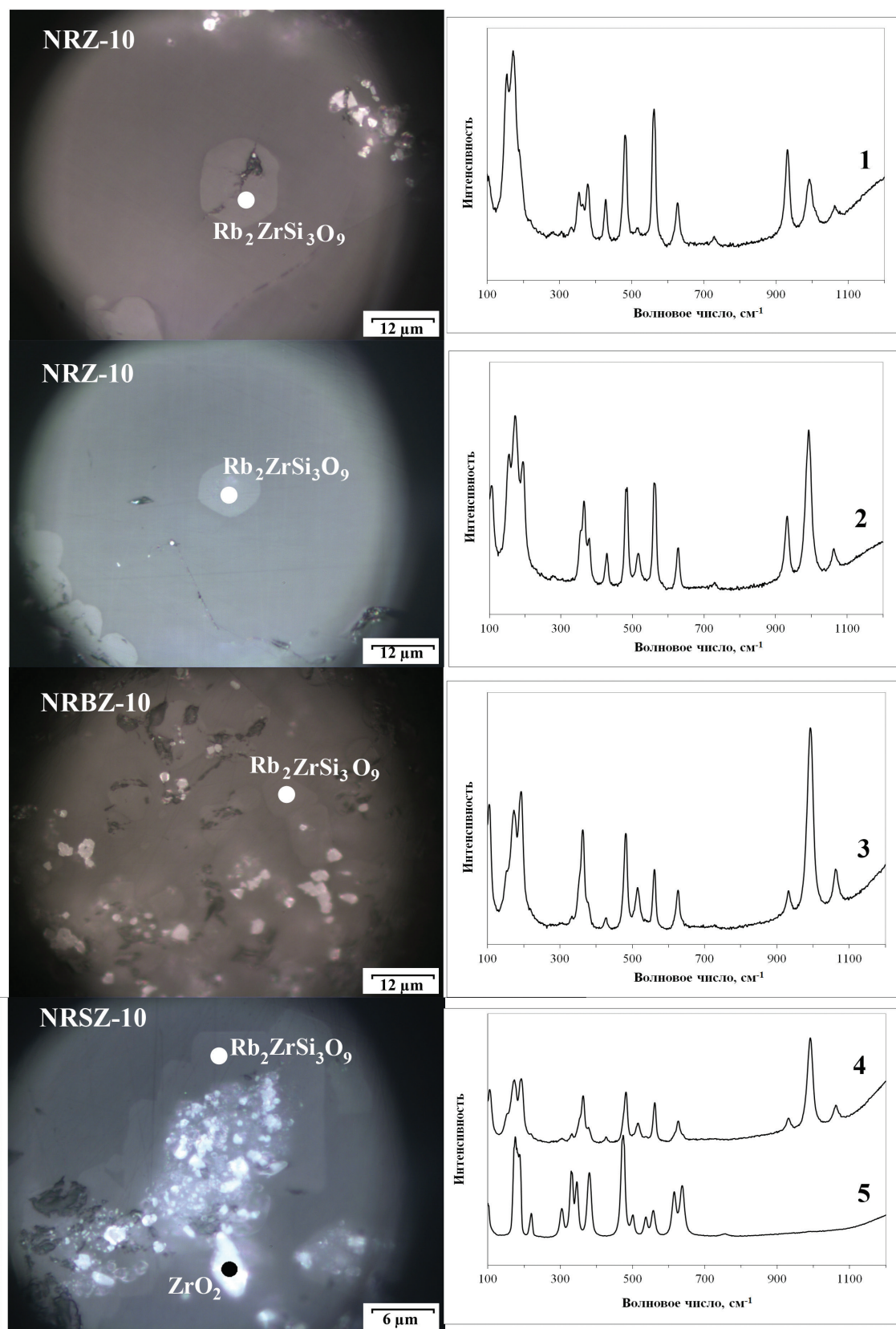


Рис. 3. Спектры КР кристаллов бадделеита и цирконосиликата Rb на поверхности синтезированных образцов.
 Fig. 3. Raman spectra of baddeleyite and Rb zirconsilicate crystals on the surface of synthesized samples

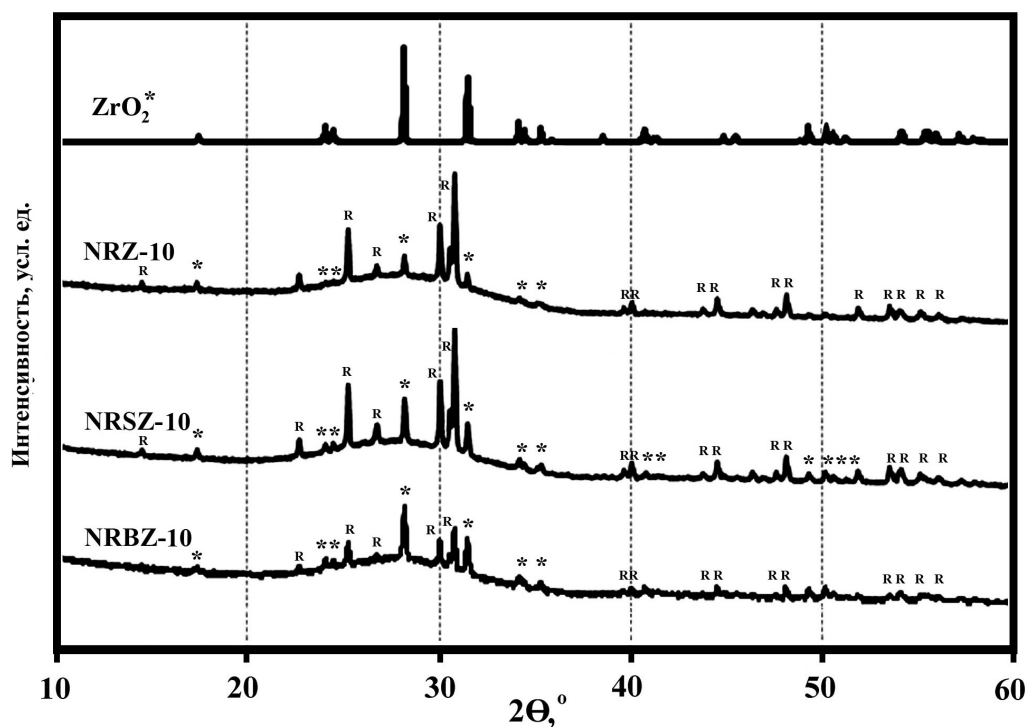


Рис. 4. Дифрактограммы синтезированных образцов.

* – отражения, соответствующие бадделейиту, (Lafuente et al., 2015); R – Rb₂ZrSi₃O₉.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of synthesized samples.

* – reflections corresponding to baddeleyite (Lafuente et al., 2015); R – Rb₂ZrSi₃O₉.

Литература

Еремяшев В.Е., Мазур А.С., Толстой П.М., Осипова Л.М. (2019) Исследование особенностей структуры рубидиевых боросиликатных стекол методом ЯМР-спектроскопии. *Неорганические материалы*, **55**(5), 538–543.

Arima M., Edgar A.D. (1980). Stability of wadeite (Zr₂K₄Si₆O₁₈) under upper mantle conditions: petrological implications. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **72**(2), 191–195.

Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. (2009) Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes. New York, Nova Science Publishers, 445 p.

Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S. (2020) Partitioning of rare earths in multiphase nuclear waste glass-ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, **11**, 660–675.

Donald I.W. (2010) Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. John Wiley & Sons, Ltd, 507 p.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I. (2016) Thermal study of melting, transition

and crystallization of rubidium and caesium borosilicate gasses. *Ceramics International*, **42**, 18368–18372.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I. (2020) Cerium influence on the thermal properties and structure of high-alkaline borosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139**(2), 991–997.

Eremyashev V.E., Rassomakhin M.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Lebedeva S.M., Danilina E.I., Osipov A.A., Bocharov V.N. (2023) Synthesis and study of zirconium-containing sodium-caesium aluminoborosilicate matrix materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **617**, 122497.

Fewox C. S., Kirumakki S. R., Clearfield A. (2007) Structural and mechanistic investigation of rubidium ion exchange in potassium zirconium trisilicate. *Chemistry of Materials*, **19**(3), 384–392.

Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J. (2020) Effect of ZrO₂ crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**(5), 2179–2184.

Keshavarzi A., Russel C. (2012) The effect of TiO₂ and ZrO₂ addition on the crystallization of Ce³⁺ doped yttrium aluminum garnet from glasses in the system Y₂O₃/Al₂O₃/SiO₂/AlF₃. *Materials Chemistry and Physics*, **132**(2), 278–83.

Kyono A., Kimata M. (2001) Refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Rb-feldspar. *Mineralogical Magazine*, **65**(4), 523–531.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF Project. <http://rruff.info> (accessed 21 February 2023).

Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W. (2021) Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides. *ACS ES&T Engineer*, **1**(8), 1149–1170.

Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik Jr. J.H. (2015) Closed fuel cycle waste treatment strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674, rev. 0, PNNL-24114. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf

References

Arima M., Edgar A.D. (1980). Stability of wadeite ($Zr_2K_4Si_6O_{18}$) under upper mantle conditions: petrological implications. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **72**(2), 191–195.

Caurant D., Loiseau P., Majérus O., Aubin-Chevaldonnet V., Bardez I., Quintas A. (2009) Glasses, glass-ceramics and ceramics for immobilization of highly radioactive nuclear wastes. New York, Nova Science Publishers, 445 p.

Chen H., Marcial J., Ahmadzadeh M., Patil D., McCloy J.S. (2020) Partitioning of rare earths in multiphase nuclear waste glass-ceramics. *International Journal of Applied Glass Science*, **11**, 660–675.

Donald I.W. (2010) Waste immobilization in glass and ceramic based hosts: radioactive, toxic and hazardous wastes. John Wiley & Sons, Ltd, 507 p.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Osipova L.M., Danilina E.I. (2016) Thermal study of melting, transition and crystallization of rubidium and caesium borosilicate glasses. *Ceramics International*, **42**, 18368–18372.

Eremyashev V.E., Zhrebtsov D.A., Brazhnikov M.P., Zainullina R.T., Danilina E.I. (2020) Cerium influence on the thermal properties and structure of high-alkaline borosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **139**(2), 991–997.

Eremyashev V.E., Mazur A.S., Tolstoi P.M., Osipova L.M. (2019) Structure of rubidium borosilicate glasses studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Inorganic Materials*, **55**(5), 500–505.

Eremyashev V.E., Rassomakhin M.A., Korinevskaya G.G., Zhivulin D.E., Lebedeva S.M., Danilina E.I., Osipov A.A., Bocharov V.N. (2023) Synthesis and study of zirconium-containing sodium-caesium aluminoborosilicate matrix materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **617**, 122497.

Fewox C. S., Kirumakki S. R., Clearfield A. (2007) Structural and mechanistic investigation of rubidium ion exchange in potassium zirconium trisilicate. *Chemistry of Materials*, **19**(3), 384–392.

Guo Y., Liu C., Wang J., Ruan J., Li X., Han J., Xie J. (2020) Effect of ZrO_2 crystallization on ion exchange properties in aluminosilicate glass. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**(5), 2179–2184.

Keshavarzi A., Russel C. (2012) The effect of TiO_2 and ZrO_2 addition on the crystallization of Ce^{3+} doped yttrium aluminum garnet from glasses in the system $Y_2O_3/Al_2O_3/SiO_2/AlF_3$. *Materials Chemistry and Physics*, **132**(2), 278–83.

Kyono A., Kimata M. (2001) Refinement of the crystal structure of a synthetic non-stoichiometric Rb-feldspar. *Mineralogical Magazine*, **65**(4), 523–531.

Lafuente B., Downs R.T., Yang H., Stone N. (2015) The power of databases: the RRUFF project. <http://rruff.info> (accessed 21 February 2023).

Singh B.K., Hafeez M.A., Kim H., Hong S., Kang J., Um W. (2021) Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides. *ACS ES&T Engineer*, **1**(8), 1149–1170.

Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V., Marra J.C., Maty J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N., Strachan D., Thallapally P.K., Westsik Jr. J.H. (2015) Closed fuel cycle waste treatment strategy, FCRD-MRWFD-2015-000674, rev. 0, PNNL-24114. Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA. https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-24114.pdf