

## AUTOREFRAT

I IMIĘ I NAZWISKO: Alicja Boryło

II POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE: stopień doktora nauk chemicznych w zakresie chemii, tytuł pracy: „Depozycja uranu w osadach dennych południowego Bałtyku”, promotor pracy: prof. dr hab. Bogdan Skwarzec, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, 2000 r.

### III INFORMACJE O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH

Adiunkt od roku 2000-do chwili obecnej – Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Zakład Analityki i Radiochemii Środowiska

IV-A Jako osiągnięcia naukowe wynikające z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595, z późn. zm.) przedstawiam cykl następujących dziewięciu publikacji pod tytułem „**Izotopy uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w ekosystemie południowego Bałtyku oraz w dorzeczach Wisły i Odry**”:

[A5] Skwarzec B., Boryło A., Strumińska D., Isotopes of  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in water and sediments of the southern Baltic, Journal of Environmental Radioactivity 61, 345-363, 2002.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) zaplanowaniu badań, (b) wykonaniu całościowej analizy radiochemicznej próbek osadów dennych, wody powierzchniowej i przydennej, (c) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (d) całościowej interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (e) samodzielnym napisaniu pracy, (f) korespondencji z edytorem, (g) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 90%.*

[A7] Skwarzec B., Boryło A., Strumińska D.I., Activity disequilibrium between  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  isotopes in the southern Baltic, Water, Air and Soil Pollution 159(1), 165-173, 2004.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) zaplanowaniu badań, (b) wykonaniu całościowej analizy radiochemicznej analizowanych próbek, (c) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (d) całościowej interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (e) samodzielnym napisaniu pracy, (f) korespondencji z edytorem, (g) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 90%.*

[A9] Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., Radionuclides of iron ( $^{55}\text{Fe}$ ), nickel ( $^{63}\text{Ni}$ ), polonium ( $^{210}\text{Po}$ ), uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) and plutonium ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$ ) in Poland and Baltic Sea environment, Nukleonika 51(Suppl.), 45-51, 2006.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) wykonaniu analizy radiochemicznej analizowanych próbek w celu wyizolowania czystych preparatów zawierających izotopy polonu i uranu, (b) pomiarze spektrometrycznym izotopów polonu  $^{210}\text{Po}$  i uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (c) interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (d) współudziale w napisaniu pracy. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 35%.*

[A14] Boryło A., Skwarzec B., Fabisiak J., Bioaccumulation of uranium  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in marine birds, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 284, 165-172, 2010.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) zaplanowaniu badań, (b) wykonaniu części analiz radiochemicznych próbek ptaków morskich, (c) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (d) interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  oraz  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (e) samodzielnym napisaniu pracy, (f) korespondencji z edytorem, (g) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 60%.*

[A13] Skwarzec B., Jahnz-Bielawska A., Boryło A., The inflow of uranium  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  from the Vistula River catchment area to the Baltic Sea, Radiochimica Acta 98, 367-375, 2010.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) wykonaniu części analiz radiochemicznych próbek wody rzecznej, (b) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (c) interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (d) samodzielnym napisaniu pracy, (e) korespondencji z edytorem, (f) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 50%.*

[A15] Skwarzec B., Tuskowska A., Boryło A., The inflow of uranium  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  from the Odra River catchment area to the Baltic Sea, Oceanologia 52(4), 1-21, 2010.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) wykonaniu części analiz radiochemicznych próbek wody rzecznej, (b) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (c) interpretacji niektórych wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (d) współudziale w napisaniu pracy, (e) korespondencji z edytorem, (f) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 50%.*

[A10] Boryło A., Nowicki W., Skwarzec B., Isotopes of polonium  $^{210}\text{Po}$ , uranium  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  for industrialized areas in Poland (Wiślinka), International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 89, 8-12, 677-685, 2009.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) zaplanowaniu powyższych badań, wykonaniu badań terenowych i poborze próbek fosfogipsów i wody, (b) wykonaniu całościowych analiz radiochemicznych analizowanych próbek wody i fosfogipsów, (c) pomiarze spektrometrycznym izotopów polonu  $^{210}\text{Po}$  i uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (d) całościowej interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (e) samodzielnym napisaniu pracy, (f) korespondencji z edytorem, (g) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 90%.*

[A18] Skwarzec B., Strumińska-Parulska D.I., Boryło A., Kabat K., Polonium, uranium and plutonium radionuclides in aquatic and land ecosystem of Poland, Journal of Environmental Science and Health Part A 47, 479-496, 2012.

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) wykonaniu analizy radiochemicznej analizowanych próbek wody rzecznej w celu wyizolowania czystych preparatów zawierających izotopy uranu, (b) pomiarze spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (c) całościowej interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (d) współudziale w napisaniu pracy. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 35%.*

[A21] Boryło A., Determination of uranium isotopes in environmental samples, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012 (w druku)

*Mój wkład, jaki wniosłam w w/w publikację, polegał na: (a) zaplanowaniu powyższych badań, wykonaniu badań terenowych i poborze prób środowiskowych, (b) wykonaniu całościowych analiz radiochemicznych analizowanych*

*próbek środowiskowych, (c) pomiary spektrometrycznym izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ , (d) całościowej interpretacji wyników i stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , (e) samodzielnym napisaniu pracy, (f) korespondencji z edytorem, (g) przygotowaniu odpowiedzi na recenzję. Mój udział w projekcie badawczym opisanym w powyższej publikacji oceniam na 100%.*

IV-B Omówienie celu naukowego i osiągniętych wyników w/w prac:

Przedmiotem badań, stanowiących osiągnięcia naukowe, są izotopy uranu w środowisku wodnym południowego Bałtyku oraz zlewniach Wisły i Odry, jak również Martwej Wisły i wód otaczających składowisko fosfogipsów w Wiślinie. Wszystkie zagadnienia zostały zinterpretowane w oparciu o oznaczenie aktywności izotopów uranu na podstawie wieloletnich doświadczeń analitycznych za pomocą spektrometrii alfa [1-3, A21]. Osiągnięcia naukowe przedstawiono wg następującego schematu:

1. metodyka oznaczania izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  w próbkach środowiskowych [A21],
2. oznaczanie uranu w wodach morskich i osadach południowego Bałtyku [A5],
3. nierównowaga promieniotwórcza pomiędzy izotopami uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w wybranych organizmach bałtyckich, osadach i wodzie morskiej [A5, A7, A9],
4. nagromadzanie izotopów uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$  w ptakach morskich [A14],
5. izotopy uranu  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$  w wodach Wisły i Odry, jak również w ważniejszych dopływach tych rzek [A13, A15, A18],
6. uran w wodach powierzchniowych Martwej Wisły oraz wodach otaczających składowisko fosfogipsów w Wiślinie [A10].

W autoreferacie przedstawiłam krótką charakterystykę omawianych zagadnień, wszystkie szczegółowe dane liczbowe, tabele oraz rysunki zostały zaprezentowane w załączonych publikacjach oznaczonych symbolem A. Na końcu autoreferatu podsumowałam również krótko pozostałe osiągnięcia pracy badawczej, które obejmują problematykę radioekologii i ochrony radiologicznej [A1, A3, A4, A6, A8], oznaczanie wybranych radionuklidów w rybach morskich i tkankach zwierząt jeliowatych [A2, A12] oraz stanowią uzupełnienie tematyki związanej ze składowiskiem fosfogipsów w Wiślinie [A11, A17, A19, A22]. Zagadnieniu temu poświęcone są również publikacje spoza listy filadelfijskiej [B6, B7, B8].

IV-B/1 Wstęp

Uran jest pierwiastkiem chemicznym z grupy aktynowców. Wśród pierwiastków występujących naturalnie na Ziemi ma największą liczbę atomową (92), jest słabo promieniotwórczy. Uznanie uranu za pierwiastek przypisuje się chemikowi Martinowi Heinrichowi Klaprothowi, który ogłosił to odkrycie w 1789 r., nadając jemu nazwę uranium, nawiązując do wcześniejszego o 8 lat odkrycia planety Uran przez astronoma niemieckiego pochodzenia Williama Herschela. Pierwiastek ten w formie czystej został wyodrębniony po raz pierwszy przez Eugene-Melchiora Peligota w 1841 r. Czysty uran jest srebrzystobiałym metalem o dużej gęstości (65% większej niż gęstość ołowiu) i tworzy następujące formy alotropowe: alfa (rombowa) stabilna do 667,7 °C; beta (tetragonalna) stabilna w zakresie od 667,7 do 774,8 °C i gamma (regularna centrowana objętościowo) do 774,8 °C. Naturalny uran składa się z 3 izotopów promieniotwórczych:  $^{234}\text{U}$  (0,0055%),  $^{235}\text{U}$  (0,7200%),  $^{238}\text{U}$  (99,2745%), które są emiterami cząstek alfa [4-9]. Jądra wszystkich izotopów uranu ulegają rozpadowi radioaktywnemu, a ponadto  $^{235}\text{U}$  ulega reakcji rozszczepienia. Uran występuje na ziemi naturalnie w postaci związków chemicznych w ilości 2,4 ppm. Można znaleźć go w skałach, glebie, wodzie, roślinach, zwierzętach, a nawet w ciele ludzkim. W większym stężeniu pierwiastek ten występuje w minerałach: blenda uranowa, uraninit  $\text{UO}_2+\text{UO}_3$ , karnotyt  $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

branneryt  $(U, Ca, Th, Y)(Ti, Fe)_2O_6$ , autunit  $Ca[PO_4][UO_2]_2 \cdot 8-12H_2O$  [10-12]. Największe złoża rud uranu znajdują się w: Kongo (Wyżyna Katanga), Północnej Kanadzie, USA (Utah, Kolorado), w Jachymowie w Czechach, Turkiestanie, Tiuji Mujun, Tybecie. Izotop  $^{235}U$  wykorzystywany jest jako materiał rozszczepialny w bombach jądrowych oraz reaktorach jądrowych, które znalazły zastosowanie w elektrowniach atomowych oraz w napędzie okrętów podwodnych. Uran naturalny zawiera zbyt mało izotopu  $^{235}U$ , by mógł być użyty jako materiał rozszczepialny i wymaga przetworzenia, zwiększającego zawartość tego izotopu, w procesie zwanym wzbogacaniem. W wyniku tego przetworzenia uzyskuje się uran wzbogacony (zawierający powyżej 3% izotopu  $^{235}U$ ) oraz odpad zwany uranem zubożonym (zawierający poniżej 0,7% izotopu  $^{235}U$ ). Uran stosowany jest również do produkcji broni jądrowej, w radioterapii (w medycynie), do wyrobu farb luminescencyjnych, w przemyśle ceramicznym, fotograficznym, do produkcji barwników, ma również duże znaczenie naukowe i bardzo ograniczone znaczenie kolekcjonerskie (ze względu na właściwości promieniotwórcze) [13-16]. Głównym źródłem uranu w środowisku naturalnym jest wietrzenie i erozja skał, resuspensja gleb oraz opad atmosferyczny cząstek terygeniczných. W środowisku naturalnym jego występowanie jest również efektem działalności człowieka, która przejawia się w przemyśle metalurgicznym i jądrowym, spalaniu paliw kopalnych, stosowaniu nawozów fosforowych w rolnictwie, rafineriach ropy naftowej, testach i próbach broni nuklearnej, produkcji i przetwarzaniu prętów paliwowych, górniczych oraz hałd fosfogipsów [1, 7, 17-27, A10, A11, A17, A19, B6, B7, B8].

#### IV-B/2 OZNACZANIE URANU, JEGO MIGRACJA ORAZ OBIEG W PRZYRODZIE ZE SZCZEGÓLNYM UWZGLĘDNIENIEM ŚRODOWISKA MORSKIEGO

##### IV-B/2.1 OZNACZANIE IZOTOPÓW URANU $^{234}U$ i $^{238}U$ W ŚRODOWISKU WODNYM I LĄDOWYM

W publikacji A21 przedstawiłam metodykę oznaczania uranu za pomocą spektrometrii alfa w różnych próbkach środowiskowych. Spektrometria alfa jest bardzo wygodną i dobrą techniką oznaczania aktywności naturalnych izotopów uranu  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{238}U$  i zapewnia wyjątkowo dokładne określenie stosunków izotopowych  $^{234}U/^{238}U$  oraz  $^{235}U/^{238}U$ , które dostarczają informacji o możliwych naturalnych i antropogenicznych źródłach uranu. Analiza radiochemiczna polegała na współstrącaniu oznaczanych pierwiastków na matrycy nieorganicznej ( $MnO_2$ ), mineralizacji w stężonych kwasach  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $HF$ ,  $HClO_4$  (w zależności od rodzaju próbek), oczyszczaniu frakcji uranowych na żywicach jonowymiennych oraz przygotowaniu i pomiarze preparatów zawierających izotopy uranu  $^{234}U$ ,  $^{235}U$ ,  $^{238}U$ . Podstawą oceny błędów systematycznych, będących miarą dokładności metod oznaczania aktywności badanych radionuklidów, były wyniki uzyskane dla certyfikowanych materiałów referencyjnych IAEA-300, IAEA-367, IAEA-312 oraz IAEA-375, pozyskane w ramach porównań międzylaboratoryjnych, przeprowadzonych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej. Dokładność metody analitycznej oraz precyzję metody oszacowano dla izotopów uranu  $^{234}U$  oraz  $^{238}U$  na poniżej 2,4% i 3%.

##### IV-B/2.2 DEPOZYCJA URANU W WODACH I OSADACH DENNYCH POŁUDNIOWEGO BAŁTYKU

Migrację uranu zapoczątkowują procesy wietrzenia skał oraz erozja gleb. Uran wprowadzony jest do wody morskiej w różnorodnych postaciach geochemicznych, np. jako fragmenty trwałych minerałów akcesorycznych (cyrkon, monacyt, ortyt, ksenotym), zawiesiny minerałów wietrzeniowych oraz w formie wolnych jonów  $U^{6+}$  [28]. Ważną rolę w migracji uranu w środowisku odgrywa również proces dyfuzji z osadów dennych, w których stwierdzono niższe stężenia uranu przy powierzchni niż w warstwach głębszych [8, 29]. W środowisku morskim uran występuje na dwóch stopniach utlenienia  $U(VI)$  i  $U(IV)$ . Związki, w których występuje on w formie zredukowanej są słabo

rozpuszczalne, natomiast związki, w których występuje on w formie utlenionej są łatwo rozpuszczalne. W wodach obojętnych lub słabo alkalicznych pierwiastek ten w formie utlenionej występuje w postaci rozpuszczalnych kompleksów węglanowych o ładunku ujemnym  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  i  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$  [28, 30-31], które nie sorbuje się na zawiesinach i nie tworzą słabo rozpuszczalnych połączeń z innymi składnikami wody morskiej [32-33]. Według innych autorów dominującą formą uranu w wodzie morskiej jest anion wodorotlenku uranylu  $[\text{UO}_2(\text{OH})_3]^-$  [34] lub anion kompleksowy  $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{2-}$  [35]. Stężenie tego pierwiastka na obszarze Morza Bałtyckiego zawiera się w granicach od  $0,65 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  do  $1,1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Obserwuje się tu wyraźną tendencję do obniżania stężenia uranu w miarę oddalania się od Cieśnin Duńskich, co jest spowodowane zmniejszającym się udziałem wód o większym zasoleniu i większej zawartości uranu [1, 36-39]. Stosunek aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w komponentach autogenicznych i organizmach Morza Bałtyckiego jest zbliżony do wartości charakterystycznej dla wody morskiej 1,17, zaś w składnikach terygenicznych na ogół nie przekracza 1 [1, 18, A5, A7]. Wartości stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  wskazują na hydrogeniczną naturę obecnego w osadach uranu pochodzącego z wody morskiej [1, 37].

Przedmiotem moich badań były próbki wody powierzchniowej, przydennej oraz osady denne, które pobrano w latach 1997 i 1998 na terenie południowego Bałtyku. Ogółem pobrano 11 rdzeni osadów dennych, po 1 z akwenu Zatoki Gdańskiej i Puckiej, 4 z akwenu Głębi Gdańskiej, 2 z akwenu Głębi Bornholmskiej, 2 z akwenu Ławicy Słupskiej i 1 z akwenu Rynny Słupskiej. Próbki osadów dennych oraz wody z różnych rejonów południowego Bałtyku pobrano podczas rejsów statkiem naukowo-badawczym Instytutu Oceanologii PAN r/v „Oceania”. Osady denne pobrano w maju i sierpniu 1996 roku, w kwietniu 1997 i we wrześniu 1998 roku sondą rdzeniową typu Niemistö, próbki wody powierzchniowej i przydennej w kwietniu 1997 i maju 1998 roku, odpowiednio wiadrkami plastikowymi i batometrem (butelka Nansena). Analizowane osady denne południowego Bałtyku charakteryzują się zróżnicowaną zawartością uranu. Stosunkowo niewielkie zróżnicowanie odnotowałam w osadach dennych pobranych na terenie Zatoki Gdańskiej ( $3,54\text{-}4,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.) i Puckiej ( $3,16\text{-}4,12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.). Porównywalne wartości stężeń uranu zmierzyłam w osadach Głębi Gdańskiej i Bornholmskiej ( $0,56\text{-}4,36$  i  $0,54\text{-}3,77 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.). Największe wartości charakteryzowały natomiast osady denne pobrane z Ławicy i Rynny Słupskiej ( $0,66\text{-}7,11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.), najmniejsze zaś z Głębi Bornholmskiej [A5]. W świetle przeprowadzonych badań cenna jest informacja o budowie geologicznej dna morskiego, jak również procesy zachodzące wokół linii brzegowej. Największe stężenie uranu na obszarze Rynny Słupskiej związane jest z obecnością w tym akwenu złóż mineralnych i konkrecji, czyli agregatu mineralnego powstałego wskutek stopniowego narastania minerałów wokół jakiegoś obiektu w skale. Obiektem tym może być otoczak jakiejś skały, skamieniałość lub nawet ziarenko piasku. Przyrastanie odbywa się zawsze od środka (jądra konkrecji) na zewnątrz. W akwenu Rynny Słupskiej dominują konkrecje żelazowo-manganowe dyskoidalne w kształcie pierścienia na otoczaku barwy brunatnej oraz elipsoidalne w kształcie prążka barwy brunatnej. Konkrecje te występują w postaci czarnych lub brązowych buł (noduli) o średnicach od 1 do 10 cm. Najczęściej są rozrzucone na dnie lub częściowo zagrzebane w osadzie. Stanowią efekt krystalizacji tlenków manganu, żelaza, niklu, kobaltu i miedzi wokół jakiegoś twardego obiektu (np. muszli) w wodach dobrze natlenionych. Konkrecje spoczywające na powierzchni osadu wchodzi w reakcje chemiczne z wodą morską i ich naskorupienia wzbogacone są w żelazo i kobalt. Naskorupienia konkrecji zagrzebanych - wchodzących w reakcje, zarówno z wodą, jak i osadem - wzbogacone są przez mangan i miedź. Przyrost konkrecji jest bardzo wolny - od 1 do 10 mm na 1 mln lat [40-42]. Mechanizm zagęszczania uranu w konkrecjach wiąże się z hydrogeniczną naturą uranu w konkrecjach, który wytrąca się z wody morskiej przy udziale wodorotlenków żelaza i manganu, jak również hipotezą o wulkanogenicznej naturze uranu i faktem, iż uran istnieje w wodzie morskiej

jako ujemnie naładowany kompleks węglanowy  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , który wytrąca się na drodze biogenicznej lub absorbuje się na powierzchni ilów. Podobną sytuację obserwujemy również w rdzeniu osadu dennego Ławicy Słupskiej, gdzie stwierdzono niewielkie stężenie uranu, które nie wynika z odmiennej budowy geologicznej osadów (piaszczysto-żwirowe) szczególnie ubogich w uran, ale akwen ten jest istotnym źródłem uranu ze względu na możliwość tworzenia się tam koncentracji żelazowo-manganowych. W przypadku osadów Głębi Bornholmskiej zateżnienie uranu związane jest z obecnością dominujących na tym terenie ilów i ilów mulistych. Do Głębi Gdańskiej, dno której stanowią głównie osady typu piasek - muł - il i piaski ilaste [43-45], napływają dodatkowo wody rzeczne, zawierające nie tylko uran pochodzący z wietrzenia materiału skalnego, ale też uran związany z gospodarczą działalnością człowieka, realizowaną głównie w rolnictwie i górnictwie na obszarze zlewni Wisły. Wisłą transportowany jest uran pochodzący z nawozów fosforowych rozsiewanych na polach uprawnych oraz uran zawarty w słonych wodach kopalnianych, w rezultacie czego następuje nie tylko zwiększenie zawartości uranu, ale również wzrost stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w materiale osadowym. Pod dnem Zatoki Puckiej natomiast znajdują się pokłady soli potasowo-magnezowej. W latach 70-tych XX wieku pojawiały się pomysły odcięcia części Zatoki Puckiej tamą w celu odkrywkowej eksploatacji tych złóż. Uran w osadach dennych południowego Bałtyku jest głównie pochodzenia terygenicznego, natomiast udział składowej autogenicznej jest nieznacznym. Potwierdzają to nie tylko wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , ale również wyniki zawartości uranu w formach zawieszonych i rozpuszczonej wody przydennej. Około 10-13% całkowitej zawartości uranu znajduje się w zawieszynie, gdzie jego stężenie mieści się w zakresie od 2,20 do 4,95  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m. [A5]. Wyniki zawartości uranu w zawieszynie są wyższe od odpowiednich wartości jego koncentracji w powierzchniowych warstwach osadów dennych, co wskazuje, że jest ona jednym z głównych źródeł uranu w osadach dennych. Stężenie uranu w osadach dennych wzrasta wraz z głębokością rdzenia, co świadczy o jego pionowej dyfuzji z osadów dennych do wody przydennej za pośrednictwem wody porowej i na skutek zmian diagenetycznych zachodzących w materiale osadowym. Ważną rolę w migracji uranu odgrywa woda porowa, która penetrując powierzchniowe warstwy osadu podwyższa w nich wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , jak również powoduje wypłukiwanie uranu z osadu do wody morskiej. Szczególny wpływ wody porowej zaznacza się wyraźnie w osadach dennych z obrzeży Ławicy Słupskiej, gdzie wartości stosunku aktywności mieszczą się w przedziale od 0,48 do 0,98. W pozostałych analizowanych osadach dennych południowego Bałtyku wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mieści się w przedziale między 0,83 a 1,28 i jest zbliżona do wartości charakteryzującej osady bałtyckie (0,98-1,04) [A5]. Otrzymane wartości stosunku aktywności dla osadów dennych z akwenu Ławicy Słupskiej są zbliżone do wartości stosunku aktywności w koncentracjach (0,78-1,36; zaś w koncentracjach fosforytowych 0,70-1,16). Również opadający na dno materiał terygeniczny wpływa na podwyższenie wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w górnych segmentach rdzeni osadów. Z drugiej zaś strony warstwa ta pozostaje pod istotnym wpływem wody morskiej, która powoduje wyraźny wzrost wartości stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w powierzchniowej warstwie osadu w porównaniu z segmentami osadu leżącego poniżej tej warstwy. Nuklidy uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w osadach dennych Basenu Gdańskiego, Rynny Słupskiej oraz Głębi Bornholmskiej znajdują się we względnej równowadze promieniotwórczej, o czym świadczą wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ , które mieszczą się w przedziale od 0,92 do 1,06 [A5].

Przydenne wody południowego Bałtyku wykazują niewielkie zróżnicowanie zawartości uranu. Na całym obszarze wartości stężenia uranu mieściły się pomiędzy 1,81 a 3,81  $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  są porównywalne dla wszystkich analizowanych akwenów i wynoszą odpowiednio 1,18 w Głębi Gdańskiej, 1,19 dla Rynny Słupskiej i od 1,16 do 1,19 w Głębi Bornholmskiej [A5] i są typowe dla wód podziemnych, gdzie wartości

tego ilorazu mieszczą się w szerokim przedziale między 0,51 a 9,02. Wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wodzie oceanicznej szacuje się na 1,14, w wodzie bałtyckiej natomiast na 1,17 [1]. Otrzymane wyniki wartości stosunku aktywności w próbkach wody przydennej są zatem porównywalne z wartością charakterystyczną dla wody bałtyckiej. Niewielkie zmiany stężenia uranu odnotowano również w wodach powierzchniowych południowego Bałtyku ( $3,69\text{-}6,11 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) [A5]. Najmniejsze stężenie uranu w wodach Rynny Słupskiej wynika z braku znaczącego dopływu do tego akwenu wód rzecznych zwiększających wielkość uranu w morzu. Rynna Słupska jest oddalona od obszaru wzajemnego oddziaływania wód Bałtyku i Morza Północnego, zatem stopniowo zmniejsza się w niej udział wód o większej zawartości uranu. Nieco większe stężenie uranu zanotowałam w wodzie powierzchniowej Głębi Bornholmskiej, do której okresowo dostarczane są bardziej zasolone wody z Morza Północnego oraz w niewielkim stopniu również wody rzeki Odry z Zatoki Pomorskiej. Największe stężenie uranu zmierzyłam w wodach powierzchniowych Głębi Gdańskiej (stacja 11), co, podobnie jak dla wód przydennej, związane jest z silnymi opadami deszczu notowanymi w roku 1998. Wpływające do Zatoki Gdańskiej rzeki, głównie Wisła, wprowadziły wówczas znaczną część soli biogennych, zawierających zwiększone ilości antropogenicznego uranu. Zatem stężenie uranu w wodach powierzchniowych wyznaczone jest proporcją, w jakiej mieszają się wody bałtyckie z wodami rzeczными. Analiza próbek osadów dennych, wody przydennej i powierzchniowej południowego Bałtyku pokazuje szczególną rolę wód słodkich w zwiększaniu zawartości uranu, bowiem po powodzi w roku 1997 we wszystkich analizowanych próbkach stężenie uranu i wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  były wyższe (1,34 dla wody przydennej i 1,27 dla osadów dennych).

Stężenie uranu w próbkach wody porowej mieściło się w zakresie od  $21,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  do  $31,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  [A5]. Wartości stężenia uranu w wodzie interstycjalnej obu akwenów są prawie dziesięciokrotnie wyższe od odpowiednich wielkości stężeń uranu w próbkach wody przydennej. W analizowanych próbkach wody porowej wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  wynoszą od 1,17 do 1,18 i są zbliżone z wartością odnotowaną dla wody bałtyckiej. Nie oznacza to jednak, że zawarty tutaj uran jest pochodzenia hydrogenicznego, ponieważ jego stężenie w wodzie porowej jest znacznie wyższe niż w wodzie przydennej. Uaktywnienie uranu do wody porowej jest możliwe dzięki procesom diagenetycznym zachodzącym w materiale osadowym, na skutek uwolnienia części zaadsorbowanego przez materię organiczną uranu. W oparciu o przeprowadzone badania stwierdzono, że najważniejszym procesem geochemicznej migracji uranu w ekosystemie południowego Bałtyku jest sedimentacja materiału lądowego i zawiesiny wiślanej oraz pionowa dyfuzja z osadów do wody przydennej [A5].

#### IV-B/2.3 NIERÓWNOWAGA PROMIENIOTWÓRCZA POMIĘDZY RADIONUKLIDAMI $^{234}\text{U}$ I $^{238}\text{U}$ W ŚRODOWISKU MORSKIM I WODNYM

W środowisku przyrodniczym izotopy uranu  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$  nie występują w stanie równowagi promieniotwórczej, tzn. że ich aktywności nie są sobie równe. Zwłaszcza w środowisku wodnym odstępstwa od stanu równowagi są znaczne. Wyróżnia się kilka przyczyn nierównowagi promieniotwórczej:

- energia przemiany promieniotwórczej, związana z wydzielaniem się cząstek  $\alpha$  z jąder atomów, powoduje „odrzut” nowopowstałych izotopów na odległość  $10^{-7}\text{-}10^{-6}$  cm z miejsc zajmowanych w sieci krystalicznej przez atomy wyjściowego izotopu  $^{238}\text{U}$ . Dystans ten jest o 1-2 rzędy wielkości większy od długości wiązań sieci krystalicznej. W konsekwencji atomy  $^{234}\text{U}$  są słabiej związane w strukturze minerałów aniżeli atomy  $^{238}\text{U}$ , łatwiej zatem dyfundują ku powierzchni ziaren mineralnych i do spękań międzyziarnistych. W utleniającym środowisku warstwy powierzchniowej minerałów zawierających uran pochodzący z wody,

atomy  $^{234}\text{U}$  są łatwiej ługowane i przechodzą do roztworu, ulegając szybciej niż atomy  $^{238}\text{U}$  utlenieniu do uranu(VI). Stąd też izotop  $^{234}\text{U}$  wykazuje w strefie hipergenicnej (powierzchniowej) większą ruchliwość. Różnice w geochemicznym zachowaniu się między izotopami  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  zaznaczają się w środowiskach powierzchniowych, gdzie wody są bardziej wzbogacone w  $^{234}\text{U}$  w stosunku do  $^{238}\text{U}$ , podczas gdy w skałach obserwuje się odwrotną zależność [46-49].

- energia przemiany promieniotwórczej, związana z rozpadem  $^{238}\text{U}$ , wystarcza nie tylko do rozerwania wiązania chemicznego, ale także do pozbawienia atomów  $^{234}\text{U}$  dwóch elektronów. Dlatego też izotop  $^{234}\text{U}$  występuje głównie jako U(VI) w przeciwieństwie do macierzystego  $^{238}\text{U}$ (IV) [50-54].
- w wyniku rozpadu  $\beta^-$   $^{234}\text{Th} \rightarrow ^{234}\text{Pa} \rightarrow ^{234}\text{U}$  następuje stopniowe utlenienie  $^{234}\text{Th}$ (IV) poprzez  $^{234}\text{Pa}$ (V) do  $^{234}\text{U}$ (VI). W ten sposób około 1/3 wszystkich atomów  $^{234}\text{U}$ , powstającego w wyniku rozpadu  $^{238}\text{U}$ , jest utleniona do uranu(VI) [55].
- w wyniku rozpadu  $^{238}\text{U}$  w ziarnach minerałów część utworzonych tam atomów  $^{234}\text{Th}$  podlega odrzutowi  $\alpha$  na odległość 550 Å. Tym sposobem atomy  $^{234}\text{Th}$  mogą przechodzić do wody wypełniającej szpary i szczeliny skał oraz minerałów, gdzie ulegają zatrzymaniu, a następnie, w wyniku rozpadu  $\beta^-$ , przechodzą w atomy izotopu  $^{234}\text{U}$  [56-58].
- wszystkie izotopy utworzone w wyniku rozpadu ich macierzystych poprzedników w szeregu promieniotwórczym przyjmują stopień utlenienia zależny od potencjału redoks (Eh) otaczającego środowiska. Biorąc pod uwagę, że proces utlenienia uranu może przebiegać dopiero po osiągnięciu przez jego izotopy warstwy powierzchniowej, pogląd ten nie zaprzecza hipotezie o energii „odrzutu” jąder nowopowstałych izotopów. Energia ta umożliwia przedostanie się izotopów  $^{234}\text{Th}$ , względnie  $^{234}\text{U}$ , z miejsc zajmowanych w sieci krystalicznej przez atomy wyjściowego izotopu  $^{238}\text{U}$  do ziaren i szczelin międzyziarnistych [59].

Oszacowanie rozmieszczenia radionuklidów, w tym również uranu, w organizmach wodnych jest zadaniem bardzo trudnym. Wynika to przede wszystkim z ogromnej różnorodności gatunkowej licznych organizmów wodnych, które uczestniczą w skomplikowanym cyklu wodnego łańcucha pokarmowego. Ponadto organizmy wyższe, w przeciwieństwie do niższych, ze względu na posiadanie różnorodnych organów, charakteryzują się bardziej nierównomiernym nagromadzeniem radionuklidów. Znajomość zawartości uranu w tkankach organizmów morskich oraz w otaczającej wodzie pozwala ocenić stopień jego akumulacji w faunie i florze. Wielkość tę określamy mianem współczynnika koncentracji pierwiastka. Organizmy bałtyckie charakteryzują się bardzo małym powinowactwem do uranu, w przeciwieństwie do polonu czy plutonu. Źródłem uranu w bałtyckich organizmach roślinnych i zwierzęcych jest woda morska. Obliczono, że wartości współczynnika nagromadzenia (BCF) w organizmach bałtyckich, pobranych do analizy w latach 1991-2001, wynoszą od 0,4 w mięśniach ryb do 120 w małżach i 130 w skorupiakach [A18]. Najmniejsze wartości współczynnika nagromadzenia uranu charakteryzują ryby bałtyckie (0,4-10), największe zaś skorupiaki i małże (20-130) [A18]. Stężenie izotopu uranu  $^{238}\text{U}$  w analizowanych organizmach bałtyckich waha się w granicach od 0,0112 Bq·kg<sup>-1</sup> s.m. w mięśniach ryb do 5,5 Bq·kg<sup>-1</sup> s.m. w skorupiakach [A9]. Wielkości stężenia uranu  $^{238}\text{U}$  u przedstawicieli zoobentosu bałtyckiego mieszczą się w przedziale wielkości od 0,3 do 1,5 Bq·kg<sup>-1</sup> s.m., a zaobserwowane różnice mogą wynikać ze zwyczajów żywieniowych badanych organizmów. Wartości stężenia uranu w organizmach fitoplanktonowych, które mieszczą się w przedziale od 0,42 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. do 0,52 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., są około 4 razy wyższe niż u przedstawicieli



zooplanktonu, gdzie stężenie tego radionuklidu szacuje się od 0,10 mg·kg<sup>-1</sup> s.m. do 0,15 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., co dowodzi, że uran łatwiej i chętniej akumulowany jest przez fitoplankton. Wartości stosunku aktywności <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U dla przedstawicieli fitoplanktonu i zooplanktonu (od 1,13 do 1,16) są bardzo zbliżone do wartości charakterystycznej dla wód oceanicznych (1,14) [A7]. Stężenia uranu w organizmach zoobentosowych mieszczą się w przedziale 0,10-0,52 mg·kg<sup>-1</sup> s.m., a wartości stosunku aktywności <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U wynoszą od 1,04 do 1,39. Najmniejsze stężenie uranu oszacowano dla ryb bałtyckich (0,002-0,005 mg·kg<sup>-1</sup> s.m.), podczas gdy wartość stosunku aktywności <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U była zbliżona do innych organizmów bałtyckich (1,10-1,13). Średnia wartość ilorazu aktywności <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U w analizowanych organizmach bałtyckich wynosi 1,15 i jest porównywalna do wartości charakteryzującej wodę morską i bałtycką (odpowiednio 1,18 i 1,17), co dowodzi, że głównym źródłem uranu w organizmach bałtyckich jest woda morska, nie zaś osad denny [A7, A9]. Względną równowagę promieniotwórczą obserwuje się w osadach dennych południowego Bałtyku, bowiem wartości stosunku aktywności są zbliżone do 1 (od 0,92 do 0,97, za wyjątkiem osadów dennych zebranych po powodzi w 1997 roku). W wodach południowego Bałtyku wartości stosunku aktywności <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U mieszczą się przedziale od 1,18 do 1,20, co oznacza, że izotopy <sup>234</sup>U i <sup>238</sup>U nie występują w równowadze promieniotwórczej [A7, A9, A18].

#### IV-B/2.4 NAGROMADZANIE URANU W ORGANIZMACH BAŁTYCKICH I PTAKACH MORSKICH

Budowa oraz fizjologia ptaków ulega ciągłej zmianie w czasie kolejnych faz wzrostu, jak również pod wpływem szeregu czynników fizykochemicznych otaczającego środowiska. Nagromadzanie uranu w ich organizmie jest związane przede wszystkim z zawartością pierwiastków w pokarmie oraz koncentracją radionuklidów w otoczeniu, w którym żyją ptaki. Ptaki morskie to typowe zwierzęta dwuśrodowiskowe (wodno-lądowe), w związku z czym do ich organizmu przenikają zarówno radionuklidy zawarte w wodach morskich, jak i w powietrzu atmosferycznym. Przedmiotem badań były ptaki morskie zasiedlające na stałe lub czasowo obszar Zatoki Gdańskiej. Do badań wybrano 10 gatunków najczęściej i najliczniej występujących na Morzu Bałtyckim, a jednocześnie reprezentujących: gatunki lęgowe w rejonie Zatoki Gdańskiej (kormoran *Phalacrocorax carbo*; łyska *Fulica atra*), gatunki zimujące na Zatoce Gdańskiej (alka krzywonosa *Alca torda*; czernica *Aythya fuligula*; edredon *Somateria mollissima*; lodówka *Clangula hyemalis*; uhla *Melanitta fusca*) oraz gatunki przelotne nad obszarem Zatoki Gdańskiej (nurnik białoskrzydły *Cephus grylle*; nur rdzawoszyi *Gavia stellata*; nurzyk podbiełały *Uria aalge*). Były to ptaki dojrzałe i martwe znalezione na plaży lub wyciągnięte przez rybaków w sieciach podczas połowu ryb. Otrzymane wyniki badań wskazują, że ptaki morskie stanowią istotne ogniwo migracji uranu w łańcuchu troficznym ekosystemu morskiego. Uran w narządach i tkankach ptaków morskich jest wyraźnie zróżnicowany gatunkowo, a jego rozmieszczenie jest nierównomierne. Zawartość uranu jest mała, podobnie jak u organizmów morskich, jednak większa niż w rybach, i zależy od zawartości tego pierwiastka w pokarmie i środowisku, w którym one żyją. Ptaki morskie spędzające większą część swojego życia na wodach otwartych charakteryzują się bowiem mniejszymi stężeniami niż ptaki przybrzeżne. Największymi stężeniami radionuklidów uranu charakteryzują się gatunki roślino i larwożerne, mniejszymi natomiast ptaki wszystkożerne, a najmniejszymi ptaki rybożerne. Stężenia uranu w całym organizmie ptaków mieszczą się w granicach od 2,33 ng·g<sup>-1</sup> m.m. (25,33 μBq·g<sup>-1</sup> m.m. – <sup>238</sup>U) w alce krzywonosej do 18,08 ng·g<sup>-1</sup> m.m. (221,57 μBq·g<sup>-1</sup> m.m. – <sup>238</sup>U) w czernicy. Największe stężenia uranu charakteryzowały pozostałe trzewia (pozostałość posekcyjna) (od 3,94 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w alce krzywonosej do 75,23 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w czernicy oraz piórach oraz od 6,26 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w łysce do 23,97 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w kormoranie), najmniejsze natomiast mięśnie (od 0,21 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w alce krzywonosej do 11,77 ng·g<sup>-1</sup> m.m. w nurniku białoskrzydłym).

Stężenie uranu w narządach i tkankach ptaków morskich maleje w szeregu: pozostałe trzewia > pióra > skóra > wątroba > szkielet > mięśnie. Bardzo istotnym zjawiskiem mającym wpływ na wielkość stężenia badanych radionuklidów w organizmach ptaków morskich jest pierzenie. Stwierdzono, że w wyniku tego procesu ptaki tracą znaczną część zawartych w ich organizmie radionuklidów. U ptaków morskich zaraz po procesie pierzenia obserwuje się znacznie mniejsze, w porównaniu z innymi gatunkami, stężenia badanych radionuklidów  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ , zarówno w piórach, jak i narządach oraz tkankach. Ptaki morskie przed pierzeniem charakteryzują się bowiem znacznie większymi stężeniami uranu. Część radionuklidów zawartych w piórach jest wbudowana w ich strukturę i pochodzi z organizmu ptaka, a część jest zaadsorbowana na ich powierzchni z atmosfery oraz nanoszona jest na nie wraz z wydzieliną gruczołu kuprowego podczas ich konserwacji. Badania pochodzenia uranu w piórach wykazały, że około 37% jego zawartości jest wbudowywane w nie z organizmu w czasie wzrostu, a ponad 67% jest zaadsorbowana na ich powierzchni i pochodzi głównie z powietrza. Również skład izotopowy zaadsorbowanych na piórach radionuklidów odzwierciedla zanieczyszczenia środowiska, w którym one przebywają. W przypadku ptaków wędrownych analiza składu izotopowego radionuklidów w piórach może być wykorzystana do śledzenia tras ich wędrówek. Ze względu na okresowe zmiany upierzenia ptaki morskie wraz z piórami odkładają podczas tego procesu znaczne ilości radionuklidów w środowisku wodnym oraz lądowym (w zależności od gatunku), co świadczy o ich dużym znaczeniu w obiegu radionuklidów w środowisku przyrodniczym. Średnie wartości stosunków aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w całym organizmie większości badanych ptaków morskich oscylują wokół jedności i zawierają się w przedziale od 0,75 w nurzycu podbielałym do 1,12 w edredonie i są nieznacznie mniejsze niż dla organizmów morskich zasiedlających południową część Morza Bałtyckiego. Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w narządach i tkankach badanych ptaków morskich są bardziej zróżnicowane i mieszczą się w bardzo szerokim zakresie od 0,35 w mięśniach nurnika białoskrzydłego do 1,25 w szkielecie nura rdzawoszyjnego, co świadczy o różnym zachowaniu się izotopów uranu w narządach i tkankach ptaków morskich. Wartości stosunku aktywności  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  w analizowanych narządach i tkankach mieszczą się w przedziale od 0,032 w szkielecie edredona do 0,050 w piórach kormorana i są tylko nieznacznie mniejsze od wyznaczonego ilorazu aktywności  $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$  dla uranu naturalnego. Otrzymane wartości współczynnika przenoszenia TF pozwalają przypuszczać, że uran w ogniwach troficznych ptaki morskie  $\rightarrow$  ryby ulega nagromadzeniu (TF>2). W ogniwach troficznych ptaki morskie  $\rightarrow$  skorupiaki, małże wartości TF są znacznie mniejsze od jedności [A14].

Otrzymane wyniki stężenia uranu w ptakach morskich są zbliżone do wartości otrzymanych dla zwierząt jeleniowatych Polski północnej, gdzie wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mieściły się w przedziale od 0,61 do 1,42 i nie zależały od rodzaju analizowanej tkanki oraz wieku i płci zwierząt. Średnie stężenie  $^{238}\text{U}$  w tkankach i narządach jeleniowatych mieściło się w szerokim zakresie od 2,49 do 69,37  $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m., a stężenie  $^{234}\text{U}$  osiągało wartości od 2,88 do 69,20  $\text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. Różnice stężeń uranu w poszczególnych tkankach i narządach jeleniowatych mają przede wszystkim związek z trybem życia analizowanych zwierząt, miejscem przebywania, zmiennością osobniczą, różnicami fizjologicznymi zwierząt oraz indywidualnymi zwyczajami żywieniowymi. Otrzymane wyniki stężeń uranu w tkankach i narządach jeleniowatych były większe od wartości charakteryzujących tkanki miękkie ludzi i zbliżone do wartości odnotowanych dla reniferów. Efekty tych badań szczegółowo przedstawiłam w publikacji A12.

#### IV-B/3 SPŁYW RADIONUKLIDÓW URANU Z DORZECZA WISŁY I ODRY DO POŁUDNIOWEGO BAŁTYKU

Wśród wielu źródeł izotopów promieniotwórczych, które stanowią pośrednie lub bezpośrednie skażenie dla rzek i Morza Bałtyckiego, za najważniejsze uznaje się opad radioaktywny, kopalnie węgla kamiennego oraz ścieki odprowadzane z ośrodków jądrowych (np. w Świerku). Szacuje się, że zlewniami Wisły i Odry wielkości zanieczyszczeń ze źródeł obszarowych stanowią około połowę wszystkich zanieczyszczeń niesionych przez te rzeki do Bałtyku. Aby określić główne źródła pochodzenia i wielkości ładunków zanieczyszczeń, które wnoszą do Morza Bałtyckiego 2 najważniejsze rzeki Polski określiłam zawartość izotopów uranu ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) w próbkach wody powierzchniowej tych rzek, jak również wielkości kwartalnego, powierzchniowego i całorocznego spływu powierzchniowego analizowanych radionuklidów z poszczególnych zlewni dopływów Wisły i Odry.

Próbki wody rzecznej o objętości 60-100 l pobierane były wzdłuż głównego nurtu Wisły z 8-u miejsc – Kraków, Sandomierz, Dęblin, Warszawa, Toruń, Grudziądz, Malbork, Kieźmark oraz u ujścia jej ważniejszych dopływów z 11-u miejsc – Nida, Dunajec, San, Wieprz, Pilica, Narew, Bug, Bug z Narwią, Drwęca, Brda, Bzura w cyklu rocznym (2003/2004), kwartalnie, wiadrem plastikowym z głębokości 0-0,5 m. Woda w okresie wiosennym była pobierana w czasie wysokich stanów wody (okres powodzi), latem próbki pobierane były w czasie suszy, więc poziom wód w rzece był niski. Stężenie analizowanych izotopów uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  było bardzo zróżnicowane. Większe stężenia uranu stwierdzono w dorzeczu Wisły w okresie wiosennym i jesiennym, najmniejsze zaś latem. Wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wodzie wiślanej mieści się w przedziale 1,22-1,40 (średnia 1,31) [1, 18]. W analizowanych próbkach wody wiślanej izotopy uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  nie występują w stanie równowagi promieniotwórczej, a wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mieściła się w przedziale od 1,00 do 2,14. Największą wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  wzdłuż głównego nurtu Wisły odnotowano latem w Krakowie (1,94), najmniejszą zaś zimą w Malborku (1,05). Wśród dopływów Wisły największą wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  odnotowano w wodach Bzury (1,61), najmniejszą natomiast jesienią w Nowym Dworze Mazowieckim – Bug z Narwią (1,02) [A13]. Największy roczny spływ uranu wodami wiślanymi do Morza Bałtyckiego był obserwowany w Kieźmarku (230,6 GBq dla  $^{238}\text{U}$  oraz 276,8 GBq dla  $^{234}\text{U}$ ). W oparciu o znajomość powierzchni poszczególnych zlewni dopływów Wisły, czyli całości obszaru, z którego wody spływają do danej rzeki (jeziora, bagna itp.) lub jej fragmentu, obliczono wielkość spływu uranu. W ciągu roku największe ilości uranu trafiają do Wisły ze zlewni Dunajca (3 140 kBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>  $^{234}\text{U}$  i 2 330 kBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>  $^{238}\text{U}$  oraz 190 g·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup> dla uranu), najmniejsze zaś z terenu zlewni nizinnych rzek Brdy (odpowiednio 700 kBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>  $^{234}\text{U}$  i 670 kBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>  $^{238}\text{U}$ ) oraz uranu z obszaru dorzecza Narwi (30 g·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>). Największy spływ uranu charakteryzował rzeki górskie – Dunajec (2 330 GBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>) oraz San (1 590 GBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>), najmniejszy zaś Narew (430 GBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>) i Wieprz (630 GBq·rok<sup>-1</sup>·km<sup>-2</sup>). Ważnym źródłem uranu pochodzącego ze zlewni wyżynnych dopływów Wisły jest erozja materiału skalnego, procesy ługowania oraz suchy i mokry opad atmosferyczny. Największe stężenie uranu zmierzone w okresie wiosennym, jak również jesiennym, związane jest ze stosowaniem w rolnictwie nawozów fosforowych, zwiększonym spływem powierzchniowym i podziemnym wód roztopowych, spowodowanym wzmożonymi opadami deszczu, zrzutem zasolonych wód kopalnianych z Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego, zwiększoną depozycją suchego opadu atmosferycznego w okresie zimowym – spalanie węgla, ropy naftowej i gazu, erozją gleb i wzmożonym wymywaniem substancji z gruntu przez infiltrującą wodę oraz transportowaniem z materiałem koryta rzeki. W okresie letnim i zimowym procesy te są zdecydowanie mniej nasilone. Stężenie uranu

wzrasta z biegiem Wisły od jej źródła do ujścia do Zatoki Gdańskiej. Z biegiem Wisły, od źródła do ujścia, wartość stosunku aktywności maleje, co związane jest ze zmianą zasolenia wód rzecznych [A13, A18].

Wzdłuż głównego nurtu Odry próbki wody pobierano z 5-u miejsc – Chałupki, Głogów, Słubice, Gozdowice, Widuchowa, u ujścia jej ważniejszych dopływów z 8-u miejsc – Mała Panew, Nysa Kłodzka, Bystrzyca, Barycz, Bóbr, Nysa Łużycka, Warta i Noteć w cyklu rocznym (2004/2005), kwartalnie. Wodę rzeczną pobrano również z 3 najważniejszych rzek Przymorza, czyli Regi, Parsęty i Słupi w czerwcu 2006 roku. Otrzymane wartości stężeń uranu w wodach Odry i jej dopływów są porównywalne do wyników otrzymanych dla wód wiślanych. Większe wartości odnotowano w okresie wiosennym i jesiennym, mniejsze natomiast w okresie letnim i zimowym. Również w wodach Odry izotopy  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$  nie znajdowały się w stanie równowagi promieniotwórczej. Największą wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  wzdłuż głównego nurtu Odry odnotowano jesienią w Głogowie (1,84), najmniejszą zaś zimą w Gozdowicach (1,20). Wśród dopływów Odry największą wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  odnotowano w Bystrzycy (1,61), najmniejszą natomiast w ujściu Noteci wiosną (1,03). Rzeki pochodzenia górskiego charakteryzuje na ogół większa wartość ilorazu aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w przeciwieństwie do rzek nizinnych. Podobnie jak dla Wisły, wraz ze wzrostem zasolenia, wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  maleje. Wartości spływów izotopów uranu są największe w jej odcinku ujściowym. W każdym kwartale największe zawartości izotopów uranu oraz wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  (średnia 1,50) odnotowano w wodach Bystrzycy. Bystrzyca jest typową górską rzeką, w której wielkość stężenia uranu wynika z różnych skał tworzących warstwę wodonośną oraz składu wody. W środowisku wodnym uran jest mobilny i w utleniających warunkach jest ługowany ze skał do wód powierzchniowych. Dopływ zlewni Bystrzycy leży w Karkonoszach, zbudowanych przede wszystkim z gnejsów, różowo-czerwonych granitów, gdzie stężenie uranu osiąga około 20 g/tonę i łupki krystaliczne z dużą ilością dolomitu i marmuru. Źródłem  $^{238}\text{U}$  w Bystrzycy jest nie tylko ługowanie uranu, ale również obecność tego nuklidu w słonych wodach kopalnianych (Dolnośląski Okrąg Przemysłowy), gdzie wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mieści się w szerokim przedziale od 1,11 do 5,14. Wartość stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  notowana dla wód Bystrzycy jest zbliżona również do wartości charakteryzującej studnie i odwierty górnicze (1,55). Wysokie zawartości izotopów uranu w wodach rzecznych Bystrzycy są również wynikiem zwiększonych spływów powierzchniowych i podziemnych, które są spowodowane wzmocnionymi opadami deszczu, zrzutem zasolonych wód kopalnianych oraz zwiększoną erozją gleb. Duże wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  są spowodowane działalnością człowieka na terenie zlewni, która przejawia się głównie w rolnictwie (przy użyciu nawozów fosforowych) oraz górnictwie (zrzut wód kopalnianych do rzeki), jak również obecnością na tych obszarach uranu będącego efektem eksploatacji rudy uranu. W Polsce rudę uranową wydobywano w pięciu kopalniach, z których cztery: w Kowarach, Kletnie, Radoniowie i Kopańcu zlokalizowane były w Sudetach, a ostatnia w Rudkach k. Nowej Słupi w Górach Świętokrzyskich. Z ważniejszych złóż uranu w Górach Świętokrzyskich wymienić należy jeszcze rejon Rudek, Miedzianej Góry, Miedzianki, Daleszyc i Winnej. Wystąpienia o wyraźnie zwiększonej zawartości uranu mają charakter gniazdowy i związane są zawsze ze strefami dyslokacji waryscyjskich. Wydobyte na niewielką skalę prowadzono jedynie w Rudkach k. Nowej Słupi. Największą i najdłużej (od 1954 do 1973 roku) działającą kopalnią uranu w Polsce była kopalnia "Wolność" w Kowarach, która stanowiła, nieprzerwanie od XII wieku, obszar intensywnej działalności górniczej, a do roku 1958 wydobywano tu fluoryt, mający zastosowanie jako topnik. Od 1973 roku, tj. od zamknięcia kopalni w Kowarach, w Polsce nie wydobywa się rud uranu. Dane dotyczące ilości wydobytego surowca są dosyć rozbieżne. Według niektórych źródeł wydobyto (w przeliczeniu na uran metaliczny) 650 ton, według innych 850

ton. Początkowo wysyłano za wschodnią granicę nie przetworzony urobek, dopiero w 1968 roku zaczęto przerabiać i wzbogacać rudę uranową w Zakładach R-1 w Kowarach. Obecne zapotrzebowanie na uran i jego związki - głównie dla reaktorów "Maria" i "Ewa" w Instytucie Jądrowym w Świerku - pokrywa się importem z byłego Związku Radzieckiego lub Czech. W Kowarach wydobywano rudy metali (żelaza, srebra, miedzi), głównie magnetyt i hematyt. Złoże uranu określa się jako megmetytowo-polimetaliczne i związane jest z najbardziej zaburzonymi tektonicznie strefami na kontakcie waryscyjskiego granitu karkonoskiego ze skałami metamorficznymi wschodniej osłony Karkonoszy. Z mniejszych kopalń należy wymienić położony k. Gryfowa Śląskiego Radoniów, gdzie wydobywano uran powstały w strefie tektonicznej, przecinającej izerski kompleks metamorficzny oraz Kopaniec k. Jeleniej Góry. Oprócz tego znanych jest wiele złóż minerałów uranu, m.in. w Rudawach Janowickich, Miedzianicach k. Janowic Wielkich, Grzmiącej k. Głuszycy. Poza Sudetami obecność uranu stwierdzono jedynie w Górach Świętokrzyskich [60].

W ciągu roku największe ilości izotopów uranu spływały do zlewni Odry w Słubicach ( $119 \text{ g}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ ), najmniejsze zaś w Gozdowicach ( $75 \text{ g}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$ ). Wśród dopływów Odry największy spływ charakteryzował rzekę Bystrzycę ( $5244 \text{ kBq}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$  dla  $^{238}\text{U}$ ,  $428 \text{ g}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$  dla uranu), najmniejszy zaś Małą Panew ( $126 \text{ kBq}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$  dla  $^{238}\text{U}$  oraz  $10 \text{ g}\cdot\text{rok}^{-1}\cdot\text{km}^{-2}$  dla uranu). Wśród rzek Przymorza, Parsęty, Regi i Słupi, najwyższe wartości oznaczono dla wód Regi, najniższe dla Słupi. Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  mieściły się w wąskim zakresie od 1,06 do 1,15. Na podstawie przepływów kwartalnych obliczono spływ izotopów uranu oraz uranu całkowitego. Najwyższe wartości odnotowano w wodach Parsęty. Rocznie do akwenu Morza Bałtyckiego ze zlewni trzech analizowanych rzek Przymorza spływa  $15,6 \text{ GBq } ^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  ( $8,24 \text{ GBq } ^{234}\text{U}$  oraz  $7,36 \text{ GBq } ^{238}\text{U}$ ). Przeprowadzone badania wskazują, że Odra wraz z dopływami, jak też rzeki Przymorza (Rega, Parsęta i Słupa), są ważnymi źródłami spływu uranu do Morza Bałtyckiego. Powierzchnia zlewni Wisły, Odry oraz rzek Przymorza stanowi około 99% powierzchni Polski, zatem szacuje się, że z całego obszaru Polski wpływa tymi rzekami około  $750 \text{ GBq}$  izotopów uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  [A15]. Opisane powyżej rezultaty badań w dorzeczu Wisły i Odry zostały przedstawione w publikacjach A13, A15, A16 oraz A18, gdzie spływ z poszczególnych zlewni Wisły i Odry do Morza Bałtyckiego opisano również metodami chemometrycznymi, wykorzystując test Kruskala-Wallisa, czyli test statystyczny porównujący rozkłady zmiennej w  $k > 2$  populacjach, który nie zakłada normalności rozkładów, analizę czynników głównych (PCA) oraz samoorganizujące się mapy Kohonena (SOM).

#### IV-B/4 WPLYW HAŁDY FOSFOGIPSÓW W WIŚLINCE NA SKAŻENIE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

Fosfogips jest odpadem będącym produktem ubocznym otrzymywania kwasu fosforowego z fosforytów (m.in. apatytu). Według rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 roku, odpad ten nie jest niebezpieczny i zalicza się go do grupy odpadów z produkcji, przygotowania, obrotu i stosowania chemikaliów fosforowych oraz z chemicznych procesów przetwórstwa fosforu. Składowisko fosfogipsów w Wiślince (gmina Pruszcz Gdański) powstało 10 marca 1966 roku, na mocy decyzji wydanej przez prezydium WRN w Gdańsku (Wydział Budownictwa, Urbanistyki i Architektury), a jego budowę rozpoczęto 27 grudnia 1967 roku na mocy pozwolenia nr GW-II-0531/115/67 wydanego przez Prezydium WRN w Gdańsku (Wydział Gospodarki Wodnej i Ochrony Powietrza) [A19, B4, B5]. Początkowo odpad Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych "Fosfory" miał tylko zasypać wyrobisko po kopalni gliny, ale z czasem hałda zaczęła rosnąć. Nie wiadomo od kiedy oficjalnie Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych rozpoczęły składowanie fosfogipsu na Wiślince.

Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych należą do spółki Ciech SA, dużego polskiego koncernu chemicznego. Jako fabryka kwasu siarkowego i soli nieorganicznych powstały w 1912 roku, a od 1965 roku rozpoczęły produkcję superfosfatu potrójnego. Głównymi produktami Gdańskich Zakładów Nawozów Fosforowych są obecnie kwas siarkowy i fosforowy oraz nawozy sztuczne otrzymywane na ich bazie. Istnieją dwie metody produkcji kwasu fosforowego. Pierwsza z nich (metoda sucha), stosowana w Zakładach „Alwernia”, polega na rozkładzie fosforanu wapnia w wysokiej temperaturze i otrzymaniu czystego fosforu, a następnie przetworzeniu go na kwas fosforowy. W wysokich temperaturach reakcji następuje praktycznie całkowite uwolnienie do atmosfery lotnych radionuklidów  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ , natomiast radionuklidy uranu, toru i radu pozostają w powstającym odpadzie - krzemianie wapnia. W drugiej metodzie (tzw. mokrej), stosowanej przez Gdańskie Zakłady Nawozów Fosforowych, kwas fosforowy otrzymuje się bezpośrednio w wyniku trawienia rudy fosforytowej kwasem siarkowym. Powstający w tym procesie uwodniony siarczan wapnia jest głównym składnikiem fosfogipsów (składowany na hałdzie odpad). W kolejnym etapie otrzymany roztwór kwasu fosforowego (razem z zanieczyszczeniami) reaguje z kolejną porcją fosforytów, w wyniku czego powstaje superfosfat potrójny. W metodzie mokrej około 86% aktywności radionuklidów uranu i około 70% toru, zawartych w wyjściowym surowcu, przechodzi do fazy kwasu fosforowego, natomiast około 85% aktywności  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  pozostaje w fosfogipsie  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Emisja radionuklidów (poza gazowym radonem  $^{222}\text{Rn}$ ) do atmosfery jest znikoma [61]. Przerób skał fosforytowych wykorzystywanych do produkcji kwasu fosforowego, a następnie nawozów sztucznych, jest poważnym źródłem zwiększonej naturalnej radioaktywności, bowiem w osadowych skałach fosforytowych, których głównym składnikiem jest apatyt  $\text{C}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ , znajdują się naturalne radionuklidy uranu ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ ) i toru ( $^{232}\text{Th}$ ) oraz będące w równowadze z nimi radionuklidy radu ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ), ołowiu ( $^{210}\text{Pb}$ ) oraz polonu ( $^{210}\text{Po}$ ). O skali potencjalnego zagrożenia radiologicznego świadczy fakt, że w połowie lat 90-tych ubiegłego wieku wydobywano średnio 130 mln ton fosforytów rocznie, które zawierały około 150 TBq  $^{226}\text{Ra}$  [62]. Ze względu na wysokie aktywności, przede wszystkim  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  i  $^{210}\text{Po}$ , składowanie i utylizacja fosfogipsów jest poważnym problemem dla wielu krajów.

Istota radiotoksyczności hałdy polega nie tylko na tym, że szkodliwa jest sama radioaktywność emitowana z hałdy (głównie gamma), ale przede wszystkim naturalne pierwiastki promieniotwórcze emitujące cząstki alfa zawarte w fosfogipsach, które w wyniku procesów pylenia, wyflukiwania przez deszcze i nagromadzenia w organizmach roślinnych i zwierzęcych dostają się do organizmu człowieka. W dłuższym okresie czasu mogą one powodować rozwój chorób nowotworowych układu oddechowego i pokarmowego. Do najważniejszych i najbardziej radiotoksycznych nuklidów promieniotwórczych zawartych w hałdzie fosfogipsów należą: polon  $^{210}\text{Po}$  (oraz jego prekursor  $^{210}\text{Pb}$ ), rad  $^{226}\text{Ra}$  oraz uran  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ . Szacunkowa aktywność w 16 mln ton fosfogipsu wynosi około  $4,51 \cdot 10^{11}$  Bq  $^{234+238}\text{U}$ . Celem badań było oznaczenie zawartości izotopów uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w próbkach wód powierzchniowych zebranych w bliskim sąsiedztwie hałdy fosfogipsów w Wiślince oraz wzdłuż nurtu Martwej Wisły. Otrzymane wyniki stężeń radionuklidów uranu w wodach bezpośrednio otaczających hałdę są znacząco większe niż wartości, które otrzymano dla wód Martwej Wisły. Stężenie izotopów uranu w wodach powierzchniowych otaczających składowisko fosfogipsów w Wiślince mieściło się w przedziale od  $0,05 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $430 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Zróżnicowane wartości stężenia uranu zmierzono również w próbkach fosfogipsów zebranych do analizy w roku 1997 i 2007 (odpowiednio  $4,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  i  $0,65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m.) [A10]. Wysokie wartości stężenia uranu w próbkach wód powierzchniowych wokół hałdy fosfogipsów w Wiślince świadczą o tym, że radionuklidy  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$  są wyflukiwane z hałdy bezpośrednio do zbiornika retencyjnego i przepompowni. Stosunkowo niskie stężenia radionuklidów uranu w wodzie powierzchniowej pobranej wzdłuż głównego nurtu Martwej Wisły wskazują

natomiast, że procesy uwolnienia tych radionuklidów do rzeki są powolne. Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wodach zbiornika retencyjnego, przepompowni i otaczających rowów melioracyjnych są zbliżone do jedności i mieszczą się w przedziale od 1,00 do 1,07, podczas gdy w wodach Martwej Wisły są wyraźnie większe od jedności (1,10-1,16) [A10]. Wartości ilorazu izotopów uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w wodach zbiornika retencyjnego są charakterystyczne dla próbek glebowych i skalistych, natomiast wartości obliczone dla wód Martwej Wisły są niższe od wartości charakteryzujących wody słodkie pochodzenia opadowego. Największe stężenie uranu, ponad 100-krotnie wyższe od stężeń notowanych np. dla przepompowni, zmierzono w wodach zbiornika retencyjnego, gdzie wynosiło ono odpowiednio  $430 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  w wodzie powierzchniowej i  $900 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  w wodzie przydennej. Próbkę fosfogipsów z terenu Wiślinki są raczej ubogie w izotopy uranu  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$ , które wiążą się z wodami otaczającymi hałdę, natomiast podczas produkcji kwasu fosforowego izotopy te trafiają do frakcji produkowanego kwasu fosforowego. Stosunek aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w próbkach fosfogipsów był zbliżony do jedności (0,90 i 0,97). Uzyskane wyniki badań są pierwszym opublikowanym w literaturze naukowej raportem dotyczącym składowiska fosfogipsów w Wiślinie [A10]. W wyniku systematycznej pracy nad pozostałymi komponentami środowiska przyrodniczego wokół składowiska fosfogipsów (wody powierzchniowe, gleba, rośliny łąkowe i uprawne) powstał cykl kolejnych publikacji, które znajdują się na Liście Filadelfijskiej [A11, A17, A19, A22] i które dołączyłam do publikacji.

#### V OMÓWIENIE POZOSTAŁYCH OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Ze względu na swoje zainteresowania zaangażowałam się również w pionierskie projekty związane z radioekologią, ochroną ludzi i środowiska przed szkodliwym działaniem promieniowania jonizującego (oznaczania wybranych radionuklidów w wodach pitnych i piwie oraz papierosach i rybach), jak również w projekty związane z oznaczaniem izotopów  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  oraz wybranych metali ciężkich w środowisku lądowym (próbki roślin uprawnych i łąkowych pobranych z okolic składowiska fosfogipsów w Wiślinie oraz mchów z terenu Wyspy Sobieszewskiej). Do chwili obecnej zagadnienia dotyczące zawartości pierwiastków promieniotwórczych, jak też wpływu dawek na organizm człowieka, nie są dokładnie sprecyzowane. Istnieją dwie główne hipotezy dotyczące wpływu małych dawek promieniowania na żywą materię. Hipoteza zerowa zakłada, że zależność między dawką a skutkiem ma charakter liniowy, zatem najmniejsza nawet dawka przynosi szkodę człowiekowi. Hipoteza hormezy radiacyjnej zakłada natomiast istnienie skutków stymulujących, ogólnie pożytecznych dla organizmu [18]. Wymiernym efektem prowadzonych badań są osiągnięcia opisane w publikacjach A1-A4, A6, A8, A11, A19-A22.

#### V-A/1 RADIONUKLIDY W ORGANIZMIE CZŁOWIEKA, SZACOWANIE DAWEK SKUTECZNYCH

Polska znajduje się w czołówce krajów o największej konsumpcji tytoniu na świecie, bowiem liczbę palaczy w naszym kraju szacuje się na ponad 10 mln osób, które wypalają około 90 mld papierosów rocznie. Papierosy są jednym z najgroźniejszych czynników środowiskowych, które mogą powodować rozwój wielu chorób nowotworowych (około 80-90%), przede wszystkim układu oddechowego. Ponad 400 rakotwórczych związków obecnych w tytoniu i dymie papierosowym (głównie dioksyny, policykliczne węglowodory aromatyczne, węglowodory lotne i nikotyna) penetruje wraz z krwią cały organizm. Celem projektu badawczego było oszacowanie szkodliwości izotopów promieniotwórczych (głównie polonu  $^{210}\text{Po}$  i ołowiu  $^{210}\text{Pb}$ ), zawartych w papierosach, które trafiają do atmosfery jako produkty rozpadu promieniotwórczego radonu  $^{222}\text{Rn}$ , a następnie opadają na powierzchnię łądów i mórz wraz z deszczem, śniegiem i pyłem atmosferycznym. Ostatecznie kumulują

się w częściach naziemnych roślin, czyli tytoniu. W tytoniu zebrany z okolic Puław 87% ogólnej ilości polonu w roślinie trafia do liści, z czego zdecydowana większość znajduje się w liściach najstarszych (przyziemnych). Zawartość radionuklidów w korzeniu tytoniu oszacowano na około 7%, ale wartość ta może być większa, jeśli w korespondującej z tytoniem glebie obecne są humus oraz nawozy fosforowe. Zawartość polonu  $^{210}\text{Po}$  w 14-u najczęściej kupowanych markach papierosów, stanowiących ponad 70% sprzedaży papierosów w Polsce, była bardzo zróżnicowana. Największe stężenie  $^{210}\text{Po}$  oszacowano w papierosach Popularnych (24,12 mBq), Mewa Menthol i Sobieski King-Size, najmniej zaś w Caro (4,23 mBq). Wykazano również, że w porównaniu z tytoniem używanym do produkcji papierosów w innych krajach, tytoń wykorzystywany w Polsce zawiera więcej izotopów radioaktywnych. Najwięcej substancji toksycznych przechwytyują filtry papierosów Caro (25,1%), podczas gdy większość analizowanych filtrów papierosów, które powinny skutecznie zabezpieczać palacza przed substancjami toksycznymi zawartymi w dymie, przechwytyuje tylko 4% całkowitej ilości polonu  $^{210}\text{Po}$ . W popiele pozostaje średnio 26% tego izotopu (pomiędzy 4,3% dla "Golden American" do 71,0% dla "Sobieski King-Size"). W oparciu o zawartość radionuklidów  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$  w tytoniu oraz popiele i filtry po wypaleniu papierosa obliczono, że około 70% całkowitej ich zawartości w tytoniu trafia do dymu. Dawka skuteczna, opisująca ilość oraz rodzaj pochłoniętego promieniowania jonizującego dla osób wypalających 1 paczkę papierosów dziennie, wynosi 35 i 70  $\mu\text{Sv}$  dla  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ , natomiast dla osób wypalających dwie paczki dziennie jest zdecydowanie większa i stanowi 471  $\mu\text{Sv rok}^{-1}$ . Do organizmu człowieka, palącego jedną paczkę papierosów dziennie, trafia od 20 do 215 mBq  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ . Średnie wartości rocznej dawki skutecznej dla palących obliczono odpowiednio na 35 i 70  $\mu\text{Sv}$  dla  $^{210}\text{Po}$  i  $^{210}\text{Pb}$ . Wpływ małych dawek promieniowania jonizującego na zdrowie człowieka jest wciąż niejasny, a radiologiczne skutki palenia papierosów w Polsce są mało znane i jak się okazuje zdecydowanie niedoceniane. Wypalając dwie paczki papierosów dziennie, człowiek otrzymuje dawkę radiacyjną dwukrotnie większą od dawki związanej z obecnością radionuklidów pochodzących ze źródeł naturalnych, którą szacuje się dla organizmu człowieka niepalącego. Efekty niniejszej pracy opisane zostały w publikacji A1 i A3.

Kolejnym ważnym zagadnieniem związanym z radioekologią i ochroną radiologiczną, czyli całością zagadnień związanych z ochroną ludzi przed szkodliwym działaniem promieniowania jonizującego, jest oznaczanie zawartości izotopów promieniotwórczych w wodach pitnych. W wodach pitnych aglomeracji miejskiej Gdańsk średnie stężenie wybranych izotopów obliczono na 2,76  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{238}\text{U}$ , 2,86  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{234}\text{U}$  oraz 0,48  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{210}\text{Po}$ , natomiast w wodach butelkowanych tego regionu na 0,80  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{238}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$  oraz 1,28  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{210}\text{Po}$ . Analiza radiochemiczna wód pitnych komunalnych (Trójmiasto, Nowe Miasto) i butelkowanych wykazała, że charakteryzują się one niską zawartością radionuklidów  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{210}\text{Po}$ , co oznacza, że są one bezpieczne z punktu widzenia ochrony radiologicznej, ponieważ według Światowej Organizacji Zdrowia woda może być przydatna do picia, jeśli jej ogólna aktywność emiterów  $\alpha$  jest poniżej 0,1 Bq/l i ogólna aktywność emiterów  $\beta$  wynosi poniżej 0,1 Bq/l. Wartości rocznej dawki skutecznej dla wód pitnych i butelkowanych z Trójmiasta obliczono na 0,120  $\mu\text{Sv}$  i 0,0020  $\mu\text{Sv}$  dla  $^{210}\text{Po}$ , 0,106 i 0,00019  $\mu\text{Sv}$  dla  $^{234}\text{U}$  oraz 0,091 i 0,00017  $\mu\text{Sv}$  dla  $^{238}\text{U}$ . Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wodach pitnych i butelkowanych aglomeracji trójmiejskiej mieściły się w przedziale od 0,51 do 1,42 oraz od 0,82 do 1,12 odpowiednio. Otrzymane wartości stosunku aktywności są zbliżone do wartości charakteryzujących wody podziemne. Rezultaty tych zagadnień szczegółowo opisane zostały w publikacjach A4 i A6.

Z powyższym zagadnieniem ściśle wiąże się również oznaczenie zawartości wybranych radionuklidów w najstarszym i najczęściej spożywanym napoju alkoholowym, czyli piwie, które jest trzecim, po wodzie i herbacie,



najbardziej popularnym napojem na świecie. Polska znajduje się na piątym miejscu na świecie i trzecim w Europie pod względem spożycia piwa na jednego mieszkańca. Średnie stężenia analizowanych radionuklidów uranu  $^{238}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$  oraz polonu  $^{210}\text{Po}$  w piwach EB Full Light, Lech Premium, Okocim Full Light, Tyskie Gronie oraz Żywiec Full Light wynosiły odpowiednio około  $4,63 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $4,11 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i  $4,94 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Największe stężenia zmierzono w piwie Tyskie ( $5,71 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{210}\text{Po}$ ,  $5,06 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{234}\text{U}$  oraz  $6,11 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{238}\text{U}$ ), najmniejsze w piwie Lech ( $2,49 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  dla  $^{210}\text{Po}$ ). Duże stężenia wybranych radionuklidów w piwie Tyskie, produkowanym przez Tyskie Browary Książęce w Tychach, położonych w południowej części Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego i Żywiec, produkowanym przez Browar w Żywcu, są związane z strukturą geologiczną pasma Beskid Żywiecki, gdzie dominują skały piaskowcowe z łupkami marglistymi. Średnie roczne wartości dawki skutecznej oszacowano na  $0,372 \mu\text{Sv}$  dla  $^{210}\text{Po}$ ,  $0,013 \mu\text{Sv}$  dla  $^{234}\text{U}$  oraz  $0,015 \mu\text{Sv}$  dla  $^{238}\text{U}$ . Otrzymane wartości są zbliżone do wartości dawek charakteryzujących butelkowane wody pitne Polski, mniejsze natomiast od dawek, które obliczono dla osób palących papierosy, co pozwala wnioskować, że picie piwa nie ma znaczącego wpływu na wartość rocznej dawki skutecznej. Wartości stosunku aktywności  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w wybranych markach piwa mieściły się w przedziale od 0,72 do 0,96 i były zbliżone do wartości szacowanych w próbkach pochodzenia skalistego. Osiągnięcia tego projektu badawczego opisano w publikacji A8.

Stężenie izotopów plutonu  $^{239+240}\text{Pu}$  w rybach bałtyckich było przedmiotem pracy, która została opublikowana w czasopiśmie Journal of Environmental Radioactivity. Stężenie  $^{239+240}\text{Pu}$  było zróżnicowane i zostało oszacowane na  $0,94 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. dla flądry,  $2,22 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. dla śledzia,  $2,35 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. dla dorsza oraz  $0,33 \text{ mBq}\cdot\text{kg}^{-1}$  m.m. dla szprota. W rybach bałtyckich stwierdzono również znaczny udział plutonu pochodzenia czarnobylskiego, co sugeruje możliwość procesów remobilizacji plutonu z osadów do wody przydennej za pośrednictwem organizmów bentosowych oraz późniejszy wpływ tych izotopów do Morza Bałtyckiego. Najmniejsze wartości plutonu czarnobylskiego zostały zmierzone w żołądku flądry, jelicie dorsza i skórze śledzia, największe natomiast w skrzelach i skórze dorsza. Roczna dawka skuteczna związana ze spożyciem izotopów plutonu  $^{238}\text{Pu}$  i  $^{239+240}\text{Pu}$  nagromadzanych w rybach bałtyckich (około 5 kg rocznie) wynosi odpowiednio  $0,0007 \mu\text{Sv}$  dla  $^{238}\text{Pu}$  oraz  $0,0018 \mu\text{Sv}$  dla  $^{239+240}\text{Pu}$ . Otrzymane wartości są zdecydowanie mniejsze od wartości dawek, które otrzymano dla osób palących papierosy. Szczegółowe efekty niniejszej pracy, dotyczącej nagromadzenia izotopów plutonu w rybach bałtyckich przedstawiono szerzej w publikacji A2.

## V-A/2 RADIONUKLIDY ORAZ METALE CIĘŻKIE W EKOSYSTEMIE LĄDOWYM

Jak wspomniałam na początku autoreferatu, systematyczne badania, które prowadziłam na terenie Wiślinki od roku 2007 zaowocowały kolejnymi ważnymi raportami, dotyczącymi wpływu składowiska fosfogipsów na środowisko naturalne. Spośród analizowanych przedstawicieli flory największe stężenie  $^{210}\text{Po}$  i  $^{238}\text{U}$  zmierzyłam dla roślin ruderalnych, które pobrałam ze szczytu hałdy, roślin wilgociolubnych zebranych wokół zbiornika retencyjnego, jak również próbek wierzby energetycznej (*Salix viminalis*) ze strefy ochronnej składowiska. Największe stężenia polonu i uranu w korzeniach analizowanych roślin dowodzą, że znaczącą rolę w bioakumulacji tych radionuklidów do wnętrza rośliny odgrywa głównie system korzeniowy. Wysokie stężenia radionuklidów  $^{210}\text{Po}$  i  $^{238}\text{U}$  określone dla roślin wilgociolubnych (hydrofitów) (turzyca pospolita (*Carex nigra* Reichard), które występują często na podmokłych łąkach, torfowiskach niskich, niekiedy przejściowych, zabagnionych brzegach rzek i stawów, pozwalają wnioskować, że woda jest istotnym źródłem w procesach nagromadzenia radionuklidów przez rośliny. Największe stężenia analizowanych radionuklidów charakteryzują te gatunki roślin, które częściowo lub całkowicie

pokryte są kutnerem, którego zadaniem jest ochrona rośliny przed zimą, nadmiernym parowaniem, zbyt silnym nasłonecznieniem czy wysuszającym wiatrem. Znaczące ilości polonu i uranu zmierzyłam również wśród roślin uprawnych, które zebrałam do analizy w bliskim sąsiedztwie hałdy, przy czym większe stężenia odnotowano dla gatunków dojrzałych, niższe dla gatunków niedojrzałych, na co wpływ mają warunki glebowe, jak również opad atmosferyczny. W liściach starszych, dłużej wystawionych na działanie opadu atmosferycznego stężenie radionuklidów było zdecydowanie wyższe. Wykazałam, że różnice pomiędzy gatunkami, które posiadają ten sam rodzaj bulw (np. hypokotyłowa), wiążą się prawdopodobnie z turgorem rośliny, czyli stanem jądrowości żywej komórki lub tkanki spowodowanym wysyceniem wodą. Większe stężenia analizowanych radionuklidów, które zmierzyłam dla zielonych części roślin uprawnych jadalnych, pozwalają wnioskować, że przenoszenie tych nuklidów przez system korzeniowy jest nieznaczne, a główną drogą ich bioakumulacji do wnętrza rośliny jest raczej suchy i mokry opad atmosferyczny, który wraz z drobinami pyłu unosi się nad hałdą w czasie wiatru i opada wraz z deszczem. W roślinach jadalnych uprawianych wokół składowiska fosfogipsów w Wiślince stężenia  $^{210}\text{Po}$  oraz  $^{238}\text{U}$  są odpowiednio 9 i 4 razy większe niż w tych samych gatunkach uprawianych poza obszarem skażonym. Otrzymane wyniki szczegółowo opisałam w dołączonych czasopismach *Radiochimica Acta*, *Journal of Environmental Science and Health*, *Nukleonika* [A11, A17, A19] oraz w czasopismach spoza listy filadelfijskiej [B6, B7, B8].

W publikacji A20 przedstawiono wyniki oznaczania metali ciężkich oraz radionuklidów  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  oraz  $^{210}\text{Po}$  w próbkach mchów rokitnika pospolitego *Pleurozium schreberi* oraz widłozębu miotlastego *Dicranum scoparium*, które zebrałam na terenie Wyspy Sobieszewskiej. Wśród analizowanych metali ciężkich największe stężenia stwierdziłam dla żelaza, najmniejsze natomiast dla niklu, kadmu i rtęci. Stężenia polonu i uranu w analizowanych próbkach mchów nie były zróżnicowane, przy czym większe stężenia odnotowałam dla polonu. Źródłem analizowanych radionuklidów na terenie Wyspy Sobieszewskiej jest suchy i mokry opad atmosferyczny, który wraz z cząstkami  $\alpha$ -emiterów, pochodzących głównie z istniejącego w pobliżu składowiska fosfogipsów w Wiślince, unosi się w powietrzu, o czym świadczą wartości stosunku izotopowego  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$  w analizowanych mchach, które mieszczą się w zakresie od 0,97 do 1,00. Źródłem metali ciężkich na omawianym terenie są natomiast zanieczyszczenia pochodzące raczej z aglomeracji trójmiejskiej. W bezpośrednim sąsiedztwie Wyspy Sobieszewskiej, w południowo-wschodniej części Gdańska, zlokalizowana jest bowiem Rafineria Lotos SA. Duży wpływ na wielkość emisji zanieczyszczeń ma również Stocznia "Remontowa" SA, Elektrociepłownia Wybrzeże, Gdańskie Przedsiębiorstwo Energetyki Ciepłej, Siarkopol SA oraz producent lekkiego kruszywa popiołoporytowego Pollytag SA. Na podstawie rocznych pomiarów wiatru w trzech punktach pomiarowych zlokalizowanych w Świbnie, Rębiewchowie i Porcie Północnym (dane IMGW) wyznaczyłam rozkład kierunków i siły wiatrów na tym terenie. Analiza ta szczegółowo pozwoliła na oszacowanie źródeł pochodzenia analizowanych radionuklidów i metali ciężkich w punktach pobrania materiału badawczego. Otrzymane wyniki stężeń metali ciężkich, jak również radionuklidów  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{U}$  oraz  $^{238}\text{U}$ , zinterpretowałam w oparciu o analizę głównych składowych (PCA), czyli statystyczną metodę analizy czynnikowej oraz analizę skupień (CA). Większe stężenia analizowanych metali ciężkich odnotowano w próbkach mchów pobranych do analizy wiosną, niższe natomiast jesienią, co może wiązać się z utrudnioną migracją pierwiastków śladowych w czasie zimy, gdyż zleżała, gruba pokrywa śnieżna, skorupy lodu czy też czapy śniegu przygniatają rośliny, utrudniają dostęp powietrza lub prowadzą do odkształcania się i łamania.

Wnikliwa i szczegółowa analiza zawartości metali ciężkich w warzywach, które zebrałam w bliskim sąsiedztwie hałdy fosfogipsów w Wiślinie prowadzi do wniosku, że spożywanie tych warzyw przez dłuższy okres czasu może zaszkodzić i niekorzystnie wpływać na zdrowie człowieka. Z porównania wartości stężeń metali ciężkich oszacowanych dla gatunków zebranych z okolic hałdy i terenów nieskażonych wynika, że w częściach zielonych roślinach jadalnych uprawianych wokół hałdy stężenia ołowiu, cynku, niklu i żelaza są odpowiednio 2,1; 3,7; 2,8 oraz 3,2 razy większe w porównaniu do warzyw uprawianych poza obszarem skażonym (próbki kontrolne). W przypadku korzenia wartości stężeń metali ciężkich oszacowanych dla gatunków zebranych z okolic hałdy i terenów nieskażonych są 11,8; 12,2; 9,4 oraz 5,5 razy większe w porównaniu do warzyw uprawianych poza obszarem skażonym. W przypadku roślin łąkowych wyższe stężenia metali śladowych zmierzono w pięciorniku gęsim *Potentilla anserina*, niższe natomiast w mniszku lekarskim *Taraxacum officinale*. Potwierdza to hipotezę, którą przedstawiłam w publikacji A19, że z liści roślin pokrytych kutnerem wymywanie radionuklidów i metali ciężkich jest trudniejsze. Zawartość wszystkich analizowanych metali śladowych w roślinach łąkowych zebranych wokół składowiska fosfogipsów w Wiślinie również znacznie przekroczyła dopuszczalne poziomy graniczne, które uważane są za szkodliwe. Przystawalność metali ciężkich przez rośliny zależy od wielu czynników takich jak: zawartość pierwiastków w glebie, interakcje między metalami i glebą, odczyn gleby oraz zdolność roślin do absorbowania metali. Analizowane rośliny uprawne z terenu składowiska w Wiślinie są ważnym źródłem podstawowych metali śladowych i mogą dostarczać większe ich ilości do organizmu ludzkiego niż rośliny uprawiane poza strefą przemysłową. Wszystkie wartości wybranych metali ciężkich w warzywach były większe od dopuszczalnych poziomów rekomendowanych przez Organizację Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa FAO. Efekty pracy zostały szerzej przedstawione w publikacji A22 oraz częściowo zebrane w publikacjach spoza listy filadelfijskiej B7 i C3.

W najbliższej przyszłości zamierzam opublikować kolejną pracę, w której zostaną przedstawione wyniki oznaczeń izotopów polonu  $^{210}\text{Po}$ , uranu  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  oraz metali ciężkich w glonach morskich *Cladophora sp.*, *Enteromorpha sp.*, *Furcellaria fastigiata*, *Polysiphonian sp* oraz *Fucus vesiculosus*, które zostały zebrane z Zatoki Puckiej i Gdańskiej w roku 2006, ale z przyczyn niezależnych ode mnie, nie zostały jak dotąd opublikowane. Praca znajduje się w chwili obecnej w przygotowaniu (bowiem pracę badawczą w laboratorium już zakończyłam) i zostanie skierowana do redakcji czasopisma Oceanologia. W przyszłości planuję również rozpocząć pionierskie radiochemiczne i radioekologiczne badania na terenie Elektrowni Jądrowej w Żarnowcu, która miała stanowić pierwszy krok w realizacji polskiego programu energetyki jądrowej. Elektrownia jądrowa w Żarnowcu budowana była w latach 1982-1990 nad Jez. Żarnowieckim i miała składać się z czterech bloków energetycznych o łącznej mocy 1600 MW. Na skutek zmiany warunków ekonomicznych w Polsce po 1989 roku, a także długotrwałych protestów społeczeństwa, które wzmogły się szczególnie po katastrofie w Czarnobylu, budowa została przerwana. W 2011 roku Żarnowiec został wytypowany przez Polską Grupę Energetyczną, wraz z miejscowościami Warta-Klempicz i Kopań, na miejsce lokalizacji pierwszej polskiej elektrowni atomowej, która miałaby powstać do 2020 roku. Chociaż Żarnowiec nie leży nad samym morzem, tylko nad jeziorem - to istnieje tam możliwość wybudowania kanału do wody morskiej, a sąsiedztwo zbiornika wody do chłodzenia reaktora jest jednym z kryteriów oceny wyboru przyszłego miejsca na budowę elektrowni. Już w tej chwili Morze Bałtyckie jest miejscem licznych i bezpośrednich ingerencji człowieka. Przez dno Bałtyku przebiegają kable telekomunikacyjne i rurociągi, jest to również miejsce zrzutu różnego rodzaju materiałów, przede wszystkim urobku czerpalnego z prac

pogłębiarek w portach, obszar spoczynku bojowych środków trujących zatopionych w okresie II wojny światowej, jak też obszar prac wydobywczych surowców naturalnych. Na wybrzeżu powstają porty, kolektory ściekowe, mola spacerowe i przystanie rybackie [63]. Elektrownia w Żarnowcu stanowić ma przy obecnych technologiach bezpieczne, ekologiczne i najtańsze źródło energii, a ponadto w porównaniu z konwencjonalną elektrownią jest znacznie czystsza dla środowiska i bardziej ekonomiczna oraz statystycznie bezpieczniejsza dla ludzi, o ile tylko bloki jądrowe są eksploatowane zgodnie ze standardami. Tego rodzaju oddziaływania mogą jednak stanowić zagrożenie dla różnych elementów naturalnego środowiska morskiego i lądowego. W związku z planowaną budową elektrowni powinien zostać opracowany obszerny projekt badawczy dotyczący oznaczeń wybranych izotopów promieniotwórczych w środowisku wodnym, w tym też morskim, oraz lądowym, dzięki któremu w przyszłości będzie można porównać ewentualne zmiany, jakie zaszły w środowisku na skutek budowy elektrowni i ocenić ewentualne skutki jej istnienia. W ramach wspomnianego projektu badawczego w ostatnim czasie pobrałam do analizy pierwsze próby wody powierzchniowej i glonów z Jeziora Żarnowieckiego.

*„Jestem z tych, którzy wierzą, że Nauka jest czymś bardzo pięknym” i „Niczego w życiu nie należy się bać, należy to tylko zrozumieć”* Maria Skłodowska-Curie

#### V-B POZOSTAŁE PRACE WŁASNE STANOWIĄCE OSIĄGNIĘCIA OPISANE W ROZDZIALE VA

- [A1] Skwarzec B., Ulatowski J., Strumińska D.I., Boryło A., Inhalation of  $^{210}\text{Po}$  and  $^{210}\text{Pb}$  from cigarette smoking in Poland, *Journal of Environmental Radioactivity* 57, 221-230, 2001.
- [A2] Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., Bioaccumulation and distribution of plutonium in fish from Gdańsk Bay, *Journal of Environmental Radioactivity* 55, 167-178, 2001.
- [A3] Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., Ulatowski J., Polonium  $^{210}\text{Po}$  in cigarettes produced in Poland, *Journal of Environmental Science and Health - Part A* 36(4), 456-474, 2001.
- [A4] Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., The radionuclides  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  and  $^{210}\text{Po}$  in drinking water in Gdańsk agglomeration (Poland), *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 250, 315-318, 2001.
- [A6] Skwarzec B., Strumińska D., Boryło A., Radionuclides of  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  in drinking bottled water in Poland, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 256, 361-364, 2003.
- [A8] Skwarzec B., Strumińska D.I., Boryło A., Falandysz J., Intake of radionuclides of  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{234}\text{U}$  and  $^{238}\text{U}$  with beer in Poland, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 261(3), 661-663, 2004.
- [A11] Skwarzec B., Boryło A., Kosińska A., Radzajewska S., Polonium ( $^{210}\text{Po}$ ) and uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) in water, phosphogypsum and their bioaccumulation in plants around phosphogypsum waste heap in Wiślinka (northern Poland), *Nukleonika* 2(55), 187-195, 2010.
- [A12] Skwarzec B., Boryło A., Prucnal M., Strumińska-Parulska D., Accumulation of uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) and plutonium ( $^{239+240}\text{Pu}$ ) in tissues and organs of deer */Cervidae/* from northern Poland, *Polish Journal of Environmental Studies* 19 (4), 771-778, 2010.
- [A16] Strumińska-Parulska D.I., Skwarzec B., Tuskowska A., Jahnz-Bielawska A., Boryło A., Polonium ( $^{210}\text{Po}$ ), uranium ( $^{238}\text{U}$ ) and plutonium ( $^{239+240}\text{Pu}$ ) in the biggest Polish rivers, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 286, 373-380, 2010.
- [A17] Boryło A., Skwarzec B., Bioaccumulation of polonium ( $^{210}\text{Po}$ ) and uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) in plants around phosphogypsum waste heap in Wiślinka, *Radiochimica Acta* 99, 719-731, 2011.

- [A18] Skwarzec B., Strumińska-Parulska D.I., Boryło A., Kabat K., Polonium, uranium and plutonium radionuclides in aquatic and land ecosystem of Poland, *Journal of Environmental Science and Health Part A* 47, 479-496, 2012.
- [A19] Boryło A., Skwarzec B., Olszewski G., The radiochemical contamination ( $^{210}\text{Po}$  and  $^{238}\text{U}$ ) of zone around phosphogypsum waste heap in Wiślinka, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47, 675-687, 2012.
- [A20] Boryło A., Nowicki W., Olszewski G., Skwarzec B., Polonium ( $^{210}\text{Po}$ ), uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) isotopes and trace metals in mosses from Sobieszewo Island, northern Poland, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47, 1-12, 2012, DOI: 10.1080/10934529.2012.
- [A21] Boryło A., Determination of uranium isotopes in environmental samples, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2012 (w druku).
- [A22] Boryło A., Nowicki W., Skwarzec B., The concentrations of trace metals in selected cultivated and meadow plants collected from phosphogypsum stack in Wiślinka, northern Poland, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2012 (w druku).
- [B6] Skwarzec B., Boryło A., Nowicki W., Czy hałda promieniuje? *Biuletyn Ekologiczny*, 2009.
- [B7] Boryło A., Skwarzec B., Olszewski G., Nowicki W., Wpływ składowiska fosfogipsów w Wiślince na środowisko (Część I), *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 45, nr 2 (257), 70-79, 2011.
- [B8] Boryło A., Skwarzec B., Olszewski G., Nowicki W., Wpływ składowiska fosfogipsów w Wiślince na środowisko (Część II), *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 45, nr 3 (258), 81-94, 2011.

## VI. LITERATURA

1. Skwarzec B., 1995, Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku, *Rozprawy i monografie*, 6, Instytut Oceanologii PAN, Sopot.
2. Skwarzec B., 1997a, Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and plutonium in environmental studies. *Chemia Analityczna* 42, 107.
3. Skwarzec B. 2009, Determination of radionuclides in aquatic environment. In: *Analytical measurement in aquatic environments*, J. Namieśnik and P. Szefer eds, Tylor&Francis PE, 241.
4. Niesmiejano A.N., 1975, *Radiochemia*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 488.
5. Browne E., Firestone F. B., 1986, *Table of radioactive isotopes* (V.S. Shirley (red.)). John Wiley and Sons, New York.
6. Bou-Rabee F., Bakir Y., Bem H., 1995, Contribution of uranium to gross alpha radioactivity in some environmental samples in Kuwait. *Environ. International*. 21, 293.
7. Sam A. K., Ahmed M. M. O., El Khangi F. A., El Nigumi Y. O., Holm E., 1999, Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphates. *J. Environ. Radioact.* 42, 65.
8. Bagatti D., Cantone M. C., Giussani A., Veronese I., Roth P., Werner E., Höllriegl V., 2003, Regional dependence of urinary uranium baseline levels in non-exposed subjects with particular reference to volunteers from Northern Italy. *J. Environ. Radioact.* 65, 357.
9. Meinrath A., Schneider P., Meinrath G., 2003, Uranium ores and depleted uranium in the environment with a reference to uranium in the biosphere from the Erzgebirge/Sachsen, Germany. *J. Environ. Radioact.* 64, 175.

10. Brzyska W., 1987, Lantanowce i aktynowce, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa.
11. Szymański W., 1996, Chemia jądrowa, PWN, Warszawa, 259 i 337.
12. Szabó Nagy, Závodská L., Mátel L., Lesný J., 2009, Geochemistry and determination possibilities of uranium in natural waters, *Acta Technica Jaurinensis* 2(1), 19.
13. Baxter M.S., 1996, Technologically enhanced radioactivity: An overview, *J. Environ. Radioactivity* 32(1-2), 3.
14. Edwards R., 1999, Too hot to handle, *New Scientific*, 5.
15. Priest N.D., 2001, Toxicity of depleted uranium, *The Lancet*, 357, 244.
16. Zarkadas Ch., Karydas A.G., Paradellis T., 2001, Determination of uranium in human urine by total reflection X-ray fluorescence, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 2505
17. Sam A. K., Holm E., 1995, The natural radioactivity in phosphate deposits from Sudan. *Sci. Total. Environ.* 162, 173.
18. Skwarzec B., 2002, Radiochemia środowiska i ochrona radiologiczna, Wydawnictwo DJ s.c.
19. Skwarzec B., Boryło A., Kosińska A., Radzajewska S., 2010, Polonium ( $^{210}\text{Po}$ ) and uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) in water, phosphogypsum and their bioaccumulation in plants around phosphogypsum waste heap in Wiślinka (northern Poland). *Nukleonika* 55 (2), 187.
20. Boryło A., Skwarzec B., 2011, Bioaccumulation of polonium  $^{210}\text{Po}$  and uranium ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) in plants around phosphogypsum waste heap in Wislinka (northern Poland), *Radiochimica Acta* 99, 1.
21. Bolivar R., Garcia-Tenorio M., García-León J., 1996, On the fraction of natural radioactivity in the production of phosphoric acid by the wet acid. *Radioanal. Nucl. Chem.* 214, 77.
22. Martinez-Aguirre A., Garcia-León M., 1997, Radioactive impact of phosphate ore processing in a wet marshland in southwestern Spain. *J. Environ. Radioact.* 34, 45.
23. Martinez-Aguirre A., Garcia-Orellana I., Garcia-León M., 1997; Transfer of natural radionuclides from soils to plants in a marsh enhanced by the operation of non-nuclear industries. *J. Environ. Radioact.* 35(2), 149.
24. Vrecek P., Benedik L., 2002, Determination of  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{210}\text{Po}$  in sediments, water, and plants in an area contaminated with mine waste. *Mine Water and the Environment* 21, 156.
25. Andreou G., Efstathiou M., Pashalidis I., 2012, A simplified determination of uranium in phosphate rock and phosphogypsum by alphaspectroscopy after its separation by liquid-extraction, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 291, 865.
26. Wang X., Peng G., Yang Y., Wang Y., He T., 2012, Uranium adsorption by dry and wet immobilized *Saccharomyces cerevisiae*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 291, 825.
27. Boryło A., Skwarzec B., Olszewski G., The radiochemical contamination ( $^{210}\text{Po}$  and  $^{238}\text{U}$ ) of zone around phosphogypsum waste heap in Wiślinka, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 47, 675-687, 2012.
28. Polański A., Smulikowski K., 1969, *Geochemia*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 594.
29. Szefer P., Skwarzec B., 1988, Distribution and possible sources of some elements in the sediment of the southern Baltic, *Mar. Chem.*, 23, 109.
30. Starik I.E., Koljadin L.B., 1957a, Ob usłowijach suszczestwowanija urana w morskoj wodie, *Gieochimija*, 3, 245.
31. Starik I.E., Koljadin L.B., 1957b, Sostojanije mikrokoliczew radioelementow w rastworach, *Žurn. Nieorg. Chim.*, 2 (6), 1432.
32. Nikołajew D.S., Łazariew K.F., Korn O.P., Drozzin W.M., 1966, Geochimiczeskij bałans radioaktywnych elementow w bassiejnie Czornogo i Azowskiego moriej, *Radiochimija*, 8, 469.

33. Sackett W.M., Mo T., Spalding R.F., Exner M.E., 1973, A revolution of the marine geochemistry of uranium [w:] Radioactive contamination of the marine environment, IAEA, Vienna, 757.
34. Kryłow O.T., Novikow P.D., Nesterowa M.P., 1985, Rasczet form suszczestwowanija urana w okieanskoj wodie, Okieanologija, 25, 242.
35. Djogić R., Kniewald G., Branica M., 1988, Uranium in marine environment – a geochemical approach to its hydrologic and sedimentary cycle, Theoretical considerations [w:] Radionuclides: a tool for oceanography, Guary J.C., Guegueniat P., Pentreach R.J. (red.), Elsevier, London - New York, 171.
36. Bojanowski R., Szefer P., 1979, Uran w wodzie bałtyckiej, Stud. Mater.Oceanolog., 26, 235.
37. Szefer P., 1981, Rozmieszczenie i migracja izotopów  $^{234}\text{U}$  i  $^{238}\text{U}$  w wodach mórz i oceanów, Stud.Mater.Oceanol., 34, 183.
38. Szefer P., 1984, Uran i jego migracja w morskich i oceanicznych osadach dennych, Stud.Mater.Oceanol., 44, 171.
39. Lofvendahl R., 1987, Dissolved uranium in the Baltic Sea, Mar.Chem., 21, 213.
40. Depowski S., R. Kotliński R., E. Rühle E., K. Szamałek K., 1998, Surowce mineralne mórz i oceanów, pod red. R. Kotlińskiego i K. Szamałka, s. 125 – 209, Wydawnictwo Naukowe SCHOLAR, Warszawa.
41. Jiang L., Li P., Tian L., Han W., Concentration Characteristics of Large-Size Particles in Vertical Pipes for Hydraulic Lifting, Mining Systems & Technology II: Pipe Dynamics and Flows, The Proceedings of The 6th (2005) ISOPE Ocean Mining Symposium, Changsha, Hunan, China, October 10-13, 2005, International Society of Offshore and Polar Engineers, 106.
42. Sobota J., Boczarski S., Petryka L., Zych M., 2004, Radioisotope Measurements of Nodule Transport Velocities in a Vertical Pipe, 12th International Conference on Transport & Sedimentation of Solid Particles, Prague, Czech Republic, 611
43. Uścińowicz Sz., Zachowicz J., 1991, Objasnienia do Mapy geologicznej dna Bałtyku 1:200 000, Arkusze Łeba, Słupsk, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
44. Uścińowicz Sz., Zachowicz J., 1992, Objasnienia do Mapy geologicznej dna Bałtyku 1:200 000, Arkusze Rønne, Nexø, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
45. Uścińowicz Sz., Zachowicz J., 1994, Objasnienia do Mapy geologicznej dna Bałtyku 1:200 000, Arkusze Gdańsk, Elbląg, Głębia Gdańska, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
46. Czerdyncew W.W., 1955, Ob izotopnom sostawie radioelementow w privednych obiektach w swiazi s woprosami geochronologii, Trudy III Sessii Komissi Opred. Absol. Wozrosta, Izdatielstwo AN SSSR, Moskwa, 175.
47. Czerdyncew W.W., 1969, Uran-234, Atomizdat, Moskwa
48. Fleischer R.L., Raabe O.G., 1978, Recoiling alpha-emitting nuclei. Mechanisms for uranium-series disequilibrium, Geochim.Cosmochim.Acta, 42, 973.
49. Baranow B.I., Titajewa H.A., 1975, Radiogeologija, Moskwa.
50. Dooley J.R., Grauger H.C., Rosholt J.N., 1966b, Uranium-234 fractionation in the saudslone-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico, Econ.Geol., 61, 1362.
51. Rosholt I.N., Butler A.P., Garner E.L., Skields W.R., 1965a, Isotopic fractionation of uranium in sandstone. Powder River Basin Wyoming and Slick Rock District, Colorado, Ecol.Geol., 60, 199.

52. Rosholt I.N., Doe B.R., Tatsumoto M., 1966a, Evaluation of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles, *Bull.Geol.Soc.Amer.*, 77, 987.
53. Rosholt I.N., Shields W.R., Garner E.L., 1963, Isotopic fractionation of uranium in sandstone, *Science*, 13, 224.
54. Rosholt I.N., Tatsumoto M., Dooley I.R., 1965b, Radioactive disequilibrium studies in sandstone, Power River Basin, Wyoming and Slick Rock District, Colorado, *Ecol.Geol.*, 60, 447.
55. Kolodny Y., Kaplan L.R., 1970, Uranium isotopes in seefloor fosphorites, *Geochim.Cosmochim.Acta*, 34, 3.
56. Kigashi K., 1967, Ionium dating of igneous rocks, *Science*, 156, 932.
57. Kigashi K., 1971, Alpha-recoil, thorium-234: dissolution into water and uranium-234 (uranium-238) disequilibrium in nature, *Science*, 173, 47.
58. Kigashi K., 1973, Uranium 238/234 disequilibrium and age of under grand water. Interpretation of uranium isotope disequilibrium as a Natural Hydrological Tracer, IAEA Panel Meeting, 5-9 March, Vienna.
59. Osmond J.K., Cowart J.B., 1976, The theory and uses of uranium isotopes in hydrology, *Atom.Energy.Rev.*, 14, 621.
60. Rejman W., 1996, Kopalnie uranu w Polsce, *Wiedza i Życie*, 6.
61. Bem H., 2005, Radioaktywność w środowisku naturalnym, Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, komisja Ochrony Środowiska, Łódź.
62. Source and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, UNSCEAR 1993 Report, United nations, New York, 1993.
63. Geochemia osadów powierzchniowych Morza Bałtyckiego (red. Sz. Uścińowicz), Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2011.

Alicja Boryło