



Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie,
l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile



Ministero dello Sviluppo Economico

RICERCA DI SISTEMA ELETTRICO

L'utilizzo degli analoghi naturali a supporto della modellazione del
trasporto dei radionuclidi nell'ambiente e della "performance
assessment" del deposito

A. Rizzo, P. Bartolomei, A. Luce, E. Nava, R. Lorenzelli, S. Salvi

L'UTILIZZO DEGLI ANALOGHI NATURALI A SUPPORTO DELLA MODELLAZIONE DEL TRASPORTO DEI RADIONUCLIDI NELL'AMBIENTE E DELLA "PERFORMANCE ASSESSMENT" DEL DEPOSITO

A. Rizzo, P. Bartolomei, A. Luce, E. Nava, R. Lorenzelli, S. Salvi (ENEA)

Settembre 2011

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Area: Governo, Gestione e sviluppo del sistema elettrico nazionale

Progetto: Nuovo nucleare da fissione: collaborazioni internazionali e sviluppo competenze in materia nucleare

Responsabile Progetto: Paride Meloni, ENEA

Titolo

**L'UTILIZZO DEGLI ANALOGHI NATURALI A SUPPORTO DELLA
 MODELLAZIONE DEL TRASPORTO DEI RADIONUCLIDI
 NELL'AMBIENTE E DELLA "PERFORMANCE ASSESSEMENT" DEL
 DEPOSITO**

Descrittori
Tipologia del documento: Rapporto tecnico

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca "Nuovo nucleare da fissione"

Argomenti trattati: Trattamento e stoccaggio dei rifiuti radioattivi

Sommario

L'utilizzo dei sistemi naturali per comprendere sistemi di origine antropica viene generalmente definito come l'uso degli **analoghi naturali**. Il loro ruolo principale è quello di fornire un collegamento tra i tempi molto brevi delle sperimentazioni convenzionali nel campo e negli studi di laboratorio ed i periodi lunghi che vengono utilizzati negli studi di **performance assesement** dei depositi per i rifiuti radioattivi. Un ulteriore ruolo importante che è possibile attribuire agli analoghi naturali è la possibilità di accedere alla **complessità ed eterogeneità dei sistemi reali** e fare un confronto per analogia con i risultati dei modelli matematici utilizzati.

Nel presente rapporto vengono descritte le seguenti **categorie di analoghi** e ne vengono forniti alcuni esempi per l'applicazione alla **performance assessment** di un deposito:

- isotopi analoghi
- elementi analoghi
- parametri analoghi
- siti analoghi

Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP4 dell'Accordo di Programma ENEA-MSE, PAR2008-09, obiettivo A


Autori: Antonietta Rizzo, Paolo Bartolomei, Alfredo Luce, Elisabetta Nava, Ruggero Lorenzelli, Stefano Salvi

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	08/09/2011	NOME	A. Rizzo	P. Meloni	P. Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

Sommario

1.	IL CONCETTO DEGLI ANALOGHI NATURALI	3
2.	UTILIZZO DEGLI ANALOGHI NATURALI NEL PROCESSO DI MIGRAZIONE	4
2.1.	ISOTOPI ANALOGHI.....	5
2.2.	ELEMENTI ANALOGHI	8
2.3.	PARAMETRI ANALOGHI	10
2.4.	SITI ANALOGHI.....	11
2.5.	LIMITAZIONI.....	13
	ASSESSMENT REALISTICO E CONSERVATIVO.....	14
3.	PERFORMANCE ASSESSMENT.....	16
3.1	I PROCESSI DI TRASPORTO	17
3.1	I PROCESSI DI RITENZIONE.....	18
	RETARDATION.....	19
	IMMOBILIZZAZIONE.....	19
4	CONCLUSIONI	21
	Bibliografia.....	22

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 031	0	L	3	23

1. IL CONCETTO DEGLI ANALOGHI NATURALI

L'utilizzo dei sistemi naturali per comprendere sistemi di origine antropica viene generalmente definito come l'uso ***analoghi naturali***. Il termine è stato coniato per la prima volta negli anni '70 e poi nel tempo si sono succedute varie interpretazioni sia del concetto stesso dell'analogo naturale sia del suo possibile utilizzo nella valutazione di sistemi antropici (1), (2).

Si è quindi andato ad affermarsi il concetto che l'essenza di un analogo naturale è l'aspetto della sperimentazione di modelli, e non un attributo particolare del sistema stesso e anche la IAEA si è allineata a questo approccio affermando che *gli analoghi naturali sono definiti soprattutto in relazione alla metodologia utilizzata per studiare e valutare il sistema piuttosto che da qualsiasi proprietà fisico-chimiche intrinseche che possano avere* (3).

Nonostante queste differenze nella definizione di analoghi naturali è chiaro che il loro ruolo principale è quello di fornire un collegamento tra i tempi molto brevi delle sperimentazioni convenzionali nel campo e negli studi di laboratorio ed i periodi lunghi che vengono utilizzati negli studi di performance assessment dei depositi per i rifiuti radioattivi (dalle centinaia e migliaia di anni per depositi di rifiuti a bassa e media attività alle decine e centinaia di migliaia di anni per i depositi geologici di rifiuti ad alta attività e lunga vita).

Un ulteriore ruolo importante che è possibile attribuire agli analoghi naturali è la possibilità di accedere alla **complessità ed eterogeneità dei sistemi reali** e fare un confronto per analogia con i risultati dei modelli matematici utilizzati. Questo ruolo è diventato così importante da essere richiesto anche in alcune linee guida per i programmi di gestione dei rifiuti radioattivi, come per esempi in Giappone in cui questo requisito è esplicitamente indicato nella legge nucleare per lo smaltimento dei rifiuti speciali.

Nel concetto degli analoghi naturali sono considerati i sistemi naturali, antropogenici, archeologici o industriali; questi ultimi coprono un periodo di circa 5000 anni e danno indicazioni utili sulla robustezza e sulla durata dei materiali "tecnologici" (cemento, vetro, leghe metalliche...) paragonati ai materiali naturali (granito, legno, argilla,...).

Un esempio di sistemi considerati genericamente analoghi naturali sono le miniere di uranio, i sedimenti marini e lacustri, le costruzioni archeologiche sepolte.

Similmente al concetto di analoghi naturali in uso per i sistemi è possibile considerare questa terminologia per identificare gli elementi e composti che possono essere utili per studiare i processi che governano la mobilità dei radionuclidi nell'ambiente.

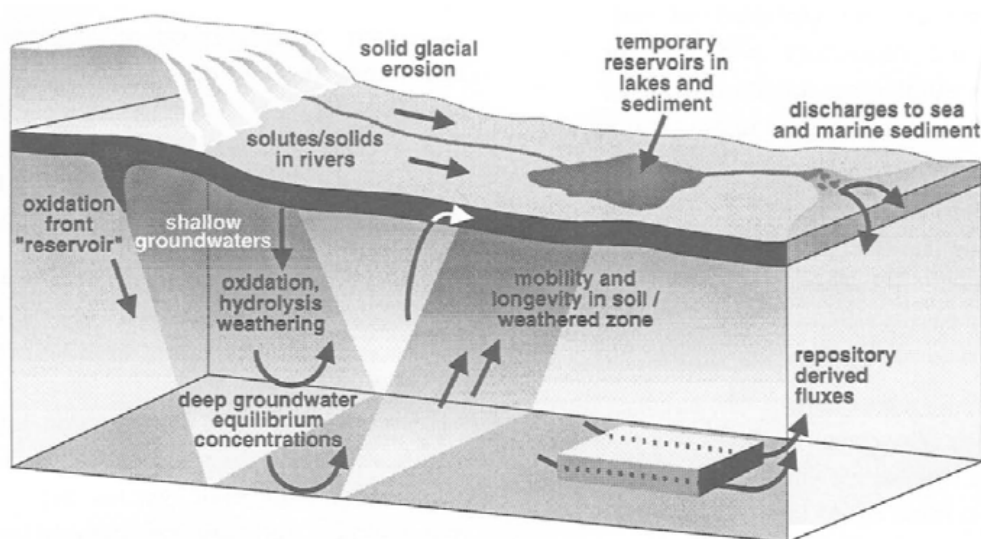


Figura 1 – I flussi naturali geochimici possono avvenire nello stesso sistema, nello stesso intervallo temporale e indotti dagli stessi processi che possono causare rilascio di radionuclidi da un deposito. I flussi geochimici osservati nel presente possono contenere informazioni contestuali per valutare i risultati di una performance assessment.

2. UTILIZZO DEGLI ANALOGHI NATURALI NEL PROCESSO DI MIGRAZIONE

Per periodi di osservazione molto lunghi il comportamento migratorio dei radionuclidi nelle formazioni geologiche non può essere simulato in laboratorio per via sperimentale. Per questa ragione l'effetto di processi simili che si sono svolti per periodi paragonabili nei sistemi geologici naturali può essere utilizzato per ottenere informazioni sulla migrazione dei radionuclidi in un compartimento ambientale su periodi lunghi e validare quindi i modelli ed i parametri utilizzati per l'analisi del performance safety assessment. Se i processi che si sviluppano in questi sistemi naturali hanno similarità con quelli aspettati in un deposito, allora si parla di "Analoghi Naturali".

E' evidente in ogni caso che lo studio degli "analoghi naturali" non può considerarsi l'unico approccio sufficiente per caratterizzare il comportamento nel tempo di un deposito per i rifiuti radioattivi.

Nel caso in cui ci siano pochi dati a disposizione per analizzare il trasferimento di radionuclidi nell'ambiente è possibile utilizzare un analogo sia per quanto riguarda il processo sia per quanto riguarda l'isotopo in considerazione. Questa procedura può essere utilizzata, per esempio, per fare uno screening dei modelli o per predisporre i valori di ingresso di alcuni parametri (tempi, proprietà chimico, fisiche e biologiche dell'ambiente e delle matrici di trasporto che concorrono al fenomeno della migrazione).

Possiamo considerare le seguenti categorie principali di analoghi (4):

1. **isotopi analoghi** (es I stabile per ^{129}I , ^{226}Ra naturale per ^{226}Ra nei rifiuti)

2. **elementi analoghi** (es metallo-alcasini per ^{137}Cs , Re naturale per il ^{99}Tc)
3. **parametri analoghi** (ad esempio fattori di trasferimento o coefficienti di distribuzione)
4. **siti analoghi**

2.1. ISOTOPI ANALOGHI

L'utilizzo di un isotopo come analogo di un altro è ovviamente la forma più semplice ed intuitiva di utilizzo degli analoghi per cui spesso non viene neanche giustificata.

Questo concetto si applica perfettamente per tutti gli elementi eccetto i più leggeri (come l'idrogeno) in cui la variazione di massa influenza anche il comportamento chimico-fisico).

Ad esempio i prodotti di fissione a breve di cui si conosce bene il comportamento in ambiente a seguito di incidenti o di rilasci controllati da reattori possono essere utilizzati come analoghi di isotopi a più lunga vita tipici dei rifiuti solidi radioattivi (es. ^{131}I usato per predire il comportamento di ^{129}I , ^{134}Cs per il ^{137}Cs). Similmente si possono utilizzare i traccianti a breve vita che vengono utilizzati in esperimenti ed in tecniche radiochimiche quantitative.

Nell'utilizzare le analogie fra isotopi occorre sempre considerare due fattori che possono influenzare l'affidabilità di tale scelta:

- I tempi di vita degli isotopi considerati
- Il frazionamento isotopico degli elementi nell'ambiente e nella biosfera in particolare

Il **tempo di vita** degli isotopi è un fattore importante in quanto l'equilibrio chimico di un isotopo a breve vita in un mezzo è fortemente influenzato dal bilancio di massa e quindi dal suo decadimento fisico, mentre l'equilibrio di un isotopo a lunga vita è praticamente determinato dai processi di trasferimento bio-chimico-geologico a cui partecipa.

Il **frazionamento isotopico** è evidente nel trasferimento dall'atmosfera alla biosfera: i rapporti $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ and $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ nelle piante sono diversi da quelli tipici in atmosfera a causa della numerosi fattori fra cui la selettività isotopica dei cicli di fotosintesi, la variazione isotopica delle entalpie di evaporazione e i processi che avvengono nel sistema suolo (5), (6), (7). Questi processi tendono ad essere più importanti per gli elementi leggeri che per quelli pesanti, pertanto questo fattore rappresenta un grado di incertezza inferiore rispetto a quello relativo al tempo di vita.

IODIO

Esistono molti dati sperimentali riferibili allo ^{131}I , che ha una rilevanza importante nelle considerazioni di rilascio in ambiente a seguito di incidente nucleare, ma ha un tempo di dimezzamento breve (8.02 giorni) mentre l'isotopo rilevante per i rifiuti radioattivi è lo ^{129}I che ha un tempo di dimezzamento di 17 milioni di anni. Le osservazioni sperimentali sul comportamento migratorio dello ^{131}I sono pertanto limitate nella variabile tempo e non sono utili a caratterizzare il comportamento a lungo termine dell'isotopo ^{129}I , tuttavia poiché le caratteristiche chimiche dello

iodio ne influenzano notevolmente la mobilità (lo ione ioduro è molto reattivo ed è la forma prevalente di iodio in soluzione acquosa) è più corretto utilizzare l'isotopo a breve vita come analogo di quello a lunga vita piuttosto che utilizzare un altro elemento analogo. Nel caso specifico dello iodio può essere utilizzato anche l'isotopo stabile ^{127}I ed in particolare il rapporto $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ è oggetto di numerosi studi in quanto il suo valore è aumentato notevolmente negli ultimi 50 anni a causa delle attività nucleari (e due incidenti a Sellafield (UK) e La Hague (F) che hanno causato un massiccio rilascio di ^{129}I , da valori di circa 10^{-12} ai 10^{-4} attuali (8).

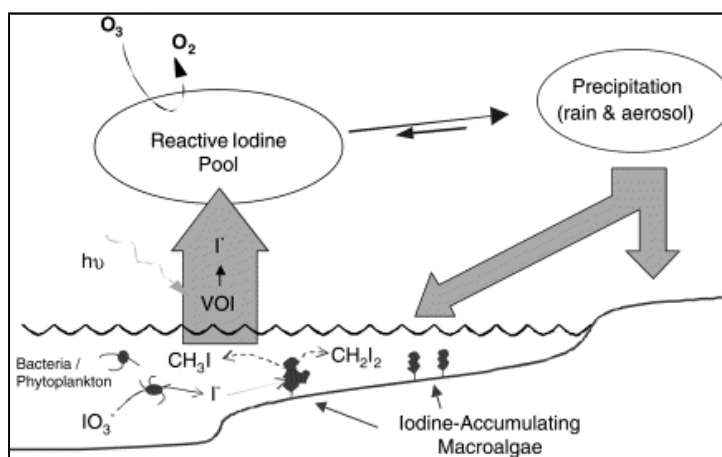


Figura 2 ciclo dello iodio in sistemi acquatici (8)

La figura 3 evidenzia alcune possibili analogie all'interno della tabella periodica.

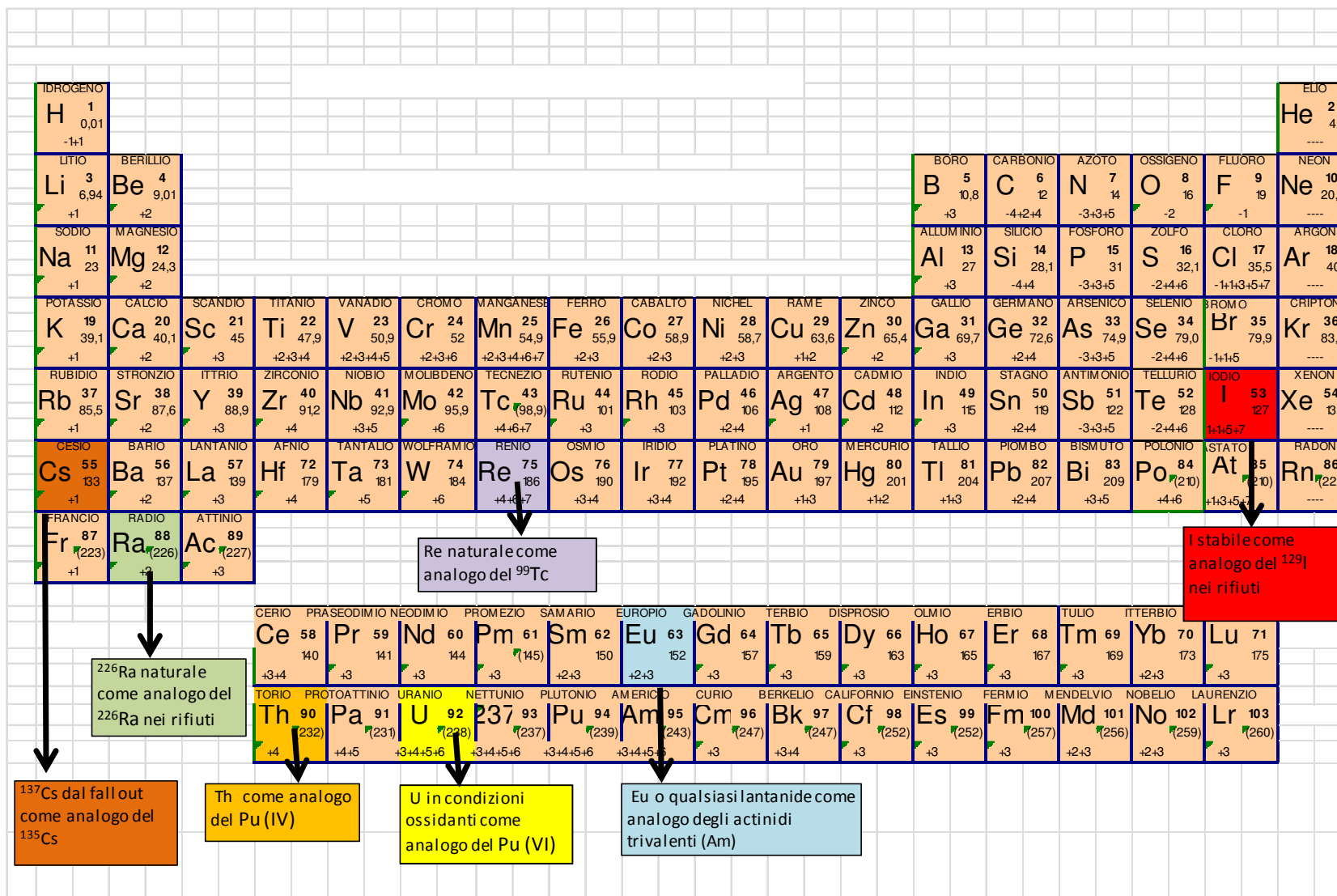


Figura 3- tabella periodica in cui sono evidenziate alcune analogie fra gli elementi e gli isotopi

2.2. ELEMENTI ANALOGHI

Le proprietà chimiche di un elemento seguono una ricorrenza abbastanza precisa all'interno della tavola periodica per cui è possibile formulare alcune ipotesi di analogie fra elementi appartenenti allo stesso gruppo o aventi lo stesso stato di ossidazione (questo principio non è applicabile nei cicli biologici degli esseri viventi perché in questo caso la capacità di riconoscere un singolo elemento è altamente specifica ed è stato frutto dell'evoluzione naturale).

La scelta di un elemento analogo è quindi guidata dalla necessità di trovare un elemento che obbedisce ad un chimismo simile al radionuclide di interesse. Nei lantanidi è possibile trovare molte più analogie nel comportamento chimico rispetto al gruppo, per esempio, degli alcalino terrosi e questo è di particolare ausilio nella ricerca di analoghi.

Il fattore limitante nella scelta può essere però che la concentrazione iniziale degli elementi chimici nel mezzo considerato può influenzare il comportamento del singolo radionuclide che viene studiato. Se il suolo, per esempio, è ricco di un particolare elemento che costituisce un nutrimento per le piante o per gli animali, allora il trasferimento di elementi chimici analoghi sarà influenzato da questo principale percorso di migrazione e, pertanto, occorrerà considerare ciò non tanto nella scelta dell' analogo (che di per sé è corretta) ma in quella dei valori dei parametri di trasferimento utilizzati.

Gli abbinamenti di analoghi più comuni all'interno dei gruppi della tavola periodica sono Potassio (K) con Cesio (Cs), Calcio (Ca) con Stronzio (Sr), Bario (Ba) con Radio (Ra). Di seguito si elencano altri esempi.

TRANSURANICI

Per quanto riguarda i metalli di transizione, esistono regolarità anche all'interno dello stesso periodo della tavola periodica: i lantanidi ad esempio hanno stati di ossidazione uguali agli attinidi, per cui la loro distribuzione nell'ambiente può dare indicazioni sul comportamento a lungo termine dei transuranici. In questa analogia Europio (Eu) e Curio (Cm) sono un'eccezione in quanto possono passare dallo stato di ossidazione III agli stati II e IV causando una partizione chimica in soluzione che non si osserva per i transuranici (9).

IODIO

La scelta dell'analogia deve essere fatta con attenzione e deve considerare tutte le possibili differenze fra un elemento chimico ed un altro, in quanto il comportamento chimico di un elemento è strettamente legato anche ai parametri del mezzo in cui si trova e del tipo di processo in cui è coinvolto: il bromo, per esempio, è un buon analogo dello iodio se si intende studiare il comportamento dello iodio nelle acque sotterranee profonde ma non lo è altrettanto in ambienti più vicini alla superficie in quanto lo iodio ha una maggiore tendenza del bromo ad entrare nei processi microbici nel suolo e nei sedimenti.

PLUTONIO

Un discorso a parte merita il plutonio che ha una chimica complessa ed in soluzione acquosa è presente in equilibrio sotto forma di quattro diversi stati di ossidazione. Il ph ed il potenziale redox della soluzione causano la disproporzionamento dello Pu(IV) e del Pu(V) per cui le diverse concentrazioni degli stati ossidativi cambiano in condizioni riducenti (per presenza ad esempio di ossido ferroso) o ossidanti (in presenza di carbonati) (10). Nel caso di condizioni riducenti è possibile identificare Th, Zr, Hf come possibili analoghi chimici (è il caso degli studi sul sito di Morro de Ferro, Brasil, (9)), mentre in condizioni ossidanti il UO_2^{2+} è un possibile analogo anche se con le dovute cautele.

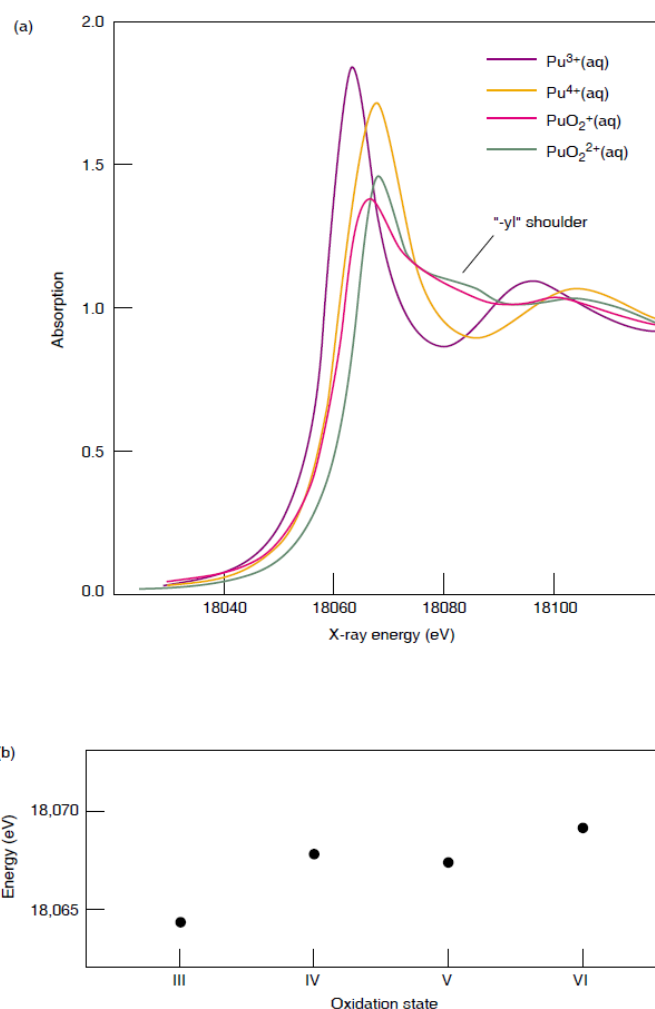


Figura 4 (10)

a) Spettri XANES (X-ray absorption near edge structure) per gli ioni acquosi Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) – il massimo d'assorbimento trasla pressoché linearmente con lo stato d'ossidazione.

(b) Energia di assorbimento in funzione dello stato d'ossidazione

NEPTUNIO

Il Nettunio (Np) ha una chimica simile al Plutonio ma più semplice e, pur possedendo tutti gli stati di ossidazione compresi fra +III e +VII, i più probabili sono +IV e +V in condizioni riducenti ed ossidanti rispettivamente, per cui è possibile considerare rispettivamente il Torio (Th) e il Protoattinio (Pa) come analoghi.

TECNEZIO

La chimica del Tecnezio (Tc) è molto simile a quello del Renio (Re) e del Manganese (Mn) per quanto riguarda gli stati di ossidazione e la formazione di ossidi, tuttavia a differenza del Mn il suo anione tetraivalente non è un forte agente ossidante per cui è stabile in soluzione ed è molto mobile nelle acque, in quanto non si adsorbe sulle superfici minerarie a causa della sua maggiore dimensione molecolare.

2.3. PARAMETRI ANALOGHI

I valori dei coefficienti di distribuzione di un elemento, di un composto o di un soluto in genere (K_d) nei suoli può variare in modo significativo con il tipo di suolo. Laddove non sono note o disponibili le caratteristiche del terreno può essere adottato un generico valore del terreno K_d ottenuto tramite una media dei K_d di diversi suoli, oppure un valore conservativo per sovrastimare i ratei di trasferimento e quindi di dose finale alla biosfera o semplicemente un valore per un tipo di suolo le cui caratteristiche sono note e sono simili (pH, Eh, ecc.) a quello in esame. Per le piante, un esempio di analogia piuttosto ovvia è quella fra la vegetazione di pascolo e quella del foraggio.

A volte, tuttavia, un esame più attento può mostrare che l'analogia anche se ovvia può essere fuorviante: è il caso della analogia fra il grano ed il riso che, pur essendo entrambi cereali, hanno condizioni di crescita così diversi che in genere non è possibile utilizzare i parametri di uno per l'altro. Spostandoci nella catena alimentare, nel fare paragoni tra animali di diverso tipo, la considerazione deve anche essere data alla massa dell'animale. Convenzionalmente, i trasferimenti di prodotti animali sono espressi attraverso l'utilizzo dei fattori di trasferimento che sono il rapporto tra la concentrazione nel prodotto e il tasso di assunzione del radionuclide. Per la frequenza di assunzione, la concentrazione in un particolare prodotto tende ad essere più elevata per gli animali di piccola massa, anche se questo effetto può essere contrastato dai processi metabolici più rapidi negli animali piccoli. Scendendo nel caso specifico di prodotti alimentari diversi ricavati dallo stesso animale occorre considerare non soltanto la diversa composizione dei prodotti alimentari (latte, carne, uova) ma anche in che fase della vita dell'animale il prodotto viene raccolto: ad esempio latte e uova sono raccolte durante la vita dell'animale, mentre la carne

solo quando l'animale è macellato con evidenti condizioni metaboliche diverse. Anche la differenziazione dei tessuti ed organi è causa di processi di trasferimento diversi per cui le analogie possono essere fatte solo per tessuti con morfologia e funzioni simili. In particolare, a causa del ruolo importante del fegato nella disintossicazione dell'organismo, i metalli di transizione, i metalli pesanti, i lantanidi e gli attinidi sono concentrati in esso, dando luogo a concentrazioni che possono essere un ordine di grandezza o più grandi rispetto alle concentrazioni trovate in altri tessuti animali.

2.4 SITI ANALOGHI

Gli analoghi naturali di Peña Blanca in Mexico (11) e di Lac du Bonnet Batholith in Canada (12) rappresentano, rispettivamente, il comportamento di un sistema aperto e di un sistema chiuso.

In alcuni casi è possibile ottenere informazioni sui processi avvenuti in condizioni geochimiche e climatiche diverse da quelle attuali ma che potrebbero ripresentarsi nel futuro, come nel caso degli studi del sito di Palmottu in Finlandia (13), (14).

MINIERE DI URANIO

La deposizione, l'accumulo e la ri-mobilizzazione dell'uranio nelle miniere naturali può essere considerata un analogo del rilascio di uranio dal combustibile esausto, in modo particolare nelle zone di deposizione secondaria o di mobilizzazione che presentano temperature simili a quelle presenti nel deposito. (< 100°C).

La caratterizzazione idro-chimica del sito può suggerire informazioni sul fronte redox negli strati sottostanti e può permettere di effettuare valutazioni di trasporto e di ritenzione dei radionuclidi negli strati geologici e la loro speciazione e solubilità nelle acque sotterranee.

I processi di ossido-riduzione hanno un ruolo chiave nella caratterizzazione idrogeochimica dei sistemi di smaltimento dei rifiuti nucleari. Pur essendoci ancora alcune incertezze concettuali sull'uso e la fruibilità del potenziale di ossido-riduzione come parametro, tuttavia il valore di tale parametro è molto importante nel concetto degli analoghi, in quanto i processi di ossido-riduzione, negli strati rocciosi profondi, sono poco dipendenti dalla tipologia del sito in un determinato ambiente geologico, per cui la sua applicazione può essere estesa a diversi siti dello stesso ambiente geologico. Per citare un esempio la miniera naturale di uranio del Cigar Lake in Canada, a 430 metri di profondità, manifesta una preservazione assai stabile del suo contenuto in uranio grazie alle condizioni geochimiche che caratterizzano sia gli strati ad essa sovrastanti sia le acque sotterranee che la percorrono (a basso contenuto di ossigeno); tali condizioni sono, pertanto peculiari del sistema geologico nel suo complesso più che dello specifico sito.

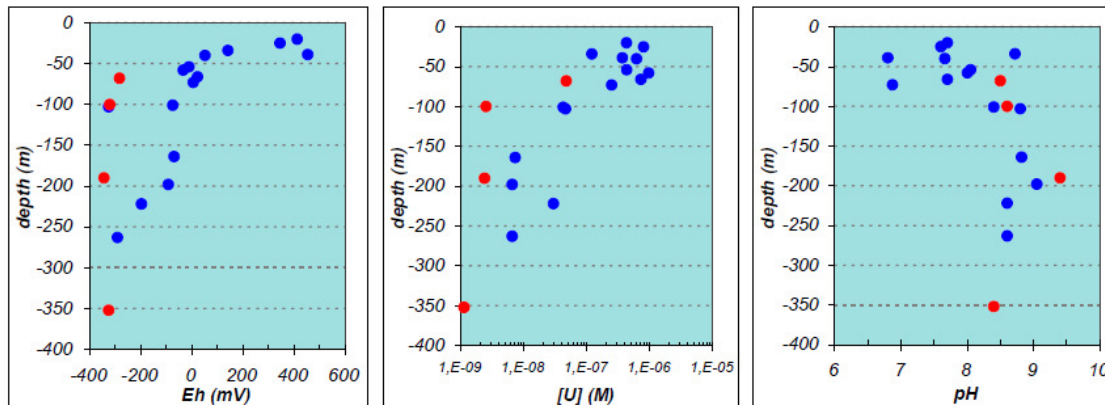


Figura 5 – Condizioni REDOX, concentrazione di Uranio e valori di pH in funzione della profondità del sito di Palmottu (piccolo deposito di uranio, Nummi-Pusula, in Finlandia). I dati in blu si riferiscono alla zona orientale, quelli rossi alla zona occidentale Rif. (14)

ARGILLE

I minerali argillosi possono essere utilizzati in un deposito sia come materiale di riempimento (backfill) sia come materiale di contenimento (buffer). Le interazioni fra i materiali in soluzione e le argille sono complesse ed influenzano sia le proprietà idrauliche dello strato argilloso, sia la migrazione chimica dei soluti. Lo studio di tali interazioni può fornire indicazioni sui fenomeni di diffusione e di avvezione e sul loro peso relativo in zone eterogenee o disomogenee, sui coefficienti di diffusione dei composti chimici nelle argille, sulla stabilità termica e sugli effetti termici sulle proprietà di trasporto.

ACQUE ALCALINE

Acque naturali con un elevato pH possono essere presi come analoghi naturali delle acque interstiziali nel cemento e nel calcestruzzo (15). Per essere ragionevolmente rappresentativo delle acque cementizie il pH deve essere ≥ 12 e questa condizione è abbastanza rara in natura: se ne possono trovare esempi in Oman (rocce ultramafiche, da cui escono acque alcaline e idrogeno naturale, fig. 6) ed in Giordania (Maqarin, fig. 7) .



Figura 6- Acque alcaline in OMAN (foto da Georneys web site)



Figura 7- Acque alcaline in Maqarin, Giordania (foto da NAGRA web site)

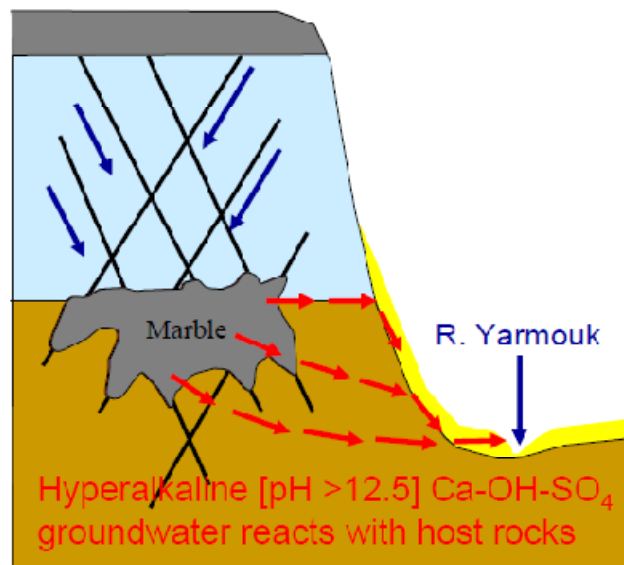


Figura 8 Schema della formazione di acque alcaline nel sito di Maqarin che riaffiorano nel fiume Yarmouk-analogo naturale dell'evoluzione del percolato alcalino rilasciato dai residui cementizi in un deposito LLW/ILW (figura da A. E. Milodowski, (16))

2.5 LIMITAZIONI

L'uso degli analoghi non deve essere considerato un approccio teorico alla modellazione, in quanto la modellazione stessa introduce delle forti semplificazioni al processo reale, tuttavia spesso è un utilissimo elemento di studio, realisticamente attuabile in assenza di dati specifici o laddove non si è sicuri della accuratezza degli stessi, che può avvalorare certe tesi, confermare i risultati della modellazione, fornire dati di input nella modellistica stessa, confermare la bontà di

certe supposizioni circa l'utilizzo di materiali, rocce o contesti geologici per la realizzazione di un deposito. E' chiaro che la confidenza nella validità dell'analogo aumenta con la qualità della giustificazione che ha portato alla sua scelta, ma occorre considerare nei risultati finali dell'analisi di sicurezza il grado d'incertezza associato alla scelta dell'analogo. L'incertezza è associata alle differenze del contesto (sistema di studio) che si sta analizzando, non di certo al processo che ha caratterizzato l'evoluzione dell'analogo naturale; questo perché ciò che lo studioso si trova ad affrontare è il risultato di un processo naturale, di cui noi vediamo gli esiti finali. Sta proprio alla capacità di chi affronta il problema, individuare l'analogo naturale migliore che offra un contesto simile a quello che si vuole analizzare.

Si elencano, in ordine d'importanza, alcune linee guida per la scelta dei dati da utilizzare per valutare i parametri di trasferimento dei radionuclidi nell'analisi di sicurezza:

1. dati relativi al parametro specifico per lo specifico radionuclide (*ipotesi senza analoghi*)
2. dati relativi al parametro specifico per un altro isotopo dello stesso elemento (*analogo isotopico*- preferibilmente non un isotopo brevi-vita per uno a lunga vita, in quanto non possono persistono a lungo abbastanza nell'ambiente per rivelare il comportamento caratteristico dell'elemento).
3. dati relativi al parametro specifico per un elemento analogo (*analogo chimico*).
4. dati relativi ad un parametro correlato (ad esempio tipo di piante o prodotti animali) per lo specifico radionuclide / elemento (*parametro analogo*)

E' utile notare che l'ordine delle opzioni 3 e 4 è reversibile nel senso che dipende dallo specifico caso: ad esempio l'ordine è valido se la scelta è fra un elemento analogo ben conosciuto e un prodotto analogo di un animale diverso, mentre potrebbe essere invertito se la scelta è fra una pianta simile per un elemento che ha un elevata mobilità nelle piante ed un elemento analogo generico.

ASSESSMENT REALISTICO E CONSERVATIVO

Come in ogni altra scelta dei parametri utilizzati per la modellazione, la scelta degli analoghi deve tenere in considerazione: il contesto dell'analisi di sicurezza, il livello desiderato di similitudine con la realtà fenomenologica e la valutazione dell'uso di ipotesi conservative. E' interessante notare che la scelta dell'analogo può essere differente se ci si vuole indirizzare verso un assessment realistico o conservativo.

Ad esempio fra i lantanidi l'approccio conservativo potrebbe prediligere la scelta di samario e l'europio come analoghi (in quanto sono più vicini nel periodo della tavola periodica), tuttavia l'approccio realistico potrebbe preferire il Ce in quanto per esso è disponibile una quantità di dati sperimentali maggiori.

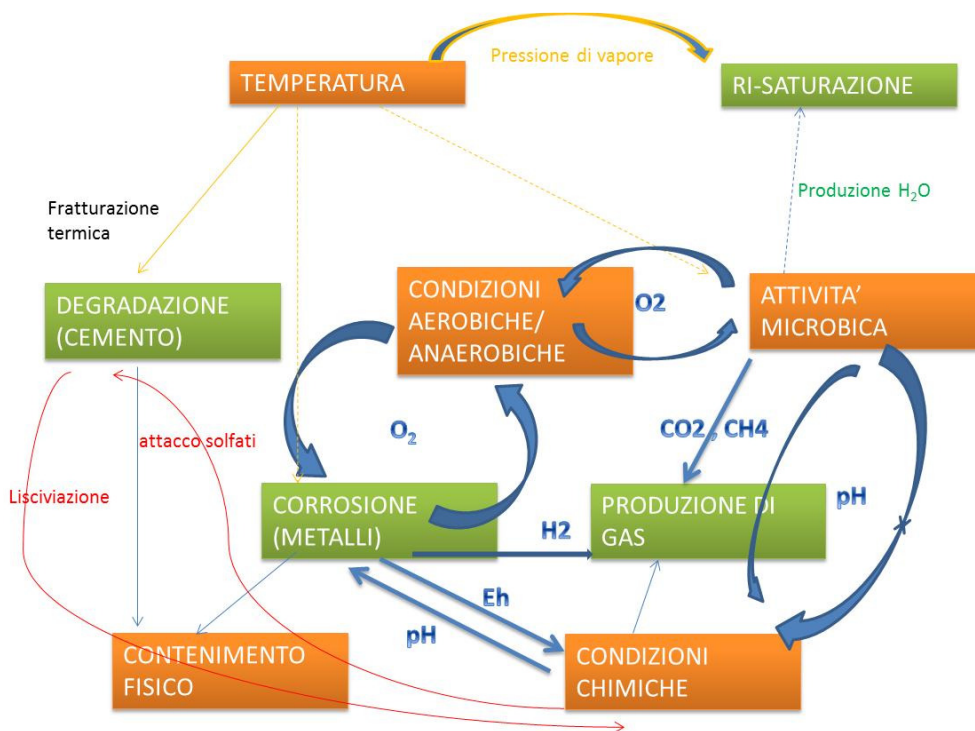


Figura 9 – Possibile schema delle interazioni che avvengono nella realtà del sistema geologico. In arancio le caratteristiche del sistema, in verde i processi. Le frecce blu indicano le reazioni governate dal potenziale redox e dal pH, quelle arancioni indicano l'influenza della temperatura, quelle rosse le reazioni chimiche dei materiali cementizi.

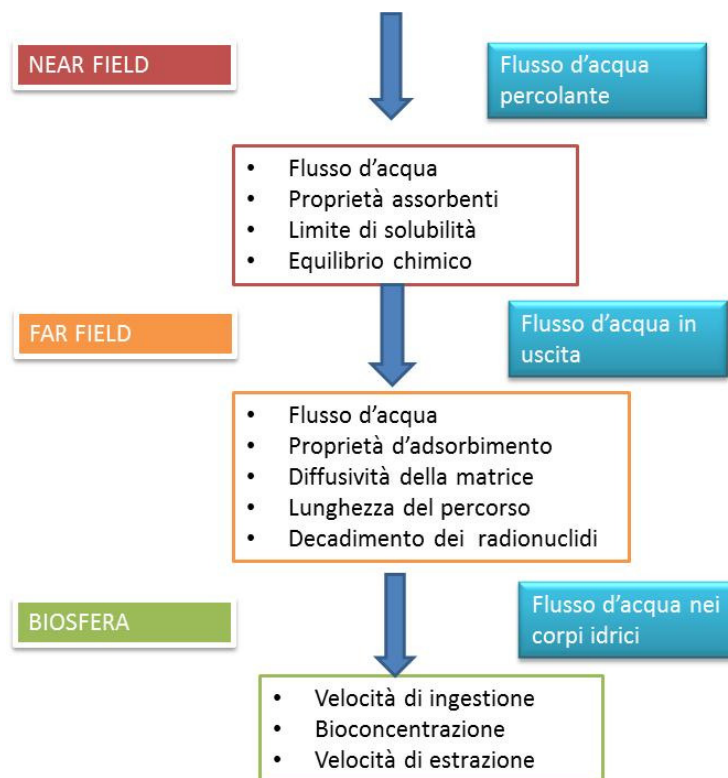



Figura 10 – Possibile schema delle interazioni semplificate usate per un modello di performance assessment (da confrontare con lo schema di fig. 9)

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	NNFISS – LP4 - 031	0	L	16	23

3. PERFORMANCE ASSESSMENT

L'attività di performance assessment supporta il processo decisionale nella pianificazione di un deposito per i rifiuti radioattivi e nella sua progettazione e realizzazione.

In particolare, fornisce uno strumento per valutare l'idoneità di un sito e della relativa progettazione dal punto di vista di un controllo della sicurezza del deposito a lungo termine, sulla base delle attuali conoscenze scientifiche delle caratteristiche rilevanti del sito, degli eventi e dei processi che possono aver luogo in esso.

Attualmente le valutazioni di sicurezza più moderne sono basate su scenari e ciò significa che l'evoluzione più probabile e le alternative meno probabili vengono formulati in maniera bottom-up attraverso una combinazione di funzioni, eventi e processi (FEP)¹ che si pensa possano verificarsi in varie parti del deposito nel corso del suo ciclo operativo e che, combinandosi, possano influenzare l'evoluzione dello stato del deposito in particolari direzioni. Proprio nella definizione, identificazione e controllo dei FEP gli analoghi naturali si stanno dimostrando di primaria importanza.

Parallelamente a questo approccio deterministico si è giunti alla consapevolezza che il valore finale di un'analisi di sicurezza (per esempio la stima della dose radiologica al gruppo rappresentativo) non è sufficiente, di per sé, a fornire una misura adeguata delle prestazioni del deposito. Molte autorità di regolamentazione ora richiedono espressamente valutazioni di sicurezza sostenute da indicatori qualitativi e quantitativi che possano risultare convincenti non solo per i tecnici ma per tutti gli attori del processo decisionale, inclusa la popolazione (17).

In particolare il ruolo dell'utilizzo degli analoghi naturali per la PA² si basa sull'osservazione di alcuni fattori determinanti che influenzano la complessità del trasporto dei radionuclidi nella geosfera:

- la struttura geologica, le eterogeneità e le anisotropie (18);
- La diversità dei singoli processi che sono solitamente inclusi nei termini collettivi "assorbimento" o "ritardo" (19);
- La presenza di colloidali, sostanze organiche e microorganismi nelle acque (20);
- Errori ed incertezze intrinseci al modello e la necessità di validare il modello (21).

I modelli sviluppati negli anni '90 cercarono di utilizzare dei codici che accoppiassero i processi fisici (essenzialmente il trasporto nelle acque) con quelli chimici (ritardo, adsorbimento, speciazione) per ottenere una rappresentazione concettuale più complessa della migrazione dei radionuclidi (21).

¹ FEP: Features, Event, Processes

² PA: Performance Assessment

Successivamente con l'aumentata disponibilità di potenza di calcolo il fattore limitante non è più la complessità delle espressioni matematiche che descrivono il sistema ma è la limitatezza della conoscenze dei processi che realmente avvengono in natura e la capacità di validare i modelli sulla base di esperimenti su scala di laboratorio (18).

3.1 I PROCESSI DI TRASPORTO

I meccanismi di trasporto di un flusso qualsiasi associati ai gradienti che lo causano sono sintetizzati nella **matrice di Onsager** che elenca i processi diretti responsabili del trasporto (elementi sulla diagonale, in rosso) e quelli accoppiati (elementi fuori diagonale).

MATRICE DI ONSAGER

FLUSSO	GRADIENTE/POTENZIALE			
	TEMPERATURA	GRADIENTE IDRAULICO	GRADIENTE CHIMICO	GRADIENTE ELETTRICO
CALORE	Conduzione termica <i>Legge di Fourier</i>	Filtrazione termica	Effetto Dufour	Effetto Peltier
FLUIDO	Osmosi Termica	Advezione <i>(Legge di Darcy)</i>	Osmosi Chimica	Osmosi Elettrica
SOLUTO	Diffusione termica	Iperfiltrazione	Diffusione <i>(Legge di Fick)</i>	Elettroforesi
CORRENTE	Effetto Seebeck o Thompson	Effetto Rouss	Diffusione e Potenziale di Membrana	Conduzione Elettrica <i>(Legge di Ohm)</i>

Nello specifico dei processi che coinvolgono lo scambio di massa (fluidi, soluto, solvente) è possibile produrre un'ulteriore schematizzazione come segue:

PROCESSI DI TRASPORTO

CONVEZIONE	movimento massivo di un fluido (e del soluto in esso contenuto) indotto da un gradiente di pressione
DIFFUSIONE	movimento di un soluto indotto da un gradiente di concentrazione
CAPILLARITA'	movimento di soluzioni acquose indotto da una pressione negativa nei pori all'interno di una matrice rocciosa o di microfratture
DISSOLUZIONE	trasferimento di un soluto in soluzione indotto da una sotto saturazione nelle acque sotterranee o interstiziali
RECOIL	migrazione di un radionuclide figlio da una soluzione solida ad una acquosa a causa del decadimento alfa del progenitore
ADSORBIMENTO COLLOIDALE	adsorbimento o inclusione di un radionuclide in un colloide sospeso in acqua
DESORBIMENTO	rimozione di un radionuclide da una superficie minerale indotta da interazione molecolare con la soluzione (equilibrio in soluzione)
COMPLESSAZIONE	formazione di composti contenenti il radionuclide con modifica delle proprietà chimico-fisiche in soluzione

3.1 I PROCESSI DI RITENZIONE

Lo studio dei processi di ritenzione riguarda l'analisi dei processi che possono prevenire o ritardare la migrazione dei radionuclidi, veicolata da sali o dai colloidali, tramite i meccanismi di cui sopra. E' possibile ricavare informazioni sui fenomeni di ritenzione da sistemi naturali, da esperimenti sul campo associati a studi in laboratorio (22).

La considerazione dei **processi di ritenzione nella geosfera** fa parte della performance assessment, in misura via via crescente man mano che si passa dalla pianificazione alla progettazione, realizzazione e monitoraggio della struttura del deposito.

Dal punto di vista della performance assessment i processi di ritenzione sono importanti, anche se l'aspetto quantitativo viene considerato solo assumendo un coefficiente di distribuzione K_d conservativo per ogni radionuclide e introducendo un'incertezza sui parametri considerati.

Un approccio diverso è quello di utilizzare delle funzioni semi-empiriche per rappresentare la dipendenza di K_d dalle condizioni geochimiche (che sono a loro volta spazio e tempo dipendenti) anche se ovviamente il loro utilizzo deve essere confinato all'interno delle particolari condizioni in cui i valori di K_d si sono dimostrati applicabili (23).

Da un punto di vista strettamente pratico è possibile suddividere i processi di ritenzione in due grandi categorie:

- Processi che portano ad un ritardo della migrazione dei radionuclidi (**retardation**)
- Processi che portano all'immobilizzazione dei radionuclidi (**immobilizzazione**)

PROCESSI DI RITENZIONE		
RETARDATION	ASSORBIMENTO	rimozione di un radionuclide da una soluzione ad una superficie minerale tramite interazioni molecolari
	PRECIPITAZIONE	trasferimento dalla fase liquida alla fase solida indotta dalla soprassaturazione chimica
	DIFFUSIONE IN MATRICE	trasferimento di radionuclidi dentro i pori della matrice rocciosa partire da un moto convettivo verso un moto più lento controllato dalla diffusione
	FILTRAZIONE	rallentamento meccanico della convezione di particelle a causa della matrice porosa della roccia
IMMOBILIZZAZIONE	PRECIPITAZIONE	trasferimento dalla fase liquida alla fase solida indotta dalla soprassaturazione chimica
	INGLOBAMENTO	co-precipitazione o complessazione di radionuclidi in composti che sono insolubili
	FILTRAZIONE COLLOIDALE	formazione di colloidali di dimensioni maggiori dei pori della matrice rocciosa

RETARDATION

La **retardation** è definita come il rallentamento del passaggio di una specie attraverso un mezzo (naturale, artificiale, fisico, chimico, geologico...).

Esempi di tale processo sono il meccanismo di sorption di un radionuclide sulla superficie di un minerale che avviene tramite un legame reversibile chimico o fisico (sorption è un termine collettivo che ingloba tutta una serie di meccanismi di cui l'adsorbimento vero e proprio ne rappresenta una fase) oppure la diffusione di un radionuclide da una regione di acque fluenti (ad esempio in una falda) ad una di acque stagnanti (ad esempio negli spazi interconnessi della parete della falda).

IMMOBILIZZAZIONE

L'**immobilizzazione** è definita come la barriera al passaggio di alcune specie attraverso un mezzo (naturale, artificiale, fisico, chimico, geologico...). Essa può avvenire, ad esempio, tramite l'inglobamento o il legame di un radionuclide su superfici solide fisse (ad esempio per precipitazione o co-precipitazione di soluti), oppure tramite la filtrazione di colloidali che incorporano i radionuclidi. Questi processi per essere considerati "immobilizzanti" devono essere efficaci su una scala di tempi congrua con quella della performance assessment (centinaia/migliaia di anni) tuttavia occorre considerare che una possibile ri-mobilizzazione possa avvenire nel caso di cambiamenti dei parametri chimici, fisico e geologici che avevano favorito a suo tempo l'immobilizzazione.

Questi processi di ritenzione possono essere influenzati entrambi dalle proprietà chimico-fisiche dei radionuclidi e dalle caratteristiche del mezzo geologico e sono, in genere, favoriti da:

- Presenza di acque sotterranee stagnanti o con basse velocità nelle rocce circostanti il deposito.
- Presenza di interfacce acque stagnanti/mobili che favoriscono la diffusione in matrice
- Composizione mineralogica che favorisce le interazioni geochimiche dei radionuclidi sulle superfici dei minerali.
- Accessibilità di superfici adsorbenti
- Strutture porose che favoriscono la filtrazione dei colloidali che inglobano i radionuclidi.

I colloidali tuttavia rappresentano un sistema che necessita studi ed approfondimenti specifici in quanto, pur essendo coinvolti negli stessi meccanismi di rallentamento o di immobilizzazione, a causa della loro area specifica maggiore sono caratterizzati da velocità e tempi di migrazione diversi da quelli dei radionuclidi in soluzione

I due processi descritti sopra, pur essendo distinti in maniera arbitraria, possono nella realtà avvenire consecutivamente senza soluzione di continuità, come nel caso di un processo di sorption sulla superficie (retardation), seguito da un inglobamento nella matrice solida (immobilisation), oppure possono influenzarsi a vicenda.

Dal punto di vista strettamente legato alla PA, lo studio della migrazione di radionuclidi deve indicare quanto è necessario conoscere appieno i meccanismi che governano un fenomeno, quali

sono le conseguenze derivate dal trascurare un fenomeno dal processo della PA, come è possibile determinare se si hanno dati sufficienti sulle caratteristiche del sito per poter formulare una adeguata PA.

L'interazione fra la PA, lo studio degli analoghi naturali e i risultati di attività sperimentali in situ, diviene così di fondamentale importanza proprio per integrare e convalidare i dati utilizzati durante le fasi di progettazione ed esecuzione.

PROCESSO	Osservabili, analoghi naturali	CARATTERISTICHE E PARAMETRI	IMPATTO SULLA PERFORMANCE ASSESSMENT
SORPTION	<ul style="list-style-type: none"> Sistemi naturali, processi sperimentali ed industriali in laboratorio Natura delle specie in soluzione ed in superficie Stechiometria delle reazioni di superficie 	<ul style="list-style-type: none"> Riguarda la formazione e dissociazione dei complessi o scambio di specie ioniche È un processo reversibile, governato dalla cinetica chimica Il coefficiente di distribuzione K_{ds} che lo caratterizza varia notevolmente con la composizione chimica della fase acquosa e della superficie all'interfaccia (24) 	<ul style="list-style-type: none"> La maggior parte dei modelli utilizza il parametro K_{ds}. Questo parametro definisce il coefficiente di distribuzione di una specie tramite meccanismo di sorption e può essere correlata a parametri geochimici (pH, Eh) tramite funzioni semi-empiriche. La scelta del K_{ds} deve essere coerente con la variabilità spaziale e temporale della composizione geochimica dei mezzi che sono considerati nella PA
DIFFUSIONE	<ul style="list-style-type: none"> Sistemi naturali con falde e fratture Miniera di uranio a Pocos de Caldas, Brasile Misure di emanazione di radon 	<ul style="list-style-type: none"> Dipende dalla porosità della matrice e dalla grandezza delle specie interessate È governata dal gradiente idraulico Varia con l'eterogeneità della matrice e aumenta in zone con fratture e disomogeneità È un fenomeno poco probabile nei colloidi 	<ul style="list-style-type: none"> La maggior parte dei modelli utilizza la legge di Fick. L'eterogeneità della matrice viene semplificata attraverso l'utilizzo di zone omogenee di estensione limitata.
COLLOIDI	<ul style="list-style-type: none"> ubiquitari in tutte le acque sotterranee Bavarian aquifer Boom Clay (mobility of ^{14}C) (25) 	<ul style="list-style-type: none"> Classificati in colloidi organici, inorganici e "radio-colloidi" (26) Dimensioni da 1nm a 1 μm La loro stabilità decresce con la salinità delle acque e quindi con la profondità della falda acquifera 	<ul style="list-style-type: none"> Per i colloidi organici derivanti da sostanze umiche la loro concentrazione può essere stimata dalla concentrazione del carbonio organico disciolto (DOC), tipicamente 10^{17}-10^{20} particles/macromolecules per litro Per i colloidi inorganici la concentrazione dipende dalla geochimica delle acque (27)

4 CONCLUSIONI

Lo studio degli analoghi naturali è un campo assai vasto e multidisciplinare in quanto coinvolge competenze di chimica, geochimica e geofisica, geologia, biologia.... Nonostante la complessità dei sistemi naturali è tuttavia possibile utilizzare le conoscenze acquisite durante gli studi ad essi applicati per ottenere informazioni, con diversi gradi di dettaglio e di impatto, per la valutazione della safety assessment e della performance assessment di un deposito per i rifiuti radioattivi.

Per questo motivo il concetto di analogo naturale si va sempre più affermando negli studi a supporto della Performance Assessment di depositi di rifiuti radioattivi, non in sostituzione della progettazione e modellazione dei fenomeni di trasporto e di rilascio ma proprio a loro supporto, attraverso **informazioni sia qualitative che quantitative**.

Le informazioni **qualitative** permettono, in fase di progettazione, l'elaborazione di solide giustificazioni sperimentali nella scelta del sito e dei materiali, il supporto alla struttura dei modelli concettuali e l'analisi dei possibili scenari evolutivi, nonché la valutazione delle incertezze che occorre considerare quando si applica un modello ad un sistema reale.

Le informazioni **quantitative** supportano, in fase di verifica della modellazione, la scelta dei parametri principali utilizzati (coefficienti di trasporto, di sorption, velocità di corrosione,...) e l'utilizzo di valori chimici e termodinamici specifici (concentrazioni, strutture cristalline, entalpie...) usati nell'analisi di sicurezza.

La disponibilità inoltre di avere esempi pratici, visibili e schematizzabili, supporta anche la **comunicazione** e le scelte da sottoporre a tutti gli attori coinvolti nel processo decisionale, anche a quelli che non appartengono alla comunità scientifica specifica.

A riprova di questo si richiamano alcune iniziative internazionali sul tema:

NAWG	Natural Analogues Working Group http://www.natural-analogues.com
GEOTRAP	Progetto OECD/NEA sulla migrazione dei radionuclidi in sistemi geologici ed eterogeneici http://www.oecd-nea.org/rwm/geotrap.html
NANet	Network to review natural analogue studies and their applications to repository safety assessment and public communication
NATAN	Progetto bilaterale di cooperazione fra Germania e Repubblica Ceca (NATURAL Analogues) sullo studio della mobilitazione dell'uranio in sedimenti argillosi nel sito di Ruprechtov (CZ)
EU co-funded initiative study : Oklo (Gabon), Palmottu (Finlandia) and El Berrocal (Spagna)	Iniziativa internazionale cofinanziata dalla commissione europea attraverso le quali sono stati studiati dei siti rappresentativi

Bibliografia

1. **Côme, B. & Chapman, N.A.** *Natural analogue working group, CEC Nuclear Science and Technology Report, EUR 10315.* Luxembourg : Commission of the European Communities, 1986.
2. **W.M.Miller, W.R.Alexander, N.A.Chapman, I.G.McKinley, and J.A.T.Smellie.** *Geological disposal of radioactive wastes and natural analogues.* Amsterdam : Pergamon, 2000. Vols. Waste management series, vol. 2.
3. **IAEA.** *Natural analogues in performance assessments for the disposal of radioactive wastes.* Vienna : IAEA, 1989.
4. *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments, TECDOC No. XXX.* Vienna : IAEA, 2008.
5. **O'Learly, M.H.,** Carbon isotope fractionation in plants. *Phytochemistry.* 1981, Vol. 20, 4, pp. 553-567.
6. **Galimov, E. M.,** Isotope organic geochemistry. 2006, Vol. 37, pp. 1200-1262.
7. **Chacko, T., et al.** Equilibrium Oxygen, Hydrogen and Carbon Isotope Fractionation Factors Applicable to Geologic Systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry.* 2001, Vol. 43, pp. 1-81.
8. **Santschi, P. H., and Schwehr, K. A.,** $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ as a new environmental tracer or geochronometer for biogeochemical or hydrodynamic processes in the hydrosphere and geosphere: the central role of organo-iodine. *Science of The Total Environment.* 2008, Vol. 321, pp. 257-271.
9. **MacKenzie AB, Scott RD, Linsalata P, Miekeley N, Osmond JK and Curtis DB.** *Natural radionuclide and stable element studies of rock samples from the Osamu Utsumi mine and Morro do Ferro analogue study sites, Polos de Caldas Brazil.* Stockholm, Sweden : SKB, 1990. SKB Technical Report.
10. **Conradson, S.D., Clark, D.L., Neu, M.P., Runde, W., Tait, C.D.,** Characterizing the Plutonium Aquo Ions by XAFS Spectroscopy. 2000, Vol. 26.
11. **Prikyri, J.D.** "Migration behavior of naturally occurring radionuclides at the Nopal I uranium deposit, Chihuahua, Mexico". *Journal of Contaminant Hydrology.* 1997, Vol. 26, pp. 61-69.
12. **Everitt, R.** Litho-structural layering within the Archean Lac du Bonnet Batholith, at AECL's Underground Research Laboratory, Southeastern Manitoba. *Journal of Structural Geology.* 1998, Vols. 9-10, pp. 1291-1304.
13. **Blyth, A.** Origins, closed system formation and preservation of calcites in glaciated crystalline bedrock: evidence from the Palmottu natural analogue site, Finland. *Applied Geochemistry.* 2004, Vol. 5, pp. 675-686.
14. **Ahonen, L., Kaija, J., Paananen, M., Hakkarainen, V., Ruskeenieni, T.,** *Palmottu natural analogue: A summary of the studies.* s.l. : Espoo, 2004.
15. **Alexander, W. R., McKinley, I. G.,** A review of the use of natural analogues to test performance assessment models of a cementitious near field. *Waste Management.* 1992, Vol. 12, pp. 253-259.

16. **Milodowski, A. E.,** The Maqarin Natural Analogue. *presentation at NAWG 2011, Cyprus*. 2011.
17. **NEA.** *Post-closure safety case for geological repositories: nature and purpose*. s.l. : OECD/NEA, 2004.
18. **Smith, P. A., Alexander, W. R., Kickmaier, W., Ota, K., Frieg, B. & McKinley.** Development and testing of radionuclide transport models for fractured rock: examples from the Nagra/JNC Radionuclide Migration Programme in the Grimsel Test Site. *J. Contam. Hydrol.* 2001, Vol. 47, pp. 335-348.
19. **Sibley, T. H. & Myttenaere.** *Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. Amsterdam : Elsevier, 1986.
20. **McCarthy, J. F. & Zacchara.** Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 1989, Vol. 23, pp. 496-502.
21. **Lichtner, P. C, Steefel, C. I. & Oelkers, E. H.** Reactive transport in porous media. *Reviews in Mineralogy*. 1996, Vol. 34.
22. **Heath, M.J.** How geologist view retention. *Radionuclide Retention in Geological Media*. s.l. : OECD 2002, NEA n. 3061, 2001.
23. **Eisenberger, N.A.** Importance measures for Nuclear Waste Repositories. *Reliability Engineering and System Safety*. 2000, Vol. 70, pp. 217-239.
24. **NEA.** *Using Thermodynamic Sorption models for Guiding Radioelement Distribution Coefficient (Kd) Investigation: A Status Report*. Paris, France : OECD/NEA, 2001.
25. **Dierckx, A., Put, M., De Cannière, P., Wang, L., Maes, N., Aertsens, M., Maes, A., Vancluysen, J., Verdickt, W., Gielen, R., Christiaens, M., Warwick, P., Hall, A., and Van der Lee, J.,** *Transport of radionuclides due to complexation with organic matter in clay formations–TRANCOM-Clay*. s.l. : Final report Nuclear Science and Technology, European Commission, 2000. EUR19135EN.
26. **Morgan, W. Stumm and J.S.** *Aquatic Chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 1995.
27. **L. Lührmann, U. Noseck and C. Tix. 1998.** Model of contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. *Water Resources Research*. 1998, Vol. 34, 3, pp. 421-426.