

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
POLSKA AKADEMIA NAUK

Spektrometria jądrowa i spektrometria mas
w badaniach skażeń promieniotwórczych
próbek biologicznych wybranych rejonów
Arktyki Zachodniej

mgr Anna Cwanek

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. Jerzy W. Mietelski
Promotor pomocniczy: dr hab. Edyta Łokas

Kraków, 2019

Pamięci mojego Brata, Pawła

Podziękowania

Był to czas pelen wyzwań, rzeczy nowych i nieznanych, obfity w wątpliwości i trudne pytania. Na początku tej drogi była moja decyzja, a potem ludzie, którzy przyjęli mnie do swego grona i pomogli urzeczywistnić cel. Im pragnę podziękować.

Dziękuję przede wszystkim mojemu promotorowi prof. dr. hab. Jerzemu W. Mietelskiemu, że okazał zaufanie i chęć współpracy, a potem wspierał i pomagał z przyjaźnią i akceptacją. Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu dr hab. Edycie Łokas, że z wielkim zaangażowaniem towarzyszyła mi podczas realizacji tego projektu, za dobrą energię i dobre słowo. Dziękuję prof. dr hab. Marii A. Olech, że zechciała udostępnić cenny materiał badawczy, którego zdobycie było prawdziwym wyczynem, ale i za okazaną serdeczność. Dziękuję dr Barbarze Petelenz za wdrożenie w meandry chemii, dr. Ryszardowi Misiakowi za pomoc w pomiarach próbek i dr Katarzynie Szufie za wspaniałe rozmowy naukowe i nie tylko. Było mi także niezmiernie miło współpracować ze wszystkimi pracownikami i doktorantami w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN, w ich stronę również kieruję wyrazy mojej wdzięczności.

Badania opisane w niniejszej rozprawie otrzymały finansowanie Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu PRELUDIUM 9, na lata 2016 – 2019, nr projektu badawczego: 2015/17/N/ST10/03121.

Spis treści

Podziękowania.....	3
Spis treści.....	5
Rozdział 1	8
1.1 Geneza i zarys problemu skażeń promieniotwórczych	9
1.2 Charakterystyka badanych izotopów promieniotwórczych.....	9
1.2.1 Cez-134 i 137	9
1.2.2 Stront – 85 i 90	11
1.2.3 Tor – 229, 230 i 232.....	12
1.2.4 Uran – 232, 234, 235 i 238.....	15
1.2.5 Pluton – 238, 239, 240, 241 i 242.....	17
1.2.6 Ameryk – 241 i 243.....	20
1.3 Wybrane źródła skażeń promieniotwórczych	22
1.3.1 Globalny opad promieniotwórczy	22
1.3.2 Wypadek Boeinga B – 52 w pobliżu Thule	26
1.3.3 Katastrofy satelitów	29
1.3.4 Wybuch elektrowni jądrowej w Czarnobylu.....	31
1.3.5 Awaria elektrowni jądrowej w Fukushima.....	33
1.3.6 Radioaktywne uwolnienia z Sellafield i Cap de la Hague	35
1.3.7 TENORM w Arktyce Zachodniej.....	37
1.4 Podstawy metod spektrometrycznych stosowanych w śladowej analizie skażeń promieniotwórczych.....	38
1.4.1 Detektory półprzewodnikowe.....	38
1.4.2 Liczniki ciekłoscyntylacyjne – LSC.....	46
1.4.3 Wybrane aspekty spektrometrii mas ze szczególnym uwzględnieniem ICP-MS	47
Rozdział 2	51
2.1 Ogólna i radioekologiczna charakterystyka lądowego środowiska arktycznego	52
2.2 Obszar badawczy.....	55
2.3 Porosty i mchy arktycznej tundry.....	59
2.4 Charakterystyka morfologiczno – anatomiczna oraz procesów związanych z absorpcją skażeń u porostów	61
2.5 Charakterystyka morfologiczno – anatomiczna oraz procesów związanych z absorpcją skażeń u mchów.....	65

2.6 Materiał badawczy.....	68
Teza i cele badawcze.....	72
Rozdział 3	73
3.1 Wstępne przygotowanie materiału badawczego	74
3.2 Metodyka pomiarów promieniowania gamma.....	76
3.2.1 Przyczyny kalibracji objętościowej wydajności spektrometrów promieniowania gamma dla wybranych energii fotonów.....	78
3.2.2 Kalibracja objętościowa wydajności spektrometrów gamma do oznaczania ¹³⁷ Cs.....	79
3.2.3 Kalibracja objętościowa wydajności spektrometrów gamma do oznaczania ¹³⁴ Cs.....	81
3.2.4 Metodyka pomiarów próbek rzeczywistych za pomocą spektrometrów promieniowania gamma oraz oznaczania stężenia aktywności izotopów ^{134, 137} Cs.....	84
3.2.5 Metodyka pomiarów znacznika ⁸⁵ Sr	85
3.3 Radiochemiczna separacja izotopów w trybie sekwencyjnym	86
3.3.1 Przygotowanie próbek.....	87
3.3.2 Mineralizacja	87
3.3.3 Ustawienie plutonu na +4 stopniu utlenienia	88
3.3.4 Separacja plutonu i toru.....	90
3.3.5 Separacja strontu	90
3.3.6 Separacja ameryku.....	92
3.3.7 Separacja uranu.....	94
3.3.8 Preparatyka źródełek α -promieniotwórczych metodą współstrącania z NdF ₃	94
3.3.9 Wydajność chemiczna procedury radiochemicznej.....	95
3.4 Metodyka pomiarów promieniowania β^-	96
3.5 Spektrometria promieniowania α	98
3.6 Spektrometria mas.....	100
3.6.1 Procedury radiochemiczne oczyszczania źródełek alfa-spektrometrycznych	100
3.6.2 Charakterystyka spektrometru mas.....	101
3.7 Kontrola jakości analiz.....	103
Rozdział 4	106
4.1 Prezentacja i dyskusja stężeń aktywności radioizotopów sztucznych w tundrze Arktyki Zachodniej	107
4.1.1 Wyniki pomiarów promieniowania γ	107
4.1.2 Wyniki pomiarów promieniowania β^-	110
4.1.3 Wyniki pomiarów promieniowania α	111

4.2 Wyniki i dyskusja stężeń aktywności radioizotopów naturalnych w tundrze Arktyki Zachodniej	113
4.3 Stosunki izotopowe	116
4.3.1 Promieniotwórczość sztuczna	116
4.3.2 Promieniotwórczość naturalna	130
4.4 Własności radioakumulacyjne badanych gatunków porostów i mchów	133
Wnioski	140
Bibliografia	142
Aneks	157
Stężenia aktywności	157
Stosunki izotopowe	171
Własności radioakumulacyjne	178
Trendy liniowe $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ oraz $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$	179

Rozdział 1

Wprowadzenie

Wszystko co stanowi pierwotny i podstawowy fundament tej pracy zaczęło się już w pierwszej sekundzie istnienia Wszechświata, bo zgodnie z teorią Wielkiego Wybuchu wtedy nastąpiła Era Nukleosyntezy. Gdy minęło 300000 lat rozpoczęła się Era Materii. Świat ewoluował miliardy lat aż zaczął przypominać ten dzisiejszy. Stosunkowo niedawno, w rozważanej skali czasu, pojawili się pierwsi ludzie. Tak więc istnieje tutaj związek przyczynowo – skutkowy, który zasługuje na choćby najkrótszą wzmiankę; otóż wiązanie się protonów i neutronów w jądro atomowe warunkowało pojawienie się człowieka. Stanowimy wszakże „makroskopowy zlepek” jąder atomowych, również tych promieniotwórczych.

Udokumentowane odkrycie promieniowania jądrowego miało miejsce we Francji pod koniec XIX wieku, ściślej rzecz ujmując, w roku 1896 dokonał tego Henri Becquerel (Becquerel, 1896). W badaniu natury zjawiska promieniotwórczości duże zasługi miała także Maria Skłodowska – Curie (Curie, 1898). Zaledwie kilka lat później Ernest Rutherford zaobserwował eksponencjalny zanik aktywności substancji radioaktywnych i wysunął koncepcję czasu połowicznego zaniku $T_{1/2}$ (Rutherford, 1900). W roku 1911 znów za sprawą Rutherforda doszło do kolejnego nadzwyczajnego odkrycia – jądra atomowego – źródła radioaktywnej emanacji (Rutherford, 1911). Frederick Soddy wprowadził termin izotop, zaś zasady rządzące przemianą jąder opisane zostały przez niego (1913) i Kazimierza Fajansa (1913) symultanicznie. Pierwszą sztuczną reakcję rozszczepienia przeprowadzili Otto Hahn i Fritz Strassmann w 1938 r. Z kolei Lisa Meitner wraz z Otto R. Frischem wyjaśnili podstawy teoretyczne tego zjawiska (Meitner i Frisch, 1939). Lawina nowych faktów dotycząca nieznanego dotąd natury świata zdawała się nie mieć końca, niczym paliwo jądrowe, które jeszcze się nie wypaliło. Nie sposób opisać tu wszystkich wspaniałych odkryć, poprzedzonych dziejowymi eksperymentami. Pewnym jest, że świat zmienił swe oblicze, a ludzkość zrozumiała po raz pierwszy, że z nauką „nie ma żartów”.

1.1 Geneza i zarys problemu skażeń promieniotwórczych

XX wiek to początek Ery Jądrowej. Zaczęto uwalniać część energii zmagazynowanej w jądrze atomowym na skalę masową, co niesło i niesie z sobą bardzo wiele korzyści, lecz może mieć też niszczycielską moc. W tej pracy istotny jest jednak inny aspekt ludzkiego masowego wykorzystywania energii jądrowej – skażenia promieniotwórcze środowiska.

Skażenia promieniotwórcze środowiska zostały zainicjowane zarówno wskutek m.in. wydobywania i przetwarzania naturalnie występujących w skorupie ziemskiej złóż bogatych w substancje promieniotwórcze, jak i w efekcie produkcji sztucznych izotopów promieniotwórczych; a w każdym razie izotopów występujących poniżej limitów detekcji, zanim człowiek nauczył się je wytwarzać, stąd nazywa się je również antropogenicznymi. Dalsze wykorzystanie materiałów promieniotwórczych, czy to do produkcji energii za pomocą kontrolowanej lub niekontrolowanej reakcji łańcuchowej, czy w medycynie jądrowej, a także katastrofy oraz awarie w różnego typu instalacjach jądrowych, doprowadziły do rozprzestrzenienia się radioizotopów, powodując globalne i lokalne skażenia środowiska. Przy czym znów należy podkreślić dwoistość charakteru tych zanieczyszczeń: zwiększenie ekspozycji środowiska na promieniowanie jądrowe emitowane przez naturalnie występujące radionuklidy (*technically enhanced naturally occurring radioactive materials* – TENORM) oraz wprowadzenie do środowiska tych, które dziś nazywamy sztucznymi.

1.2 Charakterystyka badanych izotopów promieniotwórczych

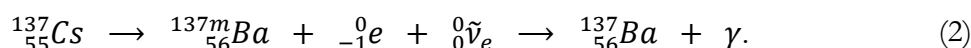
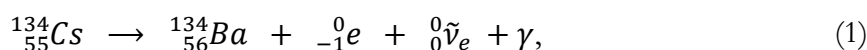
1.2.1 Cez-134 i 137

Pierwiastek chemiczny zwany cezem, o liczbie atomowej $Z = 55$, został odkryty w 1860 roku przez Roberta Bunsena i Gustava Kirchhoffa podczas spektroskopowego badania wody mineralnej pochodzącej z Dürkheim w Niemczech (Kirchhoff i Bunsen, 1861). Cez to metal alkaliczny, należący do I grupy układu okresowego. Elektron walencyjny cezu znajduje się na orbitalu s. Tworząc związki chemiczne występuje więc na +I stopniu utlenienia, a w roztworze wodnym jako uwodniony jon Cs^+ . Charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością. Wykazuje podobieństwo chemiczne do potasu, co powoduje, że łatwo wnika zamiast niego w różne elementy ekosystemu, w których potas odgrywa rolę makroelementu, co może mieć działanie toksyczne.

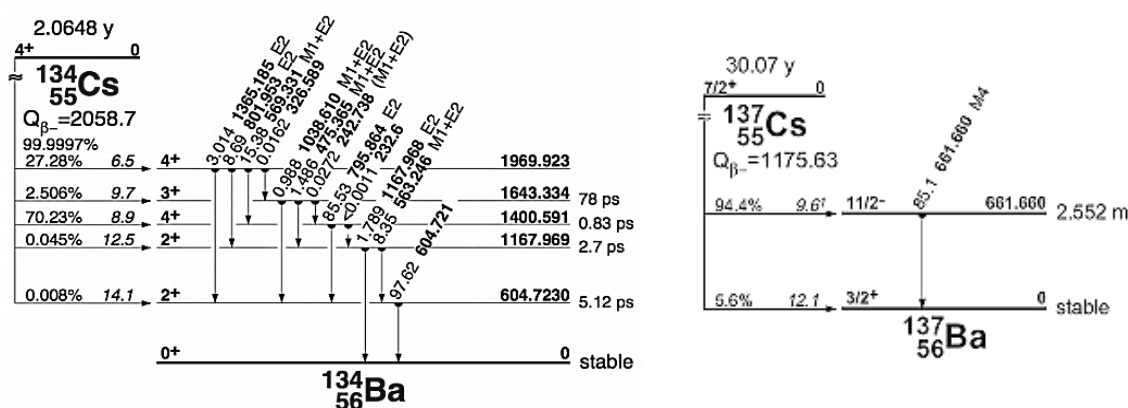
Jedyny stabilny izotop tego pierwiastka ma liczbę masową $A = 133$. Pochodzenie omawianych tu niestabilnych izotopów cezu jest generalnie antropogeniczne, choć nie można wykluczyć ich występowania w skromnych ilościach przed Erą Jądrową. Radioizotop ^{137}Cs jest jednym z najistotniejszych produktów reakcji rozszczepienia jąder uranu i plutonu. W przypadku rozszczepienia neutronami termicznymi jądra ^{235}U , prawdopodobieństwo powstania ^{137}Cs wynosi 6,3% (rys. 5) (Letho i Hou, 2011). Co więcej, jest otrzymywany zarówno podczas kontrolowanej jak i niekontrolowanej reakcji łańcuchowej, dlatego do uwolnienia ^{137}Cs dochodzi wskutek wybuchu bomby jądrowej, awarii elektrowni jądrowych lub przeróbki wypalonego paliwa. Natomiast izotop ^{134}Cs nie jest bezpośrednim produktem reakcji rozszczepienia. Jednak w efekcie tego procesu powstaje m.in. ^{133}Xe , izotop nietrwały

($T_{1/2} = 5,247$ dni), który ulega rozpadowi beta minus do stabilnego ^{133}Cs . W warunkach umożliwiających aktywację neutronową cezu – 133, powstaje niestabilny ^{134}Cs . Jest to możliwe tylko przy okazji kontrolowanej reakcji łańcuchowej, *ergo* istotne uwolnienie ^{134}Cs do środowiska musi być związane z awarią elektrowni jądrowej, jak np. w Czarnobylu czy Fukushima. Z uwagi na stosunkowo krótki $T_{1/2}$, radioizotop ten sygnalizuje „świeże” uwolnienia.

Czasy połowicznego zaniku ^{134}Cs i ^{137}Cs wynoszą odpowiednio: 2,062 oraz 30,07 lat (Firestone i inni, 1996), co oznacza, że ten drugi zostaje w środowisku znacznie dłużej. Obydwa izotopy ulegają rozpadowi beta minus według poniższych schematów:

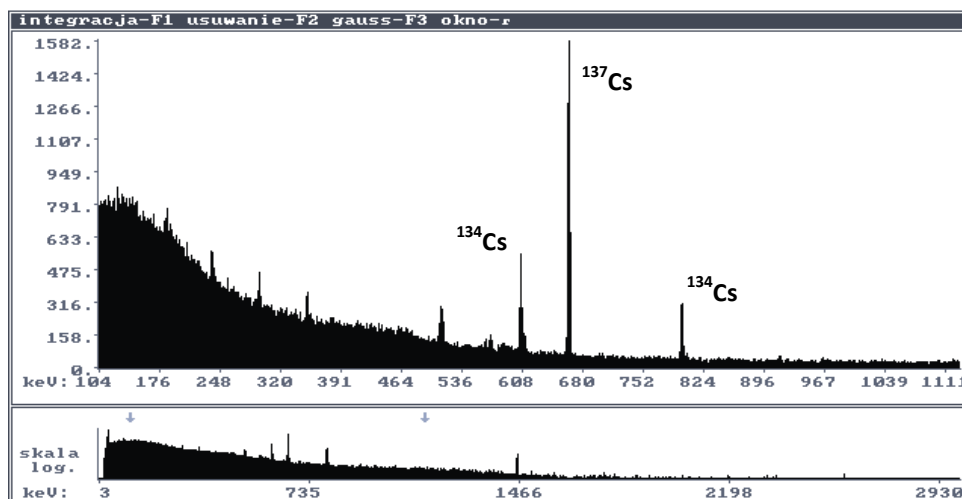


Emitowane w wyniku powyższych przemian wysokoenergetyczne kwanty γ , pozwalają, w większości przypadków, wykryć obecność izotopów cezu za pomocą spektrometru gamma bezpośrednio z badanej próbki, bez konieczności stosowania radiochemicznych procedur wydzielenia i zateżania. W przypadku ^{137}Cs jest to kwant o energii 662 keV, zaś ^{134}Cs można zidentyfikować na podstawie najbardziej prawdopodobnych przejść pomiędzy poziomami jądrowymi, dla których różnica energii wynosi: 605 keV oraz 796 keV (rys. 1 i rys. 2).



Rysunek 1. Schematy rozpadów ^{134}Cs oraz ^{137}Cs (Firestone i inni, 1996).

Temperatura wrzenia cezu jest stosunkowo niska i wynosi 671 °C (Eichstaedt, 1973). Tak więc nie tylko podczas nuklearnych eksplozji, ale i w wypadkach typu czarnobylskiego całkowicie wyparowuje, a gdy powstała chmura ulega schłodzeniu, cez wiąże się z aerozolami atmosferycznymi. Pierwiastek ten raczej nie występuje w „gorących cząstkach”, które w większości stanowią fragmenty paliwa lub fragmenty materiału z broni jądrowej, ponieważ odrywa się od nich podczas odparowywania.



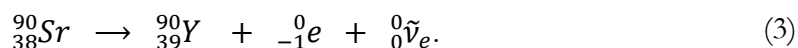
Rysunek 2. Przykładowe widmo promieniowania gamma ryżu brązowego z Japonii, z liniami widmowymi świadczącymi o obecności ^{134}Cs oraz ^{137}Cs w badanej próbce, uzyskane za pomocą spektrometru promieniowania gamma z detektorem HPGe.

1.2.2 Stront – 85 i 90

Stront został uznany za „odrębną swoistą ziemię” w 1790 roku przez Adaira Crawford’a, a wyizolowany przez Humphry B. Davy’ego w 1808 r. Nazwa pochodzi od szkockiej miejscowości Stronathian, w pobliżu której po raz pierwszy znaleziono minerały zawierające stront (Eichstaedt, 1973). Stanowi metal ziem alkalicznych o liczbie atomowej $Z = 38$, zatem należy do grupy II układu okresowego. Posiada dwa elektrony walencyjne na orbitalu s. W związkach chemicznych przyjmuje +II stopień utlenienia. Jest dobrze rozpuszczalny, w roztworze wodnym występuje jako uwodniony jon Sr^{2+} . Wykazuje podobieństwo chemiczne do wapnia, co ułatwia gromadzenie się strontu m.in. w kościach czy mleku.

Pierwiastek ten posiada 32 izotopy, z czego 4, o liczbach masowych $A = 84, 86, 87, 88$, są stabilne. Nietrwały izotop ^{90}Sr jest produktem reakcji rozszczepienia, powstającym z wysoką wydajnością – 5,8% w przypadku rozszczepienia jądra ^{235}U neutronami termicznymi (rys. 5) (Letho i Hou, 2011). W zauważalnych, mierzalnych ilościach został wprowadzony do środowiska na skutek masowego wykorzystywania energii jądrowej w XX w. Z uwagi na stosunkowo długi czas połowicznego zaniku, wynoszący 28,78 lat (Firestone i inni, 1996), jest jedynym pozostającym izotopem strontu po kilku latach od uwolnienia, co czyni go razem z ^{137}Cs najważniejszym produktem rozszczepienia jąder uranu i plutonu.

Jest czystym beta emiterym z maksymalną energią cząstek beta wynoszącą 0,54 MeV. Przebieg rozpadu jądrowego radiostrontu jest następujący:

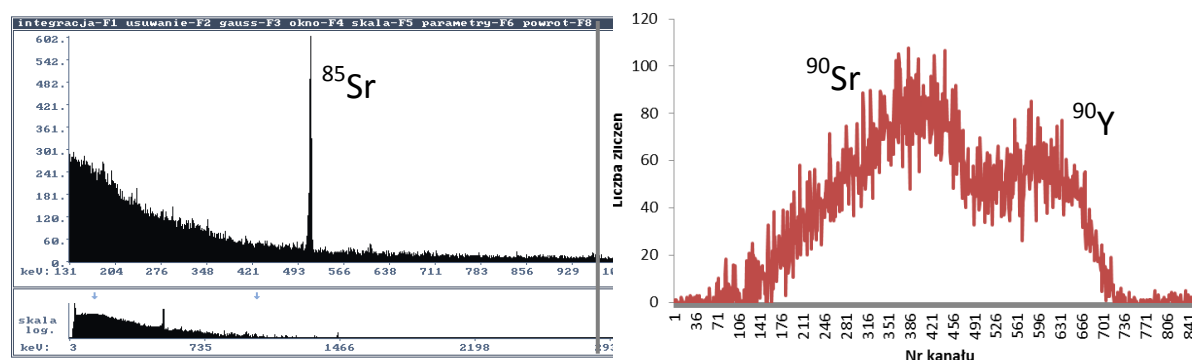


Radiotoksyczność strontu-90 zwiększa się z powodu produktu jego przemiany, czyli itru-90. Czas półtrwania ^{90}Y wynosi jedynie 64 h, a w efekcie także rozpadu β^- , emitowane przez niego elektrony charakteryzują się bardzo wysoką maksymalną energią wynoszącą 2,27 MeV

(Firestone i inni, 1996). Należy podkreślić, że pomiar ^{90}Sr wymaga zastosowania radiochemicznych procedur separacji z próbki, ponieważ promieniowanie beta jest znacząco mniej przenikliwe w stosunku do promieniowania gamma. Elektrony emitowane przez frakcję strontową mogą być rejestrowane za pomocą licznika ciekłoscyntylacyjnego LSC (*liquid scintillation counter*) natychmiast po separacji, by wyeliminować problem narastającego ^{90}Y , lub po około 3 tygodniach, aż nastąpi równowaga pomiędzy aktywnościami obydwu izotopów. W tym drugim przypadku rejestrowane będą elektrony zarówno z rozpadu ^{90}Sr jak i ^{90}Y (rys. 3).

Podczas reakcji rozszczepienia produkcja ^{90}Sr występuje w przybliżeniu na podobnym poziomie jak ^{137}Cs , jednakże depozycja strontu-90 z globalnego opadu była nieco niższa (około 30%) niż cezu-137. W opadzie czarnobylskim, na terenach odległych od elektrowni, udział frakcji strontowej był jeszcze niższy, w przybliżeniu stanowiąc jedynie 1 – 10%, w zależności od odległości od źródła. Z kolei na obszarze leżącym w bliskim sąsiedztwie, depozycja strontu była relatywnie wyższa względem cezu. Duży wpływ na ten stan rzeczy miała niższa lotność strontu w stosunku do cezu, jako że jego temperatura wrzenia to aż 1381 °C (Eichstaedt, 1973). Ponadto, w przypadku opadu czarnobylskiego stront transportowany był zasadniczo przez większe niż cez aerozole, pochodzących z pierwotnego wybuchu oraz w mniejszym stopniu obecny był we frakcji aerozoli, powstających w czasie pożaru.

Sztuczny izotop Sr-85 wykorzystywany jest jako znacznik w procedurze radiochemicznej, co pozwala wyznaczyć stężenie aktywności ^{90}Sr oraz wydajność chemiczną procedury. Charakteryzuje się dość krótkim czasem połowicznego zaniku, $T_{1/2} = 64,84$ dni, i emituje m.in. kwanty gamma o energii $E_\gamma = 514$ keV (96%) (Firestone i inni, 1996), które rejestrowane są za pomocą spektrometrów promieniowania gamma (rys. 3). Ten krok poprzedza pomiar właściwy, który jak już wspomniano odbywa się za pomocą licznika ciekłoscyntylacyjnego.



Rysunek 3. Przykładowe widmo promieniowania gamma znacznika ^{85}Sr (po lewej) oraz widmo cząstek beta ^{90}Sr po ustaleniu równowagi z ^{90}Y (po prawej) uzyskane za pomocą spektrometru gamma i licznika LSC, odpowiednio.

1.2.3 Tor – 229, 230 i 232

Tor jest naturalnym i względnie powszechnie występującym pierwiastkiem, prawie tak jak ołów, o liczbie atomowej $Z = 90$. Jego abundancja w skorupie ziemskiej jest na poziomie

8 ppm, to jest około 3,5 razy więcej od uranu (Letho i Hou, 2011). Głównym źródłem toru są monocyty (Ca,La,Nd,Th)PO₄, w których tor może stanowić 12% całkowitej zawartości. Co ciekawe, jego odkrywca Jöns Jacob Berzelius dwukrotnie ogłaszał znalezienie toru, lecz dopiero za ostatnim razem w roku 1828 była to prawda (za pierwszym był to zasadowy fosforan itru) (Eichstaedt, 1973).

Konfiguracja elektronowa toru [Rn]6d²7s² sprawia, że praktycznie jedynym dostępnym stopniem utlenienia jest +IV. W roztworze wodnym występuje zatem jako jon Th⁴⁺. Łatwo tworzy kompleksy szczególnie z fluorkami, siarczanami, fosforanami i węglanami, choć są one słabsze od reszty aktynowców. Jest wysoce nierozpuszczalny, co znacznie ogranicza jego migrację.

Pierwiastek ten nie posiada stabilnego izotopu, zaś niestabilnych i zarazem naturalnie występujących jest sześć, ich liczby masowe są następujące: 227, 228, 230, 231, 232 oraz 234. Th-232, o najdłuższym czasie połowicznego zaniku i dający początek szeregowi torowemu, stanowi 99,9995% całej masy toru pierwiastkowego. Drugi w kolejności pod względem abundancji izotop toru – Th-230, jest członkiem szeregu uranowego U-238, to jednak oznacza, że występuje w naturze już około milion razy rzadziej. Frakcje pozostałych izotopów, jak można się spodziewać, są jeszcze bardziej szcążkowe.

Obydwa izotopy toru są alfa emiternami (tabela 1). Ze względu na czasy połowicznego zaniku i wspomniane wcześniej naturalne abundancje, aktywność ²³⁰Th stanowi typowo 90% aktywności ²³²Th (Letho i Hou, 2011). Wszelkie procesy fizykochemiczne, których w naturze dostatek, będą zaburzać tę wartość, niemniej stanowi ona pewien punkt odniesienia. Widmo cząstek α emitowanych przez frakcję torową, wyizolowaną z badanej próbki, jest mierzone za

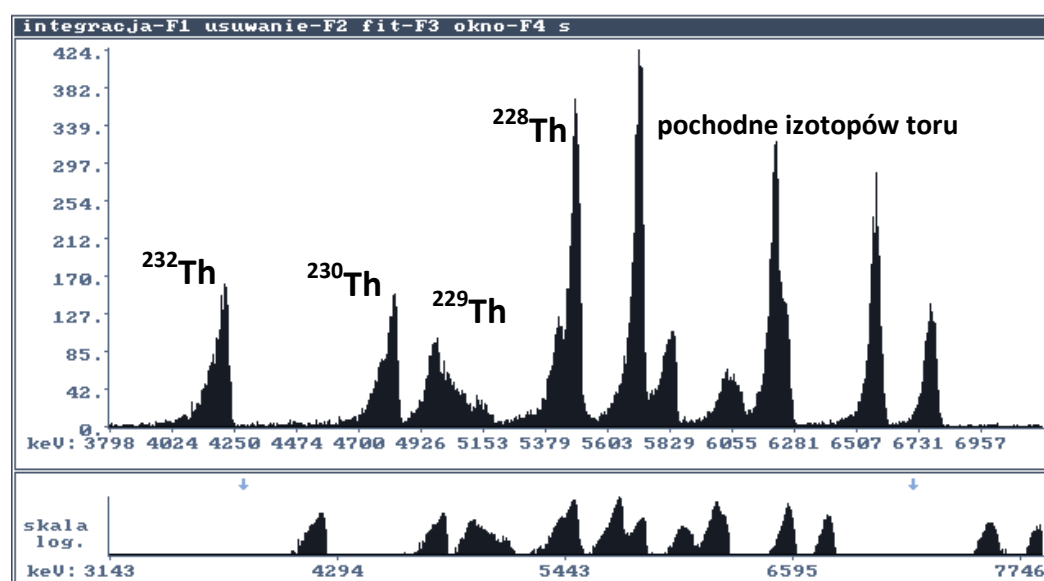
Tabela 1. Parametry charakteryzujące własności promieniotwórcze wybranych izotopów toru (Firestone i inni, 1996).

Izotop	<i>T</i> _{1/2}	Typ rozpadu	Główne energie cząstek [keV]* (intensywność kwantowa)
²²⁷ Th	18,72 dni	α	6038 (24,2%) 5978 (23,5%) 5757 (20,4%)
²²⁸ Th	1,91 lat	α	5423 (72,2%) 5340 (27,2%)
²²⁹ Th	7340 lat	α	4845 (56%) 4901 (10%) 4815 (9,3%) 5053 (6,6%)
²³⁰ Th	75400 lat	α	4687 (76,3%) 4621 (23,4%)
²³¹ Th	25,52 h	β-	288 (37%) 305 (35%)
²³² Th	1,4·10 ¹⁰ lat	α	4012 (78,2%) 3947 (21,7%)
²³⁴ Th	24,1 dni	β-	199,1 (70,3%) 106,7 (19,2%) 106,28 (7,6%)

* - dla cząstek beta są to energie maksymalne

pomocą spektrometrów promieniowania alfa (rys. 4). Wymaga to zastosowania uprzednio radiochemicznych procedur, podczas których w roli znacznika wewnętrznego używany jest sztuczny alfa emitery – ^{229}Th (pochodna sztucznego szeregu neptunowego zapoczątkowanego przez Np-237) (tabela 1).

W widmie promieniowania alfa dla danej próbki występuje także Th-228 oraz może pojawić się Th-227 (rys. 4, tabela 1). Pierwszy jest po prostu pochodną Th-232. Drugi rzadkiego szeregu uranowo – aktynowego inicjowanego przez U-235, co sprawia, że jego zawartość i aktywność jest bardzo niska (często poza limitem detekcji), w efekcie ginąc pośród widocznych także na widmie pochodnych toru (rys. 4). Pozostałe naturalne izotopy Th-231 i 234 są beta emitarami o bardzo krótkich czasach półrozpadu (tabela 1). Stanowią pochodne szeregów U-235 oraz U-238, odpowiednio, są więc nieustannie wytwarzane. Izotopy toru, o których mowa w tym akapicie, z różnych, lecz dość oczywistych względów, nie były analizowane w badaniach autorki. Mniej jasnym może być jedynie powód pominięcia w analizie Th-228. Otóż w początkowym etapie chemicznej obróbki dodawano do próbki znacznik wewnętrzny w postaci sztucznego U-232. Pochodną znacznika uranowego jest m.in. Th-228, tak więc we frakcji torowej izotop ten będzie miał dwa źródła pochodzenia. Komplikuje to jego analizę na tyle, że zdecydowano się z niej zrezygnować.

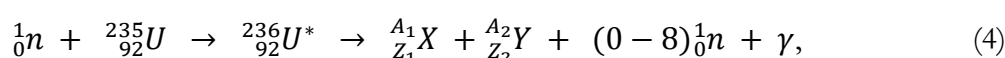


Rysunek 4. Przykładowe widmo promieniowania alfa naturalnych izotopów toru oraz sztucznego znacznika Th – 229. Na prawo od Th – 228 znajdują się linie widmowe generowane przez produkty rozpadu izotopów toru, charakteryzujące się krótkimi $T_{1/2}$.

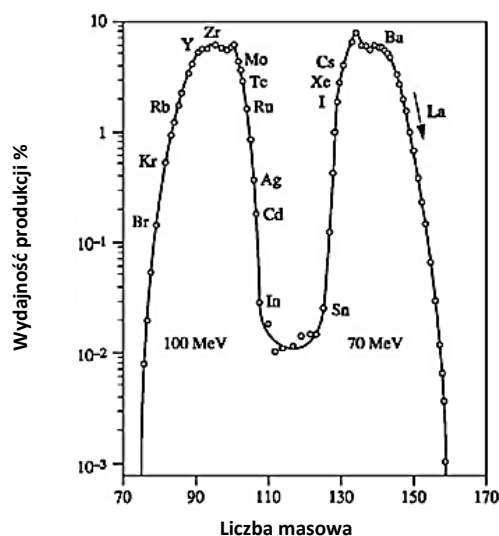
Rozpadom alfa izotopów toru towarzyszy emisja kwantów γ o szerokim zakresie energii i, niestety, bardzo niskich intensywnościach. Posługując się spektrometrią gamma można jednakże, niebezpośrednio, oznaczać aktywność ^{232}Th za pomocą jądra pochodnego – ^{228}Ac ($E_\gamma = 74,7$ keV, 48%; Firestone i inni, 1996). Należałoby tu jeszcze wspomnieć o istotnych własnościach Th-232, który poza rozpadem alfa może ulec rozszczepieniu wymuszonemu przez prędkie neutrony. Jednak ten proces musi konkurować z wydajnym wychwytem neutronu, w wyniku czego powstaje po prostu inny izotop (ten drugi proces wykorzystywany jest do produkcji ^{229}Th).

1.2.4 Uran – 232, 234, 235 i 238

Ze wszystkich omawianych tu pierwiastków, ale i spośród większości znajdujących się w tablicy Mendelejewa, uran zrobił największą „karierę”, choć jego początki w ogóle tego nie zapowiadały. Przez setki lat był po prostu żółtym proszkiem do barwienia szkła (Caley, 1948). Blisko 100 lat po zidentyfikowaniu tego pierwiastka przez aptekarza Martina Heinricha Klaprotha w 1789 r., to właśnie wysyłane przez jądra uranu promieniowanie jądrowe doprowadziło do, wspomnianego już, odkrycia radioaktywności (Eichstaedt, 1973). Lecz jego masowe wykorzystywanie nastąpiło jeszcze później wraz z odkryciem nieznanego dotąd zjawiska – reakcji rozszczepienia. Kluczowym izotopem okazał się być U-235, w szczególności poddany działaniu strumieniowi neutronów, gdy to rozszczepia się¹ zgodnie z poniższym schematem:



uwalniając olbrzymie ilości energii; w tym pojedynczym procesie – około 200 MeV (Strzałkowski, 1969). Najwyższe prawdopodobieństwo wystąpienia reakcji rozszczepienia dla tego radionuklidu osiągnąć można, gdy szybkości wywołujących je neutronów są porównywalne z szybkościami cząsteczek gazu w warunkach normalnych – są to tzw. neutrony termiczne. Następstwem tej reakcji są nowe jądra X i Y, o bardzo szerokim spektrum liczb atomowych Z_1, Z_2 (tym bardziej liczb masowych A_1, A_2), produkowane



Rysunek 5. Procentowy rozkład produktów rozszczepienia wywołanego neutronami termicznymi U-235 w zależności od ich liczby masowej.

z różną wydajnością zgodnie z danymi przedstawionymi na rys. 5. Większość z nich szybko zanika, charakteryzując się względnie krótkimi $T_{1/2}$. W reakcji rozszczepienia powstają także kolejne neutrony, przy czym ich liczba waha się od 0 do 8 w zależności od liczb masowych A_1, A_2 jąder X i Y, średnio wynosząc $\sim 2,5$. I ten fakt jest właśnie sednem całego zamieszania

¹ ${}^{235}\text{U}$ jak i ${}^{238}\text{U}$ mogą ulegać także rozszczepieniu spontanicznemu, jednak prawdopodobieństwo tych procesów jest niezmiernie małe. Ponadto ${}^{238}\text{U}$ ulega rozszczepieniu wymuszonemu neutronami prędkimi.

wokół uranu w XX w. W sprzyjających, bowiem, warunkach kolejne neutrony mogą zainicjować rozszczepienia kolejnych jąder, wywołując całą lawinę rozpadów na zasadzie tzw. reakcji łańcuchowej. W wyniku rozszczepienia jąder uranu-235 uzyskuje się około 2,5 miliona razy więcej energii niż ze spalania węgla. Kontrolowaną reakcję łańcuchową wykorzystuje się w reaktorach elektrowni jądrowych czy napędach jądrowych, niekontrolowana zaś prowadzi do wybuchu ładunków jądrowych. W roli materiału rozszczepialnego stosuje się także domieszki izotopu uranu ^{233}U . Ponieważ nie występuje w naturze, produkuje się go poprzez aktywację neutronową naturalnego ^{232}Th .

Uran jest ostatnim naturalnym i stosunkowo powszechnie występującym pierwiastkiem. W skali globu zawartość uranu w litosferze wynosi około 2,3 ppm (Letho i Hou, 2011). Występuje w postaci rud, np. blendy smolistej. Posiadając 92 protony w jądrze wchodzi w skład aktynowców. Oczywiście wszystkie jego izotopy są radioaktywne i tylko trzy występują naturalnie: U-234, 235 oraz 238. Ostatnie dwa dają początek szeregom promieniotwórczym, zaś U-234 jest pochodną szeregu zainicjowanego przez U-238. Abundancja ^{238}U jest najwyższa i wynosi 99,25%, zawartość ^{235}U stanowi zaledwie 0,72%, czyli około 0,01% przypada na ^{234}U (Eichstaedt, 1973).

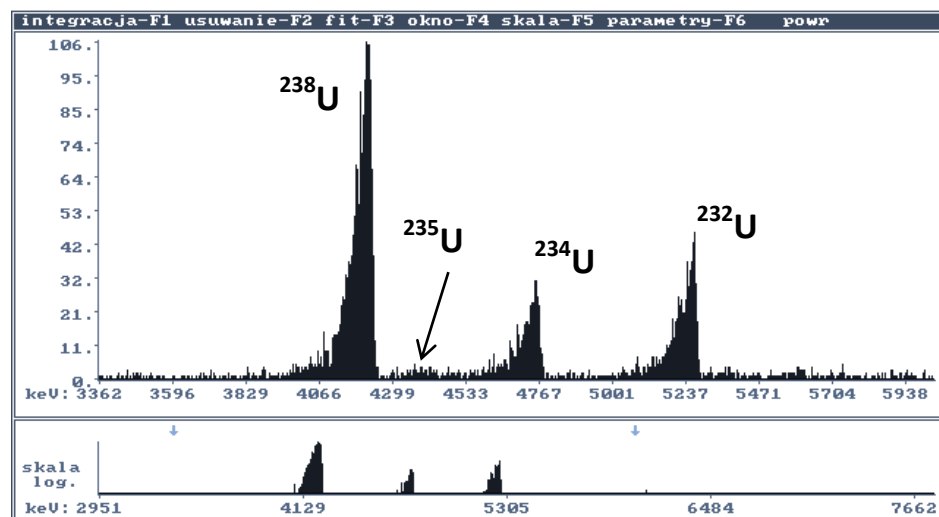
Konfiguracja elektronowa uranu ma postać: $[\text{Rn}]5f^36d7s^2$, co determinuje dostępność stopni utlenienia od +III do +VI, jednak tylko +IV oraz +IV są tymi najbardziej stabilnymi. W przypadku tych najwyższych stopni utlenienia, z powodu dużego ładunku, przyłączane są atomy tlenu, tworząc aniony: UO_2^+ i UO_2^{2+} nawet w roztworach o bardzo niskim pH. Uran tworzy generalnie bardzo silne kompleksy, w szczególności z anionami: F^- , PO_3^{3-} czy CO_3^{2-} . Jest ponadto dobrze rozpuszczalny, a zatem wykazuje także dużą mobilność (Letho i Hou, 2011).

Tabela 2. Parametry charakteryzujące rozpad promieniotwórczy wybranych izotopów uranu (Firestone i inni, 1996).

Izotop	$T_{1/2}$ [lat]	Typ rozpadu	Główne energie cząstek [keV] (intensywność kwantowa)
^{232}U	67	α	5320 (68%) 5263 (32%)
^{234}U	$2,46 \cdot 10^5$	α	4775 (72%) 4722 (28%)
^{235}U	$7,04 \cdot 10^8$	α	4398 (55%) 4366 (17%) 4215 (5,7%)
^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$	α	4198 (79%) 4151 (21%)

Występujące w naturze izotopy uranu są alfa emiternami (tabela 2), aczkolwiek emitują także kwanty gamma z reguły o bardzo niskich intensywnościach. Czasy połowicznego zaniku oraz naturalne zawartości poszczególnych radioizotopów determinują typowe relacje między ich aktywnościami. I tak zazwyczaj, stosunek aktywności dla $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynosi 1, zaś w przypadku $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ zaledwie 0,046 (Letho i Hou, 2011). Na skutek różnorodnych procesów te względne aktywności ulegną zmianie, np. poprzez wzbogacanie uranu na korzyść ^{235}U . Można dokonywać takiego rozpoznania przede wszystkim posługując się

spektrometrią promieniowania alfa (rys. 6). Jako znacznik w procedurze radiochemicznej, która w tym przypadku również musi być zastosowana, jest wykorzystywany sztuczny izotop i alfa emitery ^{232}U (tabela 2). Rozważając zastosowanie spektrometrii gamma należy podkreślić, że tylko ^{235}U emituje fotony, m.in. o energii $E_\gamma = 186 \text{ keV}$ i intensywności równej 54% (Firestone i inni, 1996), które mogą pomóc w detekcji tego izotopu. Pozostały szeroki wachlarz kwantów γ ginie w tle spektrometru.



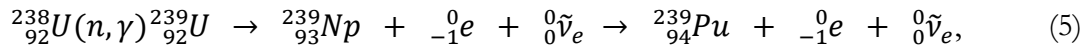
Rysunek 6. Przykładowe widmo uzyskane przy pomocy spektrometru alfa dla źródła zawierającego izotopy uranu, wyizolowanych z próbki porostu, z wyraźnym zaburzonym stosunkiem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, świadczącym być może o wymyciu tego pierwszego.

1.2.5 Pluton – 238, 239, 240, 241 i 242

Odkrycie plutonu nastąpiło przy okazji sztucznie wywołanej reakcji jądrowej polegającej na bombardowaniu uranu jądrami deuteru przez zespół pracujący pod kierunkiem amerykańskiego chemika Glenna T. Seaborga w 1941 roku (Seaborg i inni, 1946). Z kolei naturalnie występujący pluton znaleziono rok później poprzez chemiczne wyizolowanie z kanadyjskiego uraninitu (Seaborg i Perlman, 1948).

Pierwiastek ten należy do aktynowców i transuranowców zarazem. Jego liczba atomowa $Z = 94$, zaś konfiguracja elektronowa: $[\text{Rn}]7s^25f^6$ implikuje szerokie spektrum stopni utlenienia dostępnych temu pierwiastkowi: od +III aż do +VII. W roztworze może pojawić się kilka stopni utlenienia jednocześnie, choć Pu(VII) powstaje niezwykle rzadko. Najbardziej stabilnym stopniem utlenienia jest +IV, szczególnie w ośrodku o niskim (kwaśnym) pH, i, z radiochemicznego punktu widzenia, stanowi najbardziej pożądaną formę plutonu. Z upływem czasu Pu(IV) ulega dysproporcji do wyższych stopni utlenienia, jest to jednakże względnie powolny proces. W roztworze wodnym Pu(III) i Pu(IV) występują jako uwodnione kationy: Pu^{3+} i Pu^{4+} , zaś Pu(V) oraz Pu(VI) z uwagi na duży ładunek, przylączają atomy tlenu tworząc kationowe dwutlenki: PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Pluton, w szczególności Pu(IV), tworzy silne kompleksy przede wszystkim z anionami F^- , CO_3^{2-} i PO_4^{3-} (Letho i Hou, 2011).

Jest to w zasadzie pierwiastek antropogeniczny. Proces naturalnej produkcji izotopów plutonu w efekcie neutronowo indukowanych reakcji jądrowych uranu:



jest rzadki i prowadzi do wytworzenia jedynie nieznacznych jego ilości. Zatem obserwowana aktualnie obecność plutonu w otoczeniu jest związana głównie z przemysłem jądrowym oraz działaniami militarnymi, od prób jądrowych począwszy, poprzez produkcję energii w reaktorach jądrowych, katastrofy satelitów, samolotów czy okrętów z materiałami jądrowymi na pokładzie, na zakładach przeróbki paliwa jądrowego skończywszy.

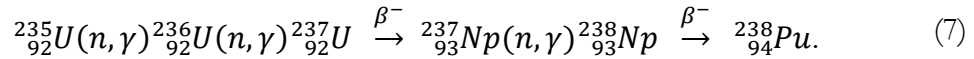
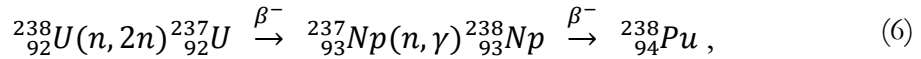
Tabela 3. Charakterystyka rozpadów promieniotwórczych wybranych izotopów plutonu (Firestone i inni, 1996).

Izotop	$T_{1/2}$ [lat]	Główny sposób rozpadu	Energie uwolnionych cząstek* [keV] (intensywność kwantowa)
${}^{238}\text{Pu}$	87,7	α	5499 (70,9%) 5456 (29,0%)
${}^{239}\text{Pu}$	$2,411 \cdot 10^4$	α	5157 (70,77%) 5144 (15,1%) 5105 (11,5%)
${}^{240}\text{Pu}$	$6,561 \cdot 10^3$	α	5168 (72,8%) 5124 (27,1%)
${}^{241}\text{Pu}$	14,35	$\beta^- > 99,99\%$ $\alpha 2,45 \cdot 10^{-39}\%$	20,8 4896 (83,2%) 4853 (12,2%)
${}^{242}\text{Pu}$	$3,75 \cdot 10^5$	α	4902 (76,49%) 4856 (22,4%)

* - w przypadku cząstek beta są to energie maksymalne

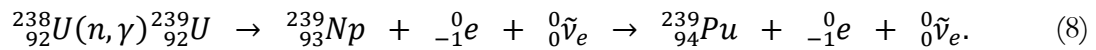
Pluton nie posiada stabilnych izotopów, a zważywszy na czasy połowicznego zaniku oraz koncentrację w środowisku, najistotniejszymi radioizotopami są: Pu-238, 239, 240 i 241 (tabela 3). Niemniej miliardy lat temu sytuacja dla „młodej” Ziemi mogła przedstawiać się inaczej. Na podstawie wykrywanych obecnie śladów, należy sądzić, że ${}^{244}\text{Pu}$, o najdłuższym czasie półrozpadu ($T_{1/2} = 8,01 \cdot 10^7$ lat) spośród wszystkich izotopów plutonu, musiał stanowić wówczas stosunkowo znaczącą frakcję (Taylor, 2001). Izotop ${}^{242}\text{Pu}$ został uwzględniony w niniejszym paragrafie wyłącznie z powodu stosowania go w trakcie sekwencyjnej procedury radiochemicznej (rys. 7). Umożliwiają to jego odpowiednio niskie stężenie w środowisku i własności promieniotwórcze przedstawione w tabeli 3.

Rozpady radioaktywne izotopu ${}^{238}\text{Pu}$ charakteryzują się wysoką gęstością mocy $\sim 6,8$ W/cm³, co wykorzystywane jest w systemach zasilania, gdzie energia emitowanych cząstek alfa zamieniana jest na energię elektryczną w tzw. radioizotopowych generatorach termoelektrycznych (RTG – *radioactive thermoelectric generator*) i stosowane np. w satelitach czy bezzałogowych latarniach morskich (Letho i Hou, 2011). Produkcja Pu – 238 występuje zarówno w reaktorach jądrowych jak i podczas eksplozji jądrowych w wyniku następującej sekwencji przemian jądrowych:

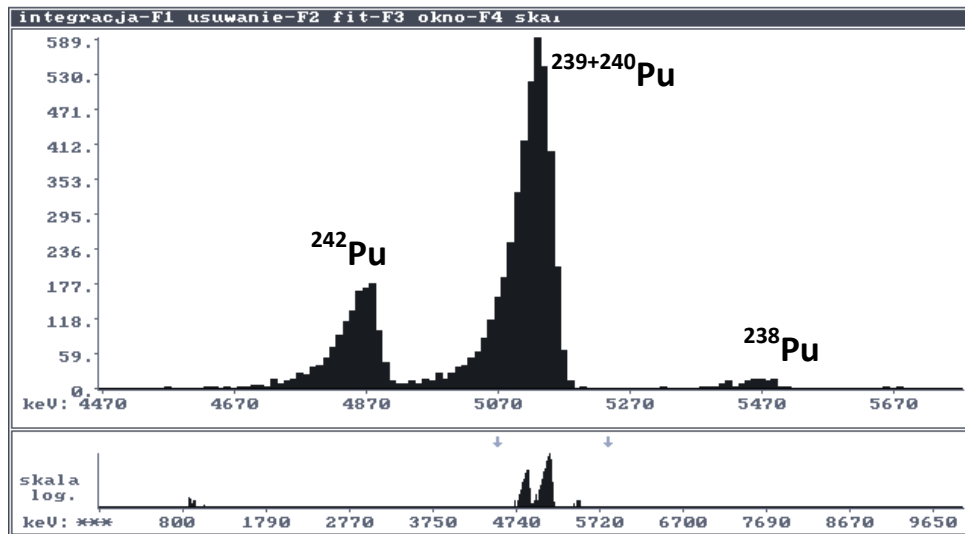


Pośrednie izotopy uranu i neptunu charakteryzują się wartkim zanikiem, dzięki czemu ${}^{238}\text{Pu}$ pojawia się niemal natychmiast.

Fundamentalnym izotopem przemysłu jądrowego jest Pu-239, z uwagi na możliwość wywołania reakcji rozszczepienia za pomocą neutronów powolnych oraz szybkich. Masa krytyczna ${}^{239}\text{Pu}$ wynosi poniżej 10 kg², czyli około 1/5 masy ${}^{235}\text{U}$, koniecznej do wywołania reakcji łańcuchowej (Letho i Hou, 2011). Ten fakt zaskutkowało wykorzystaniem Pu-239 w roli materiału wybuchowego w ładunkach jądrowych. Potem zaczęto stosować rzeczony izotop w roli materiału paliwowego dla reaktorów jądrowych. Większość Pu-239 produkowana jest poprzez bombardowanie ${}^{238}\text{U}$ neutronami w reaktorach jądrowych według schematu:



Proces ten jest bardzo intensywny, jako że pośrednie izotopy: ${}^{239}\text{U}$ i ${}^{239}\text{Np}$ charakteryzują się bardzo krótkimi czasami półtrwania, nieprzekraczającymi kilku dni. Izotopy plutonu o wyższych liczbach masowych produkowane są w efekcie sukcesywnego wychwytu



Rysunek 7. Przykładowe widmo promieniowania alfa uzyskane za pomocą spektrometru alfa dla źródła zawierającego izotopy Pu, otrzymanego z próbki poprzez radiochemiczną separację (Pu – 242 dodany w trakcie procedury jako znacznik).

neutronu: ${}^{239}\text{Pu}(n, \gamma){}^{240}\text{Pu}(n, \gamma){}^{241}\text{Pu}(n, \gamma){}^{242}\text{Pu}$, etc. Mechanizm ten ma miejsce chociażby już podczas produkcji ${}^{239}\text{Pu}$, zatem nie jest możliwe otrzymanie czystego ${}^{239}\text{Pu}$. Przy czym najistotniejszą domieszkę stanowi izotop ${}^{240}\text{Pu}$, w szczególności w wypalonym paliwie jądrowym stanowiącym odpad z reaktorów elektrowni jądrowych. Stwarza to pewne problemy pomiarowe z punktu widzenia spektrometrii promieniowania alfa, która jest

² Należy zaznaczyć, że wartość masy krytycznej zależy od geometrii, jest to jednak typowa wartość.

pierwszoplanową techniką wykrywania plutonowej kontaminacji. Zdolność rozdzielcza tej metody detekcji nie pozwala na rozróżnienie pomiędzy ^{239}Pu i ^{240}Pu , ze względu na podobne energie cząstek alfa emitowanych przez te izotopy (tabela 3). Powoduje to konieczność wyliczania aktywności dla sumy tych izotopów w badanym materiale, na podstawie uzyskanego widma (rys. 7). Istnieją, rzecz jasna, techniki umożliwiające ich oddzielną identyfikację, gdy istnieje taka konieczność, i należą do nich metody spektrometrii mas.

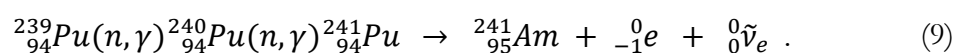
Izotopy plutonu wytworzone jako produkt główny i uboczny w różnego typu reaktorach jądrowych, a także podczas jądrowych eksplozji, rozprzestrzenione w wyniku zamierzonych oraz niezamierzonych działań, występują w charakterystycznym dla incydentu stosunku izotopowym, zależnym przede wszystkim od parametrów strumienia neutronów, czasu trwania „naświetlania” (bombardowania neutronami) oraz składu izotopowego materiału wyjściowego. Stosunki izotopowe plutonu odgrywają kluczową rolę w rozpoznawaniu jego pochodzenia w badanym materiale, służąc jako specyficzna sygnatura danego zdarzenia.

Pluton nie jest pierwiastkiem lotnym, temperatura wrzenia wynosi 3235 °C (Eichstaedt, 1973). Zatem jeżeli uwolnienie plutonu nie wiązało się z iniekcją aż do górnych warstw atmosfery, skażenie wystąpi jedynie w najbliższej strefie zdarzenia. W odwrotnej sytuacji dochodzi do rozprzestrzenienia plutonu globalnie. Występuje on zarówno w aerozolach (docierających do powierzchni gruntu w wyniku suchej i mokrej depozycji), jak i we fragmentach paliwa jądrowego, tzw. gorących cząstkach. Szereg właściwości fizykochemicznych sprawia, że jest pierwiastkiem silnie toksycznym, szczególnie groźna dla zdrowia może być inhalacja aerozoli zawierających pluton.

1.2.6 Ameryk – 241 i 243

Ameryk to kolejny po plutonie antropogeniczny, wysoce toksyczny aktywnowiec i transuranowiec, o liczbie atomowej $Z = 95$ oraz konfiguracji elektronowej: $[\text{Rn}] 7s^2 5f^7$. Co prawda, może występować w roztworze na stopniach utlenienia od +II do +VII, lecz +III jest absolutnie tym dominującym i najczęściej spotykanym. Ameryk tworzy słabsze kompleksy w stosunku do plutonu. Wykazuje chemiczne podobieństwo do lantanowców. Generuje to konieczność stosowania wielu kroków w radiochemicznej separacji ameryku z próbki, w której zwykle występują także pierwiastki ziem rzadkich. Temperatura wrzenia wynosi 2011 °C.

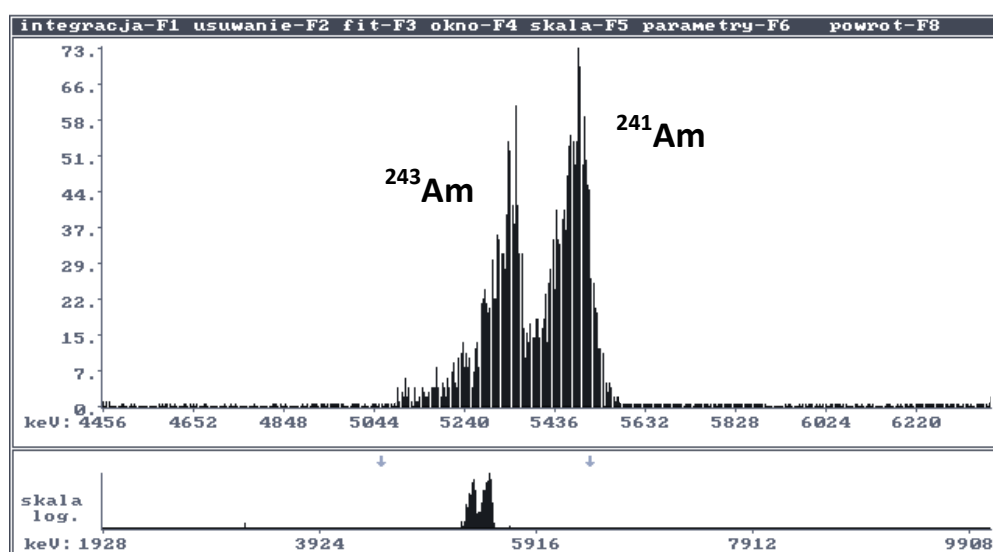
W 1944 pierwiastek ten zidentyfikowali amerykańscy naukowcy m.in. na drodze sukcesywnej aktywacji neutronowej ^{239}Pu , prowadzącej do pojawienia się izotopu ^{241}Am ³ (Ghiorso i inni, 1950):



Powstający w wyniku aktywacji neutronowej ^{241}Pu , charakteryzuje się względnie krótkim czasem $T_{1/2}$ i ulega przede wszystkim rozpadowi β^- (tabela 3), w odróżnieniu od reszty

³ Pierwsza reakcja jądrowa, w której powstał ameryk, polegała na bombardowaniu jąder uranu-238 cząstkami alfa: $^{238}_{92}\text{U}(\alpha, n)^{241}_{94}\text{Pu} \xrightarrow{\beta^-} ^{241}_{95}\text{Am}$, przeprowadzona w 1944 r. w zespole Glenna T. Seaborg’a (Ghiorso i inni, 1950).

rozważanych wcześniej izotopów plutonu. Ten właśnie fakt pozwala na powstanie α – emitera w postaci Am-241. Jak należy się spodziewać, jest to zarazem typowa reakcja zachodząca podczas pracy różnego typu reaktorów jądrowych, a także podczas wybuchów jądrowych. Czas półrozpadu w przypadku ^{241}Am wynosi 433 lata, a energia emitowanych cząstek α wynosi: 5,486 (84%) i 5,443 (13%). Emituje on także niskoenergetyczne kwanty γ , dla których $E_\gamma = 59,5$ keV (36%) (Firestone i inni, 1996). W rezultacie izotop ten pozostaje w środowisku jako jeden z bardziej znaczących śladów uwolnień radioaktywnych. Co ważne, jego ilość zwiększa się, dopóki ^{241}Pu nie ulegnie całkowitemu zanikowi. Mimo to można określić stosunki izotopowe dla ameryku i plutonu charakteryzujące dany incydent, w wyniku którego te antropogeniczne skażenia radioaktywne znalazły się w ekosystemie.



Rysunek 8. Przykładowe widmo promieniowania alfa uzyskane dla źródła z wyizolowanym Am – 241 i znacznikiem Am – 243.

Kolejny alfa emitery, wymieniony w tytule paragrafu, ^{243}Am jest produktem aktywacji neutronowej ^{242}Pu i następnie rozpadu β , któremu ulega ^{243}Pu . Czas jego półrozpadu wynosi 7370 lat, energie emitowanych cząstek α wynoszą: 5,275 (87%), 5,233 (11%) MeV. Z uwagi na zanedbywalną ewentualną produkcję w przemyśle jądrowym, jest używany w charakterze znacznika w procedurze radiochemicznej, w celu dokonania ilościowej oceny skażenia amerykiem-241. Realizuje się to zadanie przede wszystkim przy pomocy spektrometrii promieniowania alfa (rys. 8). Można także zastosować techniki spektrometrii mas. Albo, wykorzystując dość intensywne promieniowanie gamma emitowane przez Am-241 i unikając konieczności stosowania żmudnej radiochemicznej separacji, wykonać pomiary za pomocą spektrometrów gamma. W tym jednak wypadku, problemem może być tło spektrometru, stosunkowo wysokie szczególnie w obszarze niskich energii, co owocuje sporymi limitami detekcji (większymi niż w spektrometrii alfa).

1.3 Wybrane źródła skażeń promieniotwórczych

W regionie, którego dotyczy niniejsza rozprawa doktorska, najistotniejszymi wydają się być omówione poniżej globalne i lokalne źródła skażeń. Uwolnienia te miały miejsce zarówno w powietrzu, na lądzie oraz morzach. Zważywszy, że materiał badawczy, poddany analizom omawianym w kolejnych rozdziałach, pochodzi ze strefy przybrzeżnej Arktyki Zachodniej, toteż w obrębie zainteresowań pozostają przypadki skażenia radioaktywnego środowiska arktycznego zarówno lądowego jak i morskiego. Ponadto skupiono się przede wszystkim na omówieniu uwolnień tych radioizotopów, które były przedmiotem badań autorki.

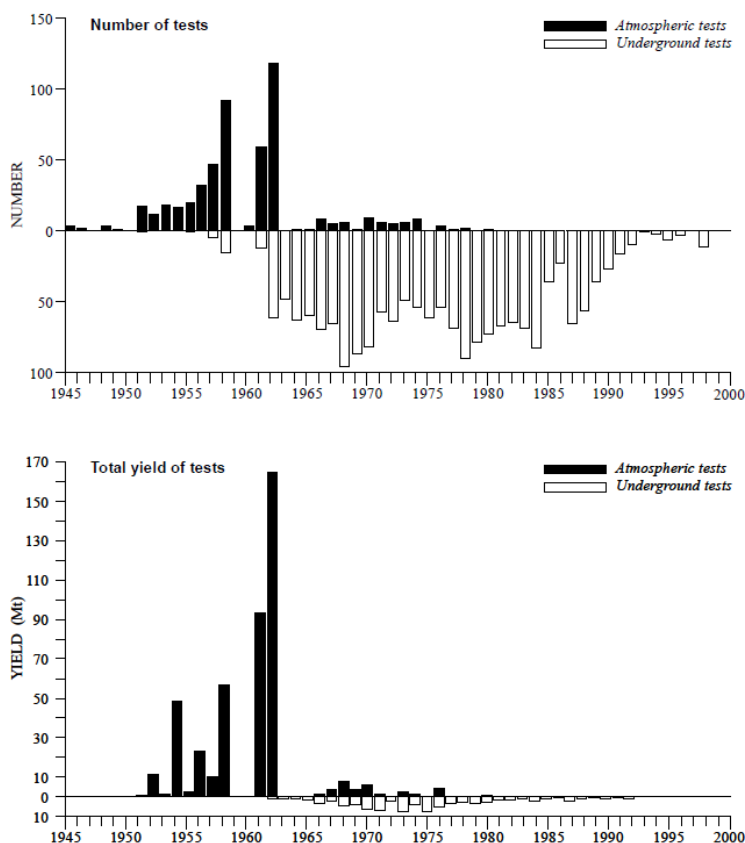
Ujmując problem ilościowo, należy zaznaczyć, iż rozważania te dotyczą poziomów rzędu ppm (*parts per million*), ppb (*parts per billion*), a nawet ppt (*parts per trillion*), zatem ilości śladowych i ultraśladowych. Z uwagi na to, zawartości radioizotopów lepiej jest wyrażać poprzez ich aktywność, która informuje wprost o skali uwolnień czy ewentualnego zagrożenia.

1.3.1 Globalny opad promieniotwórczy

Termin ten odnosi się do sztucznych radioizotopów, rozprzestrzenionych głównie poprzez prądy stratosferyczne na całej kuli ziemskiej, stanowiących pochodną atmosferycznych testów broni jądrowej.

W latach 1945 – 1980 wszystkie nuklearne mocarstwa prowadziły powietrzne próby broni jądrowej, co zostało już szczegółowo opisane w licznych publikacjach i raportach (np. Minatom, 1996; Norris i Arkin, 1996; UNSCEAR, 1982, 1993, 2000). Działania te zintensyfikowano w latach 1957 – 1958 oraz 1961 – 1962. Miejsca w sumie 543 atmosferycznych detonacji o sumarycznej uwolnionej energii równoważnej energii wybuchu 440 Mt TNT, ulokowane były w większości na Półkuli Północnej, przy czym główne tereny eksplozji znajdowały się na Pacyfiku, w Semipalatyńsku i na Nowej Ziemi (UNSCEAR 2000). Rysunek 9 przedstawia rozkład liczby przeprowadzonych testów broni jądrowej oraz ilości uwolnionej energii na przestrzeni lat.

Eksplozje broni jądrowej wynikały z zastosowania jednego lub dwóch jądrowych mechanizmów: rozszczepienia jąder ^{235}U lub ^{239}Pu podczas niekontrolowanej reakcji łańcuchowej oraz fuzji jądrowej deuteru i trytu. Ten ostatni mechanizm stosowany był w tzw. bombach termojądrowych, w których dochodziło najpierw do wybuchu pierwotnego na drodze reakcji rozszczepienia, co stwarzało odpowiednie warunki dla fuzji jądrowej i głównego wybuchu. Pozwalało to na uzyskanie większej ilości energii, rzędu energii uwalnianej przy eksplozjach kilku Mt TNT, podczas gdy w klasycznych bombach jądrowych były to energie odpowiadające energiom wydzielanym przy wybuchach dziesiątek kt TNT.

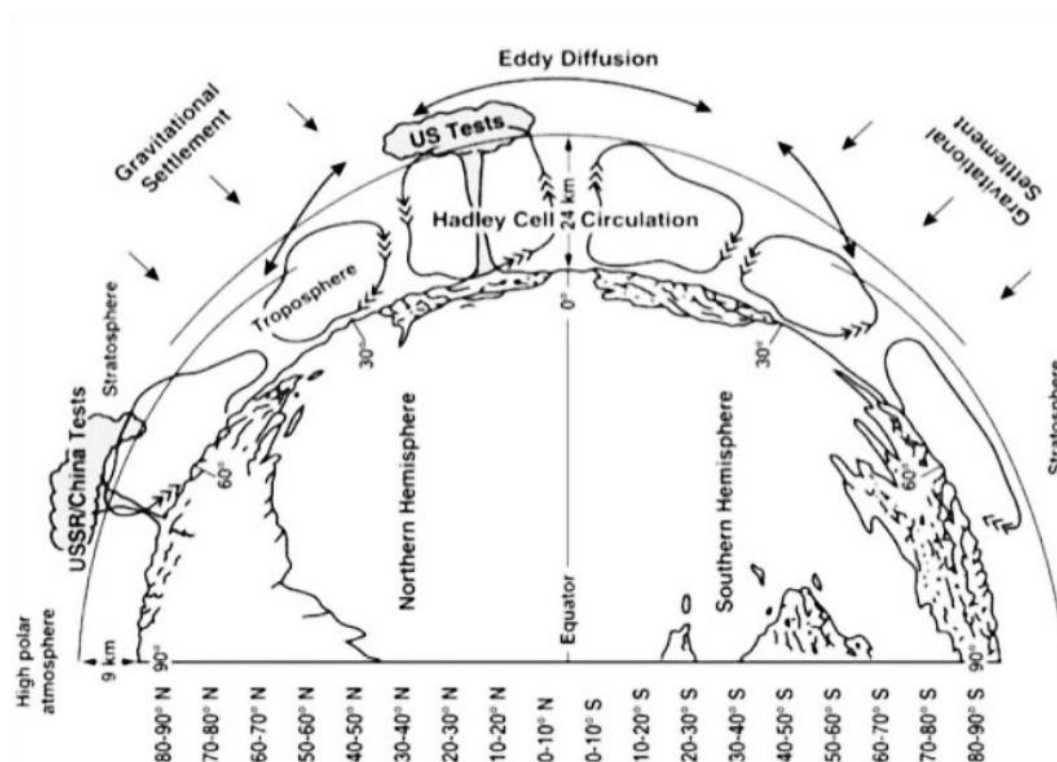


Rysunek 9. Wykresy przedstawiające ilość testów broni jądrowej oraz wartość uwalnianej energii wyrażonej poprzez Mt TNT, na przestrzeni lat 1945 – 2000 (UNSCEAR 2000).

Miało to także swoje dalekiego zasięgu konsekwencje, bowiem powstałe podczas eksplozji radioaktywne drobiny mogły dotrzeć aż do górnych warstwy atmosfery. Rzecz jasna strefa rozrzutu radioaktywnych „szczątków” zależała, poza uwolnioną energią, także od wysokości i szerokości geograficznej, na której dochodziło do eksplozji. Generalnie, przy energiach odpowiadających eksplozji rzędu kt TNT i wybuchu w dolnych partiach atmosfery była to troposfera. Częściej jednak do eksplozji dochodziło na dużych wysokościach i/lub były porównywalne z wybuchem rzędu Mt TNT, a wówczas strumień radionuklidów docierał do stratosfery. W tych wysokich warstwach atmosfery, przede wszystkim w stratosferze, możliwe było wymieszanie i rozprzestrzenienie radioizotopów nad całą planetą (rys. 10). Transfer radionuklidów na powierzchnię Ziemi następował w wyniku suchej i mokrej depozycji, powodując globalne uśrednione skażenie środowiska, charakteryzującym się jednak pewnym zróżnicowaniem przestrzennym w zależności od szerokości geograficznej czy ilości opadów na danym terytorium.

Według raportu UNSCEAR (1982) z ogółu radionuklidów uwolnionych do środowiska, aktywność zdeponowana w pobliżu miejsca eksplozji stanowiła 12%. Dla opadu troposferycznego, który występował w paśmie wokół Ziemi na szerokości geograficznej próby jądrowej, sięga 10%. W przypadku opadu stratosferycznego (czyli globalnego), który pojawiał się głównie na tej samej półkuli co miejsce detonacji, zdeponowana aktywność wyniosła 78%. W konsekwencji, po pierwsze skażenie półkuli północnej jest większe niż południowej (Wright i inni, 1999), po drugie lokalne maksima występują głównie wokół miejsca eksplozji, ale też na szerokościach geograficznych tejże eksplozji obserwuje się

regionalne nasilenie poziomu zanieczyszczeń. Bouville i inni (2002) zwracają jeszcze uwagę, że stężenie aktywności zdeponowanych radionuklidów jest proporcjonalne do ilości opadów, gdyż można przyjąć, że koncentracja izotopów przypadających na jednostkową objętość opadów dla danej szerokości geograficznej jest praktycznie stała.



Rysunek 10. Uproszczony model depozycji skażeń z globalnego opadu promieniotwórczego, charakteryzująca się występowaniem maksimum dla średnich szerokości geograficznych i minimum na biegunach, oraz główne procesy transportu radionuklidów między troposferą a stratosferą, a także lokalizacja najistotniejszych testów broni jądrowej (materiały szkoleniowe NRPA, 2016).

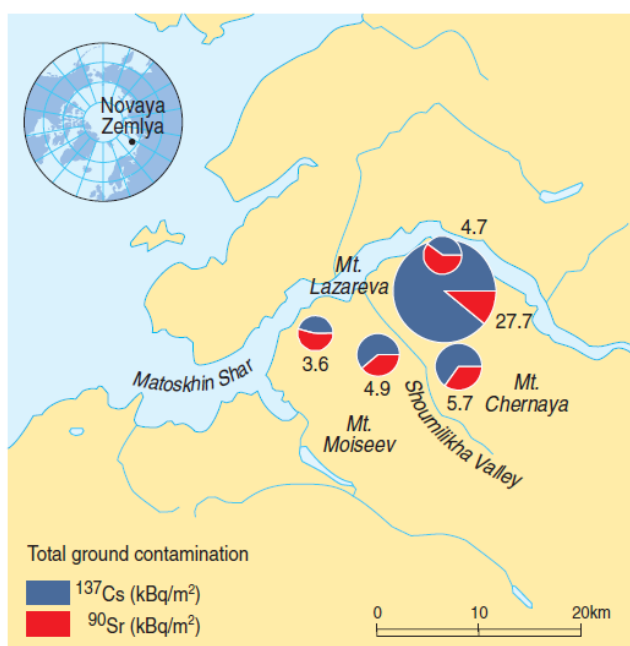
Ślady prób jądrowych w środowisku stanowią głównie następujące antropogeniczne radionuklidy: $^{238, 239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{137}Cs i ^{90}Sr . Są to produkty reakcji rozszczepienia, aktywacji neutronowej, rozpadu promieniotwórczego lub kilku tych procesów. Izotopy te charakteryzują się odpowiednio długim czasem połowicznego zaniku, ale też stosunkowo wysoką koncentracją wśród wszystkich produktów powstałych w czasie i po eksplozji, co powoduje, że relatywnie długo pozostają i często występują w otoczeniu.

Raport UNSCEAR z roku 2000 zawiera pełne i jedno z najbardziej aktualnych oszacowań sumarycznej aktywności poszczególnych radioizotopów uwolnionych podczas wybuchu materiałów jądrowych. Zatem całkowite aktywności wyniosły kolejno: 622 PBq ^{90}Sr , 948 PBq ^{137}Cs , około 11 PBq $^{239+240}\text{Pu}$ i 142 PBq ^{241}Pu . Informacje o izotopie ^{238}Pu podaje starszy raport z 1982 roku, gdzie wyemitowana aktywność w przeprowadzonych wybuchach jądrowych została oceniona na około 0,33 PBq (UNSCEAR, 1982). Rząd wielkości tych uwolnień, czyni globalny opad promieniotwórczy dominującą nad innymi przyczynę antropogenicznego radioaktywnego skażenia całej planety.

W obrębie całej Arktyki radziecki poligon jądrowy na Nowej Ziemi stanowił jedyne miejsce powietrznych testów broni jądrowej. Niemniej dość istotne, bo od 1955 do 1990

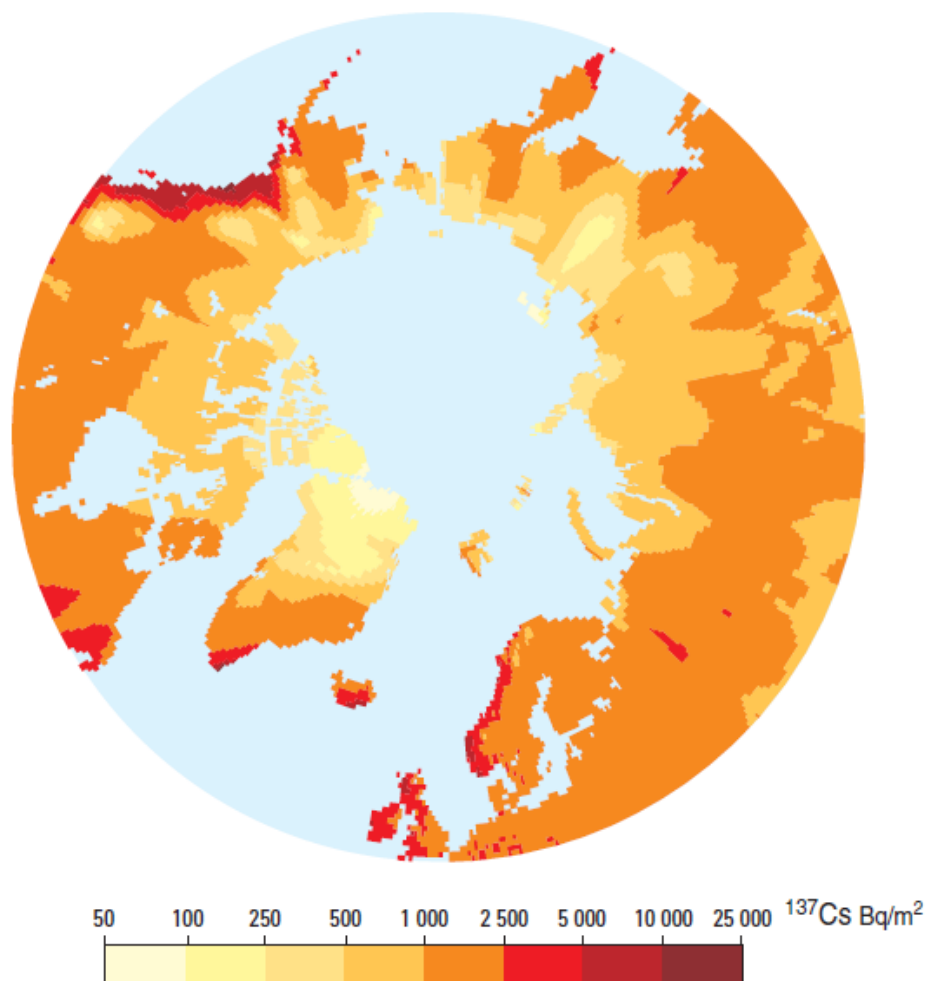
przeprowadzono tam 130 eksplozji, w tym 88 w atmosferze, 3 podwodne i 39 podziemnych, a całkowita uwolniona energia równoważna była energii uwolnionej w wybuchu 265 Mt TNT (Mikhailov i inni 1996; Khalturin i inni, 2005). Pomimo że większość z powietrznych eksplozji miała miejsce na bardzo dużych wysokościach nad powierzchnią gruntu, to przyczyniły się do lokalnego i regionalnego wzrostu poziomu skażeń radioaktywnych w stosunku do uśrednionego opadu globalnego w rozważanym rejonie (UNSCEAR, 2000). Na rysunku 11 przedstawiono wartości depozycji dla ^{137}Cs oraz ^{90}Sr na Nowej Ziemi.

Jeszcze jeden arktyczny poligon na wyspie Amchitka, należącej do Aleutów, stanowił miejsce tylko podziemnych prób jądrowych prowadzonych przez USA. Wedle monitoringowych badań tego regionu, poza niskimi stężeniami trytu wykrytych w wodach powierzchniowych, produkty reakcji rozszczepienia pozostają w warstwie podpowierzchniowej gruntu (Burger i inni 2006a, b, 2007; Bu i inni 2013; US DoE 2013).



Rysunek 11. Poziomy lokalnego skażenia promieniotwórczego na Nowej Ziemi (AMAP, 1998).

W ramach projektu Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP, 1998) i na podstawie bazy danych Geographical Information System GIS opracowano mapę przestrzennego zróżnicowania depozycji ^{137}Cs dla terytoriów powyżej równoleżnika 60°N (rys. 12). Obszary o najniższym przewidywanym skażeniu to dalekowschodnia Rosja, północna Grenlandia oraz środkowa i północna Kanada. Istotnymi zaś, z radioekologicznego punktu widzenia, zdają się być wybrzeża Norwegii i Alaski, południowy „wierzchołek” Grenlandii oraz południowo - zachodnie wybrzeże Kanady. Oszacowano także, że sumaryczna depozycja radiocezu dla obszarów o szerokości geograficznej powyżej 60°N wynosiła 35 PBq (w roku 1995). Zważywszy, że stosunek izotopowy $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ dla globalnego opadu promieniotwórczego był równy 1,6, całkowita depozycja radiostrontu musiała wynosić w przybliżeniu 21 PBq (w roku 1995) dla omawianych tu arktycznych lądów (AMAP, 1998). Generalnie skażenie rejonów arktycznych z powodu globalnego opadu promieniotwórczego jest znacznie niższe niż w przypadku obszarów z umiarkowanych szerokości geograficznych półkuli północnej.



Rysunek 12. Przewidywana depozycja ^{137}Cs pochodzącego z globalnego opadu promieniotwórczego w środowisku lądowym Arktyki, wartości depozycji wyliczono na rok 1995 (AMAP 1998).

1.3.2 Wypadek Boeinga B – 52 w pobliżu Thule

W styczniu 1968 r. amerykański samolot B-52, niosący cztery bomby wodorowe na pokładzie, rozbił się na lodzie w zatoce Bylot Sound, 12 km od bazy wojskowej w Thule na Grenlandii (rys. 13). Uderzenie wywołało wybuch konwencjonalny ładunków trotylowych we wszystkich bombach (typu Mark 28 lub inaczej B28), powodując przedostanie się materiałów rozszczepialnych (^{239}Pu i ^{235}U) do otoczenia. Ponieważ nie doszło do wybuchu jądrowego, to skażenie radionuklidami powstającymi wskutek reakcji rozszczepienia nie występuje w tym przypadku. Badania prowadzone wokół katastrofy skupiały się przede wszystkim na izotopach plutonu, pomijając w znakomitej większości uran-235, z uwagi na duże trudności metodologiczne powodowane jego naturalną abundancją, które to praktycznie nie występują w przypadku plutonu.



Rysunek 13. Zdjęcie Boeinga B – 52 (<https://www.thisdayinaviation.com/tag/b28-thermonuclear-bomb>).

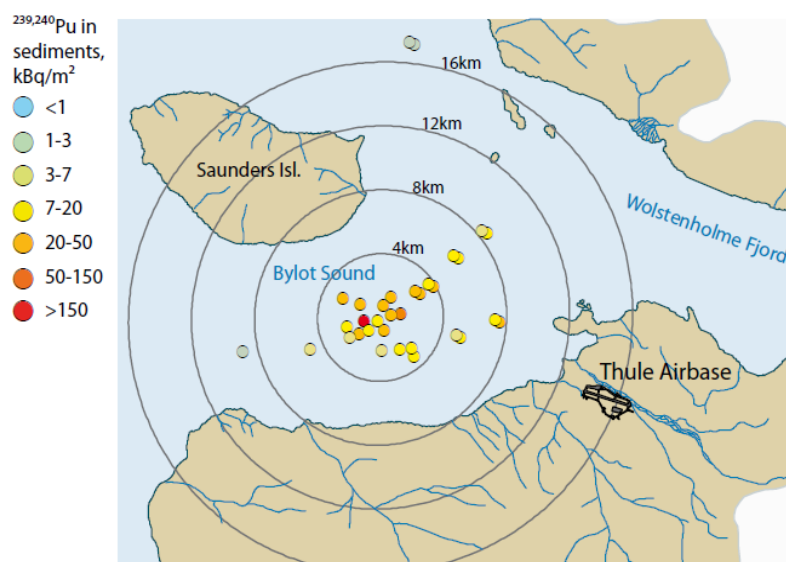
Rozpoczęto trwającą pół roku operację „Crested Ice”, podczas której szczątki samolotu oraz górna warstwa skażonej pokrywy lodowej zostały usunięte. Wedle danych USAF Nuclear Safety z roku 1970 pozwoliło to na odzyskanie około $3,5 \pm 0,7$ kg plutonu z szacowanych 6 – 7 kg, które wydostały się do otoczenia wskutek katastrofy. Jednocześnie przyjęto, że ~ 3 kg zostało bezpowrotnie rozproszone w środowisku najprawdopodobniej morskim. Warto tutaj jednak wspomnieć, że kilka tygodni przed operacją usuwania uwolnionych zanieczyszczeń, panowały bardzo niekorzystne warunki pogodowe z kilkoma burzami, co mogło spowodować rozprzestrzenienie plutonu powodując także lokalne skażenia lądowe.

Szereg ekspedycji naukowych w rejon katastrofy, podczas których pobierano rozmaite próbki (przede wszystkim profile osadów dennych, woda morskiej, morskiej biota, ale także profile glebowe z otaczających zatokę lądów), miało na celu ustalenie przede wszystkim ilości zdeponowanego plutonu, którego nie udało się odzyskać w trakcie operacji „Crested Ice” oraz jego dystrybucji w środowisku (Aarkrog, 1971, 1977; Aarkrog i inni, 1984, 1987; Smith i inni, 1994; Eriksson i inni, 1999; Dahlgard i inni, 2001; Nielsen i Roos, 2006, 2011). Realizacja tego zamierzenia okazała się dość trudna, nie tylko z powodu rozprzestrzenienia się jednak w pewnym stopniu plutonu, ale przede wszystkim z powodu heterogenicznych form, w których występował, a czego na początku tych badań w ogóle nie uwzględniono. Chodziło o tzw. „gorące cząstki”, czyli małe fragmenty bomby zawierające pluton i obecne w środowisku po katastrofie, których pierwsze oszacowania nie brały pod uwagę, ograniczając się jedynie do zastosowania radiochemicznych procedur trawienia próbki i separacji plutonu, a następnie pomiaru za pomocą spektrometrów promieniowania alfa. Według tej najwcześniejszej jakościowej i ilościowej oceny zanieczyszczenie pozostale na dnie zatoki Bylot Sound stanowiły: około 1,4 TBq ($\sim 0,5$ kg) $^{239+240}\text{Pu}^4$, 0,025 TBq ^{238}Pu , 4,6 TBq ^{241}Pu i 0,07 TBq ^{241}Am (Aarkrog, 1971, 1977; Aarkrog i inni, 1984, 1987). Dopiero metoda analizy oparta na symulacjach Monte Carlo opracowana przez Erikssona (2002) i uwzględniająca pluton z „gorących cząstek” pozwoliła na uzyskanie

⁴ Oszacowania te dokonywane były przede wszystkim za pomocą pomiarów na spektrometrze promieniowania alfa, stąd izotopy te występują jako suma, aczkolwiek należy rozumieć, że materiałem rozszczepialnym, który ma największy udział w podanej masie, jest ^{239}Pu .

dokładniejszych danych. Na tej podstawie obliczono, że skażenie izotopami $^{239+240}\text{Pu}$ dna morskiego Bylot Sound, zawierało się w przedziale 5 – 15 TBq, prawdopodobnie blisko 10 TBq (co odpowiada masie ok. 3,8 kg ^{239}Pu). Dane obarczone znaczną niepewnością, oparte na pomiarach tylko 6 profili osadów dennych, pozostają jednak w zgodności z przewidywaniami U.S. Air Force (1970) utraty ok. 3 kg Pu. Analizy „gorących cząstek” ujawniły ponadto obecność ^{235}U na poziomie świadczącym, że był to równie istotny co ^{239}Pu materiał rozszczepialny, użyty do konstrukcji bomb wodorowych w samolocie B – 52 (Eriksson, 2002, 2008).

Najbardziej aktualne badania Nielsen’a i Roos’a (2006, 2011) rejonów wypadku potwierdzają skażenie wywołane przez $^{239+240}\text{Pu}$ przede wszystkim dna morskiego Bylot Sound, ale także środowiska lądowego głównie w Narsaarsuk, nieopodal Thule. Na podstawie analiz profili osadów dennych pobranych w promieniu 17 km od miejsca wypadku (rys. 14) ustalono wartość sumarycznej aktywności $^{239+240}\text{Pu}$ z katastrofy wynoszącą 2,9 TBq (ok. 1 kg ^{239}Pu) z prawdopodobieństwem na poziomie 95% w przedziale od 1,4 TBq do 6 TBq. Badania wody morskiej, morskiej bioty (bentos, wodorosty) wykazały bardzo niskie zanieczyszczenie izotopami $^{239+240}\text{Pu}$, jednak przewyższającymi tło wynikające z globalnego opadu promieniotwórczego.



Rysunek 14. Poziomy depozycji $^{239+240}\text{Pu}$ w rejonie katastrofy samolotu B – 52 (AMAP, 2010).

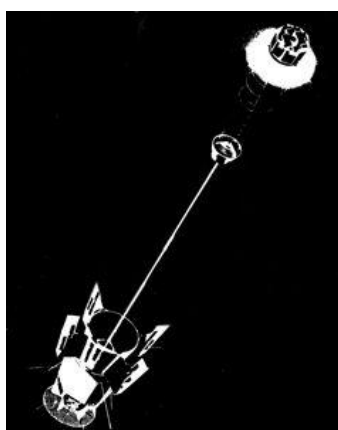
Istotnymi wynikami prac Nielsen’a i Roos’a (2011) są te dotyczące badań profili glebowych pobranych z lądów wokół katastrofy pokazanych na rys. 15. Analiza wyników ujawniła duże zróżnicowanie skażenia promieniotwórczego w okolicy Narsaarsuk (8 km od miejsca wypadku), ponad poziom tła, sięgające nawet 1 MBq/m^2 $^{239+240}\text{Pu}$ i występujące głównie w wierzchnich warstwach profili (0 – 2 cm). Szacuje się, że całkowita ilość plutonu w glebach z rejonu Narsaarsuk wynosi 0,1 kg. Z pozostałych badanych miejsc, podwyższone poziomy $^{239+240}\text{Pu}$ w stosunku do tła znaleziono w glebach z Grønnedal i Kap Athol, jednak skażenie to było niższe niż w przypadku Narsaarsuk. Poza tym, w innych rejonach branych pod uwagę w badaniach, nie znaleziono jakichkolwiek przejawów skażenia pochodzącego z katastrofy samolotu B – 52.



Rysunek 15. Obszary lądowe wokół katastrofy B – 52, gdzie prowadzono badania gleb pod kątem skażenia izotopami Pu, stanowiące rejon myśliwskie (AMAP, 2016).

1.3.3 Katastrofy satelitów

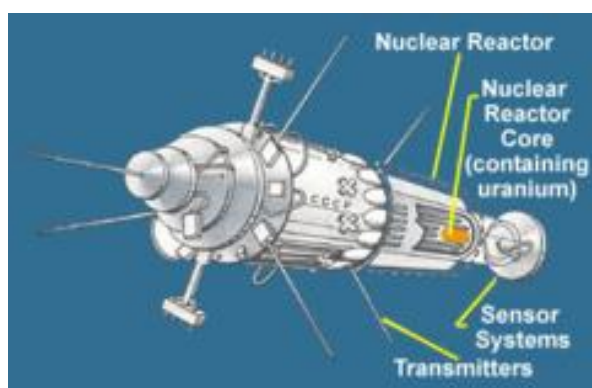
Pierwsza istotna w tej pracy katastrofa satelity, miała miejsce 21 kwietnia 1964 r., gdy nie została osiągnięta odpowiednia wartość prędkości orbitalnej przez satelitę nawigacyjnego Transit 5BN3 z generatorem SNAP 9A (rys.16). Satelita wpadł w ziemską atmosferę nad Oceanem Indyjskim na Półkuli Południowej, wskutek czego prawie całkowicie spłonął w stratosferze. Generator zawierał około 630 TBq ^{238}Pu , który w około 88% uległ rozpyleniu i rozprzestrzenieniu. Wykazano, że depozycja stratosferycznego ^{238}Pu pomiędzy półkulami była jak 4 do 1, czyli ~ 80% opadło na Półkuli Południowej, zaś ~ 20% (około 100 TBq) na Półkuli Północnej (Krey, 1967).



Rysunek 16. Schemat satelity typu Transit 5BN (<http://www.astronautix.com/nails/t/trait5bn.jpg>).

Kolejne zdarzenie odnotowano 24 stycznia 1978 r. Wtedy to radziecki satelita Kosmos-954 uległ zniszczeniu podczas ponownego wchodzenia w ziemską atmosferę (rys. 17). Na pokładzie satelity znajdował się reaktor jądrowy z około 50 kg wysoko

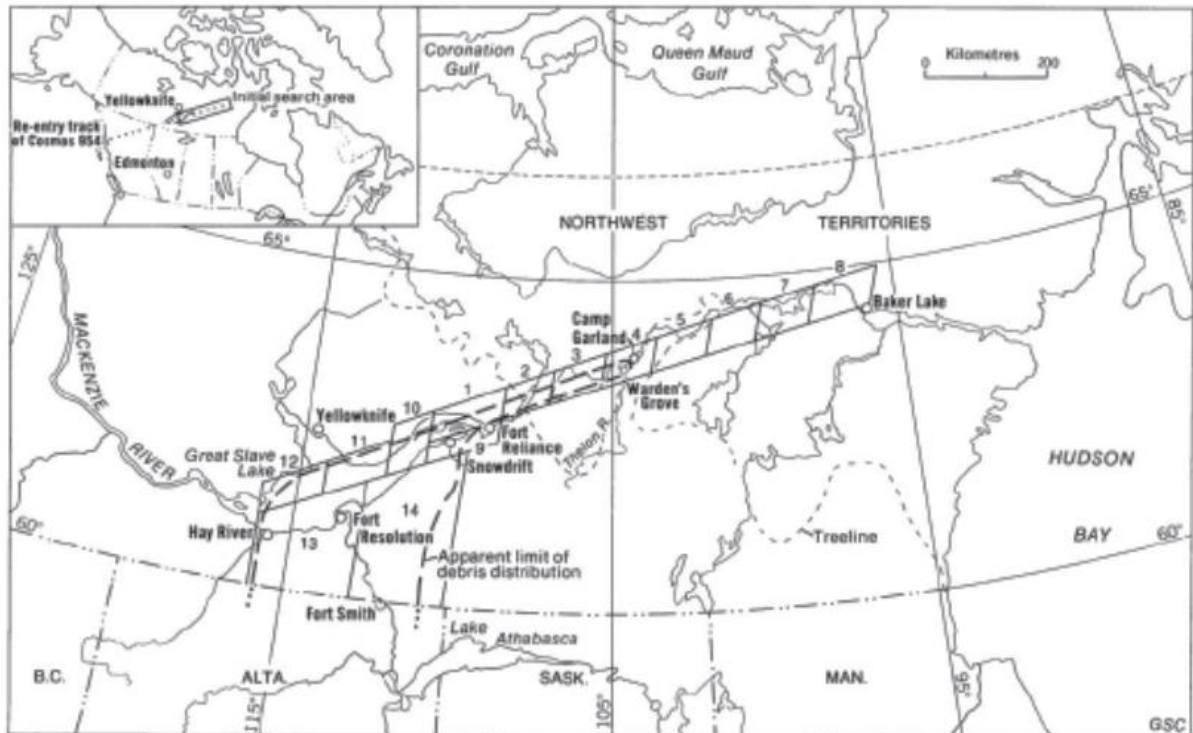
wzbogaconego (90% ^{235}U) uranu (Kray i inni, 1979). W wyniku zniszczenia radioaktywne pozostałości zostały rozproszone na dużym obszarze północno-zachodnich terytoriów Kanady. W kolejnych dniach od wypadku rozpoczęła się operacja poszukiwania i odzyskiwania radioaktywnych szczątków satelity przez grupę naukowców i techników z Kanady oraz Stanów Zjednoczonych. Zdefiniowano najbardziej prawdopodobną strefę rozproszenia skażeń, która objęła obszar o długości 800 km i szerokości 50 km, rozciągający się od wschodniego krańca Wielkiego Jeziora Niewolniczego na północny-wschód, do Jeziora Baker w pobliżu Zatoki Hudson. Ze względów logistycznych ten początkowy rejon poszukiwań był podzielony na 8 sektorów (rys. 18). Później został on rozszerzony na zachód i południe, aby objąć sektory 9 – 14 (rys. 18) (Grasty, 1980).



Rysunek 17. Schemat satelity Kosmos-954 (https://pl.wikipedia.org/wiki/Kosmos_954).

W wyniku poszukiwań trwających do października 1978 r., odnaleziono wiele większych i mniejszych fragmentów satelity - razem około 65 kg materiału. Jednakże odzyskano w ten sposób jedynie niewielką część kilkutonowego obiektu. Wszystkie odnalezione szczątki poza jednym były skażone, sporo z nich posiadało ślady topienia i erozji (Gummer, 1980). Badania Krey'a i innych (1979) filtrów powietrza zebranych na dużych wysokościach (od 27 do 40 km) nad powierzchnią Ziemi wykazały obecność ^{235}U pochodzącego z satelity Kosmos-954 głównie w regionie polarnej stratosfery (ok. 65°N).

Analiza pobranego materiału badawczego ze znalezionych szczątków wykazała brak lotnych ^{131}I oraz ^{137}Cs , co świadczy o ich zdyspersowaniu podczas wypalania się rdzenia paliwowego w atmosferze. Generalnie uzyskane wyniki badań pozwoliły przyjąć, że 25% całkowitej zawartości materiałów radioaktywnych w reaktorze satelity została rozproszona w postaci większych (submilimetrycznych) cząstek na powierzchni $\sim 124000 \text{ km}^2$ północno – zachodniego terytorium Kanady. Pozostałe 75% najprawdopodobniej wyparowało i w formie drobnego pyłu uległo rozproszeniu w górnych warstwach atmosfery podczas feralnego ponownego wejścia satelity. Podążając za powyższą wersją zdarzeń, opad radionuklidów na powierzchnię ziemi musiał trwać jeszcze przez 1 – 2 lat po katastrofie. Oszacowano, że całkowita zdeponowana aktywność radiostrontu dla strefy umiarkowanej i polarnej półkuli północnej mogła osiągnąć wartość 3,1 TBq, zaś radiocezu – 3,2 TBq i 0,27 TBq ^{239}Pu (Tracy, 1984).



Rysunek 18. Obszar poszukiwań szczątków satelity Kosmos-954 (Grasty, 1980).

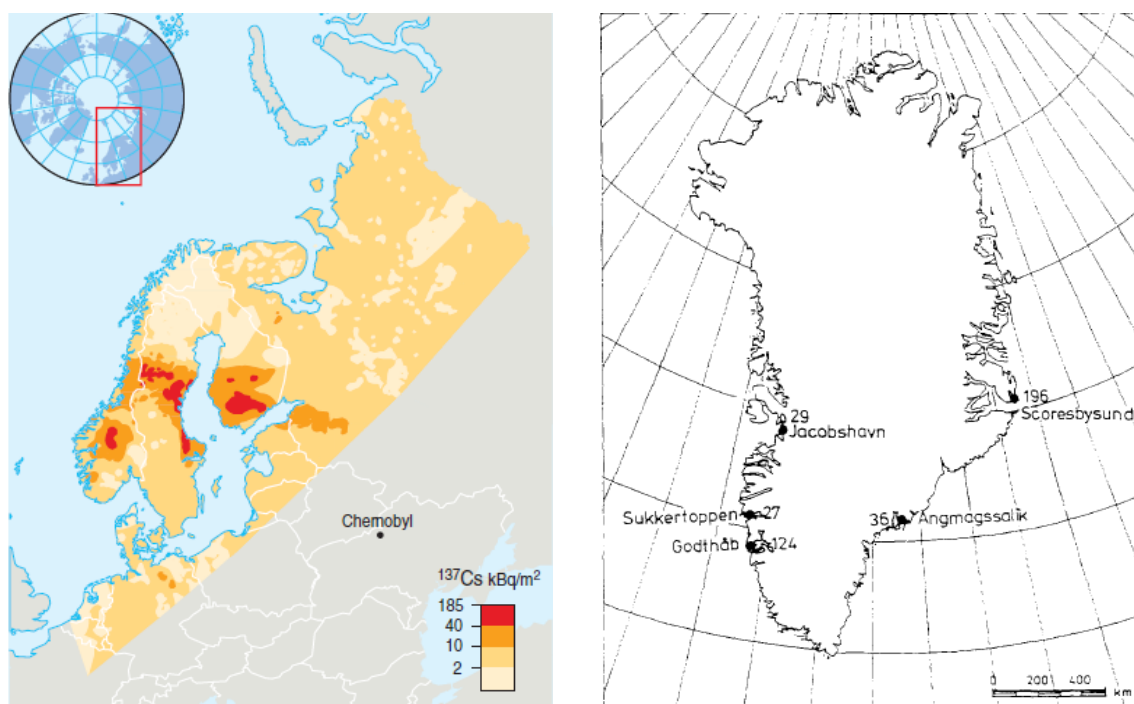
1.3.4 Wybuch elektrowni jądrowej w Czarnobylu

Wskutek wybuchu i pożaru IV bloku reaktora RBMK 1000 w Elektrowni Jądrowej im. Lenina w Czarnobylu w kwietniu 1986 roku, doszło do uwolnienia według NEA m.in.: $\sim 85 \text{ PBq } ^{137}\text{Cs}$, $\sim 10 \text{ PBq } ^{90}\text{Sr}$, $0,035 \text{ PBq } ^{238}\text{Pu}$, $0,072 \text{ PBq } ^{239+240}\text{Pu}$ oraz około $6 \text{ PBq } ^{241}\text{Pu}$ (NEA, 2002). Z kolei raport UNSCEAR z 2008 r. zawiera niższe dane dla izotopów plutonu, mianowicie: $0,015 \text{ PBq } ^{238}\text{Pu}$, $0,031 \text{ PBq } ^{239+240}\text{Pu}$ i $2,6 \text{ PBq } ^{241}\text{Pu}$. Poziom skażenia poszczególnych obszarów zależał od dziennych uwolnień, odległości od źródła oraz warunków klimatycznych, np. kierunku wiatru czy występowania opadów deszczu. Co jednak istotne, choć doszło do lokalnego i regionalnego skażenia środowiska (głównie Europy), nie można w tym przypadku mówić o globalnych następstwach. Największe znaczenie radiologiczne miał lotny ^{137}Cs , w dużej mierze sięgający aż troposfery, zaś ^{90}Sr i izotopy plutonu zostały zdeponowane głównie w sąsiedztwie Czarnobyla. Sąsiednie obszary na Ukrainie, Białorusi i w Rosji zostały szczególnie mocno dotknięte wysokim poziomem skażenia, wynoszącym w przypadku izotopu ^{137}Cs maksymalnie 37 GBq/m^2 (UNSCEAR, 2000). Podczas wybuchu dominowały południowo – wschodnie wiatry, a w trakcie przemieszczania się chmury czarnobylskiej miały miejsce opady deszczu, co powodowało mokrą depozycję zanieczyszczeń. Generalnie rzecz ujmując, osadzanie się skażeń nie było jednorodne.

Opad czarnobylski objął zdecydowanie mniejszy obszar Arktyki w porównaniu z opadem globalnym. Najistotniejszy stopień skażenia ^{137}Cs po awarii w roku 1986 w rejonach arktycznych, do których dotarł radioaktywny opad został zilustrowany na rys. 19. W Skandynawii, obszary na południe od koła podbiegunowego uległy znacznemu wpływowi

opadu czarnobylskiego, depozycja radiocezu sięgnęła do 200 kBq/m². W północnych częściach Skandynawii i Finlandii poziom skażenia wyniósł jedynie około 1 – 2 kBq/m², podobnie zresztą jak dla globalnego opadu w tym obszarze. W Arktyce rosyjskiej osadzanie się czarnobylskiego ¹³⁷Cs na Półwyspie Kolskim wynosiło do 1 kBq/m². W miejscach położonych dalej na wschód depozycja radiocezu spadła; w rejonie Archangielska przyjęto, że wyniosła ona około 220 Bq/m² (AMAP, 1998). Według Aarkrog'a (1994) rejony Arktyczne (70°N – 90°N) uległy wpływowi około 1 PBq ¹³⁷Cs z Czarnobyla, zaś średnia depozycja w środowisku lądowym Grenlandii wyniosła 100 Bq/m² (rys. 19). Istnieją także doniesienia o dotarciu chmury czarnobylskiej aż do północno – zachodniego terytorium Kanady (60°N – 70°N), gdzie na podstawie stosunku izotopowego ¹³⁴Cs/¹³⁷Cs wykazano istnienie w środowisku lądowym przynajmniej kilkunastoprocentowej frakcji o sygnaturze uwolnienia po awarii w 1986 r. z całkowitej zawartości radiocezu (Taylor i inni, 1988).

Wtórna, nie bezpośrednią przyczyną pojawienia się w Arktyce tych zanieczyszczeń, był transport wraz z prądami morskimi do Oceanu Arktycznego z Morza Bałtyckiego, ale też z Morza Północnego. Zlewnie obydwu z nich otrzymały znacznie więcej skażeń z Czarnobyla (wskutek opadu oraz spływu rzeczego) niż arktyczne morza. Wody Bałtyku wskutek katastrofy w Czarnobylu skażone zostały 4,26 – 5 PBq ¹³⁷Cs, podczas gdy przed wypadkiem zawartość tego izotopu wynosiła zaledwie 325 TBq (Nies i Nielsen, 1996). Oszacowano, że do 1996 roku odpływowi z Bałtyku do arktycznych akwenów uległo ogółem 0,5 – 1 PBq radiocezu z katastrofy ukraińskiej elektrowni. Badania Strand'a i innych (1993) wykazały, że 30% zawartości ¹³⁷Cs w Morzu Karskim pochodzi z Czarnobyla.



Rysunek 19. Poziomy depozycji ¹³⁷Cs uwolnionego podczas katastrofy elektrowni jądrowej w Czarnobylu z roku 1986, w rejonie Skandynawii i Arktyki Rosyjskiej (po lewej, w kBq/m²) oraz na Grenlandii (po prawej, w Bq/m²) (Aarkrog, 1994; AMAP, 1998).

1.3.5 Awaria elektrowni jądrowej w Fukushima

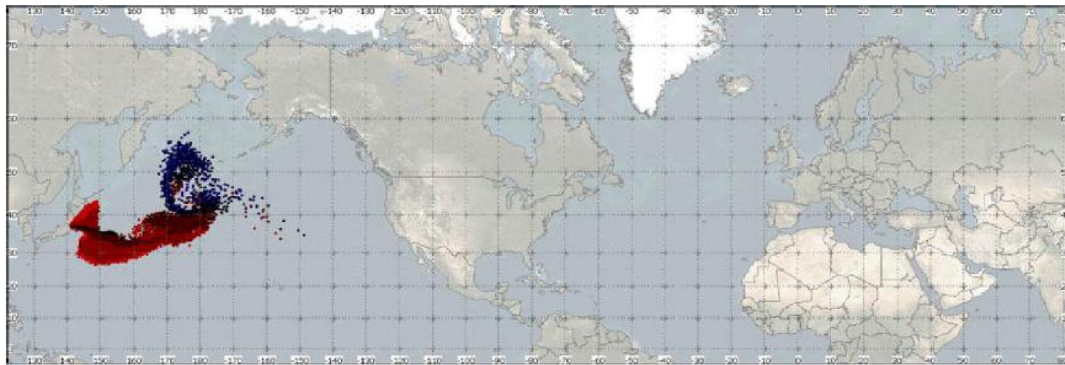
Do wycieku substancji radioaktywnych doszło w marcu 2011 r. z Elektrowni Jądrowej Fukushima Daiichi w Japonii na skutek utraty zasilania systemów bezpieczeństwa w wyniku następujących po sobie dwóch żywiołów: trzęsienia ziemi i tsunami. Doszło do uwolnienia skażeń radioaktywnych zarówno do atmosfery jak i oceanu.

Zgodnie z danymi opublikowanymi przez Povinca i innych (2013a) do atmosfery przedostało się m.in. około 15,3 PBq ^{137}Cs i podobna aktywność ^{134}Cs , jako że stosunek izotopowy $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ był bliski jedności w momencie awarii. Z kolei Katata i inni (2014) oceniają, że doszło do wycieku 14,5 PBq ^{137}Cs . Udział radiostrontu w uwolnieniach był o wiele mniejszy, na poziomie 0,14 PBq (Povinec i inni, 2013b).

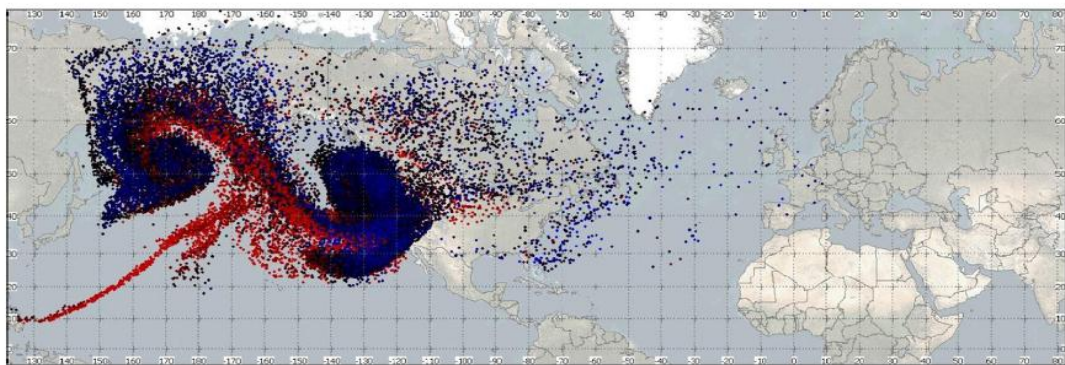
W wyniku awarii doszło także do wycieku radioizotopów do Północnego Oceanu Spokojnego, wśród nich około 3,5 – 4 PBq dla ^{137}Cs (Kawamura, 2011) oraz 1 – 6 PBq ^{90}Sr (Povinec, 2012). Należałoby tutaj uwzględnić, oprócz bezpośredniego wycieku, także atmosferyczną depozycję w środowisku morskim. Taka ocena skażenia została wykonana w przypadku radiocezu, i wedle raportu IAEA (2015) całkowita aktywność tego izotopu, przeniknąwszy różnymi drogami do środowiska morskiego, wyniosła 10,5 PBq.

Skażenia uwolnione do atmosfery rozprzestrzeniły się na wschód nad Oceanem Spokojnym do Ameryki Północnej (Bowyer i inni, 2011; Diaz i inni, 2011), nad Europą (Masson i inni, 2011), a następnie Centralną Azją (Bolsunovsky i Dementyev, 2011). Po 15 dniach od wystąpienia awarii radioizotopy pochodzące z Fukushimy mogły zostać wykryte praktycznie na całej północnej półkuli, rys. 20 (Povinec i inni, 2013b). Z kolei transport skażeń w środowisku morskim odbywał się znacznie wolniej. Dopiero w czerwcu 2013 r. odnotowano ich dotarcie do zachodniego wybrzeża Kanady (Smith i inni, 2015). Należy podkreślić, że zmierzone poziomy skażenia poza Japonią były generalnie niskie i nie powodowały zagrożenia radiacyjnego.

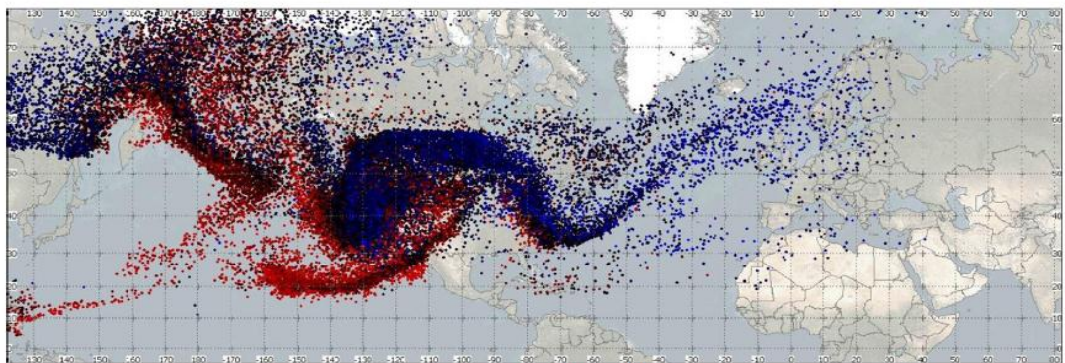
Zanieczyszczenia te dotarły dość szybko także w rejony bieguna północnego. Stacje monitoringu powietrza rozmieszczone w obrębie Arktyki wykrywały ślady awarii w Fukushima w postaci ^{131}I oraz $^{134}, ^{137}\text{Cs}$. Od 20 marca 2011 r. skażenia były obserwowane na Alasce, zaraz potem w Arktyce Kanadyjskiej, Skandynawii, Rosji, a nawet na Svalbardzie (AMAP, 2015). W oparciu o dane z monitoringu wiadomo, że najwyższe stężenia izotopów cezu ok. 1000 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$ uchwycono w Resolute w północnej Kanadzie, a dzień później na Islandii. Ten sam rząd wielkości obu maksimów świadczy o wschodnim kierunku przemieszczania się skażeń. Nikła jest wiedza o ewentualnym morskim transporcie skażeń do Oceanu Arktycznego. Z drugiej strony, powolne tempo przemieszczania się skażeń z prądami morskimi oraz ich postępujące rozcieńczanie, powodują, że problem ten nie jest istotny z punktu widzenia niniejszej rozprawy.



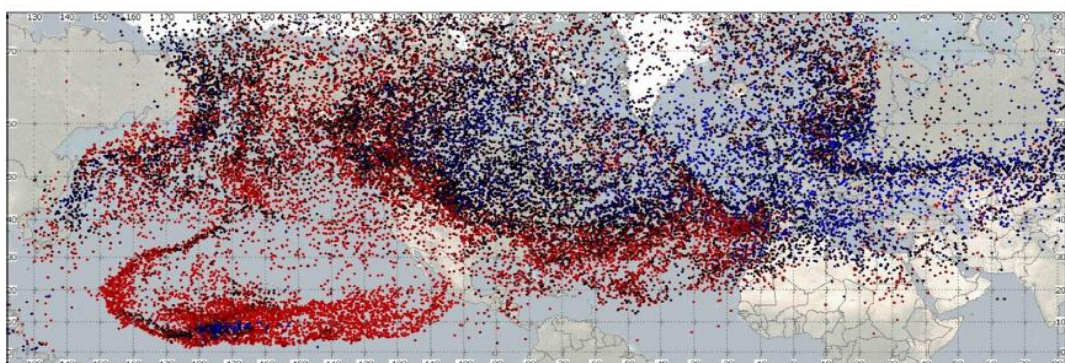
13/3/2011 at 00:00 UTC



18/3/2011 at 06:00 UTC



20/3/2011 at 12:00 UTC

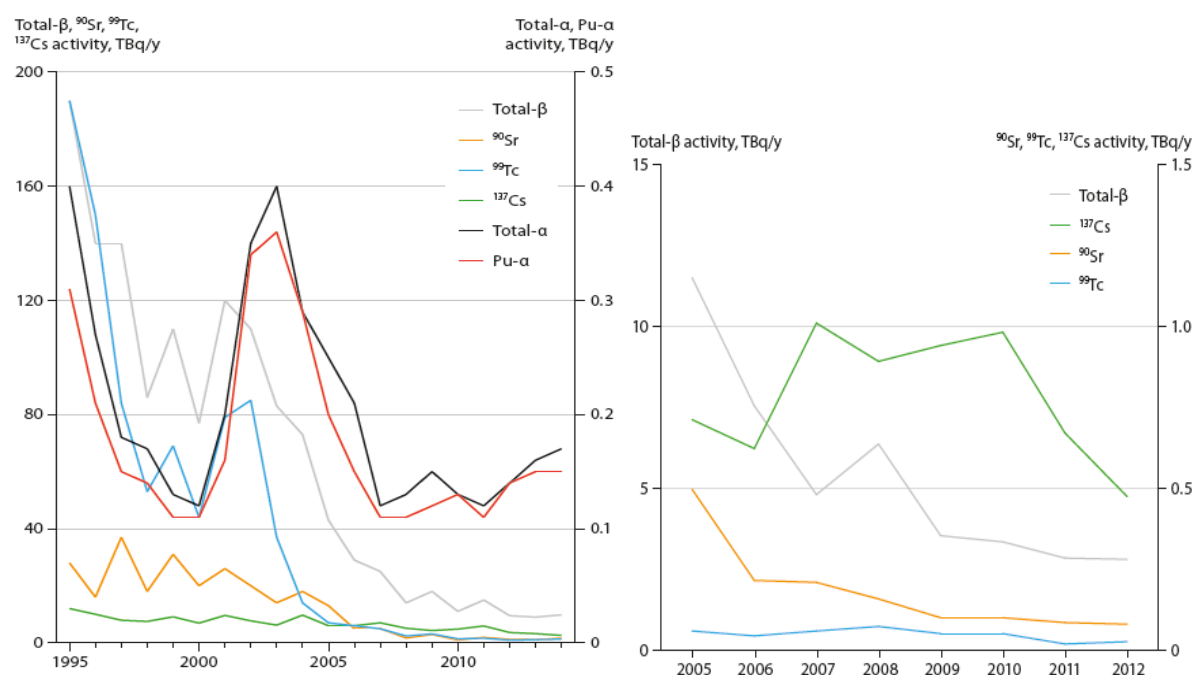


Rysunek 20. Atmosferyczna wędrówka skażeń od 13 do 20 marca 2011 r., uwolnionych z elektrowni jądrowej Fukushima Daiichi. Symulacja przy zastosowaniu „Lagrangian stochastic dispersion model”. Czerwonym kolorem oznaczono cząstki w dolnej warstwie, do 3 km wysokości, czarnym i ciemnoniebieskim – od 3 od 6 km, jasnoniebieskim – powyżej 6 km (Poviniec i inni, 2013b).

1.3.6 Radioaktywne uwolnienia z Sellafield i Cap de la Hague

Na zachodnim wybrzeżu Wielkiej Brytanii w Sellafield i północnym wybrzeżu Francji w Cap de La Hague mieszczą się zakłady przeróbki paliwa jądowego. W obydwu przypadkach dochodziło tam do zasługujących na uwagę uwolnień izotopów promieniotwórczych do środowiska; w szczególności do Morza Irlandzkiego i Kanału La Manche, ale też do atmosfery. Ze względu na sąsiedztwo z rejonami arktycznymi źródła te przyczyniają się do podwyższenia poziomów radioaktywności w okolicach Bieguna Północnego. Znana jest na przykład droga transportu zanieczyszczeń z Sellafield do arktycznego Morza Barentsa wraz z prądami morskimi zajmująca około 4 - 5 lat (Dahlgard, 1995; Brown i inni, 2000).

W przypadku Sellafield (dawne Windscale⁵) pierwsze uwolnienie izotopów o aktywności całkowitej wynoszącej 370 TBq do Morza Irlandzkiego miało miejsce w 1952 r. (Howells, 1966). Najbardziej wycieki zarejestrowano w latach 70 XX wieku; mianowicie w 1973 r. całkowita aktywność uwolnionych do morza α -emiterów ($^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am) wyniosła ~ 180 TBq, a następnie dla β – emiterów (^{99}Th , ^{90}Sr , ^{137}Cs) około 9 PBq w 1975 r. (Gray i inni, 1995). W następnych latach poziom emisji radioaktywnych skażeń został obniżony, lecz nie wyeliminowany; do istotnych wycieków plutonu doszło jeszcze w latach 2002 - 2004 (rys. 21). Wiadomo poza tym, że większość uwolnionego ^{137}Cs uległo rozpuszczeniu w wodzie morskiej, zaś izotopy plutonu przeważnie osadzały się na dnie Morza Irlandzkiego (Kershaw i inni, 1999).



Rysunek 21. Trendy rocznych morskich uwolnień poszczególnych radioizotopów z zakładów przeróbki paliwa jądowego w Sellafield (po lewej) oraz w Cap de la Hague (po prawej) (AMAP, 2016).

W drugim europejskim zakładzie w Cap de la Hague poziom emisji izotopów promieniotwórczych jest zdecydowanie niższy w porównaniu z Sellafield. Niemniej w roku

⁵ Nazwa zmieniona po wypadku do jakiego doszło w październiku 1957 r. (UNSCEAR, 1993).

2012 francuski udział w całkowitym wycieku β – emiterów sięgnął 14% w rejonie północno – wschodniego Atlantyku, zajmując 3 pozycję. Na podstawie rys. 21 można zauważyć, że uwolnienia roczne ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc sukcesywnie się zmniejszały, osiągając w 2014 r. 1/3 uwolnionej aktywności z roku 2005 (OSPAR, 2014). Jeśli chodzi zaś o izotopy plutonu – 238, 239 i 240, ich sumaryczny wyciek oceniono na poziomie 3,4 TBq (Letho, Hou, 2011).

Niestety, z tymi pierwotnymi uwolnieniami związane są także wtórne. Problem ten został dostrzeżony dla Pu i Cs przy okazji badań stężenia radioizotopów w Morzu Irlandzkim, gdy mimo redukcji emisji skażeń w Sellafield w latach 80 XX w., nie zaobserwowano oczekiwanego zmniejszenia poziomu skażenia wody morskiej. Ustalono, że dzieje się tak na skutek zjawiska remobilizacji, polegającego w tym wypadku na wymywaniu radioizotopów z osadów dennych do wody morskiej (Hunt i Kershaw, 1990). Oceniono, że rocznie remobilizacji ulegało od 0,6 do 1,2 TBq plutonu oraz 87 TBq ^{137}Cs (pomimo generalnie niskiej depozycji), które przez Kanał Północny zostały przetransportowane do arktycznych mórz (Cook i inni, 1997; Leonard i inni, 1999).

1.3.7 Stosunki izotopowe charakteryzujące poszczególne źródła radioaktywnej kontaminacji

Kluczowymi informacjami dotyczącymi skażeń promieniotwórczych są wartości stosunków izotopowych charakteryzujących dane źródło. W niniejszym paragrafie przedstawiono je za pomocą tabel 4 i 5. W kilku przypadkach zdecydowano się dokonać korekty w oparciu o prawo rozpadu promieniotwórczego na rok 2013, czyli zbieżny z datą pozyskania materiału badawczego. Pozwoliło to uzyskać referencyjne relacje pomiędzy radionuklidami pochodzącymi z globalnego opadu promieniotwórczego (traktowanego łącznie z tzw. katastrofą SNAP 9A) dla półkuli północnej (tabela 4). Nie są to wartości ściśle, lecz jedynie uśrednione, stanowiące jednak silny punkt odniesienia podczas ustalania genezy radioaktywnych zanieczyszczeń środowiska. W kwestii źródeł lokalnych pominięto Czarnobyl, z uwagi na praktycznie całkowity zanik ^{134}Cs uwolnionego w wyniku tej katastrofy i ewentualnie zdeponowanego w Arktyce. Wobec czego, jedyna postczarnobylska sygnatura w postaci $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ jest już nieaktualna, mimo że frakcja ^{137}Cs może być tam nadal obecna. Gdy zaś chodzi o zakłady przeróbki paliwa jądrowego, ograniczono się do Sellafield, czyli źródła emitującego więcej zanieczyszczeń oraz bardziej wnikliwie opisanego w literaturze naukowej.

Tabela 4. Referencyjne wartości stosunków izotopowych charakterystycznych dla globalnego opadu promieniotwórczego + SNAP 9A, dane uśrednione dla półkuli północnej.

Rodzaj izotopów	Data referencyjna	Globalny opad + SNAP 9A (N) ^a
$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	2013	1,5
$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	2013	0,039
$^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$	2013	0,059
$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	2013	0,028
$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	2013	0,38
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	2013	0,18

^aUNSCEAR 1982, 2000

Tabela 5. Referencyjne wartości stosunków izotopowych dla lokalnych źródeł radioaktywnej kontaminacji; pod nazwą danego źródła umieszczono datę referencyjną.

Rodzaj izotopów	Thule ^b	Kosmos-954 ^a	Sellafield ^c	Fukushima ^d
	2001	2013	1995	2011
¹³⁴ Cs/ ¹³⁷ Cs	-	1,0	-	1,033 ± 0,0061
¹³⁷ Cs/ ⁹⁰ Sr	-	-	-	-
²³⁸ Pu/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0,0161 ± 0,0005	-	0,2	-
²⁴¹ Am/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	0,169 ± 0,005	-	-	-
²⁴⁰ Pu/ ²³⁹ Pu	0,0551 ± 0,0008	-	0,2	-

^aUNSCEAR 1982

^bEriksson, 2008

^cKershaw, 1995

^dYang i inni, 2016

1.3.7 TENORM w Arktyce Zachodniej

Wskutek różnorodnej działalności człowieka naturalnie występujące radionuklidy w glebach czy skałach mogą ulegać zateżnieniu oraz uwalnianiu, co, jak już wspomniano, zwiększa ekspozycję środowiska na promieniowanie jądrowe (Heaton i Lambley, 1995). Zasadniczym źródłem TENORMu jest wydobywanie i następnie przetwórstwo złóż uranowych i torowych. Uran jest wykorzystywany jako paliwo jądrowe w elektrowniach jądrowych oraz bombach jądrowych, z kolei tor jest np. ważnym dodatkiem stopowym, zwiększającym wytrzymałość metali.

Jak podaje raport IAEA (2003), do roku 1999 wydobyte uranu sięgnęło 1966900 t. Największy, bo około 33,1% udział w produkcji uranu miała Ameryka Północna, podczas gdy Europa – 28,2%, Azja – 13,5%, Afryka – 17,1%, Rosja – 4,8%, Australia - 3,1% i Ameryka Południowa - 0,2%. Wydobyte uranu na świecie, w przeszłości i obecnie, realizuje się w większości przy użyciu metod konwencjonalnych (podziemnych i odkrywkowych). W kwestii toru raport podaje, że zawartość tego pierwiastka w wydobywanym monacycie, około 1500 t/rok, znacznie przewyższa zapotrzebowanie. Największe rezerwy toru znajdują się w monacytach w Indiach, USA, Australii, Norwegii i Federacji Rosyjskiej, a także w Kanadzie, jeszcze nie eksploatowane, w postaci uranotorianitu.

Najistotniejszym, potencjalnym źródłem TENORMu w Arktyce Zachodniej zdają się być liczne kopalnie złóż uranowych, znajdujące się w bliskim sąsiedztwie. Jedyną, aktualnie nieczynną, kopalnią uranu występującą w obrębie rejonów polarnych jest kanadyjski Port Radium. Jej wyłączenie nastąpiło w 1982 r. Z kolei na Grenlandii wykryto w latach 1950 – 1980 około 30 złóż rudy uranowej, niektóre z wielkim potencjałem. Jak dotąd nie wiąże się to jednak z ingerencją człowieka (AMAP, 2015).

Potencjalnym zagrożeniem mogłyby być również wycieki ze składowisk odpadów, pozostających po rozdrabnianiu i mieleniu rudy uranowej, zawierających izotopy uranu

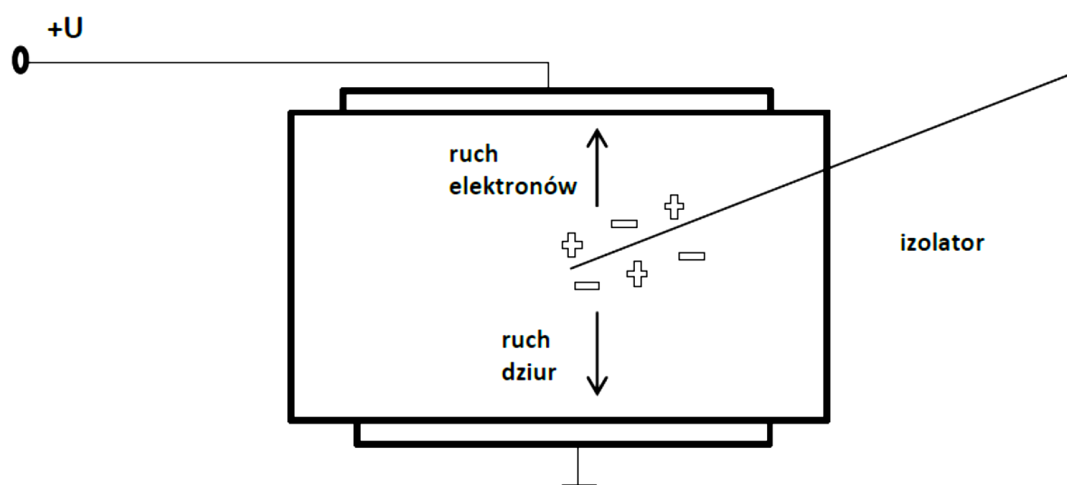
i toru. Największe radioaktywne uwolnienia miały miejsce m.in. w Kanadzie, skąd zanotowano uwolnienie do atmosfery około 32 GBq ^{238}U oraz 0,05 GBq ^{230}Th w roku 1989 (UNSCEAR, 1993). Jak dotąd wszelkie przeprowadzone badania efektów radioaktywnych uwolnień podczas wydobywania czy obróbki rudy uranowej, pomijają rejon arktyczny. Pozostaje zatem nieznanym ich ewentualny wpływ na tamtejsze ekosystemy.

1.4 Podstawy metod spektrometrycznych stosowanych w śladowej analizie skażeń promieniotwórczych

Promieniowanie jądrowe wysyłane przez jądra atomowe w wyniku ich przemian, to sygnał zawierający wiele informacji. Stosuje się w związku z tym szereg metod detekcji, w których wykorzystuje się oddziaływanie tego promieniowania z materią – przede wszystkim jonizację ośrodka. Jednymi z najstarszych są jądrowe emulsje fotograficzne czy komory mgłowe oraz pęcherzykowe pozwalające nie tylko na wykrycie cząstki, ale także na prześledzenie toru ruchu. Dziś te historyczne urządzenia zastąpione zostały bardziej wyrafinowanymi, umożliwiającymi jakościową i ilościową analizę promieniowania wysyłanego przez badaną próbkę. Dzięki temu zaistniała cała baza danych choćby dotycząca omówionych powyżej radioaktywnych kontaminacji poszczególnych elementów środowiska. Poniżej omówiono podstawy metod stosowanych w trakcie badań, których dotyczy ta dysertacja.

1.4.1 Detektory półprzewodnikowe

Pierwsze miejsce wśród detektorów promieniowania głównie alfa i gamma zajęły w ostatnim czasie detektory półprzewodnikowe. Posiadają doskonałe własności, takie jak: bardzo dobra energetyczna zdolność rozdzielcza, krótki czas narastania impulsu i niewielkie rozmiary. Kluczową rolę odgrywa tutaj po pierwsze fakt, że w kryształach, na skutek oddziaływania z jonami rozmieszczonymi periodycznie w sieci krystalicznej, stany



Rysunek 22. Ruch elektronów i dziur wytworzonych w kryształach przez promieniowanie jonizujące (opracowane na podstawie – Strzałkowski, 1979).

energetyczne elektronów mają charakter nie ostrych poziomów, lecz rozmytych pasm. Po drugie, zasadniczy jest układ tychże pasm w półprzewodnikach, dla których pasmo podstawowe i przewodnictwa leżą blisko siebie. To pociąga za sobą możliwość dotarcia pewnej liczby elektronów o dostatecznie wysokiej energii termicznej do pasma przewodnictwa i pojawienie się pewnego, jakkolwiek w normalnych warunkach bardzo małego, przewodnictwa elektrycznego.

Przechodząc do zasady działania takich detektorów, najprościej ujmując, rzecz sprowadza się do produkcji pary elektron – dziura wskutek oddziaływania cząstki promieniowania jonizującego przenikającej przez ośrodek o właściwościach izolatora (rys.22). Należy jeszcze uściślić, że elektrony z pasma podstawowego zostają przeniesione do pasma przewodnictwa, zaś dziury (po usuniętych elektronach) pozostają w obrębie pasma podstawowego. Gdy taki kryształ znajdzie się między okładkami kondensatora, to pojawienie się w nim nośników prądu przy przejściu cząstki doprowadzi do powstania impulsu napięcia. Impuls ten związany jest zarówno z ruchem elektronów w paśmie przewodnictwa, jak i przemieszczaniem się dziur w paśmie podstawowym, co jest tożsame z ruchem ładunku ujemnego i dodatniego.

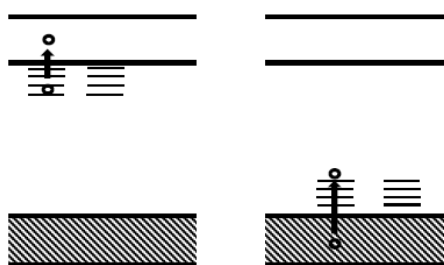
Tabela 6. Wybrane własności kryształów krzemu i germanu (Bertolini i Coche, 1968; Strzałkowski, 1979).

Parametry	Krzem, Si	German, Ge
Liczba atomowa	14	32
Liczba masowa	28,09	72,60
Gęstość (300 K) [g/cm ³]	2,33	5,32
Liczba atomów/cm ³	4,96·10 ²¹	4,41·10 ²²
Przerwa energetyczna (0 K) [eV]	1,115	0,665
Przerwa energetyczna (300 K) [eV]	1,165	0,746
Ruchliwość elektronów (300 K) [cm ² /V·s]	1350	3900
Ruchliwość elektronów (77 K) [cm ² /V·s]	21000	36000
Ruchliwość dziur (300 K) [cm ² /V·s]	480	1900
Ruchliwość dziur (77 K) [cm ² /V·s]	11000	42000
Energia na wytworzenie pary elektron – dziura (300 K) [eV]	3,62	2,9
Energia na wytworzenie pary elektron – dziura (77 K) [eV]	3,76	2,96

W praktyce, sytuację tę komplikuje kilka kwestii. Mianowicie, elektron może dość łatwo przeskakiwać z pasma przewodnictwa do niższego energetycznie pasma podstawowego i tam rekombinować z dziurą, co powoduje zanik liczby cząstek naładowanych, mających swobodę ruchu w kryształ. Ze względu na tą rekombinację elektron posiada określony czas życia. Zatem warunkiem rozwinięcia się impulsu elektrycznego do pełnej wysokości jest duża wartość iloczynu czasu życia i ruchliwości okładek kondensatora. Oprócz tego materiał nadający się do konstrukcji detektora winna charakteryzować niewielka, lecz nie nazbyt wąska szerokość pasma wzbronionego oraz duża oporność właściwa. Te wymagania są dość dobrze spełnione dla dwu półprzewodników: germanu i krzemu. Czasy życia nośników w tych kryształach są dostatecznie długie i mogą wynosić do kilku milisekund, resztę parametrów określających ich własności podano w tabeli 6. Okazuje się jednak, że dla bezpośredniego zastosowania tych materiałów w detektorach przerwa energetyczna ΔE jest zbyt wąska i wskutek ruchów cieplnych, w temperaturze pokojowej chociażby, znaczna liczba nośników prądu przechodzi do pasma przewodnictwa, co zacierać będzie niemal całkowicie niewielki impuls pochodzący od nośników wytworzonych przez cząstkę jonizującą. Dla krzemu na przykład, liczba ta wynosi 10^{10} par nośników na cm^3 (Strzałkowski, 1979). W germanie ze względu na węższą przerwę energetyczną sytuacja przedstawia się jeszcze gorzej. Prawdopodobieństwo $p(T)$ tego, że elektron przeskoczy do pasma przewodnictwa silnie zależy od temperatury T :

$$p(T) \sim T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E}{2kT}\right]. \quad (10)$$

Stąd wynika, że liczba nośników mogłaby być w jakimś stopniu zredukowana poprzez zmniejszenie energii ruchów cieplnych z obniżeniem temperatury T , jednak sposób ten nie daje wystarczająco zadowalających efektów. Choć chłodzenie we współczesnych detektorach półprzewodnikowych też jest istotne, to prawdziwy rozwój i rozkwit tej techniki nastąpił dzięki wykorzystaniu zupełnie innych, niż dotąd wspomniane, własności kryształów półprzewodnikowych.



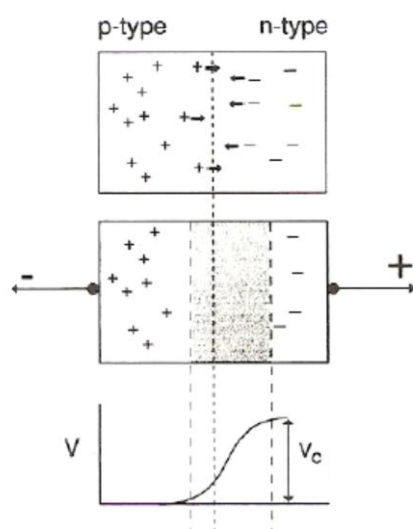
Rysunek 23. Schemat pasm i dodatkowych poziomów energetycznych w półprzewodniku nadmiarowym – typu n (po lewej) i niedomiarowym – typu p (po prawej) (opracowane na podstawie – Strzałkowski, 1979).

Ze zjawiskiem półprzewodnictwa zwykle związane są tzw. defekty sieci krystalicznej, występujące na przykład na skutek zanieczyszczeń, dające dodatkowe poziomy energetyczne w pobliżu pasma podstawowego lub przewodnictwa (rys. 23). Zależnie od rozmieszczenia i roli tych dodatkowych poziomów rozróżnia się dwa typy półprzewodników:

a) nadmiarowe, czyli typu n, posiadające dodatkowe poziomy energetyczne w pobliżu pasma przewodnictwa (rys. 23, schemat po lewej stronie); wywołujące je zanieczyszczenia sieci krystalicznej zwane są donorami, mogą to być na przykład atomy V grupy, np. fosfor, zastępujące atomy krzemu w sieci krystalicznej; ze względu na niewielką odległość tych dodatkowych poziomów od pasma przewodnictwa, pewna liczba elektronów przechodzi z nich do tego pasma, skutkiem czego pojawia się małe przewodnictwo elektryczne związane z ruchem ładunku ujemnego,

b) niedomiarowe, czyli typu p mające poziomy dodatkowe rozlokowane w pobliżu pasma podstawowego (rys. 23, schemat po prawej stronie); związane są one z zanieczyszczeniami sieci krystalicznej atomami grupy III, np. borem, zwanymi akceptorami; poziomy te – ze względu na małą odległość od pasma podstawowego – mogą przejść z niego pewną liczbę elektronów, co skutkuje małym przewodnictwem związanym z ruchem ładunku dodatniego.

Przełomowa koncepcja dla detektorów półprzewodnikowych polegała na zetknięciu ze sobą kryształu typu n oraz p, i w rezultacie wytworzeniu warstwy praktycznie wolnej od przeszkadzających nośników swobodnych. Wówczas, bowiem, elektrony z półprzewodnika typu n znajdujące się w paśmie przewodnictwa, przechodzą do półprzewodnika typu p, wypełniając w nim dziury w paśmie podstawowym. Jednocześnie dziury dyfundują do obszaru półprzewodnika typu n, gdzie rekombinują z elektronami. W efekcie tworzy się podwójna warstwa ładunku i pewna różnica potencjałów zapobiegająca dalszemu ruchowi elektronów i dziur między dwoma półprzewodnikami (rys. 24). Przykładając do złącza napięcie o kierunku zgodnym z powstałą barierą potencjału, pogłębia się ona i prąd nie może przepływać. Zatem na złączu takich dwóch półprzewodników tworzy się tzw. warstwa zaporowa (rys. 24), przepuszczająca prąd tylko w jednym kierunku. Jednocześnie zwiększa się obszar, w którym nie ma swobodnych nośników prądu, i mamy oto idealny izolator. Częstka promieniowania jonizującego przechodząc przez tą warstwę, może w niej wytworzyć parę elektron – dziura, to dawać będzie impuls napięcia, którego pełna wysokość jest proporcjonalna do energii traconej przez cząstkę, jak na schemacie z rys. 24.



Rysunek 24. Ruch nośników prądu pomiędzy zetkniętymi półprzewodnikami typu p i n (u góry), warstwa zaporowa (środek) oraz rozkład potencjału V dla tej warstwy (na dole) (Gilmore, 1995).

Warstwa czuła musi znajdować się bezpośrednio w pobliżu powierzchni licznika tak, aby cząstka w niej właśnie traciła całą swą energię. Z tej przyczyny, w praktyce, konstrukcja złącza nie polega na umieszczeniu obok siebie dwóch bloków kryształu różnego typu, lecz na konwersji jednej powierzchni kryształu, tak by stała się półprzewodnikiem przeciwnego typu poprzez wdyfundowanie, wdryfowanie czy implantację jonów.

Jedną z stosowanych obecnie technik wprowadzenia odpowiednich domieszek na powierzchnię kryształu półprzewodzącego jest poddanie tej powierzchni działaniu wiązki przyspieszonych w akceleratorze jonów, co zwie się implantacją (Mayer, 1968). Typowe napięcie przyspieszające wynosi 10 kV, przyspieszane są najczęściej jony boru lub fosforu, zaś uzyskane wiązki są wysoko monoenergetyczne. Drugim krokiem po implantacji jest standardowe wyżarzanie kryształu w temperaturze nie większej niż 500 °C. Otrzymane w ten sposób detektory charakteryzują się dużą stabilnością pracy i odpornością na warunki otoczenia. Jeżeli powyższa technika skojarzona zostanie z fotolitografią wyprodukowane tą drogą planarne detektory pasywacyjne (PIPS – *passivated implanted planar silicon*) będą odznaczać się dodatkowo bardzo niskimi prądami wstecznymi oraz doskonałymi parametrami operacyjnymi (Kemmer i inni, 1982; Borany i inni, 1983; Kemmer, 1984). W metodzie tej jonowa implantacja jest poprzedzona utworzeniem warstwy tlenku SiO₂ (pasywacja) na powierzchni krzemu typu n w podwyższonej temperaturze, po czym następuje jej selektywne usuwanie poprzez zastosowanie technik fotolitograficznych w obszarach okienek wejściowych przyszłych detektorów. Ostatnim krokiem jest napylenie warstwy aluminium, by uzyskać cieniutką warstwę przewodzącą oraz wycięcie poszczególnych detektorów w kształcie płaskich dysków. Ten typ detektorów wykorzystuje się do pomiarów lekkich jonów takich jak cząstki alfa. Istnieje jednak konieczność wyizolowania alfa emiterów z próbki oraz zachowania niewielkiej odległości pomiędzy detektorem a mierzonym źródłem z powodu bardzo słabej przenikliwości promieniowania alfa (kilka cm w powietrzu). Dodatkowo cały układ musi znajdować się w warunkach niskiej próżni, dzięki czemu zarazem ograniczone są straty energii kinetycznej cząstek α w zderzeniach z cząsteczkami gazu na drodze do detektora oraz zapobiega się grzeźnięciu jonów radioizotopów z próbki doznających odrzutu w wyniku emisji cząstki α na powierzchni detektora (co byłoby równoznaczne z jego kontaminacją). Optymalną temperaturą pracy takiego detektora jest temperatura pokojowa. Widma uzyskane za pomocą spektrometrów wyposażonych w detektory PIPS zostały przedstawione na rysunkach: 4, 6, 7 i 8.

W przypadku rejestracji najbardziej przenikliwego promieniowania gamma potrzebna jest odpowiednio duża szerokość warstwy czulej w złączu n – p. Używając krzemu lub germanu o normalnej czystości, bardzo problematycznym jest uzyskanie obszaru zubożonego ponad 2, 3 mm głębokości półprzewodnika (Knoll, 2000). Generalnie grubość warstwy pozbawionej nośników w złączu n – p wyraża się formułą:

$$d = \left(\frac{2\varepsilon V}{en} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

gdzie ε – stała dielektryczna, V – wartość napięcia polaryzującego, e – wartość ładunku elektronu, n – stężenie zanieczyszczeń w sieci krystalicznej półprzewodnika. A stąd widać, że dla danego przyłożonego napięcia warstwę czułą można zwiększyć stosując półprzewodniki

o niskim n , zatem o wysokiej czystości. Warunki te są spełnione w m.in. detektorach dryfowych, które od lat 60 XX w. znajdują zastosowanie do rejestracji promieniowania gamma (Strzałkowski, 1979; Gilmore, 1995; Knoll, 2000). Metoda otrzymywania złącza n – p polega tutaj na kompensowaniu zanieczyszczeń określonego typu przez wprowadzone do pewnej objętości półprzewodnika jony kompensujące. Technicznie proces ten przeprowadza się w ten sposób, że najpierw na oczyszczoną powierzchnię półprzewodnika typu p (german, krzem) napyla się warstwę litu, który następnie w temperaturze 400 – 500 °C wdyfundowuje w kryształ. Potem w temperaturze 130 – 150 °C pod wpływem przyłożonego napięcia rzędu kilkuset volt i skierowanego tak, aby od strony litu był potencjał dodatni, odbywa się „dryf” jonów litu wewnątrz kryształu i zarazem całkowita kompensacja nośników nawet na bardzo dużych głębokościach. Zaletą detektorów dryfowych jest zatem względnie duża szerokość warstwy czulej, do 5 mm w Si(Li) i do 2 cm w Ge(Li), wadą konieczność przechowywania Ge(Li) w niskiej temperaturze⁶ rzędu 120 K, w próżni w odpowiednim kriostacie, która nie występuje jednakże w przypadku Si(Li). W latach 60 XX w. pojawiła się konkurencyjna technika tzw. oczyszczania strefowego, obecnie szeroko stosowana do produkcji detektorów półprzewodnikowych (Hall i Soltys, 1971; Gilmore, 1995; Knoll, 2000). Została rozwinięta dla germanu, lecz nie dla krzemu, głównie z powodu wyższej temperatury topnienia krzemu. Oczyszczanie odbywa się poprzez lokalne ogrzewanie próbki polikryształu i powolny transfer stopionej strefy z jednego końca próbki do drugiego. Ponieważ zanieczyszczenia są lepiej rozpuszczalne w stopionym niż stałym germanie, wędrują one wraz ze stopioną warstwą i są usuwane z próbki. Proces powtarza się wielokrotnie. W rezultacie możliwe jest ograniczenie wszelkich zbędnych komponentów do 10⁹ atomów/cm³. Jednakże na tym etapie german jest wciąż polikryształem i nie jest możliwe wykorzystanie go do celów spektrometrycznych. Duże pojedyncze monokryształy są uzyskiwane metodą Jana Czochralskiego. Taki ultraczysty monokryształ germanu oznacza się skrótem – HPGe od angielskich słów – *high purity germanium*. Szerokość warstwy czulej w HPGe może wynosić nawet kilka cm. Złącze n – p jest następnie uzyskiwane poprzez wdyfundowanie lub implantację jonów. Istnieje oczywiście konieczność utrzymywania niskiej temperatury takiego detektora – około 77 K, implikując stosowanie kriostatu i naczynia Dewara z ciekłym azotem.

Jednym z zasadniczych parametrów każdej metody spektrometrycznej jest jej wydajność E_f rejestracji kwantów promieniowania o danej energii. Wielkość tę definiuje się następującym równaniem:

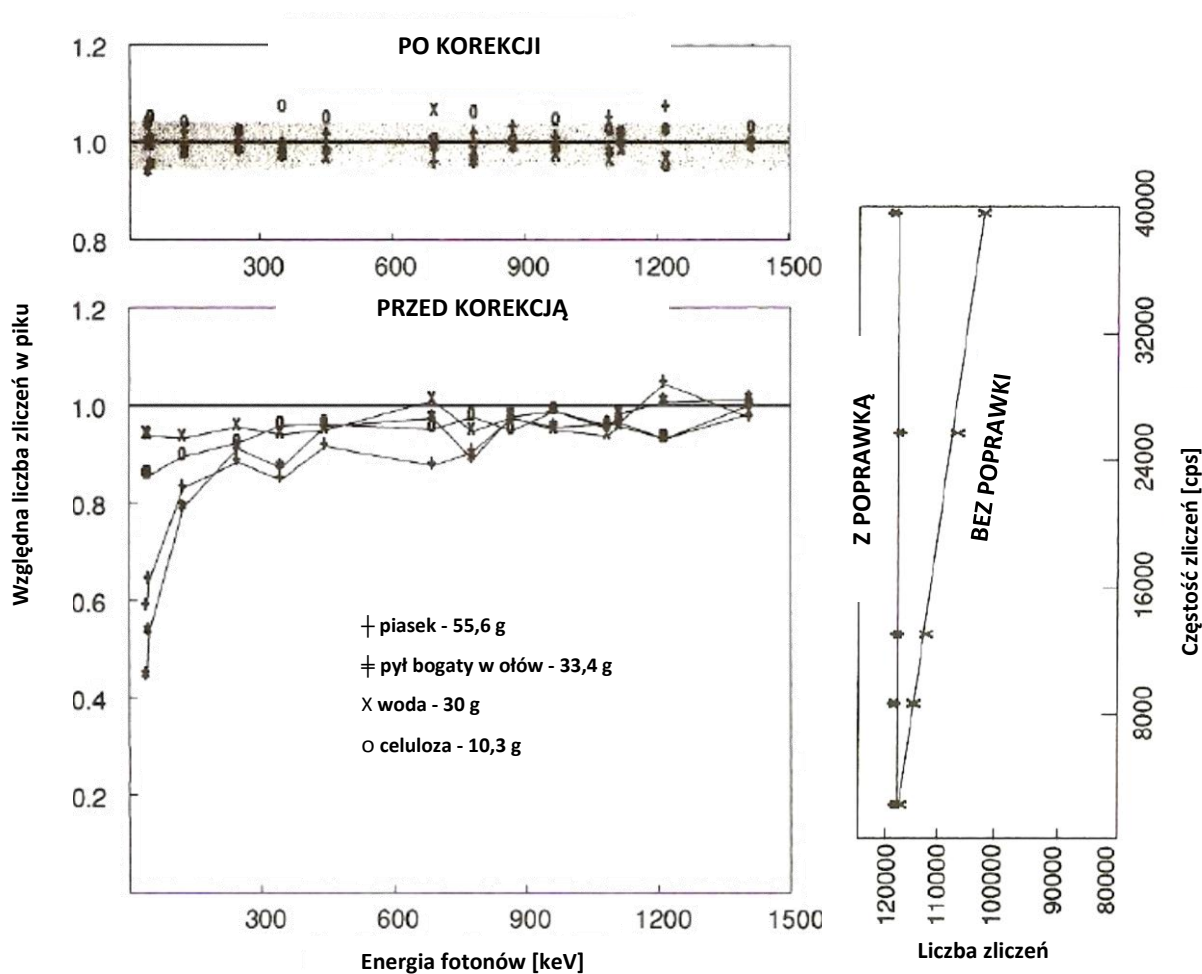
$$E_f = \frac{R}{A \cdot P_\gamma}, \quad (12)$$

gdzie R oznacza częstość zliczeń w linii widmowej o danej energii, A – aktywność źródła dający zliczenia w rzeczonyj linii widmowej oraz P_γ – prawdopodobieństwo emisji kwantów o rozważanej energii. Szereg czynników wpływa na efektywność E_f , m.in. parametry detektora, geometria pomiaru⁷ czy energia mierzonych cząstek promieniowania.

⁶ Ze względu na potrzebę ograniczenia ruchów termicznych w kryształach oraz zwiększenia ruchliwości nośników prądu (tabela 6).

⁷ Tu głównie znaczenie ma odległość d pomiędzy miejscem emisji fotonu w próbce i miejscem jego absorpcji w detektorze; dla źródła punktowego: $R \sim \frac{1}{d^2}$.

W przypadku spektrometrii promieniowania gamma kwestia wydajności jest bardziej skomplikowana niż dla spektrometrii alfa. Za sprawą mnogości zjawisk towarzyszących wyemitowanemu kwantowi γ na drodze od źródła do detektora, kwant ten może nie zostać zarejestrowany w ogóle lub pojawić się na widmie w sposób, który zafałszowuje informację o aktywności emitera. W zależności od skali problemu często niezbędne jest stosowanie różnego rodzaju poprawek do wyznaczonej wydajności detektora. Jednymi z bardziej znamienych korekt są te związane z samoabsorbcją fotonów przez matrycę próbki (szczególnie, gdy w jej składzie są pierwiastki o dużych Z) i przypadkowym sumowaniem (tzw. „pile-up”) fotonów absorbowanych w warstwie czynnej detektora w chwilach, których odległość czasowa jest mniejsza lub równa τ – czasowi rozdzielczemu układu elektronicznego (Bode i inni, 1981; Oresegun i inni, 1993; Wyttenbach, 1971).



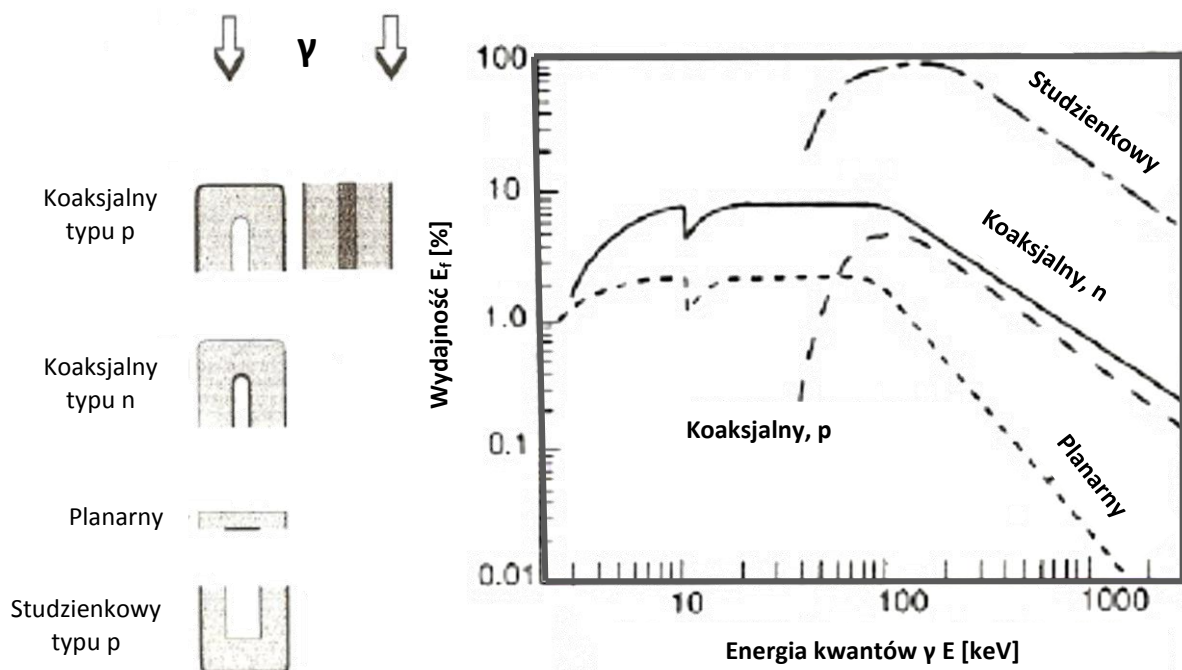
Rysunek 25. Wykresy przedstawiające zależność wpływu samoabsorbcji od energii fotonów i rodzaju matrycy próbki (po prawej) oraz problem losowego sumowania w zależności od częstości zliczeń w danej linii widmowej (po lewej). W obydwu przypadkach zaprezentowano także wykresy otrzymane po zastosowaniu poprawek wyznaczanych empirycznie (Gilmore, 1995).

W pierwszym przypadku prawdopodobieństwo efektu dla danej próbki i detektora maleje ze wzrostem energii kwantów promieniowania. W drugim zaś, prawdopodobieństwo p_c sumowania dla danego τ zależy od średniego R , jak następuje:

$$p_c = 1 - e^{-2R\tau}. \quad (13)$$

Wynika stąd, że istnieją okoliczności pomiarowe pozwalające na zaniechanie wprowadzania tych poprawek. Na przykład na podstawie rysunku nr 25 można dostrzec, że wpływ samoabsorbpcji powyżej 600 keV zaczyna być mniejszy niż 10% dla każdego z rozważanych materiałów, zaś dla średnio i nisko aktywnych próbek, takich jak próbki środowiskowe, właściwie niezauważalnym jest problem losowego sumowania fotonów.

Szczególnym przypadkiem sumowania jest koincydencyjne sumowanie i występuje, gdy jądra o dość skomplikowanym schemacie rozpadu, jak np. ^{134}Cs , emitują fotony niemalże w tej samej chwili (tzw. przejścia kaskadowe). Tu utrata zliczeń w liniach widmowych zależy od geometrii i jest szczególnie widoczna, gdy próbka znajduje się bardzo blisko detektora o dużej efektywności rejestracji promieniowania.



Rysunek 26. Kształty detektorów stosowanych do pomiaru promieniowania γ (po lewej) oraz wykresy zależności wydajności rejestracji kwantów γ od ich energii dla każdej z geometrii (detektory typu n i p różnią się grubością warstwy martwej) (Gilmore, 1995).

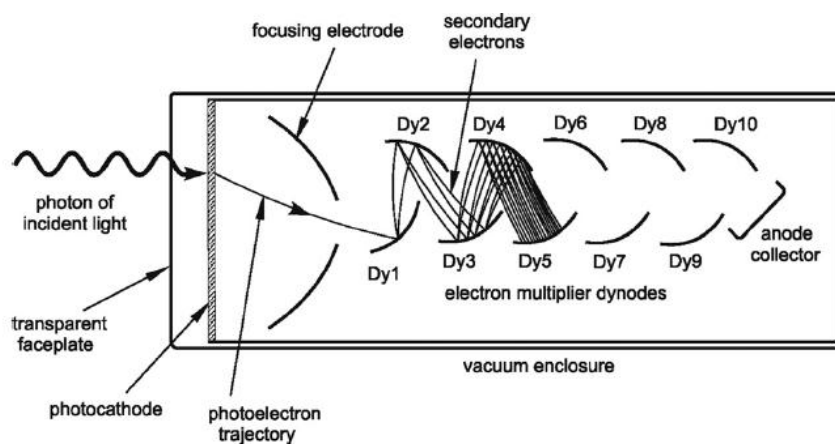
Istnieją trzy podstawowe kształty detektorów półprzewodnikowych dedykowanych dla spektrometrów promieniowania gamma: planarny (płaski dysk), współosiowy (koaksjalny) oraz studzienkowy (rys. 26). W rezultacie możliwy jest pomiar próbki w różnej geometrii w zależności od potrzeb. Jednak generalnie detektory planarne z uwagi na niewielkie rozmiary w ogóle i warstwy czulej w szczególności charakteryzują się najniższą efektywnością wykrywania promieniowania gamma spośród wymienionych powyżej geometrii. Kolejną kwestią w rejestracji promieniowania gamma jest potrzeba stosowania systemu osłon przed promieniowaniem tła, bez których sygnał od próbki mógłby ulec całkowitemu zatarciu. Olbrzymim atutem, wynikającym z wysokiej przenikliwości fotonów gamma, jest możliwość dokonywania pomiaru bezpośrednio z próbki po jej wysuszeniu

i homogenizacji. Na rysunku 2 zostało przedstawione przykładowe widmo uzyskane przy pomocy spektrometru z detektorem HPGe.

1.4.2 Liczniki ciekłoscyntylacyjne – LSC

Detekcja promieniowania jonizującego za pośrednictwem scyntylacji, czyli błysków świetlnych wytwarzanych przez niektóre substancje, jest jedną z najstarszych technik stosowanych w tym celu. Szczególnie istotną rolę od początku lat 50 XX w. odgrywiają liczniki ciekłoscyntylacyjne – LSC (Kallmann, 1950; Reynolds i inni, 1950). Metoda ta jest powszechnie wykorzystywana w badaniach radiometrycznych. Jej główną zaletą jest brak strat energii promieniowania oraz wysoka wydajność rejestracji spowodowana tym, że badany preparat wymieszany jest z ciekłym detektorem.

W LSC scyntylator stanowią aromatyczne związki organiczne, które są zmieszane z organicznym rozpuszczalnikiem, tworząc tzw. koktajl. Emisja fotonu światła widzialnego odbywa się na drodze fluorescencji przez wzbudzoną molekułę scyntylatora. Wzbudzenie może nastąpić w wyniku transferu porcji energii kinetycznej cząstki promieniowania jonizującego poprzez cząsteczki rozpuszczalnika do molekuly scyntylatora. W nowoczesnych licznikach scyntylacyjnych błyski świetlne są następnie rejestrowane przez bardzo czułe komórki fotoelektryczne, tak zwane fotopowielacze elektronowe, do których przyłożone jest napięcie około 1000 V (rys. 27). Zatem światło padając na fotokatodę (utworzoną z wrażliwego na światło materiału np. Cs₃Sb) wybija elektron, a powstający impuls prądu fotoelektrycznego zostaje wzmocniony dzięki zjawisku emisji wtórnej w dynodach, których może być 10 i więcej. Każda dynoda powiela liczbę elektronów o pewien czynnik, tak że na wyjściu z fotopowielacza jest ich około milion razy więcej. Wysokość impulsu elektrycznego



Rysunek 27. Schemat rury fotopowielacza (Itaya i inni, 2004).

wywołanego w ten sposób jest proporcjonalna do energii cząstki wywołującej scyntylację. Choć błyski świetlne powstają zarówno dla cząstek alfa, beta i gamma, to w przypadku promieniowania alfa i gamma zdecydowanie lepszymi technikami rejestracji są te omówione w paragrafie 1.4.1. Stąd liczniki ciekłoscyntylacyjne są z reguły stosowane do badania radioizotopów ulegających rozpadowi beta.

W przypadku przemiany beta minus, której doznaje np. radioizotop ⁹⁰Sr, uwolniona energia jest dzielona pomiędzy elektron i antyneutrino. LSC rejestruje elektrony, lecz nie

wykrywa antyneutrino. W związku z tym, że elektrony nie są monoenergetyczne, w uzyskanym widmie zliczenia pojawiają się od 0 do E_{\max} i nie obserwuje się ostrych linii widmowych (rys. 3). Każdy zaabsorbowany keV cząstki beta kreuje w przybliżeniu 10 fotonów ze scyntylatora ((L'Annunziata i Kessler, 2012).

Bardzo istotną kwestią i zarazem trudnym zadaniem jest wyznaczenie wydajności rejestracji kwantów promieniowania jądrowego przez liczniki ciekłoscyntylacyjne. Dla większości cząstek beta o energii przynajmniej 100 keV wydajność rejestracji przy pomocy LSC wynosi 80 – 100%. Straty są związane przede wszystkim ze zjawiskiem wygaszania, które można traktować jako ingerencję w proces konwersji energii unoszonej przez cząstkę promieniowania jonizującego na energię fotonów światła widzialnego w fiolce, w której oprócz koktajlu scyntylacyjnego znajduje się także roztwór z badanymi radioizotopami wyizolowanymi z próbki. Skutkiem gaszenia jest po prostu brak fotonów i zarazem brak sygnału informującego o przemianie jądrowej radionuklidu w próbce. Istnieją trzy główne mechanizmy powodujące te straty: gaszenie chemiczne, barwowe i jonizacyjne. Pierwszy jest najbardziej powszechny i polega na absorpcji energii kwantu promieniowania jądrowego przez substancje chemiczne obecne we fiolce niebędących jednak molekułami scyntylatora. Drugie zjawisko pojawia się, gdy fiolka posiada kolor (np. na skutek pojawienia się barwnych związków), co skutkuje absorpcją fotonów wyemitowanych przez scyntylator uniemożliwiając ich dotarcie do fotokatody fotopowielacza. Ostatni proces zachodzi, gdy cząstki promieniowania jądrowego charakteryzują się wysokim LET (*linear energy transfer*), a to daje dużą gęstość wzbudzonych cząsteczek rozpuszczalnika. Może dochodzić wówczas do transferu energii z jednej wzbudzonej molekuly do drugiej i jonizacji tej ostatniej (Bagán i inni, 2008; Grau i inni, 2004), w efekcie nie dojdzie do wykrycia przez licznik pewnej części rozpadów promieniotwórczych zachodzących w fiolce. Reasumując, należy zwrócić uwagę na fakt, że proces wygaszania jest indywidualną cechą każdej fiolki z próbką i koktajlem scyntylacyjnym, w związku z czym konieczne staje się odrębne obliczanie wydajności licznika ciekłoscyntylacyjnego dla każdego pomiaru.

1.4.3 Wybrane aspekty spektrometrii mas ze szczególnym uwzględnieniem ICP-MS

Spektrometria masowa służy do analizy śladowej i ultraśladowej poprzez pomiar ilości atomów o danym stosunku m/q . Jest bardzo użyteczną metodą do badania m.in. radioizotopów w sytuacji, gdy podstawowe techniki ich detekcji zawodzą lub nie wystarczają. Szczególnie w sytuacji, gdy czas półrozpadu radionuklidu jest bardzo długi i w efekcie aktywność niska, spektrometria masowa może okazać się bardziej przydatna w porównaniu z metodami radiometrycznymi. Innym jednak pozostaje powód wykorzystania tej techniki w badaniach autorki niniejszej rozprawy, mianowicie użyto jej w celu rozróżnienia izotopów ^{239}Pu i ^{240}Pu poprzez wyznaczenie stosunku masowego $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$.

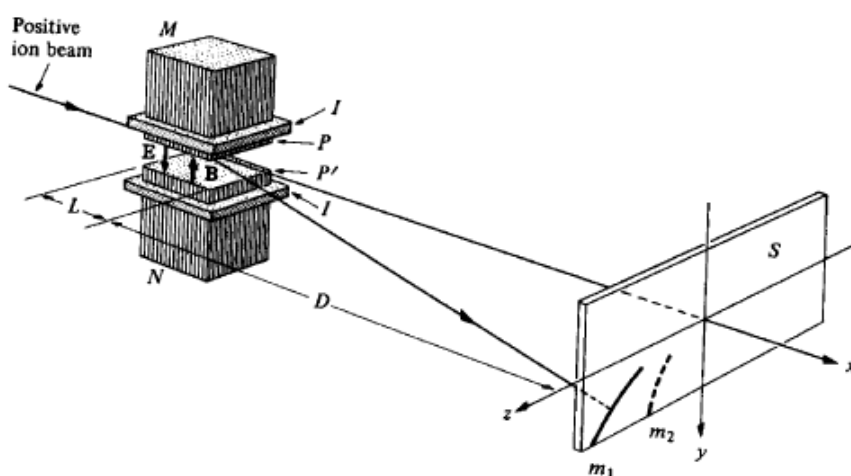
Pierwsze prymitywne urządzenie do rozdzielania mas zostało opracowane przez odkrywcę elektronu Josepha Johna Thomsona w 1897 roku (Thomson, 1913; Griffiths, 1997). Warto jednak poznać bliżej ideę zaproponowaną przez sir Thomsona do identyfikacji mas strumienia dodatnio naładowanych cząstek (*positive rays*), gdyż do dnia dzisiejszego stanowi ona podstawę działania spektrometrów mas. Generalnie fundamentalną kwestią jest przyspieszenie i odchylenie strumienia jonów w odpowiednio zastosowanej kombinacji pól

elektrycznego i magnetycznego, co warunkuje ich rozdzielanie na podstawie stosunku ładunku q i masy m (q/m).

Metoda, której użył Thomson, polegała na wysłaniu wąskiej wiązki naładowanych dodatnio cząstek między dwiema równoległymi metalowymi płytami i przyłożeniu zarówno pola elektrycznego jak i magnetycznego w kierunku prostopadłym do płyt (rys. 28). Gdy strumień jonów docierał w obszar działania pól elektrycznego i magnetycznego, pojawiały się dwie siły: wzdłuż kierunku osi y – siła $\vec{F} = q\vec{E}$, powodowana wpływem pola elektrycznego o natężeniu \vec{E} , i wzdłuż kierunku osi z – siła Lorentza $\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B}$ ⁸, w wyniku działania pola magnetycznego. Można pokazać, że jeśli cząstki poruszały się początkowo w kierunku osi x , a pola były stosowane w kierunku osi y , to jony o ładunku q i masie m były odchylone, tworząc parabolę, w płaszczyźnie YZ na ekranie lub na płycie fotograficznej zgodnie z równaniem:

$$z^2 = \frac{\text{const} \cdot q}{m} y, \quad (14)$$

gdzie *const* jest stałą zależącą od natężeń pól oraz odległości L i D (rys. 28). Zatem dla ustalonych parametrów E , B , L i D zakrzywienie toru ruchu jonu zależało jedynie od stosunku q/m . Oto podwaliny spektrometrii masowej, które rozwinął uczeń Thomsona Francis William Aston konstruując w 1920 r. spektrometr masowy, zwany dziś spektrometrem Astona, i prowadząc intensywne badania przy jego użyciu.



Rysunek 28. Idea układu zaprojektowanego przez J.J. Thomsona do rozdzielania jonów o różnych masach (Griffiths, 1997).

W kolejnych latach nastąpił intensywny rozwój tej bardzo użytecznej metody i dziś oferuje cały wachlarz technik: AMS – *accelerator mass spectrometry*, TIMS – *thermal ionization mass spectrometry*, RIMS – *resonance ionization mass spectrometry*, SIMS – *secondary ion mass spectrometry*, ICP-MS – *inductively coupled plasma mass spectrometry* czy GDMS – *glow discharge mass spectrometry* oraz wiele innych (Becker, 2003a, 2003b; Hou and Roos, 2008). Spośród nich ICP-MS pozostaje tą najczęściej stosowaną do badań śladów i ultraśladów izotopów

⁸ Gdy $\vec{v} \perp \vec{B}$, tak jak na rys. 22, siła Lorentza jest maksymalna i jej wartość wyraża się wzorem: $F = qvB$.

promieniotwórczych. Została opracowana na przełomie lat 70 i 80-tych XX w. (Gray, 1975, 1981). Charakteryzuje się dużą czułością, selektywnością, niską granicą oznaczalności oraz szybkością oznaczeń. Najpoważniejszym ograniczeniem są bardzo wysokie koszty aparatury.

Podstawowe elementy ICP-MS można podzielić i scharakteryzować następująco (Dean, 2005; Nelms, 2005; Thomas, 2013):

- a) rozpylacz próbek: celem pierwszego etapu jest wprowadzenie analitu do właściwej części urządzenia w odpowiedniej formie i w związku z tym musi nastąpić przekształcenie badanej próbki w aerozol (zawiesiny bardzo drobnych kropelek), ważna jest także selekcja kropelek aerozolu, aby ich średnica zawierała się w przedziale: 5 – 10 μm ,
- b) palnik plazmowy i układ grzania indukcyjnego: zasadnicza część wyróżniająca omawianą tu technikę spośród innych, przeznaczona do jonizowania próbki w postaci aerozolu; wysoko zjonizowany gaz jest podtrzymywany (grzany) przez indukcyjnie sprzężone pole elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej, temperatura plazmy wynosi zwykle około 6000 – 8000 K, wydajność jonizacji dla większości pierwiastków chemicznych jest bardzo duża i wynosi > 90%, przy czym frakcja jonów wielokrotnie zjonizowanych stanowi zaledwie około 1%, po wprowadzeniu próbki w postaci aerozolu do plazmy zachodzą cztery główne procesy: desolwatacja, zmiana aerozoli w pary, atomizacja i etap najistotniejszy – jonizacja,
- c) układ sprzęgający: największym problemem w technice ICP-MS jest oddzielenie jonów od plazmy, palnik plazmowy działa pod ciśnieniem atmosferycznym i w bardzo wysokiej temperaturze, natomiast spektrometr mas – pod bardzo niskim ciśnieniem, niższym niż 10^{-4} Pa, a temperatura wynosi 300 K; do zmniejszenia ciśnienia plazmy służy właśnie łącznik zwany układem sprzęgającym, ponadto jego rolą jest także wyodrębnienie jonów analitu z plazmy w najbardziej wydajny sposób oraz umożliwienie przeniesienia jonów do dalszej części urządzenia, moment ten determinuje, jaka część wytworzonych w plazmie jonów zostanie zanalizowana,
- d) układ optyki jonowej: jest to system ogniskowania wiązki jonów, która zostaje skupiona zanim trafi do analizatora mas; w skład układu ogniskującego wchodzi jedna lub więcej soczewek elektrostatycznych (pola elektryczne, wytworzone między odpowiednio ukształtowanymi elektrodami), które kierują maksymalną liczbę jonów analitu równolegle lub prostopadłe z łącznika do analizatora, etap ten ma istotne znaczenie w zapewnianiu niskich limitów detekcji oraz stabilnych sygnałów,
- e) analizator mas: podstawowym zadaniem analizatora jest rozdzielenie wiązki jonów według wartości stosunku m/q oraz pomiar względnej abundancji jonów w zależności od ich masy; używane są głównie cztery typy analizatorów: kwadrupolowy, czasu przelotu, komory kolizyjne oraz magnetyczny o podwójnym ogniskowaniu, najczęściej ze względów ekonomicznych stosuje się dwa pierwsze,
- f) detektor jonów: wykrywanie rozdzielonych jonów odbywa się za pomocą: powielaczy elektronowych, liczników scyntylacyjnych z fotopowielaczem, powielaczy elektronowych typu channeltron czy puszek Faraday'a.

Dwa ważne parametry determinują zdolność analizatora masy do oddzielania linii widmowych analitu od wszelkich zakłóceń: zdolność rozdzielcza i tzw. czułość abundancji („tailing”). Rozdzielczość spektrometru masowego R jest definiowana jako stosunek $m/\Delta m$, gdzie m jest masą nominalną, a Δm jest różnicą mas między dwoma oddzielnymi liniami. Czułość abundancji spektrometru, natomiast, to udział sygnału sąsiedniego piketu do piketu

analitu, przedstawiony jako stosunek liczby zliczeń dla masy analitu do liczby zliczeń dla masy sąsiedniej. „Tailing” jest zawsze wyższy od strony mniejszych mas niż do strony mas większych od oznaczanej masy M ; zwykle wynosi $1 \cdot 10^{-6}$ przy $M - 1$ i $1 \cdot 10^{-7}$ przy $M + 1$ (Letho i Hou, 2011). Przy oznaczaniu radionuklidów metodą ICP-MS jest to bardzo ważny czynnik, który należy wziąć pod uwagę ze względu na współlistnienie izotopów w wysokich stężeniach zbliżonych do mas jonów analitów.

W przypadku oznaczania izotopów plutonu bardzo ważna jest względna liczba atomów uranu i plutonu; uranu jest zwykle około $10^6 - 10^9$ razy więcej niż plutonu dla próbek środowiskowych. W związku z tym izotop ^{238}U silnie ingeruje w oznaczanie ^{239}Pu . Udział sygnału z ^{238}U w sygnale o masie ^{239}Pu wynosi około 10^{-7} tylko z powodu „tailing’u” (Letho i Hou, 2011). Ponadto w technice ICP-MS występuje szereg problemów analitycznych, z których, także w przypadku ustalania stosunku masowego $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, można wyróżnić cztery grupy: interferencje spektralne, efekt matrycy, efekt ładunku przestrzennego oraz efekt masy (*mass bias*). Bardzo istotna jest szczególnie grupa pierwsza, stanowiąca interferencje pochodzące od jonów molekularnych, jonów poliatomowych (np. $^{238}\text{U}^1\text{H}^+$) oraz jonów podwójnie naładowanych. Sposobów kompensacji interferencji spektralnych jest wiele, m.in. odpowiednie przygotowanie próbki poprzez jak najskuteczniejsze oczyszczenie z niepotrzebnych komponentów matrycowych i zarazem separacji interesujących izotopów i/lub pomiar intensywności „piku” od interferującego izotopu bądź molekul poliatomowych dla innej masy, najlepiej wolnej od interferencji i następnie oszacowanie wielkości korekty. Pozostałe trudności mogą występować w mniejszym stopniu. Tzw. efekt matrycy polega na tłumieniu sygnału pochodzącego od badanego elementu przez skład matrycowy próbki. W celu usunięcia tego ewentualnego problemu dodaje się niewielką liczbę elementów (na poziomie ppb) do próbek, standardów kalibracyjnych i próbek tłowych, stanowiących tzw. standard wewnętrzny. Zmiana intensywności piku od standardu wewnętrznego jest wykorzystywana do wyznaczenia korekcy sygnału. Pozostałe dwa efekty związane są tłumieniem jonów o wyższej liczbie atomowej z powodu występowania ładunku przestrzennego i wydajniejszej eliminacji jonów o mniejszej masie i powodują pogorszenie się warunków ogniskowania i prowadzenia wiązki jonowej. Tu znów stosuje się pomiar specjalnie skomponowanych standardów, by można było określić wielkość tych zakłóceń i stosownych poprawek.

Granica wykrywalności ICP-MS waha się od 10^{-15} do 10^{-8} g w zależności od parametrów przyrządu. W trybie niskiej rozdzielczości czułość ICP-MS z podwójnym ogniskowaniem jest na ogół wyższa niż w przypadku tradycyjnych kwadrupolowych instrumentów ICP-MS szczególnie dla ciężkich jonów jak tor, uran czy pluton (Hou i Roos, 2008).

Rozdział 2

Region i materiał badawczy

Szereg czynników wpłynęło na zwrócenie uwagi naukowego świata w rejony polarne. Przede wszystkim, panujące tam unikalne i ekstremalne warunki klimatyczne, które aktualnie silnie się zmieniają, swoista słabo zróżnicowana flora i fauna, bardzo niski wskaźnik zaludnienia i zarazem ludzkiej aktywności, duży udział pokrywy lodowej stanowią "żywną glebę" dla wielu naukowych dyscyplin. Toteż prowadzony jest intensywny międzynarodowy monitoring środowiska polarnego. Gdy chodzi o Arktykę wymienić można choćby: Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Joint Norwegian – Russian Expert Group (JNREG), Conservation of Arctic Flora and Fauna (CAFF) czy International Arctic Science Committee (IASC).

Z punktu widzenia tej dysertacji interesująca jest w szczególności radioekologiczna specyfika terenów wokół Bieguna Północnego. Mimo bowiem stanowienia olbrzymiego pustkowiec, różnego rodzaju skażenia dotarły lub zostały wygenerowane także i tam. Główne drogi transportu związane są z naturalnymi procesami występującymi na Ziemi, a więc przybywają wraz z masami powietrza oraz prądami morskimi i rzecznyymi. Wciąż jednak rejony te pozostają najmniej skażone i na skutek prowadzonego monitoringu oraz wprowadzania różnego rodzaju regulacji poziomy zanieczyszczeń, zdają się, wykazywać tendencję spadkową.

Istotne w tej pracy lądowe środowisko Arktyki stanowi w dużym stopniu tundra, obfitująca w mchy i porosty. Generalnie organizmy te dominują w tamtejszych zbiorowiskach roślinnych. Porosty i mchy okazały się być bardzo użyteczne w badaniach skażeń środowiska, w którym żyją; stąd nazywa się je bioindykatorami i wykorzystuje do tzw. biomonitoringu danego obszaru. Własności te są ściśle związane z ich specyficzną budową i funkcjami życiowymi. To właśnie te drobne organizmy zostały wykorzystane przez autorkę w roli materiału badawczego przez autorkę.

2.1 Ogólna i radioekologiczna charakterystyka lądowego środowiska arktycznego

Arktyka to pojedynczy, wysoce zintegrowany system, złożony z głębokich, pokrytych lodem i prawie odizolowanych mórz, otoczonych masami lądowymi Eurazji i Ameryki Północnej, połączonych z resztą świata poprzez kanały w postaci Cieśniny Beringa i tych na Północnym Atlantyku. Obejmuje on szereg lądowych i morskich krajobrazów od gór i lodowców po płaskie równiny, od przybrzeżnych pływów do głębokich basenów oceanicznych, od polarnych pustyń po mokradła, od dużych rzek do odosobnionych stawów. To wszystko ukształtowane zostało w większym lub mniejszym stopniu przez zimno oraz procesy zamrażania i rozmrażania. Lód morski, wieczna zmarzlina, lodowce, pokrywy lodowe oraz lody rzeczne i jeziorne tworzące kriosferę są charakterystycznymi elementami fizycznej geografii Arktyki.

Występują tu ekstremalne różnice klimatyczne w zależności od lokalizacji i pory roku. Podczas zimy dociera tu bardzo mało lub brakuje całkowicie światła słonecznego, zaś latem dni są bardzo długie. Średnia roczna temperatura powierzchni waha się od 4 °C w Reykjavíku, na Islandii (64°N) i 0 °C w Murmańsku, w Rosji (69°N), do -12.2 °C w Point Barrow, na Alasce (71,3°N), -16.2 °C w Resolute, w Kanadzie (74,7°N), -18 °C nad środkowym Oceanem Arktycznym oraz -28.1 °C na czubku pokrywy lodowej Grenlandii (około 71°N i ponad 3000 m wysokości) (ACIA, 2005). Generalnie gradient temperatury występuje na znacznie krótszych dystansach niż w innych biotach. Pod względem opadów atmosferycznych część Arktyki jest porównywalna do suchych regionów w innych partiach globu ze średnim rocznym opadem wynoszącym 100 mm lub mniej. Obszar północnego Atlantyku, natomiast, charakteryzuje się znacznie większą średnią opadów niż gdziekolwiek indziej w Arktyce (ACIA, 2005).

W środowisku lądowym gleby organiczne oraz gleby tundrowe z dużą zawartością materiału organicznego (np. torfy) stanowią matrycę umożliwiającą bardzo efektywne wnikanie zanieczyszczeń, w tym skażeń radioaktywnych. Z powodu niskich temperatur panujących w Arktyce uważa się, że mobilność radionuklidów w tym środowisku jest bardzo niska (Dowdall i inni, 2003). Zatem wnikające weń zanieczyszczenia są niejako uwięzione w miejscu depozycji. Jednakże od dłuższego czasu obserwuje się zmiany klimatu tam panującego. Arktyka, podobnie jak Półwysep Antarktyczny, doświadczyła największego ocieplenia regionalnego na Ziemi w ostatnich dziesięcioleciach, głównie dzięki różnym procesom sprzężenia zwrotnego. Średnia roczna temperatura wzrosła tam od około 2 do 3 °C od lat 50 XX wieku, a zimą nawet o 4 °C. Największe ocieplenie występuje na obszarach lądowych (Chapman i Walsh, 2003). Choć istnieją również lokalne strefy ochłodzenia, mianowicie w południowej Grenlandii, cieśninie Davis i wschodniej Kanadzie. Wzrost średniej temperatury, zmiany rodzajów i ilości opadów oraz zmiany uwarunkowań hydrologicznych mogą powodować i zintensyfikować przemieszczanie się radionuklidów. A to przyczynia się do wtórnego skażenia środowiska, a także ich rozproszenia na większym obszarze.

Arktyczna pokrywa lodowa także stanowi ośrodek zatrzymujący wszelkiego rodzaju zanieczyszczenia. Wzrost średniej temperatury powoduje rozległe topnienie lodowców (Sapiano i inni, 1997), rozmrażanie wiecznej zmarzliny (Osterkamp, 1994) i zmniejszenie

zasięgu lodu morskiego w Oceanie Arktycznym (Rothrock i inni., 1999; Vinnikov i inni, 1999). Z uwagi na te zmiany, zgromadzone w lodzie toksykanty są stopniowo uwalniane do innych części arktycznego środowiska. Procesy te są ściśle zależne od warunków klimatycznych. Badania Łokas i innych (2013a i b, 2014) wykazują bardzo prawdopodobnym transport zanieczyszczeń zakumulowanych w kriokonitach, które rozwijały się na powierzchni lodowca, do głeb strefy proglacialnej w wyniku cofania się lodowca. Należy więc założyć, że obserwowane w ostatnich latach postępujące zmniejszanie pokrywy lodowej potencjalnie może stanowić radiologiczne zagrożenie dla tamtejszych ekosystemów.

W niepożądanym procesie kontaminowania danego obszaru oprócz źródła, ogromne znaczenie mają drogi transportu skażeń uwalnianych do atmosfery i zbiorników wodnych. Atmosfera arktyczna znajduje się pod silnym wpływem cyrkulacji na całej półkuli, co zostało już zgłębione w rozdziale 1, choćby przy okazji omawiania przede wszystkim obiegu radionuklidów stanowiących globalny opad promieniotwórczy, ale też tych tworzących tzw. chmurę czarnobylską czy fukuszimską (rys. 10, 19 i 20). Warto zatem poświęcić tu więcej uwagi transportowi wodnemu, który mimo że powolniejszy od tego powietrznego, to niemniej istotny. Na rysunku 29 przedstawiono przebieg głównych powierzchniowych prądów morskich. Można zauważyć, że Arktyka jest wyraźnym skrótem dla przepływu wód pomiędzy Pacyfikiem i Atlantykiem. Przepływ o wartości około 800 000 m³/s podąża nim do Atlantyku przez Cieśninę Beringa oraz kanałami Achipelagu Kanadyjskiego, a spowodowany jest wyższym poziomem morza (~ 0,5 m) na północnym Pacyfiku (Stigebrandt, 1984). Z kolei gdy chodzi o rzeki, to aż około 11% całkowitego spływu rzecznoego jest odprowadzane do Oceanu Arktycznego, który stanowi jedynie 5% powierzchni globalnego oceanu i 1% jego objętości (Shiklomanov i inni, 2000). Jest to także bardzo istotny sposób ewentualnego przedostawania się skażeń z niejednokrotnie bardzo odległych od Arktyki lądów, przez które przebiega koryto rzeki.



Rysunek 29. Przebieg powierzchniowych prądów morskich w Oceanie Arktycznym (ACIP, 2005).

W obrębie Arktyki rozmieszczone są stacje permanentnego monitoringu powietrza w niskich warstwach atmosfery i przy powierzchni gruntu (rys. 30). Dwie lokalizacje pokrywają się z miejscami poboru próbek do niniejszego projektu badawczego; są to stacje w Resolute i Nome. Monitoring ten dotyczy γ – emiterów takich, jak: ^7Be , ^{131}I , $^{134,137}\text{Cs}$ oraz ^{210}Pb (<http://data.gc.ca/data/en/dataset>; Møller i Drefvelin, 2008). Gdy chodzi o środowisko lądowe, badania skażeń promieniotwórczych aktualnie skupione były przede



Rysunek 30. Położenie stacji monitoringu powietrza w obrębie Arktyki (AMAP, 2016).

wszystkim w rejonie Skandynawii, Archipelagu Svalbard oraz Arktyki Rosyjskiej. Analizom poddawano w szczególności profile glebowe i torfowe, próbki grzybów i jagód oraz transfer skażeń w obrębie łańcucha pokarmowego: porosty – renifer – człowiek, głównie pod kątem radioizotopów takich jak ^{90}Sr oraz ^{137}Cs , rzadziej sztucznych aktywności (Åhman i Nylén, 1998; Rissanen i inni, 2005; Macdonald i inni, 2007; Ylipieti i Solatie, 2007; Lehto i inni, 2008; Shandala i inni, 2008; Ylipieti i inni, 2008; Łokas i inni, 2010, 2013a i b, 2014, 2016; Sneve, 2014). W przypadku środowiska morskiego, badania radioaktywnych kontaminacji były skoncentrowane na próbkach osadów dennych oraz wody morskiej (Cooper i inni 1998, 1999; Smith i inni, 1998, 1999; Raisbeck i Yiou, 1999), a także morskich organizmów (Rissanen i inni, 2000; Yiou i inni, 2002; Leppänen i inni, 2013; Matishov i inni, 2014). Tu również skupiono się przede wszystkim na oznaczeniu poziomów ^{90}Sr , ^{99}Tc , ^{129}I oraz ^{137}Cs . Jednakże w obszarach znajdujących się w pobliżu Thule czy Sellafield oraz Nowej Ziemi czy miejsc zatonięć okrętów podwodnych o napędzie jądrowym, a także składowania odpadów radioaktywnych zaobserwować można zainteresowanie także antropogenicznymi aktywnościami w arktycznych akwenach (Aarkrog i inni, 1984, 1987; Kolstad 1995; Strand i inni, 1996; Herrmann i inni, 1998; Kershaw i inni, 1999; Grøttheim, 2000; Dahlgaard i inni, 2001; Matishov i inni, 2002; Eriksson 2002; Nielsen i Roos, 2006, 2011). Należałoby jeszcze dodać, iż uzyskane w ten sposób bazy danych środowiskowych posłużyły do budowania szeregu modeli, za pomocą których dokonuje się oszacowania dawek w celu oceny radioaktywnego narażenia człowieka zamieszkującego tamtejsze terytoria, ale też organizmów żywych innych niż człowiek (AMAP, 1998, 2003, 2010, 2016).

Podsumowując, po pierwsze z całą pewnością można stwierdzić, że środowisko arktyczne charakteryzuje się aktualnie silnym radioekologicznym potencjałem badawczym. Wiele aspektów radioaktywnej kontaminacji tej części globu pozostaje wciąż niedostatecznie rozpoznana. Wyjątkowo ubogo badany jest problem skażeń promieniotwórczych w arktycznej tundrze, czy też innych ekosystemów, gdy chodzi o zawartość aktywności, zaś najsłabiej monitorowanym, pod tym względem, terytorium pozostaje Arktyka Kanadyjska.

2.2 Obszar badawczy

Program badań niedostępnych rejonów Arktyki zatytułowany „Wyprawy do wszystkich lądów i mórz leżących dookoła Bieguna Północnego” stanowi jeden z filarów niniejszej pracy. Zaplanowany na kilka lat projekt realizowany był przez francuskich, kanadyjskich oraz polskich żeglarzy i naukowców. Autorem wspomnianego programu badań był ś.p. dr Janusz Kurbiel (1946 – 2016) – polski żeglarz i badacz rejonów polarnych, pomysłodawca nowej koncepcji stosunkowo tanich i dających ciekawe możliwości wypraw polarnych, realizowanych małymi żaglowcami, który pełnił także obowiązki kapitańskie podczas rejsów. Kierownictwo naukowe nad ekspedycjami objęła i zarazem materiał do analiz zebrała prof. dr hab. Maria A. Olech – polska botanik, lichenolog, specjalistka w zakresie flory wysokogórskiej, badaczka roślinności polarnej oraz rejonów polarnych.

Żegluga odbywała się wśród lodów podczas krótkiego arktycznego lata, co stanowiło pełne trudności i ryzyka wyzwanie. W ramach programu zawarto zagadnienia z wielu naukowych dziedzin, z sekretami podróży Wikingów włącznie. Niemniej wiodącą tematyką na lądzie były problemy lichenologiczne, algologiczne, fitogeograficzne i ekologiczne – głównie związane z zanieczyszczeniami antropogenicznymi Arktyki (Olech, 2013). Eksploracja terenu była możliwa dzięki małym jachtom: Marguerite oraz Vagabond'elle (rys. 31), co jest znamienne, bowiem intencją załogi było dotrzeć do najtrudniej dostępnych arktycznych zakątków, nieosiągalnych żadnym innym środkiem transportu.



Rysunek 31. Jachty Marguerite (po lewej) i Vagabond'elle (po prawej) (z archiwum prof. dr hab. M. Olech).

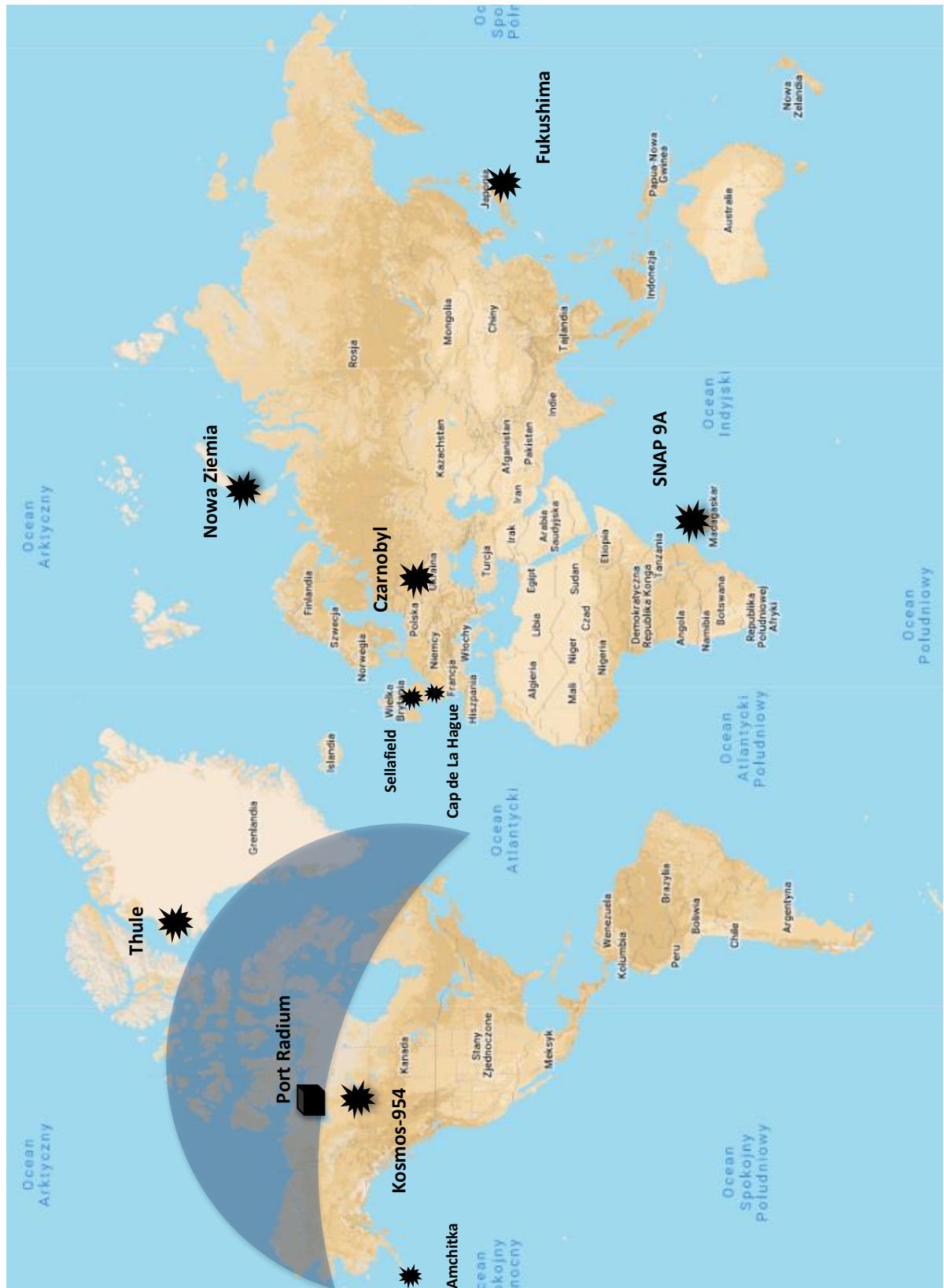
W latach 2012 – 2013 miały miejsce dwie wyprawy naukowe, podczas których pobrane zostały unikatowe próbki rozmaitych gatunków porostów i mchów, wykorzystanych przez autorkę do szczegółowej analizy ze względu na obecność substancji radioaktywnych w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Na rysunku 32 przedstawiono umiejscowienie rozważanych w rozdziale 1 lokalnych uwolnień promieniotwórczych,

powodujących kontaminacje środowiska, w stosunku do obszaru badawczego. W ramach uzupełnienia, należy przypomnieć, że cały studiowany rejon znajdował się także, a być może przede wszystkim, w zasięgu globalnego opadu promieniotwórczego. Jednakże dla zachowania przejrzystości rysunku i uwypuklenia tych nieoczywistych źródeł skażeń w badanym rejonie, z poligonów jądrowych uwzględniono tylko leżącą w Arktyce Nową Ziemię i Amchitkę. Na kolejnej mapie (rys. 33) przedstawiono dokładne położenie stanowisk, w których zebrano materiał badawczy, zaś opis stanowisk zawarto w tabeli 7. Można już zauważyć, że po pierwsze, jak podkreślano wcześniej, próbki pochodzą w zasadzie z lądów stanowiących strefę przybrzeżną; były po prostu gromadzone w okolicy, do której można było dotrzeć jachtem. Po drugie, eksplorowany był bardzo rozległy region Arktyki Zachodniej we względnie krótkim czasie, co możliwe było właśnie dzięki wykorzystaniu jachtów.

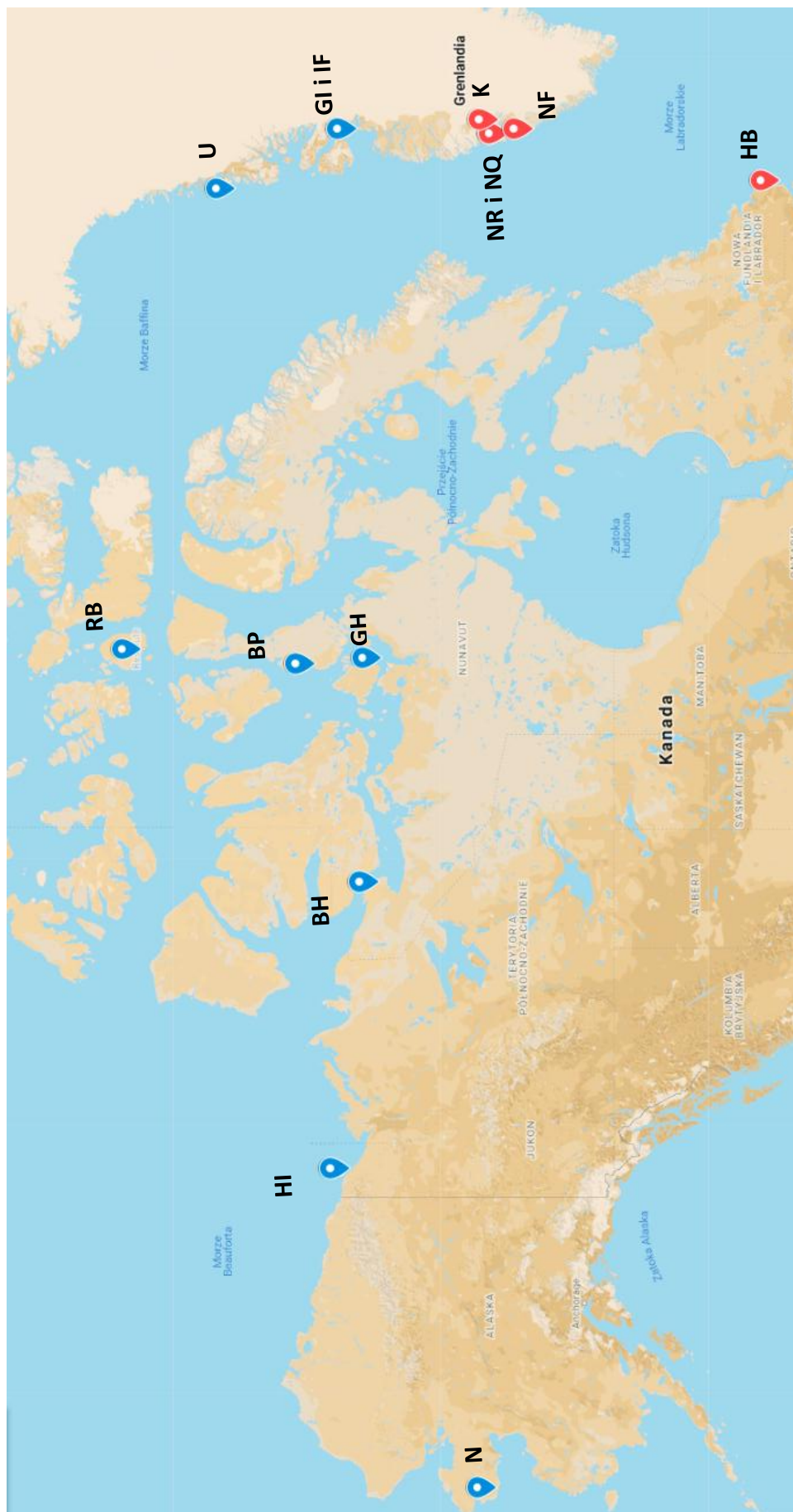
Pierwsza wyprawa trwała od sierpnia do września 2012 r. i objęła część wybrzeża zachodniej Grenlandii, łądy wzdłuż Przejścia Północno – Zachodniego (Arktyka Kanadyjska) aż do Alaski (Stany Zjednoczone) (rys. 33, tabela 7). Próbki porostów i mchów zebrane zostały w dziewięciu niejednokrotnie bardzo trudno dostępnych lokalizacjach, oznaczonych na rys. 33 kolorem niebieskim. Szczególnym wyczynem było pokonanie legendarnego Przejścia Północno – Zachodniego, uznawanego za najtrudniejszy szlak żeglugowy poprzez Atlantyk, Ocean Arktyczny do Pacyfiku i stanowiącego drogę łączącą Europę z Azją. Kolejna ekspedycja, w lipcu i sierpniu 2013 roku, obejmowała m.in. kolejne cztery stanowiska na wybrzeżu północno-zachodniej Grenlandii i jedno na Labradorze (Kanada), oznaczone kolorem czerwonym na mapie (rys. 33, tabela 7).

Tabela 7. Dane dotyczące stanowisk, w których pozyskano materiał badawczy.

Nr stanowiska	Szerokość geograficzna	Nazwa geograficzna	Kod stanowiska	Data poboru próbek
1	69 ⁰ N	Ilulissat 1 (wybrzeże)/Grenlandia	IF	2012-08-08
2	69 ⁰ N	Ilulissat 2 (w głębi łądu)/Grenlandia	GI	2012-08-09
3	72 ⁰ N	Upernavik/Grenlandia	U	2012-08-12
4	74 ⁰ N	Resolute/Kanada	RB	2012-08-21
5	70 ⁰ N	Boothia/Kanada	BP	2012-08-23
6	68 ⁰ N	Gjøa Haven/Kanada	GH	2012-08-25
7	68 ⁰ N	Bernard Harbour/Kanada	BH	2012-08-30
8	69 ⁰ N	Herschel Island/Kanada	HI	2012-09-10
9	65 ⁰ N	Nome, Alaska/USA	N	2012-09-21
10	64 ⁰ N	Nuuk 1(w głębi łądu)/Grenlandia	NR	2013-07-13
11	64 ⁰ N	Nuuk 2 (wybrzeże)/Grenlandia	NQ	2013-07-21
12	64 ⁰ N	Kapisillit/Grenlandia	K	2013-07-24
13	63 ⁰ N	Qeqertarsuaat/Grenlandia	NF	2013-07-29
14	52 ⁰ N	Battle Harbour, Labrador/Kanada	HB	2013-08-07



Rysunek 32. Mapa świata z poglądem zakreślonym obszarem badań (kolor fioletowy) i naniesionymi wybranymi źródłami skażeń promieniotwórczych (czarne gwiazdki), omówionych szczegółowo w rozdziale 1. Dla zachowania przejrzystości rysunku, zaniechano oznaczania wszystkich miejsc atmosferycznych testów broni jądrowej, ograniczając się tylko do arktycznego poligonu na Nowej Ziemi i Amchitce. (Wygenerowano dzięki www.google.com/maps.)



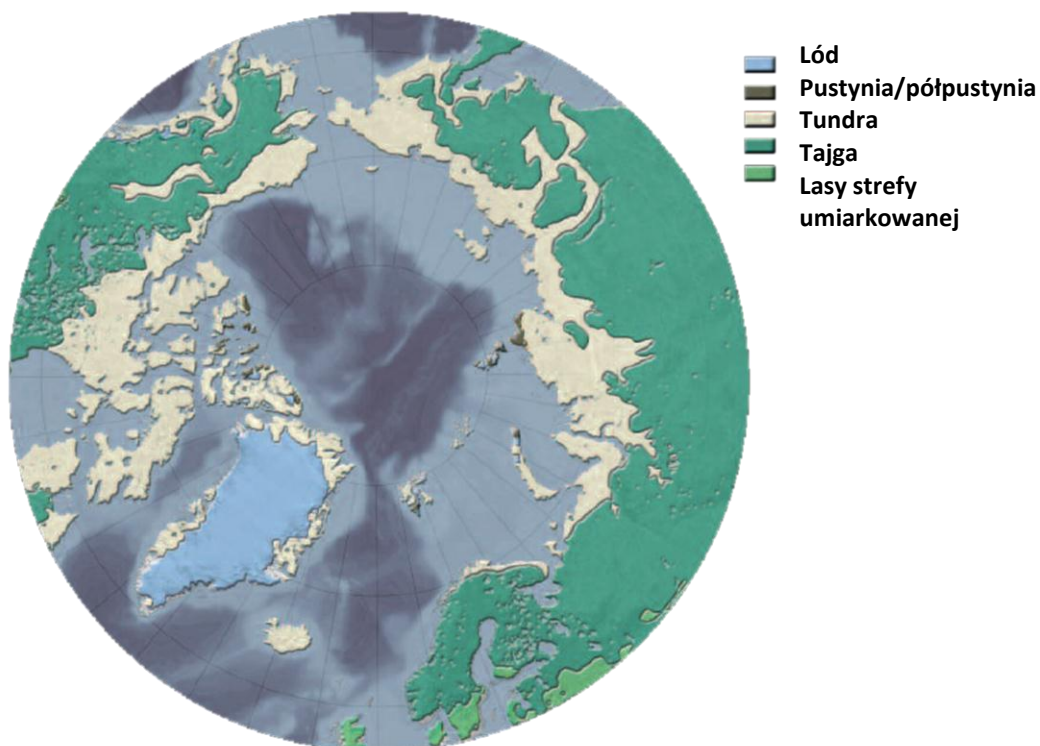
Rysunek 33. Na mapie chronologicznie zaznaczone zostały stanowiska od 1 do 14, w których pobierano materiał badawczy. Niebieskie wskaźniki dotyczą wyprawy w 2012 r., zaś czerwone – żeglugi z 2013 r. (Wygenerowane dzięki www.google.com/maps.)

2.3 Porosty i mchy arktycznej tundry

Różnorodność flory w Arktyce jest stosunkowo niska, a w środowisku lądowym ulega wyraźnemu przeobrażeniu z lasów borealnych (tajgi) do polarnych pustyń. Poza linią drzew, w kierunku północnym, występuje tylko około 3% (5900 gatunków) światowych gatunków roślin (ACIA, 2005). Duży wpływ na arktyczną szatę roślinną miały zlodowacenia pleistocenijskie. Tereny, z których lodowce ustąpiły bardzo późno, posiadają florę bardzo młodą i ubogą, podczas gdy na obszarach niepodlegających zlodowaceniowi (Alaska, Syberia Wschodnia) szata roślinna jest stara i dość bogata, o dużej liczbie endemitów (Olech i Dubiel, 1998). Ciekawe jest także, że zmiana warunków klimatycznych tego środowiska w przeszłości, pociągała za sobą zmianę bytowania, rozkładu gatunków arktycznych, lecz nie ewoluowały one znacząco.

Na rysunku 34 przedstawiono geobotaniczny podział Arktyki na subregiony, z częściowym uwzględnieniem sąsiadujących obszarów strefy umiarkowanej. Najistotniejszym subregionem w tej pracy jest tundra (fiń. *tunturi*), czyli w dosłownym tłumaczeniu „łysa góra” (Podbielkowski, 1997). Ta bezdrzewna formacja charakteryzuje się występowaniem gleb tundrowych, stale zamrożonym podglebkiem i bardzo niską pokrywą roślinną. Szerokość tundry różni się znacznie dla poszczególnych okolic biegunowych lądów. Średnio nie przekracza ona 300 km, a w niektórych regionach (np. dolnym biegu rzeki Kołomy) rozciąga się tylko 60 km od linii drzew do wybrzeża. Ze względu na specyfikę zbiorowisk roślinnych można wskazać różne typy tundry. Badacze wyróżniający poszczególne klasy zbiorowisk tundrowych stosują jednak różne ujęcia metodyczne, przyjmując za podstawę gatunki dominujące (podejście rosyjskie i skandynawskie, np. Aleksandrova, 1979) lub charakterystyczne w danym zbiorowisku (podejście środkowoeuropejskie), najrzadziej zaś charakterystyczne kombinacje gatunków; to nieco komplikuje zagadnienie (Olech i Dubiel, 1998). Upraszczając je, możnaby wyróżnić cztery podstawowe typy tundry (w kolejności z południa na północ): lasotundra, tundra krzewinkowa, tundra mszysto-porostowa i pustynia polarna. Jednakże ze względu na przejściowy charakter skrajnych stref, mianem tundry właściwej określa się jej postać krzewinkową i mszysto-porostową (Podbielkowski, 1997). Stanowi ona przede wszystkim bardzo ważne globalne zbiorowisko niektórych grup prymitywnych roślin zarodnikowych, takich jak mchy i porosty, ponieważ ich obfitość w Arktyce jest wyższa niż w innych biomach (Matveyeva i Chernov, 2000). Większość, bo około 80% mszaków i około 70% porostów posiada cyrkumpolarne rozmieszczenie (Longton, 1988), co oznacza, że te same gatunki można zaobserwować w różnych częściach Arktyki.

Tundra krzewinkowa związana jest z obszarami o stosunkowo łagodniejszym klimacie, znajdującym się pod wpływem oceanicznym i tworzy pas w południowej części tundr właściwych. Roślinność składa się w niej z trzech warstw, górną tworzą wyższe krzewinki, środkową – niższe wraz z roślinami zielnymi i dolną – mchy i porosty. Wśród tej najniższej warstwy znaleźć można głównie mchy z rodzajów: próchniczek *Aulacomnium*, sierpowiec *Drepanocladus* i gajnik *Hylocomium* oraz porosty z rodzajów: chrobotek *Cladonia* i płucnica *Cetraria*. Tundra mszysto-porostowa wykształciła się w północnej części strefy tundry właściwej i sąsiaduje z jeszcze dalej na północy występującymi pustyniami polarnymi. W miejscach o dużej wilgotności tundra ta stanowi zbiorowiska roślinności zdominowanych



Rysunek 34. Geobotaniczy podział Arktyki z uwzględnieniem części rejonów strefy umiarkowanej (ACIA, 2005).

przez mchy, zaś w miejscach suchych, skalistych i piaszczystych przez porosty. Przy czym w obszarach pod wpływem klimatu oceanicznego skupienia porostów zdominowane są przez chrobotki *Cladonia*, a w bardziej kontynentalnej tundrze przez żyłczniki *Alectoria*.

Kobierce mchów tworzą przedstawiciele głównie rodzajów: próchniczek *Aulacomnium*, sierpowiec *Drepanocladus*, skalniczek *Racomitrium* i widłoząb *Dicranum* (Walter, 1976; Podbielkowski, 1997). W obszarach arktycznych pustyń, charakteryzujących się długotrwałymi mrozami i bardzo słabymi opadami, rośliny naczyniowe nie występują, lecz utrzymują się tam jedynie porosty i drobne skupienia mchów (Migoń, 2013). Są to głównie porosty z rodzajów: *Acarospora*, *Buellia*, *Caloplaca*, *Lecanora*, a przede wszystkim długowieczne *Lecidea* i *Rhizocarpon* oraz mszaki z rodzaju *Racomitrium* (Olech i Dubiel, 1998).

Przechodząc do gatunków, należy zauważyć, że obszary arktyczne cechuje duży udział porostów epilitycznych, czyli naskalnych, a wśród nich najpospolitsze to: *Tremolecia atrata*, *Rhizocarpon geographicum*, *R. inarense*, *Sporostatia polyspora*, *Umbilicaria cylindrica*, *U. arctica*, *Lecidea lapicida*, *Lecanora polytropa*, *Orphniospora moriopsis*. Naziemne porosty budujące tundrę arktyczną to w większości gatunki o plesze krzaczkowatej, jak na przykład: *Alectoria bicolor*, *Cetraria aculeata*, *C. cucullata*, *C. delisei*, *C. nivalis*, *Cladonia mitis*, *C. rangiferina*, *Sphaerophorus globosus*, *Stereocaulon alpinum* (Olech, 1990). Z mchów do najczęściej występujących gatunków w Arktyce można zaliczyć: *Aulacomnium turgidum*, *Dicranum elongatum*, *Ditrichum flexicaule*, *Drepanocladus uncinatus*, *Oncophorus wahlenbergii*, *Polytrichum alpinum*, *Timmia austriaca*, *Calliergon giganteum*, *C. stramineum* i *Cinclidium arcticum*, *Racomitrium lanuginosum* oraz *Sanionia uncinata* (Olech i Dubiel, 1998).

2.4 Charakterystyka morfologiczno – anatomiczna oraz procesów związanych z absorpcją skażeń u porostów

Porosty to organizmy pionierskie, zapoczątkowujące sukcesję pierwotną, i zarazem nieskomplikowane pod względem anatomiczno – fizjologicznym. Pojawienie się porostów na Ziemi datuje się na wczesny okres dewoński, około 355 – 408 milionów lat temu (Taylor i inni, 1995). Termin *Lichen*, oznaczający porosty, wprowadził do nauki Teofrast z Eresos (370 – 288 p.n.e.), grecki przyrodnik starożytny, uczeń Arystotelesa (Kłos, 2007).

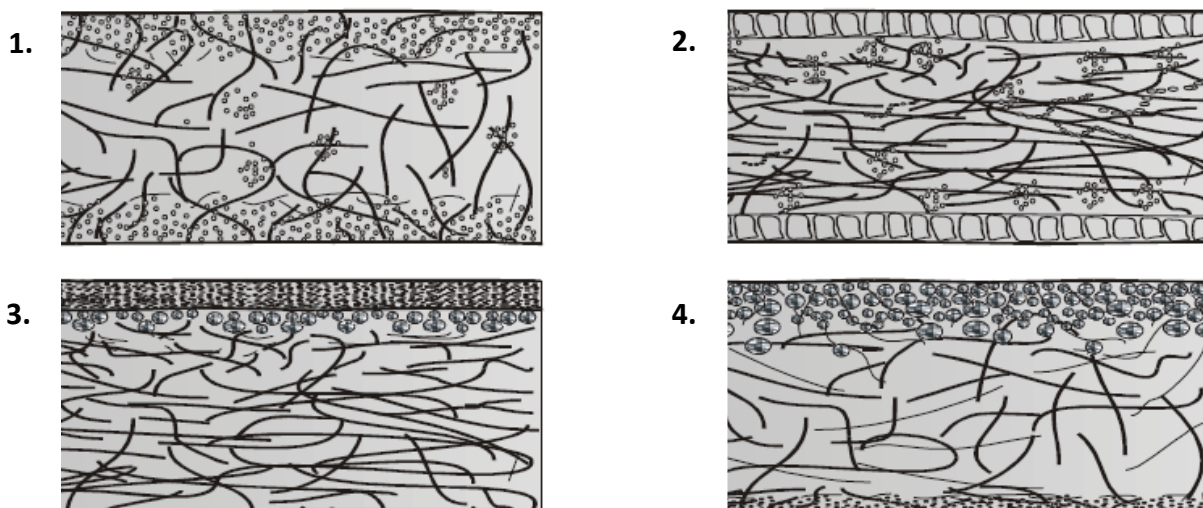
Porosty lub inaczej grzyby zlichenizowane są plechowatymi organizmami symbiotycznymi utworzonymi z dwóch komponentów: autotroficznego glonu (fotobiont) i heterotroficznego grzyba (mykobiont). Ich koegzystencja jest różnie interpretowana, od grzybopasożytnictwa, poprzez glonopasożytnictwa, po symbiozę polegającą na tym, że glon jest pobudzany do asymilacji CO₂ przez substancje wytwarzane przez grzyb, ten natomiast dostarcza glonom wody wraz z solami mineralnymi. Plecha porostów tworzy nową jakość w stosunku do każdego z komponentów, lecz pewne cechy anatomiczno-morfologiczne nie są przez nie zatracane. To długowieczne (często > 100 lat) organizmy, charakteryzujące się powolnym przyrastaniem (czasem tylko 1 mm na rok).

Ze względu na rodzaj podłoża, na którym rosną, wyróżnia się (Bystrek, 1997):

- porosty ubikwistyczne, żyjące na różnym podłożu,
- porosty epigeiczne (naziemne),
- porosty epilityczne (naskalne),
- porosty epifityczne (nadrzewne),
- porosty epifiliczne, rosnące na liściach roślin naczyniowych,
- porosty epibryofityczne, rosnące na martwych łodyżkach i listkach mchów,
- porosty epilichenofityczne, porosty żyjące na plechach innych porostów,
- porosty epiksyliczne, czyli porosty murszejącego drewna.

Na podstawie zewnętrznych cech morfologicznych porostów obserwuje się kilka form plechy: proszkowatą, skorupkowatą, plakodiową, łuskowatą, listkowatą, welniastą, krzaczkowatą (Bystrek, 1997). Jednak w badaniach lichenindykacyjnych plechy porostów zazwyczaj dzieli się na trzy podstawowe kategorie: skorupiaste, listkowate i krzaczkowate. Głównie wykorzystywane są porosty epifityczne (nadrzewne), zaś w badaniach laboratoryjnych, w których np. oznacza się skład chemiczny porostów, wykorzystuje się dające się łatwo oddzielić od podłoża, dobrze wykształcone formy porostów listkowatych i krzaczkowatych (Kłos, 2007).

Pod względem organizacji fragmentów grzyba i glonu wewnątrz porostu wyróżnia się plechy warstwowe (heteromeryczne) i niewarstwowe (homeomeryczne) (Lambinon, 1969). W przypadku tej ostatniej część grzybowa i glonowa nie są wyraźnie wyodrębnione, tak jak to ma miejsce dla plech heteromerycznych i zarazem dla obydwu obserwuje się różny stopień uporządkowania wewnętrznego. Wśród plech homeomerycznych występują i takie, w których nieregularnie rozmieszczone strzępki grzyba, poprzeplatane łańcuszkami glonów, są luźno splecione (rys. 35.1) oraz takie, na których powierzchni wykształca się osłonka zbudowana ze ściśle połączonych strzępków grzyba (rys. 35.2). Wśród plech heteromerycznych wyróżnia się plechy wnikające w podłoże, z wyodrębnioną warstwą korową zbudowaną z silnie splecionych strzępek grzyba umieszczonych w bezpostaciowej



Rysunek 35. Anatomiczna struktura plechy: 1. plecha homeomeryczna *Collema*, 2. plecha homeomeryczna *Leptogium tremeloides*, 3. plecha heteromeryczna, porost skorupiasty z plechą wnioskującą w podłoże, 4. plecha heteromeryczna, listkowata (Lambinon, 1969).

galaretkę oraz warstwę mięszsową, utworzoną z luźno splecionych strzępek grzyba i warstwę fotobionta (rys. 35.3) oraz plechy, w których wyróżnia się warstwę korową: górną i dolną, warstwę mięszsową i warstwę fotobionta (rys. 35.4). W korze niektórych gatunków porostów tworzą się cyfelle (otworki) lub pseudocyfelle (pęknięcia), ułatwiające wymianę gazową. Do podłoża porosty są przytwierdzone za pomocą fałd lub zmarszczek, strzępkami podplecha, za pomocą płytek uczepowych lub chwytників. Porosty, w przeciwieństwie do roślin naczyniowych, nie posiadają tkanki przewodzącej, systemów korzeniowych oraz okrywającej warstwy ochronnej na swej powierzchni – kutykuli. Zatem mocno ograniczone jest czerpanie składników odżywczych z podłoża, a ich sorpcja z atmosfery odbywa się całą powierzchnią plechy, jednak w ten sposób wszelkie ewentualne zanieczyszczenia znajdujące się w powietrzu dostają się bez trudu do wnętrza ich organizmów.

Specyficzną cechą porostów jest zdolność wytwarzania wtórnych substancji porostowych, zwanych kwasami porostowymi. Gromadzą się one na powierzchni strzępków mięszsu, rzadziej w warstwie korowej, w formie kryształów, granulek lub w postaci płynu. Są nierozpuszczalne w wodzie. Ich udział, w zależności od gatunku, wynosi od 0,5 do 10% suchej masy porostów (Kłos, 2007). Kwasy porostowe są wytwarzane przez grzyba z wykorzystaniem cukrów produkowanych przez glony: glukozy, sorbitolu, erytrolu i rybitolu. Rodzaj i ilość wytwarzanych kwasów porostowych są różne dla różnych gatunków lub grup gatunków porostów. Opracowane zostały metody identyfikacji gatunków porostów na podstawie analizy zawartych w nich kwasów (chemotaksonomia).

Podstawę wegetacji tych organizmów stanowi woda. Wymiana wody między porostem a otoczeniem jest zjawiskiem fizycznym. Dzięki swoim właściwościom higroskopijnym pobierają one wodę nie tylko z opadów atmosferycznych, lecz mogą pobierać ją także z powietrza w postaci pary wodnej, w zależności od względnej wilgotności powietrza. Występuje także cykl odwrotny, czyli odparowanie. Wraz z wodą/parą wodną porosty pobierają substancje w niej rozpuszczone, w tym zanieczyszczenia, których proces wydalania jest mniej efektywny, powodując ich kumulowanie. Zbyt długie wysycanie plech wodą ma niekorzystny wpływ na procesy życiowe. Dzięki umiejętności wykorzystywania wody zawartej w powietrzu, porosty były zdolne do opanowania różnorodnych siedlisk, ale

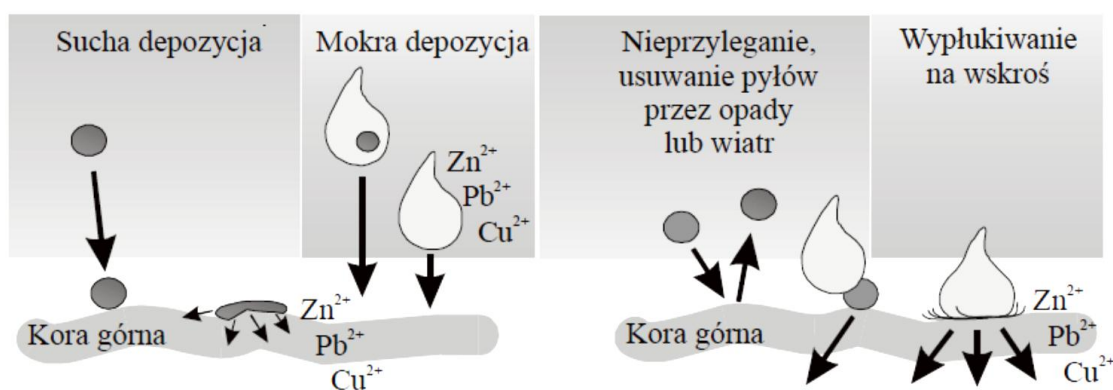
też jako pierwsze reagują na wszelkiego rodzaju kontaminacje otoczenia, w którym żyją. Odnaczają się dużą odpornością na takie czynniki jak skrajne temperatury, brak wody i krótki okres wegetacyjny, ale jednocześnie największą wrażliwością na zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego (Fałtynowicz, 1995).

Wiele z gatunków porostów zostało wykorzystanych w różnych częściach świata jako wskaźniki i monitory zanieczyszczeń powietrza. Ze względu, bowiem, na omówione w poprzednich akapitach cechy morfologiczne, anatomiczne i fizjologiczne spełniają one podstawowe kryteria stawiane organizmom bioindykacyjnym. Mianowicie, po pierwsze porosty szybko gromadzą zanieczyszczenia z powietrza, po drugie poziomy zakumulowanych toksykantów w ich tkankach zależą od odległości od źródła, odzwierciedlając tym samym rozkład skażeń w otoczeniu, po trzecie zachowują naturalne poziomy substancji zanieczyszczających, oraz po czwarte są wrażliwe pod względem morfologicznym na istotne zmiany poziomów skażeń (Laaksovirta i Olkaoknen, 1977). Szczególnie istotne dla tej pracy jest wykorzystanie porostów do oceny zanieczyszczenia środowiska za pomocą chemicznej i spektrometrycznej analizy pierwiastków śladowych w nich skumulowanych. Tego typu badania były prowadzone głównie pod kątem skażenia metalami ciężkimi. Dla nich także prowadzono eksperymenty mające na celu poznanie natury zjawisk związanych z ich absorpcją i wbudowywaniem w strukturę porostów. Kwestia wchłaniania i kumulacji radionuklidów jest póki co absolutnym marginesem badań porostów pod kątem skażeń śladowych. Ponieważ z pewnością istnieją analogie pomiędzy procesami zachodzącymi dla metali ciężkich i radioizotopów, warto poznać obecny stan wiedzy ustalonej dla tych pierwszych.

Korelacje między stężeniem śladowych zanieczyszczeń w porostach i w otoczeniu są dość skomplikowane, zależąc od wielu czynników: fizykochemicznych właściwości podłoża, na którym rosną, od rodzaju związków chemicznych pierwiastków śladowych, w jakich występują w atmosferze, a szczególnie od ich preferencji do tworzenia w środowisku wodnym form jonowych (sorpcja w warstwie kationoaktywnej) oraz od warunków klimatycznych i topografii terenu (Kłos, 2007). Stwierdzono m.in., że makroelementy, w zależności od ich powinowactwa do warstwy kationoaktywnej porostów, mają wpływ na sorpcję pierwiastków śladowych. W badaniach Hauck'a i innych (2002) wykazano, na przykład, że Mg i Ca, wpływają na sorpcję Mn w porostach. Obserwuje się także wpływ jonów wodorowych (pH opadów atmosferycznych) na sorpcję metali ciężkich. Wykazano wpływ kwasowości opadów na wchłanianie niklu, uranu, ołowiu, cynku czy miedzi (Burton i inni, 1981; Chettri i inni, 1997a, 1997b; Haas i inni, 1998; Tarhanen i inni, 1999). Z kolei wydajność sorpcji zależy od rodzaju i intensywności opadów atmosferycznych (Reis i inni, 2003). W rejonach arktycznych zaobserwowano wzrost intensywności wchłaniania zanieczyszczeń w sezonie wiosennym (maj-czerwiec), czyli w porze topnienia śniegu (Kelly i Gobas, 2003). Wskazano także na korelacje między zawartością pierwiastków śladowych w porostach i w podłożu: glebie, korze, drzewie, skale (Armstrong, 1997; Prudêncio i inni, 2000). Wysłunięto ciekawą tezę, że porosty mogłyby być wykorzystane w badaniach geologicznych do poszukiwania minerałów (Purvis i inni, 1987). Badania koncentracji pierwiastków śladowych w transplantowanych porostach, które wystawiono na działanie aerozoli atmosferycznych w obszarach silnie zanieczyszczonych, pozwoliły stwierdzić, że stężenie zanieczyszczeń w nich wzrasta wraz z czasem ich ekspozycji (Reis i inni, 1999, 2000; Freitas i inni, 2001;). Zaś czas bioakumulacji zanieczyszczeń jest różny dla różnych gatunków

porostów i zależy od czynników abiotycznych, m.in. od warunków klimatycznych oraz od składu zanieczyszczeń w bezpośrednim otoczeniu porostów (Ellis, 1987).

Rozpatrując wnikanie zanieczyszczeń do plechy porostu z bliższej perspektywy, po pierwsze należy rozważyć gromadzenie się zanieczyszczeń atmosferycznych pochodzących ze źródeł antropogenicznych, których rodzaj i ilość zależą, jak wiadomo, od warunków klimatycznych, przy czym znaczenie ma tu głównie: siła i kierunek wiatru, intensywność i rodzaj opadów atmosferycznych, temperatura i ciśnienie. Tym antropogenicznym towarzyszą zanieczyszczenia pochodzenia naturalnego, np. gazy i pyły wulkaniczne, oraz pyły pochodzące z gleby, unoszone z wiatrem, co ma znaczenie na niewielkich dystansach. W wyniku suchej i mokrej depozycji zanieczyszczenia z atmosfery osadzają się na powierzchni porostów (Williamson i inni, 2004). Po drugie nie można zaniedbać także wchłaniania substancji pochodzących z podłoża, na którym rosną porosty. Ich biodostępność jest z kolei powiązana z chemiczną specyfiką danej substancji, warunkami klimatycznymi, szczególnie temperaturą, intensywnością i rodzajem opadów oraz z oddziaływaniami natury chemicznej w układzie struktura pozakomórkowa – podłoże. Powierzchnia porostów może być także wzbogacana substancjami wydzielanymi ze struktury porostów na skutek destrukcji plechy. W następnym etapie ma miejsce wiązanie toksykantów w strukturze pozakomórkowej. Tu istotną rolę odgrywają właściwości chemiczne ich form jonowych, zaś na wzajemną równowagę wpływają warunki meteorologiczne, przede wszystkim wilgotność oraz temperatura. Potem dochodzi do trwałego wbudowywania się kationów w strukturę wewnątrzkomórkową porostów w zależności od metabolizmu, a ściślej czasu wegetacji porostów, który również powiązany jest z warunkami klimatycznymi i chemicznymi właściwościami atmosfery, do której uwalniają się produkty metabolizmu. Na rysunku 36 zilustrowano główne mechanizmy depozycji na powierzchni porostów metali ciężkich zawartych w suchym i mokrym opadzie atmosferycznym, a także mechanizmy usuwania skażeń z ich powierzchni.



Rysunek. 36. Depozycja zanieczyszczeń na powierzchnię porostów oraz mechanizmy ich usuwania (Kłos, 2007).

Wobec tak wielu zmiennych, występujących niemalże w każdym procesie i na każdym etapie, wielowymiarowości wzajemnych oddziaływań zarówno natury fizycznej, jak i chemicznej, wpływających na rozkład zanieczyszczeń w układzie porost – środowisko, ocena stanu środowiska bywa utrudniona. Wciąż istnieje, wobec tego, potrzeba zgłębiania omówionych korelacji jak również dokonania klasyfikacji; być może wskazanie tych dominujących i ustępujących. Poza tym, jak wspomniano, niski jest poziom wiedzy

dotyczącej radioaktywnych kontaminacji porostów, w szczególności powodowanej przez alfa i beta emitery.

Podsumowując, niezależnie od trudności w interpretacji uzyskanych danych, analiza stężeń pierwiastków śladowych skoncentrowanych w plesze porostów dostarcza wielu cennych informacji dotyczących zanieczyszczeń emitowanych do środowiska, pozwala na ocenę zmian jakości środowiska oraz umożliwia wyznaczenie kierunków rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń z aglomeracji miejskich, ośrodków przemysłowych oraz jednostkowych źródeł.

2.5 Charakterystyka morfologiczno – anatomiczna oraz procesów związanych z absorpcją skażeń u mchów

Na skutek delikatnej struktury mchów, odnaleziony zapis kopalny jest ubogi. Skamieniałości, które udało się jednoznacznie zidentyfikować jako mchy, zostały znalezione na terenie Antarktyki i Rosji w skałach należących do permu. Niemniej, istnieją też pewne przesłanki przemawiające za istnieniem mchów w karbonie (Thomas, 1972), a nawet w sylurze (Kodner i Graham, 2001).

Mchy (*Bryophyta*) współtworzą grupę roślin nienaczyniowych, charakteryzujących się brakiem wykształconej tkanki przewodzącej. Nie posiadają one prawdziwych liści, łodyg czy korzeni, lecz zamiast nich listki (mikrofile), łodyżki oraz chwytniki, które mimo odmiennej budowy spełniają w pewnym stopniu podobne funkcje (Richardson, 1981). Jednocześnie mchy są obecnie najbliższymi żyjącymi krewnymi roślin naczyniowych. Są one drobnymi organizmami o rozmiarach z reguły nieprzekraczających 5 cm.

Podobnie jak porosty mchy są organizmami pionierskimi. Potrafią kolonizować niegościnne, ubogie siedliska. Dzięki zatrzymywaniu pyłów i rozkładowi mchów powstaje próchnica, a w konsekwencji możliwy staje się rozwój roślin bardziej wymagających. Z powodu małych rozmiarów i cienkości tkanek, braku kutykuli, która chroniłaby przed nadmierną utratą wody oraz ze względu na kluczową rolę wody w procesie rozmnażania, mchy do przeżycia potrzebują wilgoci. W związku z tym są one przystosowane do gromadzenia dużych ilości wody (za sprawą skupienia łodyżek w darń, gęstego okrycia łodyżek listkami, chwytnikami oraz porowatości skórki). Zwykle zatem rosną w wilgotnych, zacienionych miejscach. Są pospolite na terenach zalesionych oraz nad brzegami strumieni. Mogą być także znajduwane w szczelinach skalnych lub między kamieniami. Niektóre gatunki zaadaptowały się do życia w środowisku miejskim i mogą być znajduwane wyłącznie w miastach. Kilka gatunków to wręcz rośliny wodne. Z kolei torfowce zamieszkują torfowiska, bagna i wolno płynące ciekł wodne. Takie wodne lub półwodne mchy mogą rozwinąć o wiele większe rozmiary od mchów lądowych. W północnych szerokościach geograficznych mchy porastają głównie zacienione (północne) części drzew i skał. Chociaż woda jest tak niezbędna, wiele mchów wykształciło zdolność przeżycia nawet całkowite wysuszenie, wracając do życia po kilku godzinach od ponownego namoczenia.

Gromada mchów dzielona jest obecnie na osiem klas. Są to: *Takakiopsida*, *Sphagnopsida* (torfowce), *Andreaeopsida* (niżliny), *Andreaebryopsida*, *Oedipodiopsida*, *Polytrichopsida* (płonniki), *Tetraphidopsida*, *Bryopsida* (prałniki) (Goffinet i Buck, 2004).

W rozwoju mchów występują dwa następujące po sobie pokolenia: gametofit wytwarzający gametangia (plemnie i rodnie) oraz sporofit wytwarzający zarodniki. Gametofit przeważa w cyklu życiowym i charakteryzuje się istnieniem fazy splątka, która przechodzi w stadium lodyżki i listków. Ze względu na kierunek wzrostu i sposób rozgałęziania wyróżnia się lodyżki o symetrii promienistej, rosnące prosto w górę i rozgałęziające się widlasto, (ortotropowe) oraz o symetrii dwubocznej, płozące się po ziemi i rozgałęziające się pierzasto (plagiotropowe). W budowie wewnętrznej lodyżki występuje: skórka (epiderma), kora (skleroderma), tkanka zasadnicza (parenchymatyczna) i wiązka środkowa. Listki zaś są z reguły całobrzegie, siedzące i ułożone skądoległe, najczęściej zbudowane tylko z jednej warstwy komórek, nie posiadając warstwy okrywającej – ochronnej. Mają kształt zróżnicowany, typowy dla poszczególnych gatunków. Zwykle są większe na lodyżce głównej i mniejsze na gałązkach bocznych. Mają podłużne zgrubienie, tzw. żeberko w części środkowej, pełniące funkcję wzmacniającą, lecz nieprzewodzącą. Generalnie stosunek powierzchni do objętości listków jest wysoki.

Sporofity żyją krócej i zależą od gametofitu, na którym wyrosły. Mają postać pojedynczej, nierozgałęzionej lodyżki zwanej setą, zakończonej na szczycie zarodnią. Zarodnia posiada w swej górnej części mechanizm otwierający – wieczko, umożliwiające wysyp dojrzałych zarodników. Sporofit rośnie na gametoficie umocowany doń za pomocą tak zwanej stopy, przez którą pobiera wodę i związki organiczne. Po wytworzeniu zarodników zamiera i odpada.

Powyżej wyszczególnione cechy anatomiczno – morfologiczne mchów sprawiają, że muszą chłonać składniki odżywcze bezpośrednio z powietrza i mokrych opadów, wraz z znajdującymi się tam zanieczyszczeniami, poprzez absorpcję w listkach (Richardson, 1981). Podobnie jak to ma miejsce w przypadku porostów, mchy także spełniają wymagania stawiane organizmom wskaźnikowym, opisane w poprzednim paragrafie. W tym względzie, istnieje bardzo wiele analogii między porostami i mchami. Istotne znaczenie miało przede wszystkim zastosowanie mchów w monitorowaniu poziomów metali ciężkich w powietrzu, co było przedmiotem wielu artykułów naukowych (Tyler, 1972, 1990; Leblanc i Rao, 1974; Richardson, 1981; Brown, 1984; Steinnes, 1989; Grodzińska i Szarek-Łukaszewska, 2001; Onianwa 2001). Zatem wszystkie poniżej zamieszczone informacje odnoszą się będą do badań metali ciężkich właśnie. Można przypuszczać, że procesy odpowiedzialne za wchłanianie metali ciężkich i radionuklidów są bardzo podobne, o ile nie identyczne. Jednak ilość analiz i zarazem wiedza o poziomach stężeń tych ostatnich w mchach jest bardzo ograniczona.

Toksykanty zawieszane w powietrzu docierają do powierzchni mchu poprzez fizyczne procesy sedimentacji, dyfuzji lub wraz z cząstkami stałymi powietrza (Taylor i Witherspoon, 1972; Wallin, 1976). Pod względem chemicznym, pochłanianie zanieczyszczeń przez mchy następuje wskutek wymiany jonowej i tworzenia kompleksów. Wymiana i chelatacja jonów metali w mchach jest możliwa dzięki związkom chemicznym, które można znaleźć w ich strukturze, stanowiących szereg organicznych grup funkcyjnych. Przykładowo, kwasy uronowe powstające podczas syntezy nowych materiałów okrywających w torfowcach, są odpowiedzialne za wymianę jonów u tych gatunków (Knight i inni, 1961; Richardson, 1981). Inne grupy organiczne, które zaobserwowano w różnych gatunkach mchów, obejmują węglowodany, kwasy tłuszczowe, alifatyczne węglowodory, alkohole,

ketony, flawonoidy, terpeny (Huneck, 1969; Siegfried, 1980; Reitz, 1995) i hydroksybenzeny (Wilson i inni, 1989).

Wymiana jonów metali między mchem a środowiskiem danego roztworu została wykazana dla wielu gatunkach mchów. Puustjarvi (1958), Bell (1959), Clymo (1963), Andre i Pijarowski (1977), Haseloff (1982) oraz Crist i inni (1996) badali cechy wymiany jonów przede wszystkim w torfowcach, ale też innych mchach i ustalili, że proces nasycania tkanek mchu wysokimi stężeniami jonów wodorowych i lżejszych metali jest bardzo wydajny, jednak są one z łatwością usuwane przez cięższe metale charakteryzujące się większym powinowactwem do grup funkcyjnych w strukturze badanego materiału. Zdolność wiązania kationów w torfowcach jest wysoka i oszacowano ją na 900 – 1500 $\mu\text{mol/g}$ (Richardson i inni, 1981). Przeprowadzono również doświadczenia z wymianą jonów u gatunków takich jak np. *Hylocomium splendens* (Rühling i Tyler, 1970), *Grimmia doniana* (Brown i Bates, 1972), *Rhacomitrium trinitensis*, *Stereophyllum virens* i *Thuidium gratum* (Onianwa i inni, 1986). Ze stabilności związanych metali do wypierania ich przez inne wywnioskowano, że jednym z mechanizmów wychwytu metali w tych mchach jest tworzenie się chelatów.

Badania za pomocą mikroskopu elektronowego wykazały, że zaabsorbowany metal może być zakumulowany zarówno w zewnątrzkomórkowym regionie poza cytoplazmą, związany ze ścianą komórki lub w jądrze komórek liścia. Brown i Bates (1972) oraz Skaar i inni (1973) zauważyli, że ołów był związany tylko z regionami pozakomórkowymi, podczas gdy Czarnowska i Rejment-Grochowska (1974), Gullvag i inni (1974), Ophus i Gullvag (1974) oraz Buck i Brown (1978) zaobserwowali kumulację ołowiu w jądrach komórkowych badanych mchów. Różnice w obserwacjach przypisano zróżnicowaniu gatunkowemu.

Generalnie można także stwierdzić, że zaabsorbowane metale są silnie zatrzymywane w tkance mchu, opierając się desorpcji w warunkach środowiskowych. Badania sorpcyjne w mchach epifitycznych, przeprowadzone przez Rühlinga i Tylera (1970) oraz Onianwę i innych (1986), polegały na testowaniu ich zdolności do zatrzymywania sorbowanych metali ciężkich w różnych warunkach wymywania. Mchy, które zostały użyte w eksperymentach, potraktowano różnymi stężeniami ekstrahentów, takimi jak EDTA, kwas octowy, rozcieńczone kwasy nieorganiczne, jony wapnia, magnezu, sodu i potasu itp. W większości przypadków, poza jedną frakcją, ilość wymytych metali była nieistotna. Jednakże dla gatunków *Rhacomitrium trinitensis*, *Stereophyllum virens* i *Thuidium gratum* (Onianwa i inni, 1986) użyty 0,1M HNO_3 wylugował średnio 88 – 95% kadmu, 40 – 75% ołowiu i 22 – 30% miedzi z ich tkanek. Może to oznaczać, że w obszarach, w których występuje znaczna kwasowość opadów, niektóre metale zaabsorbowane przez mech mogą zostać uwolnione w kontakcie z mokrym opadem.

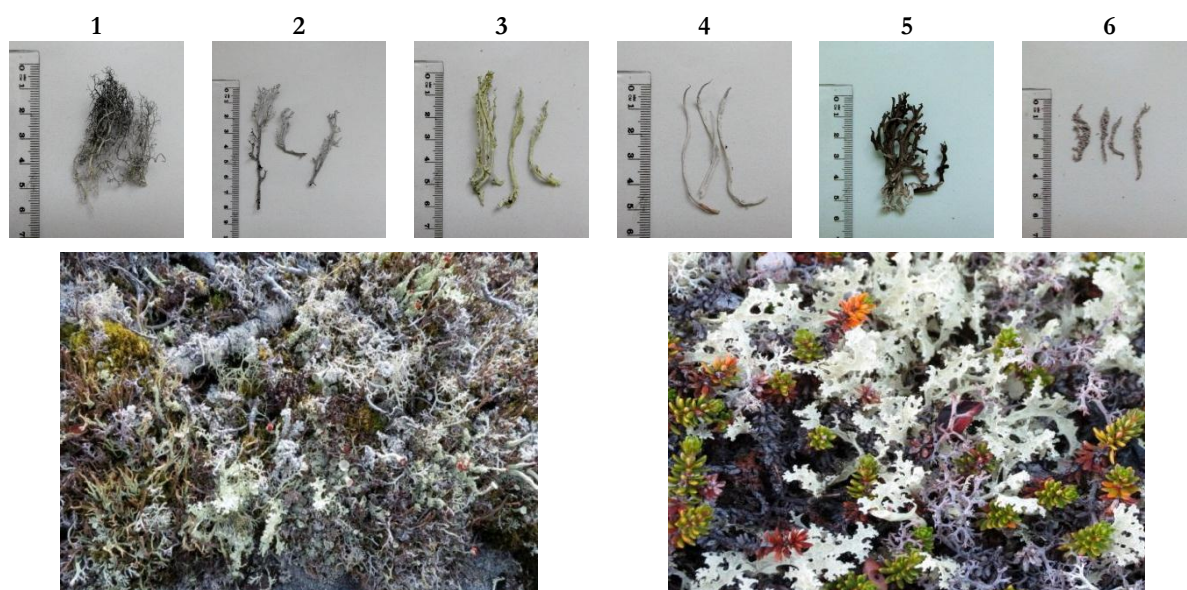
Istnieje wiele ograniczeń w prowadzeniu monitoringu zanieczyszczeń środowiska za pomocą mchów oraz w poprawnej interpretacji danych z analiz tych organizmów. Jednymi z najbardziej kluczowych problemów są: możliwość pobierania zanieczyszczeń także z podłoża oraz z uwięzionej gleby i pyłu, zróżnicowanie stężenia zakumulowanych zanieczyszczeń pomiędzy poszczególnymi partiami mchu (niejednorodny rozkład stężenia zanieczyszczeń w obrębie nawet jednego osobnika) czy międzygatunkowe różnice pod względem akumulacyjnych zdolności. Czynniki te nabierają większego znaczenia, gdy wielkość oraz gradienty poziomów zanieczyszczeń są minimalne, czyli szczególnie w badaniu skażeń pierwiastkami i ich izotopami, które występują w środowisku w ilościach śladowych. Potrzebne są zatem dalsze badania w celu usprawnienia i standaryzacji procedur do

pobierania próbek mchu oraz interpretowania danych. Należy też podkreślić, iż mimo tych komplikacji, metoda badania stanu środowiska za pomocą mchów pozostaje bardzo cenną, mocno ugruntowaną i szeroko stosowaną techniką, którą warto byłoby równie powszechnie stosować dla ustalenia zawartości radionuklidów, szczególnie aktywności.

2.6 Materiał badawczy

Porosty i mchy, stanowiące materiał badawczy w tej pracy, pobrane we wskazanych wcześniej stanowiskach w strefie przybrzeżnej Arktyki Zachodniej przez prof. dr hab. Marię Olech, były suszone na jachcie (rys. 37). Dalsza wstępna obróbka, polegająca na oczyszczeniu z fragmentów innych gatunków, gleby i innych zanieczyszczeń, miała miejsce w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

Analizom zostało poddanych 13 następujących gatunków porostów (w nawiasie podano kody gatunków stosowane przez autorkę): *Alectoria nigricans* (AN), *Alectoria ochroleuca* (AO), *Cetraria cucullata* (CC), *Cetraria delisei* (CD), *Cetraria islandica* (CI), *Cetraria nivalis* (CN), *Cetraria tilesi* (CT), *Cladonia mitis* (CM), *Cladonia subfurcata* (CS), *Parmelia saxatilis* (PS), *Sphaerophorus globosus* (SG), *Stereocaulon alpinum* (SA), *Thamnolia vermicularis* (TV) oraz 8 gatunków mchów: *Aulacomnium palustre* (AP), *Dicranum elongatum* (DE), *Hylocomium splendens* (HS), *Polytrichastrum alpinum* (PA), *Racomitrium canescens* (RC), *Racomitrium lanuginosum* (RL), *Sanionia uncinata* (SU), *Syntrichia ruralis* (SR). Nadreprezentacja gatunkowa porostów świadczy o ich większym urozmaiceniu w pobliżu linii brzegowej tamtejszych obszarów. Wśród porostów dominowały te krzaczkowate i naziemne, wyjątkami są *Alectoria nigricans* i *ochroleuca* – plecha nitkowata, zwisająca, porastają np. omszałe skały, *Parmelia saxatilis* – porost o plesze listkowatej i rosnący na skałach. Z kolei większość z badanych mchów należała do prątników z wyjątkiem płonniczka alpejskiego – *Polytrichastrum alpinum*.



Rysunek 37. Wybrane badane gatunki porostów: 1. *Alectoria nigricans*, 2. *Cladonia mitis*, 3. *Cetraria cucullata*, 4. *Thamnolia vermicularis*, 5. *Cetraria islandica*, 6. *Stereocaulon alpinum* oraz przykłady tundry mszysto – porostowej – w dolnej części rysunku (z archiwum autorki i prof. dr hab. M. Olech).

Tabela 8. Gatunki porostów i mchów uporządkowane wg stanowisk, w których pobierano materiał badawczy.

Stanowisko (chronologicznie)	Gatunki porostów	Gatunki mchów
1. Ilulissat 1, Grenlandia	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Sphaerophorus globosus</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	<i>Sanionia uncinata</i> <i>Racomitrium lanuginosum</i>
2. Ilulissat 2, Grenlandia	<i>Alectoria ochroleuca</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	<i>Dicranum elongatum</i> <i>Polytrichastrum alpinum</i>
3. Upernavik, Grenlandia	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Sphaerophorus globosus</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	<i>Dicranum elongatum</i> <i>Polytrichastrum alpinum</i> <i>Racomitrium lanuginosum</i>
4. Resolute, Kanada	<i>Cetraria tilesi</i> <i>Thamnomia vermicularis</i>	<i>Aulacomnium palustre</i> <i>Dicranum elongatum</i> <i>Sanionia uncinata</i>
5. Boothia, Kanada	<i>Cetraria nivalis</i> <i>Cetraria tilesi</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Thamnomia vermicularis</i>	<i>Sanionia uncinata</i>
6. Gjøa Haven, Kanada	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cetraria tilesi</i> <i>Thamnomia vermicularis</i>	<i>Sanionia uncinata</i>
7. Bernard Harbour, Kanada	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cetraria tilesi</i> <i>Thamnomia vermicularis</i>	<i>Aulacomnium palustre</i> <i>Sanionia uncinata</i> <i>Syntrichia ruralis</i>
8. Herschel Island, Kanada	<i>Alectoria ochroleuca</i> <i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Thamnomia vermicularis</i>	<i>Aulacomnium palustre</i> <i>Sanionia uncinata</i>

Tabela 8. Cd.

Stanowisko (chronologicznie)	Gatunki porostów	Gatunki mchów
9. Nome, Alaska, Stany Zjednoczone	<i>Alectoria nigricans</i> <i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Cladonia subfurcata</i> <i>Stereocaulon alpinum</i> <i>Thamnochloa vermicularis</i>	<i>Dicranum elongatum</i> <i>Hylocomium splendens</i> <i>Racomitrium canescens</i>
10. Nuuk 1, Grenlandia	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Parmelia saxatilis</i> <i>Sphaerophorus globosus</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	<i>Polytrichastrum alpinum</i> <i>Racomitrium lanuginosum</i> <i>Sanionia uncinata</i>
11. Nuuk 2, Grenlandia	<i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Sphaerophorus globosus</i>	
12. Kapisillit, Grenlandia	<i>Cetraria cucullata</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	
13. Qeqertarsuaq, Grenlandia	<i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Parmelia saxatilis</i> <i>Sphaerophorus globosus</i> <i>Stereocaulon alpinum</i>	<i>Dicranum elongatum</i> <i>Hylocomium splendens</i> <i>Polytrichastrum alpinum</i> <i>Racomitrium lanuginosum</i>
14. Battle Harbour, Labrador, Kanada	<i>Alectoria nigricans</i> <i>Alectoria ochroleuca</i> <i>Cetraria delisei</i> <i>Cetraria islandica</i> <i>Cetraria nivalis</i> <i>Cladonia mitis</i> <i>Parmelia saxatilis</i> <i>Stereocaulon alpinum</i> <i>Sphaerophorus globosus</i> <i>Thamnochloa vermicularis</i>	<i>Racomitrium lanuginosum</i>

Tabela 9. Ilościowa charakterystyka obszaru i materiału badawczego zarówno pod względem obfitości gatunków w poszczególnych stanowiskach jak i częstotliwości występowania danego gatunku porostu i mchu w badanym regionie (w każdym przypadku obowiązuje kolejność malejąca).

Stanowisko	Ilość gatunków	Gatunek porostu	Ilość stanowisk	Gatunek mchu	Ilość stanowisk
Nome, N	11	<i>Cetraria nivalis</i> , CN	12	<i>Sanionia uncinata</i> , SU	8
Qeqertarsuatsiaat, NF	11	<i>Cladonia mitis</i> , CM	8	<i>Dicranum elnogatum</i> , DE	5
Battle Harbour, HB	11	<i>Cetraria cucullata</i> , CC	8	<i>Racomitrium lanuginosum</i> , RL	5
Nuuk 1, NR	10	<i>Cetraria islandica</i> , CI	8	<i>Politrichastrum alpinum</i> , PA	4
Upernavik, U	10	<i>Stereocaulon alpinum</i> , SA	8	<i>Aulacomnium palustre</i> , AP	3
Ilulissat 1, IF	9	<i>Thamnolia vermicularis</i> , TV	7	<i>Hylocomium splendens</i> , HS	2
Bernard Harbour, BH	8	<i>Cetraria delisei</i> , CD	7	<i>Racomitrium canescens</i> , RC	1
Ilulissat 2, GI	7	<i>Sphaerophorus globosus</i> , SG	6	<i>Syntrichia ruralis</i> , SR	1
Gjøa Haven, GH	6	<i>Cetraria tilesi</i> , CT	4		
Herschel Island, HI	6	<i>Parmelia saxatilis</i> , PS	3		
Resolute, RB	5	<i>Alectoria ochroleuca</i> , AO	3		
Boothia, BP	5	<i>Alectoria nigricans</i> , AN	2		
Kapisillit, K	3	<i>Cladonia subfurcata</i> , CS	1		
Nuuk 2, NQ	3				

Częstotliwości występowania poszczególnych gatunków w badanym obszarze nie są jednakowe, a i stanowiska nie są identycznie zasobne w materiał badawczy. Rozkład gatunków porostów i mchów w określonej lokalizacji poboru próbek przedstawiono w tabeli 8. Z kolei na podstawie tabeli 9, charakteryzującej materiał badawczy ilościowo, można zauważyć, że stanowiskami o najwyższej obfitości gatunków porostów i mchów otrzymanych do badań, są te znajdujące na Alasce, Labradorze i Grenlandii. Słabszą statystyką gatunkową charakteryzuje się Arktyka Kanadyjska. Zgodnie z danymi w tabeli 9, spośród całego materiału badawczego to *Cetraria nivalis* i *Sanionia uncinata* stanowią występujący najczęściej porost i mech, odpowiednio. W sumie, materiał badawczy stanowiło 109 próbek.

Teza i cele badawcze

W niniejszej rozprawie doktorskiej przyjęto do udowodnienia tezę o istnieniu radioaktywnej kontaminacji o różnym podłożu poza globalnym opadem promieniotwórczym w tundrze Arktyki Zachodniej oraz występowaniu dysproporcji pod względem własności radioakumulacyjnych badanych porostów i mchów.

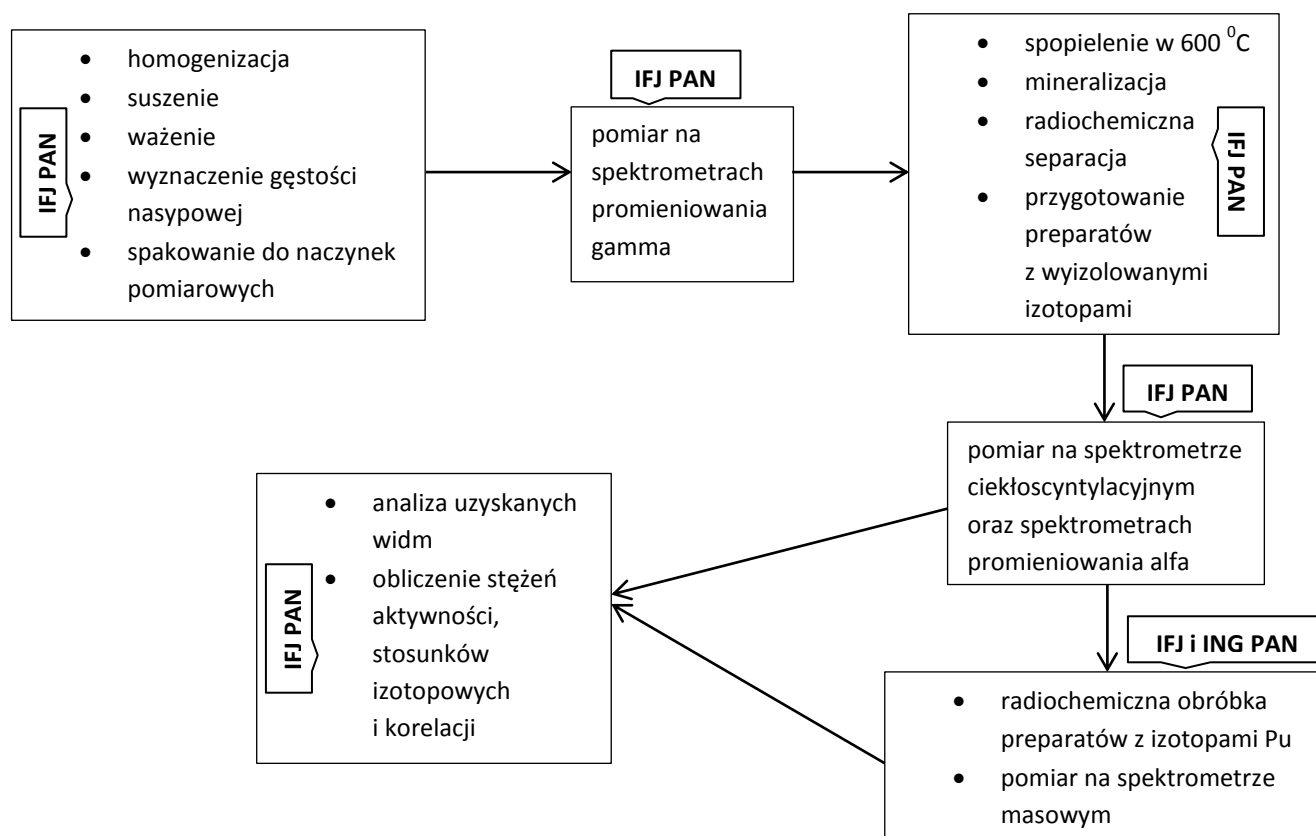
Aby wykazać słuszność powyższej tezy sformułowano następujące cele badawcze:

1. Wyznaczenie za pomocą metod spektrometrii jądrowej stężenia aktywności następujących izotopów promieniotwórczych: ^{90}Sr , $^{134, 137}\text{Cs}$, $^{230, 232}\text{Th}$, $^{234, 238}\text{U}$, $^{238, 239+240}\text{Pu}$ oraz ^{241}Am .
2. Ustalenie, w oparciu o uzyskane aktywności, wartości stosunków izotopowych takich jak: $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$, $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ oraz $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$.
3. Określenie stosunku mas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, na podstawie pomiaru za pomocą spektrometru mas dla wybranych próbek.
4. Ustalenie najbardziej prawdopodobnego pochodzenia radiokontaminacji w badanym obszarze na podstawie analizy porównawczej danych literaturowych o sygnaturze izotopowej danego uwolnienia ze stosunkami izotopowymi otrzymanymi w materiale badawczym.
5. Przeprowadzenie analizy gatunkowej i statystycznej własności akumulacyjnych porostów i mchów na podstawie stężeń aktywności poszczególnych izotopów promieniotwórczych w próbkach oraz wartości średnich tych radionuklidów uzyskanych dla danego gatunku.

Rozdział 3

Metody

Po przekazaniu przez prof. dr hab. Marii Olech oznaczonych próbek porostów i mchów z Instytutu Botaniki Uniwersytetu Jagiellońskiego, rozpoczęto prace związane z oczyszczaniem, a także ważeniem materiału, mineralizacją i chemiczną separacją, pomiarami na spektrometrach promieniowania jądrowego oraz analizą otrzymanych danych (rys. 38). Czynności te dotyczyły 109 próbek i wykonywane były osobiście przez autorkę w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN, w Krakowie. Jedynie pomiary na spektrometrze mas wraz z niezbędnymi obliczeniami (rys. 38) zostały przeprowadzone przez pracowników Laboratorium Geochronologii i Geochemii Izotopów ING PAN, w Krakowie, pod kierownictwem dr. hab. Roberta Anczkiewicza; do tego etapu zakwalifikowano 60 preparatów. Obok bezpośrednich prac z materiałem badawczym wykonano niezbędne kalibracje spektrometrów, a także przeprowadzono kontrolę jakości wszystkich stosowanych metod.



Rysunek 38. Schemat poszczególnych etapów realizacji niniejszego projektu badawczego.

3.1 Wstępne przygotowanie materiału badawczego

Zidentyfikowane, znacznie wysuszone gatunki porostów i mchów wymagały oczyszczenia przede wszystkim z szczątków organizmów innych gatunków oraz podłoża (gleby, skały). Realizowano to ręcznie za pomocą plastikowych pincet, które po każdym użyciu były starannie przemywane wodą z detergentem, następnie etanolem lub roztworem kwasu azotowego HNO_3 o niewielkim stężeniu i na końcu wodą dejonizowaną.

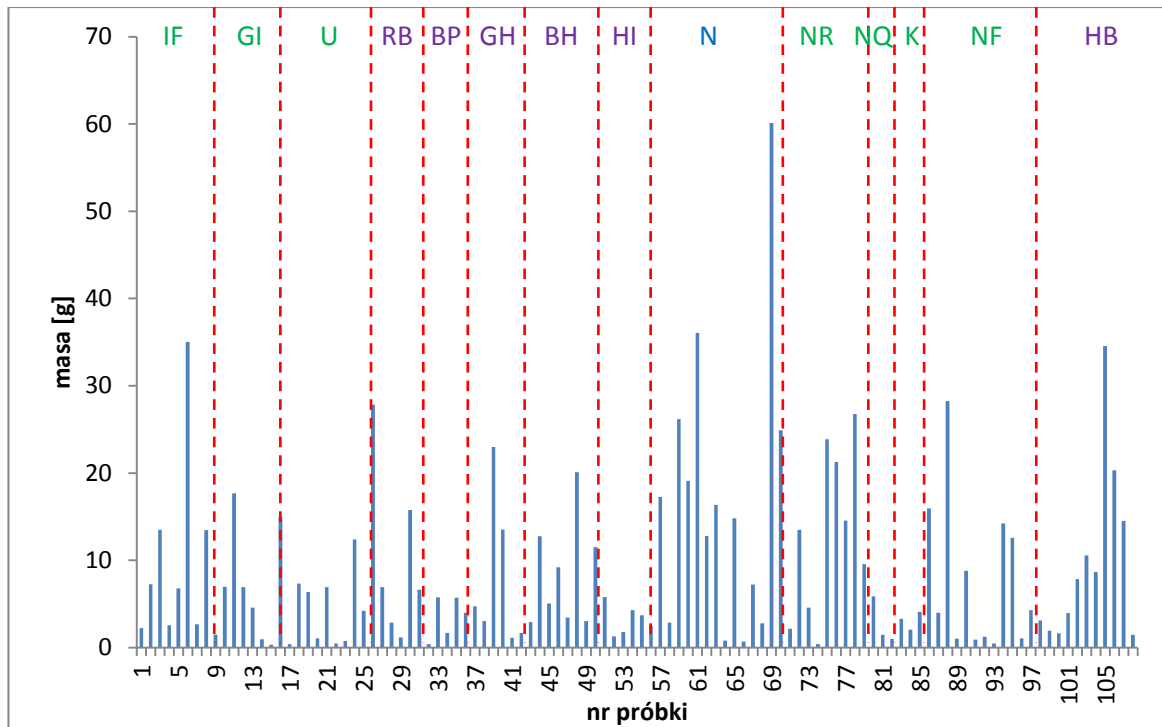
Z oczywistych względów, pierwszym etapem pomiarów były te, w których rejestrowano i identyfikowano promieniowanie gamma wysyłane przez daną próbkę. Zatem po oczyszczeniu materiału konieczne było jego zhomogenizowanie w celu otrzymania możliwie najbardziej jednorodnego preparatu. Ten cel osiągnano za pomocą porcelanowych moździerzki oraz młynków elektrycznych. Wszystkie części urządzeń były każdorazowo czyszczone w sposób analogiczny do opisanego w poprzednim akapicie.

Mimo, że otrzymany materiał był, jak już wspomniano, wysuszony, to, niestety, masy takiej próbki nie można było uznać za masę suchą z kilku powodów. Po pierwsze suszenie to nie odbywało się w warunkach laboratoryjnych przy zachowaniu określonych procedur, po drugie materiał nie był chroniony przed działaniem wilgoci, a z uwagi na jego wysoką higroskopijność, pochłanianie choćby pary wodnej z powietrza, z pewnością, miało miejsce. W związku z tym wszystkie próbki były suszone w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70°C przez około 24 h w specjalnych porcelanowych parowniczkach. Następnie materiał był studzony w ekscyatorze zapewniającym ochronę przed zawilgoceniem. Po osiągnięciu temperatury pokojowej nastąpił pomiar masy suchej każdej próbki, która była jednocześnie masą analizowaną. Używano w tym celu wagi laboratoryjnej RadWag zapewniającej pomiar masy z dokładnością do 0,01 g. Wyniki pomiarów masy suchej zebrano w tabeli 10, zaś rozkład mas próbek w obszarze badawczym przedstawiono na rysunku 39. Próbki zostały uporządkowane chronologicznie, a w obrębie danego stanowiska alfabetycznie. Każda nazwa próbki poza inicjałami autorki, znajdującymi się na początku kodu, zawiera kod stanowiska i na końcu kod nazwy gatunku porostu lub mchu; kody te zostały podane w rozdziale 2. Generalnie można stwierdzić, iż masy próbek były stosunkowo niskie i zróżnicowane, wahając się od 0,40 g do 60,12 g. Najuboższymi stanowiskami pod tym względem były: Nuuk 2, NQ, oraz Kapisillit, K (tabela 10).

Równoległe wykonano pomiary parametrów niezbędnych do oszacowania gęstości nasypowej i objętości próbki, które stanowiły kluczowy parametr dla wyznaczenia stężenia aktywności izotopów promieniotwórczych zidentyfikowanych przy pomocy spektrometrów promieniowania gamma. Realizowano to zadanie przy pomocy polipropylenowych cylindrycznych i stożkowodennych probówek samostojących z nakrętką, przeznaczonych do wirówki, charakteryzujących się naniesioną podziałką objętości od 0 do 50 cm^3 . Odpowiednią ilość materiału danej próbki przenoszono do takiego pojemnika, po nałożeniu nakrętki utrząsano i następnie dokonywano pomiaru masy za pomocą wagi laboratoryjnej i odczytywano objętość, posługując się podziałką probówki. Pozwalało to uzyskać wartość gęstości nasypowej i objętości całej próbki. Niepewności pomiarowe wyliczano na podstawie prawa przenoszenia niepewności. Wyniki gęstości nasypowej dla wszystkich próbek zebrano w tabeli 10.

Tabela 10. Masa sucha i gęstość nasypowa poszczególnych badanych gatunków porostów i mchów.

Lp.	Kod próbki	M _{sucha} [g]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Lp.	Kod próbki	M _{sucha} [g]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]
1	acifcc	2,23	0,29 ± 0,04	55	achicn	3,69	0,20 ± 0,01
2	acifcd	7,27	0,38 ± 0,02	56	achisu	2,47	0,22 ± 0,02
3	acifci	13,50	0,33 ± 0,01	57	achitv	17,26	0,31 ± 0,01
4	acifcm	2,56	0,44 ± 0,07	58	acnan	2,84	0,18 ± 0,02
5	acifcn	6,76	0,24 ± 0,01	59	acncc	26,19	0,26 ± 0,01
6	acifrl	35,03	0,30 ± 0,01	60	acnci	19,1	0,27 ± 0,01
7	acifsg	2,65	0,47 ± 0,08	61	acncm	36,06	0,39 ± 0,02
8	acifsa	13,45	0,59 ± 0,02	62	acncm2	12,79	0,34 ± 0,01
9	acifsu	1,49	0,14 ± 0,01	63	acncm3	16,34	0,44 ± 0,02
10	acgiao	6,97	0,26 ± 0,01	64	acncn	0,78	0,25 ± 0,08
11	acgicd	17,67	0,24 ± 0,01	65	acncs	14,80	0,44 ± 0,02
12	acgici	6,93	0,22 ± 0,01	66	acnde	0,68	0,16 ± 0,04
13	acgicn	4,59	0,17 ± 0,01	67	acnhs	7,21	0,12 ± 0,01
14	acgide	0,93	0,15 ± 0,04	68	acnrc	2,76	0,30 ± 0,03
15	acgipa	0,33	0,13 ± 0,05	69	acnsa	60,12	0,47 ± 0,02
16	acgisa	14,99	0,37 ± 0,02	70	acntv	24,91	0,23 ± 0,01
17	acucc	0,40	0,29 ± 0,19	71	acnrcc	2,14	0,33 ± 0,05
18	acucd	7,31	0,24 ± 0,01	72	acnrcl	13,49	0,25 ± 0,01
19	acuci	6,38	0,32 ± 0,01	72	acnrclm	7,03	0,40 ± 0,04
20	acucm	1,04	0,45 ± 0,18	74	acnrcln	4,59	0,23 ± 0,01
21	acucn	6,94	0,32 ± 0,01	75	acnrpa	0,38	0,21 ± 0,10
22	acude	0,46	0,19 ± 0,08	76	acnrps	23,87	0,46 ± 0,02
23	acupa	0,76	0,16 ± 0,03	77	acnrpl	21,28	0,45 ± 0,02
24	acusa	12,38	0,49 ± 0,02	78	acnrsl	14,56	0,82 ± 0,05
25	acusg	4,21	0,41 ± 0,04	79	acnrsg	26,77	0,47 ± 0,02
26	acurl	27,82	0,38 ± 0,02	80	acnrslu	9,57	0,23 ± 0,01
27	acrbap	6,91	0,12 ± 0,01	81	acnrqcm	5,86	0,41 ± 0,03
28	acrbct	2,84	0,28 ± 0,03	82	acnrqcn	1,44	0,30 ± 0,06
29	acrbde	1,17	0,42 ± 0,14	83	acnrqsg	0,99	0,53 ± 0,27
30	acrbsu	15,75	0,27 ± 0,01	84	ackcc	3,30	0,25 ± 0,02
31	acrbsu2	6,63	0,28 ± 0,01	85	ackci	2,04	0,28 ± 0,01
32	acrbtv	0,41	0,20 ± 0,10	86	acksa	4,09	0,56 ± 0,02
33	acbpem	5,74	0,41 ± 0,03	87	acnfccl	15,95	0,28 ± 0,01
34	acbpem	1,67	0,17 ± 0,02	88	acnfccl	4,00	0,29 ± 0,02
35	acbpct	5,70	0,33 ± 0,02	89	acnfcclm	28,24	0,35 ± 0,01
36	acbpsu	3,98	0,13 ± 0,01	90	acnfccln	1,01	0,28 ± 0,07
37	acbpctv	4,73	0,29 ± 0,02	91	acnfcclde	8,80	0,12 ± 0,01
38	acghcc	3,03	0,23 ± 0,02	92	acnfcclhs	0,90	0,09 ± 0,01
39	acghcd	23,00	0,30 ± 0,01	93	acnfcclpa	1,22	0,13 ± 0,01
40	acghcn	13,53	0,21 ± 0,01	94	acnfcclps	0,46	0,24 ± 0,12
41	acghct	1,12	0,23 ± 0,05	95	acnfcclrl	14,24	0,36 ± 0,02
42	acghsu	1,67	0,08 ± 0,01	96	acnfcclsa	12,56	0,54 ± 0,02
43	acghstv	2,94	0,22 ± 0,02	97	acnfcclsg	1,05	0,46 ± 0,19
44	acbhap	12,77	0,100 ± 0,004	98	acnfcclsu	4,28	0,19 ± 0,01
45	acbhcc	5,04	0,24 ± 0,01	99	achban	3,10	0,33 ± 0,03
46	acbhcd	9,19	0,24 ± 0,01	100	achbao	1,92	0,26 ± 0,03
47	acbhcn	3,44	0,25 ± 0,02	101	achbcd	1,63	0,45 ± 0,11
48	acbhct	20,08	0,30 ± 0,01	102	achbcl	3,97	0,29 ± 0,02
49	acbhsl	3,02	0,14 ± 0,01	103	achbcm	7,83	0,38 ± 0,02
50	acbhslu	11,52	0,16 ± 0,01	104	achbcn	10,55	0,27 ± 0,01
51	acbhstv	5,80	0,23 ± 0,01	105	achbps	8,65	0,29 ± 0,01
52	achiao	1,28	0,22 ± 0,04	106	achbrl	34,53	0,31 ± 0,01
53	achiap	1,80	0,11 ± 0,01	107	achbsa	20,31	0,54 ± 0,02
54	achicc	4,27	0,22 ± 0,01	108	achbsg	14,50	0,47 ± 0,02
				109	achbtv	1,45	0,31 ± 0,06

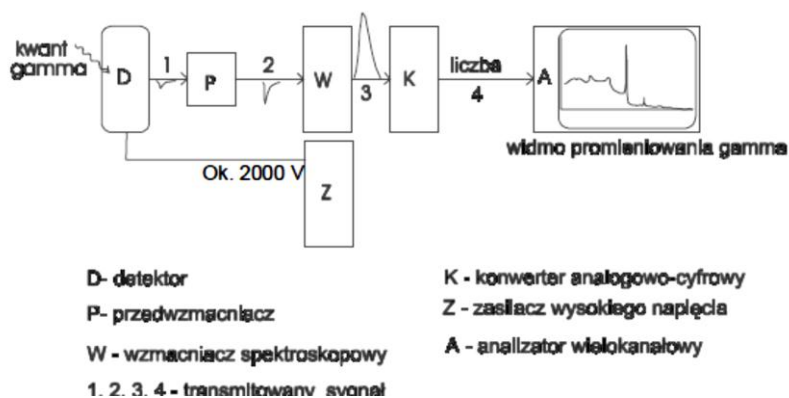


Rysunek 39. Rozkład mas poszczególnych próbek w poszczególnych stanowiskach (w kodach nazw kolor zielony to Grenlandia, fioletowy – Kanada, niebieski – Alaska).

Reasumując, gęstości nasypowe nie przekraczały 1 g/cm^3 , przy czym porosty charakteryzowały się wyższymi wartościami tego parametru niż mchy. Szczególnie „gęste” porosty to: *Cladonia mitis*, CM, *Stereocaulon alpinum*, SA i *Sphaerophorus globosus*, SG, co nie było zaskakujące, gdyż istotnie, gatunki te charakteryzowały się bardziej zbitą plechą od reszty badanego materiału.

3.2 Metodyka pomiarów promieniowania gamma

Na wyposażeniu Zakładu Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN w trakcie realizacji badań autorki było kilka spektrometrów promieniowania gamma, pięć z nich wykorzystano do realizacji tego projektu. Każdy zawierał chłodzony ciekłym azotem detektor HPGe o różnej



Rysunek 40. Schemat toru spektrometrycznego do rejestracji promieniowania gamma (Mietelski, 2003).

geometrii kryształu: detektor nr 1 – koaksjalny, detektor nr 2 i detektor nr 3 – koaksjalny, detektor nr 4 – planarny i detektor nr 5 – koaksjalny. Podstawowym elementem takich spektrometrów jest także układ elektroniczny, którego schemat przedstawiono na rysunku 40. Stosowane były analizatory z 4096 kanałami. Zdolności rozdzielcze osiągały wartość od 1,9 keV do 2,7 keV dla linii widmowej przy energii 1173 keV.

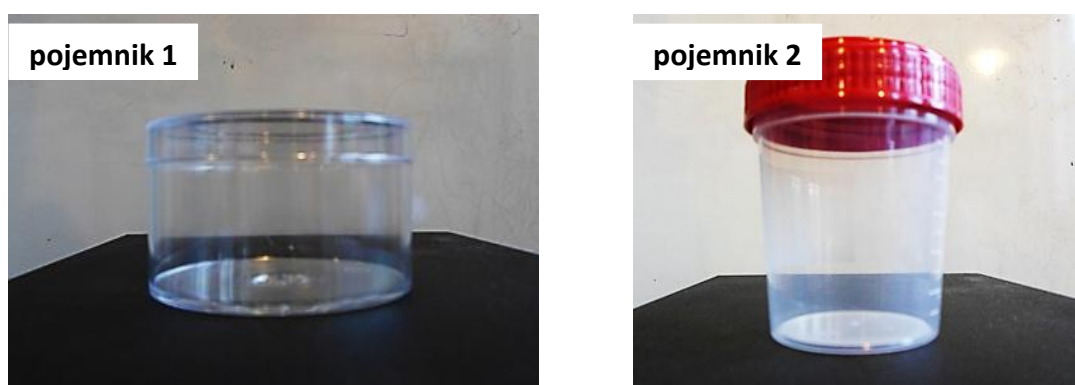
Detektory otoczone były systemem osłon biernych składających się przede wszystkim z warstwy ołowianej, kadmowej i miedzianej. Zadaniem zewnętrznej osłony – ołowianej było przede wszystkim osłabienie promieniowania γ emitowanego przez różnorodne elementy otoczenia spektrometru. Grubości tej warstwy wynosiły: 10 cm dla spektrometrów nr 1, 2 i 5, a 15 cm dla spektrometru nr 3 oraz 5 cm w przypadku spektrometru nr 4. W spektrometrze nr 3 zastosowano 10 cm standardowego ołowiu (2 kBq/kg ^{210}Pb) oraz dodatkowo 5 cm ołowiu z wytopu etruskiego sprzed 2500 lat, charakteryzującego się bardzo niską zawartością izotopu ^{210}Pb , o stężeniu aktywności na poziomie jedynie 6 – 8 Bq/kg (Mietelski, 2003). Środkowa 2 – 3 milimetrowa warstwa kadmu zastosowana była głównie w celu osłabienia strumienia neutronów; w spektrometrze nr 3 znajdowała się ona pomiędzy warstwą ołowiu standardowego i etruskiego. Najbardziej wewnętrzna z osłon wykonana z elektrolitycznej miedzi stanowiła swoisty filtr rentgenowski. Generalnie grubość tej warstwy wynosiła: 18 mm – spektrometr nr 1, 20 mm – spektrometr nr 2, 10 mm – spektrometr nr 3, zaś dla spektrometru nr 4 zaledwie 3 mm, a w przypadku spektrometru nr 5 jedynie 1 mm. Spektrometr nr 4 posiadał ponadto 4 milimetrową osłonę akrylową umiejscowioną najbliżej detektora i próbki. Spektrometr nr 3, natomiast, wyposażony był jeszcze od zewnątrz w osłonę z parafiny (redukcja efektów spowodowanych przez strumień neutronów) i osłonę czynną w postaci detektora mionów. Wygląd zewnętrzny spektrometrów nr 1 i nr 4 przedstawiono na fotografiach rysunku 41.



Rysunek 41. Fotografie dwóch spektrometrów promieniowania gamma, nr 1 i 4, znajdujących się w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej, IFJ PAN.

Wysuszoną i zhomogenizowaną próbkę pakowano do odpowiedniego naczynka i umieszczano bezpośrednio na detektorze. Stosowano dwa typy plastikowych naczynek:

pojemnik 1 - cylindryczny z pokrywką o objętości maksymalnej 140 ml (rysunek 42, po lewej) oraz pojemnik 2 – o przekroju kołowym, którego średnica zwiększała się stopniowo ku górze, z nakrętką, o pojemności maksymalnej około 120 ml (rysunek 42, po prawej). Pojemniki ponadto charakteryzowały się różną średnicą, wynoszącą około 6,5 cm dla pierwszego i ~ 3 cm przy dnie dla drugiego. Zasada dotycząca wyboru pojemników dla danej próbki była następująca: preferowanym naczynkiem był pojemnik 1, jednak, jeżeli masa próbki była zbyt mała, by jednolicie pokryć jego dno, wówczas korzystano z naczynka nr 2. Należy także podkreślić, że z uwagi na unikalność materiału badawczego starano się wykorzystać całą masę danej próbki. Z tego powodu w zasadzie nie istniała konkretna geometria pomiaru, lecz ich całe mnóstwo, jako że objętości pojemników pomiarowych zajmowane przez materiał badawczy były bardzo różne. Można to ująć także w ten sposób, iż zdecydowano się dostosować geometrię pomiaru do próbki, zamiast próbkę do geometrii. Pociągało to za sobą konieczność wykonania kalibracji objętościowej wydajności detektorów dla danej energii kwantów gamma.



Rysunek 42. Naczynka pomiarowe stosowane w pomiarach dokonywanych za pomocą spektrometrów promieniowania gamma.

Spektrometria gamma wykorzystywana była także w dalszym etapie badań do pomiaru fotonów emitowanych przez znacznik ^{85}Sr w wyodrębnionej frakcji strontowej z próbki. Generalnie zastosowano tu geometrię w postaci naczynka LSC zawierającego jedynie 5 ml płynu, który stanowiła frakcja strontowa (rys. 51).

3.2.1 Przyczyny kalibracji objętościowej wydajności spektrometrów promieniowania gamma dla wybranych energii fotonów

Celem pomiarów na spektrometrach gamma było przede wszystkim wykrycie i oznaczenie stężenia aktywności antropogenicznych izotopów cezu takich jak ^{134}Cs oraz ^{137}Cs . Rzecz jasna, analizie jakościowej podlegał cały zakres energetyczny uzyskanych widm porostów i mchów, lecz właśnie na tej podstawie wysnuto wniosek co do analizy ilościowej radionuklidów, dla których dokonywano obliczeń stężenia aktywności C :

$$C = \frac{\frac{N}{t} - \frac{N_t}{t_t}}{P_\gamma \cdot E_f \cdot m} \quad (15)$$

gdzie: N – liczba zliczeń w linii widmowej o danej energii, t – czas pomiaru próbki, N_t – liczba zliczeń w tle spektrometru dla energii odpowiadającej energii linii widmowej w widmie próbki, t_t – czas pomiaru tła, P_γ – prawdopodobieństwo emisji fotonu o danej energii, m – masa próbki oraz E_f – wydajność spektrometru rejestracji kwantów γ o danej energii i w danej geometrii pomiaru. Na podstawie równania (15) widać, że stężenie aktywności jest zależne m.in. od wydajności detektora. Parametr ten został szczegółowo omówiony w rozdziale 1, teraz tylko należałoby podkreślić, że dla absolutnie każdej geometrii pomiaru i energii fotonu, niezbędna jest znajomość wartości tej wielkości, jeżeli stężenie aktywności ma być oszacowane. W przypadku szerokiego spektrum geometrii pomiarowych, co było nieuniknione w badaniach autorki, niezbędnym było wytypowanie konkretnych energii fotonów emitowanych przez konkretne izotopy, dla których wykonano kalibrację wydajności detektora E_f ze względu na objętość V materiału w naczynkach 1 i 2, która to determinowała geometrię pomiaru.

Ten typ wzorcowania detektora jest dość żmudnym procesem, na który składa się szereg pomiarów, analiz i obliczeń. Warunki przeprowadzania pomiarów kalibracyjnych musiały być jak najbliższe rzeczywistości pomiarowej próbek porostów i mchów. Z racji tego, że zastosowano dwa rodzaje naczynek pomiarowych, a objętości próbek mieściły się w przedziale od $1,4 \text{ cm}^3$ do $127,2 \text{ cm}^3$, dokładnie w takich naczynkach i w mniej więcej takim zakresie objętości pracowano z roztworem wzorcowym imitującym próbkę. W tej roli zastosowano jako bazę – roztwór kwasu azotowego HNO_3 o bardzo niskim stężeniu, mniej niż $0,01 \text{ mola/dm}^3$ i gęstości około 1 g/cm^3 , do którego dodawano pewną ilość atestowanego roztworu zawierającym radioizotop tożsamy z izotopem w próbce i umożliwiającym uzyskanie krzywej zależności wydajności detektora E_f od objętości V roztworu w pojemniku pomiarowym „w punkcie”, tzn. dla ściśle określonej energii fotonów. Dodana aktywność radioizotopu była tak dobrana, by daną kalibrację można było przeprowadzić w ciągu jednej doby i jednocześnie, by nie była zbyt wysoka w stosunku do aktywności spotykanych w środowisku. W przypadku braku wykrywalnych linii widmowych w obszarze interesujących energii w zmierzonych widmach tła spektrometrów, pomijano uwzględnianie tła urządzeń pomiarowych w obliczeniach. Nie wprowadzano także poprawek do wydajności ze względu na zjawisko samoabsorpcji i koincydencyjnego sumowania (to ostatnie występuje w przypadku ^{134}Cs). Jak wyjaśniano w rozdziale 1, przy tego rzędu energiach kwantów promieniowania gamma pierwszy efekt stanowi co najwyżej kilka procent. Z kolei drugie zjawisko można było zaniedbać, gdyż koncentrowano się na kalibracji „w punkcie”, zatem utrata zliczeń w analizowanych liniach widmowych na skutek koincydencyjnej emisji fotonów, a które ujawniają się przy zupełnie innych, od badanych, energiach na widmie, jest tutaj mało istotna; poza tym pozwalał na to także fakt stosunkowo niewysokich wydajności względnych detektorów.

3.2.2 Kalibracja objętościowa wydajności spektrometrów gamma do oznaczania ^{137}Cs

W tym przypadku zastosowano po prostu roztwór o znanej zawartości izotopu ^{137}Cs . Wszystkie pozostałe parametry charakteryzujące proces kalibracji objętościowej zebrano w tabeli 11. Prace prowadzono tylko na tych spektrometrach promieniowania gamma, których użyto do pomiarów próbek, zanim nastąpiło ich spopielenie. W pierwszym kroku,

do danego naczynka dodawano za pomocą pipety automatycznej po 100 μl wystandaryzowanego roztworu ze znacznikiem. Następnie wkrapiano za pomocą plastikowej pipety Pasteura bazowy roztwór kwasu azotowego do momentu, aż całe dno pojemnika pokryte zostało cieczą, co stanowiło objętość początkową V_0 roztworu wzorcowego (tabela 11). Objętości te zostały wyliczone na podstawie każdorazowego pomiaru masy pynu w naczynkach (z dokładnością do 0,01 g) oraz wykorzystując trywialną zależność pomiędzy gęstością a masą. W dalszej kolejności następował pomiar na spektrometrach nr 1, 2, 3 i 4 do momentu uzyskania odpowiedniej liczby zliczeń, zapewniających dobrą statystykę, w linii widmowej o energii 662 keV; zwykle trwało to od 500 s do 3000 s. Następny krok polegał na ponownym wkropieniu określonej ilości roztworu bazowego, zwiększając tym samym objętość cieczy w pojemniku przy stałej aktywności znacznika, czyli *de facto* zmniejszając stężenie aktywności radiocezu w roztworze wzorcowym. Czynności te powtarzano aż do uzyskania odpowiedniego zakresu objętości roztworu wzorcowego i wystarczającej ilości punktów pomiarowych (tabela 11).

Tabela 11. Charakterystyka kalibracji objętościowej wydajności rejestracji ^{137}Cs dla naczynka 1 i 2.

Parametr	Pojemnik 1	pojemnik 2
1. dodana aktywność A_{zn} znacznika ^{137}Cs	198 ± 12	193 ± 10
2. ilość spektrometrów	4	2
3. ilość kroków	10	6
4. objętość początkowa V_0 [cm^3]	$7,5 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,2$
5. przyrosty objętości ΔV [cm^3]	~ 10	~ 4
6. objętość końcowa V_k [cm^3]	$138,1 \pm 6,9$	$25,3 \pm 1,3$
7. ilość pomiarów ogółem	40	12

Uzyskano w sumie 51 widm promieniowania gamma (błąd w jednym z pomiarów zdyskwalifikował uzyskane widmo), które analizowano odczytując liczbę zliczeń N_V wraz z niepewnością ΔN_V dla energii fotonu 662 keV oraz czas t_V danego pomiaru. Stosując wzór:

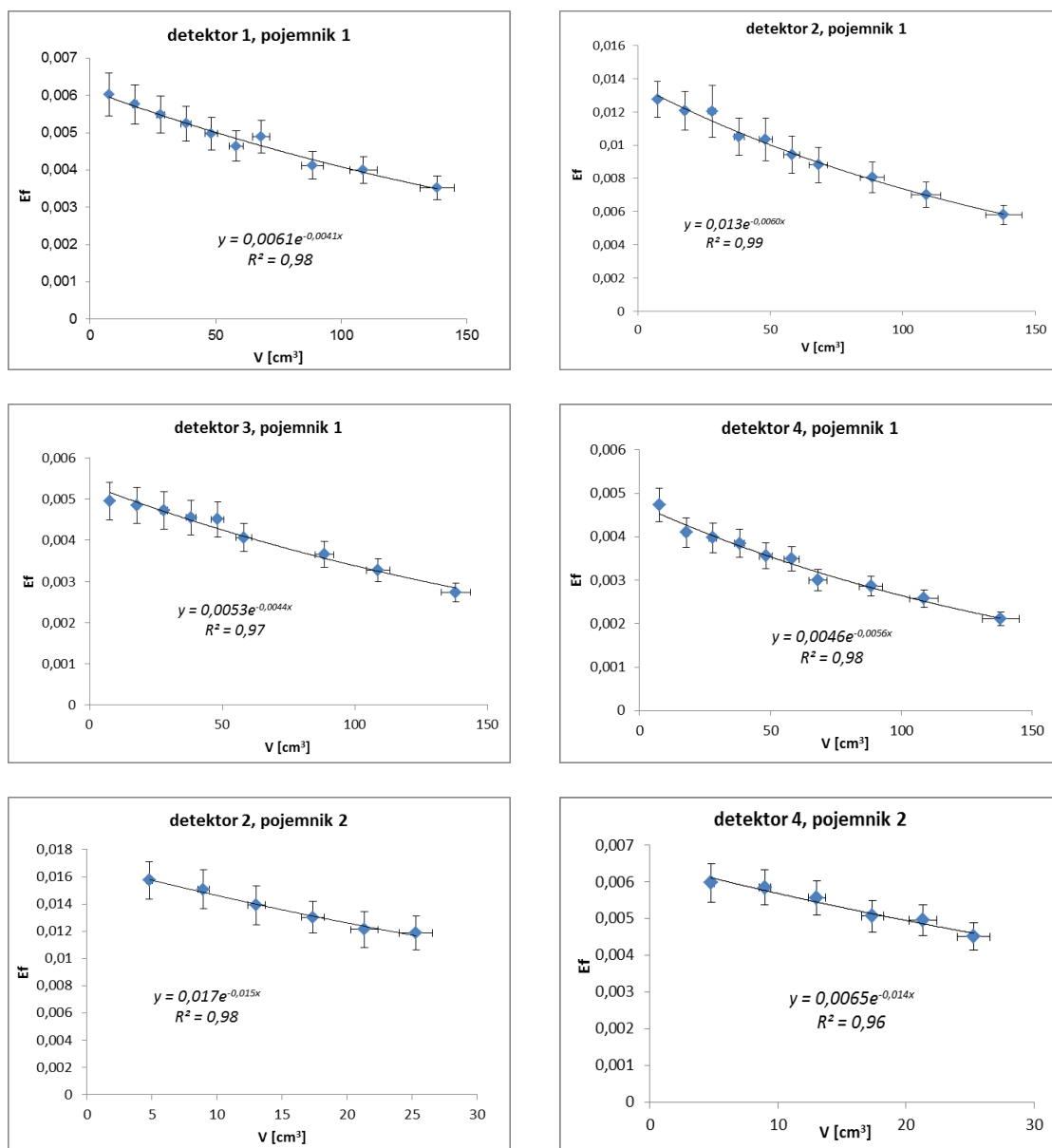
$$E_f(V) = \frac{N_V}{A_{zn} \cdot t_V \cdot P_\gamma}, \quad (16)$$

gdzie A_{zn} to dodana aktywność znacznika ^{137}Cs , zaś prawdopodobieństwo $P_\gamma = 0,851$, obliczano wydajność E_f dla danej objętości V oraz, oczywiście, danego pojemnika i detektora.

Na podstawie uzyskanych w ten sposób danych sporządzano wykresy zależności $E_f(V)$. Dla otrzymanych punktów pomiarowych za pomocą programu MS Excel metodą najmniejszych kwadratów dopasowano krzywą o równaniu:

$$E_f(V) = b \cdot e^{aV}, \quad (17)$$

uzyskując w ten sposób stałe a i b , wykorzystywane do wyznaczania wydajności $E_f(V)$ dla danej próbki porostu lub mchu i danego detektora, a przedstawione na rysunku 43 ($y = E_f$, $x = V$). Wszelkie niepewności pomiarowe wyznaczono za pomocą prawa przenoszenia niepewności.



Rysunek 43. Wykresy zależności wydajności $Ef = y$ spektrometrów gamma od objętości $V = x$ materiału w geometrii pojemnika 1 i 2 uzyskane na podstawie pomiarów autorki wraz z naniesionymi równaniami dopasowanych krzywych eksponencjalnych.

3.2.3 Kalibracja objętościowa wydajności spektrometrów gamma do oznaczania ^{134}Cs

W przypadku cezu-134 sprawę wzorcowania komplikował bardziej złożony schemat rozpadu promieniotwórczego w stosunku do cezu-137 (rys. 1). Rozpad ^{134}Cs pośrednio generuje m.in. dwie główne linie widmowe o energiach zebranych w tabeli 10. Ponadto pojawia się jeszcze problem interferencji jednej z nich z linią widmową o energii 795 keV emitowaną w wyniku rozpadu Ac-228. W związku z tym ten typ pomiarów przebiegał nieco inaczej od poprzedniego. Wykorzystano mianowicie dwa, dostępne autorce, znaczniki promieniotwórcze: ^{134}Cs i ^{60}Co . Rozpad tego ostatniego także powoduje pojawienie się dwóch silnych linii widmowych leżących jednak w obszarze wyższych energii w stosunku do wcześniej wspomnianych (tabela 12).

Tabela 12. Wybrane parametry charakteryzujące rozpady promieniotwórcze izotopów ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{228}Ac (Firestone i inni, 1996).

Izotop	$T_{1/2}$	Typ rozpadu	E_γ [keV] (P_γ)
^{60}Co	5,27 lat	β^-	1173 (99,85%) 1332 (99,98%)
^{134}Cs	2,06 lat	β^-	605 (97,62%) 796 (94,22%)
^{228}Ac	6,15 h	β^-	795 (4,25%) 911 (25,8%)

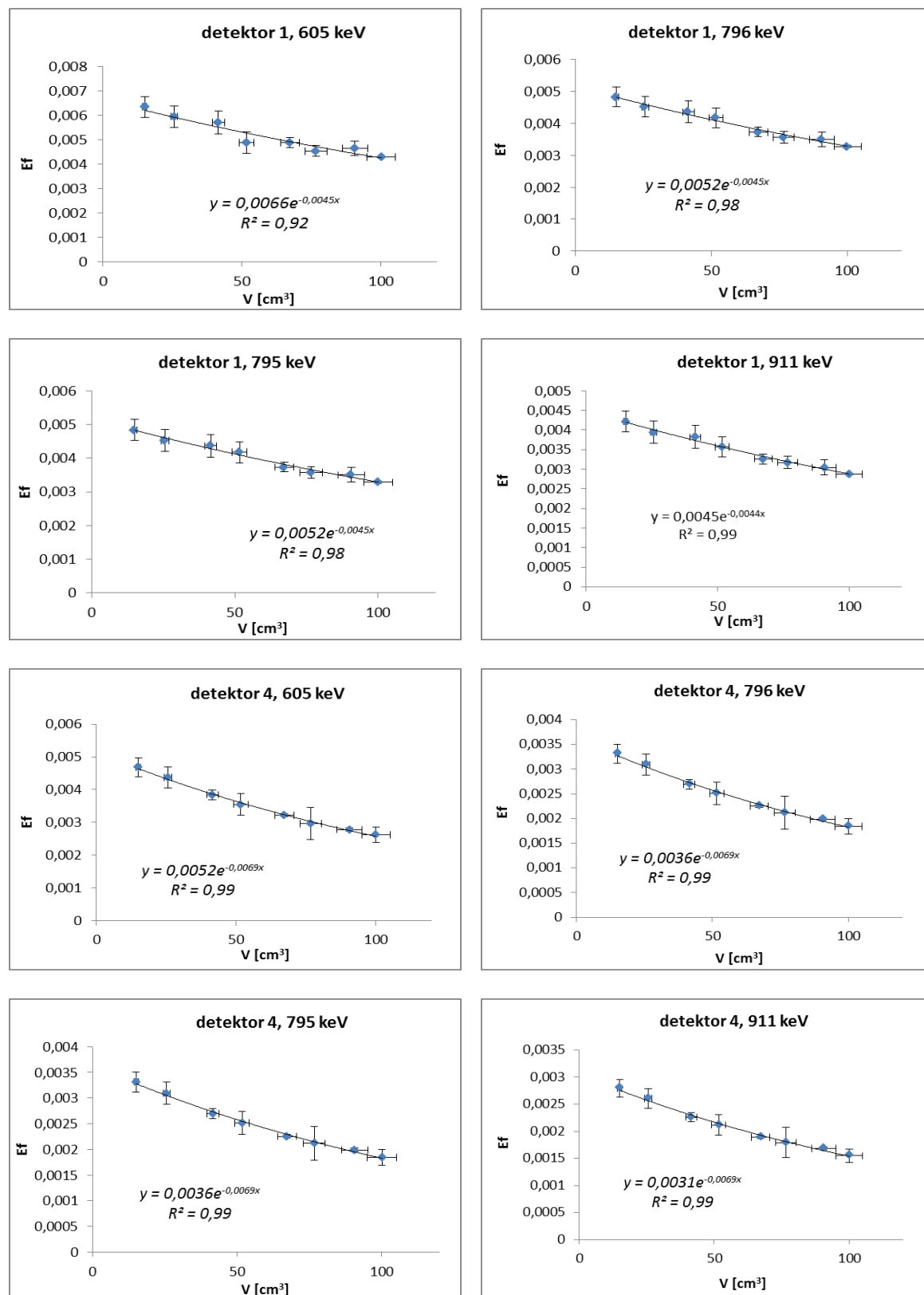
W rezultacie roztwór wzorcowy stanowił roztwór bazowy z dodanymi wymienionymi wyżej radioizotopami. Przygotowano $100,1 \text{ cm}^3 \pm 5,0 \text{ cm}^3$ takiej mieszaniny, charakteryzującej się następującymi aktywnościami: $352 \text{ Bq} \pm 23 \text{ Bq}$ ^{134}Cs oraz $1128 \text{ Bq} \pm 67 \text{ Bq}$ ^{60}Co . Dalsze postępowanie było analogiczne jak w przypadku kalibracji opisanej w poprzednim paragrafie z kilkoma, drobnymi zmianami. Po pierwsze pomiary były wykonywane tylko dla pojemnika 1 i dwóch detektorów (nr 1 i 4), gdyż izotop ^{134}Cs był obecny tylko w niewielkiej liczbie próbek. Po drugie kalibracja każdorazowo składała się z 8 powtórzeń, zaś objętość początkowa $V_0 = 15,1 \text{ cm}^3 \pm 0,8 \text{ cm}^3$, przyrosty $\Delta V \approx 10 \text{ cm}^3$ lub 15 cm^3 i objętość końcowa $V_k = 100 \text{ cm}^3 \pm 5 \text{ cm}^3$. Pomiarów było więc w sumie 16, przy czym czas pomiaru nie przekraczał 3600 s. I po trzecio do naczynka pomiarowego pipetowano roztwór wzorcowy a nie bazowy, zatem zwiększając objętość cieczy w pojemniku, zwiększano aktywności izotopów i zarazem utrzymywano stałe stężenia aktywności.

Idea pomiarów polegała na wyznaczeniu nie tylko efektywności dla głównych linii widmowych cezu-134, ale także aktynu-228, co stanowi powód użycia w roli znacznika także kobaltu-60. Generalnie aktyn-228 to naturalny izotop promieniotwórczy, występujący w szeregu torowym, w związku z tym prawdopodobieństwo istnienia tego nuklidu w próbkach środowiskowych jest stosunkowo wysokie. W wyniku rozpadu β^- emituje fotony o bardzo szerokim zakresie energii, niemniej linia widmowa o energii 911 keV (tabela 12) jest najsilniejsza i może zostać wykorzystana do oszacowania liczby zliczeń w słabszej linii widmowej aktynu-228 interferującej z linią widmową kluczowego dla tej kalibracji izotopu cezu przy energii 796 keV. Przechodząc do meritum, w wyniku pojedynczego pomiaru otrzymano widmo zawierające linie widmowe ^{134}Cs oraz ^{60}Co , dla których odczytywano liczbę zliczeń wraz z niepewnością $N_V \pm \Delta N_V$ oraz czas pomiaru t_V . Za pomocą wzoru (16) obliczano efektywność dla każdej energii E (605 keV, 796 keV, 1173 keV i 1332 keV). Zatem dla każdego widma (danego detektora i danego V), otrzymano po 4 punkty o współrzędnych $(E, E_f)_V$. Dla tych punktów sporządzano, w skali logarytmicznej, wykres $[\ln E_f(\ln E)]_V$, dzięki czemu uzyskiwano zależność liniową. Dopasowując prostą o równaniu:

$$\ln E_f = c_V \cdot (\ln E) + d_V \quad (18)$$

metodą regresji liniowej w programie MS Excel, otrzymywano stałe c_V i d_V dla każdego widma, czyli w sumie dla wszystkich widm 16 par takich parametrów. Na podstawie interpolacji, za pomocą wzoru (18), wyznaczono następnie $\ln E_f$ i E_f dla energii $E = 795 \text{ keV}$ oraz 911 keV (aktyn – 228) dla każdej pary stałych c_V i d_V . W ten sposób otrzymano komplet danych potrzebnych do sporządzenia wykresów zależności wydajności danego detektora E_f

od objętości roztworu V w geometrii pojemnika 1 dla linii widmowych o energiach: 605 keV, 795 keV, 796 keV oraz 911 keV. W oparciu o metodę najmniejszych kwadratów w programie



Rysunek 44. Wykresy przedstawiające zależność wydajności danego detektora E_f od objętości roztworu w pojemniku pomiarowym V oraz równania dopasowanych funkcji ($y = E_f$, $x = V$).

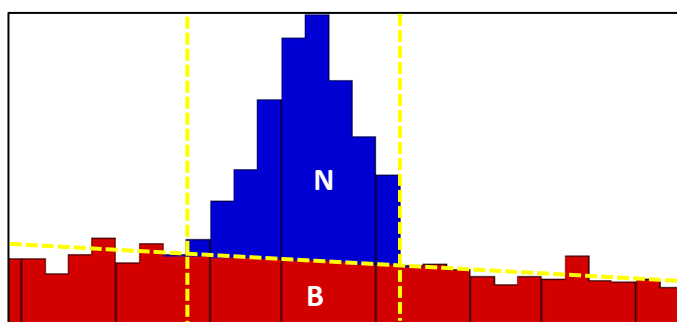
MS Excel dopasowano funkcję wykładniczą o równaniu (17) zyskując charakterystyczne dla danego detektora i energii parametry a i b używane do obliczania wydajności E_f dla próbek rzeczywistych, w których wykryto obecność ^{134}Cs (rys. 44). W każdym etapie powyższej procedury niepewności pomiarowe wyznaczano za pomocą prawa przenoszenia niepewności.

3.2.4 Metodyka pomiarów próbek rzeczywistych za pomocą spektrometrów promieniowania gamma oraz oznaczania stężenia aktywności izotopów $^{134,137}\text{Cs}$

Pomiary próbek na spektrometrach nr 1, 2, 3 i 4 trwały przynajmniej dobę, maksymalnie do 5 dni. Uzyskane widma były analizowane za pomocą programu komputerowego PIMP (Mietelski, 1989). W programie tym linie widmowe były widoczne w postaci histogramów (rys. 45). Dokonując integracji przy określonej energii, otrzymywano liczbę zliczeń wraz z niepewnością: $N \pm \Delta N$. Parametr ΔN był wyznaczany za pomocą wzoru:

$$\Delta N = \sqrt{N + 2B}, \quad (19)$$

gdzie B oznacza liczbę zliczeń w tle, pod integrowanym obszarem stanowiących „pik” o liczbie zliczeń N , tak jak to zostało oznaczone na rysunku 45.



Rysunek 45. Powiększony fragment widma promieniowania gamma z jedną wybraną linią widmową po dokonanej integracji w programie PIMP z oznaczonymi obszarami N i B.

Dzięki uzyskanym parametrom a i b funkcji wykładniczych $E_f(V)$ dla danego detektora, pojemnika pomiarowego i energii (rys. 43 i 44), możliwe było obliczenie wydajności E_f spektrometru dla każdej próbki. Stężenie aktywności próbek obliczano metodą bezwzględną, czyli korzystając z zależności (15). Metoda względna nie była dostępna w tym przypadku, z powodu braku odpowiedniego materiału wzorcowego oraz szerokiego spektrum stosowanych geometrii. Z kolei gdy chodzi o tło pustego spektrometru, w przypadku oznaczania stężenia aktywności ^{137}Cs , sytuacja była trywialna, gdyż nie wykryto jego obecności (ani ^{134}Cs) powyżej limitu detekcji, co upraszczało obliczenia dla próbki.

Odrobinę bardziej skomplikowane było oszacowanie stężenia aktywności ^{134}Cs . W próbkach, w których wykryto jego obecność (mierzonych jedynie na spektrometrach 1 i 4), zwykle były też linie widmowe świadczące o obecności ^{228}Ac . W związku z tym, tam gdzie wykryto ślady ^{134}Cs , koniecznym było oszacowanie liczby zliczeń ^{228}Ac dla energii 795 keV, do czego wykorzystywano linię widmową 911 keV z widma próbki według wzoru:

$$N_{795} = N_{911} \cdot \frac{P_{795} \cdot b_{795} \cdot e^{a_{795}}}{P_{911} \cdot b_{911} \cdot e^{a_{911}}}, \quad (20)$$

gdzie N_{795} i N_{911} oznaczają liczby zliczeń przy energii 795 keV i 911 keV, P_{795} i P_{911} to prawdopodobieństwa emisji fotonów o tych energiach, zaś parametry a_{795} , a_{911} , b_{795} oraz b_{911} pochodzą z równań krzywych kalibracyjnych $E_j(V)$ dla danej energii, w tym przypadku 795 keV lub 911 keV (rys. 44). Dopiero gdy otrzymano wartości liczbowe N_{795} , można było przystąpić do zastosowania wzoru (15) w celu wyznaczenia stężenia aktywności C_{605} i C_{796} , a następnie z wzoru na średnią arytmetyczną – stężenie aktywności ^{134}Cs . Uściślając, należy jedynie dodać, że w przypadku linii widmowej 605 keV przyjęto $N_i = 0$, zaś dla drugiej rozważanej linii cezu-134 $N_i = N_{795}$.

Kwestię niepewności pomiarowych rozwiązywano stosując prawo przenoszenia niepewności. Z kolei do wyznaczenia limitów detekcji MDC_γ (*minimum detectable activity concentration*) posłużono się wzorem ustalonym przez Lloyd A. Currie (1968), co pozwoliło uzyskać następującą formułę:

$$MDC_\gamma = \frac{2,706 + 4,653\sqrt{B+I}}{P_\gamma \cdot E_f \cdot t \cdot m}, \quad (21)$$

gdzie I to parametr związany z ewentualną interferencją w tle pustego spektrometru dla danej energii, czyli po prostu liczba zliczeń N_i przekonwertowana na czas pomiaru próbki t , pozostałe parametry zostały już objaśnione w tekście powyżej. Ostatnim krokiem w obliczeniach była korekcja stężenia aktywności na datę poboru danej próbki. W tym celu wyznaczano różnicę dni Δt (> 0) upływających pomiędzy datą zebrania materiału badawczego oraz datą pomiaru, na podstawie prawa rozpadu promieniotwórczego dokonywano poprawki według wzoru:

$$C_{0,E} = C_{t,E} \cdot \exp\left(\frac{\ln 2 \cdot \Delta t}{T_{1/2}}\right), \quad (22)$$

gdzie $C_{0,E}$ oraz $C_{t,E}$ to stężenia aktywności w dniu poboru próbki i w dniu pomiaru danej próbki, odpowiednio.

3.2.5 Metodyka pomiarów znacznika ^{85}Sr

Sposób otrzymywania odpowiedniego preparatu zawierającego m.in. izotop ^{85}Sr , pełniącego rolę znacznika procedury radiochemicznej, został opisany w niniejszym rozdziale w części 3.3. Celem pomiarów częstości zliczeń dla ^{85}Sr było oszacowanie wydajności chemicznej z jaką odzyskiwano ^{90}Sr z danej próbki w wyniku wielu etapów postępowania radiochemicznego. Pomiaru te były wykonywane za pomocą spektrometru 5 przez 24 h, zaś przykładowe uzyskane widmo znajduje się na rysunku 3, po lewej.

Ponieważ nieznaną była precyzyjnie aktywność roztworu, z którego pobierano znacznik ^{85}Sr , niezbędny był także pomiar samego znacznika, użytego w procedurze radiochemicznej do próbek, w analogicznej geometrii. Po prostu do naczynka LCS (rys. 51)

wkrapiano za pomocą pipety automatycznej niewielką objętość samego znacznika, określając także masę $m_{zn(0)}$ odpowiadającą tej objętości, i dodawano 0,1M HNO₃ tak, aby objętość całkowita wynosiła 5 ml. Ponadto dla każdego pomiaru istotna była także data jego wykonania, a ściślej rzecz ujmując, określenie ilości dni Δt upływających pomiędzy zbieraniem widma znacznika i widma frakcji strontowej danej próbki.

Problem stanowiła także bliskość, ponad zdolność rozdzielczą, linii widmowej 511 keV (anihilacja) zaburzającej linię widmową 514 keV (emitowanej przez znacznik). Analizując widmo frakcji strontowej próbki, zdecydowano się w związku z tym na integrację szerszego obszaru obejmującego całe linie widmowe o maksimach dla 511 keV i dla 514 keV, uzyskując na tej podstawie częstość zliczeń $cps_{p(511-514)}$. Dzięki informacji z widma tła spektrometru, wyznaczano częstość zliczeń dla linii widmowej przy 511 keV – $cps_{t(511)}$. Obliczając różnicę: $cps_{p(511-514)} - cps_{t(511)}$, otrzymywano częstość zliczeń $cps_{p(514)}$ dla energii 514 keV odpowiadającej frakcji strontowej danej próbki. Ten sam sposób postępowania przeprowadzono także w przypadku widma znacznika, dostając częstość zliczeń dla linii 514 keV – $cps_{0(514)}$. Procedura taka prowadziła do uzyskania mniejszych niepewności pomiarowych niż przy rozdziale poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów funkcji Gaussa do obu linii.

Posiadając te wszystkie parametry oraz masę znacznika zaaplikowaną do próbki $m_{zn(p)}$, wydajność chemiczną separacji strontu Y_{Sr} , wyliczano na podstawie poniższej formuły:

$$Y_{Sr} = \frac{m_{zn(0)}}{m_{zn(p)}} \cdot \frac{cps_{p(514)}}{cps_{0(514)} \cdot \exp\left[-\frac{\ln(2) \cdot \Delta t}{64,84}\right]} \quad (23)$$

Dalsze wykorzystanie tej wielkości zostało objaśnione w paragrafie 3.4.

3.3 Radiochemiczna separacja izotopów w trybie sekwencyjnym

Poniżej opisane postępowanie jest od lat stosowane w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN (Mietelski i Wąs, 1995; Mietelski i Vajda, 1997; Mietelski i Wąs, 1997; Mietelski, 1998; Mietelski i inni, 1999; Gaca i inni, 2006; Łokas i inni, 2010, Mietelski i inni, 2016). Generalnie podobne procedury są rozwijane od szeregu lat przez grupy naukowców z całego świata z powodu konieczności wydzielania emiterów alfa i beta sekwencyjnie z badanego materiału. Punktem wyjścia dla procedur wdrożonych w IFJ PAN są metody te opracowane przez Jeremiego J. LaRosę i współpracowników w IAEA. (La Rosa i inni, 1992, 2001). Sekwencyjna separacja umożliwia w stosunkowo krótkim czasie (z pewnością krótszym niż w przypadku wykonywania oddzielnych separacji) uzyskać wiele frakcji zawierających izotopy różnych pierwiastków. Nadto każda analiza wykonywana jest na całkowitej ilości dostępnego materiału, a nie na jego części. Z jednej próbki uzyskuje się w ten sposób kompletną informację o poziomie radioaktywnej kontaminacji środowiska. Tym niemniej prace opisane poniżej pochłonęły większość czasu poświęconego na realizację badań, będących przedmiotem tej dysertacji.

3.3.1 Przygotowanie próbek

Po zakończonych czynnościach wokół pomiarów na spektrometrach promieniowania gamma, próbki przenoszono do porcelanowych tygli i spopieleno w temperaturze 600 °C przez 10 h (ogrzewanie, spopielenie w stałej temperaturze, ochładzanie). Tym sposobem pozbywano się znacznych ilości materii organicznej. Po osiągnięciu temperatury pokojowej próbki przenoszono do teflonowych zlewek, poprzez przemywaniem tygli 0,5M HNO₃; teflonowe naczynia były konieczne z powodu stosowania kwasu fluorowodorowego w następnych etapach, który, jak wiadomo, rozpuszcza szkło. W tym momencie można było rozpocząć prace laboratoryjne, których celem była chemiczna separacja następujących izotopów: ⁹⁰Sr, ²³⁰, ²³²Th, ²³⁴, ²³⁸U, ²³⁸, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu oraz ²⁴¹Am; oczywiście, w wydzielonych frakcjach mogły pojawić się także inne izotopy tych pierwiastków, o ile znajdowały się w próbce.

Pierwszym i niezmiernie istotnym krokiem w chemicznej obróbce było dodanie promieniotwórczych znaczników wewnętrznych o analogicznych właściwościach fizykochemicznych jak badane radionuklidy i istniejące w środowisku na, co najwyżej, praktycznie niewykrywalnych poziomach lub niewystępujące zupełnie. Były to: ⁸⁵Sr, ²²⁹Th, ²³²U, ²⁴²Pu, ²⁴³Am, których krótką charakterystykę podano w rozdziale 1. Izotopy te pobierano z roztworów certyfikowanych o oznaczonym stężeniu aktywności, za pomocą pipety automatycznej; były to objętości rzędu kilkudziesięciu lub kilkuset µl. Aktywność znacznika wprowadzanego do próbki w miarę możliwości była dostosowywana do poziomu aktywności badanych izotopów, gdyż jedynie wówczas można dokonać poprawnej analizy widma i oceny ilościowej. Ponieważ aktywność tę trzeba niejako zgadnąć, toteż nie zawsze udało się właściwie dobrać aktywności znacznika i badanego izotopu. Każdorazowo przed i po pipetowaniu mierzono masę roztworu znacznika z pojemnikiem, z dokładnością do 0,0001 g, w celu wyznaczenia na tej podstawie wartości pobranej aktywności. Ten etap pozwolił nie tylko na ocenę wydajności chemicznej procedury, która składała się z szeregu etapów, lecz przede wszystkim umożliwiał oszacowanie stężenia aktywności poszukiwanych radioizotopów w badanym materiale.

3.3.2 Mineralizacja

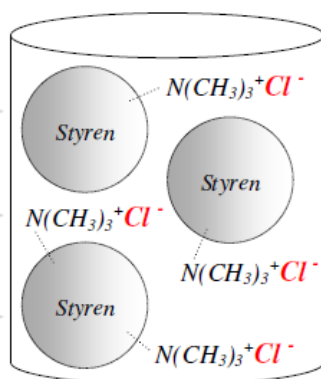
Drugim krokiem, niemniej ważnym, był rozkład spopielennej próbki do prostych związków nieorganicznych, czyli mineralizacja – roztwarzanie materiału. Odbywało się to poprzez ostrożne utlenianie z jednoczesnym odparowywaniem, na mokro. Stosowano stężonych kwasy jak: HF, HNO₃, HCl oraz H₃BO₃ (czasem dodawano też niewielkie ilości stężonego perhydrofluoroborowego). Mineralizacja przebiegała następująco:

1. Do spopielennej próbki ze znacznikami w teflonie dodawano 50 ml 40% HF i gotowano pod przykryciem około 3 – 4 godzin, a następnie odkrywano i odparowywano do pasty. W razie potrzeby, dodawano jeszcze ok. 10 ml HF i po zagotowaniu znów odparowywano. W etapie tym rozkładano krzemionkę, dzięki tworzeniu się lotnego SiF₄, której obecności w badanym materiale nie można było wykluczyć.

2. Pozostały w naczyniach teflonowych materiał zalewano 30 ml 65% HNO_3 , po zagotowaniu odparowywano do sucha, krok ten powtarzano 3 – krotnie, by pozbyć się materii organicznej.
3. Następnie do zlewek wlewano 30 ml 38% HCl i gotowano pod przykryciem. Roztworzenie w tym etapie przebiegało najintensywniej, rozkładowi ulegały różnego rodzaju sole mineralne. Gdy ustępowało pienienie i roztwór stawał się dość klarowny, dodawano 2 g H_3BO_3 . Odparowywano do sucha, pozbywając się za sprawą kwasu borowego resztek kwasu fluorowodorowego.
4. Znowu wlewano 30 ml 65% HNO_3 , po przykryciu zagotowywano. W wyniku utleniania pozostałości materii organicznej, powstawał lotny tlenek azotu, który można było zaobserwować w postaci intensywnych brunatnych dymów uwalnianych z roztworu. Tu ważne było, by po ustaniu dymienia, roztwór w zlewce był dość klarowny, czyli dobrze zmineralizowany. Jeżeli wciąż obserwowano nieroztworzone fragmenty, dodawano kilka kropel 30% H_2O_2 i gotowano pod przykryciem. Następnie mieszaninę odparowywano do 7 ml i zalewano 70 ml wody dejonizowanej, otrzymując około 80 ml 1M HNO_3 . Gotowano przez około 1 h i odstawiano do wystudzenia. Zwykle udawało się uzyskać bezbarwny klarowny roztwór z drobnym osadem na dnie w postaci wytrąconych tlenków tytanu i cyrkonu.
5. W ostatnim kroku roztwór przesączano do szklanych zlewek przez filtr bibułowy i umieszczano na dnie teflonowe mieszadła magnetyczne.

3.3.3 Ustawienie plutonu na +4 stopniu utlenienia

W tym momencie można było rozpocząć przygotowania do kluczowego etapu procedury – chromatograficznej separacji. Odbywało się to na kolumnach wypełnionych odpowiednim złożem, potocznie nazywanym żywicą – zwykle organiczny polimer zmodyfikowany, by stworzyć stosowne warunki do wymiany jonowej i/lub ekstrakcji, w skali makro – zazwyczaj drobne granulki. Pierwszy rozdział pierwiastków wymagał użycia żywicy anionowymiennej (anionit) o nazwie handlowej DOWEX 1x8 (Sigma-Aldrich), charakteryzującej się uziarnieniem 100 – 200 mesh⁹ i średnicą ziaren 0,07 – 0,15 mm



Rysunek 46. Model żywicy anionowymiennej Dowex 1x8 (Skwarzec i Kabat, 2012).

⁹ Mesh – jednostka uziarnienia, równa ilości ziaren mieszczących się obok siebie na odcinku 1 cala, im wyższy stopień uziarnienia tym mniejsza średnica ziaren i korzystniejsza kinetyka wymiany jonowej.

(polistyren o 8% zawartości diwinylobenzenu poprawiającego trwałość jonitu, z przyłączoną do pierścienia benzenowego czwartorzędową amoniową grupą funkcyjną w postaci soli chlorkowej $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$, rys. 46). Proces sorpcji na powyższym anionicie zachodzi dla anionów prostych i złożonych, przy czym różne jest powinowactwo poszczególnych jonów ujemnych do tegoż sorbenta.

Stosunkowo łatwo żywicę tę można wykorzystać do rozdziłu jonów Pu i Th od reszty roztworu, pod warunkiem, że stworzy się warunki do powstania takich oto kompleksów anionowych: $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. W kompleksach tych pluton i tor występują na +4 stopniu utlenienia, co w przypadku plutonu nie jest oczywiste (jak podano w rozdziale 1). Zatem przed separacją należało przeprowadzić procedurę ustawienia Pu na wymagany +4 stopień utlenienia. Postępowanie to miało następujący przebieg:

1. W przesączonych roztworach 1 M HNO_3 z próbką sprawdzano obecność jonów żelaza Fe^{3+} za pomocą rodanku amonu; w testowanej mieszaninie zanurzano mały kawałek bibuły i następnie upuszczano nań kroplę 5M NH_4SCN , co zwykle powodowało bladnoróżowe zabarwienie bibulki, świadczące o niskiej zawartości żelaza Fe^{3+} w roztworze, tylko w przypadku kilku próbek, głównie mchów, uzyskano kolor krwistoczerwony. Zatem zazwyczaj, do roztworu dodawano kilka kropeł FeCl_3 (10 mg Fe^{3+} w 1 ml roztworu) na mieszadle magnetycznym. Żelazo pełniło dwojaką rolę: było wskaźnikiem prawidłowego przebiegu, a także ważnym elementem reakcji redox wywoływanych w tej fazie procedury.
2. Zawartość zlewki podgrzewano do zagotowania pod przykryciem, po czym do lekko ostudzonej (nie wrzącej) mieszaniny na mieszadłku magnetycznym dodawano ostrożnie 0,5 ml 80% $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ (reduktor). Całość znów podgrzewano i gotowano chwilę pod przykryciem. W miarę jak następował rozkład hydrazyny, można było zaobserwować zanikanie barwy roztworu, co świadczyło o redukcji jonów Fe^{3+} do Fe^{2+} (żelazo jako wskaźnik), ale też o poprawnym przebiegu tego kroku.
3. Do lekko przestudzonego roztworu na mieszadle magnetycznym dodawano taką ilość (zwykle około 25 ml) 65% HNO_3 , by uzyskać stężenie 4M HNO_3 . Powodowało to zaistnienie warunków utleniających w roztworze, który gotowano pod przykryciem do momentu aż nastąpiła zmiana barwy roztworu na żółtą, spowodowana utlenieniem jonów żelaza, co znów wskazywało na właściwy przebieg reakcji redox.
4. W kolejnym etapie do chłodnego roztworu na mieszadle magnetycznym dodawano 3 g NaNO_2 (reduktor i utleniacz), rozkład azotynu sodu przebiegał dość gwałtownie, dlatego należało zachować ostrożność, po czym gotowano pod przykryciem. Miało to na celu stabilizację plutonu na +4 stopniu utlenienia dzięki następującym reakcjom redox (Letho i Hou, 2011):



Na podstawie reakcji (22) można zauważyć, że w trakcie intensywnego grzania z roztworu uwalniał się tlenek azotu w postaci brunatnych dymów. Z kolei obecność jonów Fe^{3+} wpływała pozytywnie na szybkość i efektywność procesu (23). Fazę tę można było zakończyć, gdy ustalo dymienie.

5. Ostatni krok polegał na przygotowaniu 120 ml roztworu 7-8M HNO₃, co wymagało jedynie dodania odpowiedniej ilości stężonego HNO₃, zwykle było to 30 ml, i wymieszania cieczy. Cały proces jest bardzo wydajny zarówno pod względem uzyskania odpowiedniego stopnia utlenienia plutonu jak i utworzenia odpowiednich kompleksów. Ważne jest schłodzenie mieszaniny, ponowne jej przesączenie przez filtr bibułowy oraz sprawne przystąpienie do chromatografii jonowymiennej ze względu na niestabilność fizykochemicznych właściwości roztworu z próbką, co wpływa na dysproporcję ustalonego stopnia utlenienia Pu.

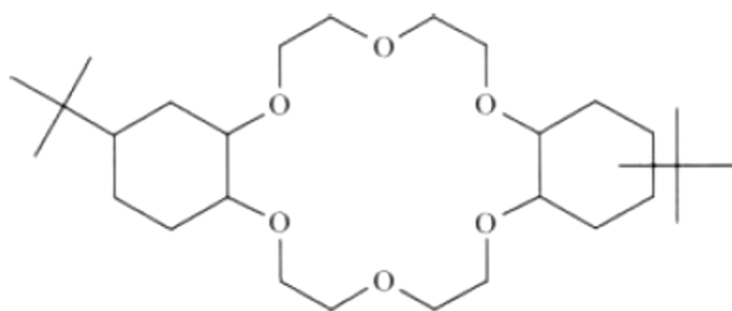
3.3.4 Separacja plutonu i toru

Rozdział izotopów nastąpił na stanowisku do chromatografii ciśnieniowej, co oznacza, że przepływ cieczy przez kolumnę był wymuszony za pomocą tłoka obciążonego 2 – 5 kg ciężarkiem, dzięki czemu uzyskiwano zadowalającą szybkość przepływu wynoszącą około 1,5 ml/min. Plastikowe kolumny o średnicy 4 mm napelniano żywicą do wysokości 10 – 12 cm. U dołu kolumny znajdowało się teflonowe sitko zatrzymujące ziarna żywicy wewnątrz rurki, zaś u góry znajdował się pojemnik o objętości 50 ml z tłokiem i zakrętką. Zanim wprowadzono właściwy roztwór na kolumnę z żywicą, konieczna była jej aktywacja 50 ml 8M HNO₃, co oznacza w tym przypadku zmianę jonitu z postaci chlorkowej na azotanową. Następnie przez kolumnę przechodził roztwór z próbką, zaś przesącz był odbierany do szklanej zlewki. Ponieważ Am(III), U(VI), Sr(II), metale ziem rzadkich i większość pozostałych elementów matrycowych nie tworzy kompleksów z NO₃⁻, tak więc to one znajdowały się w przesączu. Pu(IV) i Th(IV) były zaś sorbowane przez anionit. Po przejściu całego roztworu, kolumnę płukano 15 ml 8M HNO₃. Tor był wymywany za pomocą 50 ml 11M HCl, co powodowało rozpad azotanowych kompleksów torowych (kompleksy plutonowe przyjmowały formę chlorkową – [PuCl₆]²⁻). Frakcja plutonowa była uzyskiwana dopiero dzięki przejściu przez złożę 25 ml mieszaniny 0,1M HF z 0,1M HCl, doprowadzającą do desorpcji plutonu. Otrzymane eluaty odbierane były do plastikowych pojemników z zakrętką. O ile frakcja plutonowa była gotowa do przygotowania stosownej formy preparatu, nadającej się do pomiarów na detektorze promieniowania α, to frakcja torowa wymagała jeszcze drobnej obróbki. Mianowicie, przelewano zawartość pojemników do krystalizatorów i odparowywano do sucha, następnie kilkakrotnie płuczac dokładnie ścianki i dno krystalizatora w sekwencji: 2,5 ml 38% HCl, 2,5 ml wody dejonizowanej, 5 ml wody dejonizowanej, 5 ml wody dejonizowanej, 10 ml wody dejonizowanej, przenoszono frakcję torową z powrotem do plastikowych zbiorniczków za pomocą pipety Pasteura. Otrzymano właściwą formę roztworu 1M HCl z izotopami Th, gotową do wykorzystania w kolejnych etapach prac badawczych.

3.3.5 Separacja strontu

Przesącz w postaci 8M HNO₃ otrzymany w sposób opisany w poprzednim paragrafie, zawierał m.in. stront. Drugi rozdział izotopów dotyczył właśnie tego pierwiastka. Zastosowano chromatografię ekstrakcyjną na kolumnie o swobodnym przepływie. To

nowsza technika w stosunku do chromatografii jonowymiennej, łącząca ekstrakcję w układzie faza stacjonarna – faza ruchoma z separacją na kolumnie. Rolę złoża pełnił 1M 1-oktanol, będący swego rodzaju podłożem, do którego zadsorbowany był ekstrahent w postaci eteru koronowego, 18-korona-6, (DCH18C6), stanowiący fazę stacjonarną; handlowa nazwa tej żywicy to Sr Resin (Eichrom). Eter koronowy, 18-korona-6, jest związkiem heterocyklicznym o 12 atomach węgla i atomami tlenu pomiędzy nimi, kształtem przypominający koronę, stąd nazwa (rys. 47). Wolne pary elektronów atomów tlenu po wewnętrznej stronie korony tworzą silne pole ujemne, które przyciąga kationy metali. Wielkość wnęki determinuje selektywność żywicy: im średnica wewnętrzna korony bliższa średnicy jonu metalu analitu, tym większa jej selektywność. Ponieważ eter koronowy nie zawiera wymienialnych jonów, uwieczony kation przyciąga aniony, by zachować elektroobojętność fazy stacjonarnej.



Rysunek 47. Eter 18-korona-6 (DCH18C6) (Letho i Hou, 2011).

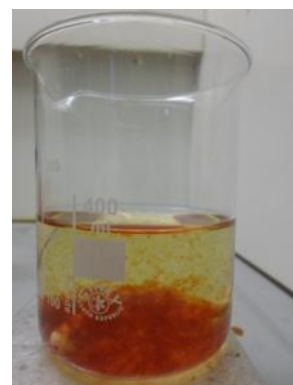
Kolumny o średnicy 10 mm, zabezpieczone u dołu watą szklaną, napelniano do wysokości około 6 cm złożem Sr Resin. U góry kolumny łączono z pojemnikiem dla kolejnych roztworów. Ponieważ próbki nie zawierały dużych ilości wapnia i potasu, nie było konieczności ich wyodrębniania z roztworu; w przypadku bowiem dużych ilości jonów wapnia i potasu, to one zamiast strontu zostałyby zatrzymane na kolumnie. Złoże aktywowano więc 50 ml 8M HNO₃, a następnie wlewano roztwór z próbką i odbierano wyciek do szklanych zlewek. We wnękach eteru koronowego zatrzymywany był Sr i część Pb (Gaca i inni, 2006), zaś pozostałe radionuklidy i inne składowe matrycy znajdowały się w przesączu. Kolumnę płukano 25 ml 8M HNO₃. Sr i Pb wmywano jednocześnie przy pomocy 50 ml wody dejonizowanej do szklanego krystalizatora.

Izotop ⁹⁰Sr był oznaczany przy pomocy licznika scyntylicyjnego poprzez rejestrację promieniowania β. Ponieważ istnieją izotopy ołowiu ulegające rozpadom beta minus, niezbędnym było wyodrębnienie frakcji strontowej z eluatu, który mógł zawierać także izotopy Pb. W tym celu odparowywano zawartość krystalizatora do sucha. Dodawano 2 krople 65% HNO₃ i 30 ml wody dejonizowanej, ogrzewano do zagotowania pod przykryciem. Do gorącej mieszaniny dodawano 1 ml roztworu Pb(NO₂)₃ oraz 5-6 kropli stężonego CH₃COOH, zagotowywano. Następnie aplikowano 2-3 ml NH₄J i ogrzewano pod przykryciem do rozpuszczenia się osadu, a następnie intensywnie studzono. Wytrącony żółty osad stanowił jodek ołowiu (rys. 48), który odfiltrowywano za pomocą lejka próżniowego. (Gaca i inni, 2006). Otrzymaną frakcję strontową w postaci przesączu, zadawano 3 ml stężonego HNO₃, i odparowywano do sucha, pozbywając się nadmiaru jodu. Następnie przemywano ścianki i dno krystalizatora 1 ml 1M HNO₃ i przenoszono pipetą automatyczną

do naczynka LSC o pojemności 20 ml (rys. 51), płuczac jeszcze cztery razy po 1 ml dejonizowanej wody (w sumie 5 ml cieczy). Taki preparat gotowy był do oznaczania wydajności procedury radiochemicznej na podstawie pomiarów częstości zliczeń dla ^{85}Sr za pomocą spektrometru promieniowania gamma (jak opisano w paragrafie 3.2.5). Z uwagi na stosunkowo krótki czas półrozpadu tegoż znacznika (64,85 dni), należało zadbać, by czas upływający między dodaniem znaczników, a wspomnianym wcześniej pomiarem nie był zbyt długi. Stężenie aktywności ^{90}Sr było ustalane, jak już wspomniano, w oparciu o pomiary na spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym.

3.3.6 Separacja ameryku

Roztwór, który służył do wyodrębnienia frakcji amerykowej był wyciekaniem z kolumny powstałym podczas separacji strontu, znajdującym się w szklanej zlewce. Zanim mogło dojść do kolejnego rozdziału substancji, należało pozbyć się pewnych elementów matrycowych, które stwarzałyby trudności w trakcie chromatografii lub pomiaru widma preparatu Am. W związku z tym mieszaninę 8M HNO_3 z próbką przeprowadzano w około 100 ml 1M HNO_3 . Następnie do gorącego roztworu na mieszadło magnetyczne dodawano odrobinę jonów Ca^{2+} (w postaci roztworu $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), 3,8 g $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i za pomocą 25% NH_3 ustalano pH około 2 (co sprawdzano za pomocą papierków wskaźnikowych). Wytrącał się osad szczawianów wapnia wraz z współstrąconymi jonami Am i U (rys. 48), zaś w nadsączu pozostawały przede wszystkim metale alkaliczne. Poprzez odwirowywanie (3500 obrotów/min) oddzielano nadsącz od osadu i dalej zajmowano się tym ostatnim. Osad rozpuszczano za pomocą 65% HNO_3 w szklanej zlewce i gotowano do momentu całkowitego rozłożenia szczawianów wapnia (zaniku brunatnych dymów), dbając by objętość roztworu nie zmalała poniżej 10 ml. Następnie dopełniano wodą dejonizowaną, by znów uzyskać 1M HNO_3 . Ciecz ogrzewano do zagotowania i przystępowano do strącenia wodorotlenku żelaza (III) (rys. 48). Na mieszadło magnetyczne do nieco przestudzonego płynu dodawano kilka kropli roztworu z jonami Fe^{3+} (w postaci FeCl_3) i za pomocą 25% NH_3 ustalano pH powyżej 9. W nadsączu pozostały głównie niewspółstrącające się metale ziem alkalicznych, a w osadzie badane radioizotopy. W sposób analogiczny do poprzedniego oddzielano osad, wykorzystywany do dalszej analizy, od nadsączu. Tak oto pozbywano się pierwiastków I i II grupy układu okresowego. Nadsączę przechowywano w plastikowych



Rysunek 48. Od lewej: frakcja strontowa ze strąconym osadem w postaci PbI_2 , frakcja amerykowa ze strąconym CaC_2O_4 oraz frakcja amerykowa ze strąconym $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

butelkach na wypadek niewłaściwego przebiegu współstrącania ze szczawianami wapnia czy wodorotlenkiem żelaza (III).

Po rozpuszczeniu osadu w stężonym HNO_3 , przystąpiono do przygotowywania 20 ml 4M HNO_3 w szklanym krystalizatorze. Takie stężenie roztworu jest korzystne z punktu widzenia wyodrębniania czterowartościowych aktywności za pomocą żywicy o nazwie handlowej TEVA (Eichrom), wykazującej bardzo duże podobieństwo do anionitu Dowex, lecz posiadającej lepsze parametry separacyjne. Główna różnica polega na tym, że w przypadku żywicy anionowymiennej Dowex grupa funkcyjna – czwartorzędowa amina jest przyłączona do polimerowej struktury, zaś w przypadku TEVA występuje w formie wolnej molekuly i spełnia funkcję ciekłego ekstrahentu (faza stacjonarna), przy czym ekstrakcja odbywa się poprzez wymianę jonów. Stąd TEVA nazywana jest żywicą ekstrakcyjno – jonowymienną. Celem tej chromatografii było usunięcie z roztworu śladów toru. Jak pokazuje doświadczenie pewne śladowe ilości tego pierwiastka pozostają w wycieku po pierwszej separacji. Niestety potem skutkuje to obecnością izotopów toru we frakcji amerykańskiej i bardzo utrudnia czy wręcz uniemożliwia analizę linii widmowych emitowanych przez izotopy Am. Dlatego warto uwzględnić opisywany tu krok w radiochemicznej procedurze. Chromatografia na kolumnach wypełnionych złożem TEVA miała standardowy przebieg: aktywacja 10 ml 4M HNO_3 , roztwór z próbką, który odbierano do szklanych krystalizatorów, płukanie 5 ml 4M HNO_3 . Na złożu pozostawał tor, w wycieku zaś znajdował się ameryk, uran i pozostała roztworzona matryca próbki.

Przesącz odparowywano do objętości 3 ml i dodając 39 ml metanolu, otrzymywano tzw. roztwór A, czyli 1M HNO_3 /93% CH_3OH . Zastosowanie organicznego rozpuszczalnika pozwala na skuteczne przeciwdziałanie istnieniu lantanowców we frakcji amerykańskiej, które to, jak wspomniano wcześniej, charakteryzują się dużym podobieństwem chemicznym do Am. Ich występowanie w preparacie Am umieszczanym w komorze spektrometru promieniowania alfa, mogłoby zwiększać jego grubość i tym samym zafalszowywać widmo promieniowania alfa z takiego źródła. Separacja ameryku i lantanowców odbywała się na stanowisku do chromatografii ciśnieniowej, w takich samych kolumnach wypełnionych anionitem Dowex 1x8, 100 – 200 mesh, jak w przypadku rozdzielania pierwiastków opisanego w paragrafie 3.3.4. Kolumnę aktywowano 25 ml roztworu A. Następnie wlewano próbkę, po czym płukano złożę 15 ml roztworu A, całość odbierano do plastikowych pojemników. Na kolumnie sorbowane były: Am(III) i lantanowce w postaci kompleksów azotowych, natomiast w wycieku znajdował się m.in. U(VI). Pierwiastki ziem rzadkich wymywano za pomocą roztworu B, czyli mieszaniny 0,1M HCl /80% CH_3OH /0,5M NH_4SCN . W tych warunkach lantanowce nie tworzą kompleksów tiocyjanianowych i są w związku z tym eluowane z kolumny, pozostawiając ameryk związany z grupą funkcyjną jako $\text{Am}(\text{SCN})_4^-$. W ostatnim kroku na kolumnę wlewano roztwór C: 1,5M HCl /86% CH_3OH , powodując desorpcję i wypłukanie Am do szklanych krystalizatorów. Z wyodrębnionej frakcji amerykańskiej poprzez podgrzewanie i dodanie kilku kropel perhydrofluoridu usuwano metanol. Następnie przenoszono osad do plastikowych zakręcanych pojemników analogicznie jak w przypadku frakcji torowej (paragraf 3.3.4). Warto dodać, że Am i Cm wykazują spore podobieństwo fizykochemiczne, co mogło skutkować istnieniem ^{244}Cm we frakcji Am, o ile ^{244}Cm był obecny w próbce. Manifestowało się to pojawieniem linii widmowej kiuru w okolicach 5,8 MeV w trakcie pomiaru na spektrometrze promieniowania alfa, niemniej nie generowało żadnych trudności w oznaczaniu stężenia aktywności ^{241}Am .

3.3.7 Separacja uranu

Ostatnim etapem sekwencyjnej procedury było wyodrębnienie frakcji uranowej. Wykorzystano w tym celu kolumny o swobodnym przepływie, analogiczne do tych opisanych w paragrafie 3.3.5, z tą różnicą, że użyto anionitu Dowex 1x8, 100 – 200 mesh. Wyjściowy roztwór stanowił wyciek w postaci roztworu A. Ponieważ anionit sorbuje uran (VI) w formie kompleksu $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$, konieczne było przejście z roztworu A do 50 ml 9M HCl. Właściwą formę złoża uzyskiwano dzięki aktywacji za pomocą 50 ml 9M HCl, następnie przez kolumnę przechodził roztwór z próbką, po nim 20 ml 9M HCl (płukanie). Wyciek zbierano do plastikowego pojemnika z zakrętką. Na kolumnie oprócz uranu (VI) pozostawało także żelazo (III), co było widoczne w postaci brązowej obrączki głównie w górnej części żywicy. Wymywano je za pomocą 30 – 50 ml 8M HNO_3 . Następnie na kolumnę wlewano mieszaninę 0,5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}/2$ M HCl, dzięki czemu następowała desorpcja i wymycie frakcji uranowej.

3.3.8 Preparatyka źródełek α -promieniotwórczych metodą współstrącania z NdF_3

Opisane postępowanie dotyczy wyodrębnionych frakcji α – emiterów, czyli: Pu, Th, Am i U. Sporządzone źródełka (preparaty) charakteryzowała bardzo niewielka grubość, by pozwolić na dotarcie wyemitowanej przez dane jądro cząstki α z powierzchni takiego preparatu do detektora (rys. 49). Z uwagi na niską przenikliwość promieniowania alfa, był to warunek konieczny, by pomiar miał jakikolwiek sens.

Zastosowano metodę współstrącania z fluorkiem neodymu (III) (Sill, 1987). Jednak do współstrącania mogło dojść dla trój – i czterowartościowych aktynowców, co wymagało dodania soli Mohra do frakcji uranowej, by zredukować U^{6+} do U^{4+} . Generalnie, poza tym, postępowano w przypadku każdej frakcji wedle poniższego przepisu:

1. Do każdego pojemnika zawierającego wyodrębniony aktynowiec dodawano za pomocą pipety Pasteura 50 μl roztworu NdCl_3 (zawierającego 50 μg jonów Nd^{3+}) oraz 5 ml ultraczystego 40% HF. Mieszano i odstawiano na około 1 h, by pozwolić na wytrącanie kryształków NdF_3 (niewidocznych gołym okiem) i współstrącenie izotopów aktynowców. Z uwagi na podobieństwo promieni jonowych pomiędzy jonami neodymu i wydzielonych radioizotopów zachodziło pułapkowanie tych ostatnich w sieć krystaliczną.
2. Za pomocą lejka próżniowego filtrowano mieszaninę przez cieniutki filtr membranowy o średnicy porów 0,1 μm i średnicy własnej wynoszącej 25 mm (Eichrom). Filtr ten wymagał wcześniejszego zwilżenia etanolem, co pozwalało „otworzyć” pory. Każdorazowo też po przejściu analitu, płukano lejek niewielką ilością etanolu (Pu, Th, Am) lub wody dejonizowanej (w przypadku U).
3. Filtr przyklejano do dysku wykonanego ze stali nierdzewnej o identycznej średnicy własnej i umieszczano dla zabezpieczenia w szalce Petriego. Tym samym źródełko przeznaczone do umieszczenia w komorze próżniowej spektrometrów promieniowania alfa było gotowe (rys. 49).



Rysunek 49. Źródłko z α – emiterami umieszczone w spektrometrze promieniowania alfa.

3.3.9 Wydajność chemiczna procedury radiochemicznej

Na podstawie uzyskanych widm promieniowania jądrowego, obliczono wydajność chemiczną sekwencyjnej procedury radiochemicznej dla każdej próbki i badanych pierwiastków: Sr, Pu, Am, Th i U. W tabeli 13 przedstawiono wartości średnie tego parametru w kolejności zgodnej z porządkiem separacji poszczególnych frakcji.

Tabela 13. Wartości średnie wydajności chemicznej wraz ze średnim odchyleniem standardowym dla pierwiastków w przypadku których stosowano sekwencyjną procedurę radiochemiczną.

	Pu	Th	Sr	Am	U
Y	79,9% ± 1,0%	72,8% ± 1,9%	67,4% ± 1,9%	58,9% ± 1,4%	24,6% ± 2,1%

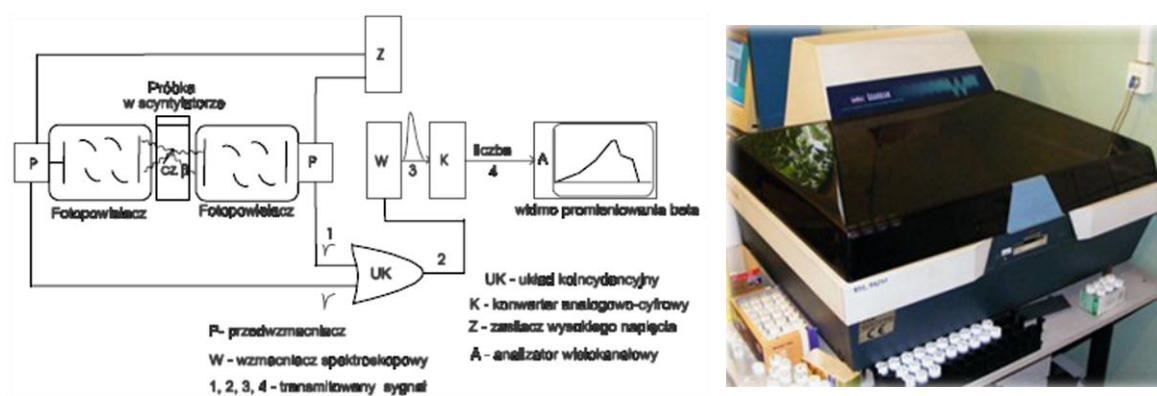
Odzysk frakcji Pu, Th, Am oraz Sr osiągał zadowalający poziom, czego niestety nie można powiedzieć o ostatniej separowanej frakcji U. Oczywiście, można zauważyć, że wydajność chemiczna maleje wraz ze wzrostem kroków procedury, którym poddawany był badany analiz, jednak to nie jedyny powód odzysku U jedynie w około 25%. Problem ten był bardziej złożony.

Z praktyki laboratoryjnej Zakładu Fizykochemii Jądrowej, IFJ PAN znany był fakt, że U w bardzo niewielkim stopniu współstrąca się ze szczawianami wapnia przy pH ~ 2 – 3, zwykle w większości pozostając w roztworze. W związku z tym, by uratować sytuację i odzyskać U, wykorzystywano nadsącze pozostałe po strącaniu $\text{Ca}(\text{COO})_2$ na dwa sposoby. Po pierwsze, w przypadku próbek, dla których zakończono procedurę sekwencyjną, po przeprowadzeniu wspomnianego nadsącza w 9M HCl, dokonywano ponownej separacji U postępując tak, jak to opisano w paragrafie 3.3.7. Z kolei gdy roztwór z próbką był w trakcie radiochemicznej analizy, nadsącz ów łączono z wyciekami (w postaci roztworu A) pozostałym po separacji Am. Następnie po sporządzeniu z tej mieszaniny roztworu 9M HCl, dokonywano standardowej separacji U. W ten sposób udało się poprawić wydajność chemiczną, z którą odzyskiwano frakcję U dla 90% próbek, co średnio dało wartość Y rzędu 25%.

Dzięki konsultacjom z dr Barbarą Petelenz udało się także ustalić najbardziej prawdopodobną przyczynę problemu. Otóż „winowajcą” może być zbyt wysokie pH, przy którym dokonywano strącania $\text{Ca}(\text{COO})_2$, w związku z faktem, że szczawiany uranu (VI) tworzą rozpuszczalne kompleksy z jonami amonowymi. Należałoby zatem zastosować $\text{pH} \leq 2$, co zmniejszy stężenie jonów NH_4^+ i być może usprawni współstrącanie jonów UO_2^{2+} w tym etapie.

3.4 Metodyka pomiarów promieniowania β^-

W pomiarach frakcji strontowej wykorzystano należący do IFJ PAN spektrometr ciekłoscyntylacyjny Wallac 1414-003 Guardian, jako że jest to wciąż najlepsza metoda detekcji elektronów emitowanych w rozpadach beta przez radionuklidy wydzielone z próbek środowiskowych. Redukcję tła uzyskano dzięki stosowaniu biernych osłon ołowianych oraz czynnych osłon antykoincydencyjnych ze scyntylatorem plastikowym. Spektrometr wyposażony był w mechanizm zmieniania próbek, co umożliwiało pomiar seryjny. Schemat blokowy budowy takiego spektrometru oraz jego wygląd zewnętrzny przedstawiono na rys. 50. Analizator wielokanałowy posiadał 1024 kanały.



Rysunek 50. Schemat blokowy budowy spektrometru ciekłoscyntylacyjnego (po lewej) i wygląd zewnętrzny urządzenia Wallac 1414-003 Guardian (po prawej) znajdujący się na wyposażeniu Zakładu Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN (Mietelski, 2003).

Wydzielony preparat zawierający dany izotop w naczynku LSC (rys. 51), po pomiarach na spektrometrze promieniowania gamma (paragraf 3.2.5) mieszany był z 15 ml cieczy organicznej zawierającą domieszkę substancji scyntylacyjnej, tzw. koktajlem scyntylacyjnym. W tej roli stosowany był niepalny scyntylator Gold Star LT² (Meridian Biotechnologies Ltd), charakteryzujący się wysoką stabilnością chemiczną. Należało tutaj zadbać o dwie kwestie. Po pierwsze czas upływający pomiędzy umieszczeniem frakcji strontowej w odpowiednim pojemniku a pomiarem promieniowania elektronowego musiał wynosić przynajmniej 14 dni, by ustaliła się równowaga pomiędzy ⁹⁰Sr i ⁹⁰Y (wyjaśniono w rozdziale 1). Po drugie po dodaniu koktajlu scyntylacyjnego należało wstrzymać się przez



Rysunek 51. Naczynko LSC stosowane dla frakcji strontowej.

około godzinę z pomiarem, by uniknąć chemiluminescencji. Gdy spełnione były te warunki, mógł nastąpić pomiar za pomocą LSC. Podczas pomiaru włączona była dyskryminacja alfa/beta w celu eliminacji wpływu ewentualnych śladów ^{210}Pb . Każdy pomiar trwał 45000 s. Przykładowe widmo ^{90}Sr zostało przedstawione na rys. 3, po prawej.

Stężenie aktywności ^{90}Sr dla próbki o masie m obliczano według wzoru (Kleszcz, 2012):

$$C_{Sr} = \frac{N_{301-851}}{t \cdot Y_{Sr} \cdot E_f \cdot m \cdot 0,88 \cdot 2}. \quad (26)$$

Powyższe równanie wymagało wyznaczenia kilku parametrów, co realizowano następująco (Kleszcz, 2012):

1. Sumę zliczeń w kanałach od 301 do 851 $N_{301-851}$ dla próbki po odjęciu tła wyznaczono wedle formuły:

$$N_{301-851} = \sum_{i=301}^{851} (n_{i,p} - n_{i,t}), \quad (27)$$

gdzie $n_{i,p}$ oraz $n_{i,t}$ oznacza liczbę zliczeń w i – tym kanale dla próbki oraz dla tła, odpowiednio. Czas pomiaru t tła i próbki był taki sam. Niepewność pomiarową dla tej sumy zliczeń, obliczano analogicznie do sposobu przedstawionego w paragrafie 3.2.4, równanie (19), co w tym przypadku oznaczało zastosowanie następującego wzoru:

$$\Delta N_{301-851} = \sqrt{N_{301-851} + 2 \cdot \left(\sum_{i=301}^{851} n_{i,t} \right)}. \quad (28)$$

2. Czynniki 0,88 w mianowniku pochodził stąd, że sumowano liczbę cząstek emitowanych przez ^{90}Sr nie we wszystkich kanałach, w których je zarejestrowano, lecz z obszaru kanałów 301 – 851 zawierającego 88% obszaru widma $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$. To ograniczenie wynikało z faktu istnienia niedużej, lecz jednak niezaniechanialnej ilości zliczeń pochodzących od znacznika ^{85}Sr w kanałach od 1 do 300, jak oszacowano. Ustalono, że dla integrowanej części widma, wprowadzenie korekty we wzorze (26) w postaci $1/0,88$ pozwala uzyskać pełną informację o emanacji ^{90}Sr , unikając ewentualnego zafalszowania powodowanego przez ^{85}Sr .
3. Czynniki 2 w mianowniku wynikał stąd, że integrowano linie widmowe utworzone przez cząstki zarejestrowane w spektrometrze, a emitowane *de facto* przez dwa jądra promieniotwórcze: ^{90}Sr oraz ^{90}Y . Ponieważ zadbane o równowagę promieniotwórczą pomiędzy nimi, kwestię tę rozwiązywało podzielenie licznika przez 2.
4. Uzyskiwanie wydajności chemicznej procedury separacji strontu Y_{Sr} omówiono w paragrafie 3.2.5, równanie (23).
5. Gdy chodzi o wydajność rejestracji kwantów promieniowania beta przez urządzenie Wallac 1414-003 Guardian, uwzględniano jedynie wpływ zjawiska wygaszania scyntytacji. Odczytując parametr $SQPE$, obliczany przez program komputerowy, za

pomocą którego obsługiwano spektrometr ciekłoscyntylacyjny, rzeczoną wydajność E_f otrzymywano na podstawie równania kwadratowego w postaci:

$$E_f = 1,094 \cdot 10^{-5} \cdot SQPE^2 + 0,01537 \cdot SQPE - 4,396. \quad (29)$$

Następnie dokonywano korekty stężenia aktywności ^{90}Sr na dzień poboru próbki zgodnie z równaniem (22), zaś niepewność pomiarową wyznaczano na podstawie prawa przenoszenia niepewności. Minimalne stężenie aktywności MDC_{Sr} , które można było wykryć za pomocą spektrometru Wallac 1414-003 Guardian, ustalano na podstawie prawa Currie (1968), według zależności danej wzorem:

$$MDC_{Sr} = \frac{2,706 + 4,653 \cdot \sqrt{\sum_{i=301}^{851} n_{i,t}}}{Y_{Sr} \cdot E_f \cdot t \cdot m \cdot 0,88 \cdot 2}. \quad (30)$$

3.5 Spektrometria promieniowania α

We współczesnej spektrometrii cząstek alfa stosuje się najczęściej wielokomorowe, zintegrowane spektrometry zawierające we wspólnej obudowie kilka oddzielnych torów spektrometrycznych i wykorzystujących jeden multipleksowany konwerter analogowo-cyfrowy. Tak też było w tym przypadku. Pomiar preparatów z wyodrębnionymi izotopami poszczególnych aktywności (Pu, Th, Am, U) wykonywano wykorzystując spektrometry promieniowania α posiadających w sumie 10 torów spektrometrycznych, oznaczone kolejnymi literami alfabetu: A, B, D, E, F, G, I, J, K oraz L (produkcji ORTEC, Silena lub Canberra), znajdujących się na wyposażeniu Zakładu Fizykochemii Jądrowej, IFJ PAN (rys. 52). Detektorami promieniowania alfa były implantowane detektory krzemowe – PIPS (Canberra) o powierzchni czynnej 450 mm^2 , głębokości złącza p-n $100 - 300 \text{ }\mu\text{m}$, spolaryzowane zaporowe napięciem rzędu kilkudziesięciu V i zdolności rozdzielczej 20 keV . W celu dokonania pomiaru niezbędne było spełnienie warunku niskiego tła spektrometru, co osiągnięto przez zastosowanie materiałów konstrukcyjnych o bardzo niskiej zawartości α – emiterów. Sygnał z detektora, proporcjonalny do zdeponowanej w nim energii cząstki α , ulegał wzmocnieniu w przedwzmacniaczu i wzmacniaczu. Następnie trafiał do konwertera analogowo – cyfrowego i analizatora wielokanałowego, posiadającego 1024, 2048 lub 4096 kanałów. Pomiar aktywności źródeł α -promieniotwórczych odbywał się zawsze w warunkach niskiej próżni o ciśnieniu nie mniejszym niż $0,02 \text{ mbar}$.

Efektywność E_f rejestracji cząstek α dla danego detektora półprzewodnikowego w szerokim zakresie energii cząstek nie zależy od ich energii. Dla danej geometrii wydajność detektora bada się rejestrując widmo cząstek alfa pochodzące ze źródła wzorcowego o znanej aktywności. Najkorzystniej jest przygotować źródło ze znanej objętości roztworu atestowanego znacznika we własnym zakresie. Tego typu pomiary zostały przeprowadzone przez pracowników Zakładu Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN, a ich wyniki zostały udostępnione autorce.



Rysunek 52. Wygląd zewnętrzny bloków spektrometrów promieniowania α , na pierwszym planie czterokomorowy Alpha Quattro, znajdującymi się w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN, w Krakowie.

Odpowiednie preparaty z wydzielonymi radioizotopami (rys. 49) umieszczano w odległości około 2 mm od detektora, a ich pomiary trwały od kilku dni do tygodnia. Spektrometry A, B, C, D, I i J dedykowane były do pomiarów źródełek z wyodrębnionymi izotopami Pu, w komorach spektrometrów I, J, K oraz L umieszczano preparaty z frakcją Am, spektrometry E i G stosowano do pomiarów źródełek Th, zaś frakcja uranowa badana była za pomocą spektrometru F. Przykładowe widma promieniowania alfa dla poszczególnych frakcji aktynowców przedstawiono na rys. 4, 6, 7 i 8. Liczba zliczeń N dla danej linii widmowej uzyskiwana była przez sumowanie zliczeń w ustalonym obszarze widma lub całkowanie funkcji dopasowanych do kształtu linii widmowych. Operacji tej dokonywano przy wykorzystaniu programu ALF (Mietelski, 2003). Pierwiastek z liczby zliczeń stanowił ich niepewność $\Delta N = \sqrt{N}$.

Stężenie aktywności C_r danego izotopu i dla danej próbki o masie m uzyskiwano metodą względną, na co pozwalało użycie znaczników o znanej aktywności A_{zn} :

$$C_r = \frac{\left(\frac{N_r}{t} - \frac{N_{t,r}}{t_t}\right) \cdot A_{zn}}{\left(\frac{N_{zn}}{t} - \frac{N_{t,zn}}{t_t}\right) \cdot E_f \cdot m}, \quad (31)$$

gdzie: N_r , N_{zn} – liczba zliczeń dla badanego radionuklidu i znacznika, uzyskane na podstawie analizy tego samego widma próbki, $N_{t,r}$ i $N_{t,zn}$ – liczba zliczeń w widmie tła dla obszaru energii odpowiadających badanemu radionuklidowi i znacznikowi, odpowiednio, zaś t to czas pomiaru próbki przez dany detektor, a t_t – czas pomiaru tła dla tego samego detektora. Dodanie znaczników umożliwiało ponadto uzyskanie informacji o wydajności chemicznej Y_α procedury radiochemicznej, stosowanej w celu separacji radionuklidów:

$$Y_\alpha = \frac{\left(\frac{N_{zn}}{t} - \frac{N_t}{t_t}\right)}{A_{zn} \cdot E_f}. \quad (32)$$

Niepewności pomiarowe standardowo obliczano w oparciu o prawo przenoszenia niepewności, zaś minimalne stężenie aktywności możliwe do zarejestrowania przez dany

spektrometr dla danego izotopu było określane na podstawie liczby zliczeń w tle dla danej energii N_t , a następnie w oparciu o kryterium Currie (1968) stosowano wzór:

$$MDC_{\alpha} = \frac{2,706 + 4,653 \cdot \sqrt{N_t}}{t \cdot E_f \cdot Y_{\alpha} \cdot m}, \quad (33)$$

przy spełnionym warunku identycznych czasów pomiaru tła oraz próbek.

3.6 Spektrometria mas

Po zakończeniu pomiarów frakcji plutonowej za pomocą spektrometrów promieniowania α , przystąpiono do analizy uzyskanych widm, by wytypować próbki, dla których oznaczony miał być także stosunek masowy $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. Było to w sumie 60 próbek: 39 porostów i 21 mchów. Prace związane z radiochemicznym wyodrębnieniem izotopów Pu ze źródelka, użytego do pomiarów na spektrometrach promieniowania alfa, zostały wykonane w Zakładzie Fizykochemii Jądrowej, IFJ PAN przez autorkę. Pomiar i analiza uzyskanych widm zostały przeprowadzone przez pracowników Laboratorium Geochronologii i Geochemii Izotopów, ING PAN.

3.6.1 Procedury radiochemiczne oczyszczania źródełek alfa-spektrometrycznych

Prace na tym etapie badań zaczęto od oddzielenia filtrów membranowych z osadzonymi na ich powierzchni izotopami Pu od metalowego dysku (rys. 49), przy pomocy plastikowej pincety, zwilżając powierzchnię preparatu wodą dejonizowaną. Przystąpiono do mineralizacji materiału. Filtry umieszczano w szklanych zlewkach i zalewano 10 ml 65% HNO_3 oraz dodawano „szczyptę” H_3BO_3 , podgrzewano pod przykryciem, a następnie odparowywano. Znow zalewano 3 ml 65% HNO_3 i 3 ml 38% HCl , podgrzewano pod przykryciem i odparowywano. Dalej, by skutecznie rozłożyć pozostałe fragmenty materiału organicznego, dodawano 3 ml 65% HNO_3 i ostrożnie parę kropli 60% HClO_4 . Ogrzewano bez przykrycia i odparowywano do momentu zaniku białych dymów. W celu pozbycia się ewentualnych jonów chlorkowych, zadawano osad dwukrotnie niewielką ilością stężonego kwasu azotowego, podgrzewano i odparowywano. W ostatnim kroku sporządzono 20 ml roztworu 1 M HNO_3 .

W drugim etapie przystąpiono do ustawienia jonów Pu na +4 stopniu utlenienia i wygenerowania kompleksów azotowych $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, postępując identycznie jak w paragrafie 3.3.3. Dostosowano jednak ilości dodawanych odczynników chemicznych do objętości mieszaniny, z którą pracowano w tym momencie. Na końcu przygotowywano 20 ml roztworu 3M HNO_3 , gdyż takie stężenie kwasu azotowego było najkorzystniejsze w przypadku chromatograficznego rozdzielania pierwiastków za pomocą żywicy TEVA.

O ile wyodrębniona poprzednio frakcja plutonowa posiadała odpowiedni poziom czystości dla oznaczeń aktywności przy pomocy spektrometrii promieniowania alfa, to jednak nie był on zadowalający z punktu widzenia oznaczania stosunków izotopowych poprzez spektrometrię mas. Głównym problemem, co wyjaśniano w rozdziale 1, był tu uran,

ale i tor. Są to pierwiastki powszechnie występujące i należało się liczyć z ich obecnością we frakcji Pu. Wobec tego, przeprowadzono oczyszczanie ze śladów U i Th na kolumnach wypełnionych żywicą jonowymiennie – ekstrakcyjną TEVA, przeznaczoną do wydajnego wyodrębniania czterowartościowych aktynowców. Użyto kolumn teflonowych o średnicy 5 mm, zakończonych porowatym dyskiem teflonowym z 6 cm wysokością słupa żywicy. Separację rozpoczęto od aktywacji 20 ml 4M HNO₃, po czym przez kolumnę przechodził roztwór z próbką. Pu i ślady Th ulegały sorpcji, zaś w wycieku znajdował się U(VI). Przepłukując złożę 15 ml 3M HNO₃ pozbywano się pozostałego roztworu z próbką i zarazem jonów U(VI). Ślady toru usuwano za pomocą 10 ml 9 M HCl, co po prostu powodowało desorpcję Th. Należało już tylko odzyskać frakcję Pu, co realizowano przemywając kolumnę 20 ml mieszaniny 0,1M HF + 0,1M HCl, a wyciek odbierano do teflonowych zlewek. Jak pokazało doświadczenie, w eluacie tym mogły znajdować się niepożądane fragmenty żywicy. By je rozłożyć całość odparowywano i dodawano 2 – 3 krople stężonego HClO₄ i 3 ml stężonego HNO₃, odparowywano aż zniknęły białe dymy. Osad zalewano ponownie 3 ml stężonego kwasu azotowego i odparowywano do kropli.

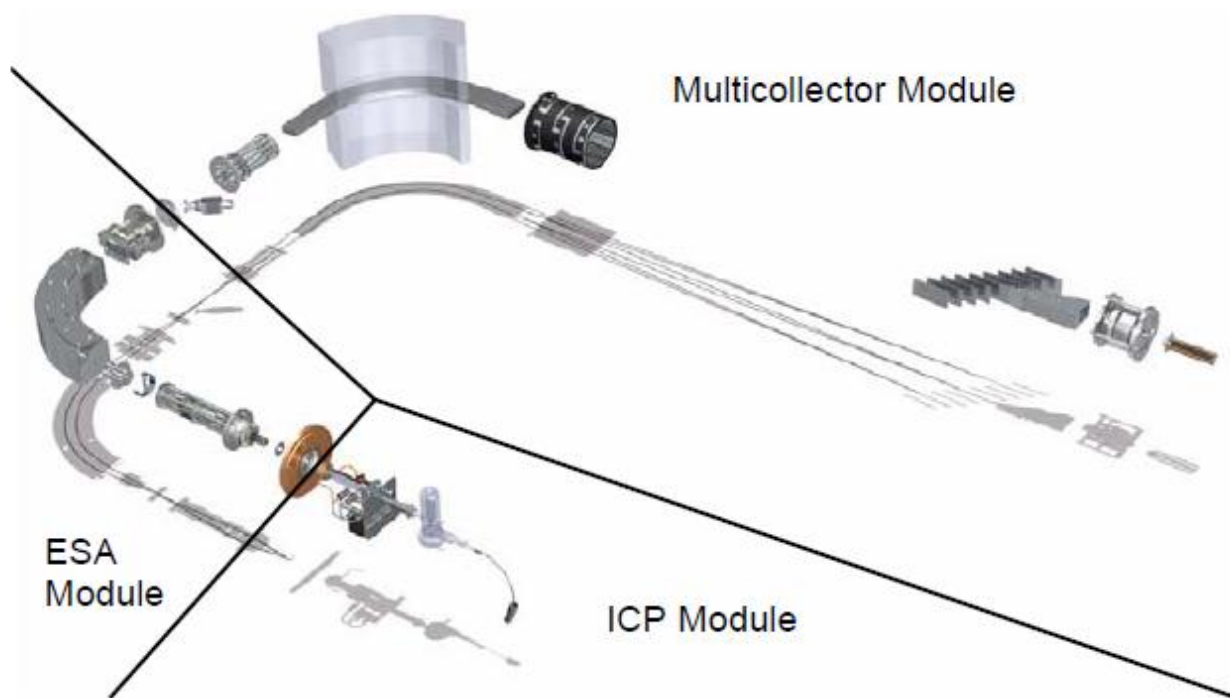
Za pomocą pipety automatycznej pozostałą w teflonie kroplę przenoszono do próbówki Eppendorfa, płucząc zlewkę kilkakrotnie odrobiną 0,1M HNO₃ i wodą dejonizowaną, tak, by całkowita objętość w próbówce wynosiła 0,5 ml. Próbówki umieszczano w specjalnych statywach i odparowywano do kropli pod lampą emitującą światło widzialne i podczerwień. Tak przygotowane próbki opuszczały Zakład Fizykochemii Jądrowej, IFJ PAN, a trafiały do Laboratorium Geochronologii i Geochemii Izotopów, ING PAN.

3.6.2 Charakterystyka spektrometru mas

Urządzeniem, za pomocą którego zrealizowano wyżej wymieniony cel badawczy, był spektrometr masowy MC-ICP-MS Neptune firmy Thermo Electron Finnigan o wysokiej rozdzielczości, z podwójnym ogniskowaniem, dedykowany do oznaczania stosunków izotopowych z wysoką precyzją. Taki spektrometr znajdował się na wyposażeniu Laboratorium Geochronologii i Geochemii Izotopów, ING PAN, gdzie w ramach prac zleconych dokonano pomiarów wraz z analizą uzyskanych widm. Osobami odpowiedzialnymi za ten etap byli pracownicy Laboratorium: dr inż. Dariusz Sala oraz mgr inż. Marta Koziarska, a także Kierownik Laboratorium – dr hab. Robert Anczkiewicz.

Wspomniany instrument posiadał 3 sekcje, tzw. moduły (rys. 53):

1. moduł ICP – indukcyjnie wzbudzonej plazmy, służący do jonizowania próbki,
2. moduł ESA – analizator elektrostatyczny, w którym następowało skupianie i przyspieszanie wiązki jonowej,
3. moduł MC – multikolektor, ostatnia sekcja spektrometru, w której dochodziło do separacji i detekcji jonów.



Rysunek 53. Schemat trzech podstawowych modułów spektrometru MC-ICP-MS Neptune (Thermo Electron Corporation, 2003).

Poszczególne elementy powyższych sekcji zostały ogólnie scharakteryzowane w rozdziale 1. Przechodząc do szczegółów tego konkretnego urządzenia, należałoby dodać kilka informacji. Mianowicie, do wytworzenia aerozoli argon – badana próbka zastosowany był nebulizator, zaś w komorze typu „spray chamber” zachodziło usuwanie zbyt dużych cząstek aerozolowych. W generatorze plazmy strumień argonu był poddawany działaniu sprzężonego pola elektromagnetycznego o częstotliwości 27,12 MHz. Temperatura plazmy sięgała powyżej 8000 °C. W układzie optycznym sekcji ESA utrzymywano ciśnienie mniejsze niż 10^{-7} mbar, a wiązkę jonów przyspieszano początkowo do 5 keV, by na wyjściu z elektrostatycznego analizatora osiągnąć 10 keV. W ostatnim sektorze ICP-MS, strumień jonowy był poddawany działaniu dyspersyjnego, ze względu na energię i masę jonów, pola magnetycznego. Przy czym, optyka jonowa była tak ustawiona, żeby rozkłady energii strumienia jonów formowane w module ESA i polu magnetycznym modułu MC były dokładnie tego samego rozmiaru, lecz miały przeciwny kierunek. Wobec tego jony przechodzące przez szczelinę wejściową analizatora masy, posiadające tą samą masę, ale różne energie jonów i różny rozkład kątowy, spotykały się w tym samym punkcie (masie) na płaszczyźnie ogniskowej analizatora masy. Nazywa się to właśnie podwójnym ogniskowaniem. Za i przed polem magnetycznym właściwym zastosowano także soczewki kwadrupolowe umożliwiające zwiększenie rozkładu energii o około 5% („zoom optics”). W roli detektorów występowały puszkę Faradaya oraz liczniki jonów. Pomiar każdej próbki wykonywany był 20 – krotnie, jako że w pojedynczym cyklu pracy urządzenia zasysana była 1/20 roztworu z materiałem badawczym. Wobec tego uzyskany stosunek izotopowy $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ wyznaczano jako średnią arytmetyczną ze wszystkich pomiarów dla danej próbki, zaś niepewność stanowiło średnie odchylenie standardowe.

3.7 Kontrola jakości analiz

By ocenić poprawność stosowanych metod, składających się z wielu etapów oraz uwzględniających szereg czynników, stosowano materiały referencyjne, traktowane dokładnie tak samo jak analizowany materiał badawczy. Jednocześnie, by wykryć ewentualną kontaminację laboratorium, stosowano ślepe próbki (blanki), zawierające jedynie znaczniki, które poddawano poszczególnym procedurom, opisanym wcześniej w niniejszym rozdziale, równoległe z próbkami właściwymi.

Materiały referencyjne posiadały stosowne certyfikaty i zostały wybrane tak, aby izotopy w nich oznaczone były tożsame z izotopami oznaczanymi w trakcie badań autorki i w miarę możliwości charakteryzowały się podobną matrycą do analizowanego materiału badawczego. Były to następujące atestowane (<https://nucleus.iaea.org>) materiały: IAEA 447 (mieszanka gleby i mchu z Węgier), IAEA 385 (osad denny z Morza Irlandzkiego), IAEA 372 (trawa z Ukrainy) oraz IAEA 330 (szpinak z Ukrainy). Zastosowano także dwa materiały niecertyfikowane, za pomocą których Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej (IAEA) w roku 2015 i 2016 dokonywała interkalibracji laboratoriów radiometrycznych na świecie, w tym laboratorium Zakładu Fizykochemii Jądrowej IFJ PAN. Z uwagi na zawartość ^{134}Cs posłużyły one do walidacji oznaczania tego izotopu w niniejszych badaniach. Jako referencyjne stężenie aktywności ^{134}Cs przyjęto wartości ustalone przez IAEA na podstawie otrzymanych wyników interkalibracji. Był to brązowy ryż z Japonii, kod wewnętrzny IAEA 04 oraz mąka kukurydziana, kod wewnętrzny IAEA 163. Niestety, autorka nie dysponowała certyfikowanymi materiałami referencyjnymi w przypadku ^{134}Cs . Stosując prawo rozpadu promieniotwórczego stężenia aktywności radionuklidów przeliczano na dzień, miesiąc i rok zgodny z datą referencyjną; w przypadku ^{241}Am uwzględniono także narastanie tego izotopu wskutek rozpadu ^{241}Pu . Zebrane wyniki zaprezentowano w tabeli 14; wszystkie dane referencyjne pochodzą z certyfikatów IAEA (<https://nucleus.iaea.org>) lub ze wskazanych poniżej tabeli publikacji. Reasumując ten etap kontroli jakości nie wykazał żadnych nieprawidłowości.

W trakcie realizacji projektu sporządzono łącznie 10 blanków, które poddawano analizie z różnymi partiami próbek w przedziale czasu wynoszącym około dwóch lat. Na podstawie analizy widm poszczególnych frakcji izotopowych uzyskanych dla ślepych próbek nie stwierdzono kontaminacji laboratorium IFJ PAN podczas realizowania niniejszego projektu badawczego, gdy chodzi o pomiary promieniowania α , β i γ . Niestety, analizy za pomocą spektrometru mas ICP-MS w ING PAN ujawniły niewielką nadwyżkę, ponad tło, izotopów ^{239}Pu oraz ^{240}Pu w dwóch spośród sześciu blanków wytypowanych do tego rodzaju pomiarów. Z całą pewnością problem ten wystąpił już po zakończeniu prac, w których wykorzystywano metody spektrometrii jądrowej. Być może doszło do tzw. „kontaminacji krzyżowej” w trakcie ponownej radiochemicznej obróbki materiału badawczego. Aczkolwiek uzyskane stosunki masowe $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ dla wspomnianych dwóch ślepych próbek odbiegają od tych otrzymanych dla próbek porostów, mchów czy materiałów referencyjnych, co zdaje się poddawać w wątpliwość tę przyczynę. *Summa summarum*, z ograniczonym zaufaniem traktowano wyniki charakteryzujące się względnie niską liczbą zliczeń jonów izotopów Pu w próbkach porostów i mchów za pomocą spektrometru ICP-MS.

Tabela 14. Wyniki kontroli jakości stosowanych metod badawczych.

Materiał referencyjny	Warunki pomiaru (spektrometr i geometria)	Oznaczany izotop	Data referencyjna	Wartość certyfikowana C [Bq/kg]	Wartość obliczona C [Bq/kg]
IAEA 447	γ , spektrometr 1, pojemnik 1	^{137}Cs	2009-11-15	425 ± 10	424 ± 22
IAEA 372	γ , spektrometr 1, pojemnik 1	^{137}Cs	2006-06-01	11320 ± 360	11900 ± 600
IAEA 447	γ , spektrometr 2, pojemnik 1	^{137}Cs	2009-11-15	425 ± 10	405 ± 21
IAEA 372	γ , spektrometr 2, pojemnik 1	^{137}Cs	2006-06-01	11320 ± 360	11270 ± 660
IAEA 447	γ , spektrometr 3, pojemnik 1	^{137}Cs	2009-11-15	425 ± 10	456 ± 23
IAEA 385	γ , spektrometr 3, pojemnik 1	^{137}Cs	1996-01-01	33 (32,7-33,6)	30 ± 3
IAEA 447	γ , spektrometr 4, pojemnik 1	^{137}Cs	2009-11-15	425 ± 10	421 ± 22
IAEA 372	γ , spektrometr 4, pojemnik 1	^{137}Cs	2006-06-01	11320 ± 360	11580 ± 590
IAEA 447	γ , spektrometr 4, pojemnik 2	^{137}Cs	2009-11-15	425 ± 10	431 ± 25
IAEA 04	γ , spektrometr 1, pojemnik 1	^{134}Cs	2015-01-15	$10,8 \pm 1,1$	$12 \pm 0,4$
IAEA 163	γ , spektrometr 1, pojemnik 1	^{134}Cs	2016-01-01	$120,8 \pm 7,0$	124 ± 5
IAEA 04	γ , spektrometr 4, pojemnik 1	^{134}Cs	2015-01-15	$12,5 \pm 1,1$	$12 \pm 0,4$
IAEA 163	γ , spektrometr 4, pojemnik 1	^{134}Cs	2016-01-01	$110,5 \pm 8,6$	124 ± 5
IAEA 447	β , LSC	^{90}Sr	2009-11-15	$5,0 \pm 0,3$	$6,2 \pm 1,0$
IAEA 330	β , LSC	^{90}Sr	2007-10-15	$20,1 \pm 2,1$	$17,1 \pm 1,8$
IAEA 330	β , LSC	^{90}Sr	2007-10-15	$20,1 \pm 2,1$	$17,8 \pm 1,6$
IAEA 385	α , spektrometr E	^{230}Th	1996-01-01	30,6 (30,0 – 33,6)	$30,0 \pm 1,8$
IAEA 385	α , spektrometr E	^{232}Th	1996-01-01	33,7 (32,8 – 33,9)	$35,0 \pm 2,1$
IAEA 385	α , spektrometr G	^{230}Th	1996-01-01	30,6 (30,0 – 33,6)	$29,8 \pm 1,3$
IAEA 385	α , spektrometr G	^{232}Th	1996-01-01	33,7 (30,0 – 33,9)	$34,2 \pm 1,4$
IAEA 447	α , spektrometr G	^{232}Th	2009-11-15	$37,3 \pm 2,0$	$34,8 \pm 1,3$
IAEA 330	α , spektrometr F	^{234}U	2007-10-15	$1,02 \pm 0,07$	$1,02 \pm 0,18$
IAEA 330	α , spektrometr F	^{238}U	2007-10-15	$0,95 \pm 0,05$	$1,18 \pm 0,19$
IAEA 385	α , spektrometr F	^{234}U	1996-01-01	27 (26 – 28)	26 ± 2

Tabela 14. Cd.

IAEA 385	α , spektrometr F	^{235}U	1996-01-01	1,34 (1,25 – 1,44)	1,11 \pm 0,22
IAEA 385	α , spektrometr F	^{238}U	1996-01-01	29 (28 – 30)	27 \pm 3
IAEA 447	α , spektrometr F	^{234}U	2009-11-15	21,8 \pm 0,8	21,6 \pm 1,0
IAEA 447	α , spektrometr F	^{238}U	2009-11-15	22,2 \pm 0,8	22,7 \pm 1,0
IAEA 385	α , spektrometr A	^{238}Pu	1996-01-01	0,44 (0,42 – 0,48)	0,50 \pm 0,04
IAEA 447	α , spektrometr B	^{238}Pu	2009-11-15	0,15 \pm 0,02	0,15 \pm 0,02
IAEA 447	α , spektrometr B	^{238}Pu	2009-11-15	0,15 \pm 0,02	0,13 \pm 0,01
IAEA 447	α , spektrometr J	^{238}Pu	2009-11-15	0,15 \pm 0,02	0,15 \pm 0,01
IAEA 385	α , spektrometr J	^{238}Pu	1996-01-01	0,44 (0,42 – 0,48)	0,36 \pm 0,06
IAEA 385	α , spektrometr A	$^{239, 240}\text{Pu}$	1996-01-01	2,96 (2,89 – 3,00)	3,20 \pm 0,20
IAEA 447	α , spektrometr B	$^{239, 240}\text{Pu}$	2009-11-15	5,30 \pm 0,16	4,96 \pm 0,17
IAEA 447	α , spektrometr B	$^{239, 240}\text{Pu}$	2009-11-15	5,30 \pm 0,16	5,37 \pm 0,14
IAEA 447	α , spektrometr J	$^{239, 240}\text{Pu}$	2009-11-15	5,30 \pm 0,16	4,97 \pm 0,15
IAEA 385	α , spektrometr J	$^{239, 240}\text{Pu}$	1996-01-01	2,96 (2,89-3,00)	3,03 \pm 0,17
IAEA 385	α , spektrometr I	^{241}Am	1996-01-01	4,47 (4,40-4,67)*	4,89 \pm 0,40
IAEA 447	α , spektrometr J	^{241}Am	2009-11-15	2,28 \pm 0,21*	2,24 \pm 0,10
IAEA 447	α , spektrometr K	^{241}Am	2009-11-15	2,28 \pm 0,21*	2,07 \pm 0,05
IAEA 447	ICP-MS	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	2009-11-15	0,186 \pm 0,011**	0,184 \pm 0,001
IAEA 447	ICP-MS	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	2009-11-15	0,186 \pm 0,011**	0,186 \pm 0,001
IAEA 385	ICP-MS	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	1996-01-01	0,175 \pm 0,032***	0,167 \pm 0,001

* po uwzględnieniu poprawki związanej z rozpadem ^{241}Pu , obecnego w materiale referencyjnym

** Bu i inni, 2013

*** Pham i inni, 2008

Rozdział 4

Wyniki, dyskusja

Wszystkie obliczone stężenia aktywności C oraz limity detekcji MDC dotyczą suchej masy próbek. Wyniki poszczególnych pomiarów zostały uporządkowane po pierwsze geograficznie – według stanowisk kierując się ze wschodu na zachód, czyli od Alaski, poprzez Przejście Północno – Zachodnie i Labrador po Grenlandię. W obrębie danego stanowiska obowiązywała kolejność alfabetyczna według nazw gatunków. Dodatkowo stanowiska zostały podzielone na subregiony: Alaska, Kanada oraz Grenlandia. W przypadku, gdy uzyskana wartość stężenia aktywności danego izotopu dla danej próbki była niższa od oszacowanego minimalnego wykrywalnego stężenia MDC , podano MDC . Wyjątek stanowią rezultaty pomiarów izotopu ^{134}Cs . Wobec rzadkiej i śladowej obecności tego izotopu w badanym materiale, zdecydowano się wymienić tu jedynie te próbki, dla których $C_{\text{Cs-134}} > MDC_{\text{Cs-134}}$. Uzyskane wartości liczbowe poszczególnych parametrów przedstawiono zarówno w tabelach (aneks) jak i za pomocą wykresów. Zastosowano także drugi rodzaj uporządkowania wyników – według gatunków, zarazem dla porostów i mchów. W tym przypadku jednak, ograniczono się jedynie do graficznej prezentacji otrzymanych wartości liczbowych. Dla obydwu rodzajów uszeregowania danych z pomiarów obliczono wartości średnie stężeń aktywności danego izotopu wraz ze średnim odchyleniem standardowym (biorąc pod uwagę jedynie te wartości, które przekraczały próg detekcji). Krok ten dotyczył wyników uzyskanych dla wszystkich próbek, jak i tych w obrębie danego stanowiska czy gatunku.

Na podstawie stężeń aktywności $C > MDC$ otrzymanych z pomiarów za pomocą spektrometrów promieniowania jądrowego oraz liczby jonów wykrytych przez spektrometr mas, określono stosunki izotopowe. Wyznaczono następnie średnie stosunki izotopowe wraz ze średnim odchyleniem standardowym. Wyniki zaprezentowano za pomocą tabel (aneks) i wykresów. W większości przypadków zastosowano także metodę najmniejszych kwadratów w celu oszacowania wartości liczbowych współczynników trendu liniowego (regresji liniowej) dla całego regionu lub wyróżnionych subregionów, uzyskując także graficzne korelacje pomiędzy badanymi izotopami.

Starano się przy tym przedstawić dotychczasowy stan wiedzy dla danego zagadnienia, o ile istniały stosunkowo aktualne dane literaturowe, i przeprowadzić swego rodzaju analizę porównawczą. Podczas omawiania poszczególnych problemów badawczych kierowano się najpierw kryterium geograficznego położenia (wschód – zachód, północ – południe), by następnie skupić się na analizie gatunkowej. W każdym przypadku wymieniono zakresy wartości parametrów, średnią dla całego obszaru oraz maksymalne wartości średnie poszczególnych parametrów w danym subregionie lub dla danego rodzaju organizmów. Pozwoliło to doprowadzić do konkluzji, będącej odpowiedzią na postawione tezy w niniejszym projekcie badawczym.

4.1 Prezentacja i dyskusja stężeń aktywności radioizotopów sztucznych w tundrze Arktyki Zachodniej

4.1.1 Wyniki pomiarów promieniowania γ

Linie widmowe charakterystyczne dla ^{134}Cs wykryto jedynie w przypadku pięciu próbek porostów pochodzących z Nome na Alasce. Stężenia aktywności ^{134}Cs oraz wartość średnia stężeń (tabela 15, rys. 54 i 55) zostały wyznaczone za pomocą prawa rozpadu promieniotwórczego na dzień 12-09-2012, tj. na dzień poboru próbek. Wyniki stężenia aktywności ^{137}Cs oraz średnie arytmetyczne tych stężeń zaprezentowano w tabeli 16, na rys. 54 oraz 55. W tym przypadku także zastosowano poprawkę wynikającą z prawa rozpadu promieniotwórczego. Wobec tego prezentowane wartości liczbowe C i C_{gr} odnoszą się do daty poboru materiału badawczego z danego stanowiska.

Zaobserwowano występowanie ^{134}Cs w Nome w zakresie od $10,2 \pm 2,2$ Bq/kg do $25,3 \pm 5,4$ Bq/kg, z kolei średnia wartość stężenia aktywności wyniosła tam $14,0 \pm 2,9$ Bq/kg. Jego obecność z uwagi na stosunkowo krótki czas połowicznego zaniku $T_{1/2}$ musi oznaczać, że rozważany obszar Alaski znalazł się pod wpływem względnie „świeżego” uwolnienia. Raport US DoE (2013) zawiera informacje z kilkuletnich badań monitoringowych próbek porostu *Cladina spp.* na alaskańskich wyspach Amchitka i Adak. W sposób jednoznaczny wskazują one na pojawienie się ^{134}Cs w 2011 r. Na Amchitce stężenie aktywności wyniosło od 49,6 Bq/kg do 211 Bq/kg, zaś w porostach z Adak było wyższe wahając się od 392 Bq/kg do 925 Bq/kg. Zważywszy na rozpad ^{134}Cs z upływem czasu, dane z Nome byłyby podobne do tych zaobserwowanych na wyspie Amchitka, lecz jednocześnie o rząd wielkości niższe w stosunku do wyników z Adak. Z kolei w badaniach Stocki'ego i innych (2016) kilku elementów bioty (w tym porostów) w Arktyce Kanadyjskiej, przeprowadzonych m.in. w roku 2011, nie wykryto obecności ^{134}Cs w żadnym z nich. Podobnie, zresztą, nie miało to miejsca w omawianych obecnie badaniach autorki, gdy chodzi o kanadyjską część Arktyki.

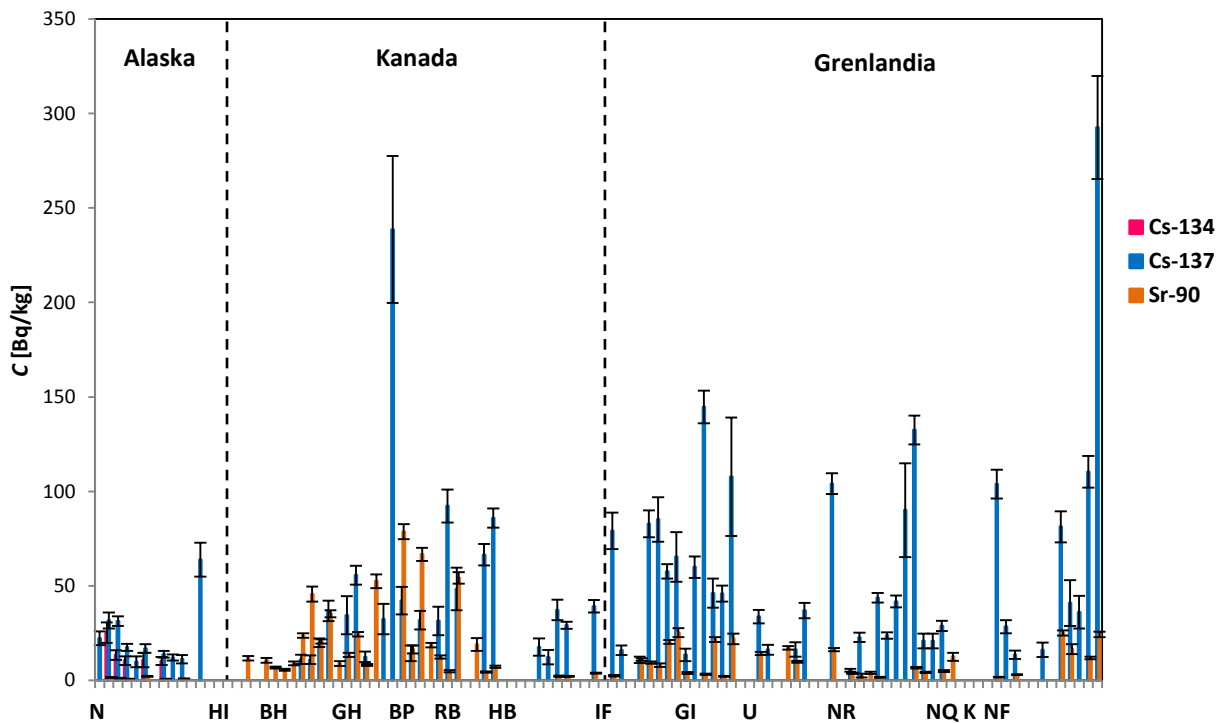
Stężenia kolejnego analizowanego izotopu cezu – ^{137}Cs zawierały się w przedziale od $5,29 \pm 0,81$ Bq/kg (Grenlandia, NR) do 293 ± 27 Bq/kg (Grenlandia, NF), zaś wartość średnia dla całego badanego obszaru osiągnęła $49,3 \pm 6,0$ Bq/kg. W wyróżnionych subregionach otrzymane maksymalne wartości średnie stężenia aktywności radiocezu były następujące: Alaska – $23,0 \pm 5,2$ Bq/kg (N), Kanada – 75 ± 42 Bq/kg (GH) oraz $73,2 \pm 10$ Bq/kg (RB), Grenlandia – $80,3 \pm 29$ Bq/kg (NF) oraz $69,6 \pm 20$ Bq/kg (GI).

^{137}Cs jest najczęściej badanym izotopem antropogenicznym w różnych elementach środowiska morskiego i lądowego w Arktyce. Sporo analiz dotyczyło jego zawartości w porostach z uwagi na istotne dla tamtejszych ekosystemów zależności troficzne: porost – renifer – człowiek. Z punktu widzenia obecnie omawianego projektu badawczego, szczególnie interesujące są dane dotyczące zachodniej części Arktyki. I tak, w roku 1980 w badaniach Hutchison-Bensona i innych (1985) analizowano skażenie wywołane przez ^{137}Cs w próbkach porostów, roślin naczyniowych, mchu oraz gleb wzdłuż dość rozległego transektu Północno – Zachodniej Kanady pomiędzy Riding Mountain National Park w Manitobie (50°N) oraz Alert na Ellesmere Island (83°N). Najwyższe stężenia zaobserwowano na szerokościach geograficznych 60°N – 70°N , które sięgały w porostach

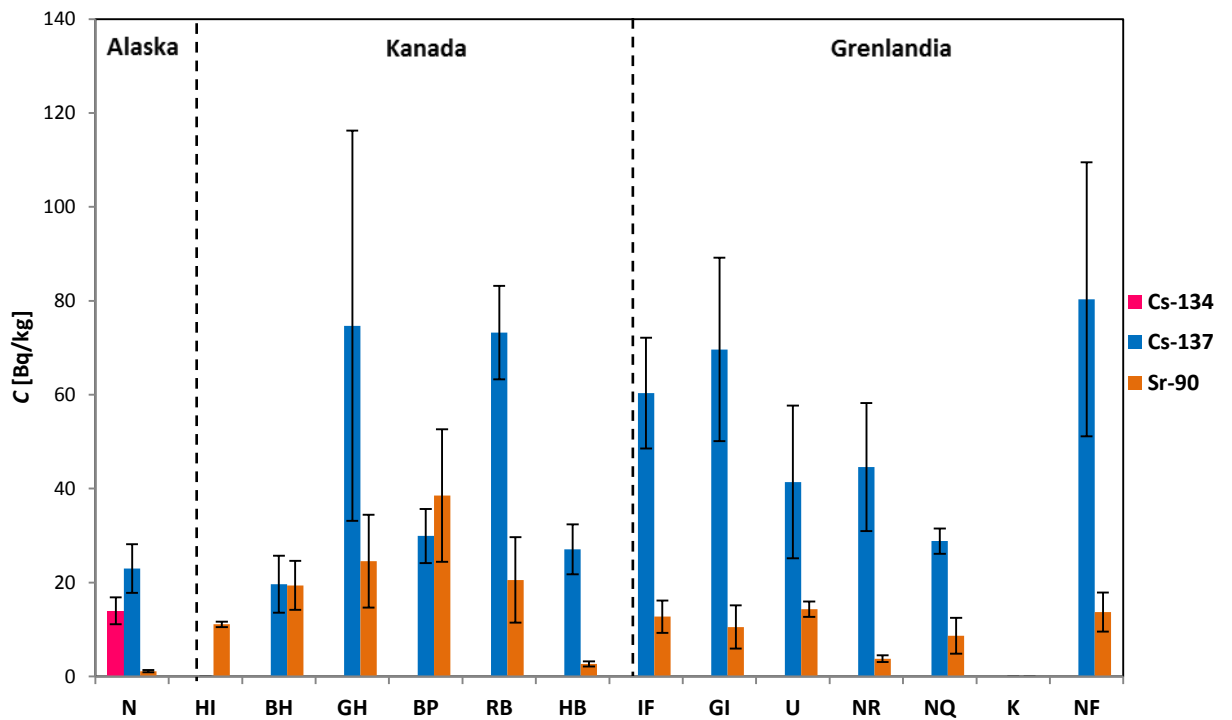
od około 250 Bq/kg do nawet 2200 Bq/kg. Zważywszy na rozpad promieniotwórczy, te wartości są wyższe o około rząd wielkości w stosunku do tych uzyskanych w tundrze z podobnych szerokości geograficznych Arktyki Kanadyjskiej przez autorkę. Ponadto, nie zaobserwowano tu jednoznacznego związku pomiędzy stężeniem aktywności ^{137}Cs a szerokością geograficzną. W roku 1986 pobrano i zanalizowano m.in. próbki porostów i mchów z trzech lokalizacji w obrębie północno – zachodniego terytorium Kanady: Sverdrup Pass na Ellesmere Island (79°N), Igloodik w Melville Peninsula (69°N) oraz Wood Buffalo National Park (60°N). ^{137}Cs występował w każdym z tych miejsc w dość podobnych zakresach, generalnie stężenie aktywności wahało się od 228 Bq/kg do 986 Bq/kg (Taylor i inni, 1988). Uwzględniając prawo radioaktywnego zaniku, można stwierdzić, że wyniki te są zgodne z otrzymanymi w podobnych lokalizacjach przez autorkę. Bardziej współczesne analizy Stocki'ego i innych (2016), wspomniane w poprzednim akapicie, zaskutkowały wykryciem ^{137}Cs w porostach na poziomie jedynie średnio 3,92 Bq/kg (0 – 13,8 Bq/kg), to jest o rząd wielkości mniej w porównaniu z wartościami stężenia aktywności z niniejszej rozprawy.

W przypadku Alaski, wyniki dla ^{137}Cs w próbkach porostów z lat 70, opublikowane przez Hansona (1973), sięgały nawet 1258 ± 22 Bq/kg. Wedle znacznie późniejszego raportu US DoE (2013) dotyczącego tundry, w roku 1997 na wyspie Amchitka stężenia aktywności zawierały się w przedziale 2,3 – 2,7 Bq/kg, by w roku 2011 osiągnąć wartości od 69,9 Bq/kg do 263 Bq/kg. W próbkach porostu (*Cladina spp.*) z wyspy Adak wzrost stężenia aktywności ^{137}Cs w tych latach był jeszcze większy, od < 1 Bq/kg (1997) do nawet 1077 Bq/kg (2011). Nie zaobserwowano podobnie wysokiego poziomu skażenia radiocezem w jedynym badanym rejonie Alaski – Nome w roku 2012. Uzyskane średnie stężenie ^{137}Cs w tundrze było jeden do dwóch rzędów wielkości niższe w stosunku do danych opublikowanych przez US DoE.

Sporo opracowań dotyczy środowiska Grenlandii zarówno morskiego jak i lądowego, zwykle obejmując praktycznie całe terytorium. Wedle Aarkroga i innych (2000) depozycja ^{137}Cs i innych sztucznych radioizotopów w północnej części Grenlandii była około 10 razy niższa niż w części południowej. Gdy chodzi zaś o ilościową ocenę, zgodnie z dość współczesnymi badaniami, kontaminacja radiocezem w porostach w latach 1999 – 2000, kierując się z północnego – wschodu wzdłuż linii brzegowej na północny – zachód, osiągnęła następujące wartości średnie: 59 ± 29 Bq/kg w Zackenberg, 189 ± 71 Bq/kg w Scoresbysund, 292 ± 175 Bq/kg w Isortoq oraz 90 ± 14 Bq/kg w Pituffik (Dahlgard, 2004). Wyniki te są nieco wyższe w stosunku do uzyskanych przez autorkę na podstawie analizy tundry wzdłuż zachodniej linii brzegowej Grenlandii, nawet biorąc pod uwagę około 11 – letnią różnicę pomiędzy tymi projektami. W najbardziej wysuniętym na południe Upernavik zarejestrowano $C_{sr} = 41 \pm 16$ Bq/kg, co nie jest wartością minimalną, ale faktycznie niższą od maksimum zaobserwowanego na południu (NF). Uzyskane minimalne średnie w Nuuk (NQ) i Kapisillit (K), czyli w części południowej, są związane przede wszystkim z najmniejszą w stosunku do całego badanego regionu ilością próbek i zarazem bardzo niskimi masami, co nie pozwala dokonać prawidłowej oceny skażenia tych miejsc. Tym niemniej na podstawie uzyskanych wyników nie można stwierdzić istnienia związku pomiędzy poziomem skażenia ^{137}Cs a położeniem geograficznym.



Rysunek 54. Stężenia aktywności izotopów ^{134}Cs , ^{137}Cs oraz ^{90}Sr dla poszczególnych próbek w badanym regionie Arktyki Zachodniej.



Rysunek 55. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{134}Cs , ^{137}Cs oraz ^{90}Sr dla poszczególnych stanowisk z badanego regionu Arktyki Zachodniej.

4.1.2 Wyniki pomiarów promieniowania β^-

W tundrze każdego subregionu, w większości lokalizacji wykryto także obecność izotopu ^{90}Sr (tabela 17). Otrzymane wartości określono na dzień poboru danej próbki w oparciu o prawo połowicznego zaniku. Podano także wartości średnie stężenia aktywności dla danego stanowiska (tabela 17, rys. 54 i 55).

Wartość średnia stężenia aktywności tego radionuklidu w całym rozważanym rejonie Arktyki Zachodniej wyniosła $14,2 \pm 2,0$ Bq/kg, czyli około 3,5 razy mniej niż w przypadku radiocezu. Generalnie zaś, stężenia aktywności ^{90}Sr wahały się od $0,647 \pm 0,099$ Bq/kg (Alaska, N) do $78,7 \pm 4,0$ Bq/kg (Kanada, BP). Z kolei w subregionach najwyższe C_{sr} prezentowały się następująco: Alaska – $1,12 \pm 0,23$ Bq/kg (N), Kanada – 39 ± 14 Bq/kg (BP), Grenlandia – $14,3 \pm 1,6$ Bq/kg (U). Większość danych literaturowych na temat zawartości radiostrontu w środowisku lądowym pochodzi z lat 60 i 70, głównie z Alaski. Według Watsona i innych (1964) w próbkach porostów i mchu *Sphagnum* z tego okresu, stężenia aktywności ^{90}Sr zawierały się w przedziale od 51 ± 11 Bq/kg do 200 ± 11 Bq/kg. Z kolei Hanson (1973) także w porostach z Alaski, lecz 10 lat później, zaobserwował $C_{\text{max}} = 292,3 \pm 7,4$ Bq/kg. Są to podobne rzędy wielkości do uzyskanych dla całego obszaru w niniejszej rozprawie, lecz o rząd wielkości wyższe w stosunku do wyników dla radiostrontu w Nome, uwzględniając zanik tego izotopu z upływem czasu. Oprócz tego, na Grenlandii radiostront występował w większości na podobnych poziomach, w granicach średniego odchylenia standardowego, pomiędzy stanowiskami południowymi (NQ, NF) i tymi bardziej na północy (U, IF, GI). Wobec czego, nie zaobserwowano tam geograficznej zależności w rozkładzie stężenia ^{90}Sr . Inaczej sytuacja przedstawiała się na kontynencie amerykańskim. Otóż tu, ewidentnie, w rejonach za kołem podbiegunowym (RB, BP, HI, GH, BH) poziom kontaminacji radiostrontem był 10 razy wyższy niż dla rejonów poza nim (N, HB).

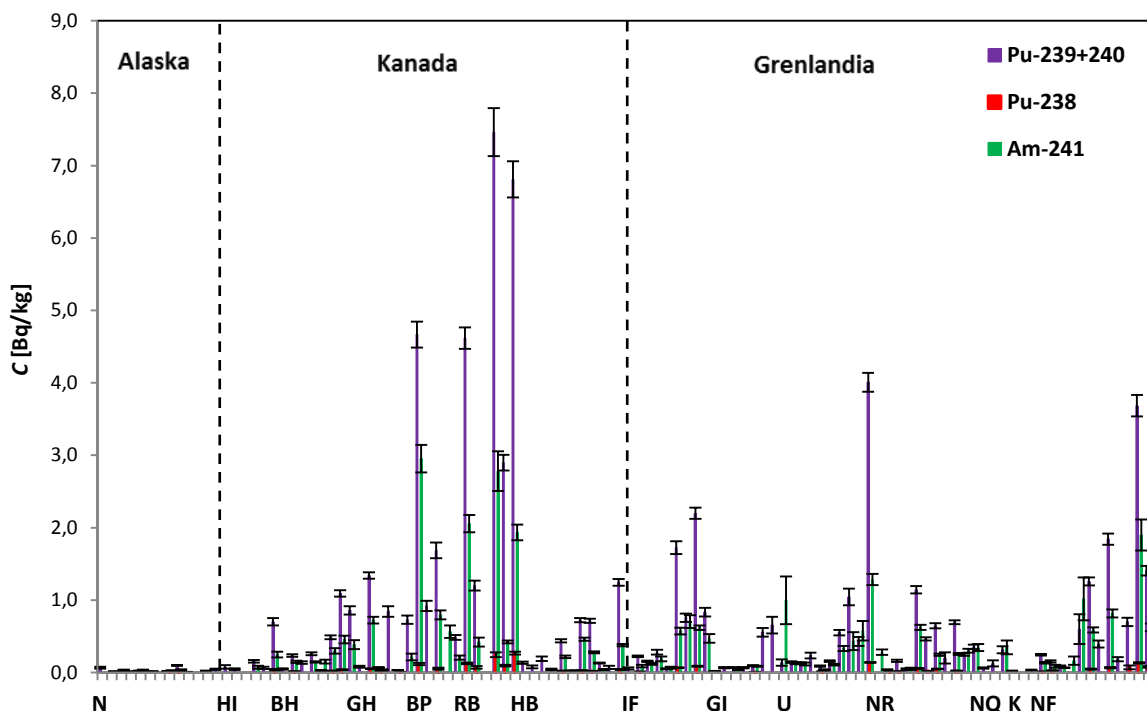
Na podstawie wykresów na rys. 54 i 55 można dodatkowo dostrzec kilka interesujących faktów. Po pierwsze w tundrze Herschel Island (HI, Kanada) nie wykryto obecności ^{137}Cs , tymczasem zawartość ^{90}Sr została tam oszacowana na poziomie średnio $11,11 \pm 0,58$ Bq/kg, czyli blisko średniej wartości stężenia aktywności dla całego regionu (tabela 17). Poza tym w Arktyce Kanadyjskiej w trzech innych lokalizacjach ^{90}Sr albo dominował nad ^{137}Cs (BP), albo obydwie te radionuklidy występowały na podobnym poziomie (BH, GH). Natomiast w pozostałym obszarze, szczególnie na Grenlandii, zaobserwowano nadmiar ^{137}Cs w stosunku do ^{90}Sr . Może to mieć związek z wieloma zjawiskami zachodzącymi na tych terytoriach i w tych elementach ekosystemu. Jeden z bardziej prawdopodobnych procesów stanowi intensywniejsze wypieranie, czy wymywanie strontu lub cezu z porostów i mchów. Problem bardziej znamiennego, niż by to wynikało z radioaktywnych własności, obniżania się wartości stężenia aktywności zakumulowanych radiocezu i radiostrontu w funkcji czasu, jest powszechnie znany. Na podstawie np. artykułu Thomasa i innych (1992) wiadomo, iż tzw. efektywny, biologiczny okres półtrwania dla radiocezu w porostach może wynosić jedynie 4 – 10 lat i wzrastać z szerokością geograficzną.

4.1.3 Wyniki pomiarów promieniowania α

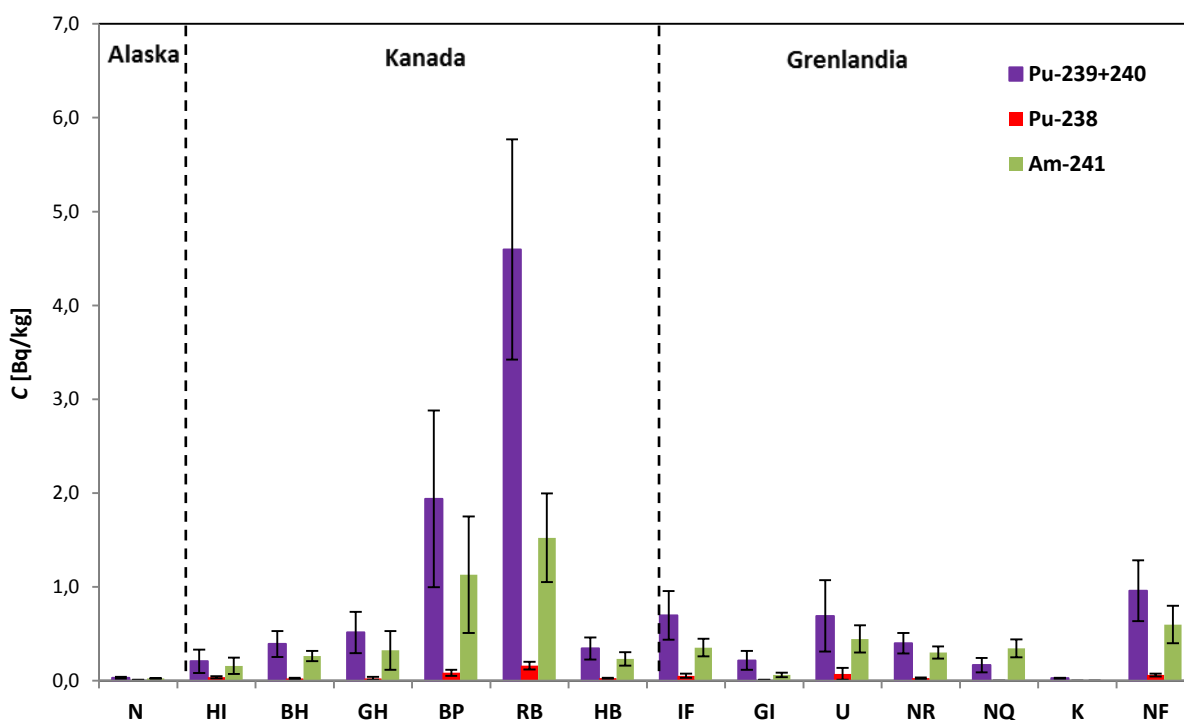
Na podstawie analizy widm promieniowania alfa wyznaczono stężenia aktywności wraz z wartościami średnimi w danym stanowisku dla następujących antropogenicznych radionuklidów: ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ oraz ^{241}Am (tabela 18 i 19, rys. 56 i 57). Zerowe wartości średnie w danej lokalizacji są efektem niewykrycia aktywności badanych izotopów powyżej minimalnego poziomu możliwego do wykrycia przez dany spektrometr. W tym przypadku nie stosowano korekty związanej z zanikiem wspomnianych jąder promieniotwórczych z uwagi na znacznie większe ich czasy półrozpadu $T_{1/2}$ w porównaniu z czasem rzędu 3 – 4 lat, upływającym pomiędzy poborem materiału a jego pomiarem.

Radioaktywna kontaminacja tundry Arktyki Zachodniej spowodowana przez antropogeniczne aktywnowce ujawniła się na poziomie przynajmniej około 10 razy mniejszym niż dotąd omawiana (tabela 18, 19). Stężenia aktywności oscylowały w przypadku $^{239+240}\text{Pu}$ od $0,0060 \pm 0,0014$ Bq/kg (Alaska, N) do $7,46 \pm 0,33$ Bq/kg (Kanada, RB), dla ^{238}Pu było to od $0,0056 \pm 0,0020$ Bq/kg (Kanada, GH) do $0,268 \pm 0,019$ Bq/kg (Kanada, RB), zaś gdy chodzi o ^{241}Am $C_{min} = 0,0105 \pm 0,0028$ Bq/kg, zaś $C_{max} = 2,95 \pm 0,19$ Bq/kg. Następnie, otrzymano następujące wartości średnie stężeń aktywnowców w całym regionie: $0,71 \pm 0,13$ Bq/kg $^{239+240}\text{Pu}$, $0,0564 \pm 0,0094$ Bq/kg ^{238}Pu oraz $0,455 \pm 0,073$ Bq/kg ^{241}Am . Generalnie aktywność $^{239+240}\text{Pu}$ dominuje nad ^{241}Am i obydwa te izotopy przewyższają około 10 razy aktywność ^{238}Pu . W poszczególnych subregionach najwyższe stężenia mają się następująco: Alaska (N) – $0,031 \pm 0,010$ Bq/kg $^{239+240}\text{Pu}$, $0,0092 \pm 0,0010$ Bq/kg ^{238}Pu i $0,0238 \pm 0,0040$ Bq/kg ^{241}Am , Kanada (RB) – $4,60 \pm 1,17$ Bq/kg $^{239+240}\text{Pu}$, $0,161 \pm 0,040$ Bq/kg ^{238}Pu oraz $1,52 \pm 0,47$ Bq/kg ^{241}Am , Grenlandia – $0,96 \pm 0,32$ Bq/kg $^{239+240}\text{Pu}$ (NF), $0,074 \pm 0,064$ Bq/kg ^{238}Pu (U) i $0,60 \pm 0,20$ Bq/kg ^{241}Am (NF).

Dystrybucja transuranowców w badanym regionie nie była równomierna. Graficzny obraz wartości stężenia aktywności próbek oraz wartości średnich w poszczególnych stanowiskach (rys. 56 i 57) pozwala zauważyć, że kontaminacja transuranowcami była wyższa w Kanadzie niż na Grenlandii, zaś w Nome w zasadzie widać jedynie ślady tego typu zanieczyszczenia. Przy tym, maksimum w Kanadzie pojawiło się na północy subregionu, zaś dla Grenlandii na południu. Generalnie należy podkreślić, że w Arktyce Kandyjskiej mocno zmanifestowała się zależność poziomu kontaminacji plutonem i amerykiem od szerokości geograficznej. W obszarach $\geq 70^{\circ}\text{N}$ (RB, BP) zaobserwowano kilkukrotnie wyższe stężenia niż w rejonach $< 70^{\circ}\text{N}$ (GH, HI, BH, HB). Ciekawy jest także nadmiar ^{241}Am nad $^{239+240}\text{Pu}$ w jednej z próbek w Upernavik, choć z drugiej strony stężenie ^{241}Am obarczone było aż około 30% niepewnością dla tej próbki po pierwsze, a po drugie wartości średnie w tej lokalizacji nie odzwierciedlają podobnego nadmiaru. Jak niejednokrotnie wspomniano, badania dotyczące transuranowców w środowisku lądowym Arktyki były i są niezwykle rzadkie. W Arktyce Zachodniej stosunkowo często pod tym względem badany był jedynie obszar Grenlandii. Zgodnie z danymi uzyskanymi tam przez Dahlgaard'a i innych (2004) dla profili glebowych, stężenie aktywności w różnych lokalizacjach wzdłuż linii brzegowych wahała się dla $^{239+240}\text{Pu}$ pomiędzy $0,012$ Bq/kg a $4,4$ Bq/kg, co jest zbliżone z niniejszymi wynikami w całym badanym obszarze, ale także dla samej Grenlandii.



Rysunek 56. Stężenia aktywności izotopów ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ oraz ^{241}Am dla poszczególnych próbek w badanym regionie Arktyki Zachodniej.



Rysunek 57. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ oraz ^{241}Am dla poszczególnych stanowisk z badanego regionu Arktyki Zachodniej.

Reasumując, należy przyznać, że kontaminacja tundry Arktyki Zachodniej wyżej wymienionymi izotopami promieniotwórczymi utrzymywała się w latach 2012/2013 na względnie niskim poziomie w stosunku do danych pochodzących z drugiej połowy XX w.

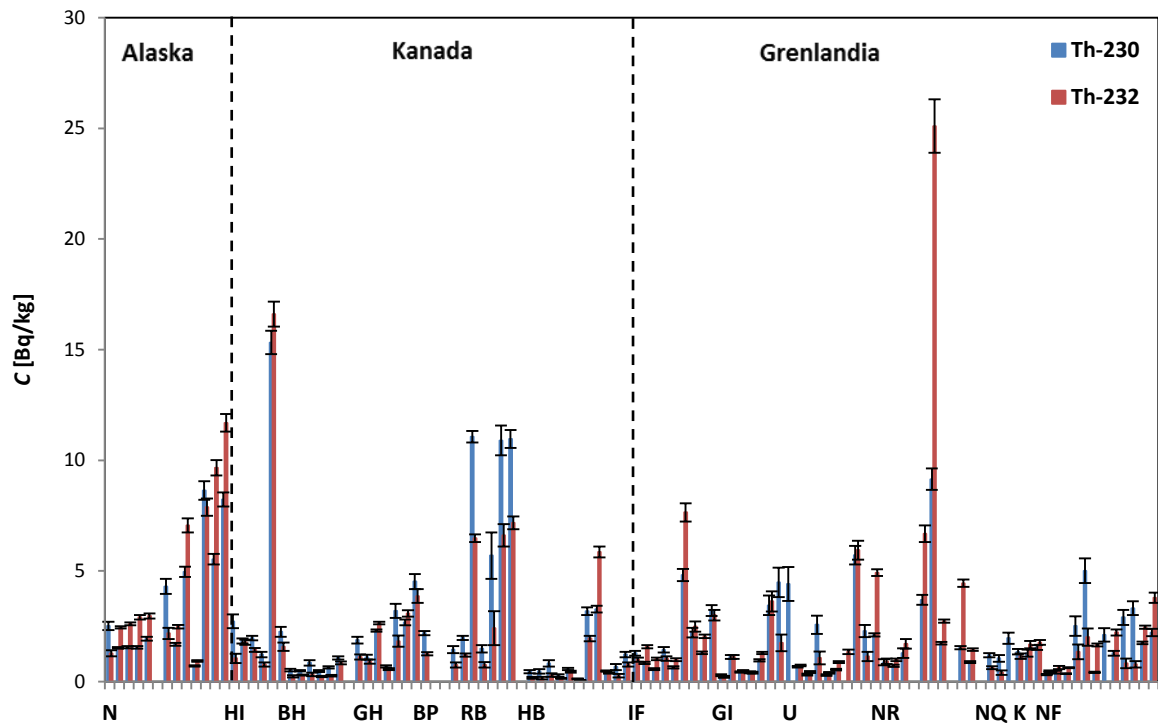
4.2 Wyniki i dyskusja stężeń aktywności radioizotopów naturalnych w tundrze Arktyki Zachodniej

W tabelach 20 i 21 zaprezentowano stężenia aktywności $^{230}, ^{232}\text{Th}$ oraz $^{234}, ^{238}\text{U}$ dla poszczególnych próbek, zaś tabela 22 zawiera wartości średnie tych stężeń w poszczególnych stanowiskach (rys. 58 – 61). W tym przypadku również nie zastosowano poprawki związanej z rozpadem promieniotwórczym z uwagi na względnie długie $T_{1/2}$ badanych radionuklidów.

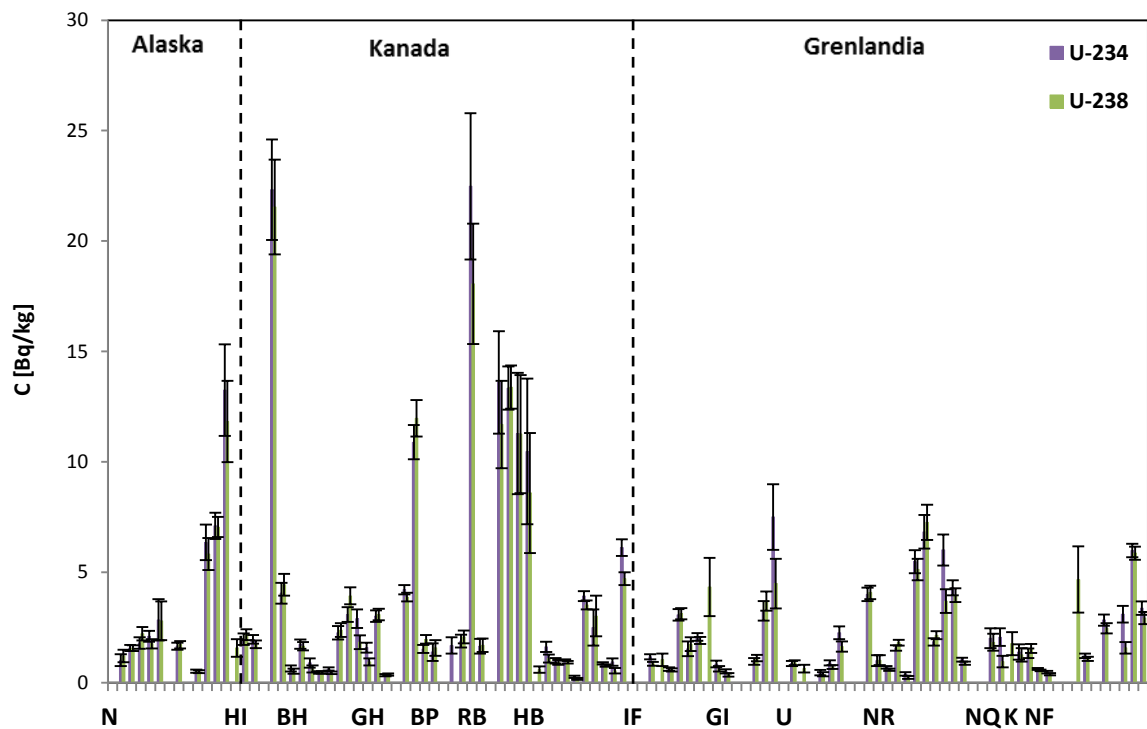
Na ich podstawie można dokonać następującego rozpoznania. Rozpoczynając od stężeń aktywności, zaobserwowano takie oto zakresy wartości w przypadku izotopów toru: $0,118 \pm 0,021$ Bq/kg (HB) – $15,33 \pm 0,53$ Bq/kg (HI) dla ^{230}Th oraz $0,063 \pm 0,013$ Bq/kg (HB) – $25,1 \pm 1,2$ Bq/kg (NR) w przypadku ^{232}Th . Z kolei dla izotopów uranu wartości stężeń zawierały się w przedziałach: $0,261 \pm 0,055$ Bq/kg (HB) – $22,5 \pm 3,3$ Bq/kg (RB) ^{234}U oraz $0,167 \pm 0,041$ Bq/kg (HB) – $21,5 \pm 2,1$ Bq/kg (HI) dla ^{238}U . Radioaktywna zawartość naturalnych aktywności dla całego regionu badawczego wyniosła średnio: $2,41 \pm 0,27$ Bq/kg ^{230}Th , $2,46 \pm 0,35$ Bq/kg ^{232}Th , $3,44 \pm 0,48$ Bq/kg ^{234}U i $3,09 \pm 0,41$ Bq/kg ^{238}U . Najwyższe średnie poziomy stężeń aktywności według subregionów ujawniły się tak jak następuje: Alaska (N) – $3,59 \pm 0,79$ Bq/kg ^{230}Th , $4,5 \pm 1,0$ Bq/kg ^{232}Th , $3,8 \pm 1,3$ Bq/kg ^{234}U oraz $3,6 \pm 1,1$ Bq/kg ^{238}U ; Grenlandia – $2,48 \pm 1,01$ Bq/kg ^{230}Th (NR), $5,50 \pm 2,89$ Bq/kg ^{232}Th (NR), $2,91 \pm 0,82$ Bq/kg ^{234}U (NR) i $2,67 \pm 0,76$ Bq/kg ^{238}U (NR); Kanada (RB) – $8,0 \pm 1,9$ Bq/kg ^{230}Th , $4,7 \pm 1,3$ Bq/kg ^{232}Th , $12,5 \pm 3,3$ Bq/kg ^{234}U i $11,2 \pm 2,7$ Bq/kg ^{238}U .

Zasadniczo, nie zarysowały się znaczące różnice pomiędzy tundrą Alaski, Arktyki Kandyjskiej i Grenlandii pod kątem akumulacji izotopów toru (rys. 58, 59, 60 i 61). W każdym z tych terytoriów ujawniły się zbliżone poziomy stężeń aktywności oraz rozrzut tej wielkości. Natomiast można by było dostrzec umiarkowane zróżnicowanie dla izotopów uranu w badanym regionie. Mianowicie porosty i mchy z Arktyki Kandyjskiej w sposób niejednorodny dominowały w tym względzie nad tundrą grenlandzką i w mniejszym stopniu nad alaskańską. To prawdopodobnie wynik stosunkowo wyższego tła NORMu w wypadku północno – zachodniego obszaru Kanady, wynoszącego w przypadku radonu średnio około 4 Bq/m^3 (AMAP, 2010). Nie zauważono także wpływu kopalni uranu Port Radium na leżącej najbliżej Bernard Harbour (BH). Trudno także w całym badanym obszarze dostrzec silną korelację pomiędzy poziomem NORM w tundrze a położeniem geograficznym.

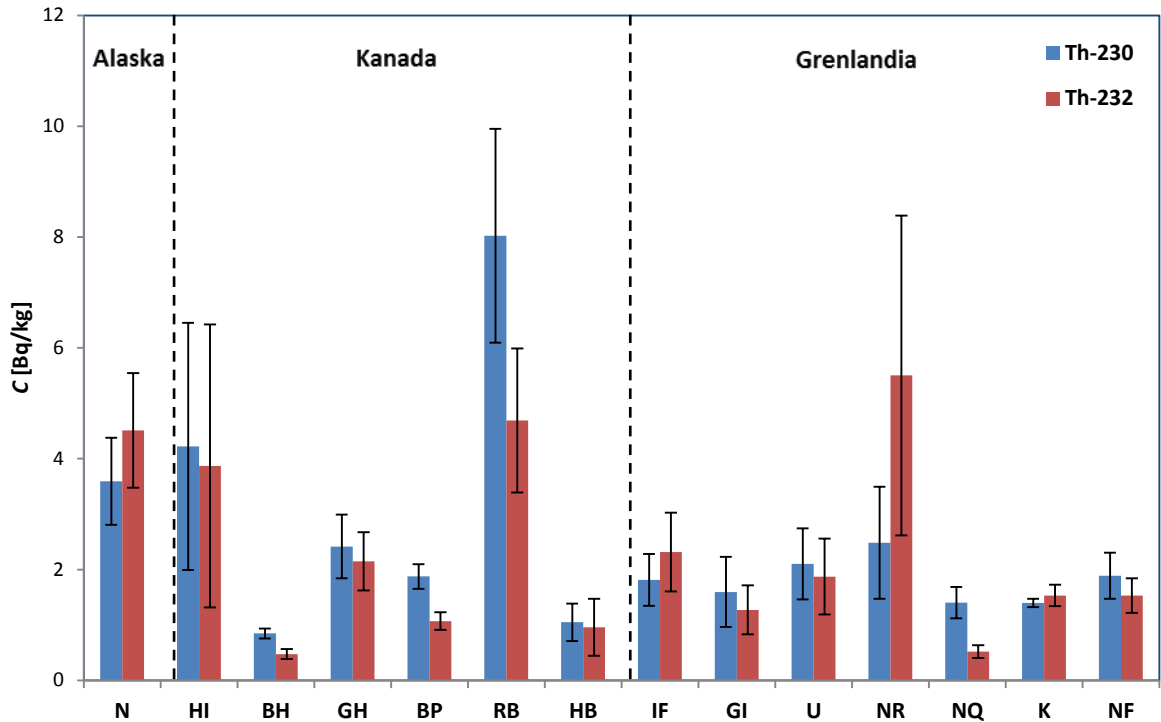
Odnosząc się do wyników uzyskanych przez innych autorów, należałoby na wstępie rozważyć naturalną promieniotwórczość w różnych elementach środowiska lądowego Arktyki. W kwestii gleb pochodzących ze Svalbardu, a więc wschodniej części Arktyki, średnie stężenia aktywności wynosiły: 42 ± 34 Bq/kg ^{238}U oraz 26 ± 13 Bq/kg ^{232}Th (Dowdall i inni, 2003). Z kolei według Łokas i innych (2010) zawartość uranu i toru w torfach z tego rejonu oscylowała: od $1,06 \pm 0,22$ Bq/kg do $2,01 \pm 0,15$ Bq/kg w wypadku ^{232}Th oraz od $0,025 \pm 0,004$ Bq/kg do $0,034 \pm 0,002$ Bq/kg dla ^{230}Th . W porostach i mchach środowiska lądowego Antarktyki, Mietelski i inni (2000) otrzymali maksymalne wartości stężeń aktywności dla ^{238}U i ^{234}U na poziomie 7 Bq/kg, podczas gdy wartości minimalne były poniżej 0,5 Bq/kg dla ^{234}U i ^{238}U . Ponadto zaobserwowano około dwukrotnie niższą aktywność izotopów toru. Wreszcie w porostach z północno – środkowej części Kanady



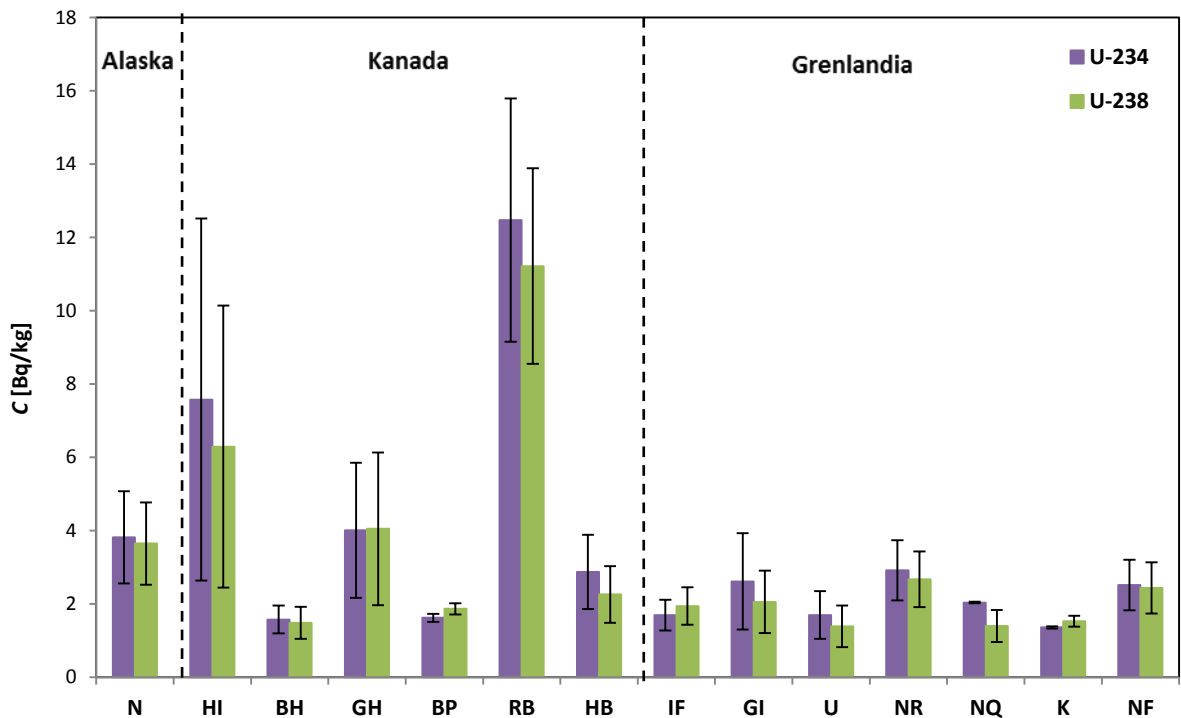
Rysunek 58. Stężenia aktywności izotopów ^{230}Th , ^{232}Th dla poszczególnych próbek w badanym regionie Arktyki Zachodniej.



Rysunek 59. Stężenia aktywności izotopów ^{234}U , ^{238}U dla poszczególnych próbek w badanym regionie Arktyki Zachodniej.



Rysunek 60. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{230}Th , ^{232}Th dla poszczególnych stanowisk z badanego regionu Arktyki Zachodniej.



Rysunek 61. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{234}U , ^{238}U dla poszczególnych stanowisk z badanego regionu Arktyki Zachodniej.

wykryto uran na poziomie średnio około 1,4 ppm (Sherad, 1985). Na podstawie tych danych można zauważyć, że otrzymane wartości NORM w tundrze badanej przez autorkę były niższe o rząd wielkości w stosunku do tych otrzymanych w glebach, lecz o rząd wielkości wyższe w porównaniu z danymi dla torfów. Pewną zbieżność uzyskano natomiast pomiędzy biegunami; wyniki arktyczne i antarktyczne nie są bardzo odległe, choć maksymalne wartości aktywności dla izotopów uranu i toru były około trzykrotnie wyższe w Arktyce. Natomiast poziom uranu w tundrze północno – zachodniego terytorium Kanady (średnio około 0,25 ppm) był o rząd wielkości niższy w stosunku do terytorium północno – środkowego.

4.3 Stosunki izotopowe

Jednym z kluczowych etapów obliczeń było wyznaczenie stosunków izotopowych dla badanych radionuklidów, albowiem stanowią one bardzo użyteczny parametr, gdy podejmuje się zamiar rozstrzygnięcia o źródłach radioaktywnego skażenia. Poprzez analizę porównawczą danych referencyjnych z danymi pomiarowymi można ustalić, w pewnym stopniu, pochodzenie radionuklidów, a także stwierdzić ewentualne występowanie TENORMu w badanym materiale środowiskowym. Uzyskano relacje pomiędzy $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$, $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ oraz $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$, a także dołączono wyniki atomowego stosunku izotopowego $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$. (Aneks - tabela 23, 24, 25 i 26). Ze zbioru danych odrzucono te, których niepewności przekraczały 30% danej wartości, by budowanie dyskusji i dokonywanie konkluzji oprzeć na najbardziej prawdopodobnym obrazie radioaktywnej kontaminacji.

4.3.1 Promieniotwórczość sztuczna

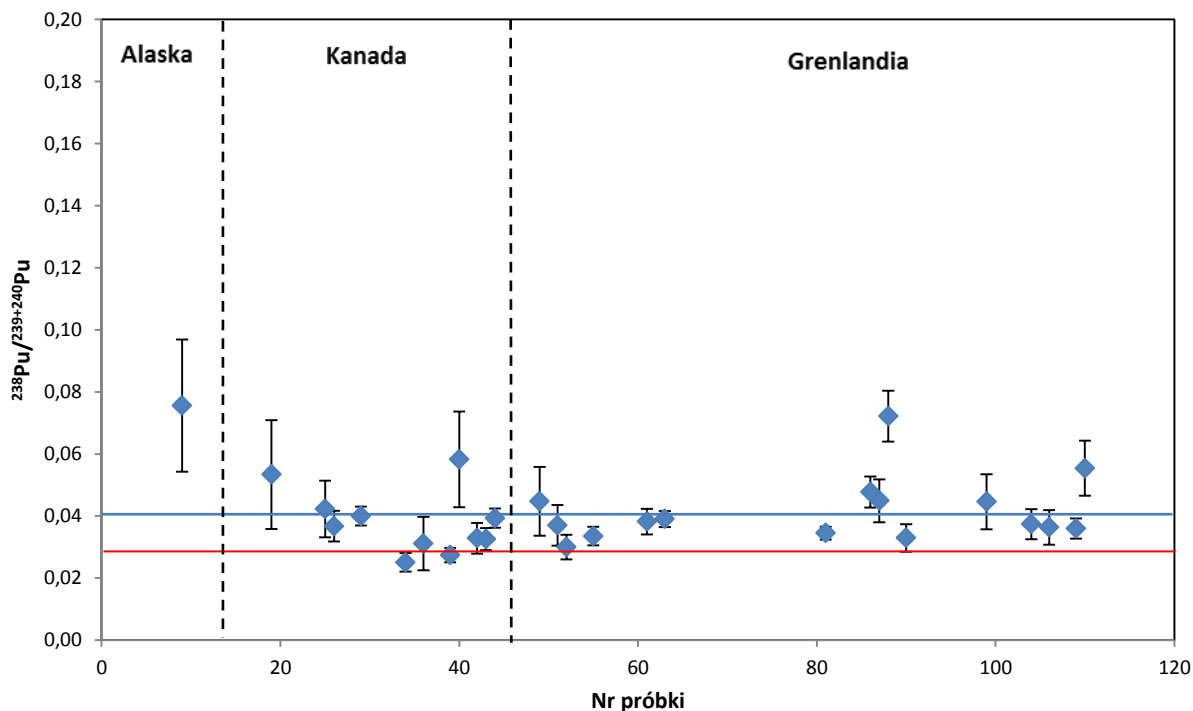
W rozdziale 1 opisane zostały pod względem ilościowym i jakościowym potencjalne źródła antropogenicznej radiokontaminacji w Arktyce Zachodniej. Były to: globalny opad promieniotwórczy, katastrofy satelitów: z generatorem SNAP 9A oraz Kosmos-954, wypadek w okolicy Thule, uwolnienia z zakładów przeróbki paliwa jądrowego w Sellafield i Cap de La Hague, a także awaria elektrowni jądrowych w Czarnobylu, a potem w Fukushima. Odwołując się do informacji tam zawartych i wykorzystując zgromadzone w Aneksie dane, można przystąpić do ustalania faktów co do genezy skażeń.

Stosunek izotopowy $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ został określony w niniejszych badaniach na rok 2011 (by ułatwić porównanie otrzymanych wartości z tymi charakteryzującymi awarię w Fukushima) i oscylował od $0,69 \pm 0,14$ do $1,30 \pm 0,33$. Średnia dla próbek z Alaski wyniosła zaś $1,04 \pm 0,14$. Porównując wyniki uzyskanego stosunku $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ w Nome (tabela 23) z danymi literaturowymi (tabela 4 i 5) jasnym staje się wpływ radioaktywnej chmury – efekt awarii w Fukushima na ten region. Zostało to także wskazane dla Alaski w raporcie US DoE (2013). Co więcej, wydaje się, że Fukushima była tam dominującym źródłem także ^{137}Cs , co nie było oczywiste, gdyż należało się spodziewać frakcji radiocezu pochodzącej także z testów broni jądrowej. Kwestia wagi wpływu danego uwolnienia na kontaminację tundry w Nome, może zostać rozstrzygnięta w oparciu o pozostałe wyniki stosunków izotopowych, które to zostały określone dla całego badanego regionu Arktyki.

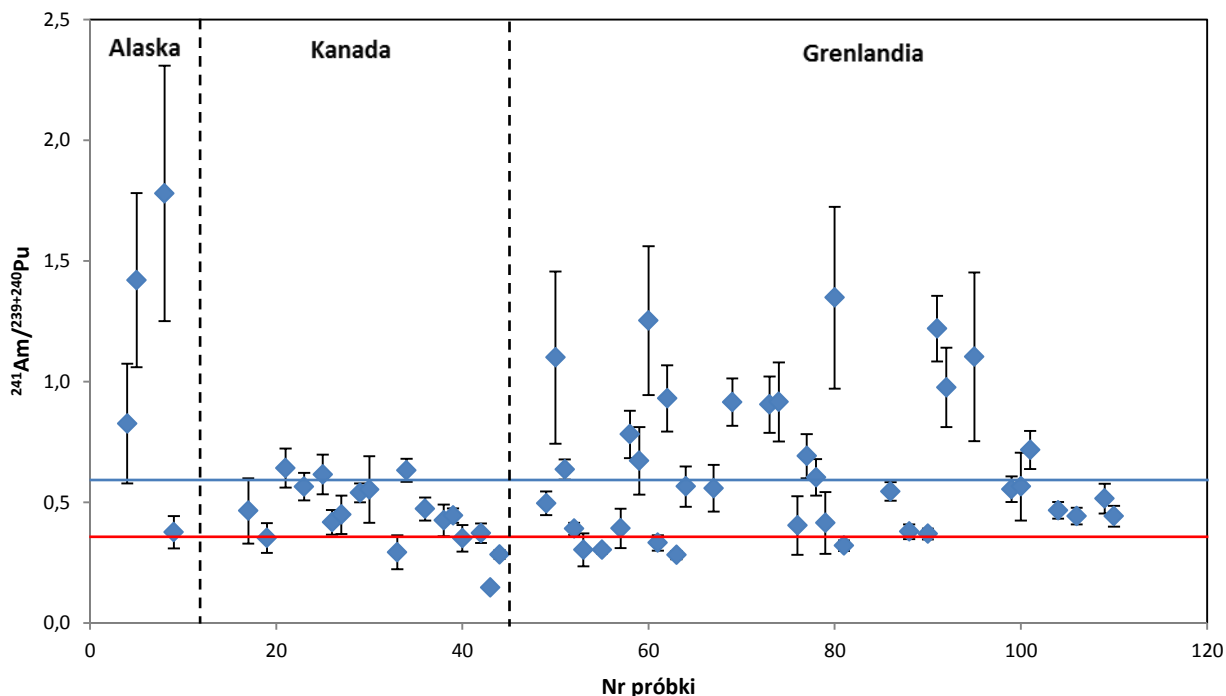
Wartość $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ charakteryzowała się stosunkowo dużym rozrzutem, wahając się od $0,238 \pm 0,055$ (BH) do $64,2 \pm 9,6$ (NF), a średnia wartość tego związku osiągnęła $10,7 \pm 1,8$. Porównując $^{239+240}\text{Pu}$ do ^{137}Cs uzyskano minimum dla $0,00188 \pm 0,00064$ (HB), a maksimum aż trzy rzędy wielkości wyższe – $0,111 \pm 0,020$ (BP), natomiast średnio było to $0,0170 \pm 0,0026$. Jednocześnie analiza $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ pozwoliła ustalić, że zróżnicowanie wyników pomiędzy poszczególnymi próbkami było równie znaczne jak poprzednio, gdyż wyniki oscylowały pomiędzy $0,00057 \pm 0,00018$ (BH) i $0,98 \pm 0,13$ (RB). Średnia wartość tego stosunku wyniosła $0,119 \pm 0,027$. Przechodząc do transuranowców, po pierwsze dostrzec można większą zgodność pomiędzy poszczególnymi próbkami. Choćby w przypadku $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ różnice były niższe niż rząd wielkości, jako że wyniki zawierały się w przedziale od $0,0251 \pm 0,0030$ (BP) do $0,076 \pm 0,021$ (N), dając średnio $0,0414 \pm 0,0020$. Natomiast stosunek $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ wahał się pomiędzy $0,1463 \pm 0,0088$ (RB) i $1,78 \pm 0,53$ (N), zaś wartość średnia wyniosła $0,614 \pm 0,041$.

Dotychczas przedstawione wartości stosunków izotopowych uzyskano na podstawie aktywności izotopów, tymczasem $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, został wyznaczony na podstawie liczby zliczonych jonów każdego izotopu. Należałoby tutaj najpierw przedyskutować kwestię problematycznych blanków, opisaną w rozdziale 3. Zdecydowano się odrzucić wyniki dla próbek, w których liczba zarejestrowanych jonów była stosunkowo bardzo niska (< 1500 dla ^{239}Pu), co dało zbiór 11 elementów, których nie uwzględniono w poniższej analizie. Generalnie zaobserwowano dużą zbieżność pomiędzy otrzymanymi wartościami. Wobec tego wyniki stosunku mas $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, uzyskane na podstawie pomiarów na spektrometrze mas, oscylowały od $0,09866 \pm 0,00090$ (IF) do $0,300 \pm 0,012$ (IF), zaś średnia wartość osiągnęła $0,1795 \pm 0,0036$.

Jako że uzyskano stosunkowo niewielki rozrzut zależności pomiędzy transuranowcami, można zakładać decydujący wpływ pojedynczego źródła. Na podstawie graficznego obrazu stosunków izotopowych $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ oraz $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, z naniesionymi w postaci poziomych linii wartości średnich i typowych dla globalnego opadu (rys. 62, 63, tabela 4), zasadniczo, widać niewielką różnicę pomiędzy tymi prostymi. Wiele punktów pomiarowych układa się względnie blisko wokół wartości referencyjnej. Wyjątek stanowią dane z Alaski. Jednak, z uwagi na otrzymaną tam bardzo niską liczbę zliczeń dla transuranowców i zarazem niskie poziomy ich aktywności, obliczone stosunki izotopowe w tym obszarze są obarczone wysoką, prawie 30% niepewnością, co nie jest dobrym fundamentem do formułowania daleko idących wniosków. Ponadto na Grenlandii oraz w Kanadzie istnieją punkty, dla których otrzymano dość wysokie, > 1 , wartości stosunku izotopowego $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$. Jednakże, z reguły ich niepewność jest wysoka, w okolicach 30%, zatem także nie stanowią wartościowych danych, by orzekać o genezie kontaminacji, a co warto zauważyć, zawyżają one wartość średniej arytmetycznej dla całego regionu. Niemniej widać także grupę punktów tylko na Grenlandii (IF, U, NR), o niepewności rzędu 10%, dla których zaobserwowano nadmiar Am-241, gdy odnieść się do poziomu globalnego opadu. Trudno wskazać przyczynę takiego stanu rzeczy. Być może ujawnia się tu pewna niejednorodność w rozkładzie izotopów uwolnionych podczas testów z bronią jądrową, są to w końcu miejsca położone najbliżej Nowej Ziemi

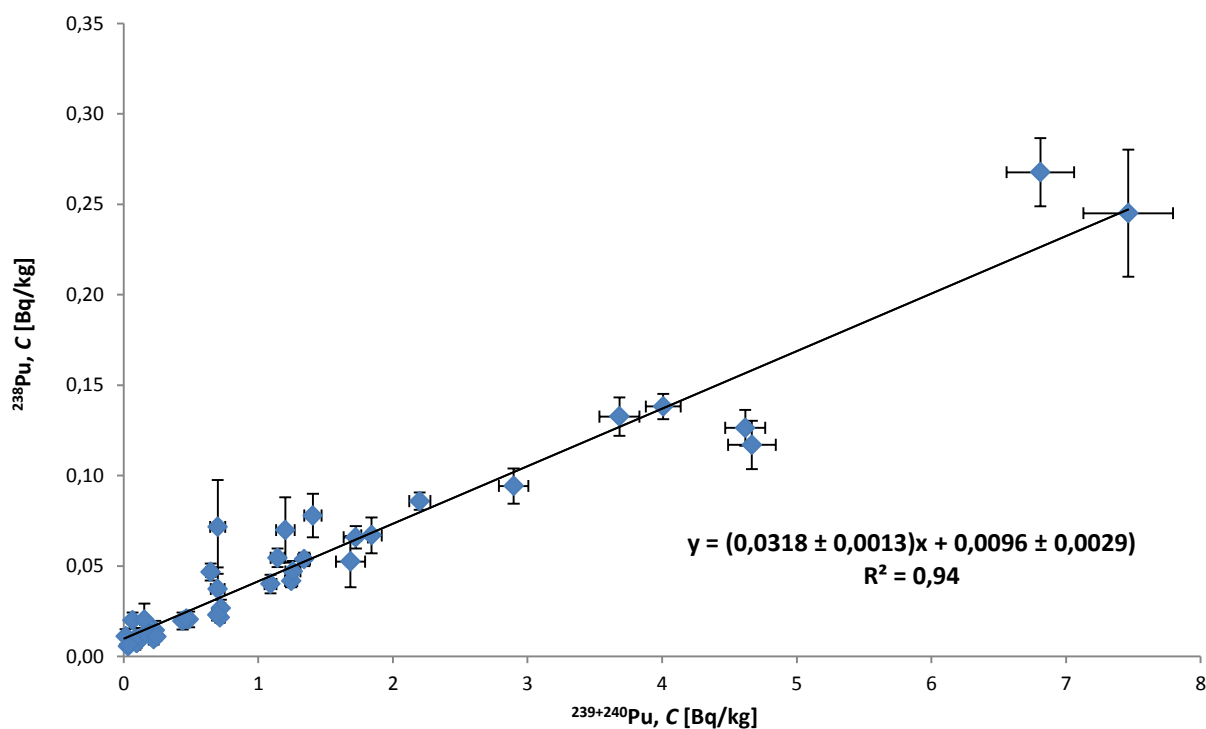


Rysunek 62. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego + SNAP 9A, obliczoną na rok 2013 (UNSCEAR, 1982, 2000).

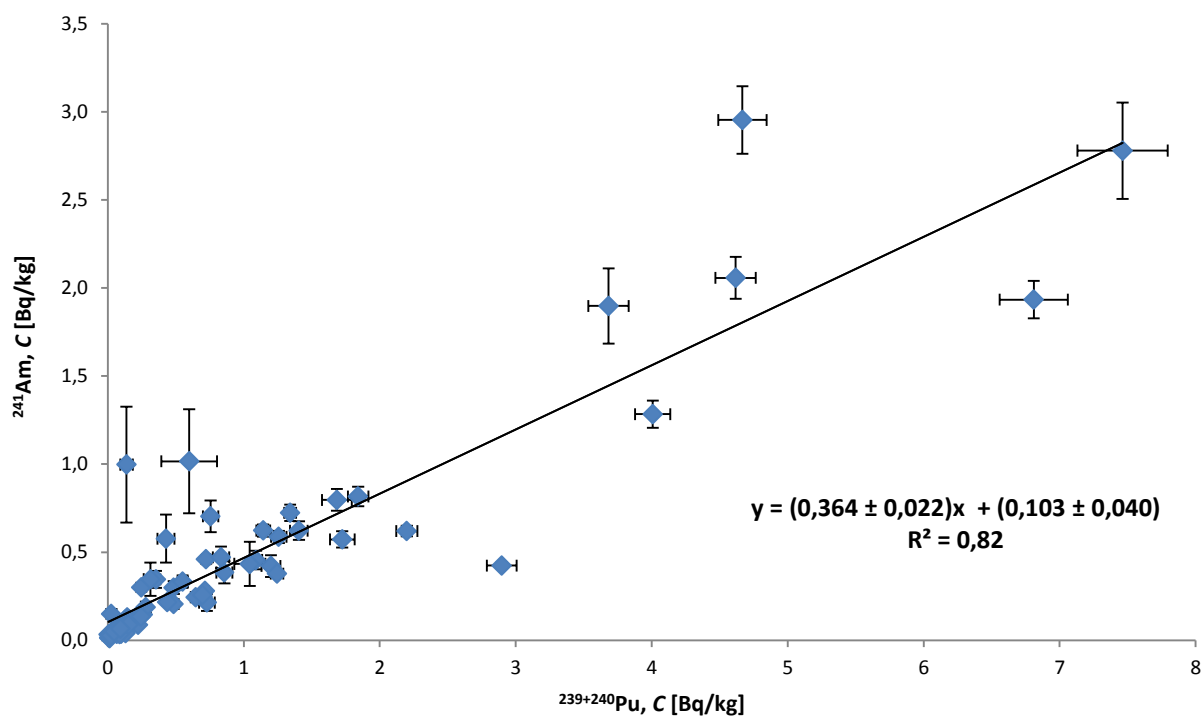


Rysunek 63. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona – wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego, obliczoną na 2013 r. dla półkuli północnej (UNSCEAR, 1982, 2000).

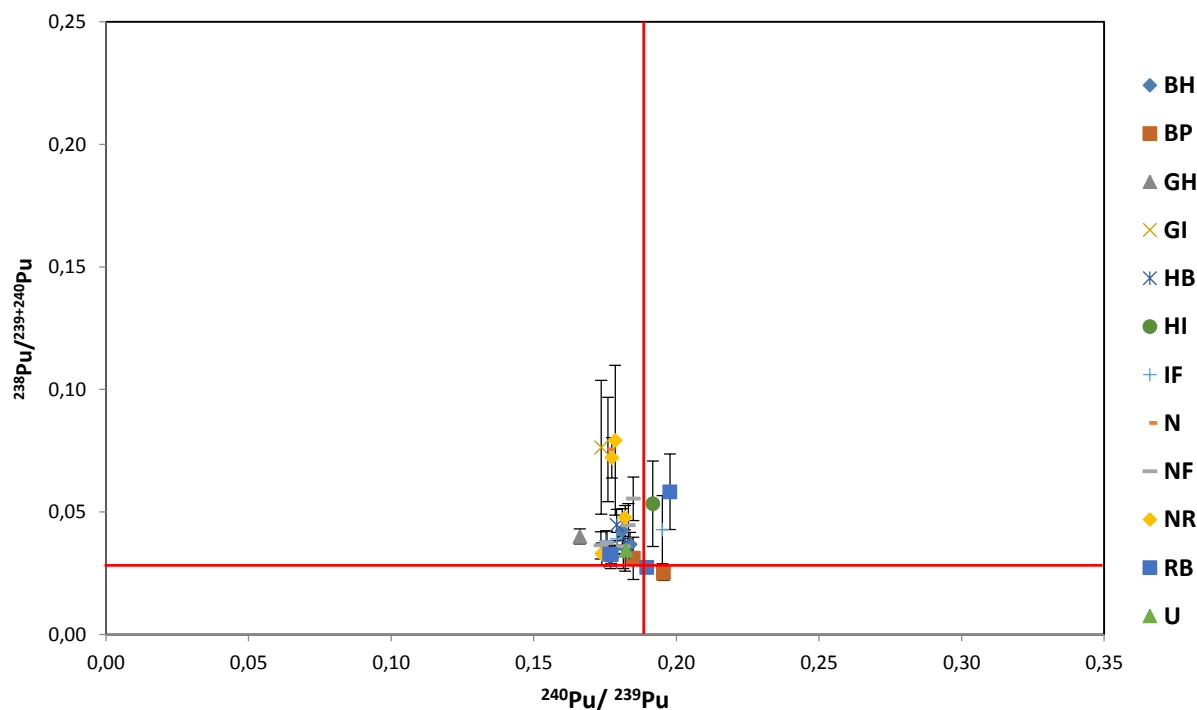
z całego badanego terytorium. Tym niemniej, podsumowując tą część rozważań, można wysunąć, póki co, przypuszczenie, że globalny opad stanowił główną przyczynę występowania antropogenicznych aktywności w arktycznej tundrze. Sporządzono także drugi rodzaj wykresów dla izotopów Pu i Am, próbując znaleźć linię trendu wraz ze współczynnikami dopasowania w badanym obszarze (rys. 64, 65). Współczynniki kierunkowe otrzymanych regresji liniowych dla ^{238}Pu ($^{239+240}\text{Pu}$) oraz ^{241}Am ($^{239+240}\text{Pu}$) osiągnęły wartości: $0,0318 \pm 0,0013$ i $0,364 \pm 0,022$, odpowiednio, co w granicach niepewności jest tożsame z wartościami referencyjnymi dla opadu globalnego (tabela 26). Z drugiej strony, znów zaobserwować można większy rozrzut punktów wokół dopasowanej prostej w wypadku relacji pomiędzy Am-241 i Pu-239+240 niż dla Pu-238 a Pu-239+240. Interesujące jest także zestawienie wyników uzyskanych na podstawie pomiarów aktywności na spektrometrach promieniowania alfa z pomiarami stosunków atomowych wyznaczonych na spektrometrze mas dla izotopów Pu (rys. 66). Wyniki układają się głównie wokół punktu przecięcia linii referencyjnych typowych dla testów z bronią jądrową (+ SNAP 9A). W zasadzie zastanawiające są jedynie wartości min i max stosunku $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, które pojawiły się na Grenlandii dokładnie w tym samym stanowisku (IF), a ich wartość była albo około 2 razy niższa lub dwa razy wyższa w stosunku do wartości odniesienia 0,18 (tabela 4). Świadczyłyby to o nadmiarze w pierwszym przypadku i niedoborze w drugim rozszczepialnego izotopu ^{239}Pu . Nadmiar może pochodzić z Pu konstrukcyjnego materiału bomby jądrowej, która nie podległa eksplozji, a niedomiar z wybuchu termojądrowego o dużej wydajności. Zaskakuje, że obydwa wyniki pochodzą z jednej lokalizacji. Dla tych próbek niestety nie udało się określić $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, bowiem $C_{\text{Pu-238}} < \text{MDC}_{\text{Pu-238}}$, czyli nie występują na omawianym wykresie (rys. 66).



Rysunek 64. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-238 (y) a Pu-239+240 (x) wraz z dopasowaną, metodą najmniejszych kwadratów, linią trendu w postaci: $y = ax + b$ dla całego regionu. Równanie prostej i wartość R^2 zostały zamieszczone obok linii trendu.



Rysunek 65. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Am-241 (y) a Pu-239+240 (x) wraz z dopasowaną metodą najmniejszych kwadratów linią trendu w postaci: $y = ax + b$ dla całego regionu. Równanie prostej i wartość R^2 zostały zamieszczone obok linii trendu.

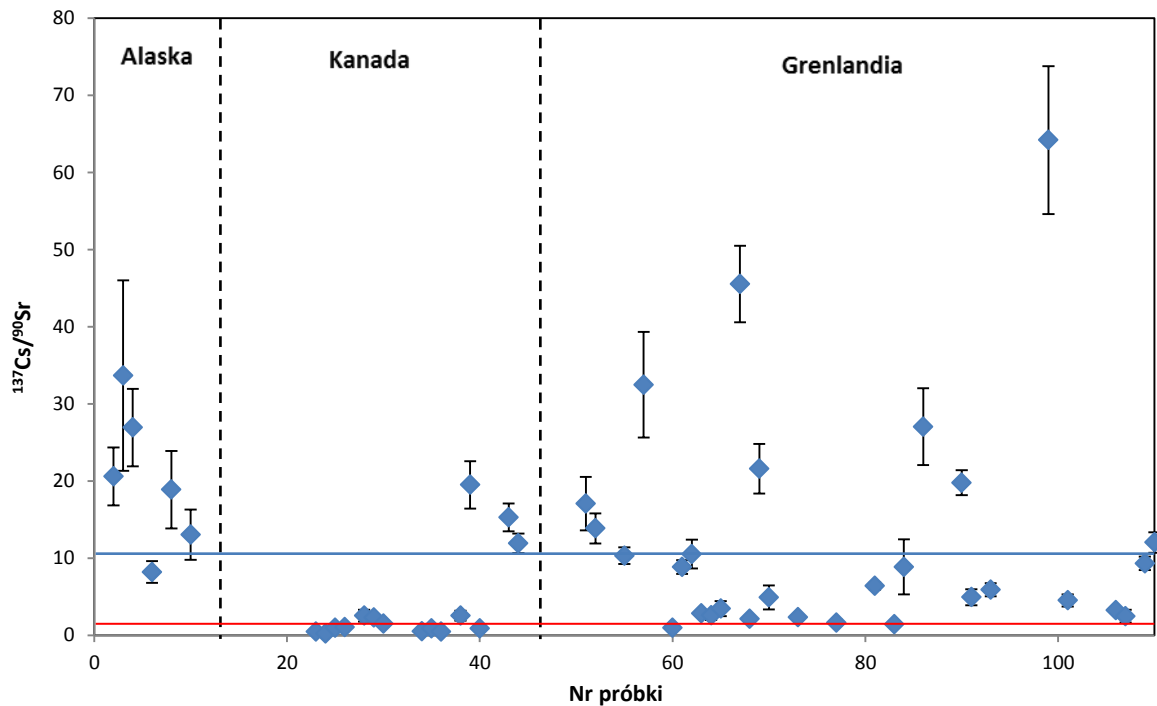


Rysunek 66. Obraz graficzny wartości stosunków izotopowych $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ oraz $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ w badanych próbkach zaszerzowanych w wyróżnione subregiony. Czerwone linie oznaczają wartości wspomnianych stosunków izotopowych typowych dla globalnego opadu promieniotwórczego + SNAP 9A, obliczonych na 2013 r. dla półkuli północnej (UNSCEAR, 1982, 2000).

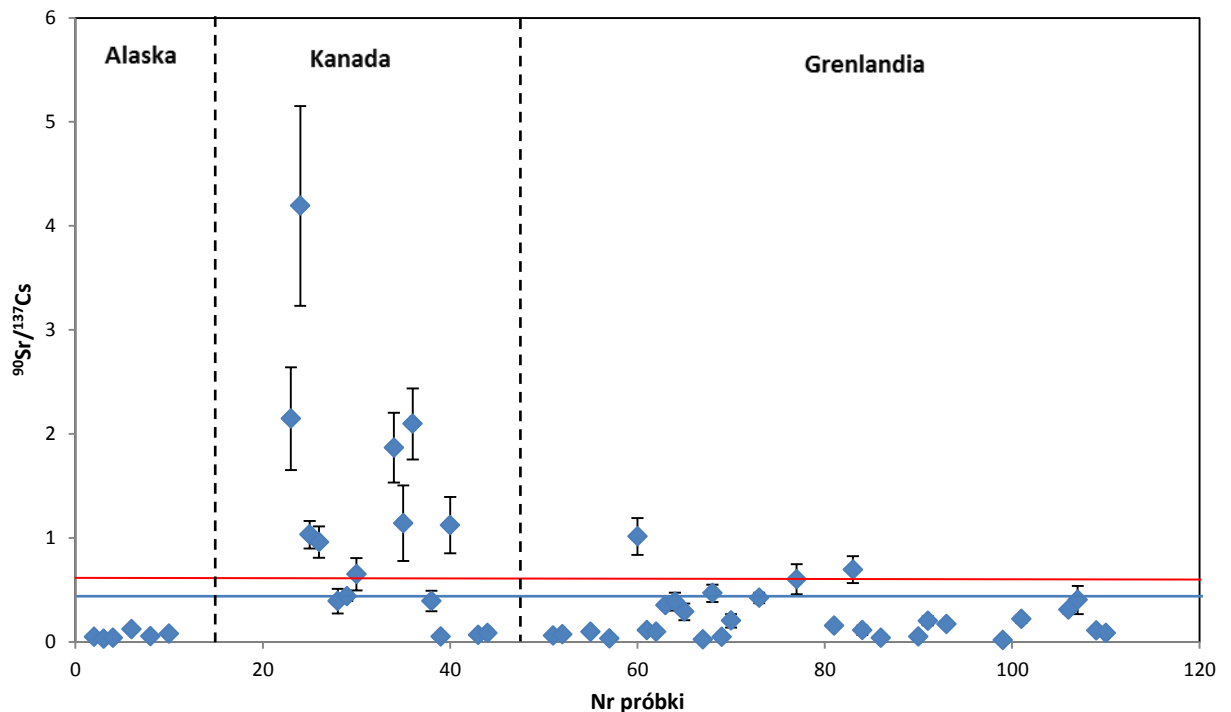
Reasumując, powyższa analiza urealnia pointę, że globalny opad promieniotwórczy, traktowany łącznie z tzw. katastrofą SNAP 9A, był dominującym źródłem transuranowców w porostach i mchach zebranych w rozważanym terytorium. Najprawdopodobniej jednak, istnieje pewna lokalna heterogeniczność w dystrybucji Am-241 i izotopów Pu uwolnionych w testach z bronią jądrową, ujawniająca się przede wszystkim na Grenlandii, być może z uwagi na względną bliskość Nowej Ziemi (w stosunku do całego badanego regionu). Wskazują na to wyniki uzyskane dwiema metodami: dzięki spektrometrii promieniowania alfa oraz spektrometrii mas.

Ustalenie pochodzenia ^{137}Cs i ^{90}Sr w analizowanym materiale badawczym, generalnie, okazało się być dość skomplikowane (rys. 67, 68, 69 i 70). W związku z tym, zanim to zostanie rozstrzygnięte, niezbędnym jest objaśnienie kroków podjętych w celu rozwiązania tej zagadki. Po pierwsze, w każdym przypadku globalny opad promieniotwórczy był traktowany jako podstawowy poziom odniesienia. Bazowano także na osiągniętej dotąd konkluzji dotyczącej genezy transuranowców w materiale badawczym. Ponadto, w związku ze złożonością problemu, zdecydowano się odnaleźć najbardziej prawdopodobne linie trendów dla związków: $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ oraz $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$ w poszczególnych subregionach (co wydawało się najrozsądniejszym wyjściem, zważywszy, że ustalono pochodzenie $^{239+240}\text{Pu}$). Badany obszar został podzielony tym razem następująco: Alaska (N), Przejście Północno – Zachodnie (HI, BH, GH, BP, RB), Labrador (HB) oraz Grenlandia (U, IF, GI, K, NR, NQ, NF). Konfigurację tę ustalono na podstawie położenia stanowisk oraz podobieństwa jak i istotnych różnic pomiędzy wynikami dla tych lokalizacji. Kierując się uzyskaniem najlepszej możliwej charakterystyki danego wyróżnionego rejonu, grupowano, następnie, wyniki stężenia aktywności: Cs-137, Sr-90, Pu-239+240 na podstawie odpowiadających im stosunków izotopowych; nawet pomiędzy stanowiskami w obrębie danego podobszaru. Zachowana została numeracja trendów w danym regionie, tzn. dana nazwa trendu odnosi się zawsze do tego samego zbioru próbek. Sposób uporządkowania wyników wykorzystanych w tego typu analizie wraz z nazwami trendów oraz kodami próbek zebrano w tabeli 29 (Aneks), a geograficzny rozkład trendów przedstawiono na rysunku 71.

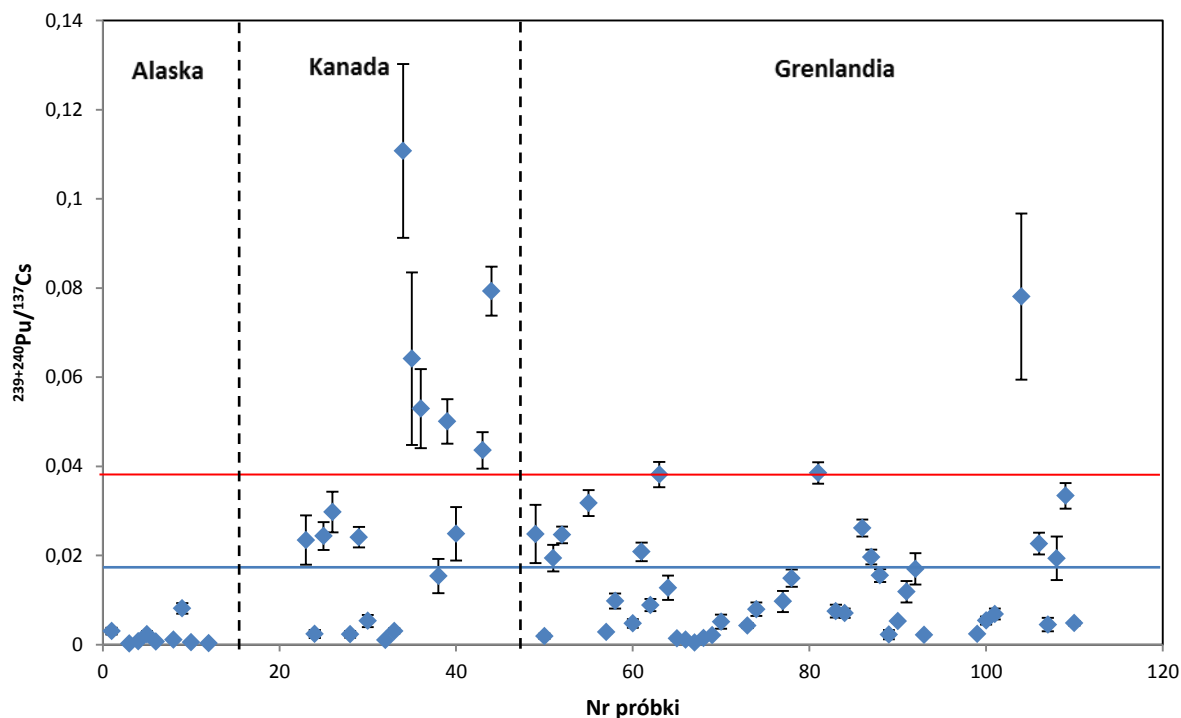
Gdy chodzi o relację pomiędzy Cs-137 a Sr-90, zdecydowano się zaprezentować graficznie zarówno wartości stosunku $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ oraz $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$, gdyż w ocenie autorki pozwalało to na pełniejsze zobrazowanie zależności pomiędzy tymi izotopami. Jako że występował duży rozrzut wartości wspomnianych ilorazów, skrajnie niskie wyniki, $\ll 1$, ginęły na wykresie przy wartościach $\gg 1$. Dzięki dwukierunkowemu przedstawieniu relacji pomiędzy radiocezem i radiostrontem, uniknięto przeoczenia istotnych cech tej zależności. Graficzny obraz stosunku $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ oraz $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ (rys. 67 i 68) w poszczególnych subregionach pozwala zaobserwować, że cez-137 dominował nad strontem-90 na Alasce dla każdego punktu, w mniejszym stopniu widać było to także Grenlandii, natomiast w Kanadzie dla wielu punktów występowała nadwyżka strontu-90 w stosunku do cezu-137. Kolejne wykresy zależności izotopowych: $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ oraz $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ w zasadzie rozwiązują kwestię skażeń na Alasce (rys. 69 i 70). Otóż Pu-239+240 przeważał tam nad Cs-137, lecz relacja tego izotopu Pu i Sr-90 była dość zgodna z poziomem globalnego opadu. Konkludując, skażenie radioaktywne próbek na Alasce było wywołane przede wszystkim opadem z Fukushima, stamtąd głównie pochodził Cs-137. Źródłem izotopów Pu, Am-241, Sr-90 był tam globalny opad promieniotwórczy + SNAP 9A (który oczywiście wniósł też Cs-137, ale zanedbywalnie w stosunku do opadu z Fukushima).



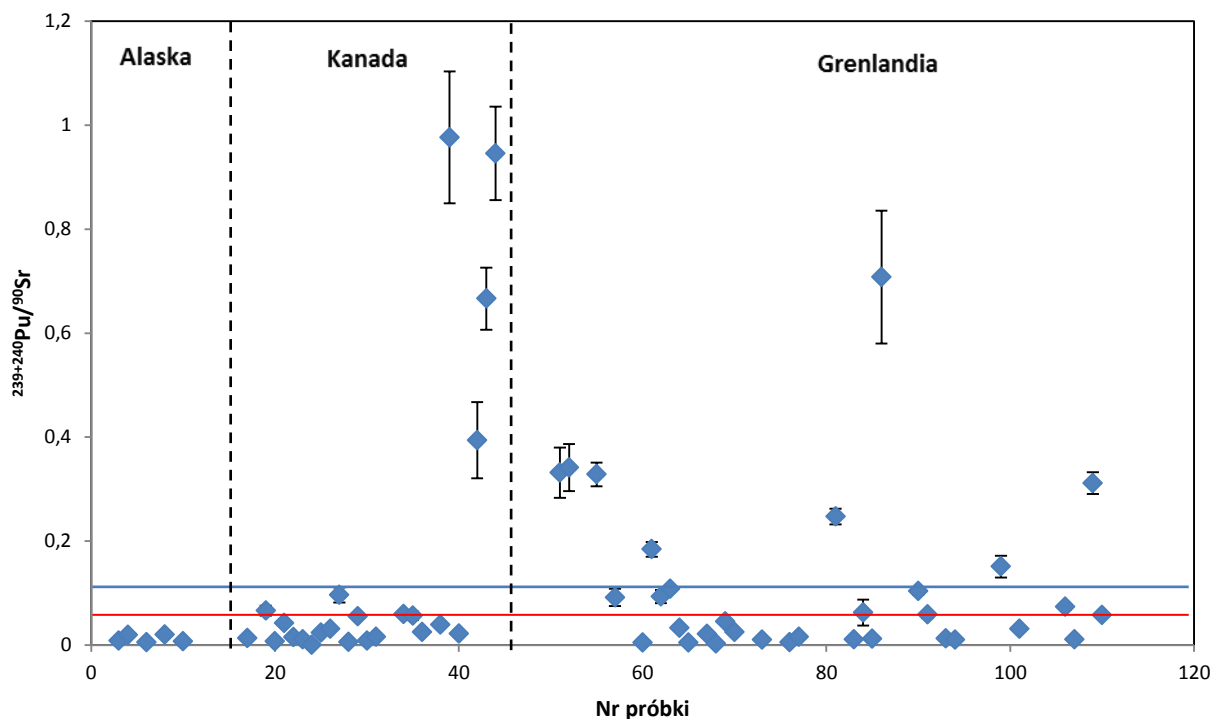
Rysunek 67. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona – wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego, obliczoną na 2013 r. dla półkuli północnej (UNSCEAR 1982, 2000).



Rysunek 68. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona – wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego, obliczoną na rok 2013 dla półkuli północnej (UNSCEAR, 1982, 2000).



Rysunek 69. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona – wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego, obliczoną na rok 2013 dla półkuli północnej (UNSCEAR, 1982, 2000).

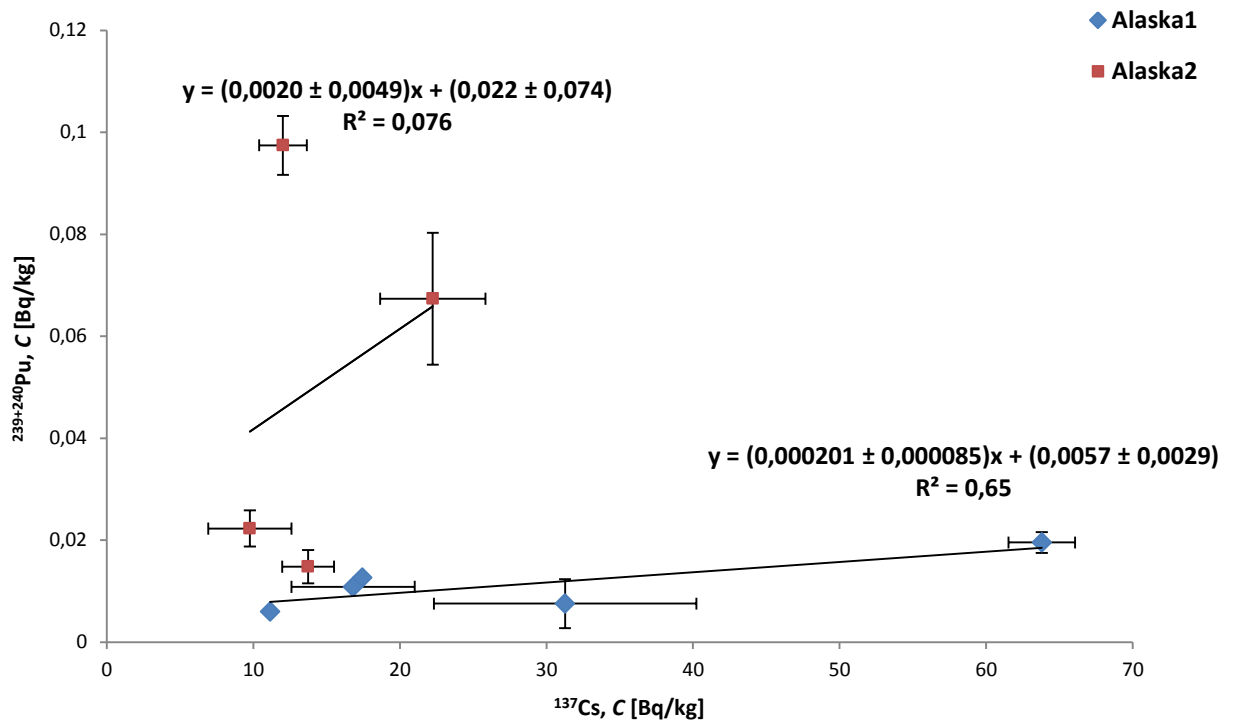


Rysunek 70. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu, zaś czerwona wartość typową dla globalnego opadu promieniotwórczego, obliczoną na rok 2013 dla półkuli północnej (UNSCEAR, 1982, 2000).

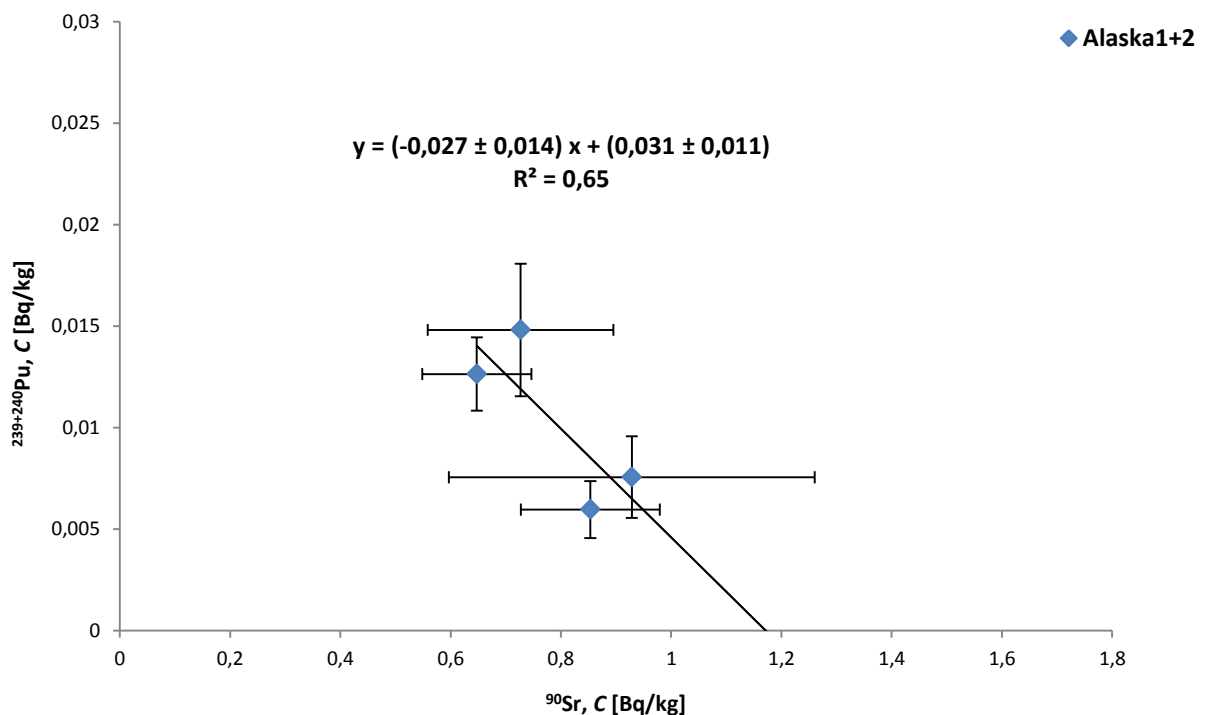
Potwierdzają to otrzymane regresje liniowe Alaska1 i Alaska2 dla zależności pomiędzy Pu-239+240 a Cs-137 (rys. 71, 72). Współczynniki kierunkowe dwóch ujawniających się tam korelacji $0,0020 \pm 0,0049$ i $0,000201 \pm 0,000085$ są o rząd lub dwa, odpowiednio, niższe w stosunku do wartości referencyjnej $-0,039$ (tabela 4). W kwestii jedyne trendu dla Pu-239+240 i Sr-90 – Alaski1+2 (rys. 71, 73), nie udało się uzyskać racjonalnego rezultatu, aczkolwiek wartość bezwzględna współczynnika kierunkowego: $0,027 \pm 0,014$ jest znacznie bliższa, w granicach niepewności, poziomowi typowemu dla opadu globalnego: $0,059$ (tabela 4). Ten słaby sygnał testów z bronią jądrową w tundrze z Nome, sugeruje stosunkowo młody wiek zebranych tam porostów i mchów. Można by je datować na lata 70 – 80 XX wieku, gdy wypadanie radionuklidów ze stratosfery stawało się coraz mniejsze i powoli zanikało.



Rysunek 71. Główne geograficzne rozmieszczenie znalezionych trendów liniowych dla zależności $^{239+140}\text{Pu}$ (^{137}Cs) oraz $^{239+240}\text{Pu}$ (^{90}Sr).



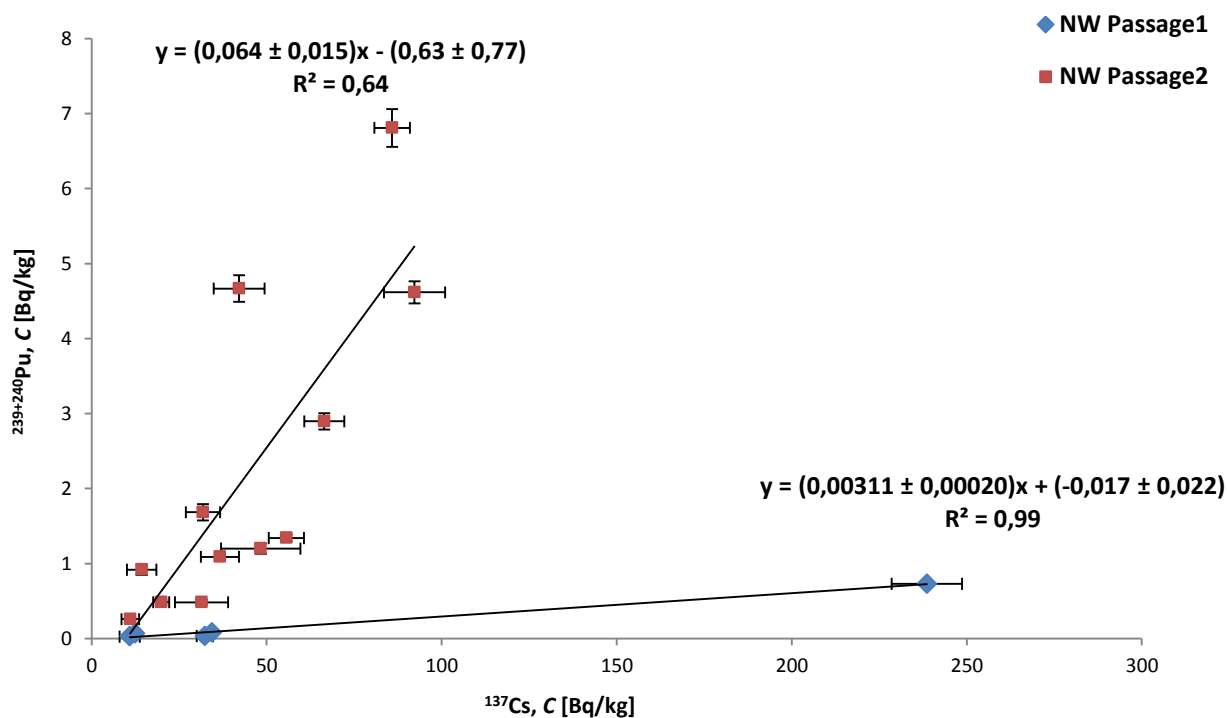
Rysunek 72. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Cs-137 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Alaski. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.



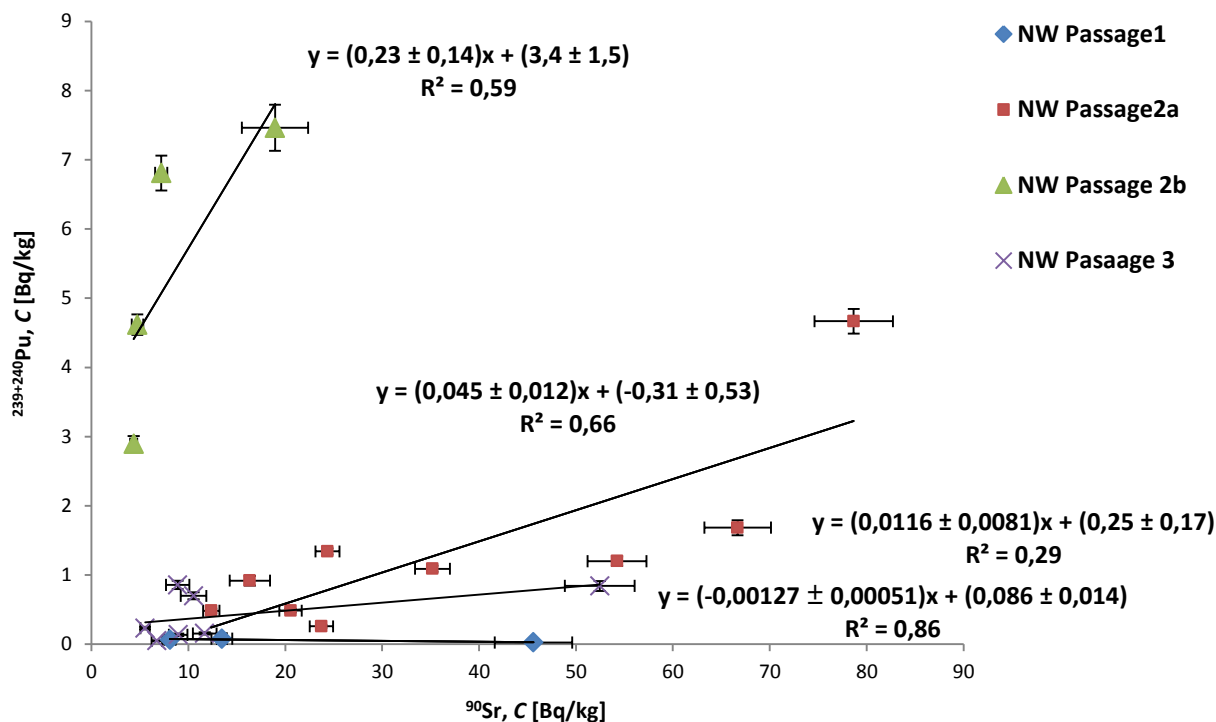
Rysunek 73. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Sr-90 (x) wraz z dopasowaną, metodą najmniejszych kwadratów, linią trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Alaski. Równanie prostej i wartość R^2 zostały zamieszczone obok linii trendu.

Wykresy prezentujące wartości stosunków izotopowych: $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ oraz $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ (rys. 69, 70) nie są dostatecznie pomocne w ustaleniu źródła kontaminacji cezem i strontem w Kanadzie i na Grenlandii. Natomiast znalezione trendy dla wyżej wymienionych par izotopów nieco rozjaśniają sytuację (rys. 74 – 79). Przy czym z regionu Arktyki Kanadyjskiej wydzielono rejon Przejścia Północno – Zachodniego i Labrador. Gdy chodzi o ten pierwszy, uzyskano współczynniki kierunkowe dla dwóch znalezionych tam relacji w wypadku Pu-239+240 i Cs-137: $0,0031 \pm 0,00020$ (NW Passage1) i $0,0635 \pm 0,0151$ (NW Passage2) (rys. 71, 74). Na podstawie zależności Pu-239+240 od Sr-90 dostrzeżono 4 rodzaje trendów NW Passage1, NW Passage2a, NW Passage2b oraz NW Passage3 o współczynnikach: $0,00127 \pm 0,00051$ (wartość bezwzględna), $0,045 \pm 0,012$, $0,23 \pm 0,14$ i $0,0116 \pm 0,0081$, odpowiednio (rys. 71, 75). Ważnym jest tutaj zwrócenie uwagi na fakt nieistnienia trendu 3 dla pary Pu-239+240 i Cs-137, gdyż po prostu $C_{\text{Cs-137}} < \text{MDC}_{\text{Cs-137}}$, podczas gdy $C_{\text{Sr-90}} > \text{MDC}_{\text{Sr-90}}$ dla tej grupy próbek. Dzięki danym w tabeli 29 (Aneks) można zorientować się w podziale stanowisk pomiędzy znalezionymi trendami. NW Passage1 tworzą głównie próbki z Gjøa Haven (GH), NW Passage2 powstał na podstawie wyników w większości uzyskanych z półwyspu Boothia (BP), Resolute (RB) i w mniejszym stopniu z Bernard Harbour (BH). Ostatni trend – NW Passage3 to zestaw danych otrzymanych przede wszystkim w Herschel Island (HI) oraz Bernard Harbour (BH).

Interpretacja uzyskanych danych mogłaby być zatem następująca: dla próbek tworzących trend 1, obecność cezu-137 i strontu-90 wydaje się mieć dodatkowe źródło poza globalnym opadem, w przypadku korelacji 2 pochodzenie cezu-137 i strontu-90 jest ewidentnie związane tylko z testami broni jądrowej, przy czym pojawił się także proces



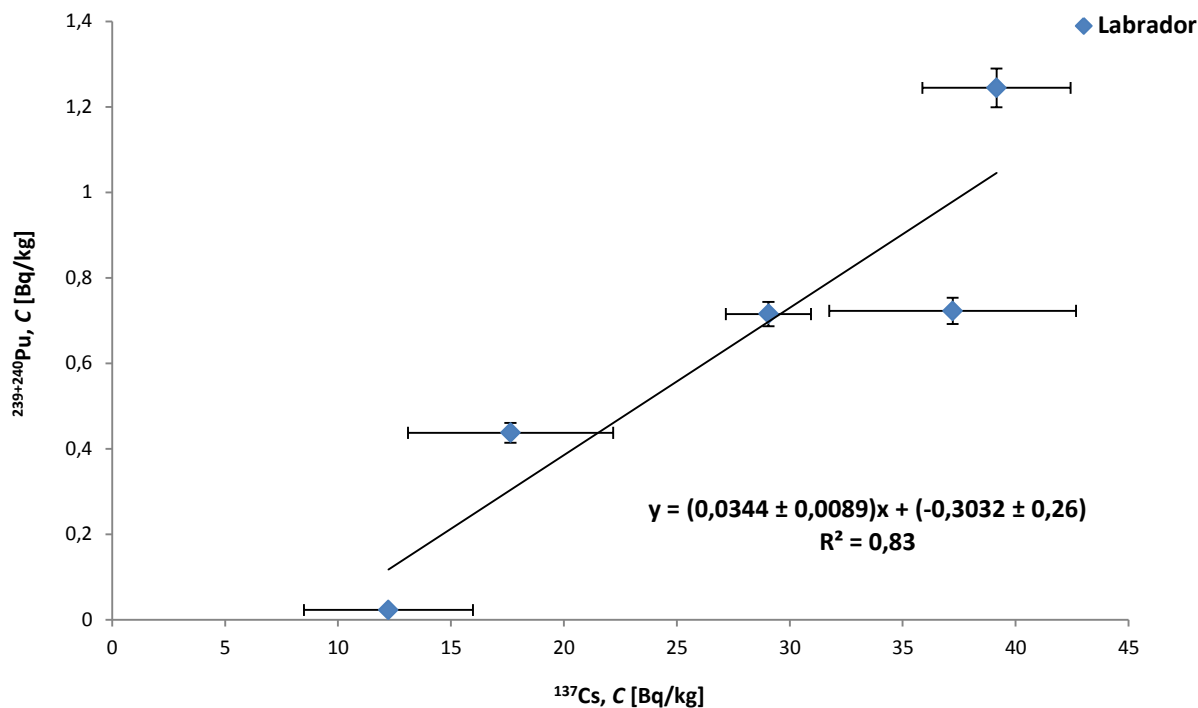
Rysunek 74. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Cs-137 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Przejścia Północno – Zachodniego. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.



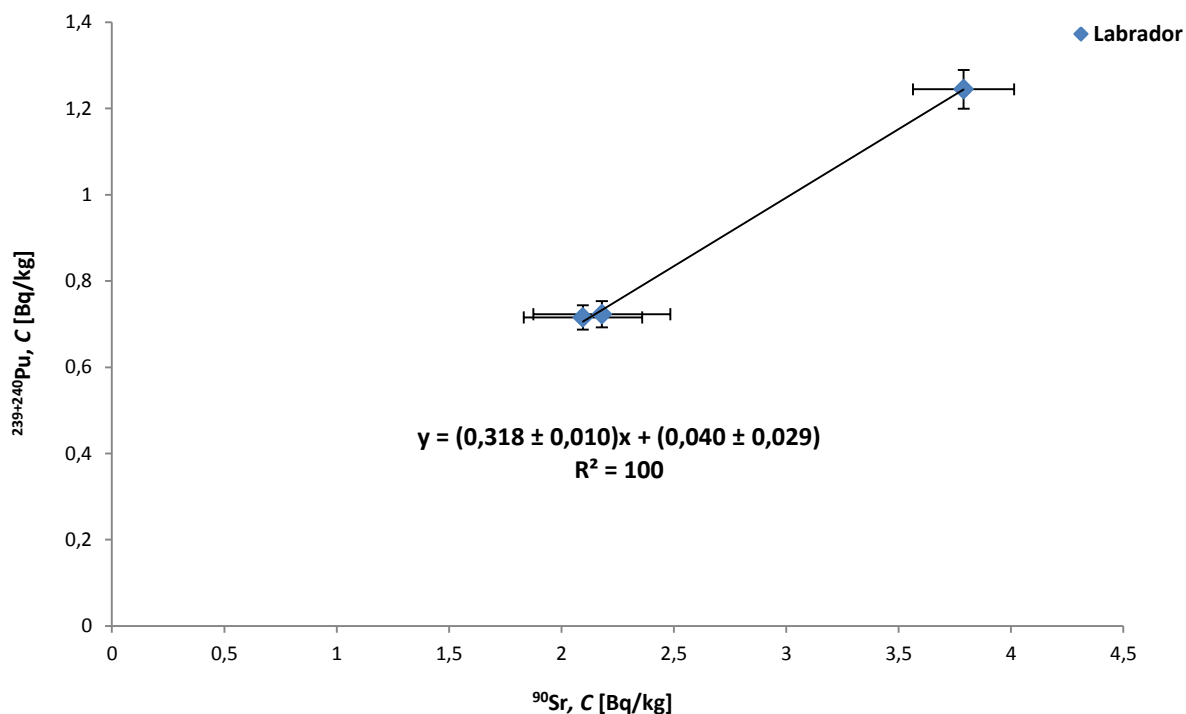
Rysunek 75. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Sr-90 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Przejścia Północno – Zachodniego. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.

wymywania tego drugiego o zróżnicowanej intensywności. Natomiast manifestująca się obecność Sr-90 w przypadku 3, także wskazuje na wpływ dodatkowego uwolnienia jak dla 1, zaś całkowity brak Cs-137 być może oznacza jego silne usuwanie z porostów i mchów. Wobec tego, porządkując te ustalenia geograficznie (rys. 71), w części południowej rozważanego terytorium – HI, GH i części BH ewidentny jest udział dodatkowego czynnika powodującego zawyżenie ponad poziom globalnego opadu analizowanych relacji izotopowych. W części wysuniętej bardziej na północ – BP i RB (częściowo BH) obserwuje się decydujący wpływ eksplozji jądrowych na radiokontaminację tundry, przy czym w Resolute (RB) widoczne jest wymywanie strontu, a na półwyspie Boothia (BP) – cezu.

Pozostaje ustalić, co mogło przyczynić się do wzrostu kontaminacji Cs-137 i Sr-90 ponad poziom opadu globalnego w części południowej rozważanego kanadyjskiego subregionu. Jak wiadomo, chmura czarnobylska dotarła w region Przejścia Północno – Zachodniego (Taylor i inni, 1988), jednak to tłumaczyłoby jedynie nadwyżkę Cs-137 uchwyconą w kilku próbkach (trend 1). Bardzo mało prawdopodobny wydaje się także wpływ uwolnień z Sellafield, gdyż ten powinien być widoczny na całej linii brzegowej, nie ma powodu by uprzywilejowane były tylko wybrane stanowiska. Czy jest możliwe zatem, by skażenia te pochodziły z katastrofy satelity Kosmos-954? Artykuł Taylor'a i innych (1979) zdaje się temu przeczyć. Autorzy Ci badali próbki porostów przede wszystkim z okolic Jeziora Niewolniczego, ale także z miejsc oddalonych od niego na północ oraz południe, i te ostatnie traktowali jako próbki kontrolne. Dostrzegli obecność krótkożyciowych produktów reakcji rozszczepienia w materiale traktowanym jako potencjalnie skażony w wyniku zniszczenia rdzenia reaktora z Kosmos-954. Lecz izotopy te widoczne były także w próbkach



Rysunek 76. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Cs-137 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Labradoru. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.

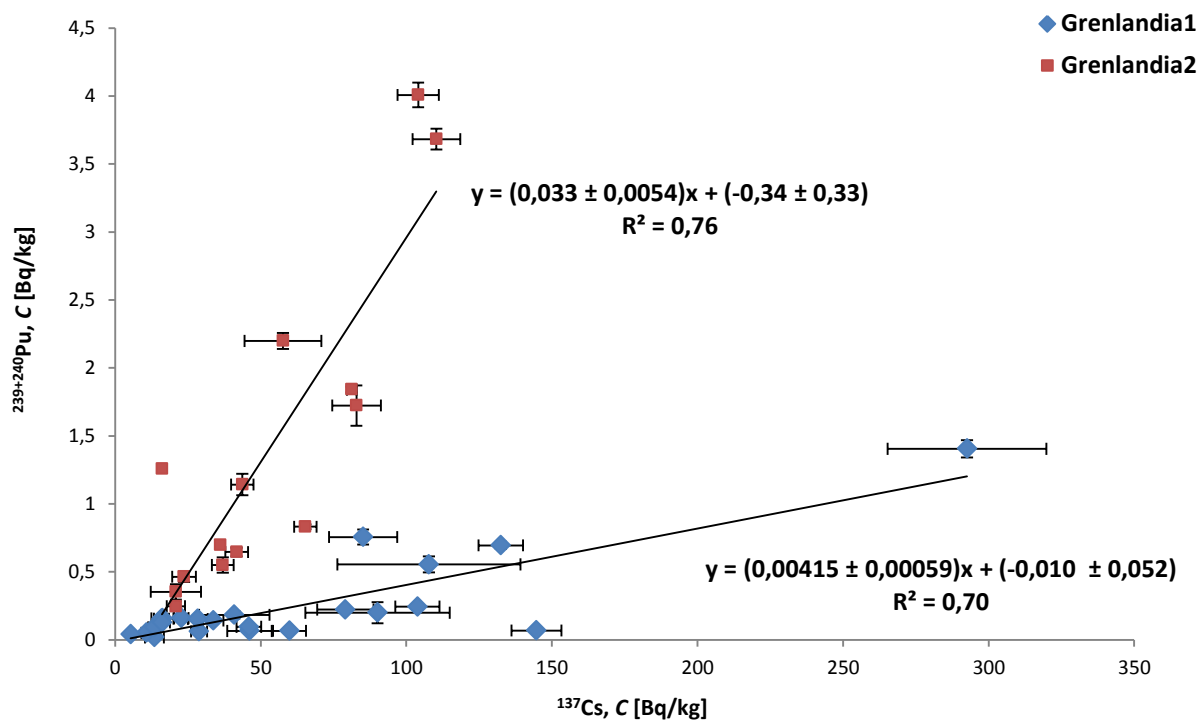


Rysunek 77. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Sr-90 (x) wraz z dopasowaną, metodą najmniejszych kwadratów, linią trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Labradoru. Równanie prostej i wartość R^2 zostały zamieszczone obok linii trendu.

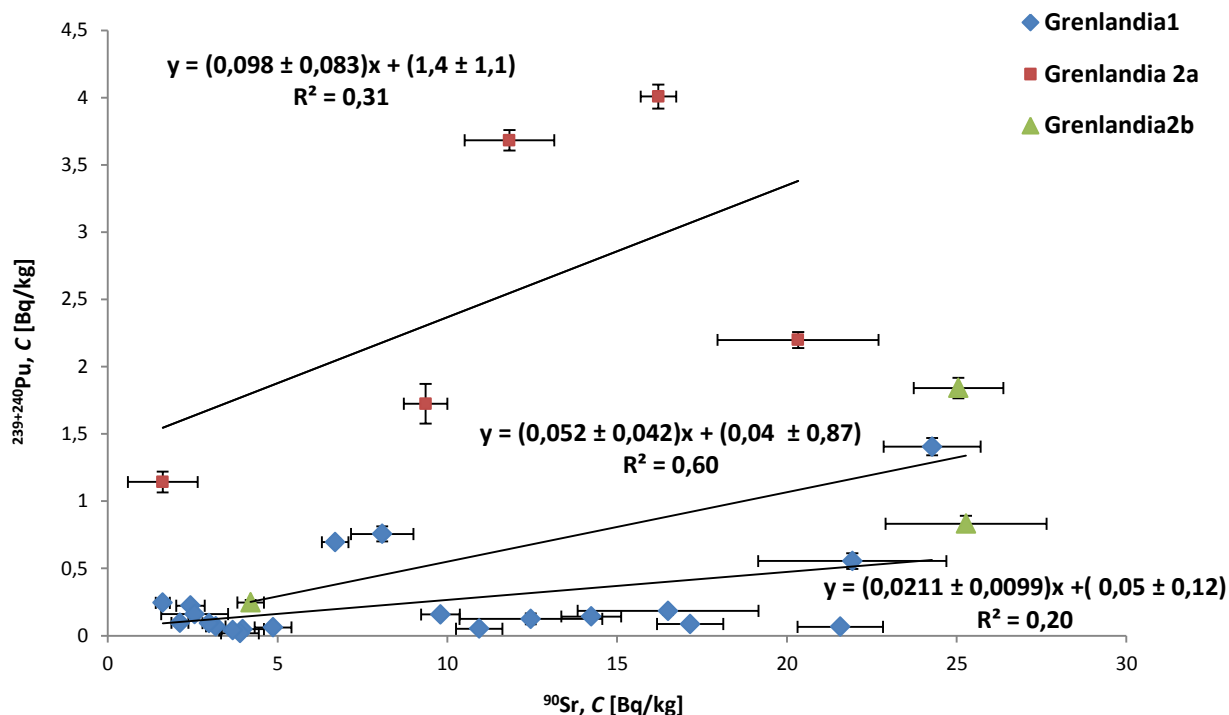
kontrolnych, co do których badacze mieli przekonanie o niemożliwości wystąpienia skażenia radioaktywnymi cząstkami z satelity. Wobec tego przyjęto za najbardziej wiarygodną wersję, iż nie można jednoznacznie ocenić pochodzenia zaobserwowanych skażeń w porostach w rejonie Jeziora Niewolniczego, tym bardziej z uwagi na interferencję z chińskimi testami broni jądrowej w 1977 i 1978. Generalnie przyjęto także za wysoce nieprawdopodobne uwypuklenie się skażeń w wyniku splonienia satelity Kosmos-954 w obszarach odległych od miejsca katastrofy. Niemniej, trudno znaleźć inne racjonalne wytłumaczenie dla uchwyconej w niniejszych badaniach nadwyżki radiocezu i radiostrontu dla zbioru danych 1 i 3.

Sytuacja na Labradorze wydaje się być klarowana (rys. 71, 76, 77). W związku z otrzymanymi tam parametrami regresji liniowej osiągającymi wartości: $0,0344 \pm 0,0089$ dla $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ i $0,318 \pm 0,010$ dla $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$, sądzić należy, że zasadniczym źródłem Cs-137 oraz Sr-90 był globalny opad promieniotwórczy ze współlistniejącym procesem utraty strontu.

Dla ostatniego subregionu – Grenlandii, także zdecydowano się na pewne rozróżnienie punktów pomiarowych, uzyskując kilka korelacji. Współczynniki kierunkowe dla przypadku $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ wyniosły: $0,00415 \pm 0,00059$ – trend 1 oraz $0,033 \pm 0,0054$ – trend 2. Z kolei dla związku $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$ było to: $0,0211 \pm 0,0099$ – trend 1, $0,098 \pm 0,084$ – trend 2a i $0,052 \pm 0,042$ – trend 2b (rys. 71, 78, 79). Oznacza to, że występowanie Cs-137 ma podłoże najprawdopodobniej również postczarnobyłskie (trendy 1), na co wskazywali też inni autorzy (Aarkrog, 1994; Dahlgaard, 2004). Nie ujawnia się to jednak w całym analizowanym obecnie regionie. Dla relacji 2 otrzymano sygnaturę oznaczającą dominację globalnego opadu, przy czym trend 2a wskazuje na jednoczesną utratę Sr-90.



Rysunek 78. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Cs-137 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Grenlandii. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.



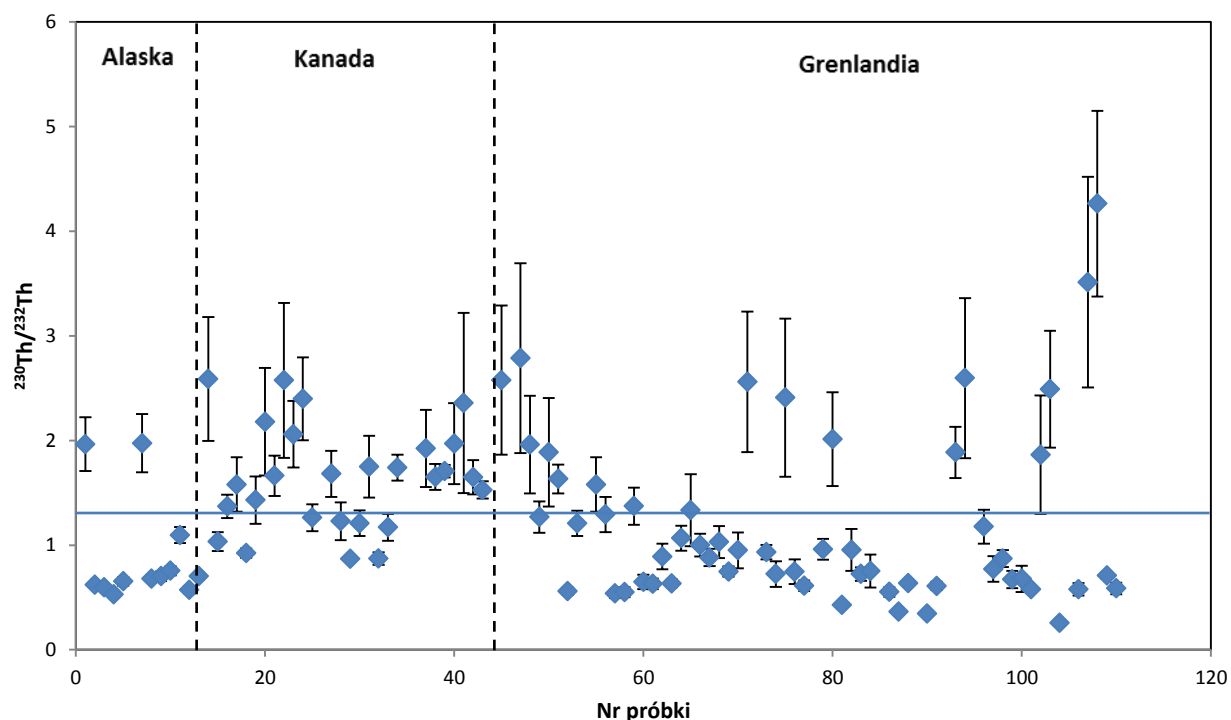
Rysunek 79. Wykres zależności pomiędzy stężeniami aktywności izotopów Pu-239+240 (y) a Sr-90 (x) wraz z dopasowanymi, metodą najmniejszych kwadratów, liniami trendu w postaci: $y = ax + b$ dla danych z Grenlandii. Równania prostych i wartości R^2 zostały zamieszczone obok odpowiadających im trendów.

Zarysowuje się więc pewien obraz dotyczący rodowodu ^{137}Cs i ^{90}Sr w tundrze Arktyki Zachodniej. W każdym z subregionów widać wpływ globalnego opadu promieniotwórczego na zróżnicowanym poziomie. Na Alasce dominują nad nim uwolnienia z Fukushima, na Grenlandii zaobserwowano niewielki udział prawdopodobnie chmury czarnobylskiej, a w Kanadzie istnieją obszary przejawiające skażenia o nieznanym podłożu, aczkolwiek ich powiązanie z katastrofą satelity Kosmos-954 stanowi najrozsądniejsze wytłumaczenie. Na Grenlandii, Labradorze, a także w rejonie Przejścia Północno – Zachodniego zaobserwowano ponadto zjawisko wypierania Sr-90 z porostów i mchów, jeśli proces ten dotyczył także Cs-137, to w mniejszym stopniu.

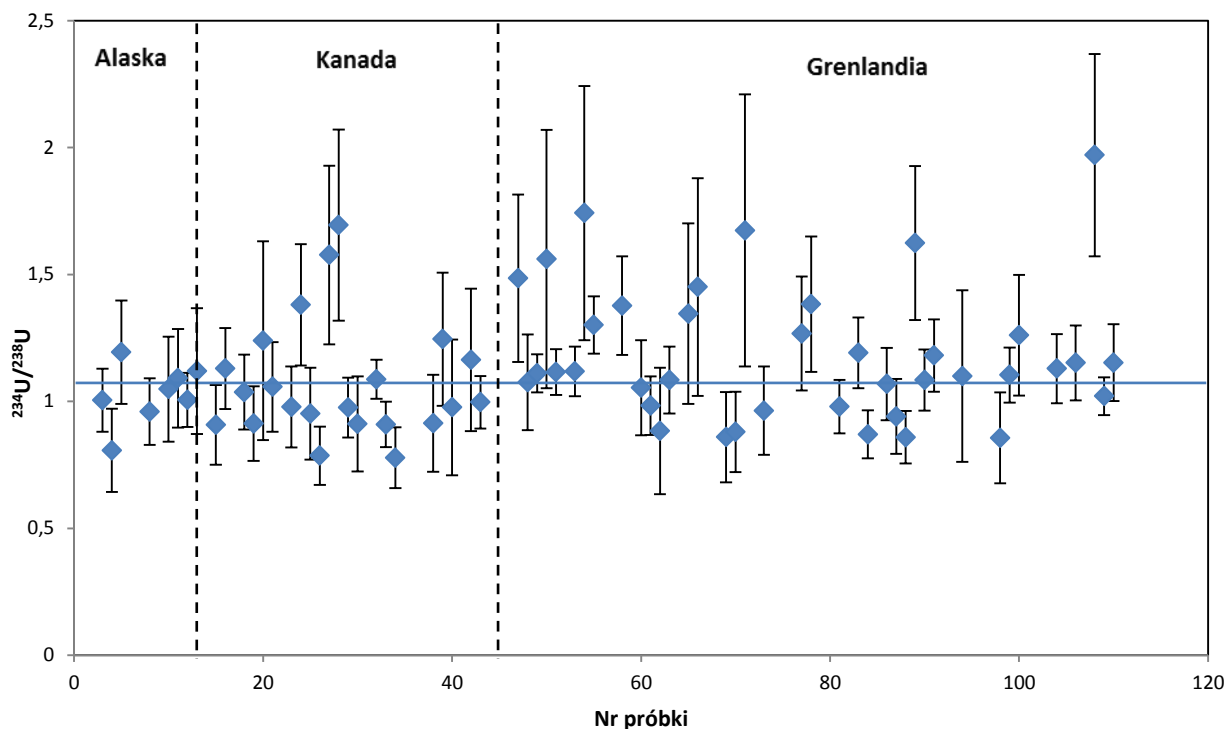
4.3.2 Promieniotwórczość naturalna

Wyznaczono trzy rodzaje relacji pomiędzy naturalnymi izotopami toru i uranu (tabela 26). Dla pierwszej z nich $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ najniższą wartość stanowiło: $0,256 \pm 0,021$ (NF), a najwyższą: $4,26 \pm 0,89$ (NF), z kolei wartość średnia wyniosła: $1,292 \pm 0,076$. W zależności pomiędzy izotopami uranu $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wyniki zawierały się w przedziale od $0,79 \pm 0,11$ (BP) do $1,97 \pm 0,40$ (NF), co dało średnią w wysokości: $1,132 \pm 0,028$. Analizie poddano jeszcze zależność mieszaną: $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ o minimalnej wartości równej: $0,154 \pm 0,027$ (BH), zaś maksymalna osiągnęła: $3,46 \pm 0,42$ (NR), uzyskując wartość średnią: $0,997 \pm 0,071$. Rozrzut uzyskanych wyników był większy dla zależności pomiędzy izotopami toru niż uranu, co przyczyniło się też do otrzymania szerokiego zakresu danych w wypadku relacji mieszanej. Natomiast wartości średnie były bliskie jedności.

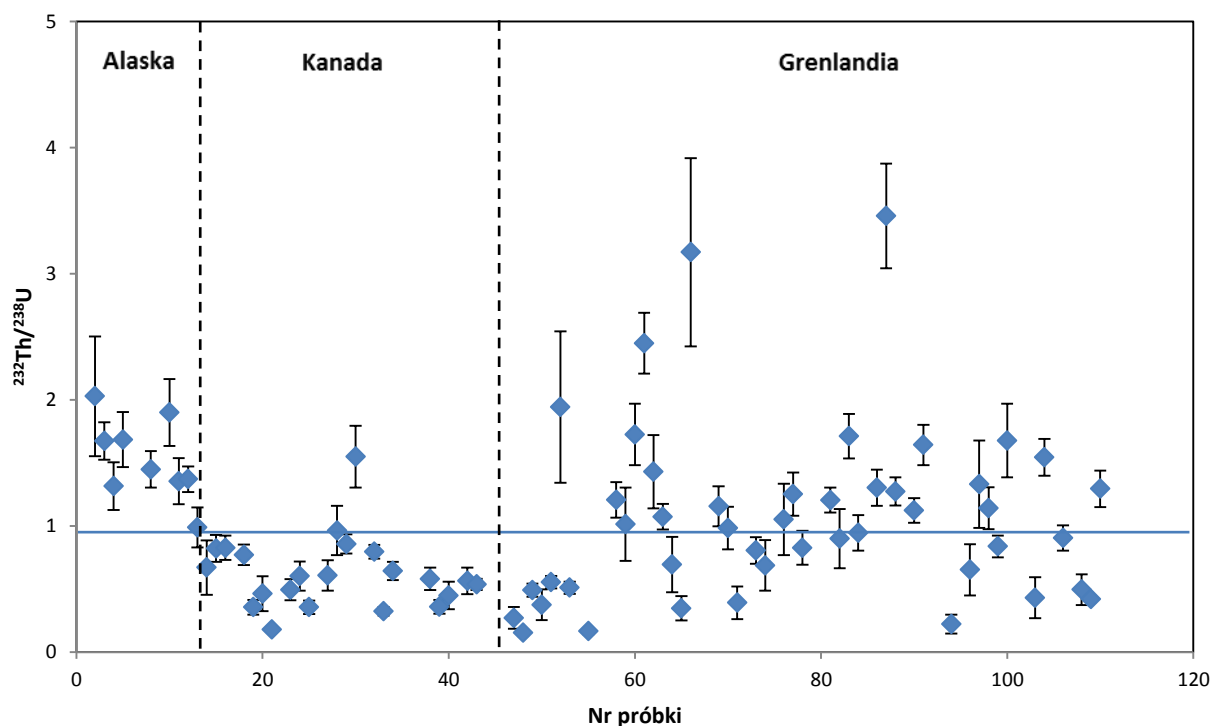
Na podstawie graficznego obrazu na rysunkach 80, 81 i 82 prześledzić można ewentualną zmienność regionalną rozkładu wyników wokół średniej, naniesionej za pomocą poziomej, niebieskiej linii. Przewagę punktów z nadmiarem Th-232 w stosunku do Th-230, w odniesieniu do jedności rzecz jasna, zaobserwowano w przypadku Alaski i Grenlandii. Podczas gdy obszar pomiędzy nimi – Kanada, charakteryzował się z reguły nadmiarem Th-230. Z drugiej strony to na Grenlandii wystąpiło maksimum stosunku izotopowego $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$. Podobnie, Th-232 dominuje pod względem stężenia aktywności nad U-238 na Alasce i Grenlandii, a na terytorium Arktyki Kandyjskiej wręcz przeciwnie. Zapewne związane jest to z geologiczną specyfiką poszczególnych subregionów. Jak wspomniano w rozdziale 1, Kanada jest jednym z kilku najbogatszych w złoża rudy uranowej państw na świecie. W przypadku stosunków izotopów uranu, zarysowuje się drobna różnica pomiędzy wynikami $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ z Kanady i Grenlandii, mogąca wskazywać na pochodzenie tych radionuklidów w materiale badawczym. W Kanadzie ów stosunek izotopów U jest z reguły < 1 , co świadczyłoby o genezie związanej z suchą depozycją (erozja, wietrzenie skał). Z kolei na Grenlandii dla większości próbek U-234 osiągnął nieco wyższe stężenia w stosunku do U-238, co prawdopodobnie wynika z marygenicznego pochodzenia izotopów uranu. Generalnie zaś, otrzymane wyniki nie ujawniły odchyleń, które wskazywałyby na obecność TENORMu w tundrze Arktyki Zachodnie, pod względem izotopów uranu i toru.



Rysunek 80. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu.



Rysunek 81. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu.

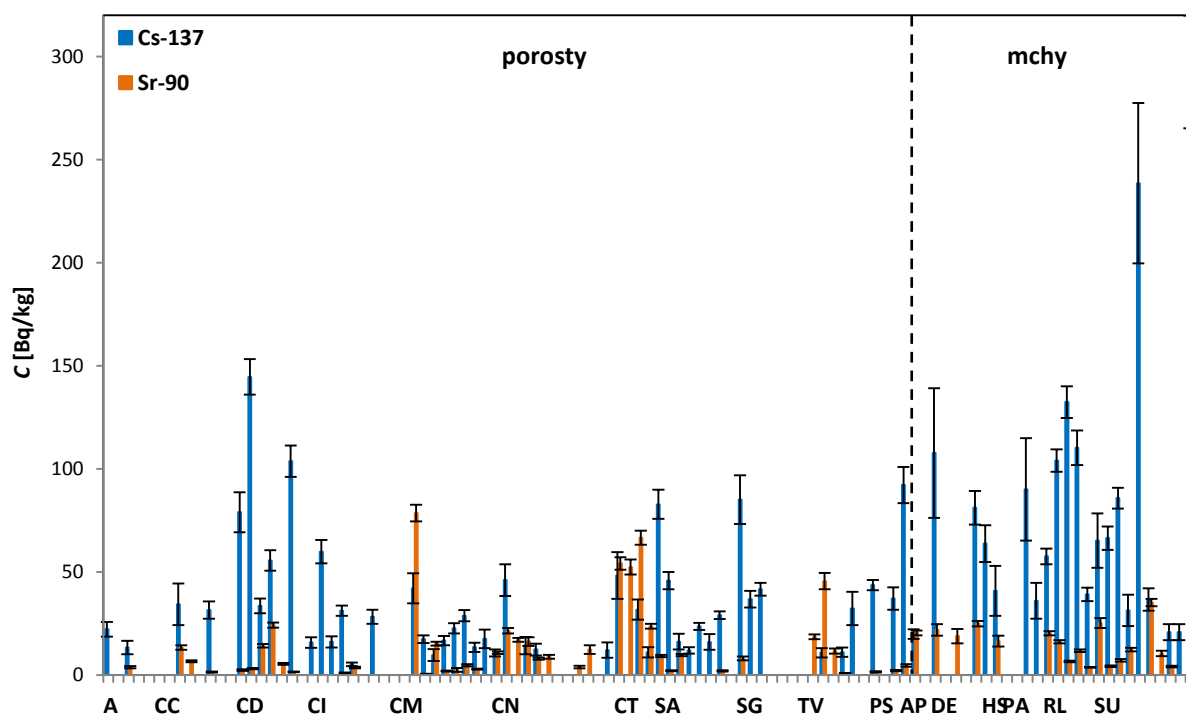


Rysunek 82. Obraz graficzny wartości stosunku izotopowego $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ w badanych próbkach zaszeregowanych w wyróżnione subregiony. Linia niebieska oznacza wartość średnią stosunku dla całego regionu.

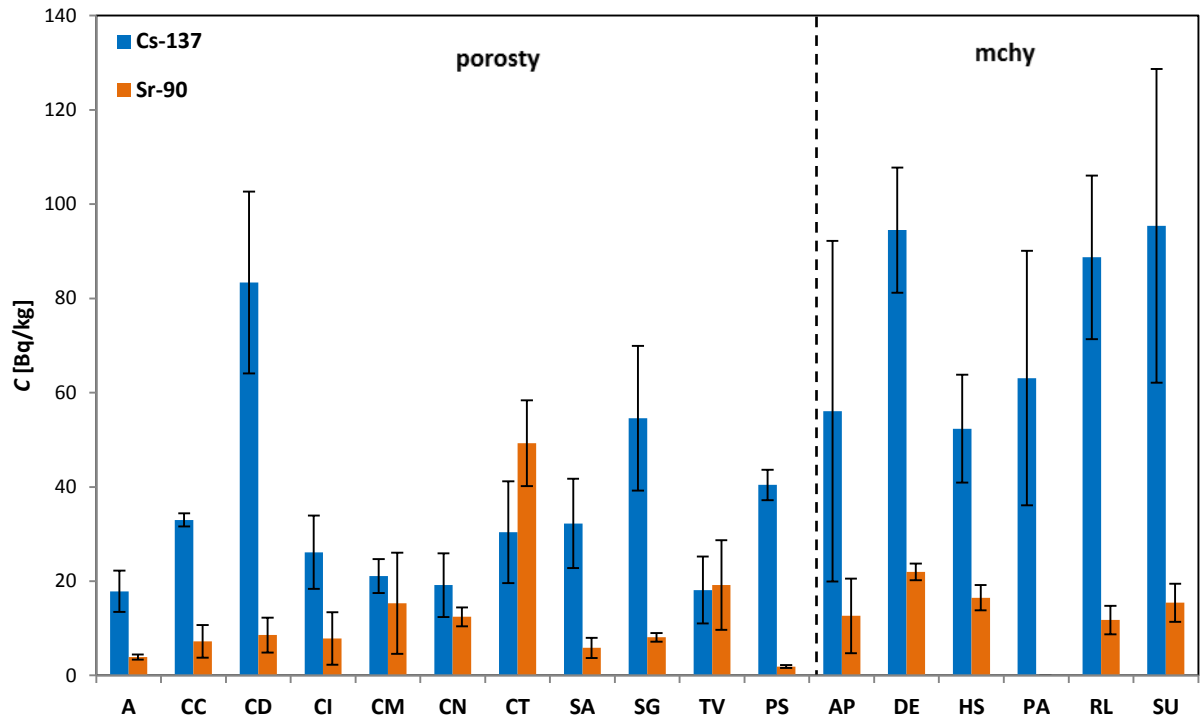
4.4 Własności radioakumulacyjne badanych gatunków porostów i mchów

Dzięki porównaniu zawartości analizowanych radionuklidów pomiędzy porostami i mchami oraz pomiędzy poszczególnymi gatunkami w obrębie obydwu rodzajów organizmów przebadano ich własności akumulacyjne. Pominięto te gatunki, których liczebność $n = 1$. Zestawienie stężeń aktywności oraz wartości średnich stężenia aktywności zaprezentowano na rysunkach 83 – 90. Na tej podstawie zarysowały się pewne różnice we własnościach radioakumulacyjnych badanych składników arktycznej tundry. Generalnie stężenia aktywności radionuklidów otrzymanych dla poszczególnych próbek, jak i wartości średnie stężeń uzyskane dla danego gatunku były zawsze wyższe dla mchów niż dla porostów.

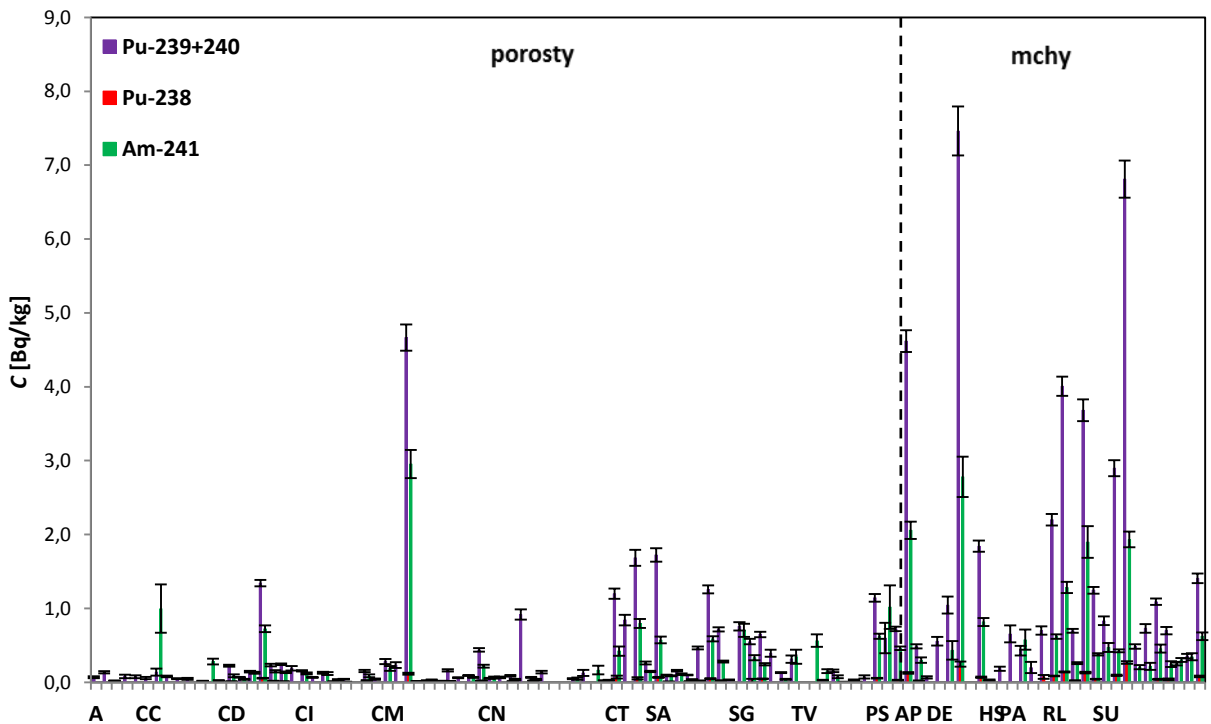
W celu poznania problemu od strony ilościowej, obliczono, oddzielnie dla porostów i mchów, średnie wartości stężenia aktywności wraz ze średnim odchyleniem standardowym dla wybranych badanych radionuklidów oraz stosunek tych średnich (tabela 27). Nie uwzględniono izotopu ^{238}Pu , gdyż tworzył najmniej liczny zbiór danych, który uznano tu za niewystarczający. Dzięki temu, rozpoznano, że najniższa dysproporcja pomiędzy porostami i mchami występuje w przypadku izotopu ^{90}Sr , o wartości stosunku p/m wynoszącym $0,93 \pm 0,32$, a najwyższa dla $^{239+240}\text{Pu}$ osiągając $0,222 \pm 0,053$ (tabela 27). Różnice dla ^{137}Cs , ^{241}Am oraz izotopów Th były na podobnym poziomie, wynoszącym około 40%. Z kolei dysproporcja pomiędzy porostami i mchami dla izotopów U była wyższa i zbliżona do tej uchwyconej dla Pu. Można zatem dokonać następującego izotopowego uszeregowania obserwowanych rozbieżności: $^{90}\text{Sr} \ll ^{137}\text{Cs}, ^{241}\text{Am}, ^{230}, ^{232}\text{Th} < ^{239+240}\text{Pu}, ^{234}, ^{238}\text{U}$.



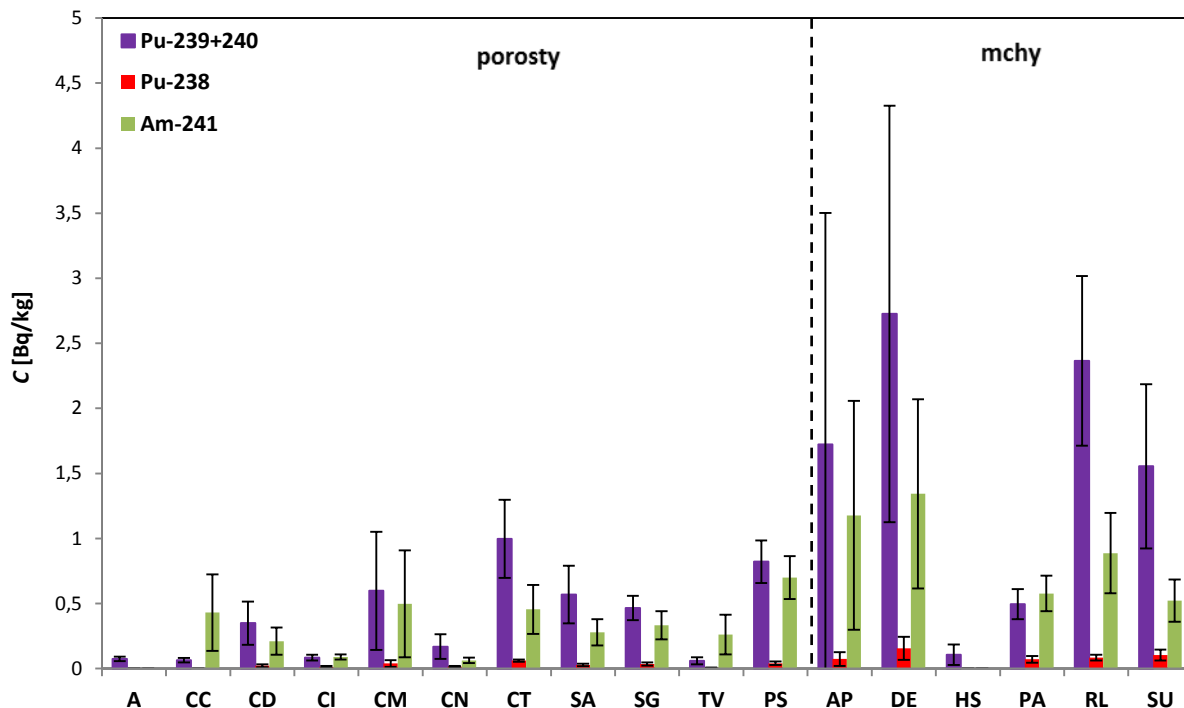
Rysunek 83. Stężenia aktywności izotopów ^{137}Cs oraz ^{90}Sr dla próbek poszczególnych gatunków w badanym obszarze Arktyki Zachodniej.



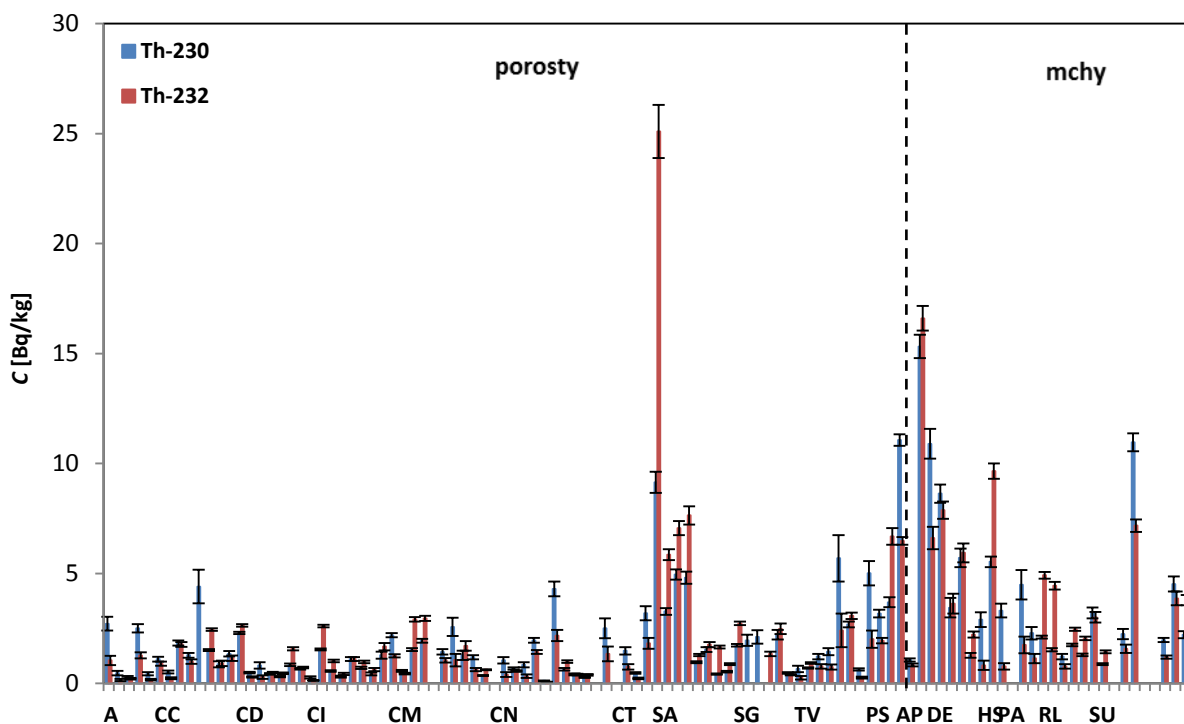
Rysunek 84. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ¹³⁷Cs oraz ⁹⁰Sr dla poszczególnych gatunków z badanego regionu Arktyki Zachodniej.



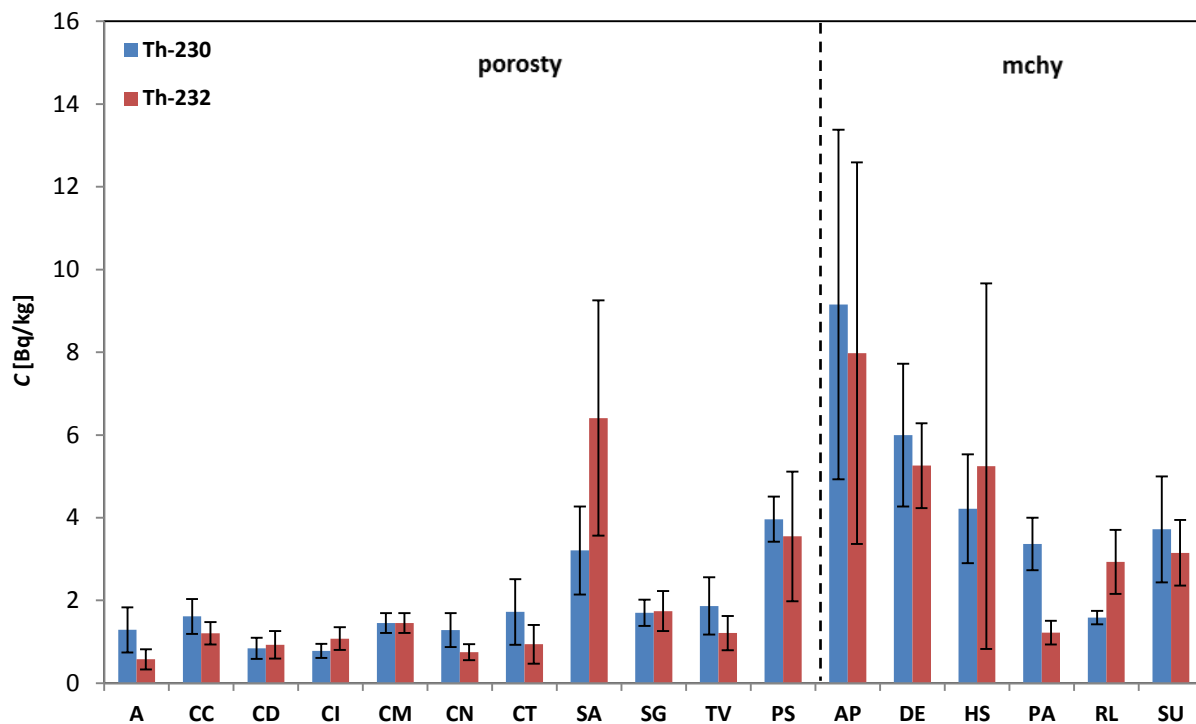
Rysunek 85. Stężenia aktywności izotopów ²³⁸, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu oraz ²⁴¹Am dla próbek poszczególnych gatunków w badanym regionie Arktyki Zachodniej.



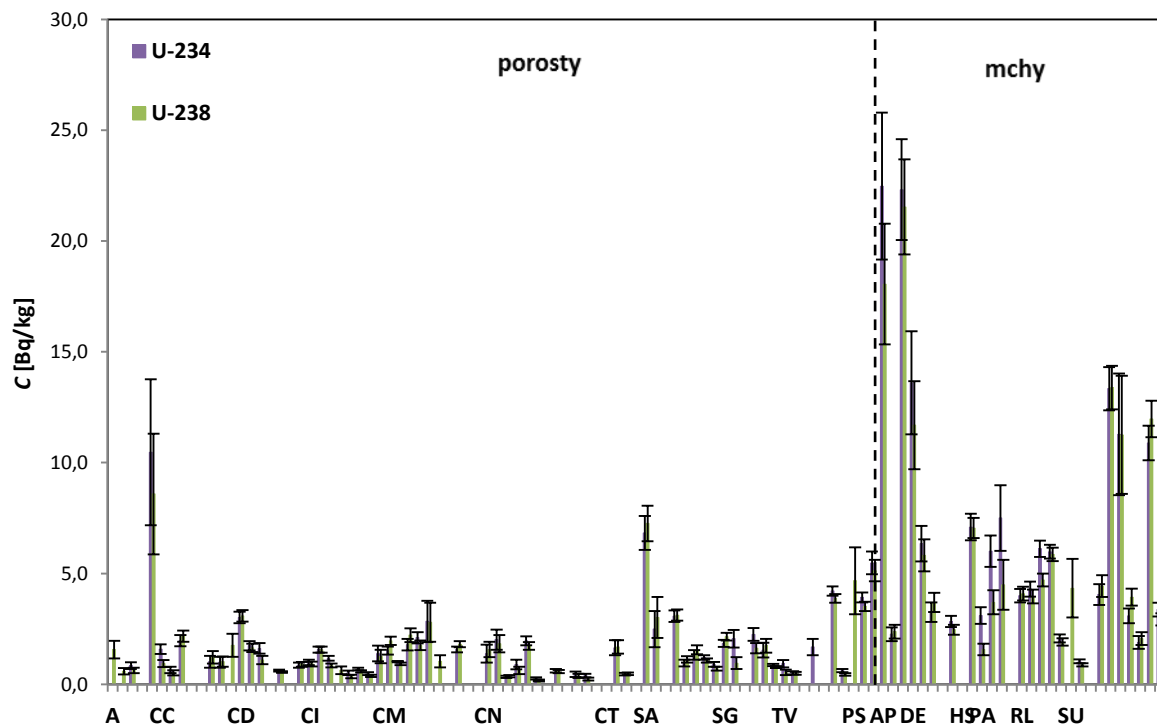
Rysunek 86. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów 238 , $^{239+240}$ Pu oraz 241 Am dla poszczególnych gatunków w badanym obszarze Arktyki Zachodniej.



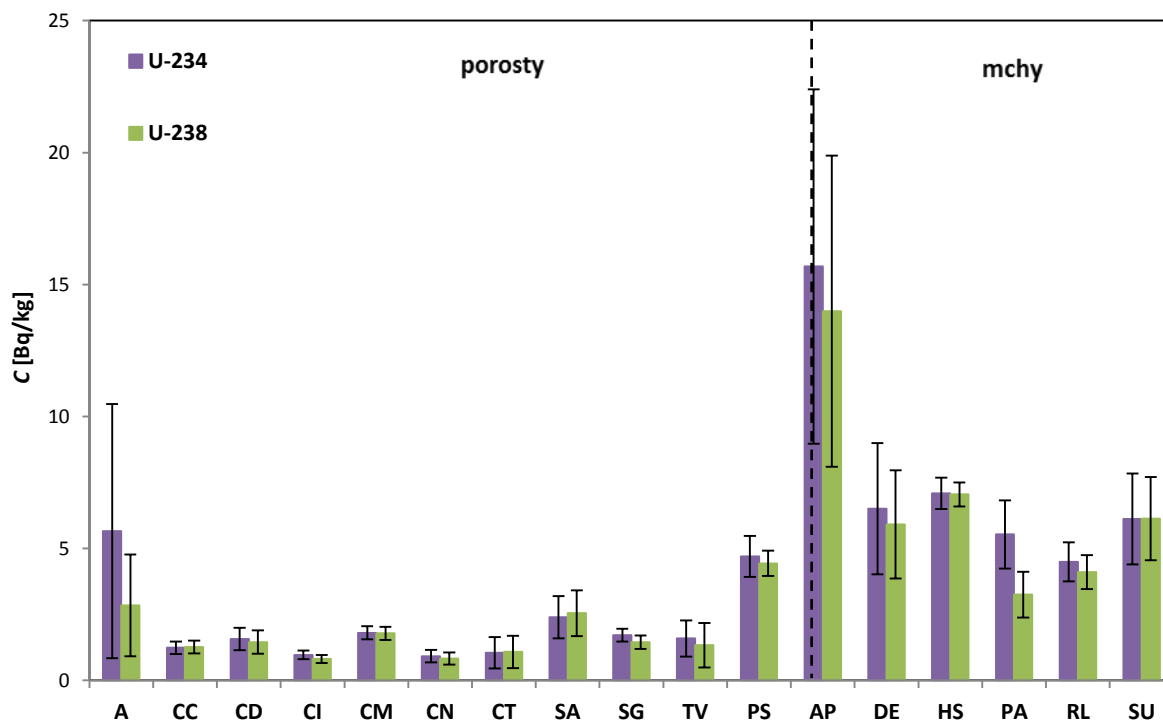
Rysunek 87. Stężenia aktywności izotopów 230 , 232 Th dla próbek poszczególnych gatunków z badanego regionu Arktyki Zachodniej.



Rysunek 88. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{230}Th , ^{232}Th dla poszczególnych gatunków z badanego regionu Arktyki Zachodniej.



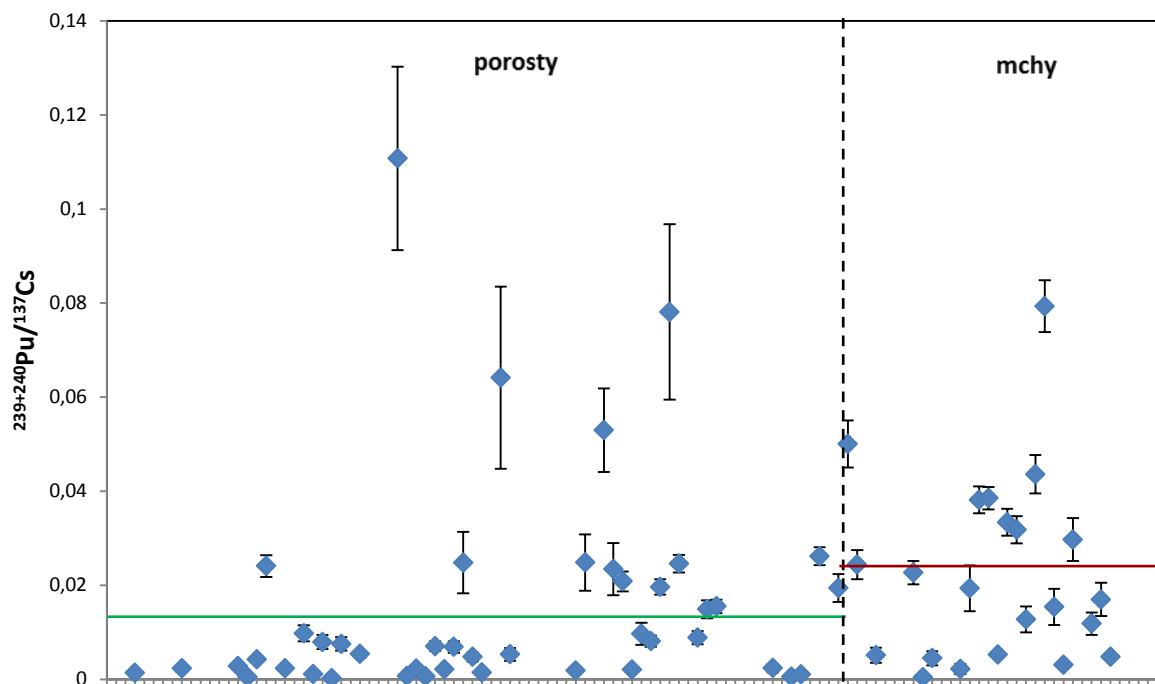
Rysunek 89. Stężenia aktywności izotopów ^{234}U , ^{238}U dla próbek poszczególnych gatunków z badanego regionu Arktyki Zachodniej.



Rysunek 90. Wartości średnie stężeń aktywności izotopów ^{234}U , ^{238}U dla poszczególnych gatunków z badanego regionu Arktyki Zachodniej.

W tabeli 27 zawarto także informacje dotyczące przeprowadzonej analizy statystycznej za pomocą programu komputerowego GraphPad InStat, mającej na celu sprawdzenie poziomu istotności powyżej scharakteryzowanych różnic pomiędzy porostami i mchami. Podano m.in. rodzaj zastosowanego testu zgodności, po wcześniejszym ustaleniu jakim rozkładem prawdopodobieństwa charakteryzują się dane wejściowe. Gdy była to krzywa Gaussa, używano t-testu, natomiast gdy choć jedna z dwóch grup danych nie tworzyła rozkładu normalnego, stosowano test Mann-Whitney'a. Otrzymano w rezultacie wartość parametru P – poziomu istotności (tabela 27). Na jego podstawie można było stwierdzić, że uchwycone dysproporcje w zawartości radioizotopów pomiędzy porostami i mchami były istotne (Cs, Sr) i silnie istotne statystycznie (Pu, Am, U, Th).

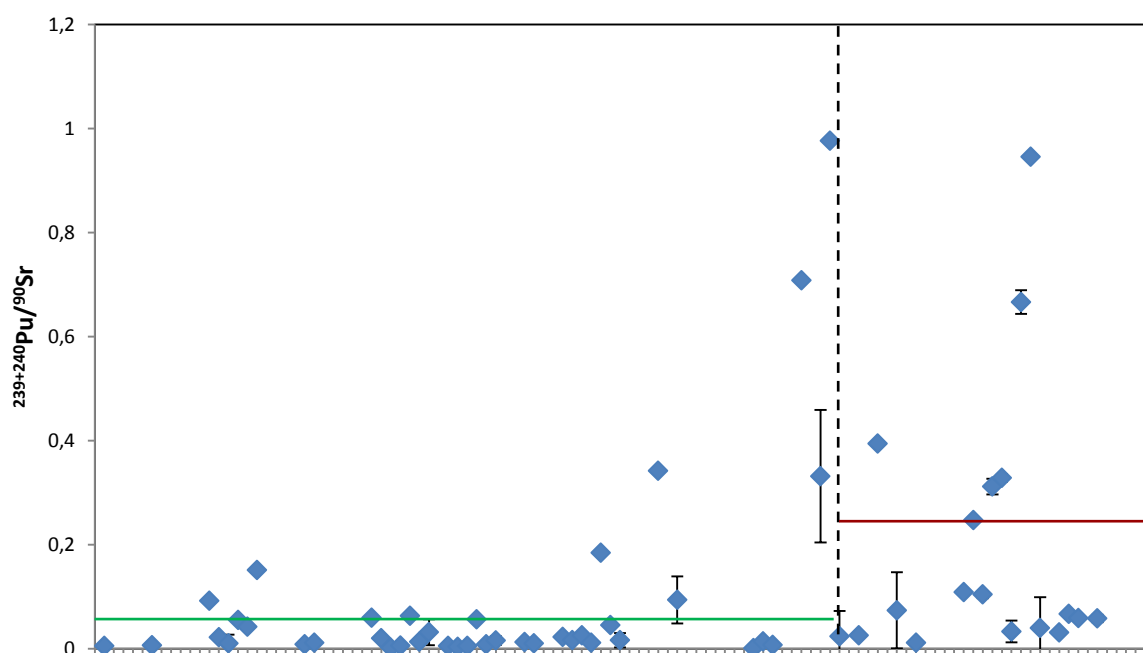
Zdecydowano się również zbadać ewentualne różnice pomiędzy porostami i mchami pod względem stosunków izotopowych dla antropogenicznych radionuklidów: $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ i $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$. Uzyskane wyniki zebrano w tabeli 28 (aneks). Zauważyć można, że o ile wartości stosunków $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ i szczególnie $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ są wyższe w przypadku mchów, o tyle relacje $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ oraz $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ osiągały większe wartości dla porostów. Niemniej, wykonana analiza statystyczna pozwoliła ustalić, że o istotnych różnicach można mówić jedynie w przypadku $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$, a dla $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ występująca dysproporcja pomiędzy porostami i mchami była nawet silnie istotna statystycznie. Graficznie te dwie izotopowe zależności, z podziałem na mchy i porosty, przedstawiono poniżej na rys. 91 i 92. Analizy takiej nie przeprowadzono dla naturalnych radionuklidów z uwagi na fakt, że są one nieustannie obecne w środowisku. Powoduje to ich permanentną sorpcję w tundrze i silne uśrednianie własności radioakumulacyjnych, co praktycznie uniemożliwia uchwycenie różnic w stosunkach izotopowych pomiędzy porostami i mchami.



Rysunek 91. Wartości stosunku izotopowego $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ dla poszczególnych próbek podzielonych na dwie grupy organizmów: porosty i mchy. Zielona pozioma linia oznacza wartość średnią tego stosunku osiągniętą dla porostów, natomiast brązowa obrazuje wartość średnią otrzymaną w przypadku mchów.

W jaki sposób można interpretować uzyskane zróżnicowanie? W latach 60 – 80 XX w. porosty były uważane za element przyrody ożywionej najsilniej gromadzący zanieczyszczenia, stąd powszechnie stosowano je do oceny skażenia otoczenia przede wszystkim cezem i strontem (Watson i inni, 1964; Hanson, 1973; Hutchison-Benson i inni, 1985; Taylor i inni, 1979, 1988). W pracy np. Hutchison-Bensona i innych (1985) ewidentnie zaobserwowano wyższe stężenia ^{137}Cs dla porostów niż mchów. Zestawiając te informacje z danymi uzyskanymi w obecnym projekcie w latach 2012 – 2013, można zaryzykować stwierdzenie o intensywniejszym usuwaniu skażeń wraz z upływem czasu z plechy porostów aniżeli z mchów, przynajmniej gdy chodzi o izotopy ^{137}Cs i ^{90}Sr ¹⁰. Z drugiej jednak strony zaobserwowana dysproporcja wartości ilorazów: $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ i $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ (ta ostatnia silnie istotna statystycznie), sugeruje coś zupełnie odmiennego. Zakładając konserwatywność porostów i mchów pod względem zakumulowanych izotopów Pu, wyniki te najprawdopodobniej oznaczają, że utrata cezu-137, a szczególnie strontu-90 mogłaby być efektywniejsza dla mchów niż porostów (rys. 92). Kolejny argument przeciw stanowią także wyniki uzyskane dla naturalnych izotopów promieniotwórczych. Jak już wspomniano, mogą one być stale sorbowane przez porosty i mchy, a mimo to zaobserwowano wyraźną i istotną statystycznie przewagę mchów, gdy chodzi o zawartość izotopów U i Th (tabela 27). Na przykład Mietelski i inni (2000) zaobserwowali niedużą przewagę mchów nad porostami

¹⁰ W przypadku badanych aktywności dokonanie takiego porównania, z uwagi na brak danych literaturowych z odpowiednio odległej przeszłości, nie było możliwe. Aczkolwiek, jak już wspomniano, poziomy stężenie aktywności plutonu na Grenlandii na początku XXI w. były tożsame z obecnie prezentowanymi (Dahlgard i inni, 2004).



Rysunek 92 Wartości stosunku izotopowego $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ dla poszczególnych próbek podzielonych na dwie grupy organizmów: porosty i mchy. Zielona pozioma linia oznacza wartość średnią tego stosunku osiągniętą dla porostów, natomiast brązowa obrazuje wartość średnią otrzymaną w przypadku mchów.

w stężeniach aktywności ^{137}Cs , izotopów Pu oraz ^{241}Am w Antarktyce, które skorelowali z lepszymi zdolnościami akumulacyjnymi mchów, choć nie wykluczyli wpływu procesów wymywania radionuklidów.

Z jeszcze innego punktu widzenia, należałoby zwrócić uwagę, że w kwestii rozważanych tu różnic, poza procesami *stricte* fizykochemicznymi, znaczenie miało zapewne także położenie geograficzne materiału badawczego. Skutkowało ono po prostu tym, że poszczególne próbki znalazły się w różnych strefach wpływu, gdy chodzi o transport skażeń promieniotwórczych. Jednakże, zarówno w przypadku stężeń aktywności oraz stosunków izotopowych porównywano wartości średnie tych parametrów, co w opinii autorki pozwala zminimalizować wpływ położenia geograficznego na uzyskane zależności dla porostów i mchów.

Podstawowym wnioskiem z analiz przedstawionych w tym paragrafie pozostaje wobec tego przewaga mchów nad porostami pod względem zawartości wszystkich badanych radionuklidów, o różnym stopniu nasilenia, lecz zawsze istotna statystycznie. Uchwycone istotne statystycznie rozbieżności w wartościach stosunków izotopowych, mogą oznaczać silniejsze usuwanie przede wszystkim strontu oraz w mniejszym stopniu cezu z mchów, lecz tylko przy założeniu konserwatywności badanych organizmów pod względem zakumulowanych izotopów Pu.

Wnioski

Dzięki zastosowanym metodom badawczym (spektrometrii jądrowej i spektrometrii mas) wykazano prawdziwość założonej w rozprawie tezy o istnieniu radioaktywnej kontaminacji o różnym podłożu (poza globalnym opadem promieniotwórczym) w tundrze Arktyki Zachodniej oraz występowaniu dysproporcji pod względem własności radioakumulacyjnych badanych porostów i mchów. W szczególności stwierdzono, co następuje:

1. W tundrze Arktyki Zachodniej w latach 2012/2013 istniało skażenie antropogenicznymi radioizotopami na zróżnicowanym poziomie, lecz z reguły niższym niż w drugiej połowie XX w, o ile można było to ocenić.
2. Zaobserwowano, że kontaminacja transuranowcami ma swoje źródło przede wszystkim w postaci testów broni jądrowej. W stosunku do przyjętych wartości referencyjnych uchwycono pewne odchylenia szczególnie na Grenlandii, być może świadczące o wpływie byłego poligonu na Nowej Ziemi.
3. Na Alasce odnaleziono ślady ^{134}Cs świadczące o wpływie awarii elektrowni jądrowej w Fukushima. Na podstawie dalszej analizy stwierdzono, że uwolnienie to stanowi także główne źródło ^{137}Cs , gdyż ustalono, że opad globalny występował tam na bardzo niskim poziomie. Wobec czego wysunięto hipotezę stosunkowo młodego wieku zebranego materiału badawczego – lata 70-te, 80-te XX wieku..
4. Na Grenlandii najprawdopodobniej dodatkowym źródłem ^{137}Cs , obok globalnego opadu promieniotwórczego, była chmura czarnobylska, co ujawniło się we wszystkich stanowiskach, lecz nie w każdej próbce.
5. W Arktyce Kanadyjskiej w przypadku kilku próbek (stanowiska HI, BH, GH) zaobserwowano udział dodatkowego czynnika, prawdopodobnie w postaci skażeń uwolnionych w wyniku spalnięcia satelity Kosmos-954, powodującego przede wszystkim nadwyżkę ^{90}Sr i w mniejszym stopniu ^{137}Cs nad $^{239+240}\text{Pu}$, ponad poziom typowy dla opadu globalnego. Poza tym w większości przypadków pochodzenie radiocezu i radiostrontu związane było na tym terenie z odległymi eksplozjami broni jądrowej w XX w.
6. Uchwycono wpływ procesów fizykochemicznych na utratę Sr-90 oraz Cs-137 w analizowanym materiale badawczym.
7. Dla całego badanego terytorium nie wykryto jakichkolwiek poszlak wskazujących na dotarcie skażeń z zakładów przeróbki paliwa jądrowego w Sellafield i Cap de La Hague czy tych uwolnionych podczas wypadku Boeinga B-52 w Thule.
8. Pod względem naturalnych izotopów promieniotwórczych, tundra Arktyki Zachodniej charakteryzowała się stosunkowo niską ich zawartością. Uran nieco silniej ujawniał się na terytorium Kanady, którego pochodzenie wydaje się być tam związane z suchą depozycją, podczas gdy na Grenlandii otrzymano merygeniczną sygnaturę dla izotopów uranu.
9. Nie stwierdzono istnienia TENORMu w obszarze badawczym.

10. Zaobserwowano wyższą zawartość każdego rodzaju nuklidu w mchach. Dokonano następującego uszeregowania rosnącej rozbieżności pomiędzy porostami i mchami: $^{90}\text{Sr} \ll ^{137}\text{Cs}, ^{241}\text{Am}, ^{230}, ^{232}\text{Th} < ^{239+240}\text{Pu}, ^{234}, ^{238}\text{U}$. Sprawdzono, że otrzymane dysproporcje są istotne statystycznie.
11. Dokonując porównania wartości stosunków izotopowych: $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ i $^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$ dla obydwu badanych grup organizmów, tylko w dwóch ostatnich przypadkach otrzymano różnice istotne statystycznie. Uzyskane wyniki mogą oznaczać silniejsze wymywanie cezu i przede wszystkim strontu z mchów aniżeli z porostów.

Bibliografia

1. Aarkrog, A. 1971. Radioecological investigation of plutonium in an arctic marine environment. *Health Physics*, 20: 31-47.
2. Aarkrog, A. 1977. Environmental behavior of plutonium accidentally released at Thule, Greenland. *Health Physics*, 32: 271-284.
3. Aarkrog, A., 1994. Radioactivity in polar regions—Main sources. *Journal of Environmental Radioactivity*, 25: 21–35.
4. Aarkrog, A., H. Dahlgaard i K. Nilsson, 1984. Further studies of plutonium and americium at Thule, Greenland. *Health Physics*, 46: 29-44.
5. Aarkrog, A., S. Boelskifte, H. Dahlgaard, S. Duniec, E. Holm i J.N. Smith, 1987. Studies of transuranics in an arctic marine environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry - Articles*, 115: 39-50.
6. Aarkrog, A., H. Dahlgaard, S.P. Nielsen, 2000. Environmental radioactive contamination in Greenland: a 35 years retrospect. *The Science of the Total Environment*, 245: 233-248.
7. ACIA, 2005. Arctic Climate Impact Assessment. Cambridge University Press.
8. Aleksandrova, V.D., 1979. Project for classification of Arctic vegetation. *Bot. Zh.* 64: 1715-1730.
9. AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
10. AMAP, 2010. AMAP Assessment 2009: Radioactivity in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
11. AMAP, 2016. AMAP Assessment 2015: Radioactivity in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo, Norway.
12. Andre, J. P., I L. Pijarowski, 1977. Cation exchange properties of Sphagnum Peat: exchange between two cations and Protons. *J. Soil Sci.*, 28: 573-584.
13. Armstrong, R.A., 1997. Are metal ions accumulated by saxicolous lichens growing in a rural environment? *Environmental and Experimental Botany*, 38, 73-79.
14. Åhman, B. I T. Nylén, 1998. Radiocaesium in reindeer in relation to ground deposition, levels in vegetation, season and diet – Progress report to the Swedish Radiation Protection Institute, Reindeer Husbandry Unit, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
15. Bagán, H., A. Tarancón, G. Rauret i J.F. García, 2008. Classical vs. evolved quenching parameters and procedures in scintillation measurements: the importance of ionization quenching. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 592: 361-368.
16. Becquerel, A.H., 1896. On the rays emitted by phosphorescent bodies. *Comptes Rendus de Seances de l'academie de Sciences* 122: 501–503.
17. Becker, J.S., 2003a. ICP-MS: determination of long-lived radionuclides. *Spectroscopy Europe*, 14: 8-16.
18. Becker, J.S., 2003b. Mass spectrometry of longlived radionuclides. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58: 1757-1784.

19. Bell, P.R., 1959. The ability of sphagnum to absorb cations preferentially from dilute solutions resembling natural waters. *J. Ecology*, 47: 351-355.
20. Bertolini G., A. Coche, 1968. *Semiconductor detectors*. Elsevier – North Holland, Amsterdam.
21. Bode, P., M. De Bruin i P.J.M. Korthoven, 1981. A method for the correction of selfabsorption of low energy photons for use in routine INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 64: 153-166.
22. Bolsunovsky, A. i D. Dementyev, 2011. Evidence of the radioactive fallout in the center of Asia (Russia) following the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102: 1062-1064.
23. Borany, J., G. Mende i B. Schmidt, 1983. Ion implanted nuclear radiation detectors passivated with anodic silicon oxide. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 212: 489–492.
24. Bouville, A., S.L. Simon, C.L. Miller, H.L. Beck i L.R. Anspaugh, 2002. Estimates of doses from global fallout. *Health Physics*, 82: 690-705.
25. Bowyer, T.W., S.R. Biegalski, M. Cooper, P.W. Eslinger, D. Haas, J.C. Hayes, H.S. Miley, D.J. Strom i V. Woods, 2011. Elevated radioxenon detected remotely following the Fukushima nuclear accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102: 681-687.
26. Brown, D.H., 1984. Uptake of mineral elements and their use in pollution monitoring. W: A.F. Dyer i J.G. Duckett (ed.), *The Experimental Biology of Bryophytes*. Academic Press, Londyn.
27. Brown, D.H. i J.W.Bates, 1972. Uptake of lead by two populations of *Grimmia Doniana*. *Journal of Bryology*, 7: 187-193.
28. Brown, J.E., M. Iospje, K.E. Kolstad, B. Lind, A.L. Rudjord i P. Strand, 2000. Temporal trends for ⁹⁹Tc in Norwegian coastal environments and spatial distributions in the Barents Sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 60: 49-60.
29. Bu, K., J.V. Cizdziel i D. Dasher, 2013. Plutonium concentration and ²⁴⁰Pu/²³⁹Pu atom ratio in biota collected from Amchitka Island, Alaska: recent measurements using ICP-SFMS. *Journal of Environmental Radioactivity*, 124: 29-36.
30. Burger, J., M. Gochfeld i S. Jewett, 2006a. Radionuclide concentrations in benthic invertebrates from Amchitka and Kiska Islands in the Aleutian Chain, Alaska. *Environmental Monitoring and Assessment*, 128: 329-341.
31. Burger, J., M. Gochfeld, D.S. Kosson, C.W. Powers, S. Jewett, B. Friendlander, H. Chenolet, C.D. Volz i C. Jeitner, 2006b. Radionuclides in marine macroalgae from Amchitka and Kiska Islands in the Aleutians: establishing a baseline for future biomonitoring. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1: 27-40.
32. Burger, J., M. Gochfeld, D. Kosson, C.W. Powers, B. Friendlander, M. Stabin, D. Favret, S. Jewett, D. Snigaroff, R. Snigaroff, T. Stamm, J. Weston, C. Jeitner i C. Volz, 2007. Radionuclides in marine fishes and birds from Amchitka and Kiska Islands in the Aleutians: Establishing a baseline. *Health Physics*, 92: 265-279.
33. Burton, M.A.S., P. LeSueur i K.J. Puckett, 1981. Copper, nickel, and thallium uptake by the *Cladina rangiferina*. *Canadian Journal of Botany*, 59: 91-100.
34. Caley, E.R., 1948. The Earliest Known Use of a Material Containing Uranium. „Isis”. 38: 190-193.

35. Chapman, W.L., i J.E. Walsh, 2003. Observed climate change in the Arctic, updated from Chapman and Walsh, 1993: Recent variations of sea ice and air temperatures in high latitudes. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 74:33–47.
36. Chettri, M.K., T. Sawidis, G.H. Zachariadis. i J.A. Stratis, 1997a. Uptake of heavy metals by living and dead *Cladonia thalli*. *Environmental and Experimental Botany*, 37: 39-52.
37. Chettri, M.K. i T. Sawidis, 1997b. Impact of Heavy Metals on Water Loss from Lichen *Thalli*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 37: 103-111.
38. Clymo, R.S., 1963. Ion exchange in *Sphagnum* and its relation to bog ecology. *Ann. Bot. (London)*, 27, 309-324.
39. Cook, G.T., A.B. Mackenzie, P. McDonald i S.R. Jones, 1997. Remobilization of Sellafield-derived radionuclides and transport from the north-east Irish Sea. *Journal of Environmental Radioactivity*, 35: 227-241.
40. Crist, R.H., J.R. Martin, J. Chonko i D.R. Crist, 1996. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2456–2461.
41. Cooper, L.W., T.M. Beasley, X.L. Zhao, C. Soto, K.L. Vinogradova i K.H. Dunton, 1998. Iodine-129 and plutonium isotopes in Arctic kelp as historical indicators of transport of nuclear fuel reprocessing wastes from mid-to-high latitudes in the Atlantic Ocean. *Marine Biology*, 131: 391-399.
42. Cooper, L.W., T. Beasley, K. Aagaard, J.M. Kelley, I.L. Larsen i J.M. Grebmeier, 1999. Distributions of nuclear fuel-reprocessing tracers in the Arctic Ocean: Indications of Russian river influence. *Journal of Marine Research*, 57: 715-738.
43. Curie, M., 1898. Rays emitted by compounds of uranium and thorium. *Comptes Rendus de Seances de l'academie de Sciences*, 126: 1101–1103.
44. Currie, L.A., 1968. Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination: Application to Radiochemistry, *Analytical Chemistry*, 40: 586-593.
45. Czarnowska, K. i I. Rejment-Grochowska, 1974. Concentration of heavy metals-iron, manganese, zinc and copper in mosses. *Acta Soc. Bot. Pol.*, 43: 39–44.
46. Dahlgaard, H., 1995. Transfer of European coastal pollution to the Arctic: Radioactive tracers. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 3-7.
47. Dahlgaard, H., M. Eriksson, E. Ilus, T. Ryan, C.A. McMahon i S.P. Nielsen, 2001. Plutonium in the marine environment at Thule, NW-Greenland after a nuclear weapons accident. W: Kudo, A. (ed.). *Plutonium in the Environment*, 15-30. Elsevier Science, Wielka Brytania.
48. Dahlgaard, H., M. Eriksson, S.P. Nielsen, H.P. Joensen, 2004. Levels and trends of radioactive contaminants in the Greenland environment. *Science of the Total Environment*, 331: 53–67.
49. Dean, J.R., 2005. *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. Wiley & Sons.
50. Diaz, L.J., D.A. Jaffe, J. Kaspar, A. Knecht, M.L. Miller, R.G.H. Robertson i A.G. Schubert, 2011. Arrival time and magnitude of airborne fission products from the Fukushima, Japan, reactor incident as measured in Seattle, WA, USA. *Journal of Environmental Radioactivity*, 102: 1032-1038.
51. Dowdall, M., S. Gerland i B. Lind. 2003. Gamma-emitting natural and anthropogenic radionuclides in the terrestrial environment of Kongsfjorden, Svalbard. *Science of the Total Environment*, 305: 229- 240.

52. Eichstaedt I., 1973. Księga pierwiastków. Wiedza Powszechna, Warszawa.
53. Ellis, K. M. i J. N. Smith, 1987. Dynamic model for radionuclide uptake in lichen. *Journal of Environmental Radioactivity*, 5: 185-208.
54. Eriksson, M., H. Dahlgard, E. Ilus, T. Ryan, Q.J. Chen, E. Holm i S.P. Nielsen, 1999. Plutonium in the marine environment off Thule Air Base, N.W. Greenland. Inventories and distribution in sediments 29 years after the accident. W: Strand, P., T. Jølle (ed.). *Proceedings of the fourth International Conference on Environmental Radioactivity in the Arctic*, Edynburg, 20-23 wrzesień, 1999, 60-62.
55. Eriksson, M., 2002. On weapons plutonium in the Arctic environment (Thule, Greenland). Risø-R-1321, Risø National Laboratory, Roskilde, Dania.
56. Eriksson, M., P. Lindahl, P. Roos, H. Dahlgard i E. Holm, 2008. U, Pu, and Am Nuclear Signatures of the Thule Hydrogen Bomb Debris. *Environmental Science and Technology*, 42: 4717–4722.
57. Fałtynowicz, W., 1995. Wykorzystanie porostów do oceny zanieczyszczenia powietrza. Zasady, metody, klucze do oznaczania wybranych gatunków. Centrum Edukacji Ekologicznej Wsi. Krosno.
58. Fajans, K., 1913. Radioactive transformations and the periodic system of the elements. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 46: 422–439.
59. Firestone, R.B., V.S. Shirley, S.Y.F. Chu, C.M. Baglin i J. Zipkin, 1996. *Table of Isotopes*, Wiley-Interscience.
60. Freitas M.C., M.A. Reis, A.P. Marques i H.T. Wolterbeek, 2001. Use of lichen transplants in atmospheric deposition studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 249: 307-315.
61. Ghiorso, A., R. A. James, L. O. Morgan i G. T. Seaborg, (1950). Preparation of Transplutonium Isotopes by Neutron Irradiation. *Physical Review*, 78(4), 472–472.
62. Gilmore G., 1995. *Practical gamma-ray spectrometry*. John Wiley & Sons.
63. Goffinet, B., W.R. Buck, 2004. Systematics of the Bryophyta (Mosses): From molecules to a revised classification. *Monographs in Systematic Botany*, 98: 205–239. Missouri Botanical Garden Press.
64. Grasty R.L. 1980. The Search for COSMOS-954. W: Haley, K.B., L.D. Stone (ed.) *Search Theory and Applications*. NATO Conference Series, 8: 211-220.
65. Grau, C.A., E. Gunter, G. García i M.A. Grau, 2004. Ionization quenching in LSC. *Applied Radiation and Isotopes*, 60: 447-451.
66. Gray, A.L., 1975. Mass-spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. *Analyst*, 100: 289-299.
67. Gray, A.L. i A. R. Date, 1981. *Dynamic Mass Spectrometry*. Ed. D. Price i J.F.J. Todd, Vol. 6, Chap. 2. Heyden, Londyn.
68. Gray, J., S.R. Jones i A.D. Smith, 1995. Discharges to the environment from the Sellafield site. *Journal of Radiological Protection*, 15: 99-131.
69. Griffiths, I.W., 1997. J.J. Thomson - the Centenary of His Discovery of the Electron and of His Invention of Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 11: 2–16.
70. Gaca, P., B. Skwarzec i J.W. Mielicki, 2006. Geographical distribution of ⁹⁰Sr contamination in Poland. *Radiochimica Acta*: 175-179.

71. Grodziska, K., G. Szarek-Lukaszewska, 2001. Response of mosses to heavy metal deposition in Poland – an overview. *Environmental Pollution*: 114, 443-451.
72. Grøtthim, S., 2000. Artificial radionuclides in the northern European marine environment in 1995. Distribution of radiocaesium, plutonium and americium in sea water and sediments. *Strålevern Rapport 2000:1*, Norwegian Radiation Protection Authority.
73. Gullvag, B.M., H. Skaar i E.M. Ophus, 1974. An ultrastructural study of lead accumulation within leaves of *Rhytidia delphus squarrosus*. *Journal of Bryology*, 8: 117-122.
74. Gummer, W.K., F.R. Campbell, G.B. Knight i J.L. Ricard, 1980. Cosmos 954. The occurrence and nature of recovered debris. Info-0006. Atomic Energy Control Board. Ottawa.
75. Haas, J.R., E.H. Bailey i O.W. Purvis, 1998. Bioaccumulation of metals by lichens: Uptake of aqueous uranium by *Peltigera membranacea* as a function of time and pH. *American Mineralogist*, 83: 1494-1502.
76. Hall, R. N. i Soltys, T. J., 1971. High Purity Germanium for Detector Fabrication. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 18: 160–165.
77. Hanson, W.C., 1973. Fallout strontium-90 and cesium-137 in northern Alaskan ecosystems during 1959--1970 (No. COO-2122-12). Colorado State Univ., Fort Collins, CO (Stany Zjednoczone).
78. Haseloff, H.P., 1982. Determination of heavy metal uptake in mosses. *Biol. Unserer Zeit*, 12: 27–29.
79. Hauck, M., C. Mulack i Paul A., 2002. Manganese uptake in the epiphytic lichens *Hypogymnia physodes* and *Lecanora conizaeoides*. *Environmental and Experimental Botany*, 48: 107-117.
80. Heaton, B. i J. Lambley, 1995. TENORM in the oil, gas and mineral mining industry. *Applied Radiation and Isotopes*, 46: 577-581.
81. Herrmann, J., H. Nies i I. Goroncy, 1998. Plutonium in the deep layers of the Norwegian and Greenland Seas. *Radiation Protection Dosimetry*, 75:237-245.
82. Hou, X.L. i P. Roos, (2008). Critical comparison of radiometric and mass spectrometric methods for the determination of radionuclides in environmental, biological and nuclear waste samples. *Analytica Chimica Acta*, 608, 105-139.
83. Howells, H., 1966. Discharges of low-activity, radioactive effluent from the Windscale works to the Irish Sea. In: *Symposium on Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters*, Vienna, 1966. International Atomic Energy Agency, Wiedeń.
84. Huneck, S., 1969. Constituents of mosses, a review. *J. Hattori Bot. Lab.* 32: 1–15.
85. Hunt, G.J. i P.J. Kershaw, 1990. Remobilisation of artificial radionuclides from the sediment of the Irish Sea. *Journal of Radiological Protection*, 10: 147-151.
86. Hutchison-Benson, E., J. Svoboda i H.W. Taylor, 1985. The latitudinal inventory of ¹³⁷Cs in vegetation and topsoil in Northern Canada. 1980. *Canadian Journal of Botany*, 63: 784.
87. IAEA, 2003. Extent of Environmental Contamination by Naturally Occurring Radioactive Material (NORM) and Technological Options for Mitigation. Technical Reports Series No. 419, International Atomic Energy Agency, Wiedeń.

88. IAEA 2015. The Fukushima Daiichi Accident. Technical Vol. 1: Description and Context of the Accident. International Atomic Energy Agency (IAEA), Wiedeń.
89. Itaya, M., T. Inagaki, T. Iwata, G.Y. Lim, H. Oishi, H. Okuno, Y. Tajima, H.Y. Yoshida i Y. Yoshimura, 2004. Development of a new photomultiplier tube with high sensitivity for a wavelength-shifter fiber readout. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 522: 477-486.
90. Kallmann, H., 1950. Scintillation counting with solutions. *Physical Review*, 78: 621-622.
91. Katata, G., M. Chino, T. Kobayashi, H. Terada, M. Ota, H. Nagai, M. Kajino, R. Draxler, M. C. Hort, A. Malo, T. Torii i Y. Sanada, 2014. Detailed source term estimation of the atmospheric release for the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station accident by coupling simulations of atmospheric dispersion model with improved deposition scheme and oceanic dispersion model. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 14: 14725-14832.
92. Kawamura, H., T. Kobayash, A. Furuno, T. In, Y. Ishikawa, T. Nakayama, S. Shima i T. Awaji, 2011. Preliminary numerical experiments on oceanic dispersion of ¹³¹I and ¹³⁷Cs discharged into the ocean because of the Fukushima Daiichi nuclear power plant disaster. *Journal of Nuclear Science Technology*, 48: 1349–1356.
93. Kelly, B.C. i F.A.P.C. Gobas, 2003. An Arctic terrestrial food-chain bioaccumulation model for persistent organic pollutants. *Environmental Science of Technology*, 37: 2966-2974.
94. Kemmer, J., P. Burger, R. Henck, i E. Heijne, 1982. Performance and Applications of Passivated Ion-Implanted Silicon Detectors. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 29: 733–737.
95. Kemmer, J., 1984. Improvement of detector fabrication by the planar process. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 226: 89–93.
96. Kershaw, P.J., D.S. Woodhead, M.B. Lovett, K.S. Leonard, 1995. Plutonium from European Reprocessing Operations - Its Behavior in the Marine Environment. *Application Radiation and Isotopes*, 46: 1121-1134.
97. Kershaw, P.J., D.C. Denoon i D.S. Woodhead, 1999. Observations on the redistribution of plutonium and americium in the Irish Sea sediments, 1978 to 1996: concentrations and inventories. *Journal of Environmental Radioactivity*, 44: 191-221.
98. Kessler, M.J. (ed.), 1989. *Liquid Scintillation Analysis: science and technology*. Packard Instrument.
99. Khalturin, V., T. Rautian, P.G. Richards i W.S. Leith, 2005. A review of nuclear testing by the Soviet Union at Novaya Zemlya, 1955 – 1990. *Science and Global Security*, 13: 1-42.
100. Kirchhoff, G. I R. Bunsen, 1861. XLII. Chemical analysis by spectrum-observations.—Second memoir. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 22(148), 329–349.
101. Kleszcz, K., 2012. *Nikiel-63 i technet-99 - metodyka oznaczania i obecność w środowisku*. Rozprawa doktorska. IKiFP PAN, Kraków.
102. Kłos, A., 2007. *Porosty - Biowskaźniki i Biomonitoring Zanieczyszczenia Środowiska*. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia*, R. 12, Nr 1-2.

103. Knight, A.H., W.M. Crooke i R.H.E. Inkson, 1961. Cation exchange capacities of tissues of higher and lower plants and their uronic acid contents. *Nature*, 192: 142-143.
104. Knoll, G.F., 2000. *Radiation detection and measurements*. John Wiley & Sons.
105. Kodner, R.B., L. E. Graham, 2001. High-temperature, acid-hydrolyzed remains of *Polytrichum* (*Musci*, *Polytrichaceae*) resemble enigmatic Silurian-Devonian tubular microfossils. *American Journal of Botany*, 88: 462–466.
106. Kolstad, A.K., 1995. Expedition to “Komsomolets” in 1993 and 1994. NRPA Strålevern Rapport 1995:7. Norwegian Radiation Protection Authority.
107. Krey, P. W., 1967. Atmospheric Burnup of a Plutonium-238 Generator. *Science*, 158: 769-771.
108. Krey, P. W., R. Leifer, W.K. Benson, L.A. Dietz, H.C. Hendrikson, J.L. Coluzza, 1979. Atmospheric Burnup of the Cosmos-954 Reactor. *Science*, 205: 583-585.
109. Laaksovirta, K. i H. Olkaoknen, 1977. Epiphytic lichen vegetation and element content of *Hypogymnia physodes* and pine needles examined as indicators of air pollution at Kokkola, W. Finland. *Annales Botanici Fennici*, 14: 112–130.
110. Lambinon, J., 1969. *Les lichens*. Bruksela.
111. L’Annunziata, M.F. i M.J. Kessler, 2012. Liquid Scintillation Analysis. *Handbook of Radioactivity Analysis*, 423–573.
112. LaRosa, J.J., E. Cooper, A. Ghods-Esphahani, V. Jansta, M. Makarewicz, S. Shawky i N. Vajda, 1992. Radiochemical methods used by the IAEA’s Laboratories at Seibersdorf for the determination of ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ce and Pu radionuclides in the environment samples collected for the International Chernobyl Project. *Journal of Environmental Radioactivity*, 17: 183-209.
113. La Rosa, J.J., W. Burnett, S.H. Lee, I. Levy, J. Gastaud i P.P. Povinec, 2001. Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(3), 765-770.
114. Leblanc, F., i D.N Rao, 1974. A review of the literature on bryophytes with respect to air pollution. *Bulletin de la Société botanique de France Colloque Bryol.*, 121: 237-255.
115. Leonard, K.S., D. McCubbin, P. Blowers i B.R. Taylor, 1999. Dissolved plutonium and americium in surface waters of the Irish Sea, 1973-1996. *Journal of Environmental Radioactivity*, 44: 129-158.
116. Leppänen, A.-P., N. Kasatkina, K. Vaaramaa, G.G. Matishov i D. Solatie, 2013. Selected anthropogenic and natural radioisotopes in the Barents Sea and off the western coast of Svalbard. *Journal of Environmental Radioactivity*, 126:196-208.
117. Letho, J., J. Paatero, R. Pehrman, S. Kulmala, J. Suksi, T. Koivula i T. Jaakkola, 2008. Deposition of gamma emitters from Chernobyl accident and their transfer in lichen–soil columns. *Journal of Environmental Radioactivity*, 99: 1656-1664.
118. Letho, J., X. Hou, 2011. *Chemistry and Analysis of Radionuclides. Laboratory Techniques and Methodology*. WILEY-VCH Verlag & Co. Weinheim, Niemcy.
119. Longton, R.E., 1988. *The biology of polar bryophytes and lichens*. Cambridge University Press, Cambridge, New Rochelle, Melbourne, Sydney.

120. Łokas, E., J.W. Mietelski, K. Kleszcz i E. Tomankiewicz, 2010. A sequential procedure for determining ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , U, Th activities in soil and peats from Spitsbergen. *Nukleonika*, 55: 1151-1159.
121. Łokas, E., J.W. Mietelski, M.E. Ketterer, K. Kleszcz, P. Wachniew, S. Michalska i M. Miecznik, 2013a. Sources and vertical distribution of ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in peat profiles from southwest Spitsbergen. *Applied geochemistry*, 28: 100-108.
122. Łokas, E., P. Wachniew, M. Gąsiorek i P. Bartmiński, 2013b. Behavior of anthropogenic radionuclides in the proglacial environment. W: *Goldschmidt 2013 Conference Abstracts Mineral Mag*, 77: 1660.
123. Łokas, E., P. Bartmiński, P. Wachniew, J.W. Mietelski, T. Kawiak i J. Środoń, 2014. Sources and pathways of artificial radionuclides to soils at a High Arctic site. *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 12479-12493.
124. Łokas, E., A. Zaborska, M. Koliccka, M. Różycki i K. Zawierucha, 2016. Accumulation of atmospheric radionuclides and heavy metals in cryoconite holes on an Arctic glacier. *Chemosphere*, 160: 162-172.
125. Macdonald, R.W., T. Harner, J. Fyfe, H. Loeng i T. Weingartner, 2003. AMAP Assessment 2002: The Influence of Global Change on Contaminant Pathways to, within, and from the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP).
126. Macdonald, C.R., B.T. Elkin i B.L. Tracy, 2007. Radiocesium in caribou and reindeer in northern Canada, Alaska and Greenland from 1958 to 2000. *Journal of Environmental Radioactivity*, 93:1-25.
127. Masson, O., A. Baeza, J. Bieringer, K. Brudecki, S. Bucci, M. Cappai, F.P. Carvalho, O. Connan, C. Cosma, A. Dalheimer, D. Didier, G. Depuydt, L.E. De Geer, A. De Vismes, L. Gini, F. Groppi, K. Gudnason, R. Gurriaran, D. Hainz, O. Halldrsson, D. Hammond, O. Hanley, K. Hole, Z.S. Homoki, A. Ioannidou, K. Isajenko, M. Jankovic, C. Katzlberger, M. Kettunen, R. Kierepko, R. Kontro, P.J.M. Kwakman, M. Lecomte, L. Leon Vintro, A.-P. Leppänen, B. Lind, G. Lujaniene, P. Mc Ginnity, C. Mc Mahon, H. Malá, S. Manenti, M. Manolopoulou, A. Mattila, A. Mairing, J.W. Mietelski, B. Møller, S.P. Nielsen, J. Nikolic, R.M.W. Overwater, S.E. Pálsson, C. Papastefanou, I. Penev, M.K. Pham, P.P. Povinec, H. Ramebäck, M.C. Reis, W. Ringer, A. Rodriguez, P. Rulík, P.R.J. Saey, V. Samsonov, C. Schlosser, G. Sgorbati, B.V. Silobritiene, C. Söderström, R. Sogni, L. Solier, M. Sonck, G. Steinhauser, T. Steinkopff, P. Steinmann, S. Stoulos, I. Šýkora, D. Todorovic, N. Tooloutalaie, L. Tositti, J. Tschiersch, A. Ugron, E. Vagena, A. Vargas, H. Wershofen i O. Zhukova, 2011. Tracking of airborne radionuclides from the damaged Fukushima Daiichi nuclear reactors by European networks. *Environmental Science and Technology*, 45: 7670-7677.
128. Matishov, G.G., D.G. Matishov, A.E. Namjatov, J.N. Smith, J. Carroll i S. Dahle, 2002. Radioactivity near the sunken submarine 'Kursk' in the southern Barents Sea. *Environmental Science & Technology*, 36: 1919-1922.
129. Matishov, G.G., D.G. Matishov, I.S. Usyagina i N.E. Kasatkina, 2014. Long-term dynamics of the radioactive contamination of the Barents and the Kara seas region (1960–2013). *Doklady Russian Academy of Sciences*, 458: 473-479.

130. Matveyeva, N. and Y. Chernov, 2000. Biodiversity of terrestrial ecosystems. W: M. Nuttall i T.V. Callaghan (ed.). *The Arctic: Environment, People, Policy*, 233–274. Harwood Academic Publishers.
131. Mayer, J. W., 1968. Use of ion implantation techniques to fabricate semiconductor nuclear particle detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 63: 141–151.
132. Meitner, L., O.R. Frisch, 1939. Disintegration of Uranium by Neutrons: a New Type of Nuclear Reaction. *Nature*, 143: 239-240.
133. Mietelski J.W., 1989. P.I.M.P. - konwersyjny program analiz widm promieniowania gamma dla komputera PC. Report INP No 1435/S, Kraków.
134. Mietelski, J.W. i B. Wąs, 1995. Plutonium from Chernobyl in Poland. *Applied Radiation and Isotopes*, 46: 1203-1211.
135. Mietelski, J.W. i N. Vajda, 1997. Chernobyl Sr-90 in bilberries from Poland. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 222: 183-187.
136. Mietelski, J.W. i Wąs B., 1997. Americium, curium and rare earths radionuclides in forest litter samples from Poland. *Applied Radiation and Isotopes*, 48: 705-713.
137. Mietelski, J.W., 1998. Transuranic elements and Sr-90 in samples from forests of Poland, a review. *Nukleonika*, 43: 449-458.
138. Mietelski, J.W., J. Dorda i B. Wąs, 1999. Pu-241 in samples of forest soil from Poland, *Applied Radiation and Isotopes*, 51: 435-447.
139. Mietelski, J.W., P. Gaca i M.A. Olech, 2000. Radioactive Contamination of Lichens and Mosses Collected in South Shetlands and Antarctic Peninsula. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245: 527-537
140. Mietelski, J.W., 2003. Spektrometria jądrowa w badaniu biodostępności radionuklidów z „gorących cząstek typu paliwowego” w środowisku leśnym. Raport Nr 1921/B. IFJ. Kraków.
141. Mietelski, J.W., R. Kierepko, E. Łokas, A. Cwanek, K. Kleszcz, E. Tomankiewicz, T. Mróz, R. Anczkiewicz, M. Szalkowski, B. Wąs, M. Bartyzel i R. Misiak, 2016. Combined, sequential procedure for determination of ^{137}Cs , ^{40}K , ^{63}Ni , ^{90}Sr , $^{230,232}\text{Th}$, $^{234,238}\text{U}$, ^{237}Np , $^{238,239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am applied for study on contamination of soils near Żarnowiec Lake (northern Poland). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 310: 661–670.
142. Migoń, P., 2013. *Geomorfologia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
143. Mikhailov, V.N., I.A. Andryshin, V.V. Bogdan, S.A. Vashchinkin, S.A. Zelentsov, G.E. Zolotukhin, V.M. Karimov, V.V. Kirichenko, A.M. Matushchenko, Y.A. Silkin, V.G. Strukov, K.V. Kharitonov, A.K. Tchernyshev, G.A. Tsyrvkov i M.P. Shumaev, 1996. USSR nuclear weapons tests and peaceful nuclear explosions, 1949 through 1990. RFNC-VNIIEF, Sarov.
144. Minatom, 1996. USSR Nuclear Weapons Tests and Peaceful Nuclear Explosions: 1949 through 1990. The Ministry of the Russian Federation for Atomic Energy, and Ministry of Defense of the Russian Federation.
145. Møller, B. i J. Drefvelin, 2008. NRPA's monitoring of airborne radioactivity. Description and results for 2000–2004. *Strålevern Rapport 2008: 6*. Norwegian Radiation Protection Authority.

146. NEA OECD, 2002. Chernobyl: assessment of radiological and health impacts. 2002 update of Chernobyl ten years on. Nuclear Energy Agency of the Organisation for Economic Co-operation and Development, Paryż.
147. Nelms, S.M., 2005. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook. Wiley & Sons.
148. Nielsen, S.P. i P. Roos, 2006. Thule-2003. Investigation of Radioactive Contamination. Risø-R-1549(EN). Risø National Laboratory, Roskilde, Dania.
149. Nielsen, S.P. i P. Roos, 2011. Thule-2007 – Investigation of radioactive pollution on land. Technical University of Denmark, Roskilde, Dania.
150. Nies, H. i S.P. Nielsen, 1996. Radioactivity in the Baltic Sea. W: Book of proceedings from “Radionuclide in the Oceans” (RADOX 1996), Cherbourg.
151. Norris, R. i W. Arkin, 1996. Known nuclear tests worldwide, 1945-1995. NRDC Nuclear Notebook. The Bulletin of the Atomic Scientists May/June: 61-63.
152. Olech, M., 1990. Lichens of the NW Sorkapp Land (Spitsbergen). Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Jagiellońskiego, Prace Botaniczne, 21: 197-210.
153. Olech, M., E. Dubiel, 1998. Szata Roślinna Jako Składnik Ekosystemów Lądowych Arktyki. Kosmos. Problemy Nauk Przyrodniczych. Polskie Towarzystwo Przyrodników im. Kopernika. 47: 439-448.
154. Olech, M., 2013. Arktyka – trudne polarne początki. Wszechświat, 114: 215-219.
155. Onianwa, P.C., 2001. Monitoring atmospheric metal pollution: a review of the use of mosses as indicators. Environmental Monitoring and Assessment, 71: 13-50.
156. Onianwa, P.C., S.O. Ajayi, O. Osibanjo I A. Egunyomi, 1986. Sorption and retention of Pb, Cu and Cd ions in three species of mosses used for air pollution studies in Nigeria. Environmental Pollution. 11: 231-238.
157. Ophus, I.M. i B.M. Gullvag, 1974. Localization of lead within leaf cells of *Rhytidialephus squarrosus* by means of transmission electron microscopy and X-Ray microanalysis. Cytobios, 10: 45-58.
158. Oresgun, M.O., K.M. Decker i C.G. Sanderson, 1993. Determination of self-absorption corrections by computation in routine gamma-ray spectrometry for typical environmental samples. Radioactivity and Radiochemistry, 4: 38-45.
159. OSPAR, 2014. Liquid Discharges from Nuclear Installations in 2012. Radioactive Substances Series, OSPAR Commission, Londyn.
160. Osterkamp, T., 1994. Evidence for warming and thawing of discontinuous permafrost in Alaska. Eos, Transactions, American Geophysical Union, 75: 85.
161. Pham, M.K., J.A. Sanchez-Cabeza, P.P. Povinec, K. Andor, D. Arnold, M. Benmansour, I. Bikit, F.P. Carvalho, K. Dimitrova, Z.H. Edrev, C. Engeler, F.J. Fouche, J. Garcia-Orellana, C. Gasco, J. Gastaud, A. Gudelis, G. Hancock, E. Holm, F. Legarda, T.K. Ikäheimonen, C. Ilchmann, A.V. Jenkinson, G. Kanisch, G. Kis-Benedek, R. Kleinschmidt, V. Koukoulidou, B. Kuhar, J. LaRosa, S.-H. Lee, G. LePetit, I. Levy-Palomo, L. Liong Wee Kwong, M. Llaurado, F.J. Maringer, M. Meyer, B. Michalik, H. Michel, H. Nies, S. Nour, J.-S. Oh, B. Oregioni, J. Palomares, G. Pantelic, J. Pfitzner, R. Pilvio, L. Puskeiler, H. Satake, J. Schikowski, G. Vitorovic, D. Woodhead, E. Wyse, 2008. A new Certified Reference Material for radionuclides in Irish sea sediment (IAEA-385). Applied Radiation and Isotopes, 66: 1711–1717.

162. Povinec, P.P., K. Hirose i M. Aoyama M. 2012. Radiostrontium in the Western North Pacific: characteristics, behavior and the Fukushima impact. *Environmental Science & Technology*, 46: 10356–10363.
163. Podbielkowski, Z., 1997. Szata roślinna Ziemi. Seria: Wielka Encyklopedia Geografii Świata, tom VII. Wydawnictwo Kurpisz s.c., Poznań.
164. Povinec, P.P., K. Hirose i M. Aoyama, 2013a. Radionuclide releases into the environment. In: *Fukushima Accident: Radioactivity Impact on the Environment*, pp. 103-130.
165. Povinec, P.P., M. Gera, K. Holý, K. Hirosec, G. Lujaniené, M. Nakano, W. Plastino, I. Sýkora, J. Bartok i M. Gažák, 2013b. Dispersion of Fukushima radionuclides in the global atmosphere and the ocean. *Applied Radiation and Isotopes*, 81: 383-392.
166. Prudêncio, M.I., M.A. Gouveia, M.C. Freitas, I. Chaves i A.P.Marques, 2000. Soil versus lichen analysis on elemental dispersion studies (North of Portugal). *Proceedings of the International Workshop: BioMAP, 21-24 September 1997, IAEA-TECDOC-1152*, 91-99.
167. Purvis, O.W., J.A. Elix, J.A. Broomhead i G.C. Jones, 1987. The occurrence of copper-norstickic acid in lichens from cupriferous substrata. *Lichenologist*, 19: 193-203.
168. Puustjarvi, V., 1958. On the mechanism of uptake of cations by *Sphagnum*. *Suo* 9.
169. Raisbeck, G.M. i F. Yiou, 1999. ¹²⁹I in the oceans: origins and applications. *Science of the Total Environment*, 237/238: 31-41.
170. Reis, M.A., M.C.bFreitas, J. De Goeij i H.T. Wolterbeek, 2003. Surface layer model of lichen uptake, modeling Na response. *Proceedings of the International Workshop in Biomonitoring of atmospheric pollution (with emphasis on trace elements) - BioMAP II, 28 August - 3 September 2000. IAEA-TECDOC-1338*, 152-159.
171. Reis, M.A., L.C. Alves, M.C. Freitas, B. van Os i H.T. Wolterbeek, 1999. Lichens (*Parmelia sulcata*) time response model to environmental elemental availability. *Science of the Total Environment*, 232: 105-115.
172. Reis, M.A., L.C. Alves, M.C. Freitas, B. van Os i H.T. Wolterbeek, 2000. Mean annual response of lichen *Parmelia sulcata* to environmental elemental availability. *Proceedings of the International Workshop: BioMAP, 21-24 September 1997, IAEA-TECDOC-1152*, 81-90.
173. Reitz, M., 1995. Active substances from moss. *Pharm. Ind.*, 57: 27-28.
174. Reynolds, G.T., F.B. Harrison i G. Salvini, 1950. Liquid scintillation counters. *Physical Review*, 78: 488.
175. Richardson, D.H.S., P.J. Beckett i E. Nieboer, 1980. Nickel in Lichens, Bryophytes, Fungi and Algae. W: J.O. Nriagu (ed.), *Biogeochemistry of Nickel*, John Wiley and Sons.
176. Richardson, D.H.S., 1981. *The Biology of Mosses*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
177. Rissanen, K., T.K. Ikäheimonen, D. Matishov i G.G. Matishov, 2000. Radioactivity levels in fish, benthic fauna, seals and seabirds collected in the northwest Arctic of Russia. *Radioprotection– Colloques*, 32(C2): 323-331.
178. Rissanen, K., B. Åhman, J. Ylipieti i T. Nylén, 2005. Radiocaesium in reindeer pasture. W: Valentin, J., T. Cederlund, P. Drake, I.E. Finne, A. Glansholm, A.

- Jaworska, W. Paile i T. Rahola (ed.). Radiological Protection in Transition – Proceedings of the XIV Regular Meeting of the Nordic Society for Radiation Protection, NSFS – Rättvik, Sweden, 27–31 August 2005. Swedish Radiation Protection Authority, SSI Rapport 2005, 15: 307-310.
179. Rothrock, D., Y. Yu i G. Maykut, 1999. The thinning of the Arctic ice cover. *Geophysical Research Letters*, 26: 3469–3472.
 180. Rühling, Å. i G. Tyler, 1970. Sorption and retention of heavy metals in the woodland moss *Hylocomium Splendens* (Hedw.) Br. et. Sch. *Oikos*, 21, 92–97.
 181. Rutherford, E., 1900. A radioactive substance emitted from thorium compounds. *Philosophical Magazine*, 49: 1–14.
 182. Rutherford, E., 1911. The Scattering of α - and β - Particles by Matter and the Structure of the Atom. *Philosophical Magazine*, 21: 669–688.
 183. Sapiano, J.J., W.D. Harrison i K.A. Echelmeyer, 1997. Elevation, volume and terminus changes of nine glaciers in North America. *Journal of Glaciology*, 44: 119-135.
 184. Seaborg, G.T., E.M. Mc Millan, J.W. Kennedy, A.C. Wahl, 1946. Radioactive element 94 from deuterons on uranium. *Physical Review*, 69: 366-367.
 185. Seaborg, G.T. i M.L. Perlman, 1948. Search for elements 93 and 94 in nature. Presence of 94^{239} in pitchblende. *Journal of The American Chemical Society*, 70: 1571-1573.
 186. Shandala, N.K., M.K. Sneve, A.V. Titov, G.M. Smith, N.Ya. Novikova, V.V. Romanov i V.A. Seregin, 2008. Radiological criteria for the remediation of sites for spent fuel and radioactive waste storage in the Russian Northwest. *Journal of Radiological Protection*, 28: 479-497.
 187. Sheard, J.W., 1985. Distribution of uranium series radionuclides in upland vegetation of northern Saskatchewan. I. Plant and soil concentrations. *Canadian Journal of Botany*, 64: 2446-2452.
 188. Shiklomanov, I.A., A.I. Shiklomanov, R.B. Lammers, B.J. Peterson i C.J. Vörösmarty, 2000. The dynamics of river water inflow to the Arctic Ocean. W: E.L. Lewis, E.P. Jones, P. Lemke, T.D. Prowse i P. Wadhams (ed.). *The Freshwater Budget of the Arctic Ocean*, 281–296. Kluwer Academic Publishers.
 189. Siegfried, H., 1980. New results on the chemistry of mosses, a review. Part 6., *J. Hattori Bot. Lab.*, 48, 1-31.
 190. Sill, C.W., 1987. Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha spectrometry. *Nuclear Chemistry and Waste Management*, 7: 201-215.
 191. Skaar, H., E. Ophus i B.M. Gullvag, 1973. Lead accumulation within nuclei of moss leaf cells. *Nature*, 241: 215-216.
 192. Skwarzec, B., K. Kabat, 2012. Procedury i procesy analizy radiochemicznej izolowania i oznaczania izotopów polonu, uranu i plutonu. Materiały szkoleniowe.
 193. Smith, J.N., K.M. Ellis, A. Aarkrog, H. Dahlgard i E. Holm, 1994. Sediment mixing and burial of the $^{239,240}\text{Pu}$ from the 1968 Thule, Greenland nuclear weapons accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 25: 135-159.
 194. Smith, J.N., K.M. Ellis i L.R. Kilius, 1998. ^{129}I and ^{137}Cs tracer measurements in the Arctic Ocean. *Deep-Sea Research I*, 45: 959-984.

195. Smith, J.N., K.M. Ellis i T. Boyd, 1999. Circulation features in the central Arctic Ocean revealed by nuclear fuel reprocessing tracers from Scientific Ice Expeditions 1995 and 1996. *Journal of Geophysical Research*, 104: 29663-29667.
196. Smith, J.N., R.M. Brown, W.J. Williams, M. Robert, R. Nelson i S.B. Moran, 2015. Arrival of the Fukushima radioactivity plume in North American continental waters. *PNAS*, 112: 1310-1315.
197. Sneve, M.K., M. Kiselev and N.K. Shandala, 2014. Radioecological characterization and radiological assessment in support of regulatory supervision of legacy sites in northwest Russia. *Journal of Environmental Radioactivity*, 131: 110-118.
198. Soddy, F., 1913. Radioactivity. W: Annual Reports on the Progress of Chemistry. The Chemical Society, London, 262–288.
199. Steinnes, E., 1989. Biomonitors of air pollution by heavy metals. NATO ASI Ser., Ser. C, (Control Fate Atmos. Trace Met.), 268: 321–338.
200. Stigebrandt, A., 1984. The North Pacific: a global-scale estuary. *Journal of Physical Oceanography*, 14: 464-470.
201. Strand, P., A.L. Rudjord, B. Salbu, G. Christensen, L. Foyn, B. Lind, H. Bjørnstad i T. Bjerk, 1993. Survey of artificial radionuclides in the Kara Sea 1993. W: Strand, P., E. Holm (ed.). *Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic. Proceedings of the International Conference on Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic*, Kirkenes, 1993. Norwegian Radiation Protection Authority, Østerås, Norway.
202. Strand, P., A.I. Nikitin, B. Lind, B. Salbu i G.C. Christensen, 1997. Dumping of radioactive waste and investigation of radioactive contamination in the Kara Sea. Results from 3 years of investigations (1992- 1994) in the Kara Sea. Joint Norwegian-Russian Expert Group for investigation of radioactive contamination in the northern areas. Norwegian Radiation Protection Authority.
203. Strzalkowski, A., 1979. *Wstęp do fizyki jądra atomowego*. PWN, Warszawa.
204. Taylor, D.M., 2001. Environmental plutonium – creation of the universe to twenty – first century mankind. *Plutonium in the Environment*, Ed. A. Kudo, Elsevier.
205. Taylor, F.G., i J.P. Witherspoon, 1972. Retention of simulated fallout particles by lichens and mosses. *Health Physics*, 23: 867-869.
206. Taylor, H.W., E.A. Hutchinson, K.L. McInnes i J. Svoboda, 1979. Cosmos 954: search for airborne radioactivity on lichens in the crash area, Northwest Territories. *Can. Sci.*, 20: 1383.
207. Taylor, H. W., J. Svoboda, G.H.R. Henry i R.W. Wein, 1988. Post-Chernobyl ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs levels at some localities in northern Canada. *Arctic*, 41: 293-296.
208. Taylor, T.N., H. Hass, W. Remy i H. Kero, 1995. The oldest fossil lichen. *Nature*, 378, 244.
209. Tarhanen, S., S. Metsärinne, T. Holopainen i J. Oksanen, 1999. Membrane permeability response of lichen *Bryoria fuscescens* to wet deposited heavy metals and acid rain. *Environmental Pollution*, 104: 121-129.
210. Thermo Electron Corporation, 2003. *Finnigan Neptune Hardware Manual*. Bremen, Niemcy.
211. Thomas D.J., B. Tracey, H. Marshall i R.J. Norstrom, 1992. Arctic terrestrial ecosystem contamination. *The Science of the Total Environment*, 122: 135-164.

212. Thomas, B.A., 1972. A probable moss from the Lower Carboniferous of the Forest of Dean, Gloucestershire. *Annals of Botany*, 36: 155–161.
213. Thomas, R., 2013. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners*. CRC Press.
214. Thomson, J.J., 1913. Bakerian Lecture: Rays of Positive Electricity. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 89: 1–20.
215. Tracy, B.L., F.A. Prantl i J.M. Quinn, 1984. Health impact of radioactive debris from the satellite cosmos 954. *Health Phys.* 47: 225-233.
216. Tyler, G., 1972. Heavy metals pollute nature, may reduce productivity. *Ambio* 1: 52-59.
217. Tyler, G., 1990. Bryophytes and heavy metals, a literature review. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 104: 231-253.
218. UNSCEAR, 1982. Sources and Effects of Ionizing Radiation. 1982 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR).
219. UNSCEAR, 1993. Sources and Effects of Ionizing Radiation. 1993 Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR).
220. UNSCEAR, 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume 1: Sources. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR).
221. UNSCEAR, 2008. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume 2: Sources. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR).
222. UNSCEAR, 2015. Developments since the 2013 UNSCEAR report on the levels and effects of radiation exposure due to the nuclear accident following the great east-japan earthquake and tsunami.
223. U.S. Air Force, 1970. Project Crested Ice. USAF Nuclear Safety, 65: 1-97.
224. US DoE, 2013. Amchitka Island, Alaska, Biological Monitoring Report, 2011 Sampling Results. United States Department of Energy, Legacy Management.
225. Vinnikov, K.Y., A. Robock, R. Stouffer, J. Walsh, C. Parkinson, D. Cavalieri, J. Mitchell, D. Garrett i V. Zakharov, 1999. Global warming and northern hemisphere sea ice extent. *Science*, 286: 1934–1937.
226. Wallin, T., 1976. Deposition of airborne mercury around six Swedish chlor-alkali plants surveyed by moss analysis. *Environmental Pollution*, 10: 101–114.
227. Walter, H., 1976. *Strefy roślinności a klimat*. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa.
228. Watson, D.G., W.C. Hanson i J.J. Davis, 1964. Strontium-90 in plants and animals of arctic Alaska, 1959-61. *Science*, 144: 1005-1009.
229. Williamson, B.J., I. Mikhailova, O.W. Purvis i V. Udachin, 2004. SEM-EDX analysis in the source apportionment of particulate matter on *Hypogymnia physodes* lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia. *Science of the Total Environment*, 322: 139-154.
230. Wilson, M.A., J. Sawyer, P.G. Hatcher i H.E. Lerch, 1989. 1,3,5-Hydroxybenzene structures in mosses. *Phytochemistry* 28: 1395–1400.

231. Wright, S.M., B.J. Howard, P. Strand, T. Nylén i M.A.K. Sickel, 1999. Prediction of ^{137}Cs deposition from atmospheric nuclear weapons tests within the Arctic. *Environmental Pollution*, 104: 131-143.
232. Wyttenbach, A., 1971. Coincidence losses in activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 8: 335-343.
233. Yang, G., H. Tazoe i M. Yamada, 2016. ^{135}Cs activity and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atom ratio in environmental samples before and after the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *Scientific Report*, 6, 24119.
234. Yiou, F., G.M. Raisbeck, G.C. Christensen i E. Holm, 2002. $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, $^{129}\text{I}/^{137}\text{Cs}$ and $^{129}\text{I}/^{99}\text{Tc}$ in the Norwegian coastal current from 1980 to 1998. *Journal of Environmental Radioactivity*, 60: 61-71.
235. Ylipieti, Y. i D. Solatie, 2007. Radiocesium in wild berries and natural herbs in Northern Finland. *International Conference on Environmental Radioactivity*. Vienna, April 23-27, 2007.
236. Ylipieti, Y., K. Rissanen, E. Kostianen, R. Salminen, O. Tomilina, K. Täht, A. Gilucis i V. Gregorauskiene, 2008. Chernobyl fallout in the uppermost (0-3 cm) humus layer of forest soils in Finland, Northeast Russia and Baltic countries in 2000-2003. *Science of the Total Environment* 407: 315-323..

Aneks

Stężenia aktywności

Tabela 15. Stężenia aktywności Cs-134 dla próbek porostów pochodzących z Alaski, uzyskane na podstawie pomiarów promieniowania gamma.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C _{sr} [Bq/kg]
N/2012-09-12	acncc	25,3 ± 5,4	14,0 ± 2,9
	acnci	13,3 ± 2,5	
	acncm	10,4 ± 2,2	
	acncm3	10,7 ± 3,8	
	acncs	10,2 ± 2,2	

Tabela 16. Stężenia aktywności ¹³⁷Cs dla badanego materiału, określone na podstawie pomiarów przeprowadzonych na spektrometrach promieniowania gamma.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C _{sr} [Bq/kg]
N/2012-09-12	acnan	22,2 ± 3,6	23,0 ± 5,2
	acncc	31,6 ± 4,2	
	acnci	31,3 ± 2,5	
	acncm	17,4 ± 1,9	
	acncm2	9,8 ± 2,8	
	acncm3	16,8 ± 2,3	
	acncn	< 64	
	acncs	13,7 ± 1,8	
	acnsa	12,0 ± 1,6	
	acntv	11,1 ± 2,3	
	acnde	< 76	
	acnhs	63,8 ± 9,0	
	acnrc	< 28	
	HI/2012-09-10	achiao	
achicc		< 7,6	
achicn		< 33	
achitv		< 8,8	
achiap		< 18	
achisu		< 37	
BH/2012-08-30	acbhcc	< 16	19,6 ± 6,1
	acbhcd	< 12	
	acbhcn	< 47	
	acbhct	11,1 ± 2,5	
	acbhvt	10,9 ± 2,3	
	acbhap	19,9 ± 2,3	
	acbhsu	36,7 ± 5,4	
acbhsr	< 37		

Tabela 16. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C _{sr} [Bq/kg]
GH/2012-08-25	acghcc	34 ± 10	75 ± 42
	acghcd	55,7 ± 5,0	
	acghcn	12,4 ± 2,8	
	acghct	< 26	
	acghtv	32,4 ± 8,0	
	acghsu	239 ± 39	
BP/2012-08-23	acbpcm	42,1 ± 7,2	29,9 ± 5,8
	acbpn	14,3 ± 4,2	
	acbpct	31,8 ± 4,9	
	acbpvt	< 22	
	acbpsu	31,4 ± 7,6	
RB/2012-08-21	acrbap	92,2 ± 8,7	73,2 ± 10
	acrbct	48 ± 11	
	acrbtv	< 70	
	acrbde	-	
	acrbsu	66,5 ± 5,7	
	acrbsu2	85,9 ± 5,1	
HB/2013-08-07	achban	< 9	27,1 ± 5,3
	achbao	< 41	
	achbcd	< 59	
	achbci	< 11	
	achbem	17,6 ± 4,5	
	achbcn	12,2 ± 3,7	
	achbps	37,2 ± 5,5	
	achbsa	29,1 ± 1,9	
	achbsg	< 12	
	achbtv	< 17	
achbrl	39,2 ± 3,3		
IF/2012-08-08	acifcc	< 10	60,3 ± 12
	acifcd	79,1 ± 9,7	
	acifci	15,9 ± 2,5	
	acifcm	< 26	
	acifcn	10,8 ± 1,7	
	acifsa	82,9 ± 7,1	
	acifsg	85 ± 12	
	acifrl	57,6 ± 3,8	
	acifsu	65 ± 13	
GI/2012-08-09	acgiao	13,5 ± 3,3	69,6 ± 20
	acgici	59,9 ± 5,7	
	acgicd	144,7 ± 8,6	
	acgicn	46,1 ± 7,7	
	acgisa	45,9 ± 4,2	
	acgide	108 ± 31	
	acgipa	< 206	

Tabela 16. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C_{sr} [Bq/kg]
U/2012-08-12	acucc	< 54	41,4 ± 16
	acucd	33,7 ± 3,6	
	acuci	16,1 ± 2,7	
	acucm	< 82	
	acucn	< 17	
	acusa	16,3 ± 3,8	
	acusg	36,9 ± 4,0	
	acude	< 197	
	acupa	< 32	
	acurl	104,1 ± 5,5	
NR/2013-07-13	acnrcc	< 13	44,6 ± 14
	acnrcl	5,29 ± 0,81	
	acnrclm	22,7 ± 2,5	
	acnrcln	< 13	
	acnrps	43,7 ± 2,5	
	acnrsl	23,6 ± 1,7	
	acnrsg	41,7 ± 3,1	
	acnrslpa	90 ± 25	
	acnrslrl	132,4 ± 7,6	
	acnrslsu	20,8 ± 3,9	
acnrslsu2	20,8 ± 3,9		
NQ/2013-07-21	acnqcm	28,8 ± 2,7	28,8 ± 2,7
	acnqcn	< 16	
	acnqsg	< 22	
K/2013-07-24	ackcc	< 26	0
	ackci	< 55	
	acksa	< 18	
NF/2013-07-29	acnfccl	103,8 ± 7,6	80 ± 29
	acnfccl	28,4 ± 3,4	
	acnfcclm	13,5 ± 2,2	
	acnfccln	< 24	
	acnfcclps	< 59	
	acnfcclsl	16,1 ± 3,8	
	acnfcclsg	< 80	
	acnfcclde	81,2 ± 8,2	
	acnfcclhs	41 ± 12	
	acnfcclpa	36,1 ± 8,6	
	acnfcclrl	110,3 ± 8,4	
acnfcclsu	293 ± 27		

Tabela 17. Stężenia aktywności ^{90}Sr dla próbek porostów i mchów otrzymane na podstawie pomiarów na spektrometrze promieniowania gamma i spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C_{sr} [Bq/kg]
N/2012-09-12	acnan	< 21	1,12 ± 0,23
	acncc	1,53 ± 0,19	
	acnci	0,93 ± 0,33	
	acncm	0,65 ± 0,10	
	acncm2	< 0,70	
	acncm3	2,05 ± 0,22	
	acncn	< 88	
	acncs	0,73 ± 0,17	
	acnsa	< 0,36	
	acntv	0,85 ± 0,13	
	acnde	< 23	
	acnhs	< 1,4	
	acnrc	< 2,4	
HI/2012-09-10	achiao	< 5,8	11,11 ± 0,58
	achicc	< 1,8	
	achicn	< 2,4	
	achitv	11,7 ± 1,2	
	achiap	< 4,7	
	achisu	10,5 ± 1,3	
BH/2012-08-30	acbhcc	6,74 ± 0,54	19,4 ± 5,2
	acbhcd	5,52 ± 0,47	
	acbhcn	8,9 ± 1,0	
	acbhct	23,7 ± 1,2	
	acbhctv	45,6 ± 4,0	
	acbhap	20,5 ± 1,2	
	acbhsu	35,2 ± 1,8	
	acbhsr	8,9 ± 1,2	
GH/2012-08-25	acghcc	13,4 ± 1,1	24,6 ± 9,9
	acghcd	24,4 ± 1,2	
	acghcn	8,09 ± 0,58	
	acghct	52,5 ± 3,6	
	acghtv	< 0,39	
	acghsu	< 4,6	
BP/2012-08-23	acbpem	78,7 ± 4,0	39 ± 14
	acbpem	16,3 ± 2,1	
	acbpct	66,7 ± 3,4	
	acbpctv	18,6 ± 1,2	
	acbpsu	12,36 ± 0,85	
RB/2012-08-21	acrbap	4,73 ± 0,59	20,6 ± 9,1
	acrbct	54,2 ± 3,0	
	acrbctv	< 20	
	acrbde	18,9 ± 3,4	
	acrbde	4,35 ± 0,35	
	acrbsu2	7,20 ± 0,63	

Tabela 17. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C _{sr} [Bq/kg]
HB/2013-08-07	achban	< 2,2	2,69 ± 0,55
	achbao	< 3,3	
	achbcd	< 4,4	
	achbci	< 1,7	
	achbcm	< 0,86	
	achbcn	< 0,69	
	achbps	2,18 ± 0,31	
	achbsa	2,10 ± 0,26	
	achbsg	< 0,43	
	achbtv	< 4,3	
	achbrl	3,79 ± 0,23	
IF/2012-08-08	acifcc	< 2,7	12,7 ± 3,5
	acifcd	2,43 ± 0,42	
	acifci	< 0,50	
	acifcn	10,94 ± 0,68	
	acifsa	9,36 ± 0,52	
	acifsg	8,08 ± 0,92	
	acifrl	20,3 ± 1,0	
	acifsu	25,3 ± 2,4	
GI/2012-08-09	acgiao	3,89 ± 0,55	10,54 ± 4,6
	acgici	< 1,4	
	acgicd	3,18 ± 0,29	
	acgicn	21,6 ± 1,3	
	acgisa	2,13 ± 0,25	
	acgide	21,9 ± 2,8	
	acgipa	< 22,6	
U/2012-08-12	acucc	< 16	14,3 ± 1,6
	acucd	14,24 ± 0,88	
	acuci	< 1,3	
	acucm	< 9,6	
	acucn	17,2 ± 1,0	
	acusa	9,79 ± 0,57	
	acusg	< 2,0	
	acude	< 17	
	acupa	< 9,4	
		acurl	
NR/2013-07-13	acnrcc	< 4,5	3,79 ± 0,71
	acnrcki	3,68 ± 0,40	
	acnrcki	< 1,6	
	acnrcki	3,97 ± 0,62	
	acnrpsi	1,61 ± 0,28	
	acnrpsi	< 0,73	
	acnrpsi	-	
	acnrpsi	< 25	
	acnrpsi	6,70 ± 0,39	
	acnrpsi	4,21 ± 0,39	
	acnrpsi2	< 7,0	

Tabela 17. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	C _{sr} [Bq/kg]
NQ/2013-07-21	acnqcm	4,87 ± 0,54	8,7 ± 3,8
	acnqcn	12,5 ± 2,1	
	acnqsg	< 8,5	
K/013-07-24	ackcc	< 2,2	0
	ackci	< 2,6	
	acksa	< 1,6	
NF/2013-07-29	acnfd	1,62 ± 0,21	13,71 ± 4,1
	acnfci	< 2,1	
	acnfcm	2,98 ± 0,20	
	acnfcn	< 7,8	
	acnfps	< 18	
	acnfsa	< 0,61	
	acnfsg	< 5,9	
	acnfde	25,1 ± 1,3	
	acnfhs	16,5 ± 2,7	
	acnfpa	< 6,7	
	acnfrl	11,83 ± 0,64	
	acnfsu	24,3 ± 1,4	

Tabela 18. Stężenia aktywności izotopów ^{238,239+240}Pu oraz ²⁴¹Am w badanym materiale uzyskanych na podstawie pomiarów wykonanych na spektrometrach promieniowania alfa.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]		
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am
N/2012-09-12	acnan	0,067 ± 0,013	< 0,027	< 0,06
	acncc	< 0,0062	< 0,0056	0,0145 ± 0,0040
	acnci	0,0076 ± 0,0020	< 0,0051	0,0323 ± 0,0077
	acncm	0,0126 ± 0,0018	< 0,0022	0,0105 ± 0,0028
	acncm2	0,0223 ± 0,0036	< 0,0053	0,0317 ± 0,0063
	acncm3	0,0108 ± 0,0020	< 0,0038	0,0146 ± 0,0046
	acncn	< 0,14	< 0,098	< 0,29
	acncs	0,0148 ± 0,0033	0,0110 ± 0,0041	0,0264 ± 0,0053
	acnsa	0,0975 ± 0,0058	0,0074 ± 0,0020	0,0367 ± 0,0061
	acntv	0,0060 ± 0,0014	< 0,0034	< 0,072
	acnde	< 0,14	< 0,10	< 0,37
	acnhs	0,0196 ± 0,0048	< 0,012	< 0,15
	acnrc	0,045 ± 0,010	< 0,020	< 0,12
	HI/2012-09-10	achiao	0,077 ± 0,024	< 0,062
achicc		0,046 ± 0,013	< 0,027	< 0,049
achicn		< 0,024	< 0,018	< 0,050
achitv		0,156 ± 0,017	< 0,023	0,073 ± 0,020
achiap		0,065 ± 0,016	0,038	< 0,10
achisu		0,699 ± 0,051	0,037 ± 0,012	0,246 ± 0,039
BH/2012-08-30	acbhcc	0,0490 ± 0,0072	< 0,011	< 0,043
	acbhcd	0,233 ± 0,018	0,0144 ± 0,0052	0,150 ± 0,015
	acbhcn	0,136 ± 0,017	< 0,019	< 0,27

Tabela 18. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]		
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am
BH/2012-08-30	acbhct	0,259 ± 0,020	< 0,015	0,146 ± 0,010
	acbhtv	0,0259 ± 0,0077	< 0,014	0,150 ± 0,027
	acbhap	0,485 ± 0,027	0,0205 ± 0,0043	0,299 ± 0,036
	acbhsu	1,090 ± 0,044	0,0400 ± 0,0052	0,455 ± 0,053
	acbhsr	0,857 ± 0,058	< 0,026	0,385 ± 0,063
GH/2012-08-25	acghcc	0,079 ± 0,011	< 0,019	< 0,050
	acghcd	1,341 ± 0,044	0,0537 ± 0,0037	0,724 ± 0,047
	acghcn	0,0658 ± 0,0072	0,0199 ± 0,0044	0,0364 ± 0,0082
	acghct	0,842 ± 0,071	< 0,052	< 0,56
	acghtv	0,0333 ± 0,0036	0,0056 ± 0,0020	< 0,023
	acghsu	0,729 ± 0,057	< 0,039	0,214 ± 0,048
BP/2012-08-23	acbpem	4,67 ± 0,18	0,117 ± 0,013	2,95 ± 0,19
	acbpem	0,919 ± 0,069	< 0,050	< 0,14
	acbpct	1,68 ± 0,11	0,052 ± 0,014	0,797 ± 0,062
	acbptv	-	-	0,564 ± 0,084
	acbpsu	0,484 ± 0,031	< 0,018	0,206 ± 0,029
RB/2012-08-21	acrbap	4,62 ± 0,15	0,126 ± 0,010	2,06 ± 0,12
	acrbct	1,200 ± 0,069	0,070 ± 0,018	0,422 ± 0,062
	acrbtv	< 0,91	< 0,78	-
	acrbde	7,46 ± 0,33	0,245 ± 0,035	2,78 ± 0,27
	acrbsu	2,90 ± 0,11	0,094 ± 0,010	0,424 ± 0,020
	acrbsu2	6,81 ± 0,25	0,268 ± 0,019	1,93 ± 0,11
HB/2013-08-07	achban	0,134 ± 0,015	< 0,016	< 0,15
	achbao	0,076 ± 0,020	< 0,041	< 0,09
	achbcd	0,189 ± 0,032	< 0,029	< 0,13
	achbci	0,042 ± 0,010	< 0,016	< 0,07
	achbcm	0,438 ± 0,023	0,0196 ± 0,0047	0,217 ± 0,018
	achben	0,0230 ± 0,0035	< 0,0053	0,0253 ± 0,0073
	achbps	0,723 ± 0,031	0,0267 ± 0,0046	0,460 ± 0,023
	achbsa	0,723 ± 0,031	0,0214 ± 0,0027	0,279 ± 0,014
	achbsg	0,1302 ± 0,0079	< 0,0042	0,040 ± 0,009
	achbtv	0,073 ± 0,022	< 0,056	< 0,19
achbrl	1,244 ± 0,045	0,0417 ± 0,0034	0,378 ± 0,015	
IF/2012-08-08	acifec	0,057 ± 0,015	< 0,021	< 0,089
	acifcd	0,223 ± 0,013	0,0095 ± 0,0031	0,087 ± 0,017
	acifci	0,155 ± 0,010	< 0,0045	0,121 ± 0,013
	acifcm	0,280 ± 0,034	< 0,031	0,188 ± 0,032
	acifcn	0,051 ± 0,007	0,0088	0,064 ± 0,013
	acifsa	1,724 ± 0,090	0,0658 ± 0,0062	0,573 ± 0,046
	acifsg	0,756 ± 0,056	< 0,037	0,704 ± 0,089
	acifrl	2,199 ± 0,078	0,0858 ± 0,0048	0,620 ± 0,031
	acifsu	0,832 ± 0,059	< 0,036	0,471 ± 0,061

Tabela 18. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]		
		²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁸ Pu	²⁴¹ Am
GI/2012-08-09	acgiao	0,0185 ± 0,0043	< 0,0074	< 0,026
	acgici	0,0661 ± 0,0078	< 0,011	< 0,042
	acgicd	0,0687 ± 0,0048	< 0,0040	0,038 ± 0,006
	acgicn	0,066 ± 0,010	< 0,013	< 0,14
	acgisa	0,0958 ± 0,0068	0,0073 ± 0,0026	0,0877 ± 0,0071
	acgide	0,555 ± 0,059	< 0,070	< 0,25
	acgipa	0,65 ± 0,12	< 0,22	< 0,85
U/2012-08-12	acucc	0,137 ± 0,046	< 0,15	1,00 ± 0,33
	acucd	0,143 ± 0,012	< 0,0086	0,129 ± 0,013
	acuci	0,128 ± 0,011	< 0,010	0,117 ± 0,018
	acucm	0,233 ± 0,039	< 0,053	< 0,26
	acucn	0,0868 ± 0,0095	0,0097 ± 0,0059	0,035 ± 0,010
	acusa	0,157 ± 0,010	< 0,0057	0,109 ± 0,013
	acusg	0,550 ± 0,038	0,022 ± 0,025	0,332 ± 0,035
	acude	1,04 ± 0,11	< 0,13	0,43 ± 0,13
	acupa	0,428 ± 0,063	< 0,077	0,58 ± 0,14
acurl	4,01 ± 0,13	0,1382 ± 0,0070	1,283 ± 0,078	
NR/2013-07-13	acnrcc	< 0,038	< 0,028	0,280 ± 0,038
	acnrcki	0,0398 ± 0,0044	0,0064 ± 0,0024	< 0,034
	acnrclm	0,160 ± 0,016	0,0127 ± 0,0047	< 0,026
	acnrcln	0,0489 ± 0,0081	< 0,015	0,049 ± 0,015
	acnrps	1,143 ± 0,051	0,0545 ± 0,0052	0,623 ± 0,034
	acnrpsa	0,464 ± 0,021	0,0208 ± 0,0031	
	acnrsg	0,647 ± 0,036	0,0466 ± 0,0046	0,245 ± 0,015
	acnrpa	0,200 ± 0,077	< 0,13	< 0,47
	acnrri	0,695 ± 0,026	0,0229 ± 0,0030	0,257 ± 0,013
	acnrslu	0,247 ± 0,019	< 0,011	0,301 ± 0,025
acnrslu2	0,354 ± 0,032	< 0,031	0,345 ± 0,049	
NQ/2013-07-21	acnqcm	0,0619 ± 0,0075	< 0,011	< 0,061
	acnqcn	0,125 ± 0,041	< 0,050	< 0,15
	acnqsg	0,314 ± 0,050	< 0,043	0,346 ± 0,095
K/2013-07-24	ackcc	0,0207 ± 0,0067	< 0,018	< 0,11
	ackci	< 0,033	< 0,048	< 0,073
	acksa	0,0328 ± 0,0067	< 0,015	< 0,093
NF/2013-07-29	acnfcf	0,244 ± 0,012	0,0109 ± 0,0021	0,135 ± 0,011
	acnfcik	0,153 ± 0,016	0,0203 ± 0,0089	0,087 ± 0,020
	acnfcem	0,0928 ± 0,0060	< 0,0026	0,0666 ± 0,0059
	acnfcfn	< 0,29	< 0,24	0,164 ± 0,058
	acnfcfs	0,60 ± 0,21	< 0,45	1,02 ± 0,30
	acnfssa	1,257 ± 0,056	0,0470 ± 0,0058	0,587 ± 0,035
	acnfsg	0,393 ± 0,047	< 0,056	< 0,23
	acnfde	1,841 ± 0,076	0,067 ± 0,010	0,816 ± 0,055
	acnfhs	0,184 ± 0,028	< 0,059	< 0,45
	acnfpa	0,699 ± 0,056	0,072 ± 0,026	< 0,49
	acnfrl	3,68 ± 0,15	0,133 ± 0,011	1,90 ± 0,21
acnfsu	1,405 ± 0,065	0,078 ± 0,012	0,622 ± 0,053	

Tabela 19. Wartości średnie stężenia aktywności wraz ze średnim odchyleniem standardowym radioizotopów: $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu oraz ^{241}Am dla poszczególnych stanowisk.

Kod stanowiska/data	C_{sr} [Bq/kg]		
	$^{239+240}\text{Pu}$	^{238}Pu	^{241}Am
N/2012-09-12	0,031 ± 0,010	0,0092 ± 0,0010	0,0238 ± 0,0040
HI/2012-09-10	0,209 ± 0,12	0,037 ± 0,012	0,159 ± 0,087
BH/2012-08-30	0,39 ± 0,14	0,0250 ± 0,0077	0,264 ± 0,055
GH/2012-08-25	0,52 ± 0,22	0,0264 ± 0,014	0,32 ± 0,21
BP/2012-08-23	1,94 ± 0,94	0,085 ± 0,032	1,13 ± 0,62
RB/2012-08-21	4,60 ± 1,17	0,161 ± 0,040	1,52 ± 0,47
HB/2013-08-07	0,34 ± 0,12	0,0274 ± 0,0050	0,23 ± 0,07
IF/2012-08-08	0,70 ± 0,26	0,054 ± 0,023	0,354 ± 0,094
GI/2012-08-09	0,22 ± 0,10	0,0073 ± 0,0026	0,063 ± 0,025
U/2012-08-12	0,692 ± 0,38	0,0741 ± 0,064	0,45 ± 0,15
NR/2013-07-13	0,400 ± 0,11	0,0273 ± 0,0078	0,300 ± 0,065
NQ/2013-07-21	0,167 ± 0,076	0	0,346 ± 0,095
K/2013-07-24	0,0267 ± 0,0060	0	0
NF/2013-07-29	0,96 ± 0,32	0,061 ± 0,015	0,60 ± 0,20

Tabela 20. Stężenie aktywności izotopów Th w badanym materiale.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		^{230}Th	^{232}Th
N/2012-09-12	acnan	2,51 ± 0,19	1,28 ± 0,14
	acncc	1,523 ± 0,040	2,453 ± 0,055
	acnci	1,553 ± 0,046	2,609 ± 0,062
	acncm	1,543 ± 0,060	2,91 ± 0,10
	acncm2	1,937 ± 0,089	2,96 ± 0,12
	acncn	4,30 ± 0,34	2,18 ± 0,26
	acncs	1,69 ± 0,06	2,482 ± 0,079
	acnsa	4,96 ± 0,23	7,06 ± 0,32
	acntv	0,705 ± 0,030	0,93 ± 0,04
	acnde	8,64 ± 0,41	7,88 ± 0,40
	acnhs	5,53 ± 0,24	9,66 ± 0,35
	acnrc	8,23 ± 0,32	11,70 ± 0,39
	HI/2012-09-10	achiao	2,72 ± 0,31
achicc		1,84 ± 0,11	1,78 ± 0,11
achicn		1,96 ± 0,10	1,432 ± 0,089
achitv		1,22 ± 0,13	0,78 ± 0,10
achiap		15,33 ± 0,53	16,60 ± 0,56
achisu		2,25 ± 0,23	1,57 ± 0,19
acbhec		0,521 ± 0,065	0,239 ± 0,048
acbhcd		0,492 ± 0,034	0,296 ± 0,027
BH/2012-08-30	acbhcn	0,85 ± 0,12	0,329 ± 0,082
	acbhct	0,479 ± 0,042	0,232 ± 0,030
	acbhctv	0,642 ± 0,054	0,268 ± 0,038
	acbhap	1,064 ± 0,073	0,842 ± 0,063
	acbhsr	1,87 ± 0,15	1,12 ± 0,12

Tabela 20. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		^{230}Th	^{232}Th
GH/2012-08-25	acghcc	1,11 ± 0,11	0,90 ± 0,10
	acghcd	2,302 ± 0,051	2,646 ± 0,056
	acghcn	0,685 ± 0,047	0,566 ± 0,042
	acghct	3,20 ± 0,32	1,83 ± 0,25
	acghtv	2,68 ± 0,13	3,08 ± 0,14
	acghsu	4,52 ± 0,34	3,87 ± 0,31
BP/2012-08-23	acbpcm	2,19 ± 0,10	1,259 ± 0,071
	acbptv	1,45 ± 0,16	0,75 ± 0,12
	acbpsu	1,978 ± 0,090	1,197 ± 0,070
RB/2012-08-21	acrbap	11,07 ± 0,26	6,48 ± 0,17
	acrbct	1,49 ± 0,17	0,76 ± 0,12
	acrbtv	5,7 ± 1,1	2,41 ± 0,76
	acrbde	10,90 ± 0,68	6,61 ± 0,51
	acrbsu	10,97 ± 0,41	7,18 ± 0,29
HB/2013-08-07	achban	0,446 ± 0,070	0,173 ± 0,040
	achbao	0,47 ± 0,10	0,161 ± 0,053
	achbcd	0,82 ± 0,15	0,295 ± 0,081
	achbci	0,28 ± 0,06	0,141 ± 0,017
	achbcm	0,57 ± 0,05	0,450 ± 0,039
	achbcn	0,12 ± 0,02	0,063 ± 0,013
	achbps	3,18 ± 0,17	1,95 ± 0,13
	achbsa	3,28 ± 0,15	5,86 ± 0,25
	achbsg	0,478 ± 0,033	0,396 ± 0,029
	achbtv	0,66 ± 0,14	0,266 ± 0,079
	achbrl	1,22 ± 0,13	0,78 ± 0,10
IF/2012-08-08	acifcc	1,28 ± 0,11	0,99 ± 0,10
	acifcd	0,847 ± 0,055	1,577 ± 0,076
	acifci	0,564 ± 0,038	1,025 ± 0,052
	acifcm	1,44 ± 0,12	1,05 ± 0,10
	acifcn	0,645 ± 0,053	0,995 ± 0,064
	acifsa	4,82 ± 0,28	7,65 ± 0,41
	acifsg	2,22 ± 0,22	2,49 ± 0,24
	acifrl	1,298 ± 0,057	2,047 ± 0,081
	acifsu	3,21 ± 0,25	3,01 ± 0,24
GI/2012-08-09	acgiao	0,290 ± 0,048	0,217 ± 0,043
	acgici	1,115 ± 0,086	1,115 ± 0,086
	acgicd	0,437 ± 0,031	0,495 ± 0,031
	acgicn	0,416 ± 0,047	0,404 ± 0,039
	acgisa	0,964 ± 0,048	1,292 ± 0,055
	acgide	3,45 ± 0,44	3,63 ± 0,45
	acgipa	4,49 ± 0,67	1,75 ± 0,38

Tabela 20. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		^{230}Th	^{232}Th
U/2012-08-12	acucc	4,41 ± 0,77	< 1,9
	acucd	0,675 ± 0,037	0,724 ± 0,036
	acuci	0,316 ± 0,042	0,436 ± 0,045
	acuem	2,57 ± 0,42	1,07 ± 0,29
	acucn	0,294 ± 0,037	0,395 ± 0,038
	acusa	0,541 ± 0,036	0,883 ± 0,044
	acusg	< 0,067	1,35 ± 0,11
	acude	5,71 ± 0,42	5,94 ± 0,43
	acupa	2,29 ± 0,28	1,14 ± 0,21
	acurl	2,110 ± 0,072	4,92 ± 0,15
NR/2013-07-13	acnrcc	0,87 ± 0,14	0,92 ± 0,12
	acnrcl	0,715 ± 0,049	0,987 ± 0,057
	acnrclm	1,28 ± 0,21	1,71 ± 0,22
	acnrps	3,69 ± 0,23	6,68 ± 0,38
	acnrsl	9,15 ± 0,48	25,1 ± 1,2
	acnrsg	1,739 ± 0,055	2,734 ± 0,079
	acnrsl	1,538 ± 0,070	4,45 ± 0,17
	acnrslu	0,877 ± 0,070	1,441 ± 0,060
NQ/2013-07-21	acnqcm	1,194 ± 0,091	0,633 ± 0,066
	acnqcn	1,05 ± 0,15	0,41 ± 0,11
	acnqsg	1,96 ± 0,25	< 0,57
K/2013-07-24	ackcc	1,35 ± 0,13	1,15 ± 0,12
	ackci	1,29 ± 0,16	1,67 ± 0,16
	acksa	1,54 ± 0,10	1,77 ± 0,11
NF/2013-07-29	acnfd	0,312 ± 0,030	0,465 ± 0,036
	acnfci	0,429 ± 0,065	0,634 ± 0,069
	acnfcm	0,363 ± 0,016	0,627 ± 0,021
	acnfcn	2,51 ± 0,45	1,35 ± 0,33
	acnfps	5,01 ± 0,55	2,01 ± 0,39
	acnfsl	0,424 ± 0,031	1,59 ± 0,064
	acnfsg	2,12 ± 0,30	< 0,70
	acnfde	1,28 ± 0,11	2,22 ± 0,14
	acnfhs	2,90 ± 0,34	0,83 ± 0,22
	acnfpa	3,32 ± 0,31	0,78 ± 0,14
	acnfrl	1,748 ± 0,057	2,465 ± 0,074
	acnfsu	2,22 ± 0,17	3,79 ± 0,23

Tabela 21. Stężenia aktywności izotopów U w porostach i mchach z Arktyki Zachodniej.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		U-234	U-238
N/2012-09-12	acnan	< 11	< 8,4
	acncc	1,01 ± 0,27	1,21 ± 0,28
	acnci	1,57 ± 0,14	1,56 ± 0,13
	acncm	1,79 ± 0,26	2,21 ± 0,31
	acncm2	2,10 ± 0,25	1,76 ± 0,22
	acncm3	2,84 ± 0,93	2,80 ± 0,88
	acncs	1,64 ± 0,16	1,71 ± 0,16
	acnsa	< 1,6	< 2,4
	acntv	0,516 ± 0,074	0,492 ± 0,066
	acnde	6,35 ± 0,80	5,82 ± 0,72
	acnhs	7,09 ± 0,59	7,05 ± 0,46
	acnrc	13,2 ± 2,1	11,83 ± 1,84
	HI/2012-09-10	achiao	< 1,4
achicc		1,97 ± 0,26	2,17 ± 0,25
achien		1,96 ± 0,20	1,73 ± 0,17
achitv		< 1,4	< 0,95
achiap		22,3 ± 2,3	21,5 ± 2,2
achisu		4,05 ± 0,48	4,43 ± 0,49
BH/2012-08-30	acbhcc	0,64 ± 0,14	0,52 ± 0,11
	acbhcd	1,74 ± 0,21	1,64 ± 0,19
	acbhcn	0,89 ± 0,21	0,62 ± 0,16
	acbhct	0,460 ± 0,054	0,470 ± 0,053
	acbhctv	0,614 ± 0,071	0,445 ± 0,057
	acbhap	2,26 ± 0,31	2,37 ± 0,31
	acbhsu	3,09 ± 0,33	3,93 ± 0,38
	acbhsr	2,89 ± 0,42	1,83 ± 0,31
GH/2012-08-25	acghcc	1,58 ± 0,22	0,93 ± 0,16
	acghcd	3,01 ± 0,26	3,09 ± 0,26
	acghcn	0,333 ± 0,050	0,366 ± 0,051
	acghtv	4,21 ± 0,21	3,87 ± 0,19
	acghsu	10,89 ± 0,78	11,97 ± 0,82
BP/2012-08-23	acbpem	1,52 ± 0,18	1,96 ± 0,19
	acbpem	1,38 ± 0,40	1,57 ± 0,35
	acbpct	< 5,3	< 4,0
	acbpctv	1,68 ± 0,37	< 0,88
	acbpsu	1,89 ± 0,29	2,06 ± 0,29
RB/2012-08-21	acrbap	22,5 ± 3,3	18,1 ± 2,7
	acrbct	1,65 ± 0,34	1,69 ± 0,31
	acrbctv	< 5,6	< 4,3
	acrbde	13,6 ± 2,3	11,7 ± 2,0
	acrbsu	13,34 ± 0,98	13,38 ± 0,98
	acrbsu2	11,3 ± 2,7	11,3 ± 2,7

Tabela 21. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		U-234	U-238
HB/2013-08-07	achban	10,5 ± 3,3	8,6 ± 2,7
	achbao	< 0,44	0,59 ± 0,14
	achbcd	1,62 ± 0,23	1,09 ± 0,18
	achbei	0,98 ± 0,12	0,91 ± 0,11
	achbcm	1,021 ± 0,030	0,919 ± 0,056
	achbcn	0,261 ± 0,055	0,167 ± 0,041
	achbps	3,92 ± 0,22	3,51 ± 0,20
	achbsa	2,49 ± 0,82	3,01 ± 0,92
	achbsg	0,867 ± 0,052	0,776 ± 0,049
	achbtv	0,93 ± 0,17	0,53 ± 0,12
	achbrl	6,12 ± 0,37	4,70 ± 0,29
IF/2012-08-08	acifci	1,17 ± 0,11	0,850 ± 0,089
	acifcm	< 1,2	1,03 ± 0,28
	acifcn	0,607 ± 0,077	0,577 ± 0,072
	acifsa	3,07 ± 0,26	3,12 ± 0,26
	acifsg	1,54 ± 0,33	1,74 ± 0,31
	acifrl	2,07 ± 0,18	1,91 ± 0,16
	acifsu	< 4,9	4,3 ± 1,3
GI/2012-08-09	acgiao	0,84 ± 0,15	0,63 ± 0,12
	acgici	0,51 ± 0,10	0,352 ± 0,078
	acgicd	< 0,82	< 0,54
	acgisa	0,96 ± 0,15	1,12 ± 0,15
	acgide	3,25 ± 0,44	3,69 ± 0,43
	acgipa	7,5 ± 1,5	4,5 ± 1,1
U/2012-08-12	acucd	0,87 ± 0,12	0,90 ± 0,11
	acuci	< 0,71	0,64 ± 0,17
	acucm	< 5,6	< 3,7
	acucn	0,45 ± 0,12	0,375 ± 0,094
	acusa	0,89 ± 0,11	0,706 ± 0,090
	acusg	2,25 ± 0,29	1,63 ± 0,23
	acude	< 9,0	< 5,9
	acupa	< 2,7	< 2,1
NR/2013-07-13	acurl	4,00 ± 0,31	4,08 ± 0,31
	acnrcc	0,99 ± 0,25	1,02 ± 0,23
	acnrcki	0,687 ± 0,055	0,577 ± 0,049
	acnrcki	1,57 ± 0,13	1,80 ± 0,13
	acnrcki	0,393 ± 0,085	0,236 ± 0,063
	acnrps	5,48 ± 0,52	5,13 ± 0,48
	acnrpsa	6,83 ± 0,76	7,26 ± 0,80
	acnrsg	1,84 ± 0,16	2,15 ± 0,18
	acnrpa	6,01 ± 0,71	3,70 ± 0,54
	acnrri	4,29 ± 0,34	3,96 ± 0,31
	acnrri	1,036 ± 0,086	0,877 ± 0,077

Tabela 21. Cd.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	C [Bq/kg]	
		U-234	U-238
NQ/2013-07-21	acnqcm	< 0,72	< 0,47
	acnqcn	2,01 ± 0,45	1,83 ± 0,38
	acnqsg	2,06 ± 0,40	0,95 ± 0,26
K/2013-07-24	ackcc	< 1,7	1,76 ± 0,52
	ackci	1,39 ± 0,35	1,26 ± 0,30
	acksa	1,33 ± 0,22	1,55 ± 0,20
NF/2013-07-29	acnfcf	0,613 ± 0,043	0,555 ± 0,038
	acnfci	0,476 ± 0,062	0,378 ± 0,051
	acnfcn	< 3,9	< 2,5
	acnfps	< 5,6	4,7 ± 1,5
	acnfsa	1,21 ± 0,10	1,075 ± 0,093
	acnfsg	< 3,4	< 2,3
	acnfde	2,83 ± 0,25	2,46 ± 0,23
	acnfhs	< 3,7	< 2,4
	acnfpa	3,10 ± 0,37	1,57 ± 0,26
	acnfrl	5,98 ± 0,31	5,86 ± 0,30
	acnfsu	3,37 ± 0,31	2,92 ± 0,28

Tabela 22. Średnie stężenia aktywności izotopów toru i uranu wraz ze średnim odchyleniem standardowym w poszczególnych stanowiskach.

Kod stanowiska/data	C _{śr} [Bq/kg]			
	²³⁰ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁸ U
N/2012-09-12	3,59 ± 0,79	4,5 ± 1,0	3,8 ± 1,3	3,6 ± 1,1
HI/2012-09-10	4,2 ± 2,2	3,9 ± 2,6	7,6 ± 5,0	6,3 ± 3,9
BH/2012-08-30	0,846 ± 0,089	0,475 ± 0,089	1,57 ± 0,38	1,48 ± 0,44
GH/2012-08-25	2,42 ± 0,57	2,15 ± 0,52	4,0 ± 1,8	4,1 ± 2,1
BP/2012-08-23	1,87 ± 0,22	1,07 ± 0,16	1,62 ± 0,11	1,86 ± 0,15
RB/2012-08-21	8,0 ± 1,9	4,7 ± 1,3	12,5 ± 3,3	11,2 ± 2,7
HB/2013-08-07	1,05 ± 0,34	0,96 ± 0,52	2,9 ± 1,0	2,25 ± 0,77
IF/2012-08-08	1,81 ± 0,47	2,31 ± 0,71	1,69 ± 0,42	1,94 ± 0,51
GI/2012-08-09	1,59 ± 0,63	1,27 ± 0,44	2,6 ± 1,3	2,05 ± 0,85
U/2012-08-12	2,10 ± 0,64	1,87 ± 0,69	1,69 ± 0,65	1,39 ± 0,57
NR/2013-07-13	2,5 ± 1,0	5,5 ± 2,9	2,91 ± 0,82	2,67 ± 0,76
NQ/2013-07-21	1,40 ± 0,28	0,52 ± 0,11	2,034 ± 0,022	1,39 ± 0,44
K/2013-07-24	1,395 ± 0,75	1,53 ± 0,19	1,357 ± 0,029	1,52 ± 0,15
NF/2013-07-29	1,89 ± 0,42	1,53 ± 0,31	2,51 ± 0,69	2,44 ± 0,70

Stosunki izotopowe

Tabela 23. Wartości stosunków izotopowych wyznaczonych na podstawie stężeń aktywności antropogenicznych izotopów promieniotwórczych: $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$.

Kod stanowiska/data	Kod próbki	$^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ (marzec 2011)
N/2012-09-12	acncc	1,30 ± 0,33
	acnci	0,69 ± 0,14
	acncm	0,97 ± 0,23
	acncs	1,21 ± 0,30

Tabela 24. Wartości stosunków izotopowych wyznaczonych na podstawie stężeń aktywności antropogenicznych izotopów promieniotwórczych: ^{90}Sr , ^{137}Cs oraz $^{239+240}\text{Pu}$.

Kod stanowiska/data	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$
N/2012-09-12	-	0,00303 ± 0,00076	-
	20,6 ± 3,8	-	-
	34 ± 12	0,000242 ± 0,000067	-
	26,9 ± 5,0	0,00073 ± 0,00013	0,0195 ± 0,0041
	-	0,00228 ± 0,00076	-
	8,2 ± 1,4	0,00064 ± 0,00015	0,0053 ± 0,0011
	18,9 ± 5,0	0,00108 ± 0,00028	0,0204 ± 0,0065
	-	0,0081 ± 0,0012	-
	13,1 ± 3,3	0,00054 ± 0,00017	0,0070 ± 0,0019
	-	0,000306 ± 0,000087	-
HI/2012-09-10	-	-	0,0134 ± 0,0021
	-	-	0,0664 ± 0,0096
BH/2012-08-30	-	-	0,0073 ± 0,0012
	-	-	0,0422 ± 0,0048
	-	-	0,0152 ± 0,0025
	0,47 ± 0,11	0,0234 ± 0,0055	0,0109 ± 0,0010
	0,238 ± 0,055	0,00238 ± 0,00087	0,00057 ± 0,00018
	0,97 ± 0,12	0,0244 ± 0,0031	0,0236 ± 0,0019
	1,04 ± 0,16	0,0297 ± 0,0046	0,0310 ± 0,0020
	-	-	0,0964 ± 0,0147
GH/2012-08-25	2,56 ± 0,78	0,00231 ± 0,00075	0,0059 ± 0,0010
	2,29 ± 0,24	0,0241 ± 0,0023	0,0551 ± 0,0033
	1,54 ± 0,37	0,0053 ± 0,0013	0,0081 ± 0,0011
	-	-	0,0161 ± 0,0018
	-	0,00103 ± 0,00028	-
	-	0,00306 ± 0,00055	-
BP/2012-08-23	0,54 ± 0,10	0,111 ± 0,020	0,0593 ± 0,0038
	0,88 ± 0,28	0,064 ± 0,019	0,0562 ± 0,0083
	0,477 ± 0,078	0,0530 ± 0,0089	0,0253 ± 0,0021
	2,54 ± 0,64	0,0154 ± 0,0038	0,0391 ± 0,0037

Tabela 24. Cd.

Kod stanowiska/data	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$
RB/2012-08-21	19,5 ± 3,1	0,0501 ± 0,0050	0,98 ± 0,13
	0,89 ± 0,21	0,0248 ± 0,0060	0,0221 ± 0,0018
	-	-	0,394 ± 0,073
	15,3 ± 1,8	0,0436 ± 0,0041	0,666 ± 0,060
	11,9 ± 1,3	0,0793 ± 0,0055	0,946 ± 0,090
HB/2013-08-07	-	0,0248 ± 0,0065	-
	-	0,00188 ± 0,00064	-
	17,1 ± 3,5	0,0194 ± 0,0030	0,332 ± 0,048
	13,9 ± 2,0	0,0246 ± 0,0019	0,341 ± 0,045
	10,3 ± 1,1	0,0318 ± 0,0029	0,328 ± 0,023
IF/2012-08-08	32,5 ± 6,8	0,00282 ± 0,00038	0,092 ± 0,017
	-	0,0098 ± 0,0017	-
	0,99 ± 0,17	0,0048 ± 0,0010	0,00470 ± 0,00068
	8,85 ± 0,90	0,0208 ± 0,0021	0,184 ± 0,014
	10,5 ± 1,9	0,0089 ± 0,0014	0,094 ± 0,013
	2,83 ± 0,24	0,0382 ± 0,0029	0,1082 ± 0,0067
2,58 ± 0,57	0,0127 ± 0,0027	0,0329 ± 0,0039	
GI/2012-08-09	3,5 ± 1,0	0,00137 ± 0,00046	0,0048 ± 0,0013
	-	0,00110 ± 0,00017	-
	45,5 ± 5,0	0,000475 ± 0,000044	0,0216 ± 0,0025
	2,14 ± 0,38	0,00142 ± 0,00033	0,00304 ± 0,00051
	21,6 ± 3,2	0,00209 ± 0,00024	0,0451 ± 0,0062
4,9 ± 1,6	0,0051 ± 0,0016	0,0253 ± 0,0042	
U/2012-08-12	2,36 ± 0,29	0,00424 ± 0,00056	0,0100 ± 0,0010
	-	0,0079 ± 0,0015	-
	-	-	0,00506 ± 0,00062
	1,66 ± 0,40	0,0097 ± 0,0024	0,0161 ± 0,0014
	-	0,0149 ± 0,0019	-
6,42 ± 0,47	0,0385 ± 0,0024	0,247 ± 0,015	
NR/2013-07-13	1,44 ± 0,27	0,0075 ± 0,0014	0,0108 ± 0,0017
	-	0,0071 ± 0,0010	-
	-	-	0,0123 ± 0,0028
	27,0 ± 5,0	0,0262 ± 0,0019	0,71 ± 0,13
	-	0,0196 ± 0,0016	-
-	0,0155 ± 0,0014	-	
19,8 ± 1,6	0,00525 ± 0,00036	0,1038 ± 0,0072	
5,0 ± 1,0	0,0118 ± 0,0024	0,0587 ± 0,0070	
-	0,0170 ± 0,0035	-	
NQ/2013-07-21	5,92 ± 0,87	0,00215 ± 0,00033	0,0127 ± 0,0021

Tabela 24. Cd.

Kod stanowiska/data	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	$^{239+240}\text{Pu}/^{90}\text{Sr}$
	64,2 ± 9,6	0,00235 ± 0,00021	0,151 ± 0,021
	-	0,00541 ± 0,00087	-
	4,53 ± 0,80	0,0069 ± 0,0012	0,0311 ± 0,0029
	-	0,078 ± 0,019	-
NF/2013-07-29	3,24 ± 0,37	0,0227 ± 0,0025	0,0735 ± 0,0049
	2,48 ± 0,83	0,0045 ± 0,0015	0,0112 ± 0,0025
	-	0,0194 ± 0,0049	-
	9,33 ± 0,87	0,0334 ± 0,0029	0,311 ± 0,021
	12,1 ± 1,3	0,00480 ± 0,00050	0,0579 ± 0,0043

Tabela 25. Wartości stosunków izotopowych wyznaczonych na podstawie stężeń aktywności dla: $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ i $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ oraz masowe stosunki izotopowe: $^{240}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$.

Kod stanowiska/data	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$
	-	-	0,1554 ± 0,0042
	-	-	0,1966 ± 0,0030
N/2012-09-12	-	0,83 ± 0,25	0,1549 ± 0,0030
	-	1,42 ± 0,36	-
	-	1,78 ± 0,53	0,1937 ± 0,0064
	0,076 ± 0,021	0,376 ± 0,067	0,17603 ± 0,00066
HI/2012-09-10	-	0,46 ± 0,14	0,2198 ± 0,0037
	0,053 ± 0,018	0,352 ± 0,062	0,1918 ± 0,0016
	-	0,642 ± 0,081	0,2012 ± 0,0025
	-	0,565 ± 0,057	0,1877 ± 0,0012
BH/2012-08-30	0,0422 ± 0,0091	0,616 ± 0,082	0,18105 ± 0,00054
	0,0367 ± 0,0050	0,418 ± 0,051	0,18379 ± 0,00076
	-	0,449 ± 0,079	-
	0,0400 ± 0,0030	0,540 ± 0,039	0,16613 ± 0,00043
GH/2012-08-25	-	0,55 ± 0,14	0,1920 ± 0,0013
	-	-	0,1867 ± 0,0026
	-	0,29 ± 0,07	0,2317 ± 0,0042
	0,0251 ± 0,0030	0,633 ± 0,048	0,1955 ± 0,0017
	-	-	0,1914 ± 0,0019
BP/2012-08-23	0,0311 ± 0,0086	0,473 ± 0,048	0,1849 ± 0,0012
	-	0,426 ± 0,065	0,2008 ± 0,0021
	0,0274 ± 0,0023	0,445 ± 0,029	0,1897 ± 0,0013
	0,058 ± 0,015	0,351 ± 0,055	0,1977 ± 0,0014
RB/2012-08-21	0,0328 ± 0,0049	0,372 ± 0,040	0,1766 ± 0,0010
	0,0325 ± 0,0036	0,1463 ± 0,0088	0,1772 ± 0,0010
	0,0393 ± 0,0031	0,284 ± 0,019	-

Tabela 25. Cd.

Kod stanowiska/data	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$
	-	-	$0,1974 \pm 0,0074$
	$0,045 \pm 0,011$	$0,496 \pm 0,049$	$0,1791 \pm 0,0014$
	-	$1,10 \pm 0,36$	-
HB/2013-08-07	$0,0370 \pm 0,0066$	$0,636 \pm 0,042$	$0,1820 \pm 0,0031$
	$0,0300 \pm 0,0039$	$0,391 \pm 0,025$	$0,17695 \pm 0,00057$
	-	$0,304 \pm 0,068$	$0,17960 \pm 0,00088$
	$0,0335 \pm 0,0030$	$0,304 \pm 0,016$	$0,18141 \pm 0,00039$
	-	$0,392 \pm 0,082$	$0,1951 \pm 0,0025$
	-	$0,78 \pm 0,10$	$0,1841 \pm 0,0011$
	-	$0,67 \pm 0,14$	-
	-	$1,25 \pm 0,31$	-
IF/2012-08-08	$0,0382 \pm 0,0041$	$0,332 \pm 0,032$	$0,17532 \pm 0,00054$
	-	$0,93 \pm 0,14$	$0,09866 \pm 0,00090$
	$0,0390 \pm 0,0026$	$0,282 \pm 0,017$	$0,17910 \pm 0,00064$
	-	$0,565 \pm 0,084$	$0,3001 \pm 0,0121$
	-	$0,56 \pm 0,10$	$0,0967 \pm 0,0015$
GI/2012-08-09	-	-	$0,2400 \pm 0,0049$
	-	$0,92 \pm 0,10$	$0,1737 \pm 0,0021$
	-	$0,91 \pm 0,12$	$0,1701 \pm 0,0067$
	-	$0,92 \pm 0,16$	$0,1742 \pm 0,0054$
	-	$0,40 \pm 0,12$	$0,1950 \pm 0,0053$
U/2012-08-12	-	$0,692 \pm 0,092$	$0,1861 \pm 0,0026$
	-	$0,604 \pm 0,076$	-
	-	$0,42 \pm 0,13$	-
	-	$1,35 \pm 0,38$	-
	$0,0345 \pm 0,0021$	$0,320 \pm 0,022$	$0,18235 \pm 0,00021$
	-	-	$0,1800 \pm 0,0029$
	-	-	$0,1785 \pm 0,0010$
	$0,0477 \pm 0,0050$	$0,545 \pm 0,039$	$0,18201 \pm 0,00039$
NR/2013-07-13	$0,0449 \pm 0,0069$	-	$0,2034 \pm 0,0052$
	$0,0722 \pm 0,0082$	$0,378 \pm 0,031$	$0,1774 \pm 0,0012$
	$0,0329 \pm 0,0045$	$0,369 \pm 0,023$	$0,1738 \pm 0,0015$
	-	$1,22 \pm 0,14$	$0,1143 \pm 0,0018$
	-	$0,98 \pm 0,16$	$0,1865 \pm 0,0023$
NQ/2013-07-21	-	$1,10 \pm 0,35$	$0,1857 \pm 0,0029$
	$0,0446 \pm 0,0089$	$0,555 \pm 0,053$	$0,1832 \pm 0,0017$
	-	$0,57 \pm 0,14$	$0,1844 \pm 0,0015$
	-	$0,718 \pm 0,079$	$0,17517 \pm 0,00086$
NF/2013-07-29	$0,0374 \pm 0,0049$	$0,467 \pm 0,034$	$0,17568 \pm 0,00038$
	$0,0364 \pm 0,0056$	$0,443 \pm 0,035$	$0,17356 \pm 0,00063$
	-	-	$0,1844 \pm 0,0015$
	$0,0360 \pm 0,0032$	$0,515 \pm 0,062$	$0,18148 \pm 0,00065$
	$0,0554 \pm 0,0089$	$0,443 \pm 0,043$	$0,18490 \pm 0,00082$

Tabela 26. Wartości stosunków izotopowych wyznaczonych na podstawie stężeń aktywności naturalnych izotopów uranu i toru.

Kod stanowiska/data	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
N/2012-09-12	1,96 ± 0,26	-	-
	0,621 ± 0,021	-	2,03 ± 0,47
	0,595 ± 0,023	1,00 ± 0,12	1,67 ± 0,15
	0,530 ± 0,028	0,81 ± 0,16	1,32 ± 0,19
	0,654 ± 0,040	1,19 ± 0,20	1,69 ± 0,22
	1,97 ± 0,28	-	-
	0,679 ± 0,033	0,96 ± 0,13	1,45 ± 0,14
	0,702 ± 0,046	-	-
	0,755 ± 0,043	1,05 ± 0,21	1,90 ± 0,27
	1,095 ± 0,076	1,09 ± 0,19	1,36 ± 0,18
	0,572 ± 0,032	1,01 ± 0,11	1,37 ± 0,10
	0,703 ± 0,036	1,12 ± 0,25	0,99 ± 0,16
HI/2012-09-10	2,59 ± 0,59	-	0,67 ± 0,22
	1,033 ± 0,090	0,91 ± 0,16	0,82 ± 0,11
	1,37 ± 0,11	1,13 ± 0,16	0,827 ± 0,096
	1,58 ± 0,26	-	-
	0,923 ± 0,045	1,04 ± 0,15	0,771 ± 0,081
	1,43 ± 0,23	0,91 ± 0,15	0,355 ± 0,058
BH/2012-08-30	2,18 ± 0,51	1,24 ± 0,39	0,46 ± 0,14
	1,66 ± 0,19	1,06 ± 0,18	0,180 ± 0,027
	2,58 ± 0,74	-	-
	2,06 ± 0,32	0,98 ± 0,16	0,495 ± 0,084
	2,40 ± 0,40	1,38 ± 0,24	0,60 ± 0,12
	1,26 ± 0,13	0,95 ± 0,18	0,355 ± 0,054
	-	0,79 ± 0,11	-
1,68 ± 0,22	1,58 ± 0,35	0,61 ± 0,12	
GH/2012-08-25	1,23 ± 0,18	1,69 ± 0,38	0,96 ± 0,20
	0,870 ± 0,027	0,98 ± 0,12	0,857 ± 0,075
	1,21 ± 0,12	0,91 ± 0,19	1,55 ± 0,24
	1,75 ± 0,29	-	-
	0,871 ± 0,059	1,087 ± 0,077	0,795 ± 0,055
	1,17 ± 0,13	0,909 ± 0,090	0,323 ± 0,034
BP/2012-08-23	1,74 ± 0,12	0,78 ± 0,12	0,643 ± 0,072
	1,92 ± 0,37	-	-
	1,65 ± 0,12	0,91 ± 0,19	0,580 ± 0,089
RB/2012-08-21	1,707 ± 0,061	1,24 ± 0,26	0,359 ± 0,055
	1,97 ± 0,39	0,98 ± 0,27	0,45 ± 0,11
	2,36 ± 0,86	-	-
	1,65 ± 0,16	1,16 ± 0,28	0,57 ± 0,11
	1,528 ± 0,083	1,00 ± 0,10	0,536 ± 0,045

Tabela 26. Cd.

Kod stanowiska/data	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
HB/2013-08-07	2,58 ± 0,71	-	-
	2,79 ± 0,91	1,48 ± 0,33	0,271 ± 0,087
	1,96 ± 0,47	1,08 ± 0,19	0,154 ± 0,027
	1,27 ± 0,15	1,110 ± 0,075	0,490 ± 0,052
	1,89 ± 0,52	1,56 ± 0,51	0,37 ± 0,12
	1,63 ± 0,14	1,115 ± 0,090	0,555 ± 0,049
	0,559 ± 0,036	-	1,94 ± 0,60
	1,21 ± 0,12	1,118 ± 0,097	0,510 ± 0,049
	-	1,74 ± 0,50	-
	1,58 ± 0,26	1,30 ± 0,11	0,165 ± 0,024
IF/2012-08-08	1,29 ± 0,17	-	-
	0,537 ± 0,044	-	-
	0,550 ± 0,046	1,38 ± 0,19	1,21 ± 0,14
	1,37 ± 0,18	-	1,01 ± 0,29
	0,649 ± 0,068	1,05 ± 0,19	1,73 ± 0,24
	0,630 ± 0,050	0,98 ± 0,12	2,45 ± 0,24
	0,89 ± 0,12	0,88 ± 0,25	1,43 ± 0,29
	0,634 ± 0,037	1,08 ± 0,13	1,07 ± 0,10
	1,07 ± 0,12	-	0,69 ± 0,22
GI/2012-08-09	1,33 ± 0,34	1,35 ± 0,36	0,347 ± 0,096
	1,00 ± 0,11	1,45 ± 0,43	3,17 ± 0,75
	0,882 ± 0,083	-	-
	1,03 ± 0,15	-	-
	0,747 ± 0,049	0,86 ± 0,18	1,16 ± 0,16
	0,95 ± 0,17	0,88 ± 0,16	0,98 ± 0,17
	2,56 ± 0,67	1,67 ± 0,54	0,39 ± 0,13
U/2012-08-12	0,933 ± 0,070	0,96 ± 0,17	0,81 ± 0,11
	0,72 ± 0,12	-	0,69 ± 0,20
	2,41 ± 0,76	-	-
	0,75 ± 0,12	-	1,05 ± 0,28
	0,613 ± 0,051	1,27 ± 0,22	1,25 ± 0,17
		1,38 ± 0,27	0,83 ± 0,14
	0,961 ± 0,099	-	-
	2,01 ± 0,45	-	-
	0,429 ± 0,020	0,98 ± 0,11	1,205 ± 0,098
NR/2013-07-13	0,95 ± 0,20	-	0,90 ± 0,24
	0,724 ± 0,065	1,19 ± 0,14	1,71 ± 0,18
	0,75 ± 0,16	0,870 ± 0,095	0,95 ± 0,14
	-	-	-
	0,552 ± 0,046	1,07 ± 0,14	1,30 ± 0,14
	0,364 ± 0,026	0,94 ± 0,15	3,46 ± 0,42
	0,636 ± 0,027	0,86 ± 0,10	1,27 ± 0,11
	-	1,62 ± 0,30	-
	0,346 ± 0,021	1,08 ± 0,12	1,123 ± 0,098
0,609 ± 0,040	1,18 ± 0,14	1,64 ± 0,16	

Tabela 26. Cd.

Kod stanowiska/data	$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$
NQ/2013-07-21	$1,89 \pm 0,24$	-	-
	$2,60 \pm 0,77$	$1,10 \pm 0,34$	$0,221 \pm 0,074$
K/2013-07-24	$1,18 \pm 0,16$	-	$0,65 \pm 0,20$
	$0,77 \pm 0,12$	-	$1,33 \pm 0,35$
	$0,871 \pm 0,081$	$0,86 \pm 0,18$	$1,14 \pm 0,17$
NF/2013-07-29	$0,672 \pm 0,082$	$1,10 \pm 0,11$	$0,838 \pm 0,086$
	$0,68 \pm 0,13$	$1,26 \pm 0,24$	$1,68 \pm 0,29$
	$0,579 \pm 0,032$	-	-
	$1,86 \pm 0,57$	-	-
	$2,49 \pm 0,56$	-	$0,43 \pm 0,16$
	$0,256 \pm 0,021$	$1,13 \pm 0,14$	$1,54 \pm 0,15$
	$0,578 \pm 0,061$	$1,15 \pm 0,15$	$0,90 \pm 0,10$
	$3,5 \pm 1,0$	-	-
	$4,26 \pm 0,89$	$1,97 \pm 0,40$	$0,49 \pm 0,12$
	$0,709 \pm 0,032$	$1,021 \pm 0,075$	$0,421 \pm 0,025$
	$0,586 \pm 0,056$	$1,15 \pm 0,15$	$1,29 \pm 0,15$

Własności radioakumulacyjne

Tabela 27. Wartości średnie stężeń aktywności dla porostów (p) i mchów (m), stosunku tych średnich (p/m) wraz z danymi dotyczącymi analizy statystycznej zaobserwowanych różnic dla wybranych radionuklidów.

Parametr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²³⁰ Th	²³² Th	²³⁴ U	²³⁸ U
p, C _{sr} [Bq/kg]	33,8 ± 4,1	14,2 ± 2,9	0,363 ± 0,079	0,312 ± 0,071	1,67 ± 0,18	1,79 ± 0,38	1,75 ± 0,23	1,64 ± 0,21
m, C _{sr} [Bq/kg]	83 ± 14	15,3 ± 2,1	1,63 ± 0,37	0,791 ± 0,162	4,40 ± 0,38	4,04 ± 0,65	7,01 ± 0,66	6,32 ± 0,53
stosunek - p/m	0,406 ± 0,086	0,93 ± 0,23	0,222 ± 0,070	0,39 ± 0,12	0,379 ± 0,054	0,44 ± 0,12	0,249 ± 0,041	0,260 ± 0,039
test zgodności	t-test z poprawką Welch'a	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test	Mann- Whitney test
poziom istotności P	0,0018	0,0033	< 0,0001	0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Tabela 28. Wartości średnie antropogenicznych stosunków izotopowych dla porostów (p) i mchów (m) oraz ilorazu tych średnich (p/m) wraz z danymi dotyczącymi analizy statystycznej zaobserwowanych różnic dla wybranych radionuklidów.

Parametr	²³⁸ Pu/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am/ ²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu/ ¹³⁷ Cs	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu/ ⁹⁰ Sr
p, stosunek izotopowy	0,0477 ± 0,0039	0,652 ± 0,045	0,0149 ± 0,0034	0,065 ± 0,021
m, stosunek izotopowy	0,0380 ± 0,0021	0,503 ± 0,067	0,0224 ± 0,0042	0,237 ± 0,070
iloraz - p/m	1,25 ± 0,12	1,30 ± 0,20	0,66 ± 0,19	0,27 ± 0,12
test zgodności	t-test	t-test	Mann-Whitney test	Mann-Whitney test
poziom istotności P	0,0505	0,0614	0,0262	0,0002

Trendy liniowe $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ oraz $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$

Tabela 29. Wartości stężeń aktywności ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ badanych próbek, uporządkowanych według trendów liniowych ustalonych dla relacji: $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$ oraz $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$ w wyróżnionych subregionach.

Kod próbki	Nazwa trendu $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$	^{137}Cs C [Bq/kg]	^{90}Sr C [Bq/kg]	$^{239+240}\text{Pu}$ C [Bq/kg]	Nazwa trendu $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$
acncm3	Alaska1	16,8 ± 2,3		0,0108 ± 0,0020	Alaska1+2
acnhs		63,8 ± 9,0		0,0196 ± 0,0048	
acnci		31,3 ± 2,5	0,93 ± 0,33	0,0076 ± 0,0020	
acncm		17,4 ± 1,9	0,65 ± 0,10	0,0126 ± 0,0018	
acntv		11,1 ± 2,3	0,85 ± 0,13	0,0060 ± 0,0014	
acncs	Alaska2	13,7 ± 1,8	0,73 ± 0,17	0,0148 ± 0,0033	
acnan		22,2 ± 3,6		0,067 ± 0,013	
acncm2		9,8 ± 2,8		0,0223 ± 0,0036	
acnsa		12,0 ± 1,6		0,0975 ± 0,0058	
acghtv	NW Passage1	32,4 ± 8,0		0,0333 ± 0,0036	
acghsu		239 ± 39		0,729 ± 0,057	
acbhtv		10,9 ± 2,3	45,6 ± 4,0	0,0259 ± 0,0077	
acghcc		34 ± 10	13,4 ± 1,1	0,079 ± 0,011	
acghcn		12,4 ± 2,8	8,09 ± 0,58	0,0658 ± 0,0072	
acbpem	NW Passage2	42,1 ± 7,2	78,7 ± 4,0	4,67 ± 0,18	NW Passage2a
acbhct		11,1 ± 2,5	23,7 ± 1,2	0,259 ± 0,020	
acbhap		19,9 ± 2,3	20,5 ± 1,2	0,485 ± 0,027	
acbhsu		36,7 ± 5,4	35,2 ± 1,8	1,090 ± 0,044	
acghcd		55,7 ± 5,0	24,4 ± 1,2	1,341 ± 0,044	
acbpem		14,3 ± 4,2	16,3 ± 2,1	0,919 ± 0,069	
acbpct		31,8 ± 4,9	66,7 ± 3,4	1,68 ± 0,11	
acbpsu		31,4 ± 7,6	12,36 ± 0,85	0,484 ± 0,031	
acrbct		48 ± 11	54,2 ± 3,0	1,200 ± 0,069	
acrbsu	66,5 ± 5,7	4,35 ± 0,35	2,90 ± 0,11	NW Passage 2b	
acrbsu2	85,9 ± 5,1	7,20 ± 0,63	6,81 ± 0,25		
acrbap	92,2 ± 8,7	4,73 ± 0,59	4,62 ± 0,15		
acrbde			18,9 ± 3,4	7,46 ± 0,33	
acbhcc	NW Passage3		6,74 ± 0,54	0,0490 ± 0,0072	NW Passage3
achitv			11,7 ± 1,2	0,156 ± 0,017	
achisu			10,5 ± 1,3	0,699 ± 0,051	
acbhcd			5,52 ± 0,47	0,233 ± 0,018	
acbhcn			8,95 ± 0,96	0,136 ± 0,017	
acbhsr			8,9 ± 1,2	0,857 ± 0,058	
acghct			52,5 ± 3,6	0,842 ± 0,071	
achben	Labrador	12,2 ± 3,7		0,0230 ± 0,0035	Labrador
achbcm		17,6 ± 4,5		0,438 ± 0,023	
achbps		37,2 ± 5,5	2,18 ± 0,31	0,723 ± 0,031	
achbsa		29,1 ± 1,9	2,10 ± 0,26	0,715 ± 0,028	
achbrl		39,2 ± 3,3	3,79 ± 0,23	1,244 ± 0,045	

Tabela 29. Cd.

Kod próbki	Nazwa trendu $^{239+240}\text{Pu}(^{137}\text{Cs})$	^{137}Cs C [Bq/kg]	^{90}Sr C [Bq/kg]	$^{239+240}\text{Pu}$ C [Bq/kg]	Nazwa trendu $^{239+240}\text{Pu}(^{90}\text{Sr})$		
acucn			17,2 ± 1,0	0,0868 ± 0,0095			
acnrcn			3,97 ± 0,62	0,0489 ± 0,0081			
acnqcn			12,5 ± 2,1	0,125 ± 0,041			
acgicd		144,7 ± 8,6	3,18 ± 0,29	0,0687 ± 0,0048			
acgiao		13,5 ± 3,3	3,89 ± 0,55	0,0185 ± 0,0043			
acifcd		79,1 ± 9,7	2,43 ± 0,42	0,223 ± 0,013			
acifcn		10,8 ± 1,7	10,94 ± 0,68	0,0514 ± 0,0067			
acifsg		85 ± 12	8,08 ± 0,92	0,756 ± 0,056			
acgicn		46,1 ± 7,7	21,6 ± 1,3	0,066 ± 0,010			
acgisa		45,9 ± 4,2	2,13 ± 0,25	0,0958 ± 0,0068			
acgide		108 ± 31	21,9 ± 2,8	0,555 ± 0,059			
acucc		33,7 ± 3,6	14,24 ± 0,88	0,143 ± 0,012			
acusa	Grenlandia1	16,3 ± 3,8	9,79 ± 0,57	0,157 ± 0,010	Grenlandia1		
acnrci		5,29 ± 0,81	3,68 ± 0,40	0,0398 ± 0,0044			
acnrrl		132,4 ± 7,6	6,70 ± 0,39	0,695 ± 0,026			
acnqcm		28,8 ± 2,7	4,87 ± 0,54	0,0619 ± 0,0075			
acnfcđ		103,8 ± 7,6	1,62 ± 0,21	0,244 ± 0,012			
acnfcđ		13,5 ± 2,2	2,98 ± 0,20	0,0928 ± 0,0060			
acnfhs		41 ± 12	16,5 ± 2,7	0,184 ± 0,028			
acnfsu		293 ± 27	24,3 ± 1,4	1,405 ± 0,065			
acnrcđ		22,7 ± 2,5		0,160 ± 0,016			
acifcd		15,9 ± 2,5		0,155 ± 0,010			
acgici		59,9 ± 5,7		0,0661 ± 0,0078			
acuci		16,1 ± 2,7		0,128 ± 0,011			
acnrpa		90 ± 25		0,200 ± 0,077			
acnfci		28,4 ± 3,4		0,153 ± 0,016			
acurl			104,1 ± 5,5	16,21 ± 0,83		4,01 ± 0,13	
acnrps			43,7 ± 2,5	1,61 ± 0,28		1,143 ± 0,051	Grenlandia2a
acifsa			82,9 ± 7,1	9,36 ± 0,52		1,724 ± 0,090	
acifrl		57,6 ± 3,8	20,3 ± 1,0	2,199 ± 0,078			
acnfrl		110,3 ± 8,4	11,83 ± 0,64	3,68 ± 0,15			
acifsu		65 ± 13	25,3 ± 2,4	0,832 ± 0,059	Grenlandia2b		
acnfde	Grenlandia2	81,2 ± 8,2	25,1 ± 1,3	1,841 ± 0,076			
acnrsu		20,8 ± 3,9	4,21 ± 0,39	0,247 ± 0,019			
acnrđa		23,6 ± 1,7		0,464 ± 0,021			
acnrđg		41,7 ± 3,1		0,647 ± 0,036			
acusg		36,9 ± 4,0		0,550 ± 0,038			
acnrsu2		20,8 ± 3,9		0,354 ± 0,032			
acuci		16,1 ± 3,8		1,257 ± 0,056			
acnfpa		36,1 ± 8,6		0,699 ± 0,056			