



Prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski
Zakład Fizykochemii Jadrowej IFJ PAN
jerzy.mietelski@ifj.edu.pl
+48 126628392
+48 509913137

**Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Klaudii Block
pt. "Accumulation of ^{241}Am in the Southern Baltic Sediments"**

1. Wstęp

Ameryk to pierwiastek transuranowy o $Z=95$, posiadający trzy długożyciowe radioizotopy o masach 241, 242 (dokładniej jest to stan metastabilny o masie 242) i 243. Dwa z nich (o masach 241 i 243) są emiterami cząstek alfa o czasach połowicznego zaniku ($T_{1/2}$) równych odpowiednio 432,2 lata i 7370 lat. ^{241}Am po rozpadzie alfa przekształca się w bardzo długożyciowy ^{237}Np ($T_{1/2}=2,14$ miliona lat), co w konsekwencji rozpoczyna ciąg dalszych przemian jądrowych radionuklidów tworzących tzw. szereg neptunowy. ^{243}Am rozpada się tworząc ^{239}Np . Jest to krótkożyciowy ($T_{1/2}=2,4$ dnia) emiter beta minus prowadzący po swoim rozpadzie do powstania ^{239}Pu ($T_{1/2}=24100$ lat) a w konsekwencji (po swoim rozpadzie alfa do ^{235}U) do kolejnych radionuklidów szeregu aktywnego. Z kolei $^{242\text{m}}\text{Am}$ ($T_{1/2}=141$ lat) rozpada się emitując kwant gamma do krótkożyciowego ($T_{1/2}=16$ h) stanu podstawowego ^{241}Am , który ulega rozpadowi beta minus prowadząc do powstania ^{242}Cm ($T_{1/2}=162$ dni), a ten rozpada się emitując cząstkę alfa co z kolei prowadzi do powstania ^{238}Pu ($T_{1/2}=88$ lat), który z kolei rozpada się na ^{234}U i dalej na ^{230}Th i kolejne radionuklidy tworzące szereg uranowy. Długożyciowe izotopy ameryku stanowią więc prekursorzy trzech szeregów radioaktywnych: neptunowego, uranowego i aktywnego. Tak odbyło się to kiedyś, w czasie wybuchu gwiazdy supernowej, z którego pochodzi materia Układu Słonecznego. Częściowo warunki te są odtwarzane w czasie zarówno wybuchu bomby jądrowej jak i w reaktorach atomowych. Ameryk nie stanowi elementu konstrukcyjnego bomby jądrowej o ile nie jest zastosowany jego izotop ^{241}Am w tzw. inicjatorze, czyli źródle przetwornikowym umieszczonym w centrum sfery plutonowej, generującym neutrony gwarantujące rozpoczęcie reakcji łańcuchowej. Inicjator może zawierać zamiennie np. ^{210}Po . W konsekwencji, w czasie wybuchu odpowiednio istnieją lub nie istnieją warunki do powstania przez wychwyty neutronów cięższych izotopów ($^{242\text{m}}\text{Am}$, ^{243}Am). W wybuchu powstaje za to zawsze z ^{239}Pu w pewnej ilości, zależnej od wielkości strumienia neutronów (a więc energii wybuchu) ^{241}Pu ($T_{1/2}=14,4$ lat) rozpadający się przez rozpad beta minus na ^{241}Am . Stąd cała kula ziemską jest skażona ^{241}Am pochodzącym z opadu radioaktywnego po 528 atmosferycznych testach broni jądrowej. Natomiast w typowym reaktorze jądrowym powstaje zawsze ^{241}Pu , w konsekwencji powstaje więc też ^{241}Am i w ilości zależnej od wielkości strumienia neutronów również



powstają cięższe izotopy ameryku. W paliwie jądrowym zawierającym od początku domieszkę Pu (tzw. paliwie MOX) czasem nawet specjalnie dodaje się tzw. aktywnce mniejszościowe (w tym ameryk), celem ich utylizacji. Wszystko to prowadzi do pojawiania się ameryku (głównie ^{241}Am) pośród długożyciowych radionuklidów uwalnianych z zakładów przeróbki paliwa jądrowego i z katastrof instalacji jądrowych. Warto tu podkreślić, że przedmiotem znakomitej większości prac nad obecnością izotopów ameryku w środowisku pozostaje jedynie ^{241}Am . Dane odnośnie obecności w środowisku dwóch pozostałych długożyciowych izotopów ameryku są niezwykle rzadkie, wręcz są to pojedyncze publikacje np. odnoszące się do ocen uwolnień tych radionuklidów w czasie katastrofy czarnobylskiej. Warto dodać, że ^{241}Am znalazł też pokojowe zastosowanie technologiczne i to dosłownie w obu znaczeniach terminu „pokojowy”, bo w czujkach przeciwpożarowych umieszczanych w budynkach, co może też skutkować pojawianiem się tego nuklidu lokalnie w środowisku na skutek zniszczeń czujek (utylizacje czujek, pożary lub rozbiórki budynków).

Badaniom obecności ^{241}Am w osadach dennych południowego Bałtyku poświęcona jest recenzowana tu dysertacja doktorska p. mgr Klaudii Block. Praca powstała w renomowanym w kwestii badań skażeń radioaktywnych środowiska Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w grupie w której wieloletnim kierownikiem jest prof. dr hab. Bogdan Skwarzec. Praca posiada dwóch promotorów a właściwie dwie Panie Promotor. Pierwszym jej promotorem jest dr hab. Dagmara Strumińska-Parulska, profesor UG. Drugim promotorem pracy jest dr hab. Agata Zaborska, profesor Instytutu Oceanologii PAN w Sopocie, a więc badaczka reprezentujące też bardzo renomowaną instytucję.

Należy zauważyć, że po prawie już zupełnym rozpadzie ^{241}Pu , z czym mamy do czynienia po kilku okresach połowicznego rozpadu, proporcja pomiędzy aktywnościami ^{241}Am a $^{239+240}\text{Pu}$ w opadzie globalnym jest prawie dziesięciokrotnie mniejsza od tej w opadzie czarnobylskim, a więc badania aktywności ^{241}Am w powiązaniu z aktywnościami plutonu pozwalają bardzo wyraźnie rozgraniczać udział obu tych źródeł skażeń, tym samym stanowią bardzo cenne i naturalne rozwinięcie badań skażeń plutonem środowiska Bałtyku, które to badania budowały renomę trójmiejskich ośrodków przez lata.

2. Treść pracy

Rozprawa napisana jest w języku angielskim. Narracja prowadzona jest klarownie i generalnie dobrze się ją czyta. Zgodnie z wymogami ustawowymi są w niej zawarte streszczenia w językach polskim i angielskim. Rozprawa liczy 182 strony, podzielona jest na siedem zasadniczych rozdziałów.

Pierwszy rozdział („*Introduction*”) poświęcony jest w pierwszej części omówieniu wielu aspektów związanych z amerykiem. Omówiono jego odkrycie, otrzymywanie, własności chemiczne i fizyczne, uwolnienia ze szczególnym uwzględnieniem uwolnień do środowiska morskiego, pobieranie przez organizmy żywe i jego radiotoksyczność. Druga część rozdziału poświęcona jest przedstawieniu metod datowania młodych osadów dennych z wykorzystaniem radionuklidów naturalnych (^{210}Pb) i sztucznych (^{137}Cs , ^{241}Am). Rozdział zwraca uwagę na omówienie spektrometrii promieniowania alfa, w ogólności i w zastosowaniu do oznaczeń ameryku.



Drugi rozdział („*Characteristics of the study area*”) zawiera opis wielu zjawisk oraz procesów właściwych dla środowiska naturalnego Bałtyku. Od procesów jego powstania, poprzez hydrologię, tworzenie się osadów dennych oraz udział antropopresji. Bardziej szczegółowo scharakteryzowano też trzy obszary badań. Są nimi Baseny: Bornholmski, Gdański i Gotlandzki. Opisano też badany materiał pobranych osadów dennych.

Krótki, bo jednostronicowy, rozdział trzeci („*Aims and scope of the work*”) zawiera opis celów i zakresu badań. Cel pracy określono jako poszerzenie wiedzy na temat obecności ^{241}Am w osadach dennych Basenów Bornholmskiego, Gdańskiego i Gotlandzkiego należących do południowej części Morza Bałtyckiego. Autorka deklaruje, że zdobyta w wyniku pracy wiedza o skażeniu ^{241}Am uzupełni dane o skażeniach radioaktywnych Bałtyku, dostarczy dodatkowych danych o dynamice tworzenia się osadów i zagrożeniach dla środowiska. Wyraża też nadzieję, że uzyskane dane pozwolą lepiej rozumieć dopływ skażeń do Bałtyku. Szczegółowe zagadnienia poznawcze zawarto w trzech pytaniach (tłumaczenie moje, JWM.):

1. Jaki jest przestrzenny i czasowy schemat gromadzenia się i dystrybucji ^{241}Am w osadach dennych?
2. W jaki sposób ten schemat odnosi się do dynamiki osadów, lokalnych źródeł skażeń i potencjalnych zagrożeń dla morskiego środowiska i ludzkiego zdrowia?
3. Czy użycie ^{241}Am stanowi alternatywę dla walidowania przyszłych datowań osadów?

Rozdział czwarty („*Characterization and application of a sequential procedure for ^{241}Am determination in marine sediment*”) poświęcony jest opisowi zastosowanej pełnej procedury analitycznej: od wstępnego postępowania z pobraną próbką, poprzez procedury radiochemiczne zateżania, wydzielania i preparatyki źródła po pomiar i analizę widm. Rozdział uzupełnia opis procedury pomiaru gamma spektrometrycznego ^{210}Pb i ^{137}Cs służącego do datowań osadów. Opisano dwa warianty metody ołowiowej (a więc wykorzystującej ^{210}Pb) i jedną opartą na danych odnośnie opadu ^{137}Cs .

W oddzielnym, piątym rozdziale („*Data analyses*”) omówione są takie zagadnienia dotyczące przeprowadzonych analiz jak: odzysk radiochemiczny, granice oznaczalności, obliczenia stężeń aktywności, ocena niepewności pomiarowych oraz kontrola jakości pomiarów. Poświęcenie całego rozdziału tym zagadnieniom, czasem marginalizowanym w rozprawach doktorskich jako „zbyt techniczne” zasługuje na specjalną pochwałę i uznanie. Dbalność o jakość wykonywanej analizy w pracy doświadczalnej świadczy bardzo dobrze o Autorce i potwierdza renomę grup badawczych, w których praca powstała.

Rozdział szósty („*Results and discussion*”) zawiera dosyć szerokie (blisko 40 stron) omówienie uzyskanych wyników dotyczących poziomów skażeń, tempa sedymentacji, porównania datowań osadów zastosowanymi metodami wykorzystującymi radionuklidy sztuczne i naturalne. Wyniki porównano z istniejącymi wcześniej opracowaniami. Przeprowadzono analizę statystyczną otrzymanych wyników i coś nazwane „spojrzeniem historycznym: na zmiany stężeń ^{241}Am ”. W ostatniej części rozdziału omówiono dostrzeżone ograniczenia i przyszłe kierunki badań.



W ostatnim, siódmym rozdziale („Conclusions”) podsumowano osiągnięcia pracy. Autorka podkreśla tu, że praca zawiera wyniki analiz zawartości ^{241}Am w pięciu profilach pobranych w trzech lokalizacjach. Trzy profile pobrano w roku 2019, a dwa w 2010, w miejscach późniejszych, powtórzonych 9 lat potem, pobrań. Autorka wymienia osiem szczegółowych konkluzji (poniżej moje ich streszczenie):

1. ^{241}Am jest obecny w badanych osadach,
2. Stwierdzono duże zróżnicowanie obserwowanych skażeń, największe w Basenie Gotlandzkim a najmniejsze w Basenie Bornholmskim,
3. Najwyższe skażenia zaobserwowano na powierzchni osadów, maleją w głąb badanych profili,
4. Skażenia będą wzrastać na skutek postępującego wciąż rozpadu ^{241}Pu ,
5. Ciągły monitoring skażeń ^{241}Am w Bałtyku jest ważny w kontekście rozwoju w Polsce energetyki jądrowej,
6. Wykorzystane datowanie ^{210}Pb potwierdziło złożoną dynamikę tworzenia się osadów.
7. Badania potwierdziły użyteczność ^{241}Am w datowaniu osadów,
8. Wykonano przegląd materiałów odniesienia używanych do ocen ^{241}Am , wskazano na braki związane z brakiem oceny w niektórych z nich certyfikowanej aktywności ^{241}Pu .

Pracę zamyka bardzo obszerny, bo liczący 35 stron spis odniesień literaturowych. Niestety, odniesienia nie są ponumerowane, ale skoro na jednej stronie mieści się od 7 do 10 pozycji, cały spis zawiera od 250 do 300 pozycji literaturowych. To jest dosyć imponujący swoją rozległością spis literaturowy.

Pracę uzupełniają spisy użytych skrótów oraz spisy rycin i tabel.

Porównanie przedstawionych w dysertacji wyników i ich dyskusja z postawionymi sobie przez Autorkę celami pracy pozwala na konkluzję, że cele te zostały osiągnięte a nawet uzyskano dodatkowe korzyści jak na przykład sprawa przydatności używania poszczególnych materiałów referencyjnych służących walidacji oznaczeń ^{241}Am . Nie było to stawiane jako cel pracy natomiast stanowi interesujące uzupełnienie.

Chcę tu podkreślić, że całość dysertacji oceniam pozytywnie od strony naukowej, chcę też podkreślić, że wyróżnia się schludnością i zadbanie o stronę wizualną. Rysunki i tabele są przejrzyste i czytelne, podobnie jak układ graficzny tekstu.

3. Uwagi krytyczne

Przechodząc do uwag krytycznych, co jest też obowiązkiem recenzenta muszę zauważyć, że moje odczucia z czytania części pierwszej („przeładowej”) i drugiej (opisu własnych badań) są nieco różne. Część przeglądowa napisana jest w moim odczuciu bardzo dobrze lub wręcz prawie doskonale. Moją uwagę zwrócił zwłaszcza podrozdział dotyczący chemicznych i fizycznych właściwości ameryku. Mam do niej oczywiście kilka uwag krytycznych, do najważniejszej zaliczam niemal całkowite pominięcie $^{242\text{m}}\text{Am}$ jako izotopu ameryku występującego w skażeniach na Ziemi. Nie zmienia to faktu, że ta część pracy wyróżnia się



dogłębną i szerokością opisu. Porównywalnie wyczerpująco potraktowane są inne podrozdziały części przeglądowej.

Główna moja uwaga bardziej polemiczna niż jednoznacznie krytyczna odnosi się do kwestii prezentacji wyników i ich dyskusji. Odnoszę bowiem wrażenia, że Autorka nie do końca właściwie poradziła sobie z próbą wyjaśnienia, dlaczego daty otrzymane metodą wykorzystującą ^{210}Pb (a dokładniej którąkolwiek z dwóch porównywanych tu metod) prowadzą do absurdalnego wyniku, że skażenia ^{241}Am i ^{137}Cs pojawiły się w Bałtyku nie tylko przed rokiem 1945 ale wręcz w XIX wieku. Problem rozbieżności dat uzyskanych z datowań ^{210}Pb i radionuklidami sztucznymi jest bardzo ciekawy i nie do końca powszechnie zrozumiałe są jego przyczyny. Pojawia się zarówno przy datowaniu torfowisk jak i osadów dennych. Zetknąłem się z nim również w moich badaniach, w szczególności u mnie dotyczyło to torfowiska koła Stawu Smreczyńskiego w Tatrach, a więc w zupełnie innych warunkach. Jednak wynik był podobny: daty uzyskane na podstawie zaniku aktywności ^{210}Pb (czyli tzw. allogenicznego lub napływowego ^{210}Pb) były starsze niż uzyskiwane za pomocą sztucznych izotopów radioaktywnych. Osobiście skłaniam się ku przekonaniu, że problem leży raczej po stronie metody ołowiowej, która może w moim przypuszczeniu prowadzić do błędnych dat. Jedynym założeniem metody sztucznych radionuklidów (bez znaczenia czy ^{137}Cs , izotopów Pu czy ^{241}Am) jest założenie, że nuklidy nie migrują w środowisku. W praktyce to oznacza, że ewentualna migracja jest znikoma. Z tego co wiemy na temat zachowania się tych radionuklidów w środowisku naturalnym, założenie to jest bardzo realistyczne. Natomiast metody ołowiowe zakładają oprócz braku migracji również stały dopływ ^{210}Pb z powietrza i stały poziom ^{226}Ra . Charakter przesunięcia czasowego sugeruje, że zbyt stare daty uzyskiwane metodą ołowiową wynikają z niedoszacowania składowej napływowej (allogenicznej czy też „unsupported”) stężenia aktywności ^{210}Pb . To niedoszacowanie może wynikać z problemów pomiarowych wynikających z kalibracji efektywności spektrometru promieniowania gamma, co jest trudne z racji małej energii emitowanych kwantów gamma (46,5 keV). Może też wynikać z ucieczki ołowiu do fazy wodnej na skutek rozpuszczalności w nasycającej osad (lub torf) wodzie. Może też wynikać z przeszacowania składowej rodzimej (autogenicznej lub „supported”) oznaczanej na podstawie na ogół linii widmowych ^{214}Bi i ^{214}Pb . Zagadnienie jest bardzo złożone i w moim przekonaniu nie jest do końca wyjaśnione. Z tekstu wynika, że Autorka skłania się ku przekonaniu, że daty metody ołowianej są prawdziwe a błędne jest założenie o braku migracji ^{241}Am . Pojawia się więc pytanie – czemu to migruje ^{241}Am a ^{210}Pb miałby nie migrować? Zwłaszcza, że allogeniczny ^{210}Pb pojawia się w wodzie w formie prawdopodobnie jonowej, zaadsorbowanej na powierzchni cząstek aerozolu. Do tego chlorek ołowiu jest (słabo ale jednak jest) rozpuszczalny w wodzie a ameryk hydrolyzuje przy pH środowiskowych. Dlatego nie podzielam przekonania Autorki, że to daty ołowiowe są tymi właściwymi. Uważam, że przy tak dużych rozbieżnościach uzyskane daty z metod ołowianych powinny być ujmowane w cudzysłowach, tak by cokolwiek wyrażało jakąś wątpliwość w prawdziwość tych wyników. W zaprezentowanej dyskusji Autorka jednoznacznie bardziej ufa datom z metod ołowiowych i twierdzi, że nuklidy antropogeniczne migrują (dyfundują) w głąb osadów prowadząc to tych dziwnych i paradoksalnych wyników. Nie bardzo przekonują mnie argumenty literaturowe.



Bardziej przekonujący byłby eksperyment w którym możliwość takiej migracji czy też dyfuzji ^{137}Cs lub ^{241}Am byłaby wykazana dla tych konkretnie badanych próbek osadów. Doświadczenie takie jest możliwe do wykonania i mam nadzieję, że zostanie wykonane w toku dalszych badań. W mojej ocenie bardziej prawdopodobna jest migracja ^{210}Pb niż ^{241}Am w konsekwencji prowadząca do zafałszowania dat.

Druga moja uwaga polemiczna wynika z faktu, że nie wiem dlaczego Autorka nie pokusiła się o przedstawianie wyników w postaci zawartości radionuklidów w danej warstwie wyrażonych nie jako stężenia aktywności w Bq/kg (otrzymywanych wprost z pomiaru) ale przeliczonych na zawartość depozycji w danej warstwie wyrażoną w Bq/m². Wszystkie dane do takiego przeliczenia są dostępne i byłbym szczęśliwy jeśli mogły by być zaprezentowane w czasie dyskusji na obronie pracy. Tak prezentowane wyniki są bardziej intuicyjnie zrozumiałe, można bardzo łatwo odnosić się do znanych wielkości depozycji sztucznych radionuklidów z danego rodzaju opadu, ponadto mają cechę addytywności. Widać od razu, gdzie skumulowana depozycja w kolejnych warstwach znacznie przekracza bezpośredni opad wskazując na transport skażeń i ich akumulację w osadzie w danej lokalizacji.

Trzecia sprawa, które mnie nastawia polemicznie to problem istnienia szwedzkich uwolnień do Bałtyku. Pomimo imponującego spisu literatury nie zauważyłem w nim bardzo ważnej pracy opublikowanej niedawno, bo w 2021 roku w Nature (J.Qiao et al, 2021, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21059-w>) a odnoszącej się do analizy źródeł substancji radioaktywnych w Bałtyku. Praca ta nosi znamienity tytuł „*An unknown source of reactor radionuclides in the Baltic Sea revealed by multi-isotope fingerprints*”. W mojej ocenie praca ta mogła by być bardzo pomocna przy właściwej interpretacji wyników zwłaszcza z Basenu Gotlandzkiego, gdzie pojawiły się największe trudności. W skrócie chodzi o to, że szwedzki wojskowy program jądrowy (zaniechany pod koniec lat sześćdziesiątych XX w.), jak i uszkodzony jeden ze szwedzkich reaktorów jądrowych są dodatkowymi źródłami skażeń radioaktywnych w Bałtyku.

Oprócz tych powyższych uwag polemicznych mam też drobne, szczegółowe uwagi krytyczne do pojedynczych stwierdzeń w całości tekstu. Mianowicie:

Str. 12. Stwierdzenie, że „*Seaborg created the plutonium bomb that was used to attack Nagasaki*” (moje tłumaczenie: „Seaborg stworzył bombę plutonową, która została użyta w ataku na Nagasaki”)... jest tyleż błyskotliwe co zupełnie nieprawdziwe. Glenn Seaborg odegrał bardzo istotną rolę w wielu momentach projektu Manhattan ale na pewno to nie on stworzył bombę jądrową.

Str. 15, tabela 2. Gdy chodziłem do szkoły i na studia uczono mnie, że bizmut to najcięższy pierwiastek posiadający stabilny izotop, ^{209}Bi . Niestety, ta wiedza była nieprawdziwa. Już od 21 lat wiadomo, dzięki odkryciu francuskich badaczy z Instytutu w Orsay, że ^{209}Bi nie jest izotopem stabilnym, ma czas połowicznego zaniku niezmiernie długi, ale mierzalny, wynosi on ok. $2 \cdot 10^{19}$ lat i w wyniku rozpadu alfa ^{209}Bi powstaje stabilny ^{205}Tl (DOI: 10.1038/nature01541).



Tabele 2 i 3 – brakuje mi informacji, że radionuklidy opisywane w tabelach tworzą szeregi neutronowy i aktywny. Brakuje mi też dodatkowej tabeli ze schematem rozpadu ^{242m}Am .

Str. 26. Dla rozprzestrzeniania się skażeń radioaktywnych znaczenie mają tylko wybuchy atmosferyczne a było ich 528, a nie wszystkie, ponad 2000, przeprowadzonych na Ziemi wybuchów jądrowych.

Str. 27 – lista wybranych radionuklidów z pojawiających się przy wybuchach jest mało reprezentatywna. Nie są jasne kryteria wyboru wymienionych radionuklidów.

Str. 27. Porównując uwolnienia z Czarnobyla i z Fukusimy należy w moim przekonaniu podkreślać znaczną różnicę w rodzaju i liczbie uwolnionych radionuklidów. W Fukusimie doszło do znaczących uwolnień jedynie lotnych substancji radioaktywnych. Najbardziej radiotoksyczne pozostały zasadniczo izolowane.

Str. 28 Przy uwolnieniach aktywności plutonu z Czarnobyla nie podano liczby masowej lub liczb masowych, do których to uwolnienie się odnosi. Nie wiadomo, do których izotopów dotyczy podana liczba 0.055 PBq. Przypuszczam, że chodzi wyłącznie o alfa-emitory i że nie ma w niej ^{241}Pu .

Str. 30. Ponownie zignorowanie ^{242m}Am , obecnego w wypalonym paliwie jądrowym w stopniu przecież wyższym (pod względem aktywności) niż ^{243}Am .

Str. 31 Pominęto polskie oceny Pu-241 w opadzie czarnobylskim.

Str. 48 (równanie 6) Podana formuła znana jest od roku 1913 jako reguła Soddy'ego albo Soddy'ego – Fajansa. Obaj badacze (Frederic Soddy i Kazimierz Fajans) doszli do jej sformułowania niezależnie, w tym samym czasie. Referencja do pracy (Ojovan et al. 2019) jest w tym kontekście dziwna. Dziwi mnie też ta uwaga kilka linijek wyżej, że rozpad alfa dominuje dla $Z > 83$. Skoro już, to powinno być chyba $Z > 82$ jak uzasadniłem wcześniej.

Str. 50 Detektory alfa firmy Canberra mają nazwę PIPS a nie PIPSi.

Str. 55. Podane są dwie liczby odnośnie rocznego wpływu słonych lub oceanicznych wód do Bałtyku: 634 km^3 a potem, kilka linijek poniżej - ok. 900 km^3 . Nie zrozumiałem, dlaczego wpływ wód oceanicznych nie jest tożsamy z wpływem wód słonych?

Str. 65, Tabela 12 . Podane są dane dla poboru próbek w roku 2019. Co z próbkami z roku 2010?

Str. 67. Przy nazwisku jednej z Pań Promotor tu pojawia się „dr” a na stronie tytułowej „dr hab.”. Powinno być jednolicie.

Str. 71. Podano stężenie aktywności znacznika $94.6 \pm 3.42 \text{ Bq} \cdot \text{ml}$. Oczywiście tu jest literówka, powinno być Bq/ml lub $\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1}$. Nawiasem mówiąc, to dodawanie po $100 \mu\text{l}$ znacznika o takim stężeniu (a więc $9.4 \text{ Bq}/100 \mu\text{l}$) byłoby ogromną rozrzutnością w zużywaniu znacznika i utrudniałoby nawet pomiary. Spodziewam się, że w praktyce



używano pochodnego roztworu o innym stężeniu i było to jednak raczej ok 10 mBq dodawane do jednej analizy. Proszę o doprecyzowanie, czy moje przypuszczenia są słuszne?

Str. 72. Wytrącenie Am ze szczawianami występuje już od pH nawet poniżej 2, czy rzeczywiście dochodzono aż do pH~6? Nie komplikowało to analizy?

Str. 79 Czemu służy stosowanie kąpieli lodowej przy narastaniu kryształków NdF_3 ? Z mojego osobistego doświadczenia laboratoryjnego nigdy nie pojawiła się potrzeba takiej komplikacji metody.

Str. 82, rys. 24. Dociekliwe oko zauważa nieopisany a obecny w widmie pik ^{240}Pu z rozpadu ^{244}Cm przy 5.15 MeV. Nawiasem mówiąc – z ciekawości warto by sprawdzić (po tylu latach to łatwe) czy ^{244}Cm zawiera też domieszkę ^{243}Cm (czasy połowicznego zaniku są znacząco różne). Czy proporcja liczb zliczeń pomiędzy liniami widmowymi odpowiada dokładnie zmianom zachodzącym ze znanymi przecież doskonale czasami połowicznego zaniku? Dotyczy to również linii 5.5 MeV ^{241}Am mogącej kryć ^{238}Pu z rozpadu hipotetycznie obecnego w źródle $^{242\text{m}}\text{Am}$.

Str.86, R powinno być R , czyli graficznie takie same jak we wzorze.

Str. 87. Analogicznie j.w., tylko dla t.

Str. 88 Nie bardzo rozumiem, co skłania do używania znaku graficznego 'x' do oznaczenia zwykłego iloczynu (nie wektorowego). Wygląda to jak litera „x”. Kropka lub jej brak i rozsądne operowania nawiasem byłoby w moje ocenie właściwsze.

Str. 91. Wzór 16 jest prawdziwy tylko jeśli tło spektrometru jest zerowe (dokładniej: gdy nie było odejmowanego tła).

Str. 97. Niepokoją mnie bliskie 1 wartości porowatości. To by oznaczało, że osad był praktycznie galaretowatą substancją zbudowaną głównie z wody. Nie jest podany wzór jak była obliczana. Dla osadów spodziewał bym się wartości w zakresie od 0.05 po 0.20.

Str. 98. W profilu BY15 coś niepokojącego dzieje się w warstwie 20-22 cm (nagły skok wartości). Nie znalazłem do tego komentarza w omówieniu tabeli.

Str. 109 (tekst) i rys. 33 (str. 111). Rozkład stężenia aktywności ^{137}Cs wzdłuż profilu sugeruje w mojej ocenie, że krytycznym dla napływu skażeń ze zlewni Wisły do Basenu Gdańskiego był rok 1997, a więc rok „powodzi tysiąclecia”. Po tym roku obserwuj się wzmożony napływ ^{137}Cs do osadu dennego, co może wiązać się ze znacznym uruchomieniem długofalowych przemieszczeń osadów rzecznych w roku powodzi jak również w kolejnych po niej latach, docierających z czasem do Bałtyku. Znaczenie ma tu nie pik tego rozkładu (wypadający na



rok 2010) a jego początek odpowiadający schyłkowi lat dziewięćdziesiątych i rozpoczynający cały proces.

Str. 112. Komentarz zawarty w pierwszym akapicie rozdziału 6.2.1 nie odnosi się do rysunków 25 i 26 (jak podano) a chyba do rysunków 34 i 35. Podobnie podany jest zły numer Tabeli, nie 18 a powinno być jak sądzę 28. Komentarz w kolejnym akapicie odnosi się do rys. 34 (nie jest to podane).

Str. 113. Tabela 28 i str. 116 tabela 29– jak już pisałem, wielka szkoda, że nie są podane zawartości ^{241}Am a poszczególnych warstwach wyrażone w Bq/m^2 .

Str. 114. Ostatni akapit zawiera powtórzone dwa razy 6 linijek tekstu. Podana w tym fragmencie wartość stosunku aktywności $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ równa 0.56 dla katastrofy czarnobylskiej odnosi się do roku 1986 (co nie jest podkreślone). Natomiast w roku 2010 ten stosunek równy był 0.45 a w 2019 jest to już tylko 0.41. Nie można zapominać o rozpadzie ^{238}Pu w okresie kilkudziesięciu już lat jakie upłynęły od roku 1986..

Str. 117 (tab. 29) jak już wspominałem wyżej obawiam się, że wyniki wskazujące na obecność ^{241}Am w osadach z roku 1815 (sic!) pochodzących z Basenu Gotlandzkiego obarczone są jednak jakimś błędem grubym. Są bardzo niepokojące i trudno mi przejść nad nimi do porządku. Autorka sugeruje (str. 122) , że jest to prawdopodobnie skutek migracji ^{241}Am w osadzie na skutek występującego tam brak tlenu. Ameryk występuje w środowisku zasadniczo na jednym stopniu utleniania (+3), nie bardzo widzę jaki proces chemiczny mógłby tak znacząco wpływać na migrację jonów amerykowych. Jedyne co przychodzi mi do głowy to jakaś bardzo intensywna bioturbancja ale prowadziłyby ona do zamazania całej struktury osadu, a tu np. zawartość w warstwie 5-6 cm jest znacząco różna od zawartości w warstwach sąsiednich. Natomiast bardziej złożony jest chemizm ołowiu i dlatego raczej uważam, że problemem jest rozpuszczalność allogenicznego (napływowego czy też „*unsupported*”) ołowiu w wodzie porowej w kolumnie osadu prowadzący do zafałszowania (zmniejszenia) aktywności tej składowej ^{210}Pb a co za tym idzie, znaczącego pozornego „postarzenia” osadu (a więc przypisania mu zbyt dużego wieku).

Str. 121. Rys. 38. W podpisie pod rysunkiem podano, że odnosi się do wyników z Basenu Gotlandzkiego a w tekście (sam początek podrozdziału), że do wyników z Basenu Gdańskiego (to ostatnie chyba jest błędne). To już kolejny taki zupełnie niepotrzebny redakcyjny błąd bardzo psujący percepcję pracy.

Str. 125. Rozkłady stężeń aktywności oczywiście nie są gaussowskie ale czy może są logarytmiczno-normalne? Warto by to sprawdzić w mojej ocenie. Jeśli byłaby to prawda to otwierałoby to nowe możliwości analizy statystycznej.



4. Konkluzja recenzji

Powyższe liczne drobne uwagi krytyczne o charakterze głównie redakcyjnym i bardziej zasadnicze ale jedynie polemizujące sądy nie zmieniają mojej ogólnej bardzo wysokiej oceny pracy doktorskiej pani mgr Klaudii Block. Zagadnienie, z jakim Autorka zmierzyła się nie należy do łatwych ani jednoznacznych z racji ogromnej złożoności procesów biorących udział w transporcie substancji radioaktywnych do osadu morskiego. Również metody datowania wykorzystane w pracy nie są wolne od pułapek i kontrowersji i są ciągle doskonałe. Bardzo doceniam też nakład prac analitycznych niezbędnych do wykonania wszystkich analiz radiochemicznych, których wyniki prezentowane są w dysertacji.

Dlatego jednoznacznie stwierdzam, że oceniana tu praca doktorska mgr Klaudii Block pt. "*Accumulation of ²⁴¹Am in the Southern Baltic Sea Sediments*" spełnia wszelkie ustawowe wymogi stawiane obecnie rozprawie doktorskiej, określone w stosownej Ustawie i stąd wnoszę o dopuszczenie jej Autorki, Pani mgr Klaudii Block, do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

KIEROWNIK
Zakładu Fizykochemii Jądrowej
IFJ PAN
J. Mietelski
prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski