



Elementi per la sostenibilità del ciclo del combustibile nucleare – PAR 2017

R. Pergreffi, R. Calabrese, G. Ottaviano, F. Padoani, A. Rizzo,
F. Rocchi, C. Telloli

Elementi per la sostenibilità del ciclo del combustibile nucleare – PAR 2017

R. Pergreffi, R. Calabrese, G. Ottaviano, F. Padoani, A. Rizzo, F. Rocchi, C. Telloni (ENEA)

Settembre 2018

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2017

Area: Generazione di energia elettrica con basse emissioni di carbonio

Progetto: Sviluppo competenze scientifiche nel campo della sicurezza nucleare e collaborazione ai programmi internazionali per il nucleare di IV generazione - Linea Progettuale 1

Obiettivo: Metodi e analisi per verifiche di sicurezza

Responsabile del Progetto: Federico Rocchi, ENEA

Questo rapporto contiene i tre seguenti Rapporti Tecnici ENEA:

- R. Pergreffi, Valutazione di differenti scenari per la riduzione degli inventari di transuranici provenienti dal riprocessamento di combustibile UOx, ADPFISS-LP1-114
- R. Calabrese, Molecular Dynamics Calculations: PuO₂ Thermophysical Properties, ADPFISS-LP1-110
- G. Ottaviano, F. Padoani, A. Rizzo, F. Rocchi, C. Telloli, Aspetti metodologici per la sicurezza delle sorgenti radioattive GALAXY SERPENT EXERCISE v3, ADPFISS-LP1-123

Title

Valutazione di differenti scenari per la riduzione degli inventari di transuranici provenienti dal riprocessamento di combustibile UOx

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto tecnico

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione

Argomenti trattati: Studi di scenario, COSI, plutonio, attinidi minori

Sommario

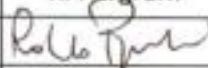
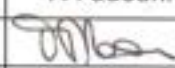
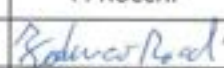
Il presente rapporto documenta l'attività svolta da ENEA nel 2017 sulla gestione dei transuranici (TRU) all'interno del gruppo di lavoro dell'Advanced Fuel Cycle Scenarios della Nuclear Energy Agency (NEA). L'obiettivo è stato quello di individuare degli scenari in grado di ridurre e stabilizzare, in un orizzonte temporale di 300 anni, gli inventari di plutonio e attinidi minori provenienti da reattori di potenza di tipo PWR a UOX. Precede una descrizione di carattere introduttivo della struttura del codice di scenario COSI6 (la versione utilizzata in questo studio è la V8.0.2 del 2015) e del codice di evoluzione CESAR5.3 (che implementa la libreria di dati nucleari JEFF3.1.2) utilizzato per valutare l'evoluzione del combustibile nucleare dentro (irraggiamento) e fuori (raffreddamento) dal reattore.

Note

Autori: R. Pergreffi

Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	26/11/2018	NOME	R. Pergreffi	F. Padoani	F. Rocchi
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 27
--	---	-----------------------------	---------------------------------	-----------------------------	----------------------------

Sommario

1. Introduzione.....	3
2. Descrizione del Benchmark.....	5
3. Codice di scenario COSI.....	7
4. Descrizione degli scenari e principali risultati.....	13
5. Conclusioni.....	27
6. Bibliografia	27

1. Introduzione

Con il decreto dell'Ambiente e del Ministero dello Sviluppo Economico del 7 agosto 2015 in cui i rifiuti radioattivi vengono classificati in base alla loro destinazione finale, la normativa italiana si è definitivamente allineata alle raccomandazioni internazionali fornite dalla IAEA [1]. In tale decreto si specifica che per i rifiuti a bassa attività e per la maggior parte di quelli a media¹ si deve prevedere la custodia in impianti superficiali per un periodo tipicamente compreso tra i 300 e i 500 anni, mentre per i rifiuti ad alta² attività sono necessari impianti in formazioni geologiche che assicurino una stabilità anche in assenza di custodia umana (Tabella 1).

Categoria	Condizioni e/o Concentrazioni di attività	Destinazione finale
Esenti	- Art. 154 comma 2 del D.Lgs n. 230/1995 - Art. 30 o art. 154 comma 3-bis del D.Lgs n. 230/1995	Rispetto delle disposizioni del D.Lgs. n. 152/2006
A vita media molto breve	$T_{1/2} < 100$ giorni - Raggiungimento in 5 anni delle condizioni: - Art. 154 comma 2 del D.Lgs n. 230/1995 - Art. 30 o art. 154 comma 3-bis del D.Lgs n. 230/1995	Stoccaggio temporaneo (art.33 D.Lgs n. 230/1995) e smaltimento nel rispetto delle disposizioni del D.Lgs. n. 152/2006
Attività molto bassa	≤ 100 Bq/g (di cui alfa ≤ 10 Bq/g)	Raggiungimento in $T \leq 10$ anni della condizione: • Art. 30 o art. 154 comma 3-bis del D.Lgs n. 230/1995 Non raggiungimento in $T \leq 10$ anni della condizione: • Art. 30 o art. 154 comma 3-bis del D.Lgs n. 230/1995
Bassa attività	- radionuclidi a vita breve ≤ 5 MBq/g ^{59}Ni-$^{63}\text{Ni} \leq 40$ kBq/g - radionuclidi a lunga vita ≤ 400 Bq/g	Impianti di smaltimento superficiali, o a piccola profondità, con barriere ingegneristiche (Deposito Nazionale D.Lgs n. 31/2010)
Media attività	- radionuclidi a vita breve > 5 MBq/g ^{59}Ni-$^{63}\text{Ni} > 40$ kBq/g - radionuclidi a lunga vita > 400 Bq/g - No produzione di calore	
Alta attività	Produzione di calore o di elevate concentrazioni di radionuclidi a lunga vita, o di entrambe tali caratteristiche.	Impianto di immagazzinamento temporaneo del Deposito Nazionale (D.Lgs n.31/2010) in attesa di smaltimento in formazione geologica

Tabella 1. Classificazione dei rifiuti radioattivi ai sensi del Decreto ministeriale.

Nel 2003, in Italia, la quantità di rifiuti radioattivi a bassa e media attività ammontava a circa 75000 m³, mentre quella di rifiuti ad alta attività³ era pari a 15000 m. Per far fronte sia alla stoccaggio definitivo dei rifiuti radioattivi a breve e media attività che allo stoccaggio temporaneo (50-100 anni) dei rifiuti ad alta attività in attesa del loro stivaggio in un deposito geologico dentro

¹ Vengono definiti a bassa/media attività o a vita breve quei rifiuti radioattivi che perdono quasi completamente la loro radioattività in un tempo dell'ordine di qualche secolo.

² Vengono definiti ad alta attività o a vita lunga i rifiuti radioattivi che richiedono periodi molto più lunghi, da migliaia a centinaia di migliaia di anni.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 4	di 27
--	---	-----------------------------	---------------------------------	-----------------------------	----------------------------

o fuori i confini nazionali⁴, il futuro deposito superficiale temporaneo nazionale dovrà quindi avere una capacità non inferiore a 90.000 m³.

Negli ultimi anni si sta facendo strada, in luogo dello stoccaggio dei rifiuti a lunga vita in depositi geologici, l'ipotesi di un loro parziale recupero. Infatti in alternativa all'utilizzo di impianti di stoccaggio si sta pensando di procedere al riprocessamento del combustibile esausto in modo da ridurre la quantità dei rifiuti da stoccare e recuperare parte come nuovo combustibile. Di grande importanza sono quindi le attività di ricerca attualmente in corso atte a ridurre volumi, radiotossicità e tempi di decadimento dei rifiuti radioattivi ad alta attività e a lunga vita attraverso lo sviluppo di tecnologie nucleari che potrebbero permettere, in futuro, di bruciare tali rifiuti sfruttandone, al contempo, il loro potenziale energetico.

È in questa prospettiva che va inquadrato il Benchmark sulla gestione dei transuranici (TRU) del gruppo di lavoro dell'Advanced Fuel Cycle Scenarios della Nuclear Energy Agency (NEA) di cui ENEA fa parte. Tale attività, avviata nel 2016 e di durata triennale, ha come obiettivo quello di individuare una serie di scenari sostenibili per il bruciamento del combustibile esausto proveniente da reattori di potenza di tipo PWR, dove per sostenibile si deve intendere uno scenario che sia in grado di ridurre e stabilizzare, in un orizzonte temporale di alcune centinaia di anni, gli inventari di plutonio e attinidi minori.

Il presente rapporto documenta l'attività che ENEA ha svolto nell'arco del 2017 all'interno di tale gruppo di lavoro. Precede una descrizione di carattere introduttivo della struttura del codice di scenario COSI6 (la versione utilizzata in questo studio è la V8.0.2 del 2015) e del codice di evoluzione CESAR5.3 (che implementa la libreria di dati nucleari JEFF3.1.2) utilizzato per valutare l'evoluzione del combustibile nucleare dentro (irraggiamento) e fuori (raffreddamento) dal reattore.

⁴ Attualmente l'unico deposito geologico in esercizio nel mondo è il WIPP (Waste Isolation Pilot Plant) gestito dal DOE (Department of Energy) e situato nel deserto salino del New Mexico (USA).

2. Descrizione del Benchmark

Si riportano di seguito le specifiche del benchmark sulla gestione degli inventari di plutonio e attinidi minori (TRU) secondo quanto contenuto nella versione di marzo 2017 [2]. Il benchmark si compone di due fasi:

- ✓ una prima fase relativa alla creazione di scenari di gestione dei transuranici al fine di individuare, tra questi, quelli più promettenti;
- ✓ una seconda fase in cui gli scenari più promettenti sono valutati al fine di operare un confronto tra i codici di scenario utilizzati.

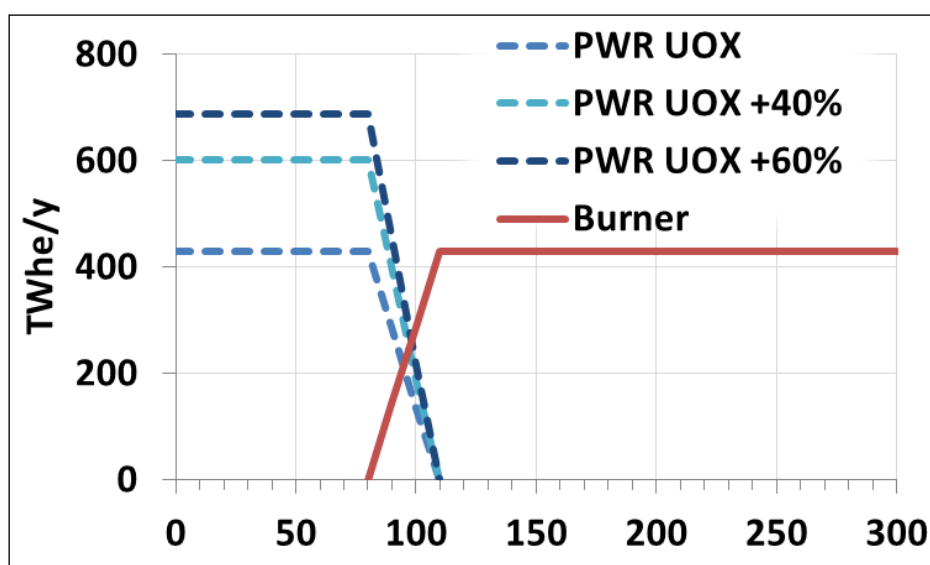


Figura 1. Produzione energetica annuale.

Tutti gli scenari devono prevedere i seguenti tre step:

- ✓ Step 1: flotta PWR UOX all'equilibrio
Da 0 a 80 anni flotta di PWR UOX all'equilibrio a ciclo aperto (quindi senza riprocessamento) per tre diversi livelli di produzione energetica: 430 TWhe/y, 600 TWhe/y (+40%), 690 TWhe/y (+60%) (Figura 1).
- ✓ Step 2: bruciatori di TRU
Da 80 a 110 anni flotta di bruciatori in sostituzione di quella di PWR UOX progressivamente dismessa garantendo una produzione complessiva di 430 TWhe/y.
Da 110 a 190 anni flotta di bruciatori in esercizio a 430 TWhe/y.
Principale obiettivo di questo step è quello di valutare in che misura il combustibile esausto possa essere bruciato. Congiuntamente si è interessati a valutare la possibilità di commissionare una flotta di bruciatori in grado di produrre 430 TWhe/y o, in caso contrario, di identificare la massima produzione di energia raggiungibile.
- ✓ Step 3: evoluzione verso uno stato sostenibile (stabilizzazione dell'inventario di Pu)

ENEA Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 6	di 27
---------------------------------------	---	-----------	---------------	-----------	----------

Da 190 a 300 anni adattamento della flotta di bruciatori per raggiungere una stabilizzazione dell'inventario di Pu e/o di quello di TRU.

L'obiettivo di questa fase è quello di valutare la possibilità di raggiungere uno stato sostenibile dopo la fase di bruciamento.

Il Benchmark prevede che la sostituzione della flotta iniziale di PWR avvenga in un periodo compreso tra 80 e 110 anni⁵. La sostituzione può avvenire con una flotta composta da uno o più tipi di reattori. La scelta del tipo di reattore è del tutto discrezionale. Lo scenario deve coprire un periodo di 300 anni in modo da analizzare sul lungo periodo gli effetti dovuti all'utilizzo della flotta iniziale di PWR. La struttura dello scenario è riportata nel flow chart di Figura 2. Nel benchmark i flussi di materia sono più importanti del numero esatto di impianti di potenza richiesti. Questo significa che frazioni di reattori sono comunque accettate se necessarie per soddisfare la produzione energetica richiesta.

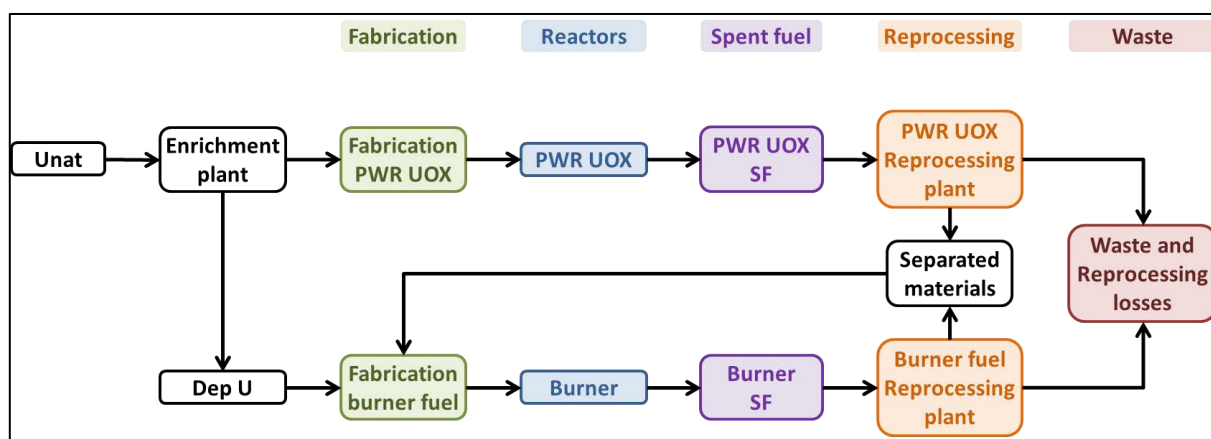


Figura 2. Flow chart.

⁵ E' bene precisare che, in tutto il documento, quando si parla di anni si devono intendere degli istanti temporali a partire da un istante zero di riferimento, e non delle durate temporali.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 7	di 27
--	--	----------------------	--------------------------	----------------------	---------------------

3. Codice di scenario COSI

Sviluppato a Cadarache nel 1985, COSI è un codice di scenario in grado di simulare qualunque sistema nucleare al fine di permettere un confronto tra differenti ipotesi di evoluzione di intere flotte, come anche di differenti ipotesi di partizione e trasmutazione di attinidi minori e plutonio, nel breve medio e lungo periodo [3,4]. Un sistema nucleare si compone di vari impianti:

- ✓ Miniera
- ✓ Impianto di arricchimento
- ✓ Impianto di fabbricazione del combustibile
- ✓ Reattore nucleare
- ✓ Impianto di riprocessamento
- ✓ Stoccaggio temporaneo
- ✓ Smaltimento rifiuti, ecc.

In COSI tutti gli impianti sono collegati tra loro tramite flussi di materia. Ad esempio, i reattori ricevono il combustibile dagli impianti di fabbricazione e questi producono combustibile poi bruciato nei reattori. I flussi di massa sono sempre dettagliati in termini di composizione isotopica. Inoltre, in accordo con quanto avviene nella realtà, tali flussi non sono continui ma sequenziali. Ad esempio il flusso di massa per un dato reattore non è continuo in funzione del tempo ma consiste in una sequenza discreta di batch. Ciononostante, qualora richiesto, è possibile svolgere un calcolo di bruciamento per un qualsiasi intervallo temporale. In COSI vengono considerati all'incirca 100 nuclidi pesanti e 200 prodotti di fissione: tra questi vanno inclusi i nuclidi dell'uranio, del nettunio, dell'americio e del curio e la maggior parte dei prodotti di fissione che contribuiscono al calore di decadimento in una scala temporale superiore all'anno. In COSI ad ogni impianto corrisponde almeno un modello fisico. Per i reattori, ad esempio, si utilizza un modello di evoluzione mentre per gli impianti di fabbricazione un modello di equivalenza.

Vediamo l'uno e l'altro più nel dettaglio.

Modello di evoluzione

COSI può essere accoppiato con i due codici di evoluzione CESAR e ERANOS. CESAR, in particolare, è un codice semplificato che valuta l'evoluzione del combustibile nucleare dentro (irraggiamento) e fuori (raffreddamento) dal reattore (oltre a calcolare parametri fisici quali bilanci di massa, calore di decadimento, radiotossicità, ecc..) risolvendo un sistema di equazioni, chiamato equazioni di Bateman, il cui numero è uguale a quello degli N isotopi presi in esame.

In caso di irraggiamento l'evoluzione della concentrazione dei metalli pesanti è data dalla seguente equazione:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 8	di 27
--	---	-------------------------	-----------------------------	-------------------------	------------------------

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} \Big|_{(Z)} = & \phi(t) [\sigma_c(t) N(t)]_{(Z-1)} + \phi(t) [\sigma_{n,2n}(t) N(t)]_{(Z+1)} + [\lambda_{\beta^-} N(t)]_{(Z+1)} \\ & + [\lambda_{\beta^+}(t) N(t)]_{(Z-1)} + [\lambda_{\alpha}(t) N(t)]_{(Z+2)} + [\lambda_{TI}(t) N(t)]_{(Z)}^m \\ & - \phi(t) \left[(\sigma_c(t) + \sigma_t(t) + \sigma_{n,2n}(t)) N(t) \right]_{(Z)} - [\lambda_{half-life} N(t)]_{(Z)} \end{aligned}$$

mentre per i prodotti di fissione e per alcuni prodotti di attivazione si deve aggiungere un termine che esprime la resa globale di fissione come somma dei prodotti dei tassi di fissione τ degli attinidi fissionabili j per le rese dei prodotti di fissione γ :

$$Y_G \Big|_{(Z)} = \sum_j \gamma_j \Big|_{(Z)} \tau_j$$

Entrambe queste equazioni sono risolte col metodo di Runge-Kutta di secondo ordine.

In caso di raffreddamento, essendo il flusso nullo, l'equazione precedente si semplifica in:

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} \Big|_{(Z)} = & [\lambda_{\beta^-} N(t)]_{(Z+1)} + [\lambda_{\beta^+}(t) N(t)]_{(Z-1)} + [\lambda_{\alpha}(t) N(t)]_{(Z+2)} + [\lambda_{TI}(t) N(t)]_{(Z)}^m \\ & - [\lambda_{half-life} N(t)]_{(Z)} \end{aligned}$$

Per questa equazione, molto più semplice delle precedenti, si utilizza un risolutore di tipo matriciale.

Ovviamente per poter risolvere questo sistema di equazioni differenziali CESAR ha bisogno di conoscere flusso e dati nucleari.

Per quanto riguarda il flusso, questo viene calcolato ad ogni step temporale in funzione dello stato del sistema allo step precedente tramite:

$$\phi(t) = \frac{\Delta BU}{\Delta t} \frac{m_0}{\sum_{i \in \{HN, FP, AP\}} N(i, t-1) (\sigma_f(i, t-1) \overline{E_f(i)} + \sigma_c(i, t-1) \overline{E_c(i)})}$$

che si ottiene a partire dalla seguente equazione in cui il burnup è reso come rapporto tra energia prodotta e massa iniziale dei metalli pesanti m_0 :

$$BU = \frac{(\sum_{i \in HN} NF(i) \overline{E_f(i)} + \sum_{i \in \{HN, FP, AP\}} NC(i) \overline{E_c(i)})}{m_0}$$

$NF(i)$ e $NC(i)$, che esprimono il numero cumulato rispettivamente di fissioni e catture tra t e $(t + \Delta t)$, sono ottenuti discretizzando le equazioni differenziali corrispondenti nell'intervallo di tempo Δt :

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 9 27
--	--	------------------	----------------------	------------------------

$$\begin{cases} \Delta NF = \sum_{i \in HN} \alpha_f(i, t-1) N(i, t-1) \phi(t) \Delta t \\ \Delta NC = \sum_{i \in \{HN, FP, AP\}} \alpha_c(i, t-1) N(i, t-1) \phi(t) \Delta t \end{cases}$$

Nelle equazioni precedenti $\overline{E_f}$ e $\overline{E_c}$ rappresentano le energie medie rispettivamente di fissione e cattura, HN sono gli attinidi, FP i prodotti di fissione e AP i prodotti di attivazione.

Per quanto riguarda i dati nucleari, questi hanno a che fare con:

- ✓ masse atomiche,
- ✓ costanti di decadimento radioattivo,
- ✓ energie (di fissione, cattura e decadimento),
- ✓ rese di fissione,
- ✓ sezioni d'urto.

Masse atomiche e costanti di decadimento, essendo indipendenti dallo spettro, possono essere facilmente recuperate da database.

Le energie di cattura e di fissione, così come le rese di fissione, dipendono viceversa dallo spettro in quanto dipendono dall'energia dei neutroni incidenti. CESAR utilizza due database con le rese di fissione, uno per spettri termici e l'altro per spettri veloci.

Anche le sezioni d'urto dipendono dall'energia e sono soggetti a complessi e non lineari fenomeni come le risonanze. Di conseguenza, le sezioni d'urto sono pesantemente dipendenti dallo spettro. Non essendo CESAR un codice di trasporto in grado valutare lo spettro ad ogni step di burnup, la strategia utilizzata è quella di costruire dei cosiddetti estimatori di sezioni d'urto. Le sezioni d'urto sono infatti funzioni dello spettro come lo spettro è funzione della composizione del combustibile ad un tempo dato. Ma la composizione del combustibile dipende unicamente dalla composizione del combustibile fresco e dal burnup raggiunto a quel tempo. Si ha quindi che composizione del combustibile fresco e burnup sono, per una geometria data, sufficienti per costruire tali estimatori. Nel caso di CESAR, le sezioni d'urto sono rappresentate tramite polinomi di Legendre. Precedenti calcoli di trasporto, realizzati con APOLLO2 per gli spettri termici e con ERANOS per quelli veloci, sono richiesti per determinare le sezioni d'urto. La successiva creazione di estimatori di sezioni d'urto in funzione del burnup e di differenti parametri di trasporto è fatta con APOGENE. Infine le sezioni d'urto parametrizzate a 1 gruppo sono prodotte in librerie di dati cifrati BBL. Una BBL corrisponde a un set di sezioni d'urto a 1 gruppo. Ciascuna libreria ha il suo proprio dominio di validità in termini di composizione di combustibile fresco, burnup e potenza specifica.

La struttura del codice di evoluzione CESAR5.3 è riportata in Figura 3.

ENEA Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 10	di 27
---------------------------------------	---	-----------	---------------	------------	----------

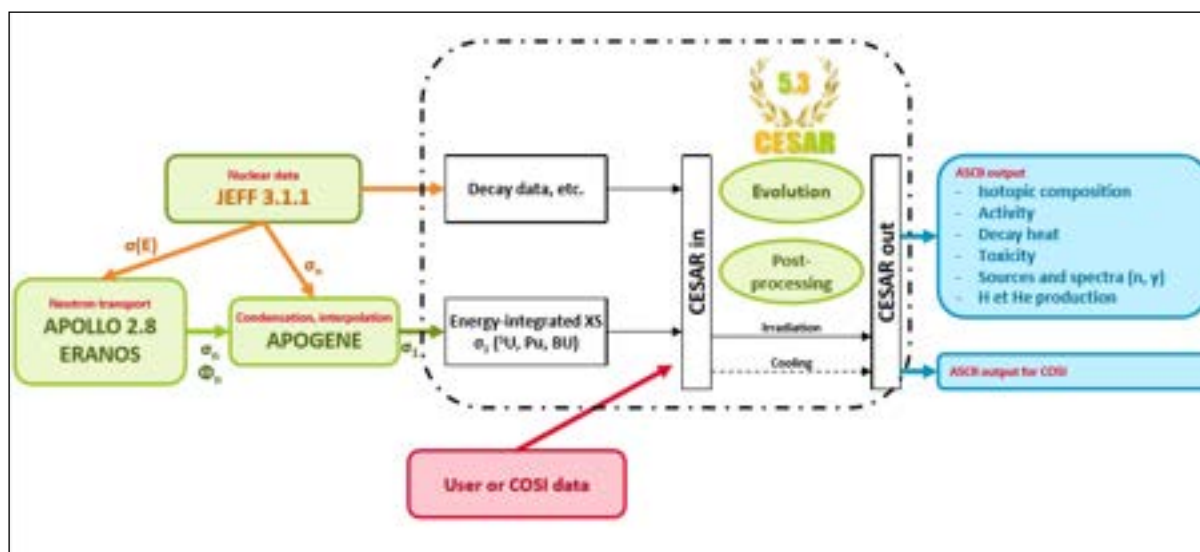


Figura 3. Il codice di evoluzione CESAR5.3.

Modello di equivalenza

In un qualunque reattore nucleare di tipo PWR, l'arricchimento in ^{235}U è definito in modo tale che sia rispettato, ad ogni ciclo di irraggiamento, un criterio di criticità. Tale criterio richiede che, al netto della concentrazione di boro e di eventuali errori computazionali, il reattore resti critico per tutto il ciclo di irraggiamento.

Un problema diverso si pone per quei combustibili – quali MOX, $\text{Th-}^{233}\text{U}$, repU^6 , ecc.. – che non sono realizzati con elementi presenti in natura. Il combustibile MOX, ad esempio, è composto da una miscela di plutonio e uranio depleto e il suo vettore isotopico varia in ragione della natura del combustibile da cui proviene e dal burnup raggiunto. Com'è noto, i diversi isotopi del plutonio contribuiscono in maniera diversa alla reattività. Se, ad esempio, il Pu^{239} per la sua alta sezione d'urto di fissione nel dominio termico e il suo alto fattore di moltiplicazione è un materiale fissile efficace, non altrettanto si può dire del Pu^{240} che presenta una sezione d'urto di cattura ben più grande di quella di fissione. La composizione isotopica influisce sulla cosiddetta qualità (*quality*) del plutonio (o di qualsiasi altro elemento). Una misura della qualità del plutonio in termini di reattività è data dalla somma delle frazioni di massa degli isotopi fissili secondo la seguente equazione:

$$q = \frac{m(\text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{241})}{m(\text{Pu}^{238} + \text{Pu}^{239} + \text{Pu}^{240} + \text{Pu}^{241} + \text{Pu}^{242} + \text{Am}^{241})}$$

Intuitivamente, la qualità di un dato vettore di Pu è collegata al contenuto (*content*) di Pu necessario a mantenere la criticità durante l'intero ciclo di irraggiamento: più la qualità del Pu è alta, più il suo contenuto è basso. Il contenuto di Pu è infatti definito come:

⁶ Uranio riprocessato.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 11 27
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

$$\text{contenuto di Pu} = \frac{\text{massa di Pu nel combustibile fresco}}{\text{massa di metalli pesanti nel combustibile fresco}}$$

Tuttavia questa relazione è di carattere qualitativo e non fornisce alcuna informazione sui valori numerici del contenuto. Il modello di equivalenza serve quindi a calcolare il contenuto fissile di un combustibile fresco in funzione del vettore isotopico:

$$\text{contenuto di Pu} = f(\text{vettore isotopico})$$

Di seguito si riportano le principali equazioni del modello di equivalenza utilizzato per calcolare il contenuto iniziale di plutonio equivalente di un combustibile MOX per SFR (Sodium Fast Reactor). Sia H l'operatore di Boltzmann, ΔH l'operatore dello stato perturbato, P l'operatore di produzione e $\Delta\rho$ la variazione di reattività dovuta a ΔH . Per la teoria delle perturbazioni al primo ordine si ha che:

$$\Delta\rho \approx \frac{\langle \phi^+ | \Delta H \phi \rangle}{\langle \phi^+ | P \phi \rangle}$$

Affinché siano equivalenti, due combustibili devono avere la stessa reattività iniziale. Consideriamo quindi un combustibile equivalente composto soltanto da ^{238}U e ^{239}Pu . In esso il contenuto in massa del plutonio, che indichiamo con t , è dato da:

$$t = \left. \frac{m(239\text{Pu})}{m(239\text{Pu}) + m(238\text{U})} \right|_{\text{combustibile equivalente}}$$

I contenuti in massa dei diversi isotopi nell'altro combustibile, ξ'_i , sono dati da:

$$\xi'_i = \left. \frac{m(i)}{\sum_i m(i)} \right|_{\text{altro combustibile}}$$

Poniamo quindi:

$$\sigma^+ = \nu\sigma_f - \sigma_c$$

Volendo ottenere combustibili tra loro equivalenti, il numeratore dell'equazione della teoria delle perturbazioni al primo ordine si deve annullare. Si ha pertanto:

$$\int \left[\sum_{i \in} \xi'_i \sigma_i^+(u) - (1-t)\sigma_{238\text{U}}^+(u) - t\sigma_{239\text{Pu}}^+(u) \right] \phi^+(u)\phi(u)du = 0$$

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 12	di 27
--	---	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Introducendo

$$\overline{\sigma^+} = \frac{\int \sigma^+(u) \phi(u) \phi^+(u)}{\int \phi(u) \phi^+(u)}$$

e ponendo uguale a zero il solo termine tra parentesi quadre, si ottiene:

$$t = \frac{\sum_i \xi'_i \overline{\sigma_i^+} - \overline{\sigma_{238U}^+}}{\overline{\sigma_{239Pu}^+} - \overline{\sigma_{238U}^+}} = \sum_i \xi'_i \omega_i$$

con

$$\omega_i = \frac{\overline{\sigma_i^+} - \overline{\sigma_{238U}^+}}{\overline{\sigma_{239Pu}^+} - \overline{\sigma_{238U}^+}}$$

che esprime il peso in termini di reattività dei materiali fissili e fertili (in questo caso del ^{239}Pu e del ^{238}U rispettivamente). In generale, i valori di ω_i sono calcolati con codici di trasporto (ad esempio ERANOS o APOLLO), mentre le composizioni isotopiche ξ'_i per i materiali fissili e fertili sono ottenute da simulazioni. L'espressione del contenuto di plutonio nell'altro combustibile è data allora da:

$$t' = \frac{t - \sum_{i \in U} \omega_i \xi'_i}{\sum_{i \in Pu} \omega_i \xi'_i - \sum_{i \in U} \omega_i \xi'_i}$$

Il risultato del modello di equivalenza è quindi il contenuto fissile t' nella miscela.

In forma generale, possiamo scrivere che il contenuto fissile di TRU in un certo combustibile, dato da:

$$t' = \frac{t - \sum_{i \in fertile} \omega_i \xi'_i}{\sum_{i \in fissile} \omega_i \xi'_i - \sum_{i \in fertile} \omega_i \xi'_i}$$

è funzione delle composizioni isotopiche dei materiali fissili e fertili tramite il termine ξ'_i e di burnup e frazionamento anche tramite ω_i che, come si è detto, rappresenta il peso in reattività dei diversi materiali.

Per reattori a spettro termico i modelli di equivalenza prevedono una formulazione differente.

4. Descrizione degli scenari e principali risultati

Venendo alla descrizione degli scenari sviluppati da ENEA, è necessario premettere quanto segue. Tutti gli scenari sono stati ottenuti utilizzando i tre reattori per i quali si dispone di librerie in CESAR5.3 e cioè:

- ✓ PWR alimentato a UOX;
- ✓ PWR alimentato a MOX;
- ✓ SFR (con breeding gain di 1,03).

Tipo di fuel e numero di BBL delle tre librerie utilizzate sono riportati in Tabella 2.

Versione di CESAR	Tipo di fuel in CESAR	Numero BBL	Descrizione
CESAR5.3	UOX	4	PWR UOX
	MOXP	800	PWR MOX
	MOXS	2666	SFR

Tabella 2. Librerie presenti in CESAR5.3.

Sulle differenze tra MOXP (MOX per PWR) e MOXS (MOX per SFR) si riportano in Tabella 3 i valori minimi e massimi di alcune variabili contenute nelle librerie di CESAR5.3 corrispondenti. Tra queste variabili, di grande importanza è quella relativa al contenuto di plutonio che varia tra il 10 e 45% per gli SFR e tra il 6 e il 12% per i PWR. Nei PWR, infatti, contenuti di plutonio superiori al 12% causerebbero nel nocciolo fresco problemi legati all'effetto di vuoto.

	Unità	MOXP		MOXS	
		Valore min.	Valore max.	Valore min.	Valore max.
Burnup	MWd/t	0	100000	0	98560
Contenuto iniziale di Pu	%	6,0	12,0	10,0	45,0
Invecchiamento	giorni	0	1461	0	36525
Inter-ciclo	giorni	0	5844	0	5844
Potenza	W/g	1	65	1	999
Raffreddamento	giorni	0	36525	0	36525
Stoccaggio	anni	10 giorni	10E6	0 giorni	10E6

Tabella 3. Confronto tra MOXP (PWR) e MOXS (SFR).

Relativamente al combustibile MOXP, si riporta in Tabella 4 la qualità del vettore di Pu (che si è visto essere in relazione inversamente proporzionale al contenuto di Pu) e il suo scarto ammissibile come presenti nella BBL800 di CESAR5.3.

Isotopo	Val. Medio (%)	Scarto (%)	Valore min. (%)	Valore max. (%)
Pu238	2,60	92,00	0,210	4,990
Pu239	59,50	34,00	39,270	79,730
Pu240	22,25	92,00	1,780	42,720
Pu241	7,50	100,00	0,000	15,000
Pu242	6,40	88,00	0,770	12,030
Am241	1,75	100,00	0,000	3,500

Tabella 4. Vettore isotopico del Pu di riferimento per un MOX (PWR) e scarto ammissibile.

In Tabella 5 sono riportate, per ciascun reattore, le principali caratteristiche del ciclo di combustibile comuni ai tre diversi fabbisogni energetici. Il burnup del reattore PWR a MOX è stato intenzionalmente mantenuto basso (40 GWd/tHM) in modo da limitare il contenuto di plutonio nel combustibile iniziale. Riguardo alle massime capacità annuali di riprocessamento (che verranno dettagliate nel seguito), queste variano tra 400 e 1500 tHM/y a seconda del fabbisogno energetico. A tal riguardo è interessante osservare che la capacità di riprocessamento delle due linee dell'impianto francese di La Hague è pari a 1100 t/y [5]. In merito alla strategia di riprocessamento adottata, questa è sempre stata di tipo FIFO⁷.

		Unit	PWR a UOX	PWR a MOX	SFR a MOX
Reattore	Data di avviamento	y	0	80	90
	Data di spegnimento	y	110	120	300
Caratteristiche del combustibile	Burnup	GWd/tHM	60	40	98,5
	Tempo di fabbricazione	Y	2	2	2
	Arricchimento in U ²³⁵	wt%	4,95	0,25	0,25
	Rapporto di moderazione	-	2	-	-
	Contenuto di Pu equivalente	wt%	-	-	11
	Tempo di raffreddamento min del combustibile depleto	y	5	5	5
Caratteristiche del nocciolo	Potenza nominale elettrica	GW	1.5	1,5	1,45
	Efficienza	%	34	34	40
	Fattore di carico	%	76	85	85
	Lunghezza del ciclo	EFDP	410	410	410
	Frazionamento	-	4	4	5
Impianto di riprocessamento	1 st anno di riprocessamento	y	35	85	85
	Perdite	%	0,1	0,1	0,1
Impianto di arricchimento	Quantità di U ²³⁵ che rimane nel processo di arricchimento	%	0,25	-	-

Tabella 5. Caratteristiche dei tre reattori e dei cicli di combustibile associati.

⁷ La strategia *FIFO* (*First In First Out*), o *crono*, prevede di riprocessare i batch in base al loro ordine di arrivo. Al contrario la strategia *LIFO* (*Last In First Out*), o *crono inv.*, prevede di riprocessare per primi i batch arrivati per ultimi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 15	di 27
--	--	----------------------	--------------------------	-----------------------	---------------------

Relativamente alla struttura dei tre scenari, questa, dettagliata in Figura 4, è organizzata su tre step in accordo alle specifiche del Benchmark:

✓ Step 1 → accumulazione di Pu nel periodo 0-80 anni

Nel periodo 0-80 anni il fabbisogno energetico è interamente coperto dalla flotta PWR a UOX all'equilibrio. Indipendentemente dal livello energetico, si assiste quindi ad una progressiva accumulazione di Pu e TRU.

✓ Step 2 → riduzione di Pu nel periodo 81-120 anni

Nel primo periodo, 81-110 anni, la flotta PWR a UOX, progressivamente ridotta fino allo spegnimento (anno 110), viene sostituita da due flotte, quella PWR a MOX e quella SFR, in rapporto tale da garantire una produzione energetica annuale mai inferiore al fabbisogno energetico richiesto. Per ovviare al problema della variabilità della qualità del plutonio dovuta sia al fatto che il riprocessamento del SF UOX inizia dal 35° anno sia al fatto che l'avviamento della flotta dei bruciatori è a partire dall'80° anno (entrambe specifiche del Benchmark), si è proceduto destinando ai reattori SFR il plutonio ottenuto dal riprocessamento del combustibile SF UOX in anni lontani da quelli di utilizzo (35-77 nel caso a 430 TWh/y, 35-70 negli altri due casi), lasciando alla flotta PWR a MOX quello riprocessato in anni più vicini (78-127 e 71-130⁸ rispettivamente) perché di migliore qualità. Infatti, per effetto del decadimento del Pu241 (il cui tempo di dimezzamento è di 14 anni) in Am241, il plutonio recuperato dal riprocessamento del SF UOX in anni lontani da quelli di utilizzo ha una qualità inferiore a quella consentita per uno standard MOX (MOXP). In quest'ottica sono stati creati due distinti stoccaggi di plutonio: uno destinato alla flotta PWR (ma che servirà anche la flotta SFR) e l'altro, dove viene fatto confluire anche il plutonio recuperato dal riprocessamento degli SF MOX delle due flotte di bruciatori, utilizzato esclusivamente per la flotta SFR.

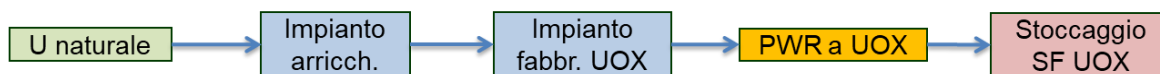
Nel periodo successivo, 110-120 anni, con la flotta PWR a UOX completamente spenta, il fabbisogno energetico annuale viene garantito dalle due flotte PWR a MOX e SFR alimentate grazie al riprocessamento dei combustibili bruciati (UOX, MOXP, MOXS) nella maniera sopra descritta.

✓ Step 3 → stabilizzazione di Pu nel periodo 120-300 anni

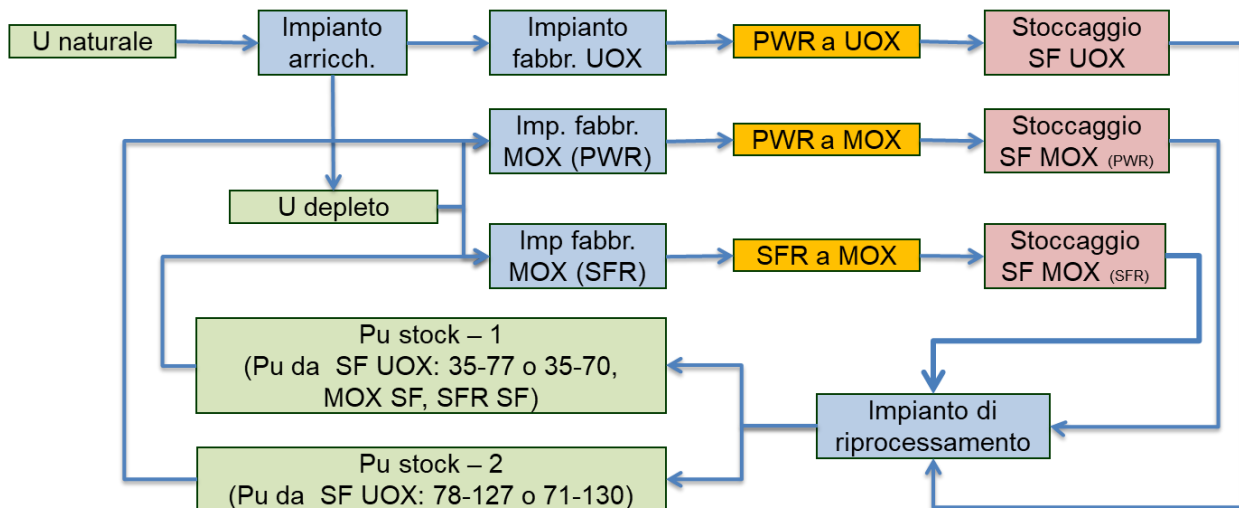
Nel periodo 120-300 anni si opera una stabilizzazione dell'inventario di Pu con la flotta SFR alimentata con MOX prodotto grazie al riprocessamento dei combustibili esausti. Il reattore SFR, avendo breeding ratio (calcolato come rapporto all'equilibrio tra i valori annuali di plutonio in output e quelli in input) pari a 1,03, è infatti da considerarsi uno stabilizzatore (più che un bruciatore) di plutonio. Stante il tipo di reattori utilizzati, nessuna riduzione degli inventari dei TRU è possibile.

⁸ 127 e 130 sono gli anni in cui termina il riprocessamento del combustibile esausto prodotto dalla flotta PWR nei tre scenari analizzati.

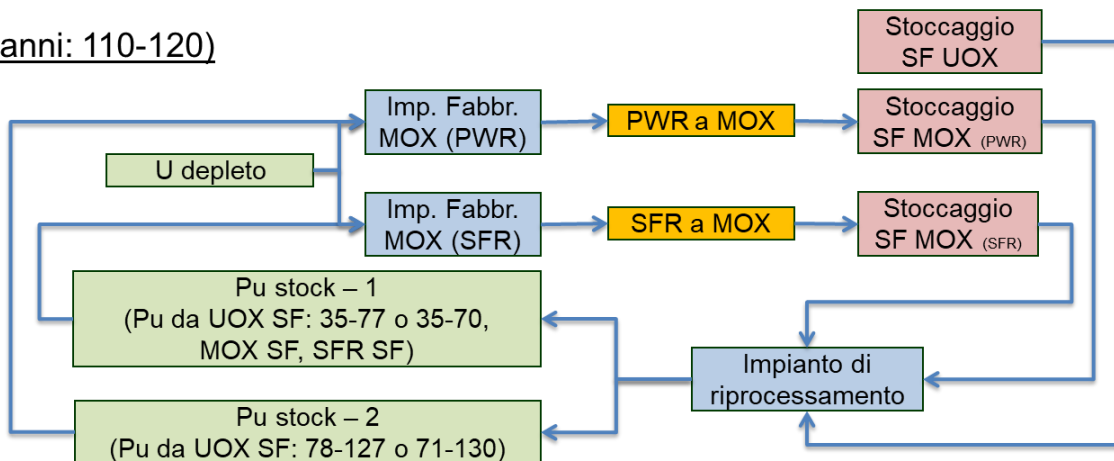
Step 1 (anni: 0-80)



Step 2 (anni: 80-110)



Step 2 (anni: 110-120)



Step 3 (anni: 120-300)

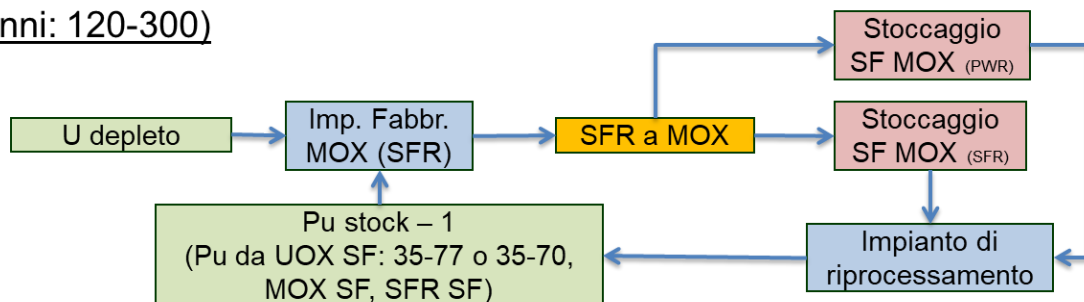


Figura 4. Descrizione dei tre step (indipendentemente dal fabbisogno energetico).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 17	di 27
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

In generale uno scenario si può dire sostenibile quando la richiesta di combustibile è sempre minore o uguale alla disponibilità dello stesso. La richiesta di combustibile è data ovviamente dall'incrocio tra fabbisogno energetico e tipologia dei reattori. Più complessa la parte relativa alla disponibilità di combustibile. In uno scenario di riciclo del plutonio, il fatto di soddisfare una certa richiesta di combustibile significa assicurare da una parte che il tasso di recupero del plutonio tramite riprocessamento sia adeguato ai volumi richiesti e dall'altra che il contenuto di plutonio sia sempre compreso entro i limiti di validità contenuti nelle librerie. Per un dato combustibile esausto, il tasso di recupero dipende soltanto dall'impianto di riprocessamento, mentre il contenuto di plutonio dipende da numerose altre variabili. Come si è visto nel capitolo precedente il modello di equivalenza è funzione di cinque variabili:

- ✓ composizione isotopica del plutonio (vettore Pu);
- ✓ composizione isotopica dell'uranio depleto (vettore U);
- ✓ numero di cicli (frazionamento);
- ✓ burnup dell'impianto a MOX;
- ✓ rapporto di moderazione.

La composizione isotopica (cioè la qualità) del plutonio dipende a sua volta dal tipo di combustibile esausto, dal tempo di decadimento dello stesso, dalla strategia di riprocessamento, dal tempo di stoccaggio nel deposito intermedio e dal tempo di fabbricazione. Ovviamente se la richiesta di combustibile è superiore alla disponibilità dello stesso lo scenario risulta insostenibile.

Vengono quindi di seguito presentati tre scenari sostenibili per ciascuno dei tre livelli energetici di interesse. È necessario precisare che di questi tre scenari nessuno rispetta pienamente le specifiche del Benchmark. Infatti, diversamente da quanto richiesto, lo step di riduzione del plutonio (step 2) non termina a 190 anni ma a 120.

Caso 1: fabbisogno energetico della flotta PWR a 430 TWh/y

Questo scenario è stato ottenuto utilizzando la successione di carichi (*succession of loadings*) di Tabella 7. Ovviamente tale successione non è da considerarsi esclusiva ma, come si vedrà meglio nel caso 3, una tra quelle possibili. Come si vede, la flotta PWR a MOX, utilizzata allo scopo di operare una riduzione degli inventari di plutonio, contribuisce in maniera molto limitata al fabbisogno energetico (nel periodo 80-120 anni per circa lo 0,9%).

Anno (y)	0	80	90	110	120	300
PWR (UOX) [TWh]	430	430	287	0	0	0
PWR (MOX) [TWh]	0	0	6	6	0	0
SFR (MOX) [TWh]	0	0	137	424	430	430

Tabella 6. Successione dei carichi (caso 1).

La capacità dell'impianto di riprocessamento è pari a:

- ✓ 1100 tHM/y per il combustibile esausto UOX nel periodo 35-77 e nel periodo 98-127 e per i combustibili esausti MOX degli impianti PWR e SFR;

✓ 400 tHM/y per il combustibile esausto UOX nel periodo 78-97.

La scelta di utilizzare due distinte capacità di riprocessamento per il combustibile esausto UOX nel periodo 78-127 ha permesso di evitare da una parte problemi legati al contenuto di plutonio fuori dai limiti nella flotta PWR a MOX e dall'altra problemi di combustibile insufficiente nella flotta SFR. In Figura 5 è mostrato l'andamento della produzione elettrica annuale nel periodo 0-300 anni che, come si vede, non è mai inferiore al fabbisogno energetico richiesto.

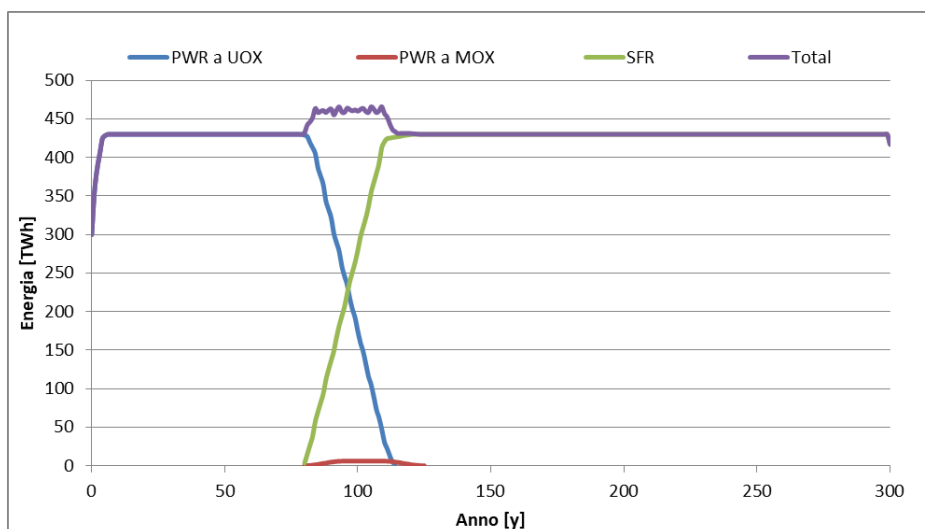


Figura 5. Produzione elettrica annuale (caso 1).

L'utilizzo di reattori PWR (MOX) ha permesso di operare una riduzione dell'inventario di plutonio sull'intero scenario (reattori e impianti) nell'intervallo di riferimento 0-300 anni. Tale riduzione, seppur modesta, è visibile nel grafico di Figura 6 e specificatamente nel tratto di curva con derivata negativa in corrispondenza degli anni 115-120.

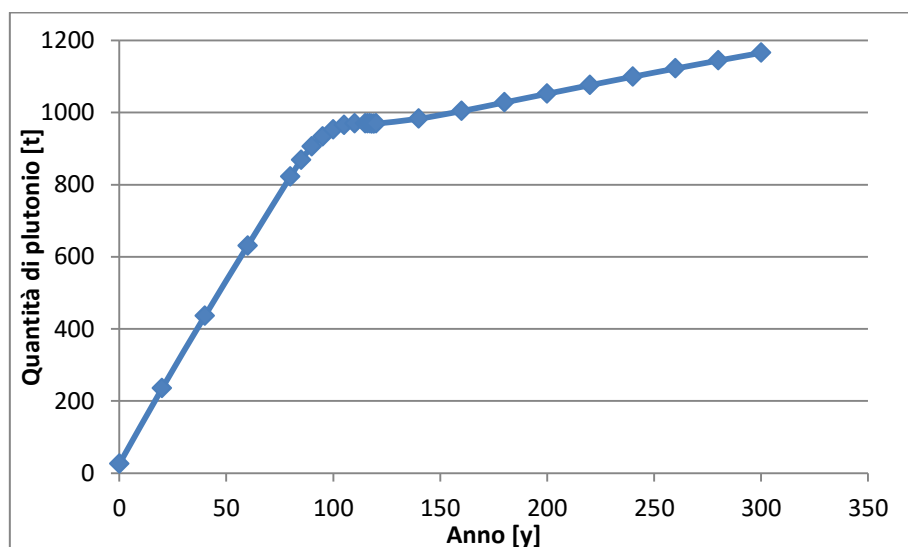


Figura 6. Inventario di Pu su tutto lo scenario (caso 1).

Per quantificare tale riduzione si è graficata in Figura 7 la quantità netta (input - output) di plutonio della flotta PWR (MOX). Come si vede, il bilancio netto cumulato del plutonio a 120 anni è di circa 12 t. In un'ottica di scenario, questa riduzione è però controbilanciata dalla produzione di plutonio ad opera della flotta SFR caratterizzata da un breeding gain di 1,03.

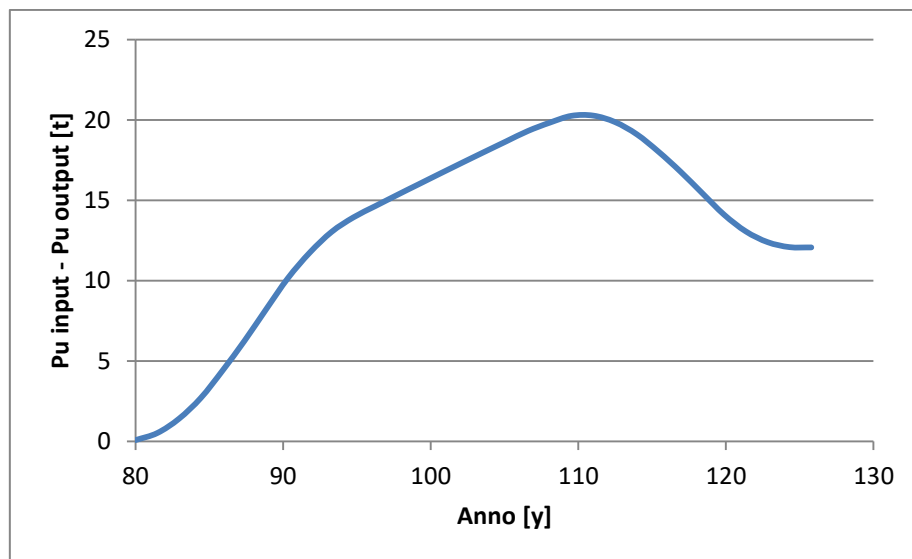


Figura 7. Bilancio cumulato netto di Pu nella flotta PWR (caso 1).

Lo scenario in esame, per contro, non permette una riduzione degli inventari degli altri transuranici come si vede dai grafici di Figura 8 9 e 10 in cui sono riportati, rispettivamente, gli inventari di Am, Cm e Np.

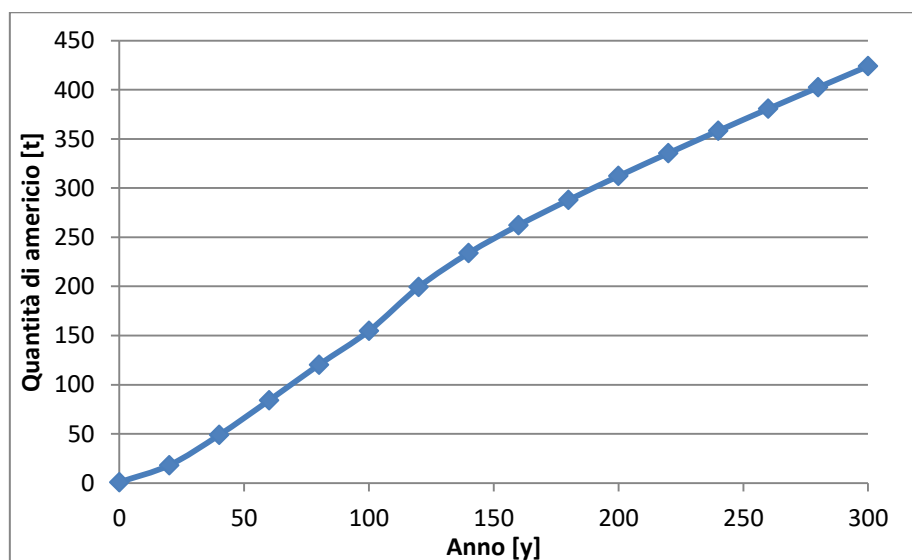


Figura 8. Inventario di Am su tutto lo scenario (caso 1).

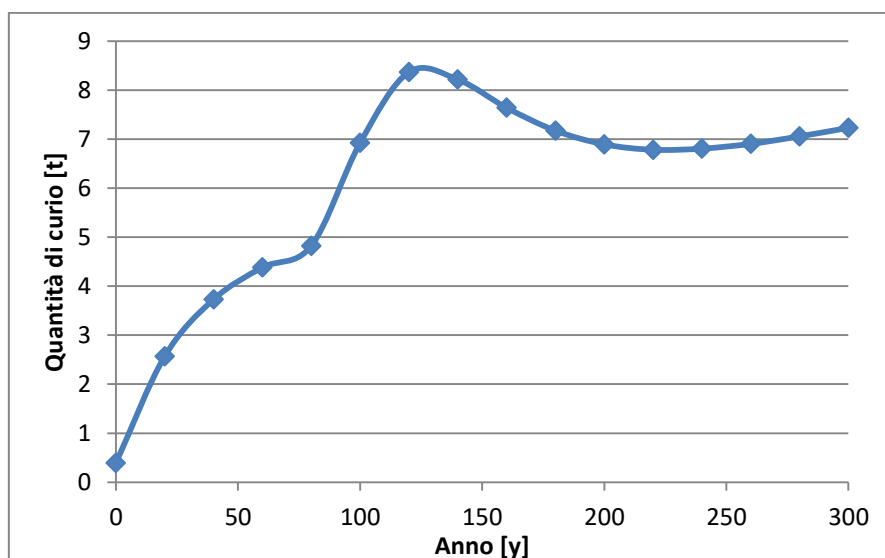


Figura 9. Inventario di Cm su tutto lo scenario (caso 1).

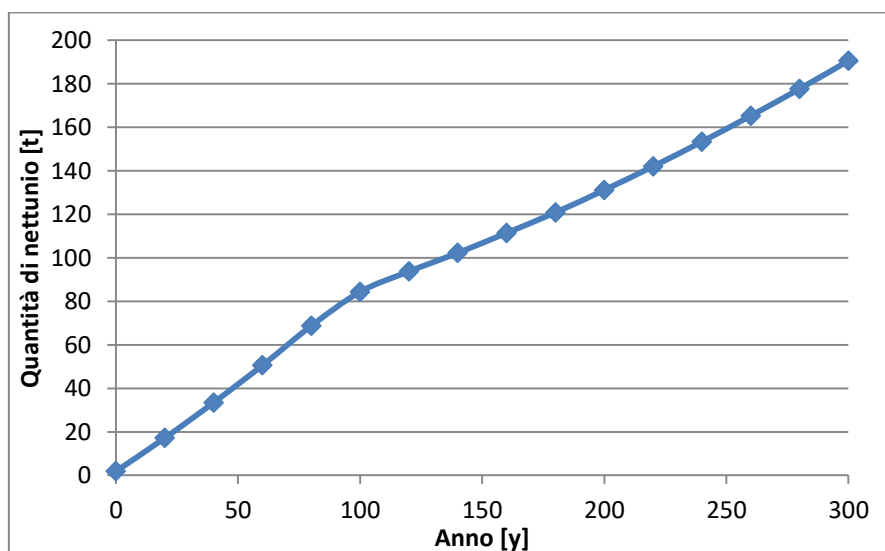


Figura 10. Inventario di Np su tutto lo scenario (caso 1).

Caso 2: fabbisogno energetico della flotta PWR a 600 TWh/y

I risultati per questo scenario sono stati ottenuti utilizzando la successione di carichi di Tabella 7.

Anno (y)	0	80	90	105	110	120	300
PWR (UOX) [TWh]	600	600	400	100	0	0	0
PWR (MOX) [TWh]	0	0	40	40	27	0	0
SFR (MOX) [TWh]	0	0	0	290	403	430	430

Tabella 7. Successione dei carichi (caso 2).

La capacità dell'impianto di riprocessamento è stata posta pari a:

- ✓ 1400 tHM/y per il combustibile esausto UOX nel periodo 35-70;

- ✓ 1100 tHM/y per tutti gli altri combustibili compreso il combustibile esausto UOX nel periodo 71-130.

In Figura 11 è mostrato l'andamento della produzione elettrica annuale nel periodo 0-300 anni. Anche in questo caso tale valore non è mai inferiore al fabbisogno energetico richiesto.

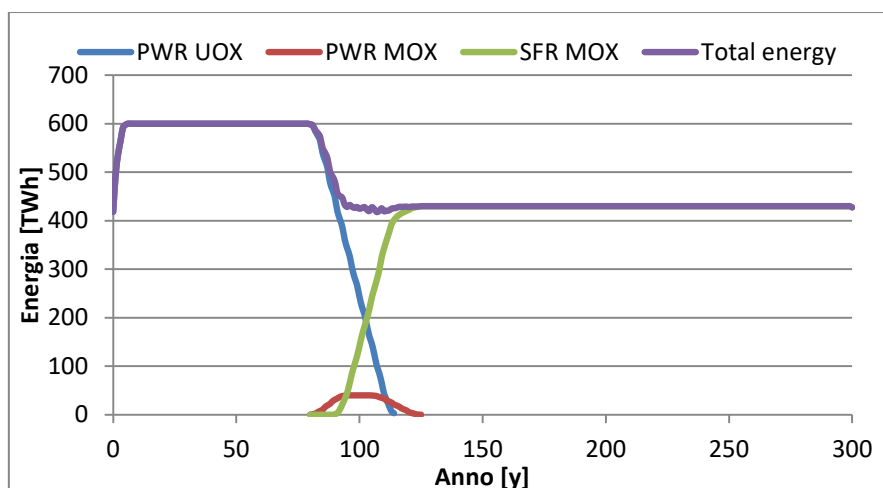


Figura 11. Produzione elettrica annuale (caso 2).

	Qualità del Pu in input	Qualità del Pu in output	Contenuto del Pu in input	Contenuto del Pu in output	Arricchimento in U235
Ciclo 1	58.01%	50.99%	10.81%	8.61%	0.25%
Ciclo 2	57.95%	51.01%	10.97%	8.77%	0.25%
Ciclo 3	57.90%	51.03%	11.12%	8.92%	0.25%
Ciclo 4	57.88%	51.04%	11.22%	9.02%	0.25%
Ciclo 5	57.86%	51.05%	11.29%	9.10%	0.25%
Ciclo 6	57.85%	51.06%	11.34%	9.15%	0.25%
Ciclo 7	57.84%	51.06%	11.37%	9.18%	0.25%
Ciclo 8	57.85%	51.07%	11.39%	9.20%	0.25%
Ciclo 9	57.85%	51.07%	11.41%	9.23%	0.25%
Ciclo 10	57.85%	51.07%	11.42%	9.23%	0.25%
Ciclo 11	57.85%	51.07%	11.43%	9.25%	0.25%
Ciclo 12	57.86%	51.08%	11.46%	9.27%	0.25%
Ciclo 13	57.86%	51.08%	11.46%	9.28%	0.25%
Ciclo 14	57.86%	51.08%	11.48%	9.30%	0.25%
Ciclo 15	57.87%	51.08%	11.50%	9.32%	0.25%
Ciclo 16	57.87%	51.08%	11.51%	9.33%	0.25%
Ciclo 17	57.87%	51.09%	11.52%	9.35%	0.25%
Ciclo 18	57.88%	51.09%	11.55%	9.37%	0.25%
Ciclo 19	57.88%	51.09%	11.57%	9.39%	0.25%
Ciclo 20	57.87%	51.10%	11.60%	9.43%	0.25%
Ciclo 21	57.88%	51.10%	11.60%	9.43%	0.25%
Ciclo 22	57.98%	51.07%	11.35%	9.18%	0.25%
Ciclo 23	58.08%	51.04%	11.15%	8.97%	0.25%
Ciclo 24	58.17%	51.01%	10.96%	8.78%	0.25%
Ciclo 25	58.25%	50.99%	10.76%	8.58%	0.25%
Ciclo 26	58.37%	50.95%	10.52%	8.35%	0.25%
Ciclo 27	58.71%	50.87%	9.90%	7.73%	0.25%
Ciclo 28	58.60%	50.90%	10.14%	7.97%	0.25%

Tabella 8. Qualità e contenuto del Pu nel combustibile MOX (caso 2).

In Tabella 8 è possibile verificare che qualità e contenuto del Pu nel combustibile MOX della flotta PWR sono coerenti, in ciascuno dei 24 cicli, con i limiti di validità della libreria BBL800 (39,270-79,730% e 6-12% rispettivamente). La riduzione dell'inventario di plutonio sull'intero scenario (reattori e impianti) è visibile nel grafico di Figura 12. In questa caso il bilancio netto cumulato del plutonio nella flotta PWR (MOX) a 120 anni è di circa 70 t (Figura 13).

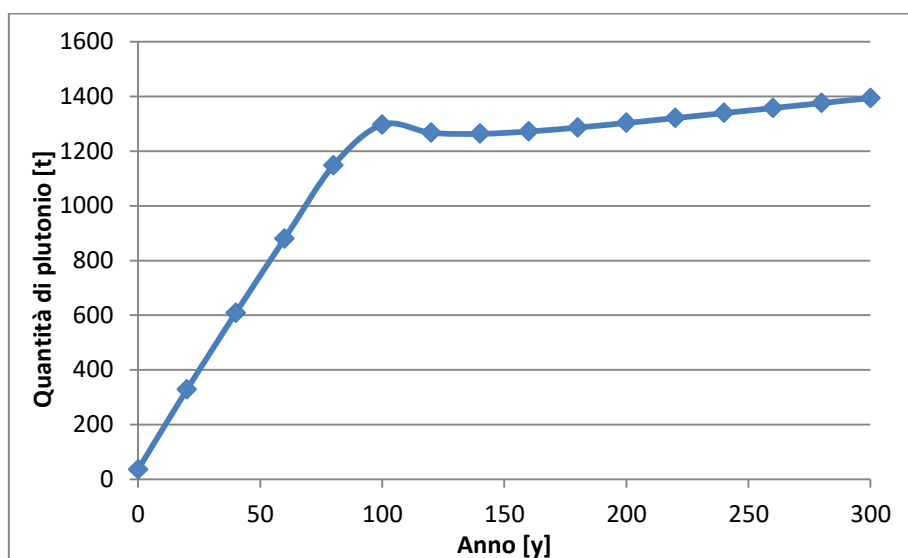


Figura 12. Inventario di Pu su tutto lo scenario (caso 2).

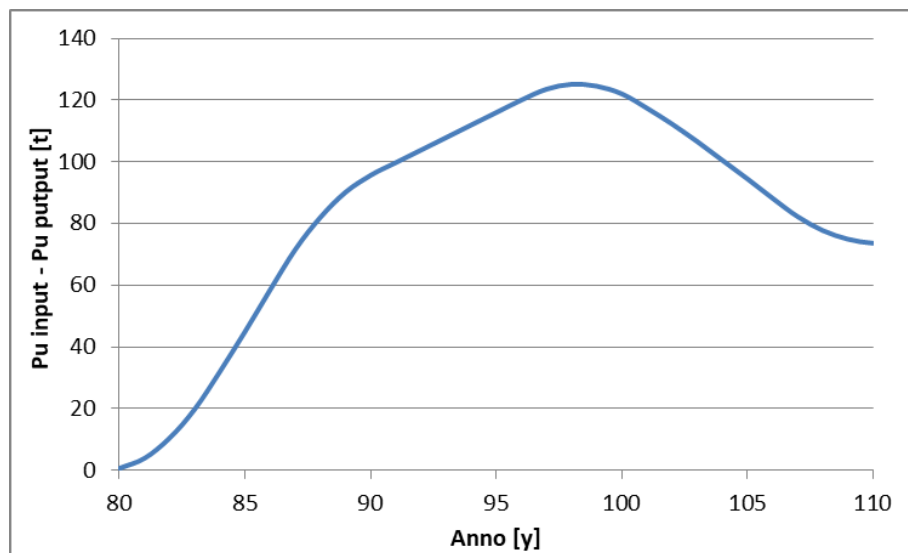


Figura 13. Bilancio cumulato netto di Pu nella flotta PWR (caso 2).

Anche in questo caso le flotte di bruciatori utilizzate non consentono di operare una riduzione degli inventari di Am, Cm e Np come si vede dai grafici delle Figure 14 15 e 16.

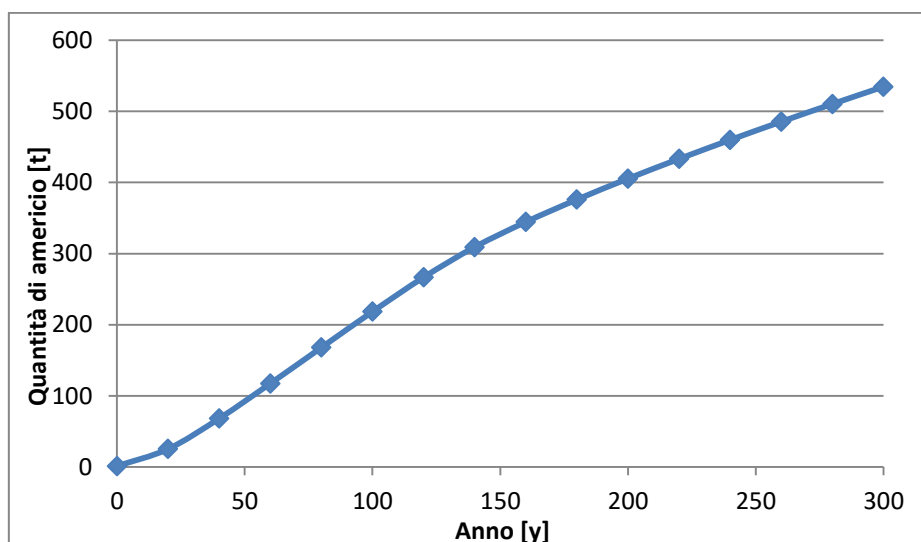


Figura 14. Inventario di Am su tutto lo scenario (caso 2).

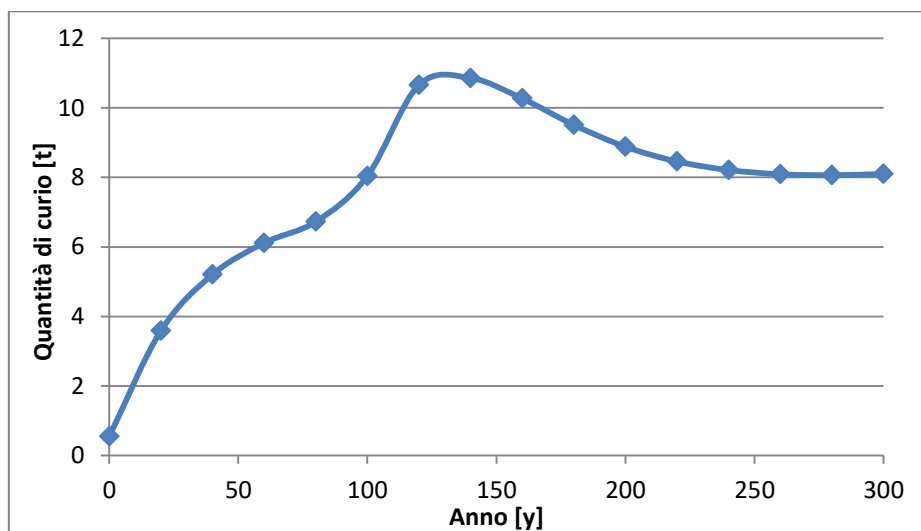


Figura 15. Inventario di Cm su tutto lo scenario (caso 2).

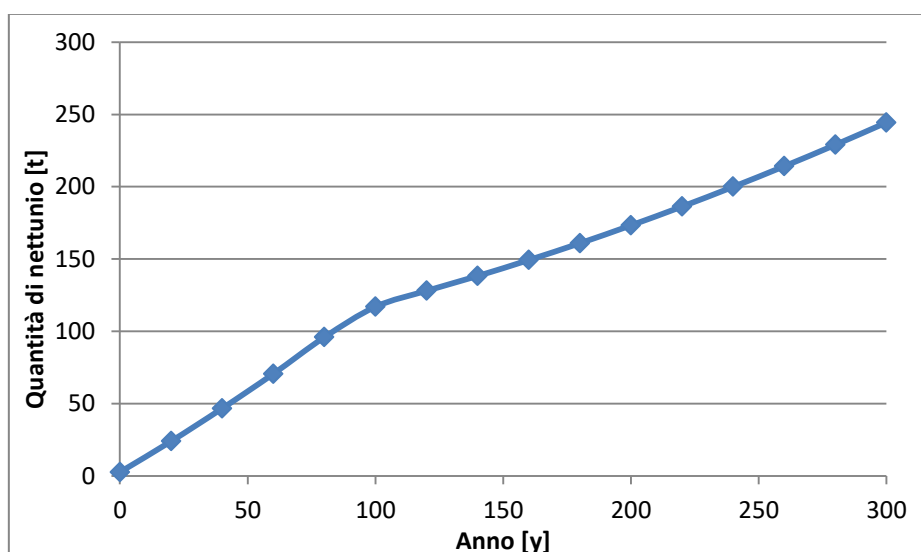


Figura 16. Inventario di Np su tutto lo scenario (caso 2).

Caso 3: fabbisogno energetico della flotta PWR a 690 TWh/y

Un primo scenario sostenibile è stato ottenuto utilizzando, per la flotta PWR a MOX, la stessa successione di carichi del caso 2 (Tabella 9) e, per la capacità di riprocessamento del combustibile esausto UOX nel periodo 35-70, un valore pari a 1500 tHM/y.

Anno (y)	0	80	90	105	110	120	300
PWR (UOX) [TWh]	690	690	460	115	0	0	0
PWR (MOX) [TWh]	0	0	40	40	27	0	0
SFR (MOX) [TWh]	0	0	0	275	403	430	430

Tabella 9. Successione dei carichi (caso 3).

Per ovviare al fatto che, così facendo, si ottiene una riduzione di plutonio quantitativamente equivalente al caso precedente, si è cercato una soluzione alternativa che tenesse conto della maggiore produzione di plutonio prevista in questo scenario. La nuova successione dei carichi è mostrata in Tabella 10. In aggiunta è stato necessario estendere la capacità di riprocessamento del combustibile esausto UOX nel periodo 71-130. Tale capacità è stata quindi posta pari a:

- ✓ 1500 tHM/y per il combustibile esausto UOX nei periodi 35-70 e 71-130;
- ✓ 1400 tHM/y per i combustibili esausti MOX da PWR e SFR.

Anno (y)	0	80	90	105	110	120	300
PWR (UOX) [TWh]	690	690	460	115	0	0	0
PWR (MOX) [TWh]	0	0	60	60	40	0	0
SFR (MOX) [TWh]	0	0	0	275	390	430	430

Tabella 10. Successione dei carichi alternativa (caso 3).

In Figura 17 sono graficati i contributi annuali delle singole flotte alla produzione energetica totale nel periodo 0-300 anni.

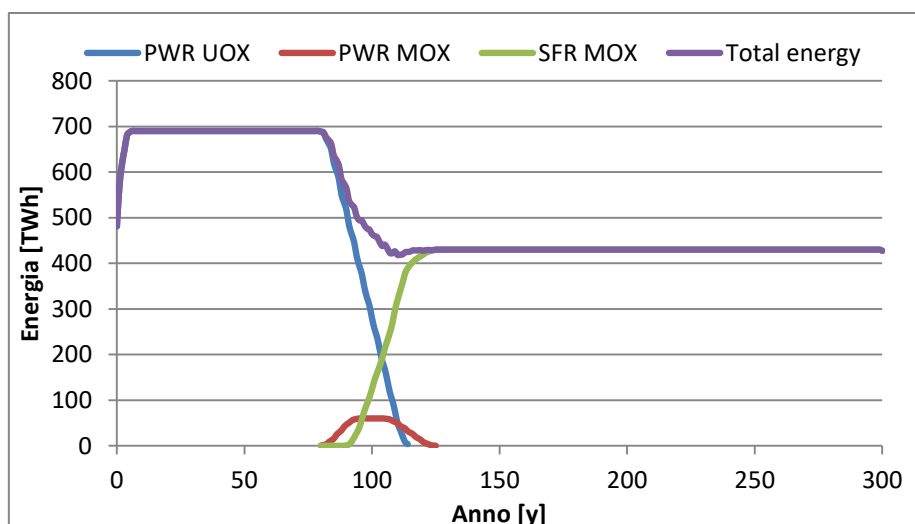


Figura 17. Produzione elettrica annuale (caso 3).

La riduzione dell'inventario di plutonio sull'intero scenario (reattori e impianti) ad opera dei reattori PWR (MOX) è visibile nel grafico di Figura 18. Tale riduzione, graficata in Figura 19, è di circa 110 t.

Come negli altri casi, le flotte di bruciatori utilizzate non consentono di operare una riduzione degli inventari di Am, Cm e Np come si vede nei grafici delle Figure 20 21 e 22.

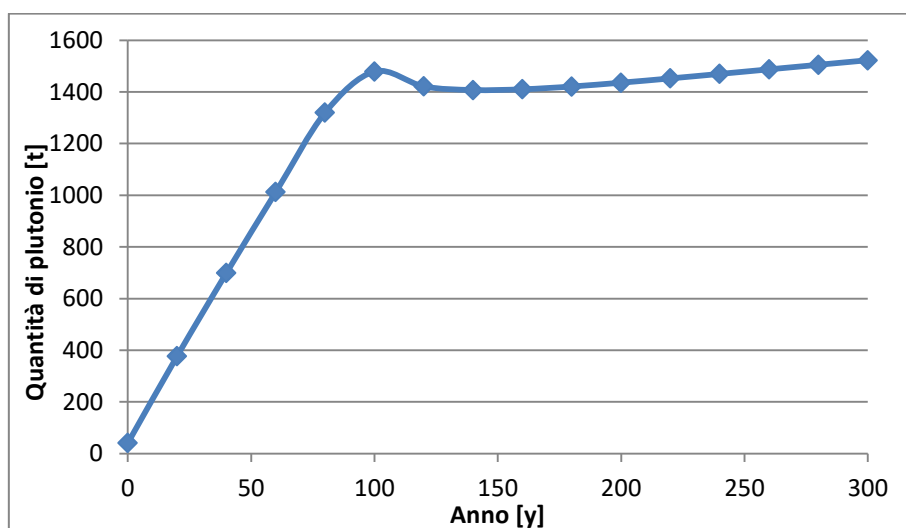


Figura 18. Inventario di Pu su tutto lo scenario (caso 3).

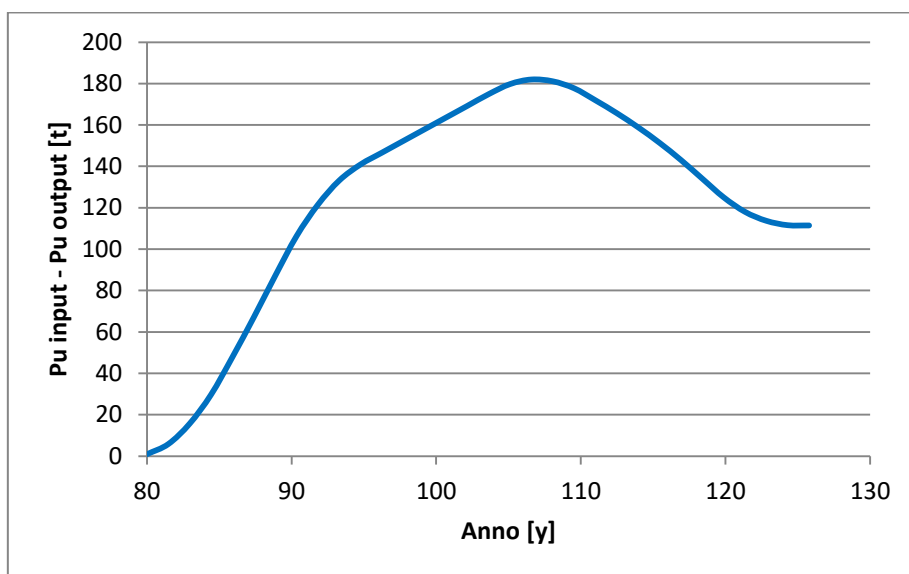


Figura 19. Bilancio cumulato netto del plutonio nella flotta PWR (caso 3).

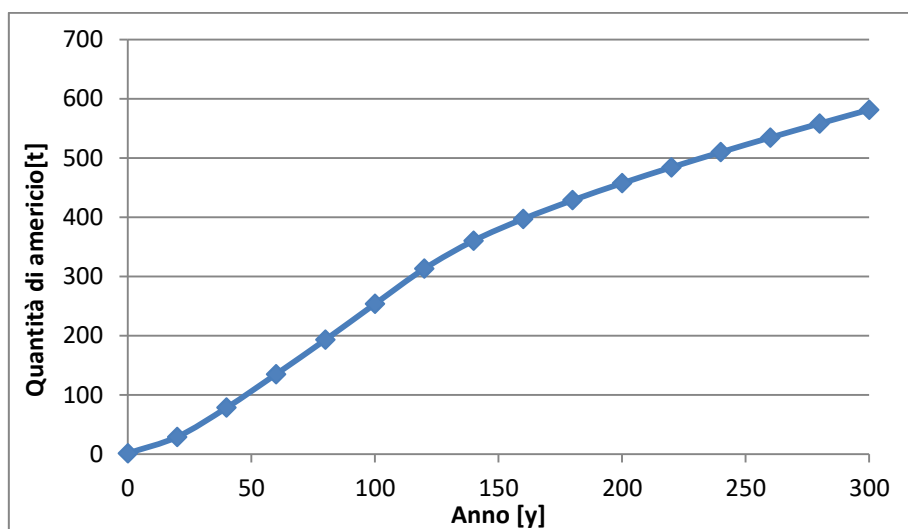


Figura 20. Inventario di Am su tutto lo scenario (caso 3).

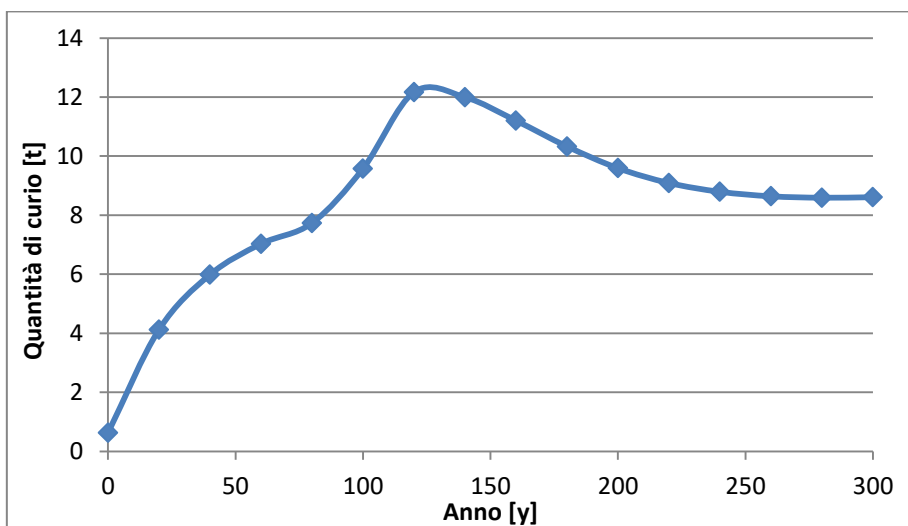


Figura 21. Inventario di Cm su tutto lo scenario (caso 3).

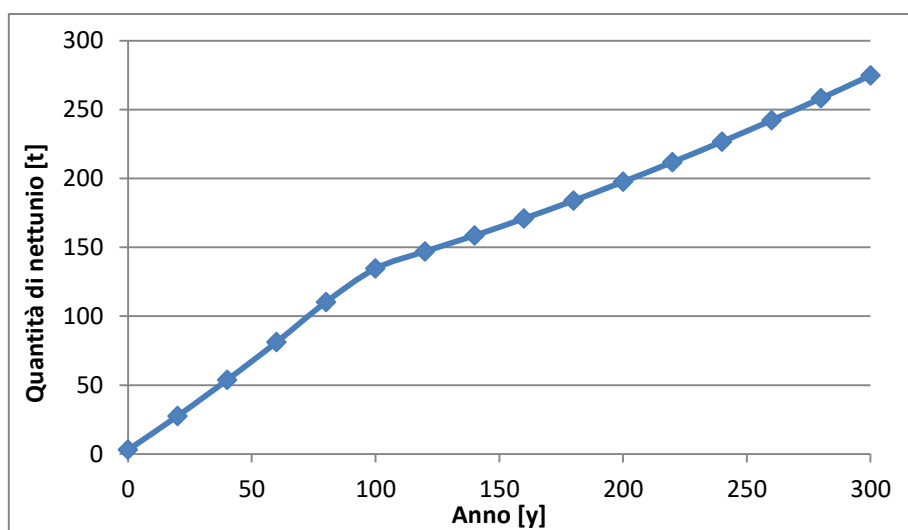


Figura 22. Inventario di Np su tutto lo scenario (caso 3).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-114	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 27	di 27
--	--	----------------------	--------------------------	-----------------------	---------------------

5. Conclusioni

Da quanto detto si può concludere che i tre scenari sono sostenibili ma certo non ottimizzati né completamente coerenti con le specifiche del Benchmark. Infatti se da una parte non si è riusciti ad estendere, come richiesto dal Benchmark, il periodo in cui ridurre l’inventario di plutonio fino all’anno 190, dall’altra, aspetto di gran lunga più importante, si conferma non essere in alcun modo possibile, stante le flotte di reattori ipotizzate disponibili, operare una riduzione degli inventari degli altri TRU presi in esame (Am, Np, Cm). Per poter raggiungere questo obiettivo sarebbe necessaria anche una componente SFR in grado di bruciare i TRU (breeding gain minore di 1).

6. Bibliografia

- [1] Osvaldo Aronica et al., I rifiuti nucleari ad alta attività verso un deposito geologico condiviso, Energia, ambiente e innovazione, 4/2017.
- [2] NEA/WPFC/AFCS, Specifications for the benchmark on TRU management, March 2017.
- [3] L. Boucher, M. Meyer, COSI6: user manual, CEA, April 2008.
- [4] G. Krivtchik, Analysis of uncertainty propagation in nuclear fuel cycle scenarios, Doctoral Thesis, October 2014.
- [5] M. Schneider, Y. Marignac, Spent nuclear fuel reprocessing in France, IPFM, 2008.

ENEA Centro Ricerche Bologna			Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110		Distrib. L	Pag. di 1 21
Titolo Molecular Dynamics Calculations: PuO₂ Thermophysical Properties						
Descrittori Tipologia del documento: Rapporto tecnico Collocazione contrattuale: Accordo di Programma MiSE-ENEA su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione Argomenti trattati: Energia nucleare; combustibile nucleare; reattori nucleari veloci						
Sommario Following the activity started in the frame of PAR2016 within the Accordo di Programma (AdP) between ENEA and the Italian Ministry of Economic Development (MiSE), this report presents the results of Molecular Dynamics (MD) calculations performed employing four interatomic potentials for the modelling of PuO₂. This topic is closely related to the modelling of MOX fuel that is a key issue for the future development of fast reactors. MD calculations are focused on some relevant thermophysical properties: thermal expansion, specific heat, thermal conductivity, and melting temperature. Predictions are compared with the experimental measurements published in the literature. This activity was conducted within the frame of project B3-LP1-A.2.2 (PAR2017). Facendo seguito all'attività iniziata nel PAR2016 all'interno dell'Accordo di Programma tra ENEA e Ministero dello Sviluppo Economico (MiSE), il rapporto presenta i risultati di calcoli Molecular Dynamics (MD) effettuati utilizzando quattro potenziali interatomici per la descrizione della PuO₂. Questo argomento è strettamente legato al modelling del combustibile MOX che costituisce un tema molto rilevante nel percorso che conduce al futuro sviluppo di reattori veloci. In particolare, i potenziali descritti nel rapporto sono stati utilizzati per il calcolo di alcune rilevanti proprietà termofisiche quali: espansione termica, calore specifico, conducibilità termica, e temperatura di fusione. I risultati delle simulazioni sono discussi utilizzando i dati sperimentali pubblicati in letteratura. Questa attività è stata svolta all'interno del progetto B3-LP1-A.2.2 (PAR2017).						
Note						
Copia n.			In carico a:			
2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	21.11.2018	NOME	R. Calabrese	F. Rocchi	F. Rocchi
			FIRMA	<i>Roberto Calabrese</i>	<i>Federico Rocchi</i>	<i>Federico Rocchi</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 2	di 21
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

TABLE OF CONTENTS

1	Introduction	5
2	LAMMPS code	7
3	Interatomic potentials	9
4	Details of calculations	13
5	Results	14
5.1	Linear thermal expansion	14
5.2	Enthalpy and specific heat	15
5.3	Thermal conductivity	16
5.4	Melting temperature	19
6	Conclusions	19
7	References	20

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 4	di 21
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

1 INTRODUCTION

Nowadays, the nuclear fuels employed in reactors are uranium dioxide and MOX. The planned deployment of a new generation of fast reactors will require the use of MOX fuel. The foreseen concentration of plutonium dioxide ranges up to 30 mol% (Sen09). Plutonium recycling from spent nuclear fuel increases the economic performance while reducing plutonium stockpiles. In the long term, breeding fast reactors will overcome the limitation in uranium resources improving the sustainability of nuclear energy. The use of plutonium dioxide in nuclear fuel must comply with the safety requirements adopted in all the stages of nuclear fuel cycle. With regard to this topic, a sound knowledge of the thermophysical properties of PuO_2 is certainly relevant (Kat15). Toxicity, high radiation level, and behaviour at high temperature are all factors that make the measurement of PuO_2 thermophysical properties complex (Bal17). The use of numerical approaches could be helpful in overcoming these obstacles. Beside this aspect, these methodologies give insight into the physical phenomena occurring in the fuel matrix. In this frame, classical molecular dynamics (MD) occupies an important research area between the density functional theory (DFT) and the coarse grained mesoscale models (NEA15). The most important methodologies considered in a Multi-scale approach to the simulation of nuclear fuel behaviour are presented in Fig. 1.1.

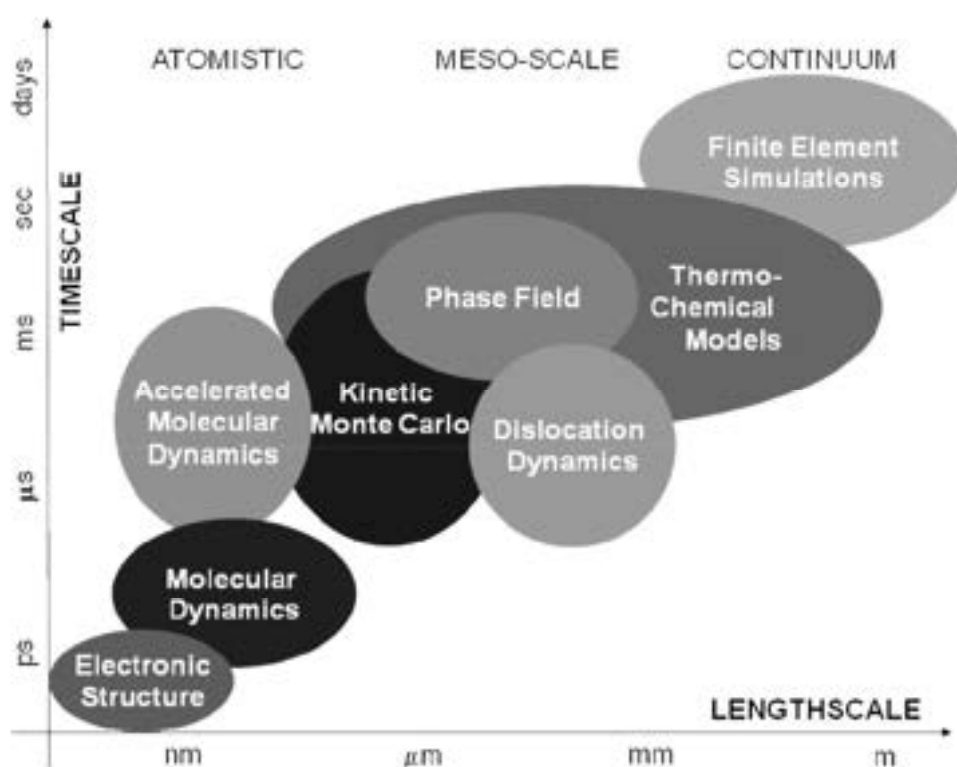


Figure 1.1: Multi-scale modelling of nuclear fuel (Sta09).

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 6	di 21
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Thanks to its capabilities, MD gives the opportunity to study relevant phenomena for the description of thermo-mechanical behaviour in nuclear fuel such as:

- thermal-mechanical properties;
- radiation damage;
- fission gas bubbles formation/resolution;
- dislocation loops formation/motion;
- grain boundary motion;
- fuel densification.

The relevance of this methodology for the development and improvement of existing fuel performance codes is acknowledged. For example, one of the key parameters of fission gas release models is the resolution coefficient. MD methodology could make the determination of this quantity achievable (Uff15).

Interatomic potentials play a central role in MD. These functions describe the force field acting on the elements of the system (atoms/ions). They are analytical functions whose parameters are usually tuned to predict with good accuracy the available experimental data (e.g., lattice parameter and thermal expansion, bulk modulus). The definition of these parameters could also be based on *ab initio* calculations.

In the course of a Molecular Dynamics simulation the classical equations of motion are solved at each time step. Atoms basically interact with each other through van der Waals attractive forces, short-range repulsive forces, and electrostatic forces. If they are covalently bonded, strong forces hold them together as stable chemical groups. From this microscopic information a series of macroscopic observables like pressure, temperature, heat capacity, stress tensor etc. are determined using statistical mechanics through time averages. The validity of this approach is based on the hypothesis that the system is ergodic. In these systems time averages are equivalent to ensemble averages. MD simulations are performed under specific ensembles. The micro-canonical ensemble is a fundamental ensemble. It is characterized by constant number of particles N , constant volume V , and constant total energy E (NVE). Other ensembles are the canonical or NVT ensemble and the isothermal-isobaric or NPT ensemble (feasible by introducing a coupling to appropriate ‘thermostats’ and ‘barostats’) (Bin04).

Following the activity started in the frame of PAR2016 within the Accordo di Programma between ENEA and the Italian Ministry of Economic Development (MiSE), this report presents the results of Molecular Dynamics (MD) calculations performed using four interatomic potentials for the simulation of PuO_2 . These potentials are employed for the calculation of some relevant thermophysical properties: thermal expansion, specific heat, thermal conductivity, and melting temperature. Predictions are compared with the experimental measurements published in the literature. The MD calculations presented in this report were performed by means of the LAMMPS code (Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (Pli95). This activity was conducted within the frame of project B3-LP1-A.2.2 (PAR2017).

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	ADPFISS – LP1 – 110	0	L	7	21

These results were presented at the International Conference Nuclear Energy for New Europe, Portorož, Slovenia, September 10–13, 2018 (paper 705).

In the following sections a brief description of the LAMMPS code and the interatomic potentials applied in simulations is given. The details of calculations and results are presented and discussed in the concluding sections.

2 LAMMPS CODE

The review of MD calculations published in the literature confirmed that LAMMPS (Pli95) is one of the most used codes in the analysis and simulation of MOX fuel (Cal17). This code offers the capabilities required for the simulation of MOX and its constituents: UO_2 and PuO_2 . In addition, the code is freely-available. For these reasons, it was decided to employ LAMMPS for the activity proposed in the current piano annuale di realizzazione of AdP (PAR2017).

LAMMPS is a classical molecular dynamics code capable of modelling an ensemble of particles in a liquid, solid, or gaseous state. The user can model atomic, polymeric, biological, metallic, granular, and coarse-grained systems. LAMMPS integrates the Newton's equations of motion for collections of atoms, molecules, or macroscopic particles that interact via short- or long-range forces with an ample set of initial and boundary conditions. The code uses lists of neighbors to keep track of nearby particles. This approach improves the efficiency of calculations. These lists are constructed under the condition that the local density of particles never becomes too large when repulsive forces are present.

The code runs on single-processor machines, but it is designed for parallel computing on any parallel machines with a C++ compiler and supporting the message passing interface (MPI). LAMMPS is an open-source code whose distribution is ruled by the GNU General Public License. The code was originally developed within the projects managed by the US Department of Energy (DOE) such as CRADA (Cooperative Research and Development Agreement), LDRD, ASCI, and Genomes-to-Life. The core group of LAMMPS developers is now at the Sandia National Laboratories.

Some features of the code are briefly listed below. Some of these options are discussed in more detail in the following two sections.

Particles and model types

- atoms;
- coarse-grained particles (e.g. bead-spring polymers);
- united-atom polymers or organic molecules;
- metals;
- granular materials;
- coarse-grained mesoscale models;
- finite-size spherical and ellipsoidal particles;
- finite-size line segment (2d) and triangle (3d) particles;

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 8	di 21
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

- point dipole particles;
- rigid collections of particles;
- hybrid combinations of these.

Force fields

- pairwise potentials: Lennard-Jones, Buckingham, Morse, Born-Mayer-Huggins, Yukawa, soft, class 2 (COMPASS), hydrogen bond, tabulated;
- charged pairwise potentials: Coulombic, point-dipole;
- many-body potentials: EAM, Finnis/Sinclair EAM, modified EAM (MEAM), embedded ion method (EIM), EDIP, ADP, Stillinger-Weber, Tersoff, REBO, AIREBO, ReaxFF, COMB, SNAP, Streitz-Mintmire, 3-body polymorphic;
- long-range interactions for charge, point-dipoles, and LJ dispersion: Ewald, Wolf, PPPM;
- polarization models: QEq, core/shell model, Drude dipole model;
- charge equilibration: QEq via dynamic, point, shielded, Slater methods;
- coarse-grained potentials: DPD, GayBerne, RESquared, colloidal, DLVO;
- mesoscopic potentials: granular, Peridynamics, SPH;
- electron force field: eFF, AWPMD;
- bond potentials: harmonic, FENE, Morse, nonlinear, class 2, quartic (breakable);
- angle potentials: harmonic, CHARMM, cosine, cosine/squared, cosine/periodic, class 2 (COMPASS);
- dihedral potentials: harmonic, CHARMM, multi-harmonic, helix, class 2 (COMPASS), OPLS;
- improper potentials: harmonic, cvff, umbrella, class 2 (COMPASS);
- polymer potentials: all-atom, united-atom, bead-spring, breakable;
- water potentials: TIP3P, TIP4P, SPC;
- implicit solvent potentials: hydrodynamic lubrication, Debye;
- force-field compatibility with common CHARMM, AMBER, DREIDING, OPLS, GROMACS, COMPASS options;
- access to KIM archive of potentials via pair kim;
- hybrid potentials: multiple pair, bond, angle, dihedral, improper potentials can be used in one simulation;
- overlaid potentials: superposition of multiple pair potentials.

Atom creation

- read in atom coordinates from files;
- create atoms on one or more lattices (e.g., grain boundaries);
- delete geometric or logical groups of atoms (e.g. voids);
- replicate existing atoms multiple times;
- displace atoms.

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 9	di 21
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

Ensembles, constraints, and boundary conditions

- 2d or 3d systems;
- constant NVE, NVT, NPT, NPH, Parinello/Rahman integrators;
- thermostatting options for groups and geometric regions of atoms;
- pressure control via Nose/Hoover or Berendsen barostatting in 1 to 3 dimensions;
- simulation box deformation (tensile and shear);
- rigid body constraints;
- Monte Carlo bond breaking, formation, swapping;
- atom/molecule insertion and deletion;
- walls of various kinds;
- non-equilibrium molecular dynamics (NEMD);
- variety of additional boundary conditions and constraints.

3 INTERATOMIC POTENTIALS

The review presented in (Cal17) showed that few types of interatomic potentials are employed in MD research on oxide nuclear fuels. A brief description of the interatomic potentials discussed in the literature is given in this section. The correlations presented here are complete and applicable only when all their coefficients are set. Coefficients are usually determined by fitting the experimental data of specific properties such as the lattice parameter, bulk modulus, elastic properties, etc. Therefore, potentials used in MD are semi-empirical. As presented in (Ari05), the interatomic potential shown in Eq. 1 is the partial ionic model of the Born-Mayer-Huggins pair potential (BMH). The first term accounts for the long-range Coulomb potential, the following two terms correspond to the short-range interactions due to the Pauli's repulsion principle and the van der Waals forces, respectively. In this correlation the f_0 coefficient is an empirical parameter used to adjust the model. Parameters z_i and z_j are the effective electronic charges. They are consistent with the level of ionicity assumed in the atomic bonds. Finally, the term r_{ij} is the distance between atom i and atom j . As aforementioned, the parameters a , b , c are set by fitting the experimental data and are specific of the type of atoms/ions included in the system under consideration. In the case of MOX, the elements to be considered are: oxygen, uranium, and plutonium. If the fuel is non-stoichiometric, the different valence of ions should be properly considered.

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0 (b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} \quad (1)$$

The Born–Mayer–Huggins potential used in the fully ionic model is presented in Eq. 2. The second term represents the Pauli's repulsion principle; the third term the short-range van der Waals interactions. In the Coulomb term, full electronic charges should be considered (Ari05). The meaning of symbols is coincident with the

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 10	di 21
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

description given above where A_{ij} , ρ_{ij} , and C_{ij} are the empirical coefficients of the interacting pair of ions.

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

The second and third terms in Eq. 2 is also called Buckingham potential. Eq. 1 and Eq. 2 are similar forms of a BMH interatomic potential. Covalent bonds are usually modelled by means of an interatomic potential called Morse potential (Eq. 3). This potential accounts for the covalent interaction between anions and cations. The r_{ij}^* parameter is the anion–cation bond length. D_{ij} and β_{ij} are the depth and the shape of the Morse potential.

$$U_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left\{ \exp\left[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right] - 2 \exp\left[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)\right] \right\} \quad (3)$$

The potential developed by Cooper et al. (Coo14) is presented in Equations 4, 5, 6, and 7. As shown in Eq. 4, this potential is composed of one term expressing the force field acting on the pairs of atoms included in the system. The second term accounts for the presence of many-body interactions. The pair potential is composed of three terms: Coulomb, Buckingham, and Morse and accounts for short- and long-range interactions (Eq. 5). The analytical expression of the first two terms is presented in Eq. 6. An effective ionicity is used for the definition of the ionic charges assumed in calculations. The term expressing the covalent part of atomic bonds $\Phi^{(M)}$ is consistent with the correlation presented in Eq. 3.

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) - G_\alpha \left(\sum_j \sigma_\beta(r_{ij}) \right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \Phi_{\alpha\beta}^{(C)}(r_{ij}) + \Phi_{\alpha\beta}^{(B)}(r_{ij}) + \Phi_{\alpha\beta}^{(M)}(r_{ij}) \quad (5)$$

$$\Phi_{\alpha\beta}^{(C)}(r_{ij}) + \Phi_{\alpha\beta}^{(B)}(r_{ij}) = \frac{z_\alpha z_\beta}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + A_{\alpha\beta} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{\alpha\beta}}\right) - \frac{C_{\alpha\beta}}{r_{ij}^6} \quad (6)$$

The many-body perturbation is proportional to the square root of the sum of terms whose analytical expression is given Eq. 7. G_α is the constant of proportionality. This

effect is a function of the inverse of the 8-th power of the distance between ions where n_β is an empirical coefficient. A short range cut-off at 1.5 angstrom is applied to avoid that these forces could overcome the short-range pair repulsion (Coo14).

$$\sigma_\beta(r_{ij}) = \frac{n_\beta}{r_{ij}^8} \quad (7)$$

Table 3.1 lists the coefficients of the PuO₂ interatomic potentials employed in the calculations. For the sake of simplicity, these potentials were named: Uchida (Uch14), Yamada (Yam00), Arima (Ari05), and Cooper (Coo14). With regard to the Cooper potential, in addition to the coefficients presented in Tab. 3.1, the values of G_α and n_β applied in calculations were 1.231 eV·Å^{1.5} and 1456.773 Å⁵, respectively. In this case, the results were obtained by means of the numerical file available in (Coo18). The potential by Arima does not consider the covalent term. This potential is entirely modelled by means of the BMH shown in Eq. 2. The Yamada and Arima interatomic potentials were developed in the domain 300-2000 K while the other interatomic potentials were defined in a more ample temperature region up to 3000 K (Cooper) and 3100 K (Uchida).

Potential	Uchida	Yamada	Arima	Cooper
Ionicity ζ	0.565	0.6	0.675	0.5552
A_{ij} (eV)				
O-O	603615.4650	2345.89	978.713	830.283
Pu-Pu	0.0	32606.66	2.80458e+14	18600
Pu-O	5616.1017	5329.81	57424.90	377.395
ρ_{ij} (Å)				
O-O	0.178285	0.32	0.3320	0.3529
Pu-Pu	0.2	0.16	0.0650	0.2637
Pu-O	0.251699	0.24	0.1985	0.3793
C_{ij} (eV·Å ⁶)				
O-O	93.4977	4.1457	17.3500	3.8843
Pu-Pu	0.0	0.0	0.0	0.0
Pu-O	0.01000	0.0	0.0	0.0
D_{ij} (eV)				
Pu-O	0.187245	0.56411	0.0	0.7019
β_{ij} (Å ⁻¹)				
Pu-O	2.	1.56	0.0	1.980
r_{ij}^* (Å)				
Pu-O	2.37	2.339	0.0	2.346

Table 3.1: Coefficients of PuO₂ interatomic potentials.

Pu-O, Pu-Pu, O-O interatomic potentials are shown in Figs. 3.1-3.3. The values of potentials take into account short-range and long-range interactions. It is worth reminding that the largest contribution comes from the Coulomb potential. With regard to the Cooper potential, the data shown in these figures does not account for the many-body perturbation.

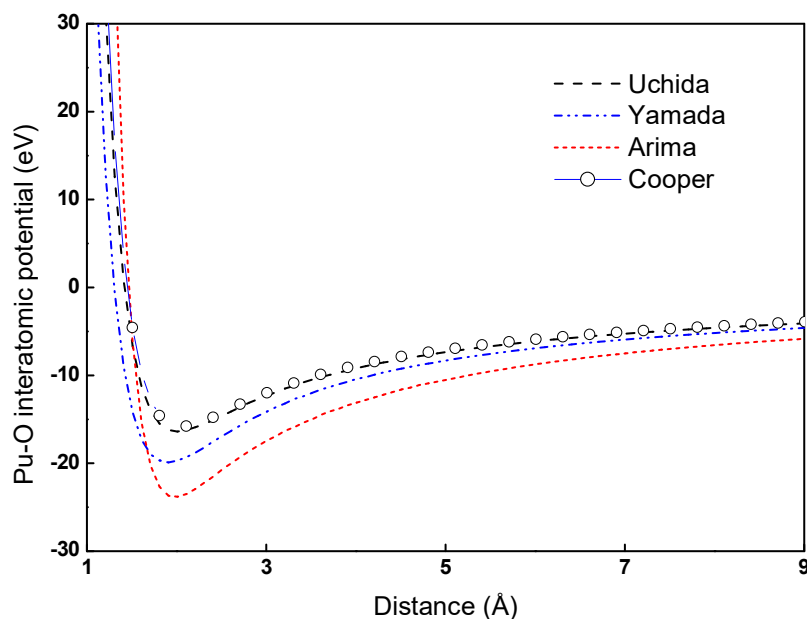


Figure 3.1: Pu-O interactions in applied potentials.

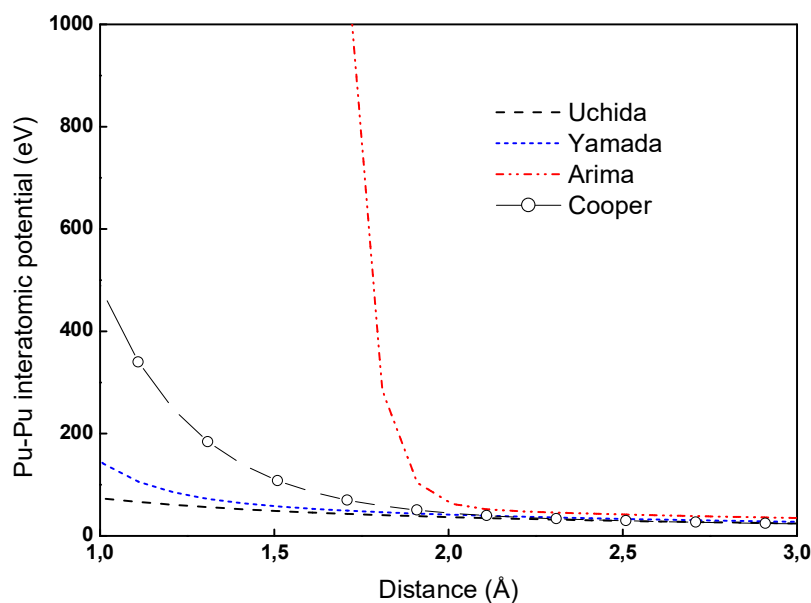


Figure 3.2: Pu-Pu interactions in applied potentials.

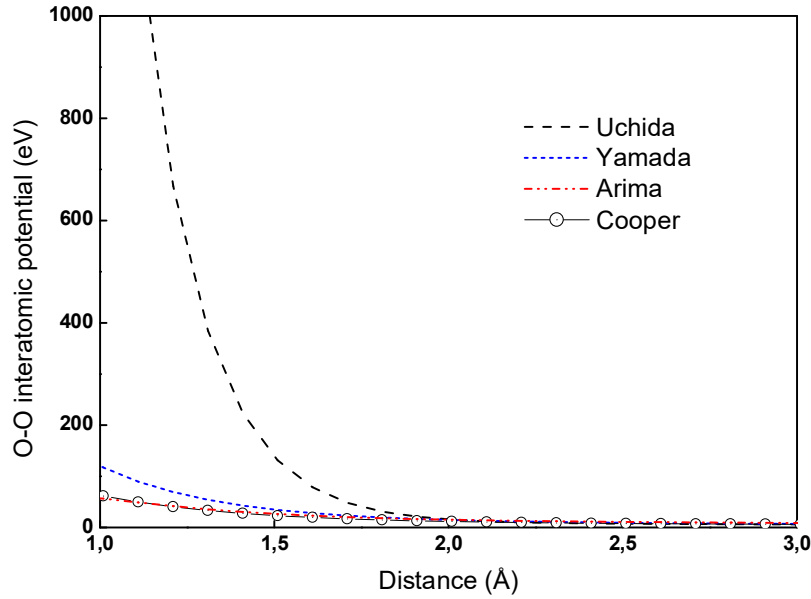


Figure 3.3: O-O interactions in applied potentials.

4 DETAILS OF CALCULATIONS

This report presents the results of MD calculations focused on some relevant PuO_2 thermophysical properties: lattice parameter, thermal expansion, enthalpy, specific heat, thermal conductivity, and melting temperature. The temperature of the system lies in the interval 300-3200 K. Values of the lattice parameter and enthalpy were sampled during the measurement period. The results showed here are the averages of these sets of data. The linear thermal expansion was determined from the lattice parameter results. The specific heat was estimated by means of the numerical derivative of enthalpy. The thermal conductivity of PuO_2 was evaluated by means of the Green-Kubo correlation (Gre54). In this approach the thermal conductivity is calculated from the time-integral of the auto-correlation function of heat currents. The Green-Kubo correlation is presented in Eq. 8.

$$k = \frac{1}{3k_B T^2 V} \int_0^\infty dt \left\langle \vec{J}(t) \cdot \vec{J}(0) \right\rangle \quad (8)$$

In this correlation K_B is the Boltzmann's constant, V is the simulated cell volume, T is the absolute temperature, and $J(t)$ is the heat flux occurring at the time t . The details of reference calculations are given in Tab. 4.1.

The equilibration period follows an initial calculation to determine the positions of ions that minimize the energy of the system in compliance with the boundary conditions.

Parameter	Value
System	768 atoms arranged in a <i>fcc</i> lattice
Pu isotopic vector	(Lom99)
Lattice parameter	5.3954 Å
Boundary condition	periodic along the orthogonal directions
Ensemble	NPT ensemble by using the Nose/Hoover thermostat and barostat with damping factors of 0.1 and 0.5 ps
External pressure	1 bar
Long-range interactions	standard Ewald summation
Cut-off	10 Å
Time step	1 fs
Equilibration period	50 ps
Measurement period	60 ps

Table 4.1: Details of calculations.

5 RESULTS

5.1 Linear thermal expansion

The linear thermal expansion (LTE) results shown in Fig. 5.1 were calculated from the values of lattice parameter determined in the simulations. The results are compared with the curves recommended in (Tou77,Uch14). These curves were defined on an experimental dataset ranging up to 1700 K (Tou77) and 1923 K (Uch14). The results of calculations are in good agreement with the reference curves up to 2000 K. In fact, the linear thermal expansion was employed for the development of the interatomic potentials discussed in this report. For the same reason, the Uchida potential is in good agreement with the recommended correlation across the entire temperature domain that is up to 3100 K. A deviation is noted in the concluding part of results following a phase transition that is predicted in the interval 2800-2900 K.

These results confirm the indications reported in (Bal17) where it is assumed that the Yamada potential could predict a spontaneous transition of the lattice structure not confirmed in the experiments. For this reason, the authors did not consider this potential in their review. However, the scatter of the Yamada potential predictions is lower than reported in (Bal17).

The estimations of the Cooper potential are in satisfactory good agreement up to 2400 K, thereafter the potential overestimates the recommended curve. According to the current determinations of the PuO₂ melting temperature (3017 K), a pre-melting phase transition (Bredig transition) could occur around this temperature (DeB11). The Arima potential showed good agreement with the reference curves. Its results

nearly overlap with the determinations of the Uchida potential. These potentials are in good agreement at temperatures higher than 3000 K.

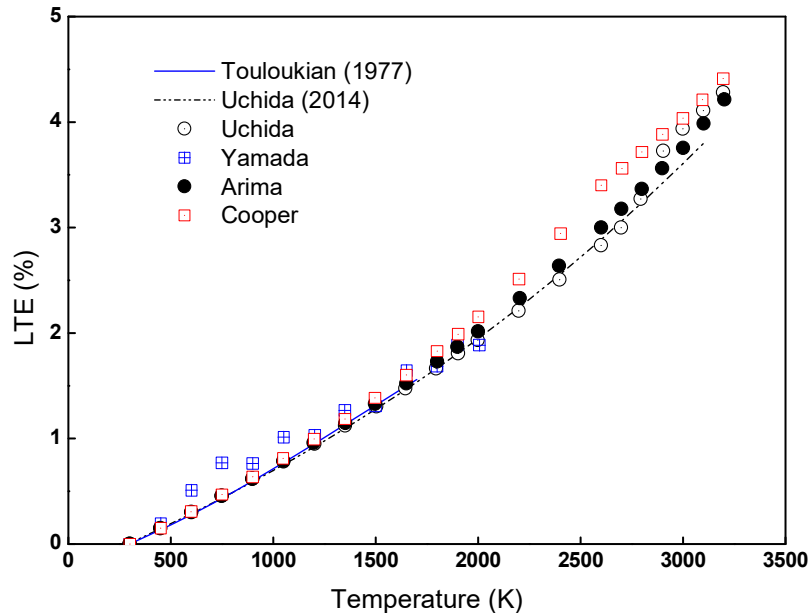


Figure 5.1: Linear thermal expansion: comparison with the curves in (Tou77,Uch14).

5.2 Enthalpy and specific heat

The enthalpy increment is presented in Fig. 5.2. This quantity is calculated under the hypothesis that the system enthalpy at 300 K is the reference value. The results are compared with the polynomial curve in (Har89) and the experimental values published in (Oet82). The Harding's correlation is based on the assumption that the Bredig transition occurs at a temperature that is 85.6% of the melting temperature (2701 K) (Har89). All the potentials applied in this study underestimate the indications of the literature with deviations increasing with increasing temperature. The estimations based on the Yamada potential confirm previous indications showing deviations higher than seen in the other potentials. The results of the Cooper potential are consistent with the occurrence of the pre-melting transition at a higher temperature than assumed in the recommended curve. The Uchida potential confirms the occurrence of melting in the temperature interval 2800-2900 K.

The specific heat at constant pressure (C_p) is presented in Fig. 5.3. This quantity was estimated by means of the numerical derivative of enthalpy increment. All potentials underestimate the indications of the literature. In the case of MATPRO correlation, the deviations of predictions decrease up to 2500 K, thereafter the potentials' indications are in good agreement with the curve proposed in (MAT79). The deviations of results increase in comparison with the data in (Tou70,Tou77,Dur00). Based on the approach presented in (Bal17), these calculations may suggest the occurrence of the pre-melting and melting transitions above discussed in the case of

Cooper and Uchida potentials. The estimations of these potentials are in good agreement above 3000 K.

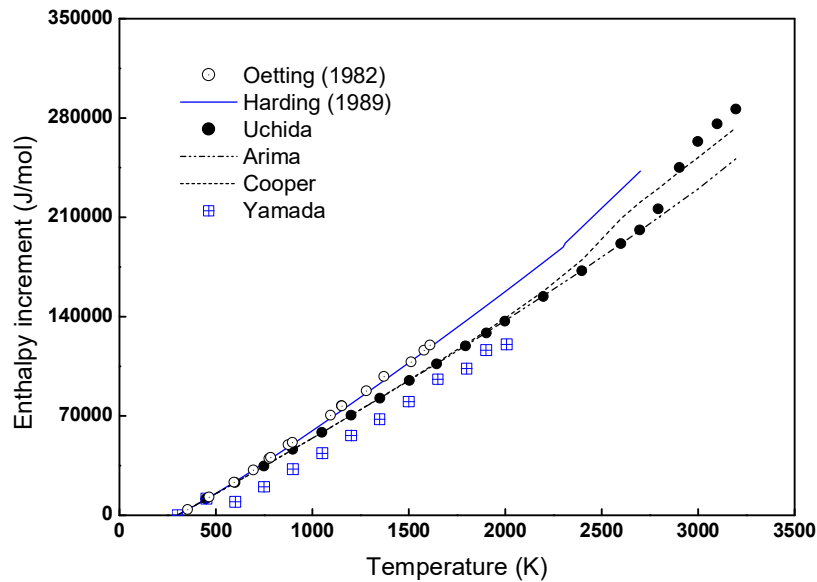


Figure 5.2: Enthalpy increment vs. data in (Oet82,Har89).

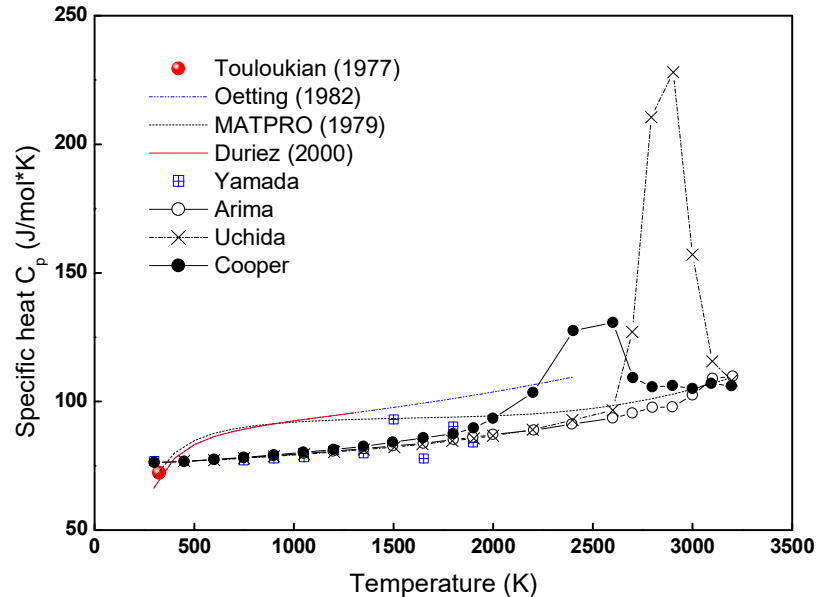


Figure 5.3: Specific heat at constant pressure vs. (Tou70,Tou77,MAT79,Dur00).

5.3 Thermal conductivity

The values of thermal conductivity determined in MD simulations are presented in Fig. 5.4 and Fig. 5.5. For comparison purposes, these results were normalised to

95%TD. The fuel thermal conductivity was corrected by means of the Brand and Neuer formula (Fin00). This formula is presented in Eq. 9, where p is the porosity fraction, λ_p the thermal conductivity with porosity p , λ_0 is the thermal conductivity of fully dense PuO_2 and $t=T(K)/1000$.

$$\lambda_0 = \frac{\lambda_p}{(1 - \alpha \cdot p)} \quad \alpha = 2.6 - 0.5 \cdot t \quad (9)$$

The thermal conductivity predicted in calculations decreases up to 2000 K, thereafter, the values show a nearly flat behaviour. It is worth recalling that the electronic contribution to thermal conductivity is not accounted for in MD simulations. These results suggest that the Arima predictions are in better agreement with the indications of Fukushima and Gibby (Gib71,Fuk83). The values calculated by means of the Uchida and Cooper potentials are, in general, higher than seen in the Arima potential. This could suggest a better agreement with the data in (Coz11). As shown in Fig 5.5, the Yamada potential underestimates the experimental measurements.

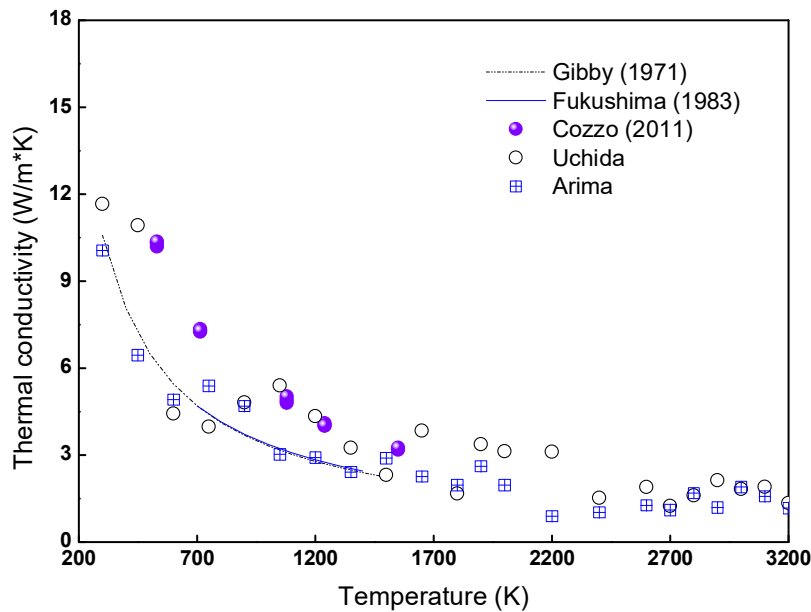


Figure 5.4: Thermal conductivity predictions (Uchida, Arima) vs. the experimental data in (Gib71,Fuk83,Coz11). The thermal conductivity is normalized to 95%TD.

The average values of the Uchida, Arima, and Cooper results are presented in Fig. 5.6. In the low temperature region uncertainties increase with decreasing temperature. Beyond 1000 K mean values are in better agreement with the data published in (Coz11). Beyond 2000 K, the thermal conductivity is rather constant with values close to 2 W/mK. In this domain the scatter of predictions is constant with increasing temperature (not shown). A decrease in thermal conductivity at 600 K was noted. This aspect needs further investigations.

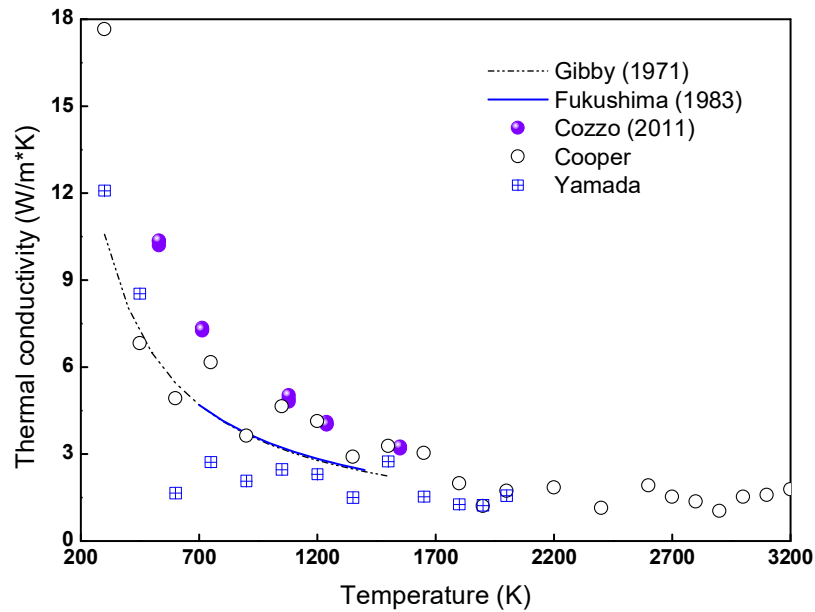


Figure 5.5: Thermal conductivity predictions (Yamada, Cooper) vs. the experimental data in (Gib71,Fuk83,Coz11). The thermal conductivity is normalized to 95%TD.

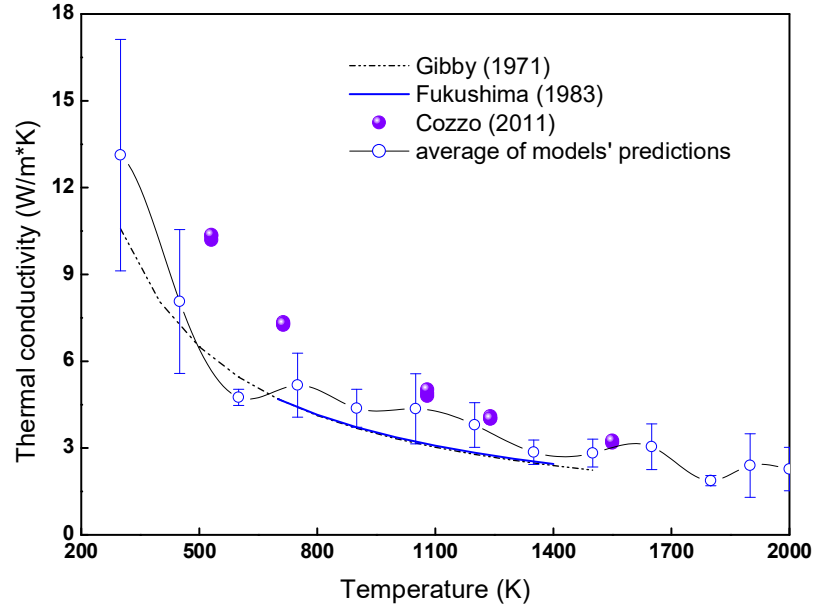


Figure 5.6: Average values of the applied potentials vs. the data published in (Gib71,Fuk83,Coz11).

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 19	di 21
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

5.4 Melting temperature

Most recent experimental studies for the determination of the PuO_2 melting temperature indicated a significant increase in comparison with the values assumed in the past (Cal15). A laser heating study provided a value of 3017 K (DeB11). The Arima potential did not confirm the occurrence of melting in the temperature domain studied in this analysis. The potential by Uchida confirmed that melting occurs at a temperature lying in the interval 2800-2900 K. This indication is in agreement with the value of 2843 K published in (Kat08). The Cooper potential showed a phase transition around 2500 K that could be consistent with the Bredig transition. This potential was refined to improve the prediction of melting temperature but this improved version was not applied here (Coo15). The used Cooper potential should predict the occurrence of melting around 3600 K that is outside the studied temperature domain (Coo15). Further investigation is needed for the superionic transition above mentioned. The Arima and Uchida potentials did not confirm the existence of the Bredig transition in the temperature domain studied in this report.

6 CONCLUSIONS

This report presents the results of MD simulations focused on some relevant thermophysical properties of PuO_2 . Four interatomic potentials were applied and their predictions compared with the data published in the literature. Preliminary results are in reasonable good agreement with the data of linear thermal expansion and thermal conductivity. Deviations were seen in the estimations of specific heat below 2000 K. The melting temperature of PuO_2 predicted by the Uchida potential is close to the values indicated in most recent experimental findings. The predictions of these potentials showed good agreement in the high temperature region. These preliminary results are consistent with the literature and confirm that the MD methodology has the capabilities of studying the topics debated in the scientific community such as the thermal conductivity, the melting temperature and the superionic transition of PuO_2 .

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 20	di 21
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

7 REFERENCES

- [Ari05] Arima T., Yamasaki S., Inagaki Y., Idemitsu K., 2005, Evaluation of thermal properties of UO_2 and PuO_2 by equilibrium molecular dynamics simulations from 300 to 2000 K, *Journal of Alloys and Compounds* 400, 43–50.
- [Bal17] Balboa H., Van Brutzel L., Chartier A., Le Bouar Y., 2017, Assessment of empirical potential for MOX nuclear fuels and thermomechanical properties, *Journal of Nuclear Materials* 495, 67–77.
- [Bin04] Binder K., Horbach J., Kob W., Paul W., Varnik F., 2004, Molecular dynamics simulations, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16, S429–S453.
- [Cal15] Calabrese R., Manara D., Schubert A., van de Laar J., Van Uffelen P., 2015, Melting temperature of MOX fuel for FBR applications: TRANSURANUS modelling and experimental findings, *Nuclear Engineering and Design* 283, 148–154.
- [Cal17] Calabrese R., Pergreffi R., Rocchi F., 2017, Elementi per la sostenibilità del ciclo del combustibile nucleare – PAR 2016, RdS/PAR2016/118, Accordo di Programma MiSE-ENEA.
- [Coo14] Cooper M.W.D., Rushton M.J.D., Grimes R.W., 2014, A many-body potential approach to modelling the thermomechanical properties of actinide oxides, *Journal of Physics: Condensed Matter* 26, 105401 (10pp.).
- [Coo15] Cooper M.W.D., Murphy S.T., Rushton M.J.D., Grimes R.W., 2015, Thermophysical properties and oxygen transport in the $(\text{U}_x\text{Pu}_{1-x})\text{O}_2$ lattice, *Journal of Nuclear Materials* 461, 206–214.
- [Coo18] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/potentials/actinides>.
- [Coz11] Cozzo C., Staicu D., Somers J., Fernandez A., Konings R.J.M., 2011, Thermal diffusivity and conductivity of thorium–plutonium mixed oxides, *Journal of Nuclear Materials* 416, 135–141.
- [DeB11] De Bruycker F., Boboridis K., Konings R.J.M., Rini M., Eloirdi R., Guéneau C., Dupin N., Manara D., 2011, On the melting behaviour of uranium/plutonium mixed dioxides with high-Pu content: A laser heating study, *Journal of Nuclear Materials* 419, 186–193.
- [Dur00] Duriez C., Alessandri J.-P., Gervais T., Philipponneau Y., 2000, Thermal conductivity of hypostoichiometric low Pu content $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ mixed oxide, *Journal of Nuclear Materials* 277, 143–158.
- [Fin00] Fink J.K., 2000, Thermophysical properties of uranium dioxide, *Journal of Nuclear Materials* 279, 1–18.
- [Fuk83] Fukushima S., Ohmichi T., Maeda A., Handa M., 1983, Thermal conductivity of stoichiometric $(\text{Pu,Nd})\text{O}_2$ and $(\text{Pu,Y})\text{O}_2$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials* 114, 260–266.
- [Gib71] Gibby R.L., 1971, The effect of plutonium content on the thermal conductivity of $(\text{U, Pu})\text{O}_2$ solid solutions, *Journal of Nuclear Materials* 38, 163–177.

 Centro Ricerche Bologna	Sigla di identificazione ADPFISS – LP1 – 110	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 21	di 21
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

- [Gre54] Green M.S., 1954, Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids, The Journal of Chemical Physics 22, 398.
- [Har89] Harding J.H., Martin D.G., Potter P.E., 1989, Thermophysical and thermochemical properties of fast reactor materials, EUR 12402 EN, European Commission, Luxembourg.
- [Kat08] Kato M., Morimoto K., Sugata H., Konashi K., Kashimura M., Abe T., 2008, Solidus and liquidus temperatures in the UO₂-PuO₂ system, Journal of Nuclear Materials 373, 237–245.
- [Kat15] Kato M., Matsumoto T., 2015, Thermal and Mechanical Properties of UO₂ and PuO₂, NEA/NSC/R(2015)2, OECD/Nuclear Energy Agency, 172–177.
- [Lom99] Lombardi C., Mazzola A., Padovani E., Ricotti M.E., 1999, Neutronic analysis of U-free inert matrix and thorium fuels for plutonium disposition in pressurised water reactors, Journal of Nuclear Materials 274, 181–188.
- [MAT79] MATPRO – version 11, 1979, A handbook of materials properties for use in the analysis of light water reactor fuel rod behaviour, NUREG/CR-0497 TREE-1280, U.S. NRC.
- [NEA15] State-of-the-Art Report on Multi-scale Modelling of Nuclear Fuels, 2015, NEA/NSC/R/(2015)5, OECD/Nuclear Energy Agency, Paris.
- [Oet82] Oetting F.L., 1982, The chemical thermodynamics of nuclear materials. VII. The high-temperature enthalpy of plutonium dioxide, Journal of Nuclear Materials 105, 257–261.
- [Pli95] Plimpton S., 1995, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, Journal of Computational Physics 117, 1–19.
- [Sen09] Sengupta A.K., Khan K.B., Panakkal J., Kamath H.S., Banerjee S., 2009, Evaluation of high plutonia (44% PuO₂) MOX as a fuel for fast breeder test reactor, Journal of Nuclear Materials 385, 173–177.
- [Sta09] Stan M., 2009, Models and Simulations of Nuclear Fuels, Nuclear Engineering and Technology 41(1), 39–52.
- [Tou70] Touloukian Y.S., Buyco E.H., 1970, Specific Heat: Nonmetallic Solids, Thermophysical Properties of Matter vol. 5, IFI/Plenum, New York-Washington.
- [Tou77] Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y.R., 1977, Thermal Expansion: Nonmetallic Solids, Thermophysical Properties of Matter vol. 13, IFI/Plenum, New York-Washington.
- [Uch14] Uchida T., Sunaoshi T., Konashi K., Kato M., 2014, Thermal expansion of PuO₂, Journal of Nuclear Materials 452, 281–284.
- [Uff15] Van Uffelen P., 2015, Use of advanced simulations in fuel performance codes, NEA/NSC/R/(2015)5, OECD/Nuclear Energy Agency, 352–358.
- [Yam00] Yamada K., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S., 2000, Evaluation of thermal properties of mixed oxide fuel by molecular dynamics, Journal of Alloys and Compounds 307, 1–9.

Titolo
Aspetti metodologici per la sicurezza delle sorgenti radioattive
GALAXY SERPENT EXERCISE v3
Descrittori
Tipologia del documento: RAPPORTO TECNICO

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE su sicurezza nucleare e reattori di IV generazione.

Argomenti trattati: metodologie, security, nuclear forensic, sorgenti radioattive.

Sommario

Il Nucleare Forense è una delle colonne portanti nell'architettura della "Nuclear Security", come risposta ad atti criminali e traffici illeciti che coinvolgono materiali nucleari o altri materiali radioattivi. Nell'ambito di tale tematica e coerentemente al tema A 2.2, ENEA ha partecipato ad un esercizio internazionale indetto dalla comunità forense con lo scopo di aiutare lo sviluppo di competenze nazionali. Il "GALAXY SERPENT" è un insieme di esercizi internazionali virtuali web-based, focalizzati sullo sviluppo di librerie forensi nucleari nazionali (NNFLs). Il fine è incrementare la consapevolezza nazionale riguardo le sfide tecniche associate con lo sviluppo di una NNFL e come essa possa costituire un valido supporto per le investigazioni di crimini e/o attività illecite che coinvolgono materiali nucleari o radioattivi. In questo particolare caso, il "GALAXY SERPENT EXERCISE v.3", è stato dedicato ad un particolare materiale radioattivo, il concentrato d'Uranio. L'esercizio in questione è stato strutturato in due fasi. La prima fase (Phase 1) è consistita nello sviluppo di una componente della NNFL, dedicata a matrici geologiche contenenti concentrato d'Uranio, a partire dal database fornito. La seconda fase (Phase 2), il cui obiettivo è stato la verifica dell'efficacia e l'utilizzo della libreria sviluppata in un contesto semplificato di analisi forense simulata, è stata incentrata sullo scenario virtuale dell'ipotetica intercettazione di campioni geologici radioattivi, con lo scopo di verificare l'eventuale corrispondenza con i materiali radioattivi contenuti nella NNFL.

Note
Autori: Giuseppe Ottaviano, Franca Padoani, Antonietta Rizzo, Federico Rocchi, Chiara Telloli.

Copia n.

In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	23/11/18	NOME	Giuseppe Ottaviano	PARIDE MELONI	FEDERICO ROCCHI
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 2 49
--	--	------------------	----------------------	------------------------

INDICE

<u>1</u>	<u>INTRODUZIONE.....</u>	<u>3</u>
<u>2</u>	<u>STRUTTURA DELL’ESERCIZIO E DESCRIZIONE DELLE FASI</u>	<u>3</u>
2.1	FASE 1: SVILUPPO DELLA NNFL.....	4
2.2	FASE 2: SCENARIO - INTERCETTAZIONE DI CAMPIONI RADIOATTIVI, VERIFICA DELLA CONSISTENZA RECIPROCA E VERIFICA DELLA CONSISTENZA CON LA NNFL	4
<u>3</u>	<u>“MODUS OPERANDI” DEL GRUPPO DI LAVORO ENEA.</u>	<u>4</u>
3.1	FASE 1 - SVILUPPO DELLA NNFL	6
3.2	FASE 1 - RISULTATI.....	10
3.3	FASE 2 - SCENARIO: INTERCETTAZIONE DI CAMPIONI RADIOATTIVI, VERIFICA DELLA CONSISTENZA RECIPROCA E VERIFICA DELLA COSISTENZA CON LA NNFL	10
3.4	FASE 2 - RISULTATI.....	12
<u>4</u>	<u>SOLUZIONE DELL’ESERCIZIO.....</u>	<u>12</u>
4.1	FASE1.....	13
4.2	FASE 2	13
<u>5</u>	<u>CONFRONTO TRA LE SOLUZIONI</u>	<u>13</u>
5.1	FASE 1.	13
5.2	FASE 2.	13
<u>6</u>	<u>CONCLUSIONI</u>	<u>14</u>
<u>7</u>	<u>ALLEGATO A: DETTAGLI STATISTICI FASE 1.</u>	<u>15</u>
<u>8</u>	<u>ALLEGATO B: SUMMARY REPORT ON GSV3 – PHASE 1.....</u>	<u>17</u>
<u>9</u>	<u>ALLEGATO C: GALAXY SERPENT V3 – SUMMARY REPORT – PHASE 2.....</u>	<u>36</u>
<u>10</u>	<u>BIBLIOGRAFIA</u>	<u>49</u>

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 3 49
--	--	------------------	----------------------	------------------------

1 INTRODUZIONE

Il “GALAXY SERPENT” è un insieme di esercizi internazionali virtuali web-based, focalizzati sullo sviluppo di librerie forensi nucleari nazionali (NNFL’s).

Il primo esercizio “GALAXY SERPENT exercise v.1” ha avuto luogo nel 2013 ed è consistito nella verifica della consistenza di un ipotetico combustibile nucleare esausto confiscato, con i dati nella NNFL sviluppata da ciascun partecipante.

Il secondo esercizio, il “GALAXY SERPENT exercise v.2”, è stato dedicato alle sorgenti radioattive sigillate ed è stato organizzato e gestito con la creazione di un portale dedicato, il “Central Desktop”, attraverso il quale sono state fornite tutte le informazioni necessarie. L’esercizio v.2 ha avuto inizio il 27 luglio 2015 con l’inserimento, sul “Central Desktop”, dei documenti di riferimento e dei dati (injects) necessari e sufficienti per affrontare l’esercizio stesso e ha avuto termine con la pubblicazione della soluzione in data 18 Febbraio 2016 [ADPFISS-LP1-082] (documento ANL-DHS-2016-007).

Il terzo esercizio, il “GALAXY SERPENT exercise v.3” è stato dedicato a materiali radioattivi di origine geologica contenenti Uranio (Uranium Ore Concentrate, UOC) ed è stato organizzato e gestito con la creazione di uno spazio dedicato sul portale Slack, attraverso il quale sono state fornite tutte le informazioni necessarie. L’esercizio v.3 ha avuto inizio in data 1 giugno 2017 con l’inserimento, sul portale Slack, dei documenti di riferimento e dei dati necessari e sufficienti per affrontare l’esercizio stesso e ha avuto termine con la pubblicazione, in data 13 giugno 2018, del “Galaxy-Serpent Phase 2 Summary Report”. La partecipazione di ENEA a questo esercizio è importante poiché s’inserisce all’interno delle attività già da tempo programmate e realizzate nell’ambito della sicurezza e della mitigazione del rischio chimico, biologico, radiologico, nucleare ed informatico (CBRNe). L’esercizio, pertanto, ha avuto il duplice scopo di testare da un lato il livello di competenze e il tipo di strumenti necessari a una risposta in ambito CBRN, e dall’altro di predisporre strumenti e procedure che possono vedere interessati anche altri attori a livello nazionale, in particolare nella risposta al rischio radiologico. Gli autori del rapporto, hanno portato a termine l’esercizio, contribuendo alla sua risoluzione grazie alle diverse competenze in fisica, chimica e ingegneria.

2 STRUTTURA DELL’ESERCIZIO E DESCRIZIONE DELLE FASI

L’esercizio v.3 è stato strutturato in due fasi.

La Fase 1 è stata caratterizzata da uno scenario virtuale incentrato sullo sviluppo di una NNFL dedicata alle sorgenti radioattive di origine geologica (Concentrato d’Uranio, UOC), a partire dal database fornito. Gli autori dell’esercizio hanno diffuso, attraverso il portale “Slack”, un file con la descrizione del primo scenario e un file con gli 821 campioni atti a costituire la NNFL. La Fase 2 è stata concepita per verificare l’efficacia e l’utilizzo della libreria sviluppata in un contesto semplificato di analisi forense simulata. Essa è consistita in uno scenario virtuale incentrato sulla intercettazione di alcuni campioni di materiale geologico radioattivo e ha avuto, quale obiettivo, la verifica dell’eventuale corrispondenza tra i campioni radioattivi intercettati e i campioni radioattivi costituenti la libreria creata nella prima fase. Gli autori dell’esercizio hanno inserito, sul portale “Slack”, un file con la descrizione del secondo scenario e un file con la specificazione dei tre campioni intercettati.

Le informazioni generali per la strutturazione della NNFL sono state estratte dai seguenti documenti:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 4	di 49
--	--	------------------	----------------------	------------------	-----------------

- “IAEA NSS2 Nuclear Forensic Support Technical Guidance Reference Manual”;
- “Proposed Framework for National Nuclear Forensic Libraries and International Directories”, J. F. Wacker (Pacific Northwest National Laboratory), U.S. Department of Energy, Michael Curry (U. S. Department of State) – 08 June 2011;
- “IAEA NSSXX DEVELOPMENT OF A NATIONAL NUCLEAR FORENSICS LIBRARY”, DRAFT, February 2013.

2.1 Fase 1: sviluppo della NNFL

La Fase 1 ha descritto una attività di importazione di concentrato d’Uranio da uno stato fittizio, Pacifica. Il governo richiede l’organizzazione delle informazioni riguardanti i materiali importati, in una Libreria Forense Nucleare Nazionale (NNFL), al fine di supportare eventuali indagini investigative forensi.

2.2 Fase 2: scenario - intercettazione di campioni radioattivi, verifica della consistenza reciproca e verifica della consistenza con la NNFL

La Fase 2 ha descritto uno scenario d’intercettazione, in seguito ad anonimo suggerimento, di un veicolo che sta cercando di lasciare il paese con un carico illecito. Individuati a bordo tre contenitori sigillati e marcati unicamente con simboli di allerta-radioattività. Le ispezioni condotte rivelano la presenza di sorgenti geologiche in ciascun contenitore e le successive indagini isotopiche specificano la presenza di concentrato d’Uranio. Il governo richiede quanto segue:

1. Verificare la reciproca consistenza dei campioni intercettati.
2. Verificare la consistenza tra i campioni intercettati e i campioni costituenti la NNFL stessa.
3. Indicare le azioni da intraprendere dopo aver risposto ai precedenti quesiti.
4. Indicare il modo di condividere i risultati all’interno del governo stesso.

3 “MODUS OPERANDI” DEL GRUPPO DI LAVORO ENEA.

Il Gruppo di Lavoro ENEA che ha partecipato all’esercizio è stato scelto sulla base delle diverse competenze (fisica, chimica, ingegneria) e sull’esperienza in campo radiologico e di campionamento ambientale. I ricercatori partecipanti sono tutti coinvolti nelle attività di security, safety e mitigazione del rischio CBRNe, della “Divisione Sicurezza e Sostenibilità del Nucleare” del “Dipartimento Fusione e Tecnologie per la Sicurezza Nucleare”.

La scelta operativa per le attività dell’esercizio ha previsto che ciascun ricercatore, singolarmente, studiasse il materiale proposto nelle tre singole fasi e, per ogni fase, è stata organizzato un incontro collegiale per lo scambio di commenti ed osservazioni.

Gli obiettivi realizzativi di tali incontri collegiali per ciascuna fase sono stati i seguenti:

➤ Fase 1:

- Progettazione di un database dedicato alla raccolta dei dati relativi ai materiali radioattivi forniti dall’esercizio
- Scelta della piattaforma informatica da utilizzare per il database (sono state proposti Excel, Access, FileMaker). La piattaforma prescelta è stata Excel per la buona conoscenza di tale strumento da parte di tutti i componenti del gruppo

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 5 49
--	--	------------------	----------------------	------------------------

e per la facilità di scambio dei relativi documenti prodotti. In questa fase la scelta dello strumento, con cui progettare l'archivio, è stata guidata in maniera predominante dalla necessità di uno scambio d'informazioni pratico e funzionale e dalla comune conoscenza della struttura del database. L'esigenza di una piattaforma comune, ben nota a tutti, è fondamentale nel caso reale di una situazione di emergenza in cui, verosimilmente, si troverebbero a lavorare insieme esperti con diverse competenze e livelli di istruzione informatica.

- Scelta dei parametri interrogabili da inserire nel database (cioè filtrabili) e scelta delle informazioni che non necessitavano interrogazione (es. dati chimico fisici, tempi di emivita dei radioisotopi, costanti fisiche, ...) e che pertanto sono state inserite nel database come singoli fogli elettronici non interconnessi con il database interrogabile.

➤ **Fase 2:**

- Discussione e scelta della metodologia più idonea per interrogare la NNFL e quindi verifica della consistenza del materiale intercettato con i campioni costituenti la libreria stessa. Questa è stata la fase più critica e complessa, in quanto si sono dovute integrare le diverse competenze, sensibilità e esperienze dei ricercatori coinvolti, cercando di focalizzarsi sulla strategia più obiettiva. È stato interessante notare come gli approcci utilizzati siano effettivamente legati, non solo alle competenze acquisite, ma anche alle esperienze lavorative degli esperti coinvolti, per cui è importante che questi tipi di esercizi prevedano anche delle attività sperimentali dedicate. La II fase è stata caratterizzata da frequenti confronti per verificare la correttezza del metodo applicato

Durante la Fase 2, la strategia scelta per il completamento delle determinazioni analitiche è consistita nell'affidare ad un singolo ricercatore l'esecuzione delle stesse e poi confrontarsi periodicamente per verificare i risultati. Tale scelta ha permesso, da un lato, di avere un esperto completamente dedicato al trattamento analitico dei dati garantendo quindi omogeneità e congruenza delle valutazioni, dall'altro di minimizzare gli errori sistematici e casuali attraverso la verifica indipendente degli altri esperti.

Nelle due fasi menzionate, la valutazione e la scelta delle strategie di interrogazione del database, invece, è stata guidata dal confronto e l'integrazione di tutte le osservazioni degli esperti, senza che ci fosse un esperto "guida" scelto a priori. Tale strategia ha permesso di verificare l'importanza dell'integrazione delle competenze e di assicurare la maggiore obiettività possibile nella risposta all'esercizio.

La NNFL può essere assimilata a una matrice $M \times N$, in cui le M righe identificano gli M campioni attraverso un codice alfanumerico identificativo e la classe di affinità mentre le N colonne sono costituite dagli elementi che costituiscono i campioni e da informazioni di localizzazione; in tal modo ogni campione costituisce un punto nello spazio N -dimensionale degli elementi (Figura 1):

NNFL (matrice MxN)													
Campioni (affinità+codice)	E ₁	E ₂	E ₃	...	...	...	...	...	...	...	...	...	E _N
C ₁													
C ₂													
C ₃													
...													
...													
...													
...													
C _M													

Tabella 1: schema di principio della matrice NNFL.

3.1 Fase 1 - Sviluppo della NNFL

Il Gruppo di Lavoro ENEA ha dunque acquisito le informazioni, diffuse dagli autori dell'esercizio internazionale attraverso il portale dedicato "Slack", per la costituzione (Fase 1) della "Libreria Forense Nucleare Nazionale" (NNFL) e per affrontare le successive fasi dell'esercizio.

La matrice della NNFL è stata sviluppata creando un file Microsoft Excel, ordinando i campioni secondo le quattro classi di affinità previste ossia i quattro tipi di basalto (IAB, MORB, OIB, ZCRFB) da cui è stato estratto il Concentrato d'Uranio e ordinando gli elementi secondo il numero atomico. Ciascuna classe di affinità comprendeva alcune centinaia di campioni e per ciascun campione sono state riportate le seguenti informazioni:

- codice alfanumerico identificativo
- latitudine e longitudine
- composizione elementale (nessuna specificazione isotopica)

La matrice della NNFL è dunque costituita da 821 righe e 49 colonne e cioè 45 colonne delle composizioni elementali più quattro colonne con le informazioni di localizzazione, classi di affinità e codici alfanumerici (Figura 2). Per le successive analisi, si è ritenuto di poter trascurare le colonne riportanti le informazioni di localizzazione e pertanto la matrice della NNFL è risultata costituita da 821 righe e 47 colonne. Presenti, dunque, 821 campioni e 45 elementi con concentrazioni espresse in ppm, tranne che per l'Uranio i cui valori sono stati espressi in wt%. Per uniformare le unità di misura si è proceduto a convertire la concentrazione dell'Uranio in ppm.

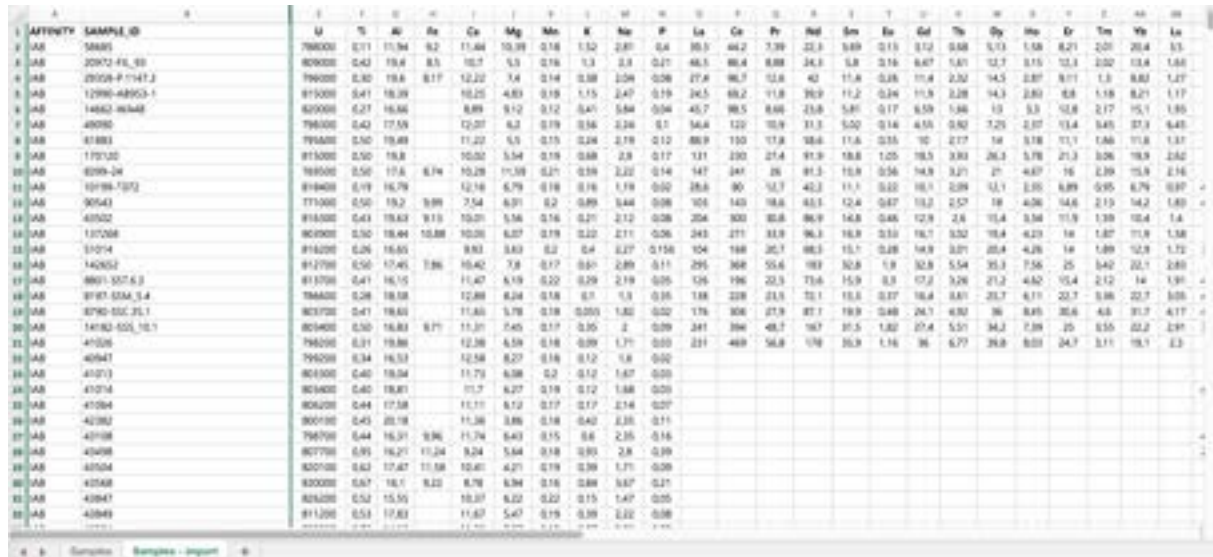


Tabella 2: estratto dalla matrice>NNFL (Fase 1).

Ognuno degli 821 campioni della libreria è rappresentabile da un punto in uno spazio a 45 dimensioni oppure, in altri termini, i 45 elementi definiscono uno spazio a 45 dimensioni popolato da 821 punti. Si è in presenza di un tipico problema multivariato definito da 45 variabili eventualmente correlate. Si è reso pertanto necessario ricorrere ad un approccio per gestire efficacemente un tale insieme di dati e cioè un approccio che consenta di trarre informazioni che spieghino e diano ragione dei dati stessi. L'approccio per gestire i dati contenuti nella matrice della>NNFL è stato basato sull'utilizzo di una tecnica statistica avanzata, l'**Analisi delle Componenti Principali (ACP)**, eseguita per mezzo di MATLAB v. R2014a.

La ACP appartiene alle tecniche statistiche di analisi multivariata, ed è applicabile a insiemi di osservazioni iniziali eseguite al fine di disporre di un vasto ambito di informazioni, conseguenti a indagini condotte su campioni più o meno vasti. L'obiettivo dell'ACP consiste nell'individuare alcuni (pochi) fattori di fondo che spieghino e diano ragione dei dati stessi. Tali fattori di fondo, o componenti, rappresentano delle dimensioni "ideali" dotate di significato. La ACP realizza la possibilità di esprimere in forma sintetica insiemi di variabili tra loro correlate riducendo il numero delle variabili stesse. Si tratta, cioè, di ricombinare le misure individuando strutture lineari indipendenti che possano essere interpretate come indici non correlati.

I dettagli della ACP sono riportati in Appendice A.

Dalla matrice è stato eliminato l'Uranio per i seguenti motivi:

- Esso spiega circa il 95% della varianza conducendo così ad un risultato fortemente condizionato
- Esso presenta la minore variabilità rispetto a tutti gli altri elementi (vedi figura 3)
- Esso non è un "trace element"
- Esso è il principale componente dei campioni della>NNFL e pertanto non è utile ai fini di una investigazione di tracciabilità

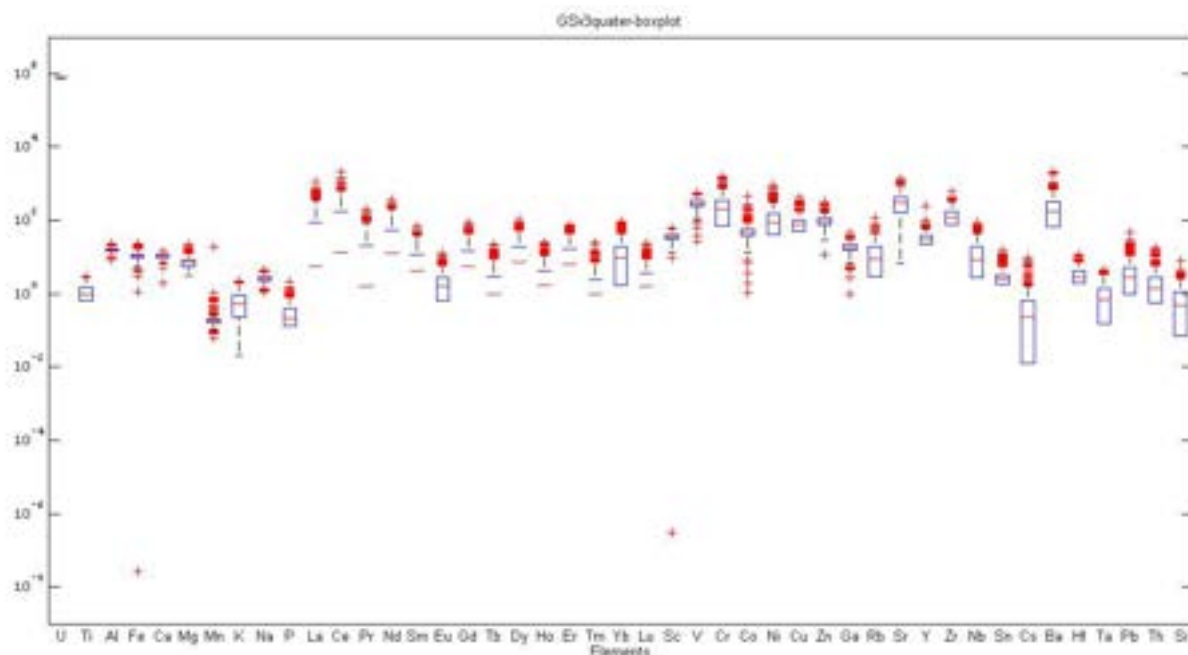


Figura 1: box-plot con la variabilità dei 45 elementi del database.

Di conseguenza, il numero delle colonne degli elementi è stato ridotto da 45 a 44 e così la ACP è stata portata a termine sulla matrice 821x44. Tale matrice presentava tuttavia dei dati mancanti e pertanto, prima della esecuzione della ACP, essi sono stati ricostruiti per mezzo di stime fisicamente neutre ottenute applicando l'algoritmo di MATLAB, Alternate Least Square (ALS). La successiva esecuzione della ACP ha mostrato che le prime cinque componenti spiegano circa il 95% della varianza, le prime tre componenti principali spiegano circa il 83% della varianza e le prime due componenti principali spiegano più dei due terzi della varianza ossia circa il 71% (vedi figure 4 e 5).

Variables - explained		
explained		
44x1 double		
	1	2
1	39.3256	
2	32.6248	
3	12.3935	
4	10.0768	
5	1.5667	
6	1.2122	
7	0.8796	
8	0.6104	
9	0.5245	
10	0.2495	

Tabella 3: valori della varianza spiegata dalle prime dieci componenti principali.

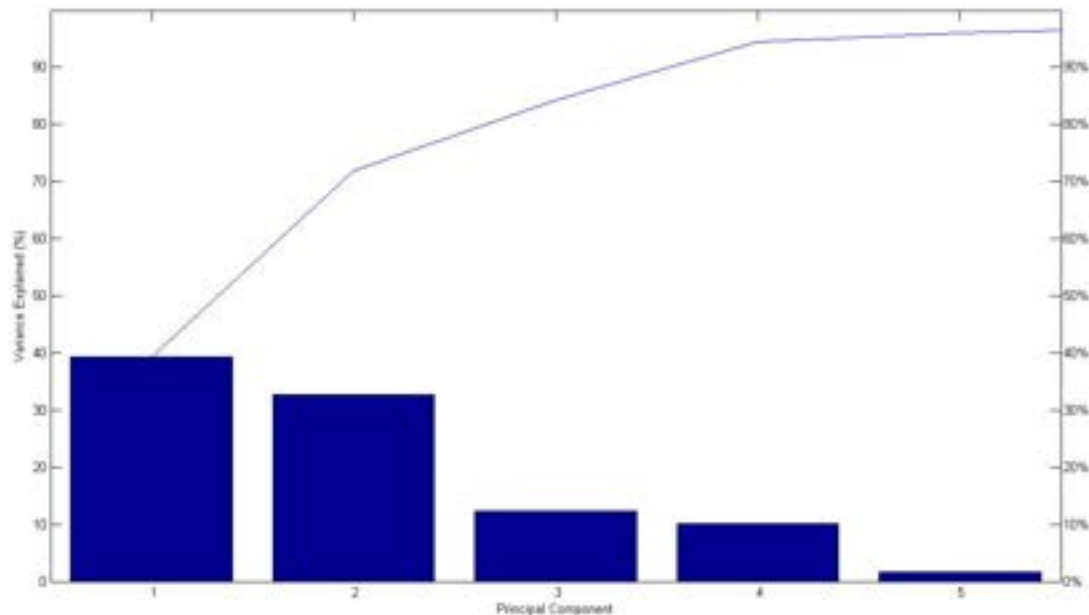


Figura 2: grafico a barre (screeplot) con la percentuale di varianza spiegata dalle prime cinque componenti principali.

E' stato pertanto ragionevole considerare le prime tre componenti principali in modo da ridurre le dimensioni dello spazio da 44 a 3 oppure anche le prime due componenti principali in modo da ridurre le dimensioni dello spazio da 44 a 2.

L'interpretazione dei risultati è stata resa possibile rappresentando in un unico grafico "bi-plot", gli 821 campioni e le 44 variabili. Il grafico bi-plot consente di visualizzare congiuntamente i coefficienti delle prime componenti principali ortonormali per ciascuna delle 44 variabili e i coefficienti delle prime componenti principali ortonormali (scores) per ciascuna delle 821 osservazioni (campioni).

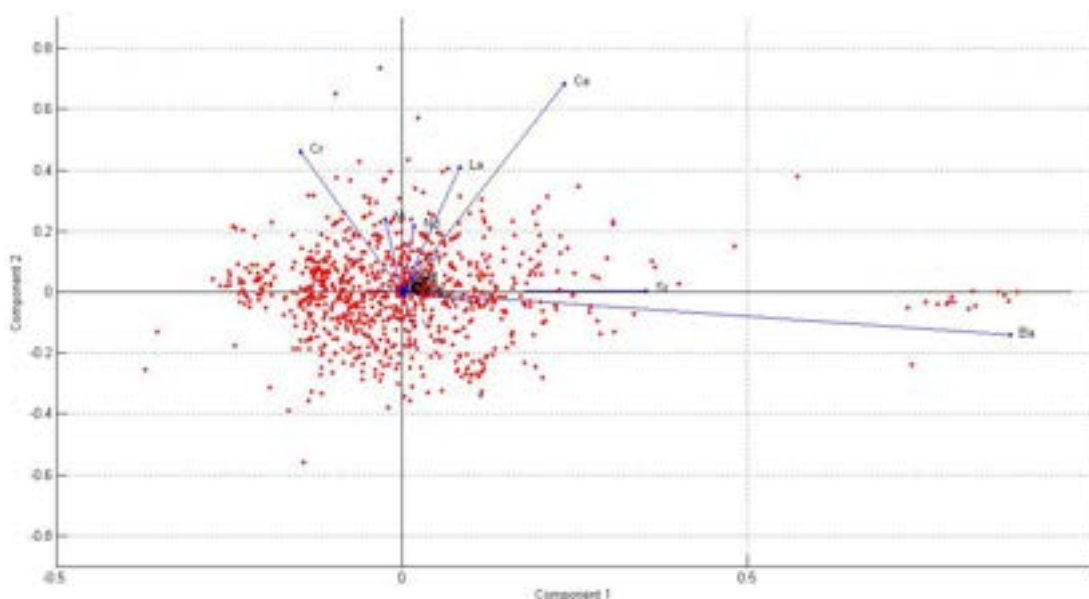


Figura 3: grafico bi-plot rispetto alle prime due componenti principali.

ENEA	Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
		ADPFISS-LP1-123	0	L	10	49

Ciascuna delle 44 variabili è rappresentata da un vettore le cui direzione e lunghezza quantificano il contributo della variabile alle componenti principali che costituiscono il nuovo sistema di riferimento [Figura 3].

3.2 Fase 1 - Risultati

La prima componente principale (asse orizzontale) mostra, per quanto visibili con il fattore di ingrandimento impostato, coefficienti positivi per gran parte delle variabili e cioè per Bario, Stronzio, Cerio, Lantanio, Neodimio (e altri) e coefficienti negativi per Cromo e Nichel (e altri). La seconda componente principale (asse verticale) mostra, per quanto visibili con il fattore di ingrandimento impostato, coefficienti positivi per Cerio, Stronzio, Lantanio, Cromo, Nichel, Neodimio (e altri) e coefficienti negativi per il Bario (e altri).

E pertanto, è stato possibile affermare che:

- I maggiori coefficienti per la prima componente principale corrispondono agli elementi Ba, Sr, Ce, La.
- La seconda componente principale consente di distinguere tra campioni caratterizzati da elevati valori di concentrazione di Ce, Sr, La, Cr, Ni, Nd (e altri) e campioni caratterizzati da piccoli valori di concentrazione di Ba (e altri).

3.3 Fase 2 - Scenario: intercettazione di campioni radioattivi, verifica della consistenza reciproca e verifica della consistenza con la NNFL

Il Gruppo di Lavoro ENEA ha acquisito le informazioni, diffuse dagli autori dell'esercizio internazionale attraverso il portale dedicato "Slack", relative ai tre campioni intercettati.

SAMPLE ID	SMD13	WELLS-OUT-1	1900
U WCA	79,32	79,3	79,30
Ti (ppm)	0,30	0,30	0,20366
Al (ppm)	17,49	20,49	13,87
Fe (ppm)	7,29	4,53	0,88
Co (ppm)	13,97	13,64	0,76
Mg (ppm)	4,43	4,64	0,23
Mn (ppm)	0,19	0,14	0,02
K (ppm)	0,18	0,23	4,28
Na (ppm)	1,10	1,74	3,17
P (ppm)	0,06	0,07	0,03
Ca (ppm)	204,10	408,35	14,63
Cr (ppm)	239,31	608,07	32,42
Fe (ppm)	20,72	41,78	4,27
Mn (ppm)	16,55	373,94	17,48
Na (ppm)	14,47	26,28	3,46
Ba (ppm)	0,37	0,35	1,10
Co (ppm)	12,48	-	4,18
Ti (ppm)	2,48	3,20	0,72
Zr (ppm)	19,42	31,14	4,94
Mo (ppm)	1,48	4,54	0,97
Er (ppm)	13,72	24,05	1,80
Th (ppm)	2,45	3,30	0,41
Os (ppm)	10,35	20,62	2,93
Se (ppm)	3,43	3,73	0,40
Sc (ppm)	45	-	-
V (ppm)	109	-	12
Cr (ppm)	242	-	244
Cu (ppm)	25	-	0,9
Mo (ppm)	44	10	4,9
Os (ppm)	82	-	329
Se (ppm)	61	-	12
Ca (ppm)	12	-	10,15
Mo (ppm)	2,6	3,6	144
Er (ppm)	151	492	144,9
V (ppm)	14	15,9	13
Er (ppm)	33	27	24,6
Mo (ppm)	0,25	0,2	19
Cu (ppm)	0,26	-	-
Na (ppm)	67	107	-
Al (ppm)	0,94	-	-
Th (ppm)	0,02	-	-
Fe (ppm)	2,00	1,18	14,5
Th (ppm)	0,147	-	23,3
Os (ppm)	0,078	-	-

Tabella 4: composizione elementale dei tre campioni intercettati.

La valutazione della consistenza fra i tre campioni ignoti e fra i campioni ignoti e la NNFL, è stata portata a termine utilizzando un metodo basato sugli schemi delle Terre Rare (REE) come principali indicatori per l'appartenenza alle delle classi di affinità.

L'utilizzo dei "trace elements", come riportati nel database originario, è stato giustificabile poichè la variazione della loro concentrazione è connessa con la geochimica delle rocce e con le formazioni geologiche e fenomeni di degradazione in modo che essi possano essere utilizzati per valutare l'origine delle rocce e dei processi (naturali o antropogenici) che hanno subito. Inoltre, una variazione significativa della loro concentrazione, confrontata con le concentrazioni attese (in matrici simili), potrebbe essere rappresentativa dei processi di produzione. L'utilizzo dei "trace elements" è dunque importante per affrontare il problema dell'origine di campioni sconosciuti. In particolare, anche il gruppo delle "Terre Rare" (REE) può essere utilizzato per verificare l'origine dei campioni e dei processi che hanno subito, con particolare riferimento ai processi tecnologici e alle applicazioni tecnologiche.

Gli schemi delle REE sono stati costruiti utilizzando i loro valori normalizzati rispetto alla condrite carbonacea (secondo il database "Taylor & McLennan, 1985), escludendo lo Scandio a causa della sua assenza in due dei tre campioni intercettati.

Nella [Figura 4], gli schemi delle Terre Rare dei tre campioni intercettati (53023, 8615-OSF-1, 1005) sono confrontati con i medesimi schemi della NNFL, per ogni tipo di basalto.

Le barre d'errore rappresentano l'intervallo min-max per ciascun valore delle REE.

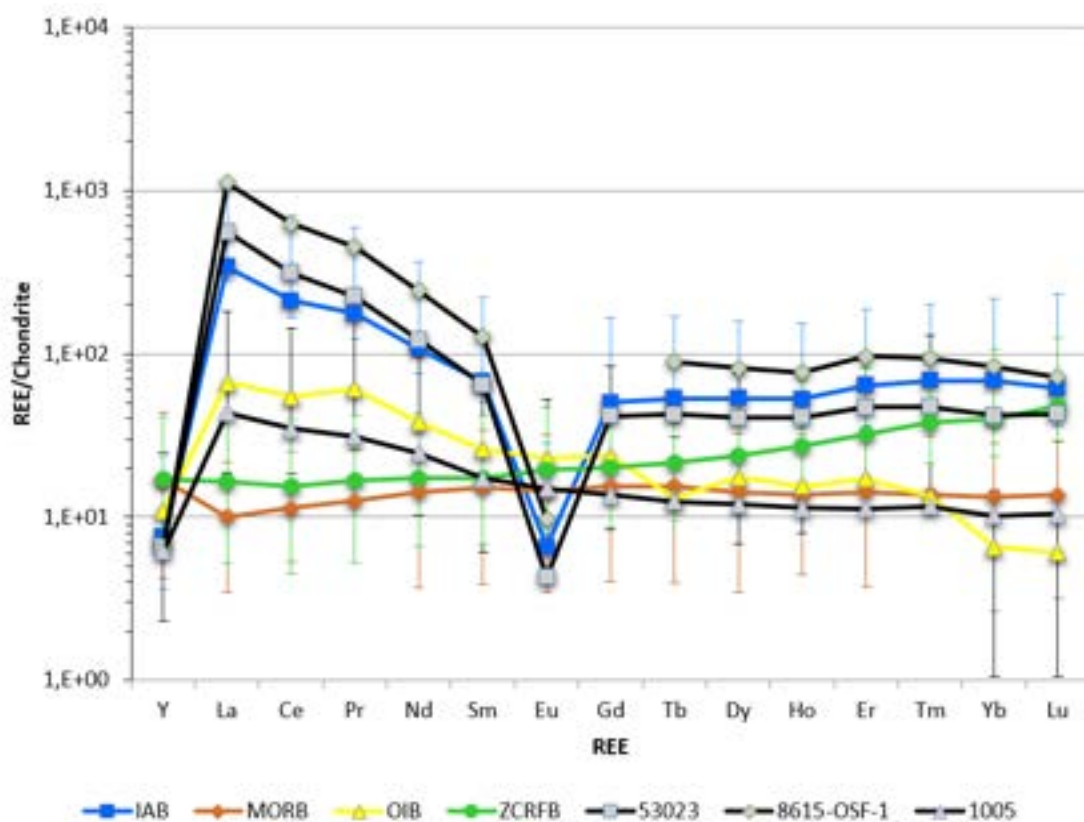


Figura 4: schemi delle REE dei tre campioni intercettati (punti in grigio), confrontati con gli schemi REE della NNFL (normalizzazione dal database "Taylor & McLennan", 1985).

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 12 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

3.4 Fase 2 - Risultati

Osservando la [Figura 4] è stato possibile rispondere ai primi due quesiti previsti per la Fase 2:

- Gli schemi REE dei primi due campioni intercettati (53023, 8615-OSF-1) si adattano bene agli schemi REE della classe di affinità del basalto IAB.
- Lo schema REE del terzo campione intercettato (1005) mostra un comportamento più ambiguo; esso, infatti, si adatta bene alla classe di affinità del basalto OIB fino all'Europio mentre dal Gadolinio al Lutezio sembra adattarsi meglio alla curva del basalto MORB.

L'inconsistenza reciproca fra i tre campioni intercettati rende più complesso lo scenario del traffico illecito suggerendo la possibilità di una infrazione multipla della catena di controllo dei materiali.

Riguardo al terzo quesito previsto per la Fase 2, sono state individuate, in un contesto prettamente scientifico/tecnico, le seguenti azioni principali:

- Condurre analisi radiologiche e chimiche sui pneumatici e sedili del veicolo intercettato e anche sugli indumenti degli individui a bordo.
- Selezionare un gruppo specializzato di esperti con abilità geologiche per investigare più approfonditamente le proprietà dei materiali intercettati.
- Condurre ulteriori analisi chimiche e test morfologici sui campioni intercettati per la deduzione delle origini geografiche e per rilevare qualsiasi indizio di processamento tecnologico implementato.
- Predisporre ispezioni nelle miniere di Uranio per controllare l'inventario e le licenze.

Si ritiene, inoltre, che, in un contesto di carattere investigativo, potrebbero risultare utili anche le azioni di seguito riportate:

- Allertare la IAEA e i paesi limitrofi.
- Ricostruire i movimenti del veicolo con il carico illecito.
- Fermare e controllare altri veicoli che appartengano alla stessa azienda di trasporti cui appartiene il veicolo intercettato.
- Incrementare i controlli ai confini attraversati dal veicolo con il carico illecito.

Riguardo al quarto quesito previsto per la Fase 2, al fine di condividere le informazioni tra le istituzioni governative, si potrebbe redigere un dettagliato rapporto tecnico confidenziale che sia distribuito alle competenti autorità pianificando riunioni di coordinamento dedicate a gruppi specializzati.

4 SOLUZIONE DELL'ESERCIZIO

Gli autori dell'esercizio hanno prodotto un rapporto per la Fase 1 e un rapporto per la Fase2, proponendo la propria soluzione per i primi due quesiti della Fase 2.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 13 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

4.1 Fase1

Il rapporto prodotto dagli autori per la Fase 1 è un sommario delle risposte di tutti i gruppi che hanno partecipato all'esercizio.

Il rapporto è riportato in Appendice B.

4.2 Fase 2

Il rapporto prodotto dagli autori per la Fase 2 è un sommario delle risposte di tutti i gruppi che hanno partecipato all'esercizio e comprende la soluzione proposta dagli autori stessi riguardo ai quesiti 1 e 2.

Il rapporto è riportato in Appendice C.

5 Confronto tra le soluzioni

Si riporta di seguito il confronto tra le soluzioni.

5.1 Fase 1.

Sia gli autori dell'esercizio, sia il Gruppo di Lavoro ENEA hanno scelto di utilizzare un comune foglio di calcolo Microsoft Excel per realizzare la libreria. Tale scelta è in sintonia con la necessità di una veloce consultazione da parte di esperti con diverse competenze informatiche e di uno scambio di informazioni efficace, per cui l'utilizzo di un programma ben noto alla maggior parte degli esperti è condiviso da entrambi gli approcci. Tale scelta, d'altra parte, presenta alcune limitazioni in termini di funzionalità aggiuntive, rispetto ad altri programmi di archiviazioni più specifici, o laddove ci sia una numerosità e complessità superiore di informazioni riguardanti le sorgenti. Rimane in ogni caso fondamentale l'approfondimento della necessità di interscambio delle informazioni e di protezione dei dati sensibili.

5.2 Fase 2.

Il Gruppo di Lavoro ENEA, confrontando gli schemi REE del database e dei campioni intercettati, è giunto ai seguenti risultati:

1. I primi due campioni intercettati "53023" e "8615-OSF-1" si adattano bene agli schemi REE della classe di affinità del basalto IAB e sono pertanto reciprocamente consistenti.
2. Lo schema REE del terzo campione intercettato "1005" mostra un comportamento più ambiguo; esso, infatti, oltre a non essere consistente con gli altri due campioni intercettati, si adatta bene alla classe di affinità del basalto OIB fino all'Europio mentre dal Gadolinio al Lutezio sembra adattarsi meglio alla curva del basalto MORB [Figura 4].

Gli autori dell'esercizio hanno riportato i seguenti risultati:

1. I campioni "53023" e "8615-OSF-1" sono reciprocamente consistenti ed è identificata l'affinità IAB nel modello della NNFL.
2. Il campione "1005" è risultato non consistente con gli altri due campioni o con nessuna delle quattro classi di affinità rappresentate nel modello della NNFL.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 14 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

6 CONCLUSIONI

Dal confronto tra le soluzioni per la Fase 2 si evince quanto segue:

1. La soluzione degli autori è stata coerente con la soluzione del Gruppo di Lavoro ENEA (GLE): i campioni intercettati “53023” e “8615-OSF-1” risultano reciprocamente consistenti ed entrambi consistenti con la classe di affinità IAB del modello della NNFL.
2. La soluzione degli autori è stata parzialmente coerente con la soluzione trovata dal Gruppo di Lavoro ENEA. Entrambi i gruppi hanno concordato sulla non-consistenza del campione “1005” con gli altri due. Riguardo alla consistenza del campione “1005” con le classi di affinità del modello della NNFL, il GLE ha letto lo schema REE attribuendo al campione un adattamento parziale e simultaneo alle REE delle classi di affinità IOB e MORB. Gli autori hanno invece affermato la non-consistenza del campione in oggetto con alcuna delle classi di affinità.

Gli autori non hanno fornito indicazioni sul metodo utilizzato per ottenere i propri risultati e pertanto la divergenza di cui al punto 2 potrebbe essere considerata meramente interpretativa anziché sostanziale.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 15 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

7 ALLEGATO A: dettagli statistici Fase 1.

Descrizione sintetica della tecnica statistica “Analisi delle Componenti Principali” (ACP). [7] [8]

La formulazione più nota della ACP è attualmente quella proposta da Hotelling nel 1933 e si basa sull'ipotesi che i valori di un insieme di p variabili originarie correlate siano determinati da un più ristretto insieme di variabili mutuamente indipendenti. Tali variabili vengono determinate come combinazione lineare delle variabili originarie in modo tale da massimizzare il loro successivo contributo alla varianza totale dell'insieme. Il sistema delle osservazioni è organizzato in forma matriciale, costruendo una matrice pxq (righe x colonne), con q osservazioni e p variabili (mutuamente dipendenti ossia correlate). Le q osservazioni sono rappresentabili da punti in uno spazio p -dimensionale (spazio delle righe).

Obiettivo della ACP è ridurre la dimensionalità dello spazio delle righe, in modo da rappresentare la variabilità del problema utilizzando un minor numero di fattori, ossia utilizzando il minor numero di dimensioni possibile (dimensionalità intrinseca del problema). Si tratta, dunque, di costruire un sottospazio m -dimensionale ($m < p$) i cui assi coordinati (le componenti principali) si allineino con l'insieme dei dati originari.

Le p variabili correlate originarie, costituiscono una variabile multivariata rappresentata da un vettore in uno spazio p -dimensionale. Per tale variabile multivariata è possibile definire una funzione densità di probabilità (FDP) multivariata, con i propri parametri di localizzazione e dispersione e cioè un vettore valor medio e una matrice di covarianza. Quest'ultima quantifica l'ampiezza della FDP definendo il grado di correlazione tra le p variabili originarie ed è una matrice non-diagonale.

La ACP consente di diagonalizzare la matrice di covarianza, per mezzo di una opportuna variazione del sistema di riferimento (rotazione), ottenendo così un nuovo insieme di variabili ortogonali mutuamente indipendenti e di conseguenza la FDP multivariata è esprimibile come una semplice produttoria di FDP univariate. In tal modo le nuove variabili (Componenti Principali) sono combinazioni lineari delle variabili originarie e poiché la matrice di covarianza nella base delle Componenti Principali è diagonale, la varianza totale è la somma delle singole varianze delle Componenti Principali.

In sostanza, lo scopo della ACP è la rappresentazione di un insieme di dati in uno spazio p -dimensionale, con matrice di covarianza non-diagonale, in un sottospazio m -dimensionale ($m < p$) con matrice di covarianza diagonale. La ACP è classificata come metodo del secondo ordine poiché la riduzione della dimensionalità dello spazio è basata unicamente sulle proprietà della matrice di covarianza (momento del secondo ordine).

La prima Componente Principale, ossia il primo asse del nuovo sistema di riferimento nel sottospazio m -dimensionale, è calcolata in modo tale da descrivere una quantità di varianza originaria maggiore della varianza associata a ciascuna singola variabile. In altri termini la prima Componente Principale è la direzione in cui si realizza la massima dispersione dei dati (criterio su cui si basa la formulazione di Hotelling) e quindi essa spiega la massima percentuale della varianza dei dati, in una dimensione.

Calcolando la seconda Componente Principale si otterrà la direzione ortogonale in cui si realizza la massima dispersione dei dati, ma inferiore alla precedente, e pertanto le due componenti principali spiegheranno la massima percentuale della varianza originaria in due dimensioni. E così via, le componenti principali successive spiegheranno una sempre minor percentuale della varianza originaria, nel sottospazio m -dimensionale. La conoscenza della

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 16 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

percentuale di varianza spiegata è essenziale per l'interpretazione dei grafici delle componenti principali.

In estrema sintesi formale si ha che, date p variabili osservate X , si costruiscono p combinazioni lineari Y del tipo:

$$\begin{aligned}
Y_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1i}X_i + \dots + a_{1p}X_p \\
&\quad \dots \\
Y_k &= a_{k1}X_1 + a_{k2}X_2 + \dots + a_{ki}X_i + \dots + a_{kp}X_p \\
&\quad \dots \\
Y_p &= a_{p1}X_1 + a_{p2}X_2 + \dots + a_{pi}X_i + \dots + a_{pp}X_p
\end{aligned}$$

Le combinazioni lineari Y , nominate "Componenti Principali", devono soddisfare le seguenti condizioni:

1. Assenza di correlazione:

$$\text{Cov}(Y_{k'}, Y_k) = 0, \forall k' \neq k$$

2. Ordine in relazione alla quantità di varianza complessiva che ciascuna variabile può sintetizzare:

$$V(Y_1) \geq V(Y_2) \geq \dots \geq V(Y_i) \geq \dots \geq V(Y_p)$$

3. La varianza complessiva dei due sistemi di riferimento deve coincidere:

$$\sum_{j=1}^p V(Y_j) = \sum_{i=1}^p V(X_i)$$

Il sistema delle X_i variabili originarie è ridondante essendo esse correlate. Di conseguenza, per riassumere adeguatamente i dati, sarà sufficiente considerare solo le prime m ($m < p$) componenti principali, ammesso che queste forniscano un adeguato contenuto informativo. Il criterio più immediato per la scelta del numero m di componenti rispetto a cui rappresentare il fenomeno presuppone che venga prefissata la proporzione della variabilità complessiva che si desidera tali componenti spieghino, ad esempio i due terzi oppure il 70/80%; m sarà perciò il minor numero di componenti per le quali tale percentuale è superata.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 17 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

8 ALLEGATO B: Summary Report on GSv3 – Phase 1

Galaxy Serpent

Version 3 (GSv3)

Summary report on Galaxy Serpent version 3 – Phase 1

Contents

- Explanatory Notes.....Page 18
- Summary of Responses to Question 1.....Page 19
- Summary of Responses to Question 2.....Page 20
- Summary of Responses to Question 3.....Page 21
- Summary of Responses to Question 4.....Page 22
- Summary of Responses to Question 5.....Page 23
- Sampling of Submitted Figures.....Page 26
- Acronyms Used.....Page 35

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 18	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Explanatory Notes

The following report is a summary of responses from teams submitting Phase 1 reports for the Galaxy Serpent – version 3 exercise. 29 teams comprising 132 individuals participated in the GSv3 exercise. 22 of these 29 teams (76%) submitted Phase 1 reports as of December 15, 2017. Responses provided by teams are summarized by question prompt below. Results cited reflect the work of teams answering a given question. Not all reports addressed each question, and multiple tools (Excel, R, etc.) or statistical methodologies were utilized by teams, thus the numbers cited do not necessarily sum to the number of reports submitted. Some teams also submitted free-form reports rather than responding question-by-question, and on occasion reports did not address questions directly – in such cases best inferences or judgements were made. Individual quotes, graphs, or results are given without attribution to maintain anonymity, and serve to illustrate some of the various approaches and methodologies teams employed.

Acronyms used are identified on the final page of this document. About 8 of the 22 respondents included plots or graphs in their reports. Some of these are included near the end of this report. They were not selected on the basis of efficacy or to suggest more frequent use by teams, but rather to present a representative sample of different techniques that teams reported utilizing in organizing the data and looking for discriminating signatures.

This document is **not** intended as an “answer key” or set of “how-to” instructions, nor to convey how the exercise organizers “expected” teams to proceed through Phase 1. Rather, its purpose is simply to report the techniques various teams applied in terms of approaches and methodologies in organizing the provided data, which sometimes led to different preferred analytical paths. For example, some teams viewed trace elements as the main discriminator (largely due to gaps in data provided for REEs), while others addressed the missing REE data and viewed them as the main determinant.

The Galaxy Serpent exercise organizers would again like to thank all teams and individual participants for their dedication and involvement, and to acknowledge the devoted effort by all. We recognize that this work is conducted in addition to your normal duties, and deeply appreciate the commitment and effort both in this exercise, and in maturing the discipline of nuclear forensics, of all those involved.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 19	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Summary of Responses to Question 1

- 1) Prompt: *How did you organize the data? Did you use all of the signatures provided? If not, which ones did you use or not use, and why?*

There was no universal approach employed by teams when organizing the data but many common themes emerged. A variety of valid methods were used, with many teams combining multiple approaches. Teams generally ignored the latitude/longitude fields as they were unrelated for material discrimination, and some retained the sample ID while others did not.

All teams kept the “affinity” or “class” descriptor (OIB, MORB, IAB, or ZCRFB), with many making separate worksheets for each. Teams employed a variety of techniques to categorize the data, ranging from elementary to more complex in nature, and looked for elemental groupings providing distinctive signatures. Teams generally combined machine learning approaches, using algorithms that can learn from data without relying on rules-based programming, with statistical or latent variables approaches, looking for discerning relationships among given or processed data. Reports varied in the level of specificity regarding the methods employed, but a couple teams stated that they used box plots and/or histograms to investigate which elements and/or groupings of elements might prove useful for distinguishing affinities. A couple teams reported using histograms to combine REE data (especially Eu, Tb, Yb, Lu) with Ti, Zr, Hf, Nb, Ta (group IV and V) data; and combining group IV transition element Zr, Hf, Ti data with alkaline-earth/group IIA elements (Ca, Sr, Ba) and Pb data.

All teams seem to have separated data by affinity, and most additionally divided data along the lines of trace elements and REEs. For REEs, some teams used both provided data and “normalized to chondrite” values, while the majority discussed using only the normalized values. One team reported challenges in finding all normalization factors. Another found the “analysis of REE normalized pattern is a very powerful technique for the identification of UOC origin,” and another also decided to “focus on lanthanides in the dataset, as they are a good indicator of UOC-origin.” One team noted their decision to use REEs (after chondrite normalization) and additional key elements like Ti, Mn, K, Th, Zr, or elemental correlations such as Ca/Sr, Na/K. Most teams did not go into this level of specificity in their reports, but many seemed to have come to thematically similar conclusions.

At least one team assessed data based on discerning geologic ratios (eg. La/Sm vs Zr; Nb/Y vs Zr). One team described separating data using classifications of small vs large ionic radii elements and REEs (received, and chondrite normalized), which were analyzed to evaluate diagnostic properties, and key correlations and covariances.

The primary difference in how teams organized data centered on how they handled the missing data. About 5 teams explicitly discussed the possible approaches they saw in this regard, noting that one could i) replace missing data by mean or median values, which could affect reliability; ii) use dummy variables to fill gaps, which some noted may not be the best option for a large numerical dataset; or iii) delete the deficient data, which may

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 20	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

be adverse for multivariate statistics as it can artificially reduce data. Among teams who specifically noted their approach in this regard:

- Three teams chose to ignore elemental data that was over 30% deficient.
 - One of these teams noted that for this reason they did not use Fe, Sc, Co, Cu, Zn, Ga, Nb, Sn, Cs, Hf, Ta, Pb, Th, Si, I, Sn, or the lanthanides due to effect missing data would have on reliability
- One team noted excluding Fe, Sn, Ga due to the sparse nature of data
- One team reported they considered all elemental data, but excluded those with missing values on a case-by-case basis by considering the effect of these missing values
- Two teams opted to exclude U as, one team stated, “it explains 95% of the variance (a very biased result)” and because “it is a main component (not a trace element), and thus not useful in a traceability investigation”
- Six teams opted to use “all signatures”

Summary of Responses to Question 2

- 2) Prompt: *Which technical approaches did you use to evaluate and interrogate the provided UOC data? (For example, statistical regression, principal component analysis, comparative/correlative assessments, etc.)*

Teams varied in the degree of detail given in outlining the technical approaches they employed. A few teams used fundamental Excel analysis as their primary tool, while the majority of teams used Excel as a precursor to discern discriminatory patterns and/or prepare given or processed datasets for more complex analysis. Teams using Excel noted looking at ranges, histograms, box plots and the like. Two teams noted using ANOVA and descriptive statistics prior to additional analysis.

Techniques teams reported using for further analysis included both latent variable and machine learning approaches, with most teams using multiple methods in combination. Due to the varying degrees of specificity in discussing the specific methods used by teams, it was sometimes challenging to clearly characterize the methodologies used. With this stipulation, it appears that, of the 22 teams submitting reports:

- Fifteen teams used PCA
- Four teams using PCA did so in conjunction with PLS-DA, “a machine learning algorithm that attempts to explain variance through latent variables while simultaneously dividing data into classes, with imputation being used to fill in the dataset due to the large amount of missing data”
- Four team reported using PCA in conjunction with OPLS-DA
- Four teams reported using “statistical/multivariate analysis methodologies” including cluster analysis with PCA; LDA for outlier testing and comparative assessment; and MVA based on a self-developed algorithm
- Two teams used “discriminant analysis”
- Three teams employed radar or spider plots to visualize data in their analyses

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 21	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

- Four teams reported using classification/decision trees, random forest ensembles, and neural networks for comparative assessments of impurity distributions, ratios and chondrite-normalized REE patterns
- Three teams reported using “statistical regression”
- One team noted using “hierarchical cluster analysis”
- One team noted using “pattern analysis”
- One team reported using REE data for a “consistency check” for each affinity, looking for outliers, calculating relative differences, and plotting selected data
- One team reported using “comparative and correlative methods”
- Two teams noted using “comparative assessments using elemental ratios” by normalizing all data to standard chondrite values, and then plotting the normalized concentrations by increasing atomic number
- One team reported using “subjective and variational-statistical estimation of data, as well as graphical visualization of data sets”

PCA was by far the most commonly named technical approach, being cited explicitly by at least 15 of the 22 teams submitting Phase 1 reports. Teams generally applied PCA using trace element concentrations to observe data clustering. Some teams reported poor discrimination for PCA applied to REEs due to missing data, while other teams who replaced missing data (see page 3) reported being able to reduce dimensionality. One such team noted they found the first three principal components explained 85% of variance, allowing them to reduce dimensionality to 3. Another team reported using PCA as “unguided learning technique to look for groups/patterns in data” coupled with discriminant analysis to improve the discrimination ability between perceived groups.

Teams analyzing REE data reported a series of possible paths, sometimes used in conjunction, including i) before normalization without replacing missing data; ii) after chondrite normalization without replacing missing data; iii) before normalization replacing missing data using geometric means/medians; and iv) after chondrite normalization replacing missing data using geometric means/medians. One team reported determining geometric means using an ALS algorithm.

Summary of Responses to Question 3

- 3) Prompt: *Did you use a commercial software package to evaluate and interrogate the data? If so, which one? (For example, Excel, R, Sigma, etc.)*

Most, but not all, teams utilized Microsoft Excel, many citing its availability and convenience since the data was provided as .xls files. While not always explicitly state it appears that, of the 22 respondents, roughly:

- 4 (~18%) used only Excel
- 15 (~68%) used Excel in concert with other software packages
- 3 (~14%) did not utilize Excel in any significant way

The majority of teams seem to have used some combination of free (R, Simca-P, etc.) and commercial (Matlab, Origin, etc.) software packages. Of the teams using Excel in combination with other software packages, Excel was often utilized for some lower-level tasks (data preparation, initial data evaluation, preliminary analysis and comparison, REE

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 22	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

normalization, etc.) while additional software packages were used for more complex analyses. Teams reported using the following non-Excel software packages:

- R; a free package (6 teams)
 - One team additionally used Shiny (R package for interactive web application)
 - Teams used R in statistical analysis environment for PCA, LDA decision trees and/or randomForest analyses
- Matlab; a commercial package (4 teams)
 - For MVA, PCA, and/or developing homemade algorithms)
- Origin/OriginPro; a commercial package (3 teams)
 - For histograms, boxplots, ANOVA, PCA
- Simca-P; a free package (2 teams)
- SPSS Statistics; a commercial package (1 team)
- Anaconda; a free package (1 team)
 - Used with Orange, a data mining add-on
- PAST; a free package (2 teams)
- JMP; a commercial package (1 team)
- Solo from Eigenvector Research; a commercial package (1 team)
- Python; a free package (1 team)
 - Planned use for future (post-exercise) analysis of provided data

Summary of Responses to Question 4

4) Prompt: *What was your approach if you did not use commercial software? Did you develop your own tool, or did you take a different approach? (For example, subject matter expert-driven)*

The 22 responding teams interpreted this question in a variety of ways. 12 explicitly noted the essential role that SMEs played in driving the analysis, while 10 cited no other “tools” being used. However, in the latter group SME-driven analysis clearly played a vital and necessary role in working through Phase 1 of the exercise. Those explicitly citing the role of SMEs used their proficiency in the following reported ways:

- SME-driven approach to signature selection, data analysis and interpretation (including REE interpretation and pattern analysis); drawing of confidence intervals (7 teams)
- SME developed indigenous code (5 teams)
 - For use in Phase 2 to help relate unknown material data to specific samples from the model NF database (1 team)
 - For developing an MVA original computation tool for material discrimination analysis use with NF in Phase 2 to help compare unknown material data to specific samples from Phase 1 database (1 team)
 - For developing a homemade specific statistical tool (3 teams)
- Several teams alluded to the vital role SMEs play, but noted that this would not be fully leveraged until the Phase 2 analysis

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 23	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Summary: While not explicitly mentioned in the responses, all teams clearly used a SME-driven approach (whether in statistics, geochemistry, nuclear forensics, etc.) to data analysis and interpretation, with several teams alluding to the critical role this will play in Phase 2. Teams also leveraged SMEs in developing indigenous code for handling and analyzing the data.

Summary of Responses to Question 5

5) Prompt: *What features of the provided data were the most useful?*

The vast majority of respondents did not address this lead-in question, instead placing their responses in the sub-questions below. For those that did respond:

- One team reported trace elements/impurities were the most useful data
- One team reported that no single variable was “most useful,” but the fact that all four classes contained enough information to give distinct patterns was of the greatest discriminatory benefit
- One team reported the process of interrogating data graphically with histograms and box plots comparing data for the four affinities led to their conclusion that REE and select trace element concentrations were the most useful.

a. Prompt: *Did you utilize isotopics? Why or why not?*

All teams noted that uranium isotopic concentrations were not provided, thus isotopics were not used. Several teams used ratios of various provided elemental concentrations as a discriminating signature. Some teams added that some useful isotopic ratios that could be key NF signatures, if isotopic concentrations had been provided, would be ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$), ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$), and Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$), and Pb ($^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) ratios. Some teams also noted that the $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ ratio can be used to calculate UOC age assuming all Th was removed from the sample during cleaning, and that any loss or addition of Th ($^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) could also be used as an isotope chronometer.

b. Prompt: *Did you utilize trace elements? Why or why not?*

All teams used trace element concentrations with the exception of one which reported that the missing data limited reliability as a classification/identification tool, but thought they might be useful when comparing to an unknown in Phase 2.

Several of the teams using trace elements reported that they “are one of the most significant signatures for the material discrimination analysis.” About 10 teams specifically noted their providing a “useful signature for clues about processing history and geolocation” as well as the potential manufacturer. In discussing the potential for origin assessment, several teams explicitly noted that trace elements can “indicate special technological processes (added chemicals or contaminants) which can identify/exclude producers.”

In terms of specific analytical methods, many reiterated that they used both trace element and REE signatures in combination. Additionally, teams noted the usefulness of the following techniques in considering trace elements:

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 24	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

- Three teams noting organizing trace elements for each affinity into five levels based on concentration, and some teams stated they constituted the main useful data signatures in their analyses
- One team noted using box plots and histograms to assess all trace element data, and then focusing further analysis to a select few trace elements based on their variance
- One team cited observed correlations between trace elements for different affinities
- One team noted examining trace element data, but not finding it very useful at this point
- One team discussed limited success in using trace elements arising from challenges in finding normalization factors for some elements, and there being missing data for others, finding that elements (Ba, Ta, and Nb) and a plot of normalized concentration ratios of Ba/Nb vs Ta/Nb appeared distinctly unique across the four different affinities and could aid as a significant signature

Also, as noted earlier in the Question #2 discussion:

- Several teams again mentioned PCA as a valuable technique
- One team mentioned machine learning techniques using SME knowledge
- One team noted they split the data into three groups based on i) REEs, and ii) small and iii) large atomic radii to help identify the most diagnostically valuable elements and groupings

c. Prompt: *Did you utilize rare earth elements? Why or why not?*

All teams responding reported using REE data which many teams stated had strong discriminating power as seen by the differences in their mean concentrations across the four affinities. Many teams wrestled with the question of whether the high discriminating power of the REEs was overshadowed by the large amounts of missing data. For example, one team concluded that only Sc and Y had enough data to be included when considered along with trace elements but may have some value when comparing groups to “unknowns,” while another team decided only the lanthanides had enough data to be useful as an identifier regarding composition and potential origin.

Teams utilized REE data in multiple analyses. Several commented that there were fairly clear differences in REEs among the affinities, and several noted the particularly “marked Eu dip” in the IAB data which was not present for the other affinities. A couple teams stated that the lack of data for these elements mitigated their usefulness. One team succinctly summarized: “This raises the question: Is consistency within an affinity significant if there is only 6% of REE data present for any one affinity (OIB)?”

- Eight teams explicitly noted that REE signatures can also characterize local geochemical mineralogical conditions and features at the uranium mining site, and that samples of UOC from different places of origin will likely have individual

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 25	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

REE-signatures which can be linked to ore genesis and the geological origin and technological processing of the sample.

- In addition to noting that REEs constituted a very powerful technique for identifying UOC origin, one team noted that SEM images and XRD data would have been very useful attributive data for UOC characterization
- One team noted REE patterns are useful in determining geographical origin, but due to the sparsity of data used them as an auxiliary determinant
- Six teams discussed challenges in using REEs due to the sparsity of the data:
 - Due to the large amount of missing REE data, one team built a separate and smaller model which was “solely based on REEs with 112 samples (included any sample with at least one of 14 REEs included)”
 - One team normalized, and removed samples without REE data giving “useful dimensionality reduction”
 - One team went into some detail on the question of the impact of the significant amount of missing REE data, noting that “the influence of the REEs may be questionable.” This team made PCA scatter bi-plots (one of which is included for illustration in the figures) which conveyed the “discriminating power of the elements by their length and direction.” They noted that since “the majority of the REE point in a very similar direction..[t]his suggests that they all behave similarly when subjected to PCA analysis and therefore having data for all of the REEs may not be necessarily valuable for this method. Eu however points in the opposite direction to the other REE and may be more useful for PCA than the other REEs. The poor separation achieved...is likely attributed to the absence of the more discriminating REEs.”
- One team stated they used the REEs, but with limited success given their challenges with the randomly missing data, and in finding normalization factors for some elements. As referenced earlier, this same team found certain elements (Ba, Ta, and Nb) and derived plots of normalized concentration ratios of Ba/Nb vs Ta/Nb, appear “distinctly unique against the four different affinities and can aid as a significant signature”
- About 8 teams commented on aspects of the missing REE data as it related to effectively applying PCA.
 - One team used box plots and histograms of all REEs, a comparison of normalized REE data, and PCA to show that REEs were useful in distinguishing between affinities
 - One team reported using REEs by plotting chondrite normalized concentrations, and applying PCA. Based on population differences between classes, they developed a short list of trace elements for further PCA investigation, excluding others with data missing from further consideration in their analysis
 - One team noted that, “despite being sparsest dataset, REEs remain diagnostically valuable in the classification of UOCs” as PCA of REEs “showed

clearly defined clusters, and use of the chondrite-normalized REE patterns provides comparative distinction between the four affinities”

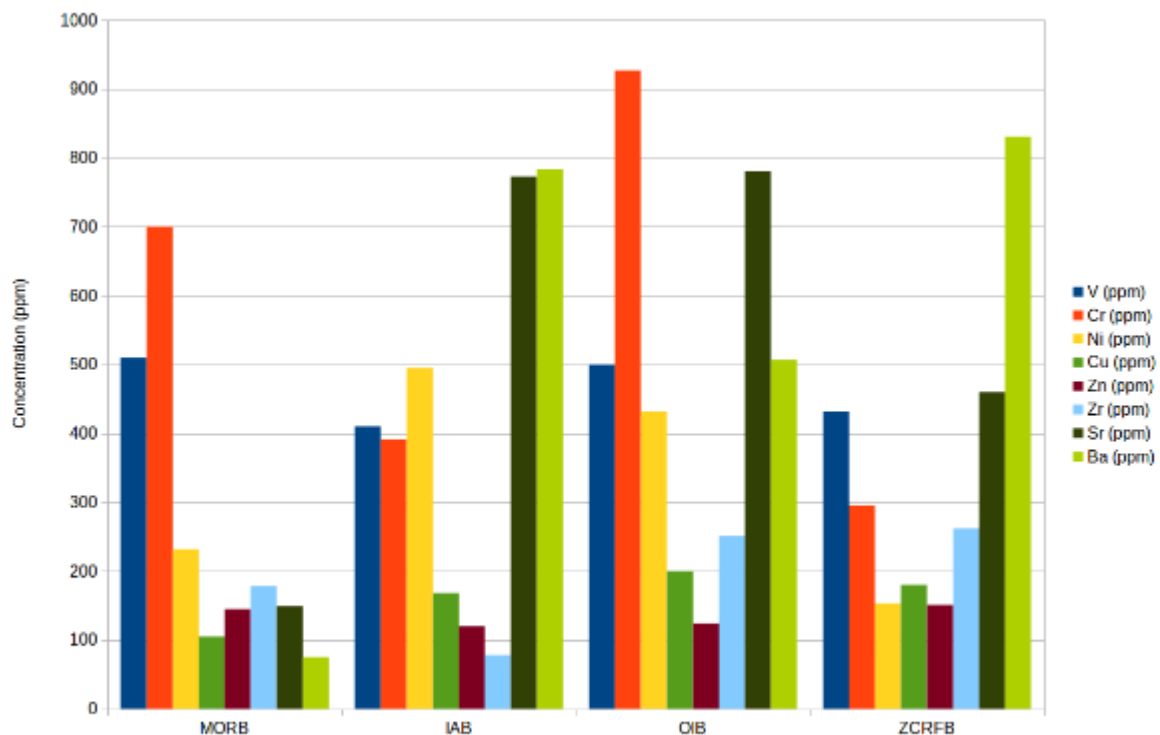
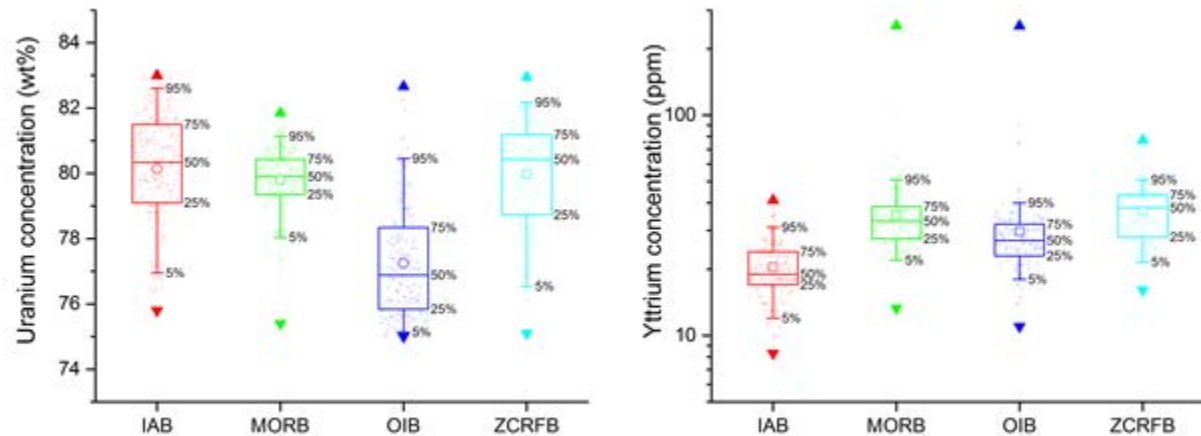
- One team noted that the analysis of chondrite-normalized REE content made it possible to separate the samples from the deposits. Also, analysis of graphs of the ratio of elements, such as Yb/Eu or Lu/Zr, made it possible to “practically guarantee that the sample belongs to one of four deposits,” and thus serve as a valuable discriminator
- One team used REEs in latent variables approaches utilizing SME knowledge

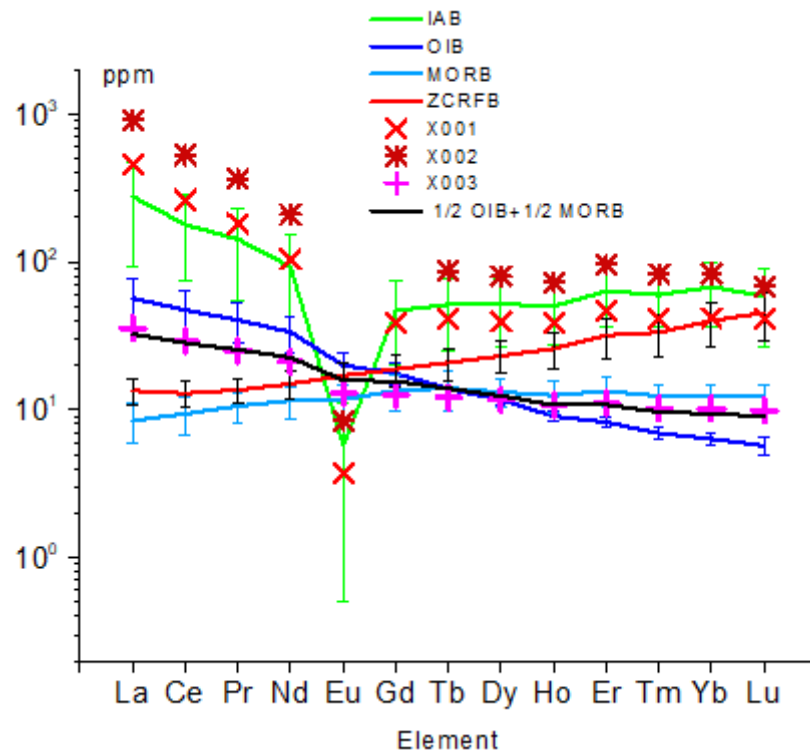
Sampling of Submitted Figures ¹

Table 1.2.1: Percentage of data present for each element in each Known Location

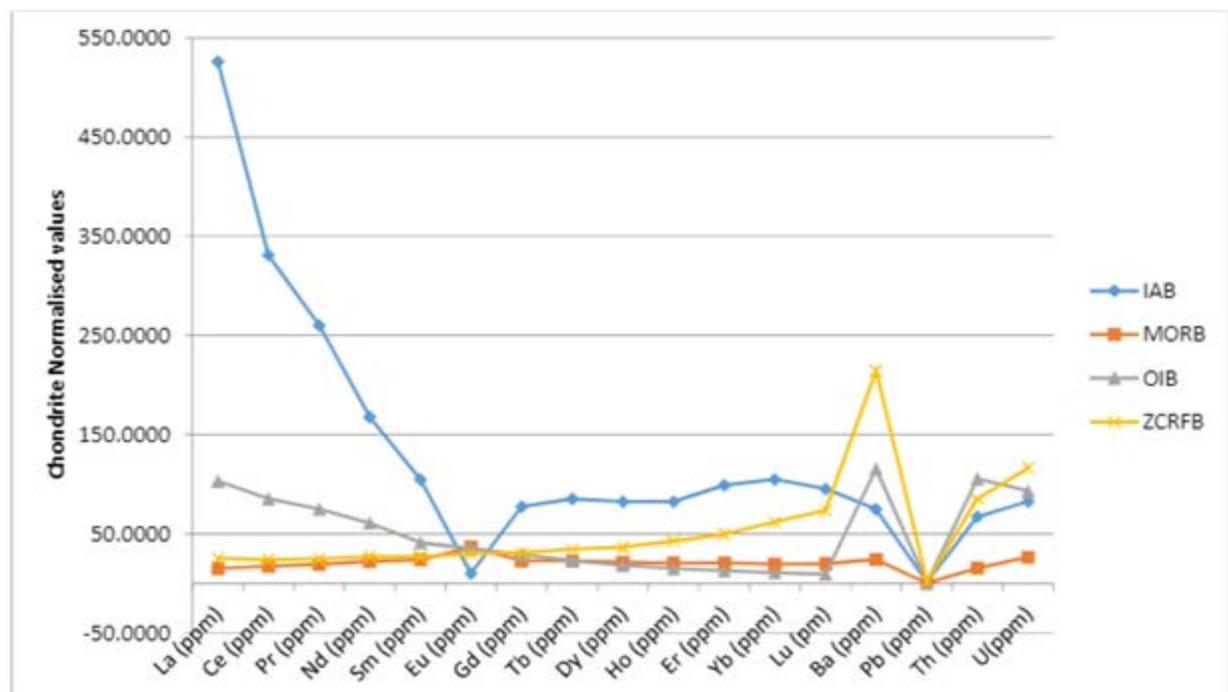
AFFINITY	U	Ti	Al	Fe	Ca	Mg	Mn	K	Na	P	La	Ce	Pr	Nd	Sm
IAB	100%	95%	94%	50%	94%	96%	94%	96%	94%	95%	9%	9%	9%	9%	9%
MORB	100%	100%	100%	63%	100%	100%	97%	100%	100%	95%	7%	6%	5%	15%	15%
OIB	100%	99%	99%	44%	99%	99%	98%	99%	99%	99%	9%	9%	8%	10%	10%
ZCRFB	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	21%	21%	21%	21%	21%
AFFINITY	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu
IAB	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	9%	50%	66%	82%	37%	88%	52%
MORB	14%	6%	6%	6%	5%	5%	5%	7%	6%	71%	85%	87%	74%	90%	47%
OIB	9%	8%	8%	8%	8%	8%	6%	10%	9%	59%	70%	91%	49%	89%	62%
ZCRFB	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	21%	94%	63%	91%	56%	82%	74%
AFFINITY	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Sn	Cs	Ba	Hf	Ta	Pb	Th	Si
IAB	64%	37%	92%	96%	83%	88%	72%	5%	31%	92%	44%	38%	56%	63%	47%
MORB	50%	18%	82%	93%	72%	78%	60%	0%	28%	63%	33%	26%	27%	28%	13%
OIB	63%	32%	94%	95%	85%	86%	67%	2%	20%	94%	50%	33%	42%	69%	36%
ZCRFB	75%	47%	85%	88%	69%	84%	69%	0%	34%	100%	59%	50%	49%	91%	59%

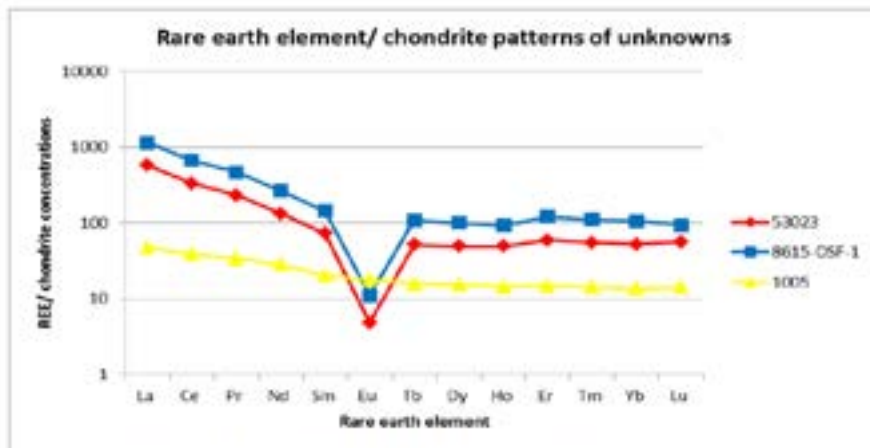
¹ *As noted in the introductory overview, about 8 of the 22 respondents included plots or graphs in their reports. Some of these are included near the end of this report. They were not selected on the basis of efficacy or to suggest more frequent use by teams, but rather to present a representative sample of different techniques that teams reported utilizing in organizing the data and looking for discriminating signatures.



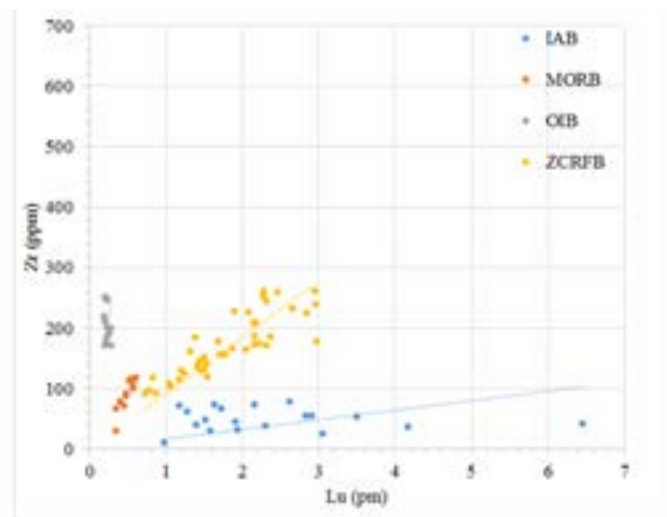


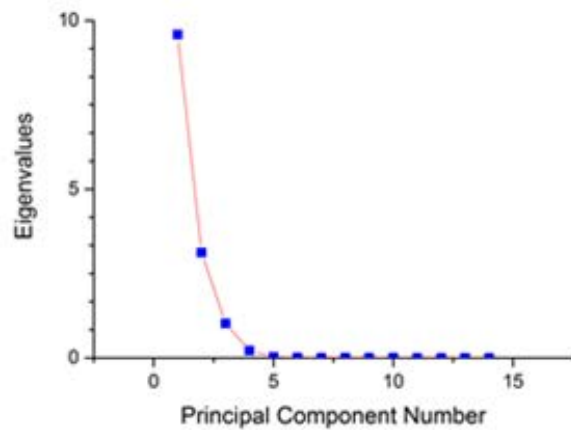
IAB, MORB, OIB and ZCRFB Chondrite Normalized averaged concentration values patterns



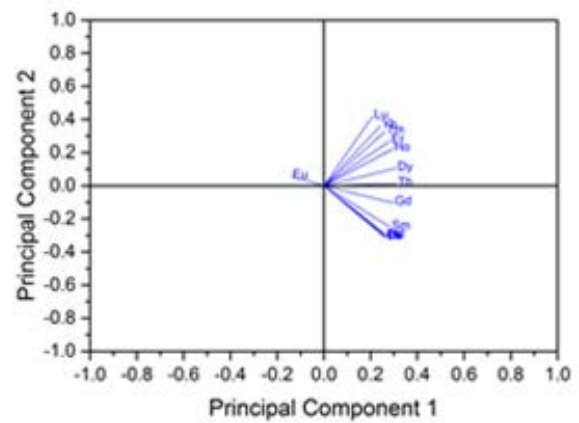


Chondrite normalised REE patterns for the unknowns

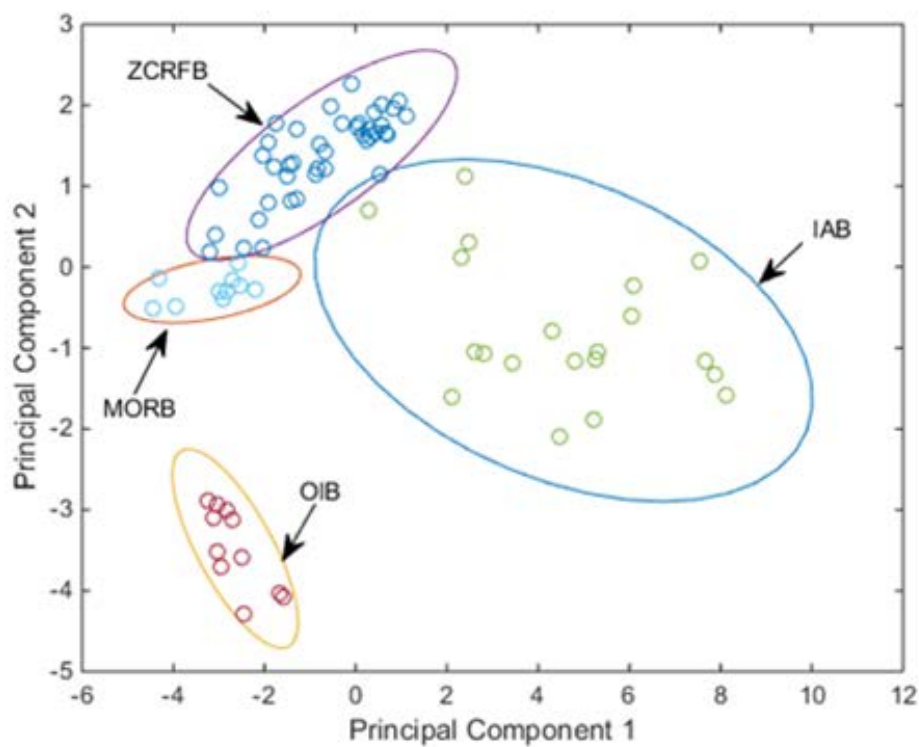




(a)

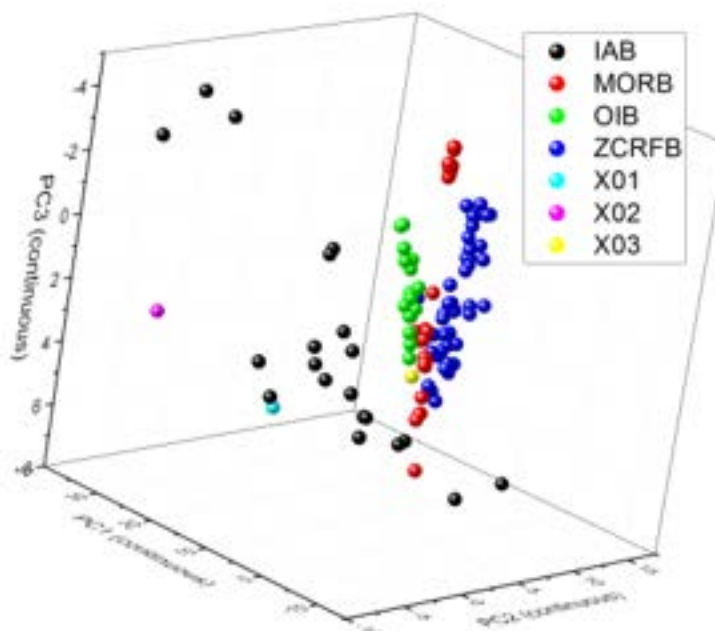
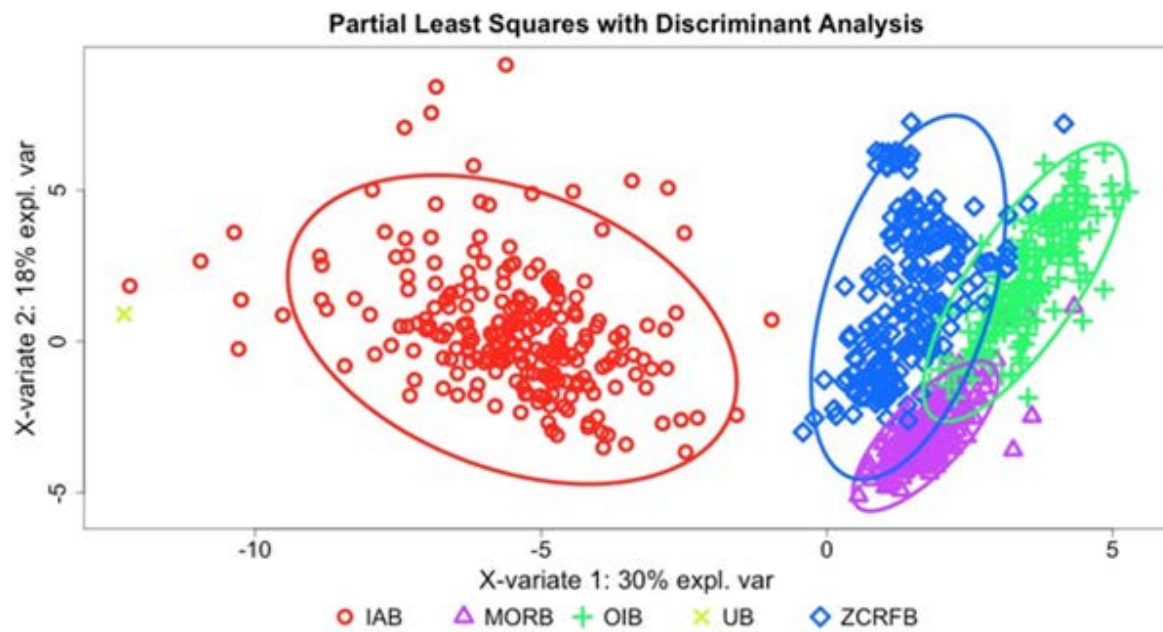


(b)

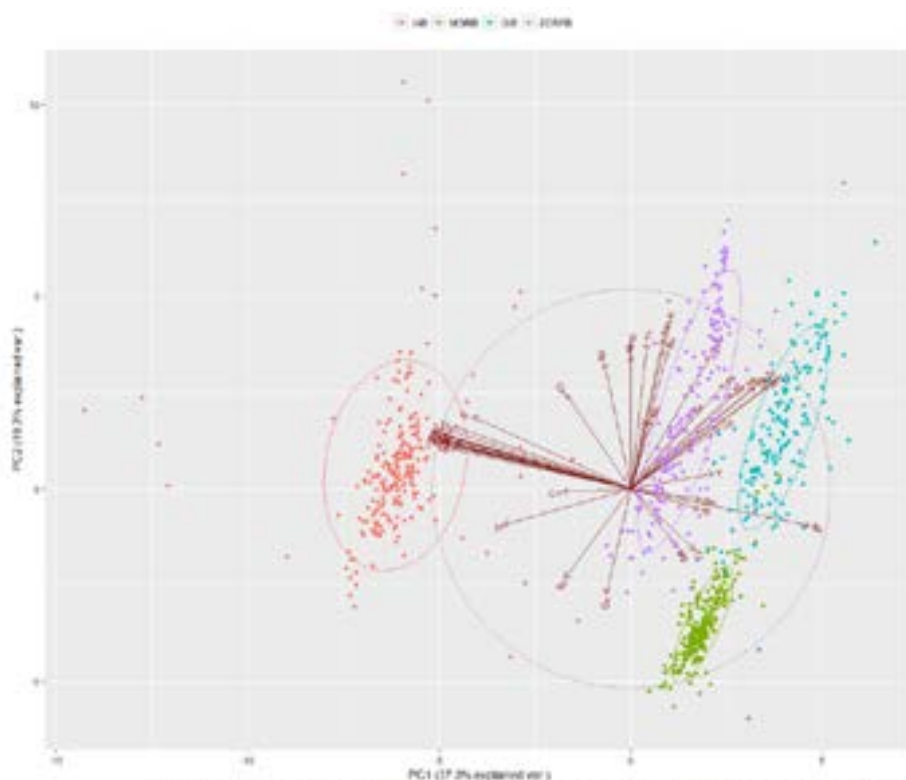


(c)

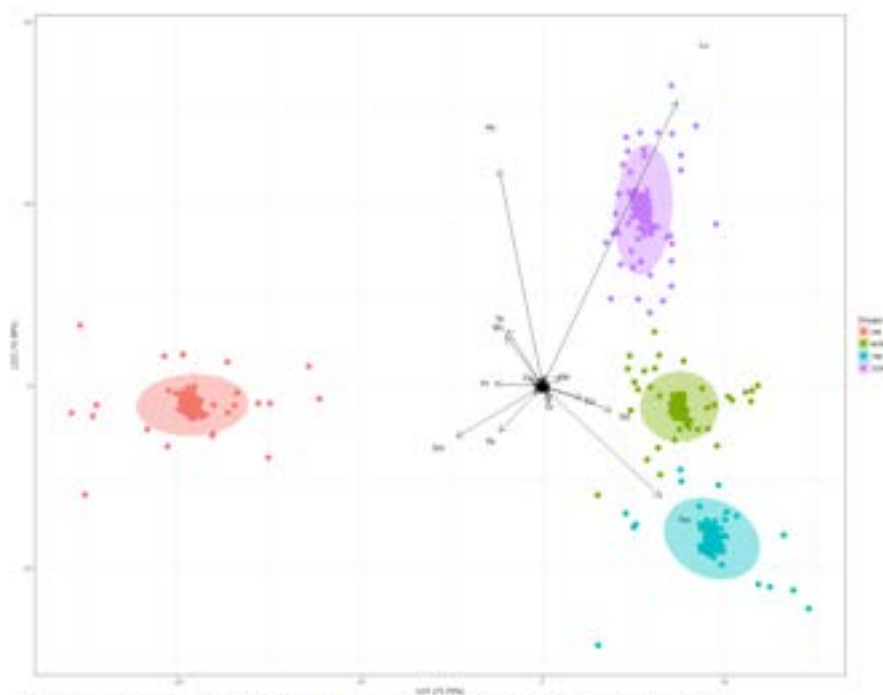
Principal component analysis on rare earth elements (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Plots showing (a) scree plot, (b) loading plot, and (c) scores plot with 95% confidence ellipses around each affinity.



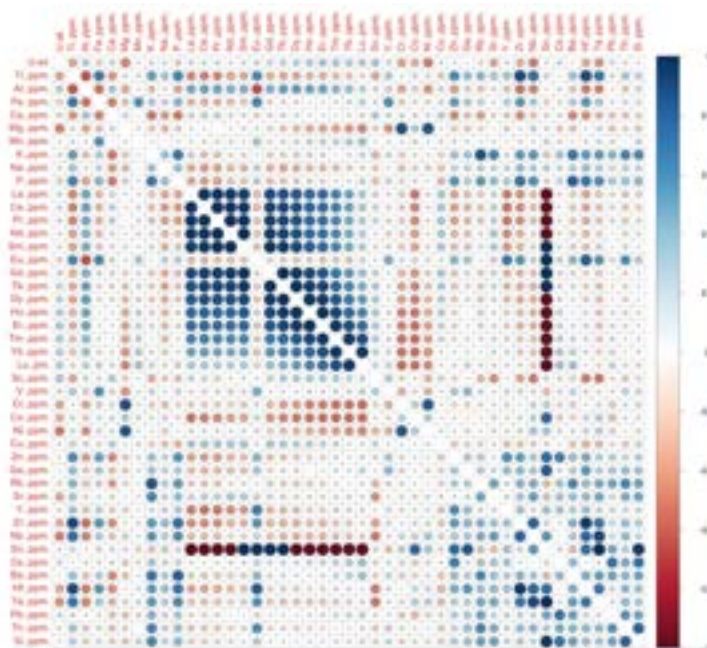
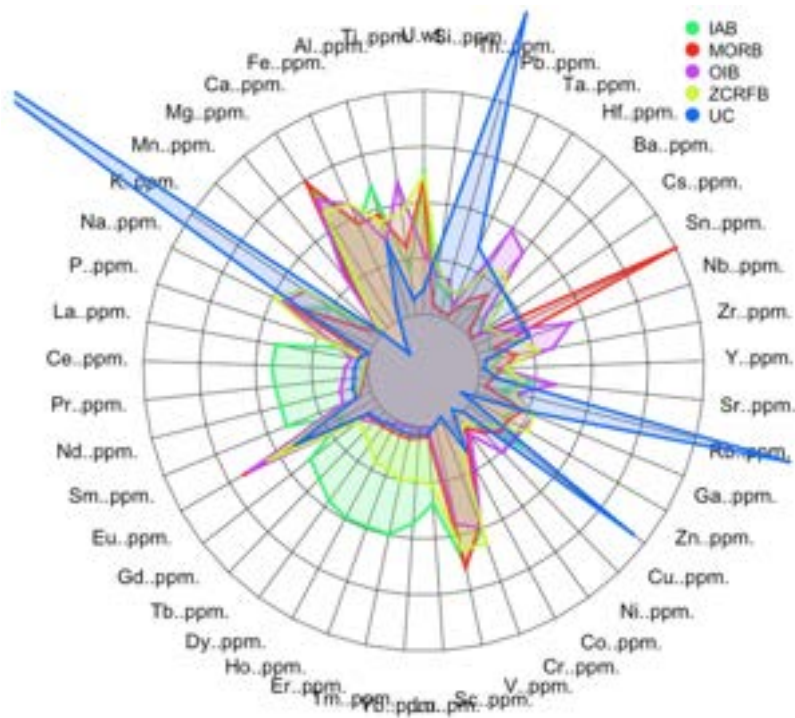
3D presentation of PCA analysis results (REE selected) (ORIGIN-2017)



PCA bi-plot of all known samples for the four affinities using all elements.



LDA bi-plot of samples for the four affinities using all elements.



PLS-DA

Partial Least Squares -Discriminant Analysis (PLS-DA) is a machine learning algorithm that attempts to explain variance through latent variables while simultaneously dividing data into classes. Due to the large amount of missing data in this dataset, imputation was used to fill in the dataset.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 35	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Acronyms Used

- ALS = Alternative Least Square
- ANOVA = Analysis of variance
- JMP = no acronym, a statistics package offered by Statistical Analysis System (SAS)
- LDA = linear discriminant analysis
- NF = nuclear forensics
- MVA = multivariate analysis
- OPLS-DA = Orthogonal Projection to Latent Structures Discriminant Analysis
- PAST = Paleontological Statistics software package
- PCA = principal component analysis
- PLS-DA = Partial least squares discriminant analysis
- REE = Rare earth element
- SME = Subject matter expert
- SPSS = Statistical Package for the Social Sciences
- UOC = uranium ore concentrate

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 36	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

9 ALLEGATO C: Galaxy Serpent v3 – Summary Report – Phase 2

In Phase 1 of the Galaxy Serpent exercise teams were asked to organize provided surrogate UOC data into a model National Nuclear Forensics Library (NNFL) for the purpose of responding to questions posed by authorities in the course of an investigation involving nuclear or other radioactive (RN) material. The data was derived and repurposed from open-domain geological deep sea core surveys for basaltic core samples. Such data, with the SiO₂ concentration relabeled as uranium and after some statistical manipulation, closely mimics uranium ore concentrate (UOC). By design, the data set was sparse and featured missing elements in order to mirror characteristics of actual UOC data sets and to pose decisions and challenges to participants. Teams responded to prompts regarding the methodologies they used, and their efficacy, in leveraging distinguishing characteristics to discriminate between the four classes of samples represented in the data (IAB = Island Arc Basalt; MORB = Mid-Ocean Ridge Basalt; OIB = Ocean Island Basalt; ZCRFB = Columbia River Flood Basalts). Phase 1 responses were submitted by 23 of the 29 participating teams (79%); this was reported without attribution in the Phase 1 summary report.

In Phase 2, teams were presented with a hypothetical scenario in which three barrels of UOC were found out of regulatory control. Teams were asked to respond to the following queries from authorities about its potential common provenance and consistency to holdings in the model NNFL developed in Phase 1:

- 1. Based on a comparison of material characteristics, does the UOC in each of the barrels share a consistent provenance with either of the other two barrels? Describe the methodologies or techniques by which you reached this conclusion.*
- 2. Is any of the UOC consistent with the material you recorded in your NNFL during Phase 1? Be specific in reporting whether each individual sample (coded 53023; 8615-OSF-1; 1005) was consistent with your library. Describe the methodologies or techniques by which you reached this conclusion, particularly as it relates to the interrogation of the library created in Phase 1.*
- 3. What steps would you, or your government, take after determining the answers to the previous two questions? How would you share the results internally within your own government? What confidence do you have in your reported results, and how did you arrive at this (qualitative or quantitative) confidence level?*

Phase 2 responses were submitted by 22 of the 29 participating teams (76%). Responses to the first two prompts were, in general, more detailed than those for the third prompt. An unattributed summary of the responses from teams is given below in Table 1. **The findings that exercise organizers anticipated is given in the first row in bold: Specifically, a) unknowns “53023” and “8615-OSF-1” are consistent with each other, and b) identified with the IAB affinity in the model NNFL; and c) unknown “1005” was not consistent with the other two unknowns, or d) with any of the four affinities represented in the model NNFL.** All responding teams (22 of 22) came to the same findings on questions a), b) and c). However, some teams (5 of 22) came to a different conclusion on d), finding that unknown “1005” was consistent with one or more of the four affinities in the model NNFL as summarized below. Details on the methods used to reach these findings follow the table.

Table 1: Summary of findings of participant teams

	Barrel #1 – 53023		Barrel #2 - 8615-OSF-1		Barrel #3 – 1005	
	Of consistent origin with other unknowns?	Affinity with NNFL?	Of consistent origin with other unknowns?	Affinity with NNFL?	Of consistent origin with other unknowns?	Affinity with NNFL?
Anticipated	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #1	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #2	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #3	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #4	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #5	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #6	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #7	yes	IAB	yes	IAB	no	OIB, MORB
Team #8	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #9	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #10	yes	IAB	yes	IAB	no	OIB
Team #11	yes	IAB	yes	IAB	no	OIB
Team #12	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #13	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #14	yes	IAB	yes	IAB	no	OIB
Team #15	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #16	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #17	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #18	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #19	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #20	yes	IAB	yes	IAB	no	none
Team #21	yes	IAB	yes	IAB	no	OIB
Team #22	yes	IAB	yes	IAB	no	none

Discussion of Responses to Prompt 1

Prompt 1 asked: *Based on a comparison of material characteristics, does the UOC in each of the barrels share a consistent provenance with either of the other two barrels? Describe the methodologies or techniques by which you reached this conclusion.*

All teams submitting reports (22 out of 22) found that unknowns 53023 and 8615-OSF-1 shared a common provenance, and that unknown 1005 was not consistent with either unknown 53023 or 8615-OSF-1.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 38	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Several teams additionally noted that while unknowns 53023 and 8615-OSF-1 shared a consistent provenance, they were not from the same sample; that is, their provenance was consistent, but not identical.

The details and specificity of the reports varied. Some teams provided summary findings with minimal discussion of how they reached their conclusions, while others provided greater detail as to their methodologies and underlying thought processes.

Missing data

A handful of the reporting teams (~3-5) made some reference to the missing data within the unknowns 8615-OSF-1 and 1005. Two teams discussed this in some detail; one noting three options they considered:

1. Deleting or ignoring the data which they viewed as problematic as it cuts too much of data set)
2. Inserting dummy variables, with they reasoned was not the best option with a large dataset
3. Replacing the missing data with mean or median value of the set. They chose this option for the GSv3 exercise, but noted it can be inaccurate if missing data is not missing completely at random (MCAR) which could be the case here as large blocks of lanthanide data were missing. This affected the confidence of their findings.

Several (2-4) teams appear to have used option 3, as inferred from plots; only two mentioned this directly.

Rare Earth Element (REE) data

Most (19 of 22) teams explicitly noted the use of REE data in their analysis, and others may have done so as well, but not noted this overtly in their report. The main reason some did not utilize REE data seems to be the missing data in unknowns 8615-OSF-1 and 1005. About ten of the teams noted that REE data was the “main discriminant fingerprint,” and provided valuable information as to both origin and history.

Teams found that chondrite normalized REE patterns for unknowns 53023 and 8615-OSF-1 showed significant similarity in pattern, although the REE concentration for unknown 53023 was about a factor of two lower than unknown 8615-OSF-1. Team determined that unknown 1005 was markedly different from the other two unknowns, and thus was not of consistent provenance. Most teams made explicit reference to the Eu anomaly in this regard.

Several teams also cited REE data comparison in their conclusion that while unknowns 53023 and 8615-OSF-1 are of consistent provenance, they are not from the same sample. As evidence, they noted that the normalized values of REE of 8615-OSF-1 sample were approximately twice that of sample 53023, the missing Gd content for unknown 8615-OSF-1, and the variation in the Sr and Ni content between the two.

A couple teams noted that in addition to normalizing to standard chondrite values, normalizing to Tb, a marker of uranium ore deposition, provided further confirmation of their conclusions.

Some examples of the tables and graphs included in reports are provided below.

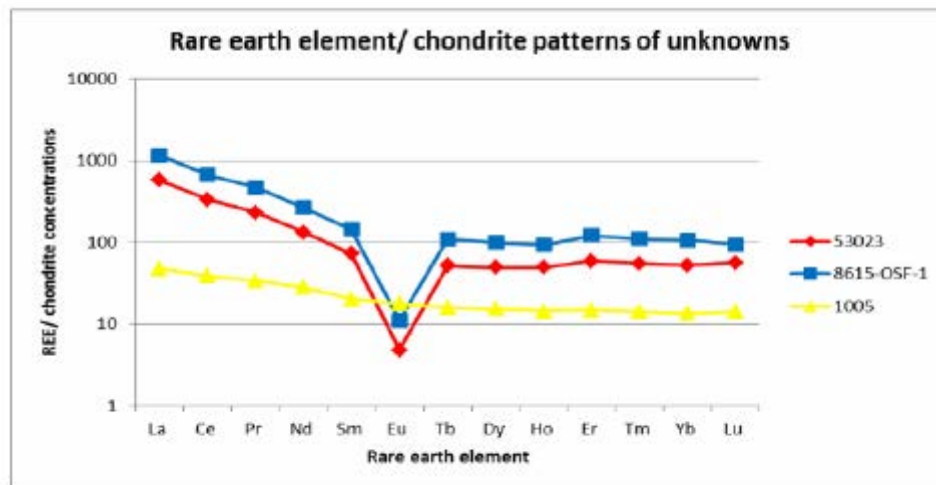


Figure 1: Chondrite normalized REE pattern for the three unknowns

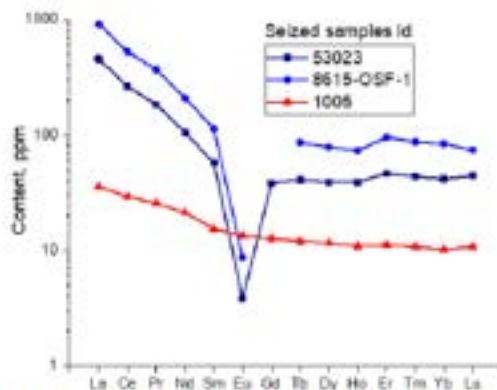


Figure 2: Chondrite normalized REE pattern

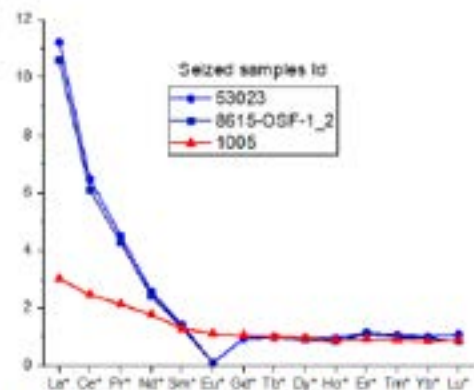


Figure 3: REE pattern normalized to Tb content

Elemental concentrations: 13 of 22 teams explicitly noted the use of non-REE impurity data in their analysis, all in conjunction with REE analysis. Roughly six teams noted challenges associated with the absence of any measurement uncertainties. (The announced exercise guidance was that measurement uncertainties were not provided since variation within class was assumed to be much greater than any analytical uncertainty.)

Many teams noted the uranium concentration of unknowns 53023 and 8615-OSF-1 were similar, while unknown 1005 was slightly lower.

Some examples of the tables and graphs included in reports are provided below.

SAMPLE_ID	53023	8615-OSF-1	1005
Ti (ppm)	0,30	0,30	0,20366
Al (ppm)	17,69	20,68	13,57
Fe (ppm)	7,28	6,53	0,85
Ca (ppm)	12,97	12,64	0,76
Mg (ppm)	6,43	4,64	0,10
Mn (ppm)	0,19	0,16	0,02
Na (ppm)	1,31	1,74	2,17
Y (ppm)	14	13,9	13
Ba (ppm)	87	107	n.d.

n.d. - not determined

AFFINITY	SAMPLE ID	K (ppm)	Nb (ppm)	Pb (ppm)	Th (ppm)
unknown	53023	0,18	0,25	2,00	0,197
unknown	8615-OSF-1	0,23	0,2	1,16	n.d.
unknown	1005	6,26	19	16,5	25,3

n.d. - not determined

Table 2: Tabular comparison of elemental concentrations of three unknowns

[illegible]

Table 3: Content of elements (REE not included)

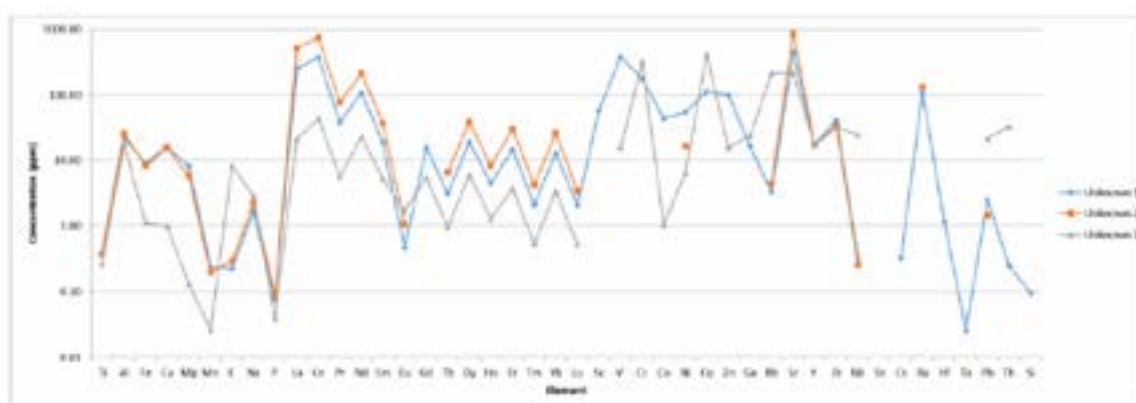


Figure 4: Elemental concentrations of the three unknowns

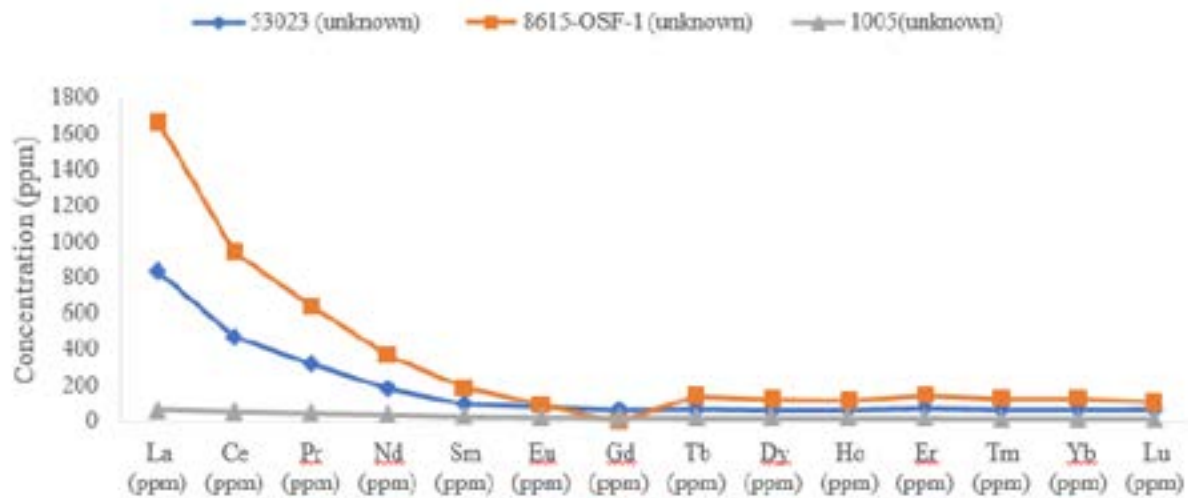


Figure 5: Elemental concentrations of the three unknowns

Relative Standard Deviation (RSD) analysis:

Three teams employed a coefficient of variation analysis as a way to determine if different pairing of two of the three sets of data suggested consistent provenance. The standard deviation of each element represented in the library dataset was calculated. Averages of the four RSDs were then used to compare the relative differences between pairing of unknowns. Scores were assigned, ignoring missing data. For example, one team awarded results within one-RSD three points, results within two-RSDs two points, results within three-RSDs one point, and results greater than three-RSDs no points. These results were then tallied for each pairing of unknowns. The results of such an approach are given below.

																						Summary Data - Counting occurrences of scores					
	SAMPLE_ID	U	Ti	Al	Fe	K	Na	La	Ce	Eu	Tm	Yb	Lu	Ni	Rb	Sr	Y	Nb	Sr	Pb	Th	#0	#1	#2	#3	#4	
Unk 1 Conc	53023	79.5	0.3	17.7	7.3	6.2	1.3	204	300	0.4	1.7	30.4	1.6	44.0	2.0	358	14.0	0.3	87	2.0	0.2						
Unk 2 Conc	8615-OSF-1	79.3	0.3	30.7	5.5	6.2	1.7	408	600	0.6	3.3	20.8	2.7	13.0	3.4	692	13.9	0.2	107	1.2							
Unk 3 Conc	1005	75.9	0.2	13.6	0.9	6.3	2.2	18	33	1.3	0.4	2.5	0.4	4.9	160	907	13.0	15.0		16.5	25.3						
Naif 162		0.3	0.4	10	11	24	28	67	67	28	60	67	50	105	27	94	1	22	21	53							
Naif 163		5	17	26	158	189	49	173	380	111	121	121	122	180	194	73	7	195		150	197						
Naif 263		4	17	42	154	186	22	180	179	42	156	157	149	91	192	121	7	196		174							
Average %RSD*1		2	29	30	13	40	18	38	15	43	25	51	30	79	94	42	29	80	50	96	102						
Average %RSD*2		4	19	23	27	180	37	75	70	85	50	66	40	139	168	85	19	139	160	130	204						
Average %RSD*3		6	88	29	40	195	10	115	305	118	75	199	90	258	252	127	88	139	248	280	307						
Score 1 vs. 2		3	3	2	3	3	2	2	2	2	1	1	2	2	3	2	3	3	3	3		12	12	7	0	14	
Score 1 vs. 3		1	2	1	0	1	1	0	0	1	0	0	0	1	1	2	3	1		2	2		1	6	9	20	7
Score 2 vs. 3		1	2	0	0	1	2	0	0	1	0	0	0	2	1	1	1	1		2			1	5	5	17	10

Table 4: Evaluation of similarity or difference of unknowns using relative standard deviations

Discussion of Responses to Prompt 2

Prompt 2 asked: *Is any of the UOC consistent with the material you recorded in your NNFL during Phase 1? Be specific in reporting whether each individual sample (coded 53023; 8615-OSF-1; 1005) was consistent with your library. Describe the methodologies or techniques by which you reached this conclusion, particularly as it relates to the interrogation of the library created in Phase 1.*

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 42	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

The responses to this prompt were the most varied in terms of findings and in reports did not always elucidate the methods used to reach conclusions.

Teams used a variety of methods in interrogating the data for the unknowns, and conducting a comparative analysis with affinities represented in their model NNFL. The results are summarized in Table 5 on the following page. In addition to the methods previously noted, a few teams additionally employed box plots, LDA, Random Forest, and other techniques. Table 5 represents a method-by-method summary of findings. “No” means teams did not find that method as suggesting a given unknown was of consistent provenance with a given affinity; “Possible” means a method found the unknown was possibly consistent with an affinity based on that method alone; and “Yes” indicates a method found the unknown was consistent with an affinity. Numbers in parenthesis indicated the number of teams reaching this finding. Where there are no numbers, all teams reported the finding. Some reports did not provide sufficient detail to make a determination. In general, teams that identified unknown 1005 as being consistent with an affinity in the model NNFL appear to have utilized one comparative method. In a handful of cases, it was difficult to determine whether a team was reporting a provenance match as a confident finding, or a suggested possible finding worthy of further examination. In such cases “best possible inferences” were made.

While all teams determined that unknown 53023 and 8615-OSF-1 were consistent with the IAB affinity with a high degree of confidence, the majority noted that the finding was less strong for unknown 8615-OSF-1.

Only three teams made mention that unknown 8615-OSF-1 exactly matched a specific IAB sample identification in the model library. Those that compared these directly reported that the elemental concentrations were consistent, with the exception of Sr, but not identical.

Unknown 53023				
Affinity	REE concentrations	Non-REE concentrations	PCA on REE	PCA on non-REEs
IAB	Yes	Yes	Yes	Yes
OIB	No	No	No	No/Possible (1)
MORB	No	No	No	No
ZCRFB	No	No	No	No/Possible (1)
Unknown 8615-OSF-1				
Affinity	REE concentrations	Non-REE concentrations	PCA on REE	PCA on non-REEs
IAB	Yes	Yes	Yes	Yes
OIB	No	No	No	No/Possible (1)
MORB	No	No	No	No
ZCRFB	No	No	No	No/Possible (1)
Unknown 1005				
Affinity	REE concentrations	Non-REE concentrations	PCA on REE	PCA on non-REEs
IAB	No	No/Possible (1)	No/Possible (1)	No
OIB	No/Possible (3) /Yes (4)	No/Possible (2) /Yes (1)	No/Possible (2) /Yes (1)	No/Possible (1)
MORB	No/Possible (2) /Yes (1)	No/Possible (1)	No/Possible (1)	No
ZCRFB	No	No	No/Possible (2)	No/Possible (2)

Table 5: Results of different methodologies applied by participant teams in Phase 3

Rare Earth Element (REE) data

Rare earth elemental comparison appears to have been used by the majority, if not all, of reporting teams. The Eu anomaly and slope across all elements exhibited by unknowns 53023 and 8615-OSF-1 was also present in affinity IAB. None of the other affinities displayed the Eu anomaly. Teams cited this as the primary evidence in concluding that 53023 and 8615-OSF-1 share a common provenance with affinity IAB. Many noted that this conclusion was stronger with 53023 than with 8615-OSF-1 due to slight differences in Y concentrations, and the missing Gd signature. Many found the third unknown, 1005, shared no similarity in terms of specific features or slope to any other affinity, leading most teams to conclude it was extremely unlikely to share a common provenance with any known affinity in the model NNFL. However, some teams noted that the REE pattern of 1005 bore some similarity to OIB for

the lighter REEs, and to MORB for the heavier REEs, leading them to include these as a potential common provenance.

Sample plots for this section are shown below.

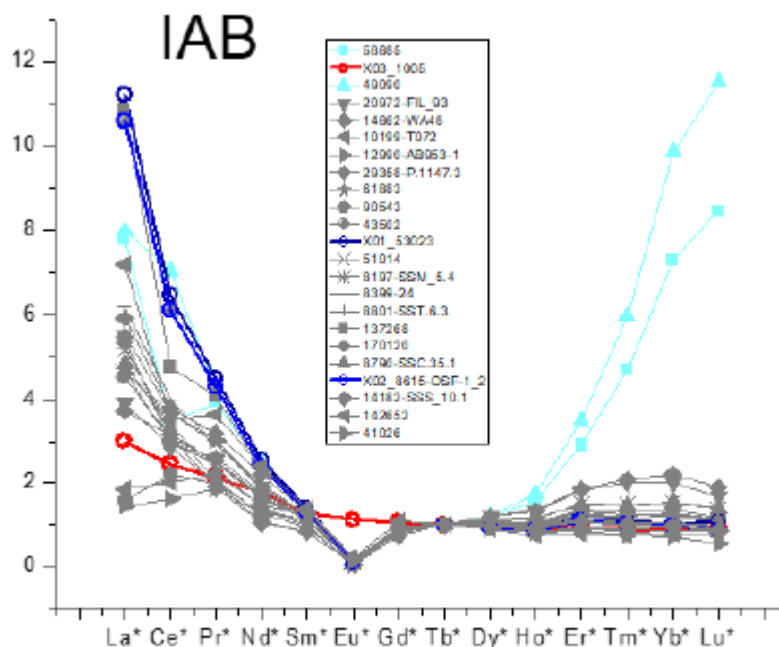


Figure 6: Chondrite normalized REE data

Non-REE concentration comparison

Results here were similar to REE concentration comparative analysis, but the reported findings were more consistent across teams. Teams found that 53023 and 8615-OSF-1 were of consistent provenance as affinity IAB, with stronger confidence for 53023 than with 8615-OSF-1 due to slight differences in K, Ni, Nb, Sr and Zr concentrations. In general, unknown 1005 was not found to be consistent with any affinity by this method.

Affinity	SAMPLE ID	U, wt%	Th	Al	Fe	Ca	Mg	Si	K	Ni	P	V	Cr	Cu	Nb	Co	Zn	Ga	Sr	Y	Zr	Nb	Co	As	Br	Sb	Te	Pb	Ti
K09	53023	79.62	0.297	17.63	7.28	12.37	6.43	0.18	0.40	0.31	0.04	309	140	35	44	82	51	12	2.6	14	32	0.23	0.28	300	87	0.94	0.32	2	0.157
K02	8615-OSF-1	79.3	0.288	20.86	6.53	12.94	4.94	0.18	0.23	0.74	0.07				13				3.4	19.6	21	0.3		760	937			1.18	
K02	1005	79.9	0.26088	15.87	7.88	13.76	5.88	0.22	0.38	2.17	0.09	246	117	33	33	201	116	14.38	100	100	100		188.8				100	100	

Table 6: Elemental content (REE not included)

Affinity	Sample ID	U, wt%	Th	Al, ppm	Fe, ppm	Ca, ppm	Mg, ppm	Si, ppm	K, ppm	Ni, ppm	P, ppm	V, ppm	Cr, ppm	Cu, ppm	Nb, ppm	Co, ppm	Zn, ppm	Ga, ppm	Sr, ppm	Y, ppm	Zr, ppm	Nb, ppm	Co, ppm	As, ppm	Br, ppm	Sb, ppm	Te, ppm	Pb, ppm	Ti, ppm
IAB	8615-OSF-1	79.3	0.288	20.86	6.53	12.94	4.94	0.18	0.23	0.74	0.07			13				3.4	19.6	21	0.3		760	937			1.18	0.606	0.187
K02	8615-OSF-1	79.3	0.288	20.86	6.53	12.94	4.94	0.18	0.23	0.74	0.07			13				3.4	19.6	21	0.3		760	937			1.18	0.606	0.187

Table 7: Elemental comparison of an IAB sample to 8615-OSF-1

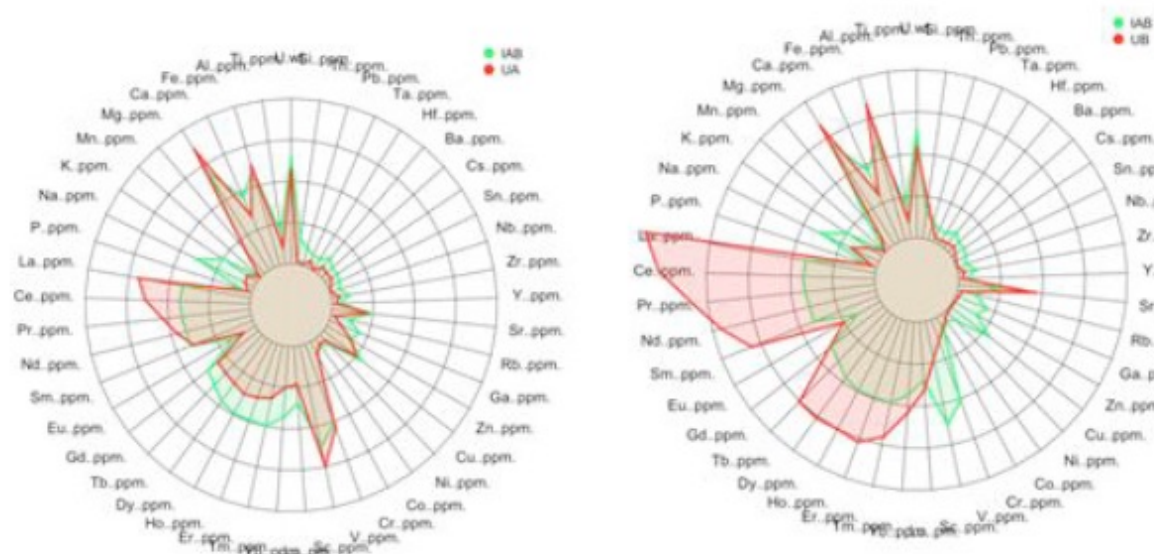


Figure 7: Radar Plot Assessments of Samples 53023 (left) and 8615-OSF-1 (right)

PCA - REE

Unknowns 53023 and 8615-OSF-1 were found to be nearest the IAB affinity by this method. Both fell within the known IAB sample points, while teams found that 53023 was consistently closer to the center of the IAB cluster than unknown 8615-OSF-1, giving relatively higher confidence. Most teams found that unknown 1005 did not lie within the most distant scattered points for any affinity in the model NNFL, however about five teams determined that unknown 1005 lay within the OIB, MORB or ZCRFB clusters, suggesting that, by this method, it was possible that 1005 was consistent with those affinities. One team suggested this consistency was sufficient to report a consistent provenance with affinity OIB.

PCA on non-REEs

Teams using this method generally found that unknowns 53023 and 8615-OSF-1 were of consistent provenance as the IAB affinity, and unknown 1005 did was not consistent with any of the four affinities. A few groups found possible correlations of unknowns with certain affinities, as summarized in the table above.

Sample PCA plots (and one PLS-DA) are included below.

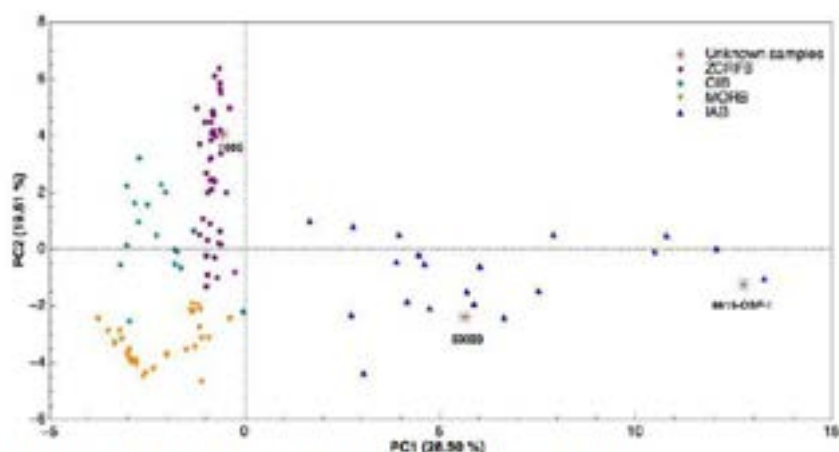


Figure 8: PCA Analysis of unknowns and model NNFL

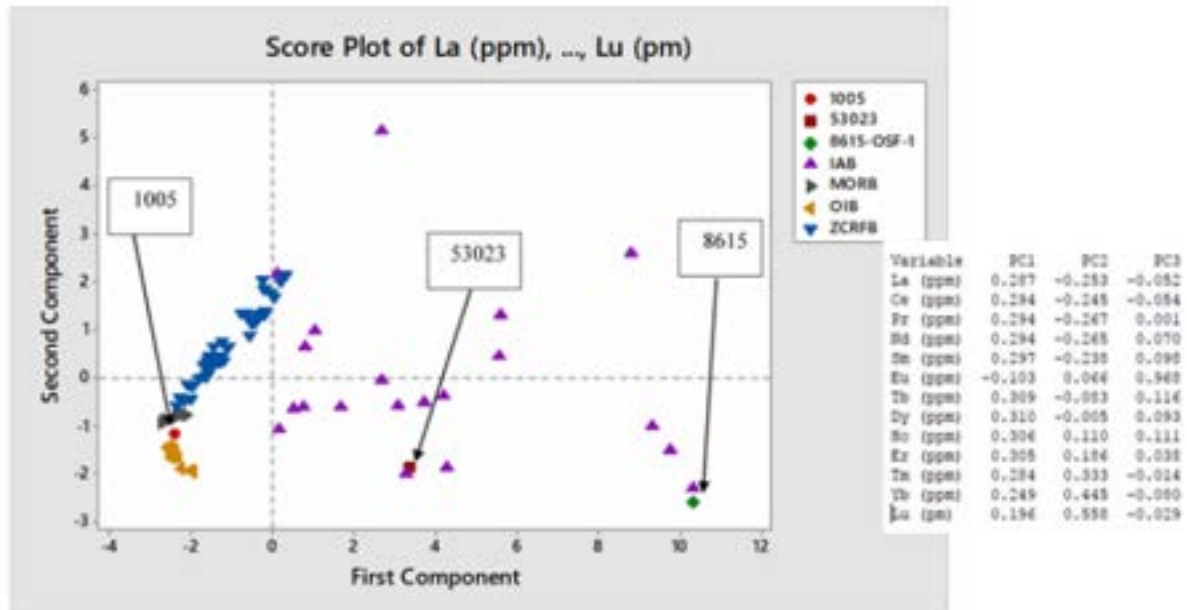


Figure 9: PCA for REE without Gd

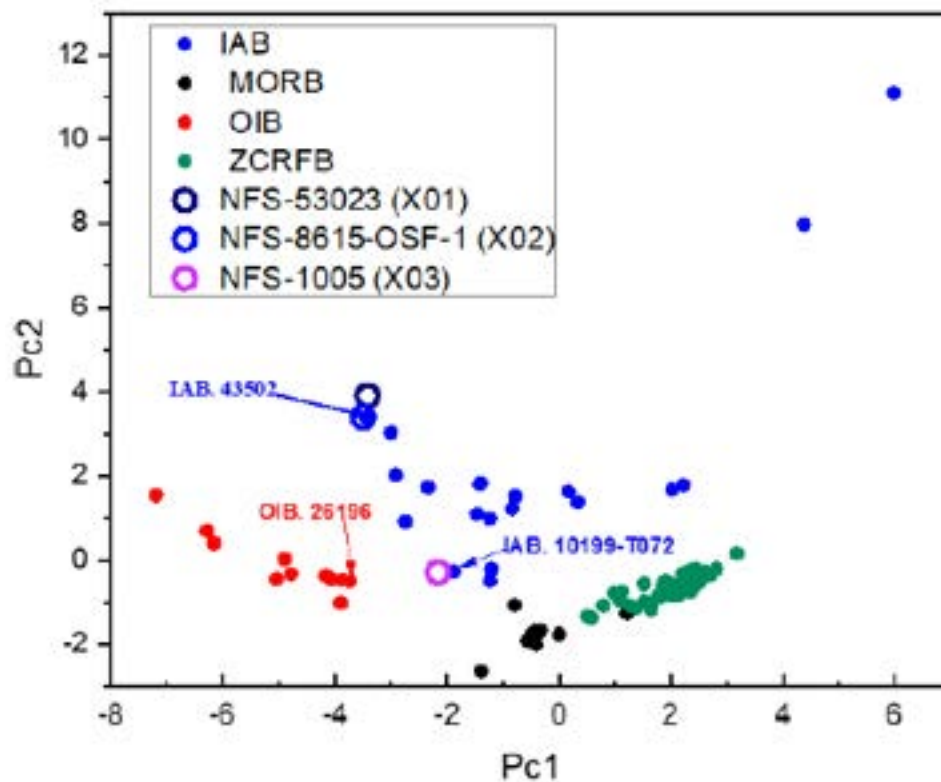


Figure 10: PCA for REEs

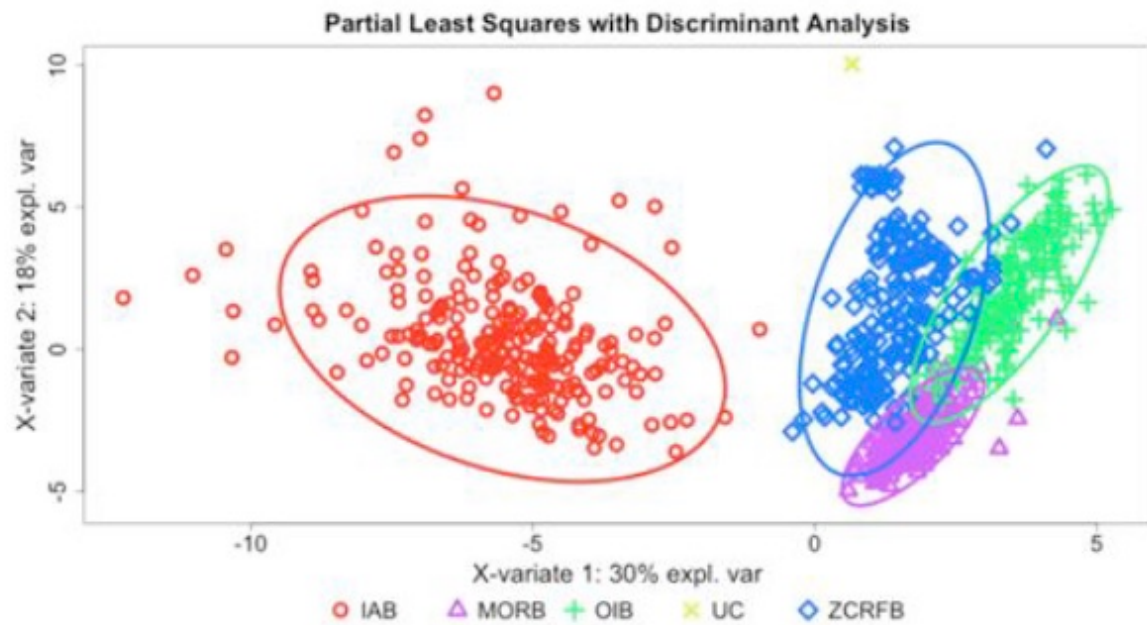


Figure 11: Partial Least Squares with Discriminant Analysis of Sample 1005

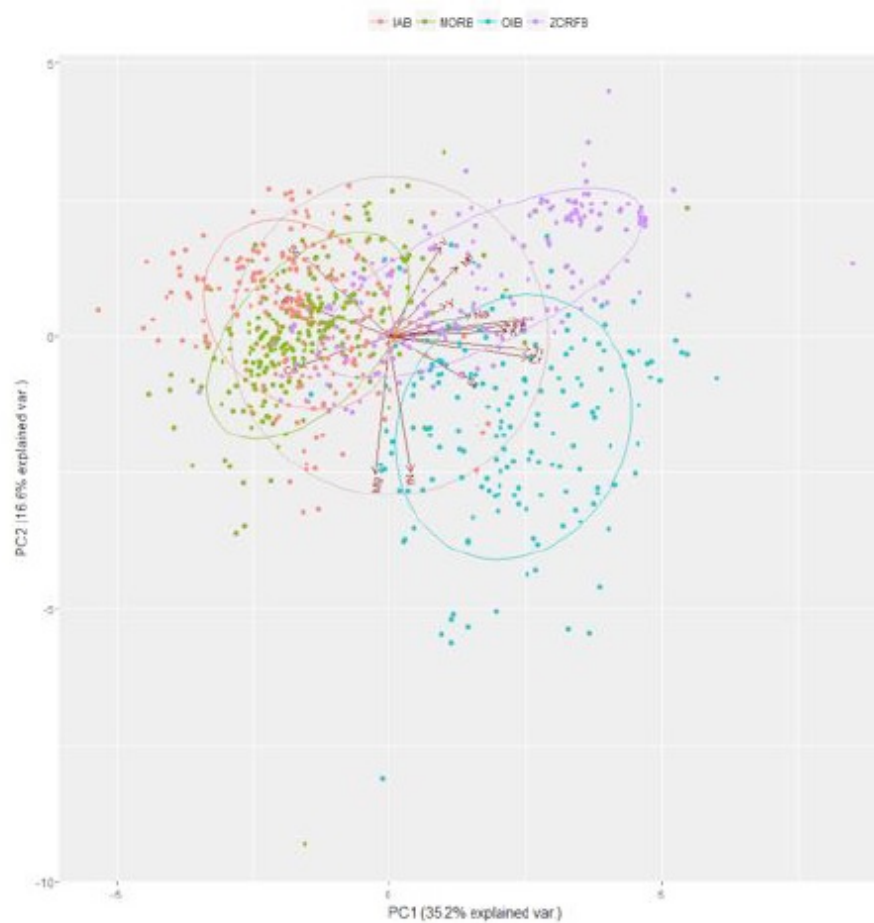


Figure 12: PCA bi-plot of all samples in the four affinities using the 15-element subset.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. 48	di 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------	-----------------

Discussion of Responses to Prompt 3

Prompt 3 asked: *What steps would you, or your government, take after determining the answers to the previous two questions? How would you share the results internally within your own government? What confidence do you have in your reported results, and how did you arrive at this (qualitative or quantitative) confidence level?*

Comments in this section were brief and varied. Most teams reiterated their findings and noted they would report them to the appropriate governmental agency making the request. Some teams noted they would suggest the governmental authority contact known sites involved in the IAB UOC mining and milling processes to check inventory. Others reported they would recommend additional chemical analysis on the unknowns. A number of teams noted they do not comment on governmental processes. Several noted that the purpose of the lab is to answer investigative questions, and not advise on any additional steps.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione ADPFISS-LP1-123	Rev. 0	Distrib. L	Pag. di 49 49
--	--	------------------	----------------------	-------------------------

10 Bibliografia

- [1] "IAEA NSS2 Nuclear Forensic Support Technical Guidance Reference Manual".
- [2] "Proposed Framework for National Nuclear Forensic Libraries and International Directories", J. F. Wacker (Pacific Northwest National Laboratory), U.S. Department of Energy, Michael Curry (U. S. Department of State) – 08 June 2011.
- [3] "IAEA NSSXX Development of a National Nuclear Forensics Library", DRAFT, February 2013.
- [4] "Radionuclide and Radiation Protection Data Handbook 2002". Radiation Protection Dosimetry vol 98 No. 1, 2002 - Nuclear Technology Publishing.
- [5] "Introduzione all'analisi degli errori", John Taylor, Zanichelli 1996.
- [6] "Elementi di probabilità e statistica", P. Galeotti, Levrotto & Bella 1983.
- [7] "Metodi di Analisi Statistica Multivariata", D. F. Morrison, Casa Editrice Ambrosiana, 1976
- [8] "Complementi di Matematica e Statistica", Lubisco A (Università degli Studi di Bologna, 2009-2010).