

Recenzja pracy doktorskiej mgr Klaudii Block pt: "Accumulation of ^{241}Am in the Southern Baltic Sea Sediments"

Przedstawiona do recenzji praca została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Laboratorium Toksykologii i Ochrony Radiologicznej pod kierunkiem dr hab. Dagmary Strumińskiej – Parulskiej, prof. UG z udziałem promotora pomocniczego dr hab. Agaty Zaborowskiej, prof. IO PAN. Praca tematycznie pasuje do dyscypliny naukowej Chemia i postępowanie w sprawie nadania tytułu doktorskiego prowadzone jest na Wydziale posiadającym stosowne uprawnienia.

Na wstępie recenzji chciałbym podzielić się z pewną dygresją. Otóż dokładnie 10 lat temu miałem zaszczyt i przyjemność oceniać cykl publikacji prof. Dagmary Strumińskiej – Parulskiej zatytułowany: „Analityka plutonu oraz jego występowanie w środowisku wodnym Polski i Południowego Bałtyku” w ramach procedury habilitacyjnej. W końcowej części tej recenzji zamieściłem następujące zdanie: ”Przegląd dorobku habilitantki i pozostałych pracowników zespołu prof. Skwarca w okresie ostatnich kilku lat utwierdza moją opinię o bardzo dobrym, nie waham się użyć słowa - światowym poziomie tego ośrodka radiochemii środowiska.” Recenzowana obecnie praca jest kontynuacją tych interesujących badań. Wybór kolejnego transuranowca ^{241}Am do śledzenia procesów hydrodynamicznych zachodzących w obszarze dennym tego akwenu jest interesujący ze względu na fakt, że jego dodatkowym źródłem w tym środowisku jest uprzednio zdeponowany ^{241}Po , którego zachowanie się zostało dokładnie zbadane przez promotorkę tej rozprawy. Jest to więc naturalna kontynuacja interesującej tematyki naukowej.

W części teoretycznej pracy doktorantka wnikliwie omówiła fizyczne i chemiczne właściwości pierwiastkowego ameryku oraz wszystkie źródła jego radionuklidów w środowisku, ze szczególnym uwzględnieniem akwenu Południowego Bałtyku. Skażenie sztucznymi radionuklidami Bałtyku spowodowane zostało:

- testami broni jądrowej w atmosferze od 1950 roku
- katastrofą w Czarnobylskiej elektrowni jądrowej w 1986 roku
- transportem z prądami morskimi radionuklidów pochodzących z ich zrzutów z zakładów przerobu paliwa jądrowego w La Hague i Sellafield , głównie do roku 2005
- zrzutami z instalacji jądrowych znajdujących się w pobliżu brzegów Bałtyku.

Udział tych czterech głównych źródeł został poprawnie oceniony, a jak słusznie zauważyła doktorantka, w przypadku ^{241}Am w osadach dennych należy również wziąć pod uwagę kinetykę narastania jego aktywności z rozpadu ^{241}Pu pochodzącego z tych samych źródeł. Osobne podrozdziały tej części poświęcone są czynnikom wpływającym na transport radionuklidu ^{242}Am w środowisku wodnym i jego bioakumulację w takim ekosystemie.

Materiał tu przedstawiony świadczy o doskonałym przygotowaniu teoretycznym doktorantki dotyczącym pogranicza różnych dziedzin nauk środowiskowych.

Z obowiązku recenzenta mam tylko dwie uwagi dotyczącej tej części pracy. Omawiając kinetykę narastania aktywności ^{241}Am z rozpadu ^{241}Pu doktorantka sformułowała zdanie, które w tłumaczeniu brzmi: „z wpływem czasu stężenie aktywności ^{241}Am osiągnie stan ustalony.” Przez stan ustalony rozumie się generalnie stan, w którym szybkość rozpadu jest równa szybkości powstawania radionuklidu. Radionuklid ^{241}Am ma znacznie dłuższy okres połowicznego zaniku (243,2 lat) od macierzystego ^{241}Pu (14 lat) i takiej równowagi być nie może. Aktywność powstającego ^{241}Am początkowo rośnie i osiąga maksimum po 60 latach, a następnie spada praktycznie zgodnie swoim okresem połowicznego zaniku, co widać na przedstawionym wykresie (Fig.7). Druga moja uwaga dotyczy końcowego zdania podrozdziału 1.6. Health Risk Associated with Radiation, które brzmi: *“Historical records have shown that doses exceeding 25-50 rems can harm human health,”* Pomijając fakt użycia jednostki dawki spoza układu SI, używanej tylko w USA (odpowiednio (0,25 – 0,5 Sv), doktorantka myśli zapewne o tzw. dawkach deterministycznych tj. dawkach, po których występuje ujemny efekt zdrowotny praktycznie natychmiast po napromieniowaniu. Przy omawianiu wszystkich skutków promieniowania należy jednak pamiętać o skutkach stochastycznych tzn. występujących później, zgodnie z ciągle obowiązującą teorią LNT (bezprogowej liniowej zależności) z prawdopodobieństwem proporcjonalnym do otrzymanej tzw. dawki efektywnej. Jednak ze względu na ekstremalnie niskie poziomy aktywności radionuklidu ^{241}Am w naszym ekosystemie narażenie radiologiczne ludności i składników ekosystemu jest praktycznie pomijalne w porównaniu z naturalną promieniotwórczością obecną w naszym środowisku.

Jednym z celów tej rozprawy doktorskiej było sprawdzenie możliwości wykorzystania rozkładu aktywności ^{241}Am w profilach osadów dennych do datowania czasu depozycji danej warstwy. Powszechnie stosowane do tych celów są dalej metody oparte na oznaczaniu nadmiarowego ^{210}Pb (unsupported), pochodzącego z opadu z atmosfery, w stosunku do równowagowej aktywności z ^{226}Ra obecnego w osadzie. Metody datowania osadów nadmiarowym ^{210}Pb powinny być jednak zweryfikowane inną niezależną metodą i w przypadku datowania świeżych osadów (do 50 lat) stosowana jest również metoda wykorzystująca obecność w osadach radionuklidu ^{137}Cs pochodzącego z opadu po testach broni jądrowej w atmosferze i dodatkowo po awarii czarnobylskiej EJ.

Ostatni podrozdział części teoretycznej dotyczył wykorzystania spektrometrii promieniowania α do oznaczenia ^{241}Am w próbkach środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem osadów. Niskie poziomy aktywności tego radionuklidu w środowisku preferują metodę spektrometrii α jako najwłaściwszą, a dodatkowo w laboratorium UG opracowano szereg metodyk przygotowania próbek do tych pomiarów, o czym mogłem przekonać się recenzując kilka bardzo dobrych prac doktorskich z tego ośrodka. Opis wybranej metodyki pomiarowej nie budzi więc żadnych moich zastrzeżeń.

Następny rozdział pracy obejmuje szeroko rozumianą charakterystykę obszaru całego Morza Bałtyckiego, ze szczególnym uwzględnieniem trzech jego rejonów w południowej części, a mianowicie: Basenu Bornholmskiego, Zatoki Gdańskiej i Basenu Gotlanckiego. Z osadów dennych w tych rejonach pobrano za pomocą specjalnego urządzenia próbki do oznaczeń radionuklidów w czasie rejsów okrętu badawczego w latach 2010 i 2019.

Na uwagę zasługuje fakt, że oprócz geologicznych parametrów, dynamiki sedymentacji oraz cyrkulacji wód w tych obszarach doktorantka omówiła wpływ współczesnej działalności człowieka na istotne różnice w procesach sedymentacji występujące w tych trzech obszarach badań. Świadczy to o dużym zaangażowaniu się doktorantki w badaną tematykę, Czwarty rozdział pracy rozpoczyna właściwą część eksperymentalną i dotyczy opracowania sekwencyjnej metodyki oznaczania ^{241}Am począwszy od wstępnego podziału rdzeni osadów na plastry i oznaczenia ich porowatości po wysuszeniu, poprzez ich mineralizację, wstępne zagęszczanie niektórych radionuklidów w wyniku współstrącenia ze szczawianem wapnia, a skończywszy na separacji po ekstrakcyjnej chromatografii na żywicach UTEVA i TRU. Po chemicznej separacji roztwór z pożądanym radionuklidem służy do przygotowania próbki do końcowego pomiaru radioaktywności. Próbki do pomiarów spektrometrią α , ze względu na samoabsorpcję w źródle powinny mieć możliwie jak najcieńszą warstwę nośnika i wybór fluoru neodymu do końcowego współstrącenia ameryku z mikrofiltracją osadu spełniała te warunki. Wydajność całej procedury separacji i oznaczania ^{241}Am została wyznaczona za pomocą odpowiedniego standardu zawierającego ten izotop.

Kolejny podrozdział zawiera opis nieniszczącej metodyki oznaczania ^{210}Pb , ^{226}Ra i ^{137}Cs w warstwach osadu techniką spektrometrii gamma. Pomiaru te służyły do datowania warstw osadów. Natomiast następny rozdział dotyczy analizy otrzymanych danych i rozpoczyna się oceną odzysku radionuklidu z pobranych próbek. Odzysk wyznaczany przez dodatek do próbek znanej aktywności znacznika w postaci innego izotopu ^{243}Am nie przeszkadzającego w oznaczaniu piku ^{241}Am był, zważywszy na wieloetapowość całej procedury, bardzo dobry i wahał się od 59 do 84%. Natomiast oszacowany limit detekcji dla całej procedury wyniósł od 0,1 do 0,9 mBq i był wystarczająco niski do oznaczania ^{241}Am we wszystkich badanych próbkach. Doktorantka w ramach podrozdziału *Uncertainty Analysis* dokonała również wnikliwego oszacowania możliwego błędu oznaczeń biorąc pod uwagę wszystkie cząstkowe niepewności pomiaru związane również z zastosowaniem standardu ameryku. Wartości całkowitej niepewności (błędu) zostały umieszczane przy każdym wyniku pomiaru aktywności ^{241}Am , Rozdział ten kończy analiza zapewnienia jakości swoich pomiarów. Doktorantka zanalizowała wszystkie dostępne materiały referencyjne (SRM) rozpowszechniane zarówno przez Agencję w Wiedniu (IAEA) jak i waszyngtoński NIST zawierające oznaczone w nich aktywności ^{241}Am . Przy ostatecznym wyborze ważny był warunek równoczesnej znajomości zawartości ^{231}Pu w danym standardzie aby móc dokonać poprawki na nagromadzenie się w nim dodatkowej aktywności ^{241}Am od czasu jego przygotowania przez producenta do czasu pomiarów (lipiec 2022 roku). Do oceny jakości swoich pomiarów doktorantka zastosowała metodykę zalecaną przez IAEA, a wszystkie jej pomiary leżały w granicach uznanych za zadowalające.

Wyniki pomiarów zarówno szybkości sedymentacji jak i stężeń aktywności ^{241}Am w trzech badanych lokalizacjach zostały zebrane w kilku tabelach i przedyskutowane w rozdziale 6 tej rozprawy. Z tabeli 20 wynika, że obecność nadmiarowego ^{210}Pb w rdzeniach osadów pobranych w trzech lokalizacjach znacznie się różniła. Obliczone szybkości sedymentacji osadów na podstawie modelu zakładającego jej stałą szybkość (CF-CS) wykazały znaczne różnice nie tylko dla trzech lokalizacji próbek (1,153 mm/rok dla Basenu Gotlandzkiego do 3,592 mm/rok dla Zatoki Gdańskiej), ale również dla próbek w obrębie tego samego Basenu Bornholmskiego (od 1,071 mm/rok do 4,34 mm/rok). Wskazuje to na wpływ różnych

czynników lokalnych na szybkość tego procesu. W przypadku Zatoki Gdańskiej dużą rolę odgrywa obecność zawieszanej materii stałej w wodach ją zasilających (głównie Wisły). W przypadku Basenu Gotlandzkiego, zdaniem doktorantki, na niższą szybkość sedymentacji może mieć wpływ resuspensja osadu związana z prądami morskimi w tym rejonie. W kolejnej tabeli przedstawiono porównanie datowania osadów drugim modelem sedymentacji - zakładającym stałość dopływu strumienia ^{210}Pb z opadu stałego. W przypadku Zatoki Gdańskiej zgodność obu modeli jest najlepsza, podczas gdy największe rozbieżności występują dla datowania osadów z Basenu Bornholmskiego.

W celu oceny precyzji w datowaniu osadów dla dwóch wariantów metody ^{210}Pb doktorantka zbadała rozkład aktywności radionuklidu ^{137}Cs w tych samych profilach. Jest to dodatkowa, jak wspomniałem, szeroko stosowana metoda dla zbiorników na półkuli północnej gdzie opad stały po testach jądrowych był większy, a dodatkowo katastrofa czarnobylska w 1986 roku była źródłem dalszego dopływu tego radionuklidu. Warunkiem ograniczającym stosowanie tej metody jest brak mieszania się warstw osadów spowodowany silnymi prądami morskimi lub bioturbacjami zachodzącymi w dennej warstwie tych osadów. Przykładowo, w pracy doktorskiej mojego doktoranta z powodzeniem zastosowaliśmy tę metodę dla sedymentacji osadów dennych Zatoki Kuwejckiej. W tym przypadku jednak opad poczarnobylski był decydujący dla bilansu tego radionuklidu w osadach i po zastosowaniu rozkładu Weibulla wyznaczone maksimum aktywności odpowiadało warstwie zdeponowanej w 1986 roku. Niestety w badanych profilach jedyny pik aktywności ^{137}Cs , jaki doktorantka zaobserwowała, był w osadzie z Zatoki Gdańskiej, ale odpowiadał on depozycji w znacznie późniejszym okresie ~2010 roku. A zatem profile aktywności ^{137}Cs nie mogą być wykorzystane do dodatkowego datowania osadów dennych Południowego Bałtyku.

Ostatnia część pracy dotyczy zbadania rozkładu aktywności ^{241}Am w rdzeniach osadów dennych. W trakcie rejsu w 2010 roku pobrano próbki osadów z Basenu Gotlandzkiego oraz Zatoki Gdańskiej. Najwyższą aktywność zaobserwowano w powierzchniowych warstwach tych osadów 2,568 i 0,938 Bq/kg odpowiednio dla Basenu Gotlandzkiego i Zatoki Gdańskiej. Przy czym o ile w przypadku Basenu Gotlandzkiego większość tej aktywności była w pierwszej warstwie, to w przypadku Zatoki Gdańskiej była ona rozłożona bardziej równomiernie w pierwszych trzech warstwach do grubości 3 cm. W przypadku Zatoki Gdańskiej w warstwach na głębokości osadu od 10 do 19 cm aktywności były znacznie niższe, co w połączeniu z pomiarami stosunków izotopowych Pu z badań promotorki świadczącymi o małym udziale opadu czarnobylskiego w bilansie izotopów plutonu i wskazuje, także, na to, że opad czarnobylski ^{241}Am również nie wpłynął istotnie na poziomy tego radionuklidu w osadach dennych Zatoki Gdańskiej.

W trakcie rejsu w 2019 roku pobrano również próbki z basenu Bornholmskiego. Rozkład aktywności ^{241}Am był w tych osadach zdeponowanych w latach 1986 do 2017 bardziej równomierny (od 0,4 do 0,6 Bq/kg), podczas gdy w powierzchniowej warstwie 0-1 cm aktywność była nieco większa i wynosiła 0,85 Bq/kg. Natomiast w przypadku Zatoki Gdańskiej tym razem udało się sprofilować pełny rdzeń do grubości 30 cm. Najwyższe aktywności (3,16 Bq/kg) zaobserwowano w warstwie 16 – 20 cm, która odpowiadała osadowi z lat 1958-70, a więc szczytowemu okresowi testów broni jądrowych w atmosferze. Zdaniem doktorantki w przypadku Zatoki Gdańskiej dużą rolę w czasowym rozkładzie stężeń radionuklidów w osadzie może odgrywać spływ zanieczyszczeń z rzeki Wisły jak również

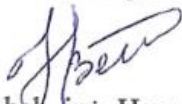
procesy mieszania się wierzchnich warstw osadów. Osady denne w Basenie Gotlandzkim położone są na największej głębokości i procesy mieszania się warstw są mniej intensywne. Podobnie jak w pomiarach z 2010 roku zaobserwowano, ale tym razem wyraźniejszy pik dla warstwy 5-6cm, którą można przypisać okresowi katastrofy czarnobylskiej.

Otrzymane w ramach tej rozprawy zakresy występowania ^{241}Am w osadach dennych w trzech rejonach Bałtyku wynosiły; w Basenie Gotlanckim od 0,017 do 2,25 Bq/kg, w Basenie Bornholmskim od 0,03 do 0,85 Bq/kg, a w Zatoce Gdańskiej od 0,221 do 3,185 Bq/kg. Zamieszczona przez doktorantkę tabela z opublikowanymi danymi dotyczącymi innych akwenuów wskazuje na zbliżone wartości obserwowanych stężeń ^{241}Am w innych morzach europejskich z wyjątkiem Morza Irlandzkiego. W tym ostatnim zakresie występowania tego radionuklidu jest znacznie wyższy i zmienia się od 2,61 do 1894 Bq/kg, ale głównym źródłem tego i innych sztucznych radionuklidów w tym rejonie są położone u wybrzeży angielskie zakłady przerobu paliwa jądrowego w Sellafield. Takich obiektów na szczęście nie ma u wybrzeży Bałtyku. Wyniki oznaczeń ^{241}Am w każdym z tych trzech rejonów doktorantka poddała rozszerzonym rozważaniom statystycznym, a następnie różnice w ich rozkładach poddała odpowiednim testom statystycznym, które jak należało spodziewać się dla pomiarów skażeń środowiskowych, wykazały duże różnice. Porównanie wyników oznaczeń ^{241}Am w latach 2010 i 2019 pozwoliło prześledzić czasowy trend w ich poziomach. Wzrost tych aktywności w pierwszych warstwach na granicy faz świadczy nie tylko o dużej roli rozpadu ^{241}Pu , z którego powstaje ^{241}Am , ale wskazuje na mobilność tego radionuklidu spowodowaną m.in. możliwym mieszaniami się wierzchnich warstw. Zamieszczone w pracy rysunki pokazujące zmiany aktywności ^{241}Am w warstwach datowanych na lata od 1945 do chwili obecnej wskazują na szybkie jego pojawienie się w osadach dennych od początku testów jądrowych w atmosferze. W przypadku osadów z Basenu Bornholmskiego, gdzie dużą rolę odgrywa napływ wody z Morza Północnego nie obserwuje się zasadniczo żadnych zmian w czasie, które można by przypisać opadowi poczarnobylskiemu, po za lekkim wzrostem aktywności po roku 1980. W dwóch pozostałych rejonach obserwowane wzrosty czy nawet piki trudno przypisać tej katastrofie, nawet uwzględniając możliwe odchylenia w ich datowaniu metodą ołowiową. Tak więc możliwość dodatkowego wykorzystania zarówno ^{137}Cs jak i ^{241}Am do datowania osadów w tym akwenie jest moim zdaniem mocno ograniczona.

Reasumując, moje uwagi dotyczące sformułowań w teoretycznej części pracy nie mają charakteru merytorycznego, a są raczej redakcyjne i w żaden sposób nie wpływają na moją wysoką ocenę pracy. Doktorantka wykazała się bardzo dobrym przygotowaniem teoretycznym obejmującym zarówno znajomość procesów biogeochemicznych zachodzących w środowisku morskim i prowadzącym do sedymentacji osadów jak i metod datowania osadów. Część doświadczalna pracy polegająca na oznaczaniu śladowych ilości radionuklidu α promieniotwórczego, po wyodrębnieniu go z trudnej matrycy jaką jest osad denny została wykonana wzorowo. Na uwagę zasługuje również staranna analiza i oszacowanie błędów pomiarów jak równie wykorzystanie w opracowaniu wyników statystycznych metod porównawczych. W rezultacie otrzymano istotne dane o rozmieszczeniu ważnego transuranowca jakim jest ^{241}Am w osadach dennych Południowego Bałtyku.

Cała praca napisana jest poprawnym językiem angielskim, a jej wyniki zostały opublikowane dotychczas w dwóch publikacjach w dobrych czasopismach naukowych. Niestety, nie mogę złożyć dodatkowego wniosku o wyróżnienie recenzowanej rozprawy ze względów formalnych. Drugie z czasopism *Marine Environmental Research*, w którym doktorantka jest pierwszym autorem nie mieści się w 5 percentylach najlepszych czasopism danej dziedziny („zaledwie” 84 zamiast wymaganych 95 %) wg aktualnej bazy Scopus.

W moim przekonaniu, biorąc pod uwagę wysoki poziom naukowy tej rozprawy oraz dotychczasowy dorobek naukowy doktorantki, na który składa się 8 publikacji już 31 razy cytowanych (Indeks Hirscha 3), praca ta spełnia warunki określone w ustawie z dnia 20 lipca 2018 roku. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz.85 z póź. zm.) dotyczącymi trybu przewodów doktorskich i wnioskuję o dopuszczenie tej rozprawy przez Radę Naukową Dyscypliny Chemia Uniwersytetu Gdańskiego do dalszych etapów postępowania związanego z nadaniem mgr Klaudii Block stopnia doktora nauk chemicznych.



Prof. dr hab. inż. Henryk Bem

Łódź, 22.07.2024 r.