

Цифровая радиография для оценки относительной эффективности сорбции радионуклидов различными минералами скальных пород

© А. А. Родионова^{а,б}, В. Г. Петров^{а*}, И. Э. Власова^а, В. О. Япаскурт^а, В. А. Петров^б,
В. В. Полуэктов^б, Й. Хаммер^с (J. Hammer), С. Н. Калмыков^а

^а Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3; * e-mail: vladimir.g.petrov@gmail.ru

^б Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^с Федеральное ведомство по геонаукам и природным ресурсам, Штиллвег 2, Ганновер, 30625 Германия

Получена 22.01.2018, после доработки 22.01.2018, принята к печати 21.02.2018

УДК 546.798.24

Представлен методический подход к оценке относительной сорбционной способности различных минералов горных пород по отношению к радионуклидам. Подход включает проведение сорбционных экспериментов на поверхности шлифованных образцов пород, радиографический анализ поверхности пород до и после сорбции, определение минеральных фаз, ответственных за преимущественную сорбцию радионуклида, а также фаз с низкой сорбционной способностью, и расчет коэффициента относительной сорбции с учетом площади поверхности, занимаемой данной минеральной фазой. Приведены примеры использования разработанного подхода для оценки сорбционной способности минеральных фаз пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива по отношению к Ra, Pu и Am. Предлагаемый метод позволит получить данные для долгосрочного прогнозного моделирования миграционного поведения радионуклидов с учетом вариаций состава пород и состава минерального выполнения трещин в скальных породах, вмещающих хранилище радиоактивных отходов.

Ключевые слова: сорбция, радионуклиды, цифровая радиография, радий, плутоний, америций, гранитоидные породы, экзоконтакт Нижнеканского гранитоидного массива, хранилище высокоактивных отходов.

DOI: 10.1134/S0033831119010064

Долгосрочное моделирование распространения долгоживущих радионуклидов в районе объекта окончательной изоляции высокоактивных отходов (ВАО) основывается на данных о фильтрационных параметрах трещиноватой/пористой среды с учетом коэффициента удерживания радионуклидов в инженерных и природных барьерах захоронения [1].

В Российской Федерации планируется создание пункта окончательной изоляции отходов 1-го и 2-го класса на участке «Енисейский» на территории Красноярского края (предварительно будет сооружена подземная исследовательская лаборатория). Скальные породы участка «Енисейский», расположенного в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ), представляют собой биотитовые, биотит-амфиболовые, гранат-биотитовые, силлиманитовые плагиогнейсы, гнейсы, гранитогнейсы и их мигматизированные разновидности, которые осложнены интрузивными и дайковыми образованиями, в том числе дайками метабазитов — амфиболитов габбро-диабазов (ортоамфиболитов). Породы участка «Енисейский» претерпели метасоматические преобразования в различных диапазонах температур: высокотемпературные (гранитизация и ороговикование), сопровождающиеся интенсивным развитием мелкочешуйчатого биотита; среднетемпературные на уровне хлорит-эпидотовой субфации

зеленосланцевой фации с развитием агрегатов талька, хлорита и серицита; низкотемпературные с процессами хлоритизации, серицитизации, карбонатизации и аргиллизации пород (каолинит, смектит, иллит и смешанослойный хлорит-смектит) [2].

Исследование общих закономерностей сорбции радионуклидов породами, слагающими место будущего захоронения высокоактивных отходов [3–5], должно быть дополнено пониманием роли отдельных минеральных фаз горных пород в удерживании мобилизованных компонентов отходов. Эта информация поможет проводить более детальное моделирование миграции радионуклидов в районе захоронения, поскольку доля минеральных фаз, преимущественно сорбирующих те или иные радионуклиды, значительно варьирует в массиве. Особое значение имеют минеральные выполнения зон трещиноватости, которые могут стать основными путями миграции радиоактивно загрязненных растворов. Для построения модели долгосрочного распространения радионуклидов в районе хранилища ВАО необходимо провести оценку вклада отдельных минеральных фаз в общую сорбционную емкость пород.

Разработка и апробация метода оценки относительной эффективности сорбции для каждой отдельной минеральной фазы по отношению к различным радионуклидам стали предметом данной работы.

Экспериментальная часть

Материалы и условия сорбционных экспериментов. Для анализа распределения сорбированных радионуклидов $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$, $^{226}\text{Ra}(\text{II})$, $^{241}\text{Am}(\text{III})$ использовались 5 образцов керн из скважины Р12 участка «Енисейский» с различной глубины (в дальнейшем номер образца соответствует глубине): 166 м – полосчатый биотит-силлиманитовый плагиогнейс; 417 м – полосчатый силлиманит-биотитовый плагиогранито-гнейс с гранатом и мусковитом; 443 м – мелкозернистый амфиболитизированный габбро-диабаз (орто-амфиболит) с серпентином и хлоритом; 459 м – крупнозернистый мигматизированный кварц-полевошпатовый гранито-гнейс с ксенолитами хлоритизированного амфиболита; 476 м – полосчато-пятнистый гранат-биотитовый плагиогнейс с гранитизированными участками кварц-полевошпат-биотитового состава.

Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) в пластиковой посуде с использованием модельных растворов, соответствующих подземным водам в районе хранилища ВАО с гидрокарбонатно-кальциевой минерализацией 200 мг/л, уравновешенных с бентонитом в соотношении 1 г/л (бентонит из месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия). Начальная концентрация изучаемых радионуклидов составляла 10^{-9} моль/л, рН для всех исследуемых систем составлял 7–8. Для проведения сорбционных экспериментов диски кернов разрезали на плашки (аншлифы) размером приблизительно $30 \times 12 \times 8$ мм (рис. 1). Плашки шлифовали по двум длинным граням для проведения последующей радиографии. Во избежание (со)осаждения радионуклидов на исследуемых образцах пород плашки устанавливали так, чтобы две рабочие грани были расположены вертикально. Микрораспределение радионуклидов по поверхности аншлифов (плашек) пород исследовали после установления сорбционного равновесия, что контролировалось периодическим отбором аликвоты раствора и анализом содержания радионуклидов. Концентрацию радионуклидов в растворах определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer). Перед радиографией плашки доставали из раствора, споласкивали деионизованной водой и высушивали.

Цифровая радиография. Для анализа микрораспределения радионуклидов по поверхности образцов пород использовали систему цифровой радиографии Cyclone Storage System (Perkin Elmer) с гибкими запасающими пластинами. Система цифровой радиографии основывается на использовании пластин Imaging Plate и является одним из наиболее чувствительных методов исследования распределения микрораспределений радионуклидов в твердых образцах

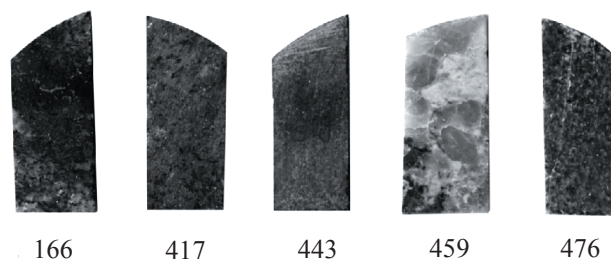


Рис. 1. Плашки (аншлифы) пород керн из скважины Р12 участка Енисейский, отобранные с глубины 166, 417, 443, 459 и 476 м. Размеры аншлифов примерно $30 \times 12 \times 8$ мм.

и тканях. Чувствительный слой люминесцентных экранов состоит из кристаллов BaFBr:Eu^{2+} , которые запасают полученную энергию ионизирующего излучения различного типа (рентгеновские и γ -кванты, α - и β -частицы) в широком диапазоне значений (кэВ–МэВ). После экспонирования образца экран сканируется попиксельно лазером (длина волны возбуждения 633 нм), сфокусированным до размера пятна менее 50 мкм. Энергия излучения, запасенная на пластине, высвобождается в виде фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) с длиной волны 390 нм, которая с помощью конфокальной оптики передается на фотоэлектронный умножитель и переводится в оцифрованное изображение с максимальным разрешением 42×42 мкм. Изображение для анализа выводится с помощью программы OptiQuant™ и имеет 16-битовый формат файла TIFF, который обеспечивает линейный динамический диапазон и совместим с разными типами специализированных программ для анализа изображений. Высокое разрешение позволяет визуализировать изображение в монохромном режиме в градациях серого цвета.

Время экспонирования составляло от 24 до 72 ч в зависимости от радиоактивности сорбированного радионуклида. Предварительные исследования показали, что сигнал на радиограммах, зарегистрированный от исходных образцов пород за 7 сут экспонирования, не превышает фоновых значений.

Идентификация минеральных фаз образцов. На основании данных петрологического изучения (оптическая микроскопия) образцов проводили рентгеноспектральный микроанализ на базе растровой электронной микроскопии (РЭМ с РСМА) проб образцов для определения отдельных минеральных фаз. Для этого использовали микроскоп JSM-6480LV (JEOL, Япония), оснащенный энергодисперсионным дифракционным спектрометром Oxford X-MaxN (Oxford Instruments, Великобритания). По полученным энергодисперсионным спектрам определяли элементный состав фаз в атомных и массовых процентах, что позволило идентифицировать отдельно каждый минерал (минеральные зерна), используя минералогические базы данных и предварительные петрологические сведения о минеральном составе пород.



Рис. 2. Блок-схема методики определения относительной эффективности сорбции отдельных минеральных фаз скальных пород.

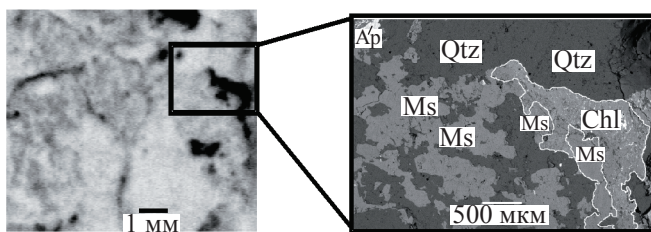


Рис. 3. Радиограмма сорбции Pu на поверхности препарата гранито-гнейса 459 (слева) и РЭМ-изображение выделенного участка этого же препарата (справа). Обозначения минеральных фаз: Ms – мусковит, Chl – хлорит, Qtz – кварц, Ap – апатит.

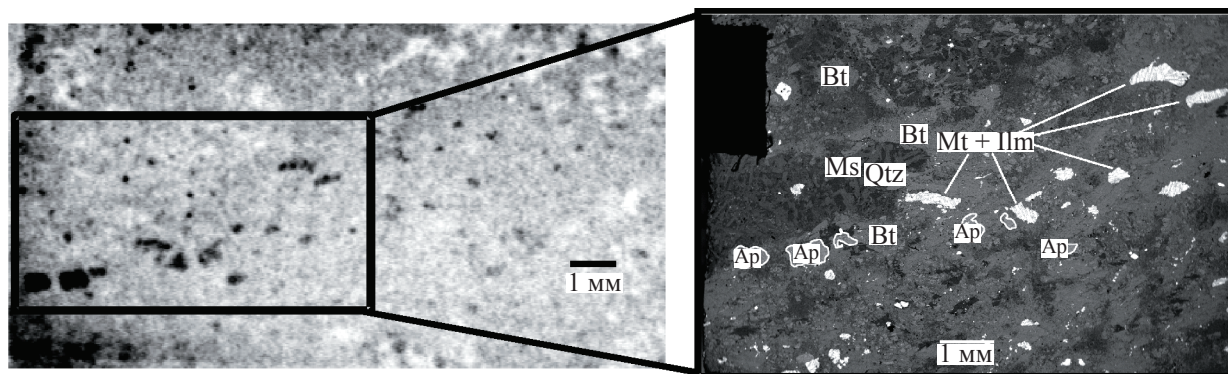


Рис. 4. Радиограмма сорбции Am на поверхности препарата плагиогнейса 417 (слева) и РЭМ-изображение выделенного участка этого же препарата (справа). Обозначения минеральных фаз: Mt – магнетит, Mt + Ilm – магнетит с ильменитом, Bt – биотит, Ms – мусковит, Qtz – кварц, Ap – апатит.

Результаты и обсуждение

Методика определения относительной эффективности сорбции. Для количественной оценки относительной сорбционной способности минералов по отношению к радионуклидам была разработана методика, включающая следующие основные стадии (рис. 2): приготовление плоскополированных препаратов, проведение сорбционного эксперимента, определение минеральных фаз препаратов, получение изображений радиограмм препаратов для установления пространственного распределения сорбированных радионуклидов и анализ радиограмм для определения относительной эффективности сорбции радионуклидов.

Обработку полученных радиограмм (примеры радиограмм приведены на рис. 3–5) проводили в программе ImageJ. Данная программа позволяет преобразовать черно-белое изображение радиограмм в индексированное 16-цветное изображение. Данное преобразование построено на разбиении всей интенсивности ФСЛ на 16 диапазонов и обозначении каждого диапазона определенным цветом.

Идентификацию минеральных фаз проводили с использованием РЭМ с РСМА. Сопоставление индексированного цветного изображения радиограмм с РЭМ-изображением, на котором выделены минеральные фазы, позволяет визуализировать долю сорбированного радионуклида на отдельных минералах образца. Следует отметить, что не для всех минеральных фаз на радиограммах можно было четко выделить отдельные диапазоны интенсивности ФСЛ, так как некоторые минералы образуют ассоциации с другими минералами. Поэтому приходилось рассчитывать суммарные доли сорбции радионуклидов для минеральных фаз, находящихся в смеси в одной минеральной ассоциации (выделены в табл. 1 круглыми скобками). Иногда диапазоны интенсивности ФСЛ для разных минералов пересекались или даже совпадали, хотя на РЭМ-изображении и на радиограмме они были отчетливо разделены (например, апатит и магнетит в пробе 417, рис. 4). В таких случаях также

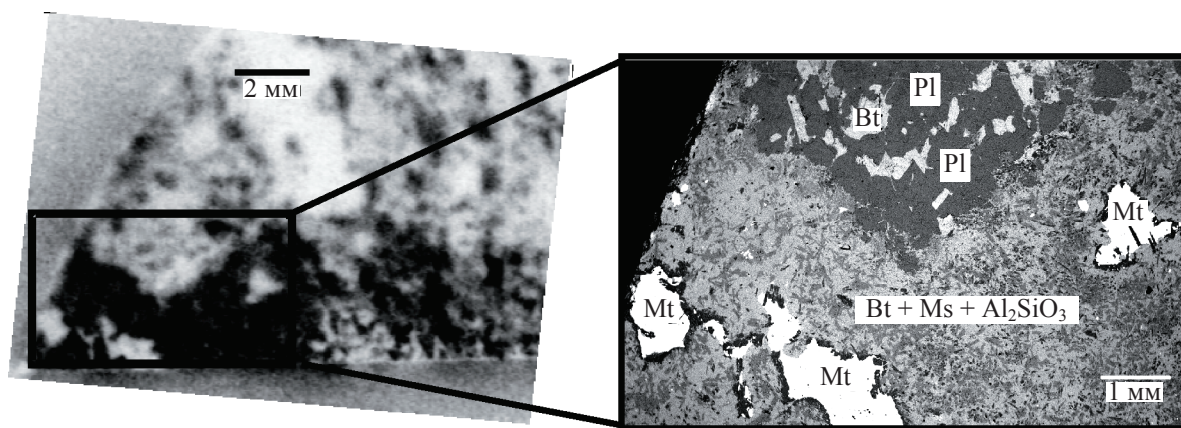


Рис. 5. Радиограмма сорбции Ra на поверхности препарата плагионейса 166 (слева) и РЭМ-изображение выделенного участка этого же препарата (справа). Обозначения минеральных фаз: Mt – магнетит, Bt – биотит, Pl – плагиоклаз, Bt + Ms + Al₂SiO₃ – биотит с мусковитом и силлиманитом.

рассчитывали суммарную долю сорбции для данных минералов. Минеральные фазы с одинаковой интенсивностью сорбции выделены в табл. 1 квадратными скобками. Во всех описанных сложных случаях разделять вклад в сорбцию разных минералов приходилось по другим участкам образца или по другим образцам.

Использование программы ImageJ позволяет также провести количественный анализ радиограмм путем построения гистограмм, показывающих зависимость количества пикселей (эквивалентно площади пробы) от интенсивности ФСЛ (в данном случае эквивалентно интенсивности сорбции) (рис. 6). Так как интенсивность ФСЛ в каждом пикселе радиограммы прямо пропорциональна значению запасенной энергии излучения, а значит пропорциональна активности сорбированного радионуклида, то исходя из распределения интенсивности ФСЛ по площади препарата определяли долю сорбированного радионуклида на различных участках проб, а также долю площади, которую занимают данные участки.

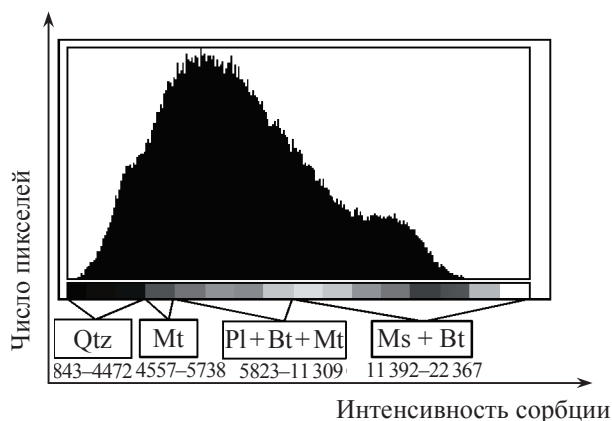


Рис. 6. Гистограмма распределения радия на образце 166. Зависимость количества пикселей (площадь фазы) от интенсивности фотостимулированной люминесценции (т.е. интенсивности сорбции). Обозначения минеральных фаз: Qtz – кварц, Mt – магнетит, Pl + Bt + Mt – плагиоклаз с биотитом и магнетитом, Ms + Bt – мусковит с биотитом.

В результате определяли относительную эффективность сорбции (ОЭС) радионуклидов на различных минеральных фазах (минеральных ассоциациях) как отношение доли сорбции радионуклида на минеральной фазе к доле площади, занимаемой данной фазой. При ОЭС = 1 данная фаза сорбирует так же, как и вся порода в среднем. Если ОЭС < 1, то сорбционная активность данной фазы ниже, чем в среднем для породы, а если ОЭС > 1, то выше.

Относительная эффективность сорбции радионуклидов на различных минералах пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива. Поведение радионуклидов по отношению к различным минеральным фазам сильно варьирует в соответствии с различием в их химическом поведении [6].

Радий(II) сорбировался преимущественно на слюдах и смеси глинистых минералов с цеолитами (табл. 1). Для данных минералов наблюдались максимальные значения ОЭС, приблизительно равные 2. Известно, что слоистые алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами [7]. Для радия характерны реакции ионного обмена, что объясняет его склонность к сорбции на данных минералах [8, 9]. Из двух слюд (биотит, мусковит), представленных в породах, ОЭС радия на мусковите выше, чем на биотите. В табл. 1 видно, что смесь минералов биотита и мусковита (образец 166) сорбирует радий хуже, чем мусковит (образец 417) без примеси. ОЭС радия на биотите с мусковитом равна 1.5, тогда как ОЭС радия на мусковите равна 2. Такой же вывод можно сделать исходя из сравнения смеси плагиоклаза с биотитом (ОЭС = 1.1) и с мусковитом (ОЭС = 1.6).

Плутоний(IV) преимущественно сорбировался на карбонатах (кальцит) и фосфатах (апатит) с ОЭС, равной 2.3 (табл. 2, образец 459). В работе [10] отмечена высокая сорбционная способность апатита по отношению к плутонию и другим радионуклидам. Магнетит (возможно, частично преобразованный в гематит) и ильменит (Fe-, Ti-содержащие минералы)

Таблица 1. Относительная эффективность сорбции Ra на различных минеральных фазах^a образцов экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива

Минеральные фазы	Номер образца	Доля сорбции на минеральной фазе, %	Доля площади, занимаемая минеральной фазой, %	Относительная эффективность сорбции
Кварц	166	4	11	0.4
	417	17	37	0.5
	476	1	2	0.5
Магнетит	166	8	12	0.7
Плагиоклаз	476	65	73	0.9
Роговая обманка	443	79	85	0.9
[Плагиоклаз, биотит, магнетит]	166	50	52	1.0
(Хлорит, магнетит, кварц)	459	28	28	1.0
(Плагиоклаз, биотит)	417	89	83	1.1
[Цеолит в форме отдельных зерен]	443	19	14	1.4
(Биотит, гранат)	476	34	25	1.4
(Мусковит, биотит)	166	38	25	1.5
(Мусковит, плагиоклаз)	459	55	35	1.6
Мусковит	417	2	1	2
(Цеолит с глинистыми минералами), трещина	443	2	1	2

^a Минеральные фазы с одинаковой интенсивностью сорбции выделены круглыми скобками. Ассоциация минералов, не разрешаемая в пространстве радиографическим методом, выделена квадратными скобками. То же в табл. 2, 3.

Таблица 2. Относительная эффективность сорбции Pu на различных минералах образцов пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива

Минеральные фазы	Номер образца	Доля сорбции на минеральной фазе, %	Доля площади, занимаемая минеральной фазой, %	Относительная эффективность сорбции
Калиевый полевой шпат	166	6	12	0.5
Кварц	417	22	29	0.8
	459	54	69	0.8
(Кварц, плагиоклаз, биотит)	476	50	64	0.8
Плагиоклаз	166	26	32	0.8
[Кварц, биотит, мусковит]	417	28	30	0.9
Биотит	166	61	52	1.2
	417	1	0.6	1.7
(Биотит, мусковит, гранат)	417	48	40	1.2
(Гранат, магнетит, ильменит, монацит)	476	47	34.5	1.4
Мусковит	459	39	28	1.4
(Зерна силлиманита в магнетите)	166	7	4	1.7
[(Магнетит, ильменит), апатит]	417	1	0.4	2.5
[Магнетит, ильменит]	476	3	1.5	2.0
[Апатит, (хлорит, кальцит)]	459	7	3	2.3

также оказались эффективными сорбентами по отношению к Pu (ОЭС равна 2), что подтверждается литературными данными [11–13]. Так как данный актинид склонен к гидролизу, для него характерна сорбция с образованием внутрисферных комплексов на поверхности минералов [14, 15]. В отличие от Ra для Pu сорбция на слоистых алюмосиликатах (биотит, мусковит) оказалась незначительной, ОЭС для мусковита составила 1.4, а для биотита – от 1.2 до 1.7.

Для Am(III), как и для Pu(IV), характерно комплексобразование на поверхности минералов (сорбентов), поэтому его сорбционное поведение во мно-

гом повторяет поведение Pu. Наиболее предпочтительными для сорбции Am оказались, как и в случае с Pu, карбонаты (кальцит) и фосфаты (апатит), ОЭС которых достигает 2 (табл. 3). В работах [5, 16, 17] отмечается, что актиниды(III) хорошо сорбируются на кальците, а также Fe-содержащих минералах, что подтверждается полученными нами данными. Магнетит/гематит и ильменит (Fe-, Ti-содержащие минералы) оказались эффективными сорбентами по отношению к Am с ОЭС, равной 1.5 для образца 417. Слюды и другие слоистые алюмосиликаты проявили различную сорбционную способность по отношению

Таблица 3. Относительная эффективность сорбции Am на различных минералах образцов пород экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива

Минеральные фазы	Номер образца	Доля сорбции на минеральной фазе, %	Доля площади, занимаемая минеральной фазой, %	Относительная эффективность сорбции
Кварц	417	18	25	0.7
	459	50	63	0.8
	476	67	76	0.9
(Кварц, роговая обманка)	166	25	38	0.7
(Биотит, гранат)	417	65	64	1.0
	476	33	24	1.4
(Биотит, магнетит)	166	68	58	1.2
Мусковит	459	42	33	1.3
[(Магнетит, ильменит), апатит]	417	17	11	1.5
Хлорит	166	7	4	1.8
(Апатит, кальцит)	459	8	4	2.0
Апатит	417	2	1	2

к Am(III). Наиболее эффективным минералом среди этой группы оказался хлорит (ОЭС = 1.8, образец 166), менее эффективными – мусковит и биотит. ОЭС для мусковита составила 1.3 (образец 459). Для биотита не удалось установить точного значения ОЭС, так как данный минерал включен в зоны с разнообразной минеральной ассоциацией и был дан в смеси с гранатом и магнетитом (табл. 3). По-видимому, ОЭС биотита по отношению к Am близка к 1.

Изучение сорбционной активности различных минеральных фаз всех пяти исследованных образцов показало, что изученные радионуклиды (Ra, Am, Pu) плохо сорбируются на кварце (ОЭС 0.47–0.77).

Среди изученных крупно- и мелкозернистых однородных образцов был рассмотрен образец 443, имеющий трещиноватую зону, выполненную цеолитом с глинистыми минералами. Анализ радиограммы показал, что радионуклиды преимущественно сорбировались в зоне трещины. Исследование миграционного поведения радионуклидов в зонах дробления и трещиноватости представляется наиболее перспективным для прогноза распространения радионуклидов в районе окончательной изоляции высокоактивных отходов.

Таким образом, методом цифровой радиографии в сочетании с РЭМ + РСМА нами изучено поведение Ra, Am и Pu в образцах пород из скважины экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива. Разработанная методика анализа радиограмм впервые позволила дать количественную оценку распределения сорбированных радионуклидов и рассчитать относительную эффективность сорбции радионуклидов на различных минеральных фазах изученных образцов пород. Для каждого радионуклида установлены характерные фазы предпочтительной сорбции: для Ra – мусковит и цеолиты; для Pu – магнетит/гематит, апатит, кальцит; для Am – апатит и кальцит. Разработанная методика предоставляет простой инструмент для учета различий в минеральных выполнениях зон тре-

щиноватости, которые служат основными путями миграции радионуклидов в скальных породах, и дает возможность получить априорные полуколичественные оценки сорбционных свойств различных пород на основе данных об их минералогическом составе.

Работа была выполнена при поддержке РНФ (проект 16-13-00049).

Список литературы

- [1] *Geological Disposal of Radioactive Waste: National Commitment, Local and Regional Involvement*. Paris: OECD, 2012. 27 p. <http://www.oecd-nea.org/rwm/reports/2012/7082-geo-disposal-statement.pdf>
- [2] Петров В. А., Полуэктов В. В., Хаммер Й. Р., Цулауф Г. // Горн. журн. 2015. Т. 10. С. 67–72.
- [3] Петров В. Г., Власова И. Э., Кузьменкова Н. В., Калмыков С. Н. // Горн. журн. 2015. Т. 10. С. 84–88.
- [4] Коневник Ю. В., Захарова Е. В., Мартынов К. В. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 3. С. 274–279.
- [5] Коневник Ю. В., Захарова Е. В., Мартынов К. В., Ширяев А. А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 3. С. 280–284.
- [6] Vlasova I., Petrov V., Kuzmenkova N. et al. // MRS Adv. 2016. Vol. 1, N 61. P. 4061–4067.
- [7] Голубев В. С., Гарибянц А. А. Гетерогенные процессы геохимической миграции. М.: Недра, 1968. 192 с.
- [8] Lloyd L. A., Jeffery E. M., Becky A. W. // Clays Clay Miner. 1983. Vol. 31, N 5. P. 343–351.
- [9] Rachkova N. G., Shuktomova I. I., Taskaev A. I. // Eurasian Soil Sci. 2010. Vol. 43, N 6. P. 651–658.
- [10] Rigali M. J., Brady P. V., Moore R. C. // Am. Mineral. 2016. Vol. 101. P. 2611–2619.
- [11] Romanchuk A. Yu., Kalmykov S. N., Aliev R. A. // Radiochim. Acta. 2011. Vol. 49, N 3. P. 137–144.
- [12] Powell B. A., Fjeld R. A., Kaplan D. I. et al. // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38, N 22. P. 6016–6024.
- [13] Kirsch R., Fellhauer D., Altmair M. et al. // Mineral. Mag. 2011. Vol. 75. P. 1194.
- [14] Милукова М. С., Гусев Н. И., Сентюрин И. Г., Скляренок И. С. Аналитическая химия плутония. М.: Наука, 1965. 458 с.
- [15] Goldberg S., Criscenti L. J., Turner D. R. et al. // Vadose Zone J. 2007. Vol. 6, N 3. P. 407–435.
- [16] Zavarin M., Roberts S. K., Hakem N. et al. // Radiochim. Acta. 2005. Vol. 93. P. 93–102.
- [17] Finck N., Nedel S., Dideriksen K., Schlegel M. L. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, N 19. P. 10428–10436.